KOSDI
ISSN : 1976-2208 (Print)
ISSN : 2671-5287 (On-line)
www.sodi.or.kr

Journal of the Society of Disaster Information
Vol. 18, No. 1, pp. 182-193, March 2022
https://doi.org/10.15683/kosdi.2022.3.31.182

Original Article

# 바이오디젤 혼합물의 가열잔분측정과 폭발한계 측정을 통한 발화 및 폭발위험성에 대한 실험적인 연구

# Experimental Study on Ignition and Explosion Hazard by Measuring the Amount of Non-volatile (NVR) and Explosion Limit of Biodiesel Mixture

김주석[1] · 고재선[2]*
Ju Suk Kim[1], Jae-Sun Koh[2]*

[1]Junior Researcher Official, Fire Technology Research Division, National Fire Research Institute, Asan, Republic of Korea
[2]Professor, Department of Fire Safety, University of Howon, Gunsan, Republic of Korea

*Corresponding author: Jae-Sun Koh, 119kjs@howon.ac.kr

## ABSTRACT

**Purpose:** By measuring and evaluating the risk of biodiesel through non-volatile residue (NVR) and flash point and explosion limit measurement at a specific temperature according to ASTM test standards, the risk of chemical fire causative substances is identified and a universal evaluation method By derivation and securing the risk-related data of the material, it can be used for the identification and analysis of the cause of the fire, and it can be applied to the risk assessment of other chemical substances **Method:** In order to measure the risk of biodiesel, it was measured using the non-volatile residue(NVR) measurement method, which measures how much flammable liquid is generated at a specific temperature. Heating was tested by applying KS M 5000: 2009 Test Method 4111. In addition, the flash point was measured using the method specified in ASTM E659-782005, and the energy supply method was measured using the constant temperature method. In addition, the explosion limit measurement was conducted in accordance with ASTM E 681-04「Standard test method for concentration limits of flammability of chemicals(Vapors and gases)」test standard. **Result:** As a result of checking the amount of combustible liquid by the non-volatile residue (NVR)measurement method, the non-volatile residue(NVR) of general diesel when left at 105±2℃ for 3 hours was about 30% (70% of volatile matter) and about 4% of biodiesel. In addition, similar results were obtained for the non-volatile residue(NVR)heating temperature of 150±2℃, 3 hours and 200±2℃ for 1 hour, and white smoke was generated at 200℃ or higher. In addition, similar values were obtained as a result of experimentally checking the explosion (combustion) limits of general diesel, general diesel containing 20% biodiesel, and 100% biodiesel. Therefore, it was confirmed that the flammability risk did not significantly affect the explosion risk. **Conclusion:** The results of this study suggested the risk judgment criteria for mixtures through experimental research on flammable mixtures for the purpose of securing the effectiveness, reliability, and reproducibility of the details of the criteria for determining dangerous substances in the existing Dangerous Materials Safety Management Act. It will be possible to provide reference data for the judgment criteria for flammable liquids that are regulated in the field. In addition, if the know-how for each test method is accumulated through this study, it is expected that it will be used as basic data in the research on risk assessment of dangerous substances and as a basis for research on the determination of dangerous substances.

**Keywords:** Chemicals, Biodiesel, Risk Assessment, Amount of Flammable Liquid, Non-volatile Residue(NVR), Ignition Point, Explosion Limit

**Received** | 3 February, 2022
**Revised** | 3 March, 2022
**Accepted** | 28 March, 2022

OPEN ACCESS

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0) which permits unrestricted noncommercial use, distribution, and reproduction in anymedium, provided the original work is properly cited.

ⓒ Society of Disaster Information All rights reserved.

## 요 약

**연구목적:** 바이오디젤의 위험성을 ASTM 시험규격에 의해 특정한 온도에서 열잔분측정과 발화점 및 폭발한계 측정을 통해 측정 평가함으로써 화학화재의 원인물질의 위험성을 확인하고, 보편적인 평가방법 도출 그리고 그에 따른 물질의 위험성 관련 데이터를 확보함으로써 화재원인 감식과 감정에 활용할 수 있을 것이고, 다른 화학물질에 위험성평가에 적용할 수 있을 것이다. **연구방법:** 바이오디젤의 위험성을 측정하기 위해서 특정한 온도에서 얼마나 많은 가연성 액체를 발생하는가를 측정하는 가열잔분 측정법을 사용해서 측정해 보았

다. 가열은 KS M 5000 : 2009 시험방법 4111을 적용해서 실험을 해보았다. 또한 발화점 측정은 ASTM E659-782005서 규정하는 방법으로, 에너지 공급방식은 정온법을 이용하여 측정하였다. 아울러 폭발한계 측정은 ASTM E 681-04「Standard test method for concentration limits of flammability of chemicals(Vapors and gases)」 시험규격에 의해 실험을 진행하였다. **연구결과:** 가열잔분법으로 가연성액체량의 확인결과 105±2℃에서 3시간 방치했을 때의 일반디젤의 가열잔분은 약 30%정도(휘발분 70%), 바이오디젤의 경우 약 4%정도로 측정되었다. 또한 가열온도 150±2℃, 3시간과 200±2℃ 1시간의 가열잔분의 값은 유사한 결과를 얻었고, 200℃이상에서는 흰색연기를 발생시켰다. 아울러 일반디젤, 20%의 바이오디젤 함유된 일반디젤, 그리고 100% 바이오디젤의 폭발(연소)한계를 실험적으로 확인해 본 결과 유사한 값을 얻었다. 따라서 인화위험성이 폭발위험성에 영향을 크게 미치지 못하는 경향을 확인하였다. **결론:** 본 연구에서의 결과는 기존의 위험물안전관리법에서의 위험물 판정 기준에 대한 세부 내용의 실효성 및 신뢰성 그리고 재현성 확보를 목적으로 인화성 혼합물에 대한 실험적 연구를 통해서 혼합물에 대한 위험성 판단 기준을 제시하였고, 향후 소방현장에서 단속되는 인화성 액체 대한 판정 기준에 대한 참고적인 자료를 제공할 수 있을 것이다. 또한 본 연구로 시험방법별 실험에 대한 노하우를 축적한다면 위험물의 위험성 평가 연구에 있어 기초 자료이자 위험물 판정 관한 연구의 기반으로 활용될 수 있기를 기대한다.

**핵심용어:** 화학물질, 바이오디젤, 위험성평가, 가연성액체량, 가열잔분, 발화점, 폭발한계

## 서 론

### 연구배경

오늘날 인류는 다양한 화학물질을 사용하고 있다. 대부분 화학물질들은 인화 및 발화위험성이 일반적인 다른 물질에 비해서 크다. 이러한 특성 때문에 화학물질로 인해서 발생한 화재의 경우 많은 재산과 인명 피해를 수반한다. 우리나라에 있어 전체 화재건수를 살펴보면 화학화재는 1%미만을 차지하고 있으나, 건당 피해액과 건당 인명 피해는 다른 화재보다 높은 것으로 나타나고 있다. 따라서 화학화재에 원인이 되는 물질의 위험성을 규명해 볼 필요가 있다. 아울러 국내에서 유통이 되어서 법적으로 등록된 화학물질이 약 4만종이상이다. 실제로는 더 많은 화학물질들이 유통되고 있고, 화학물질의 위험성에 대한 평가는 제대로 이루어지지 않고 있는 것이 현 실태이다. 또한 신규 에너지원 확보를 위해서 다양한 물질들을 합성해서 대체연료로 사용하고 있다. 그중에서도 가장 대표적인 물질로 동식물성 유지를 가공해서 현재 사용하고 있는 디젤유를 대체해서 사용하고 있다. 따라서 이러한 물질의 위험성을 가열잔분 측정법, 발화점 측정, 폭발한계 측정의 다양한 방법으로 평가함으로써 화학화재의 원인물질의 위험성을 확인하고, 평가할 수 있는 방법과 그에 따른 물질의 위험성 관련 데이터를 확보함으로써 화재원인 감식과 감정에 활용할 수 있을 것이고, 다른 화학물질에 위험성평가에 적용할 수 있을 것이다.

### 연구목적 및 연구내용

연구의 목적으로는 현재 대체연료로 사용하고 있는 바이오디젤과 일반디젤의 혼함물의 위험성을 가열잔분측정법과 발화점측정방식으로 혼합물의 위험성을 확인하고 화학물질의 위험성 평가방법을 확립하여 화재원인 물질의 감식 감정에 참고자료로 활용하고자 함이다. 또한 신규로 사용되는 바이오연료의 혼합물의 위험성을 실험적인 방법으로 평가함으로써 물질의 위험성을 평가를 하고자 했으며, 기존연료와 혼합하여 사용하는 경우 발생하는 위험성과 물성변화를 실험을 통하여 고찰하려고 한다. 아울러 본 연구의 범위 및 내용으로는 첫째 바이오디젤과 일반디젤 혼합물이 함유하고 있는 가성 액체량을 확인하고 비교해보는 것이며, 둘째 바이오디젤과 일반디젤 혼합물의 발화점을 기존의 디젤과의 비교 하여 발화위험성을 비교해 보는 것이다. 셋째로는 온도상승에 따른 물질의 열적인 거동(특성)을 분석하고 소량의 다른 물질(반응잔유물, 가솔린)의 혼합시 발생하는 위험성을 확인해 보는 것이다. 마지막으로 바이오디젤과 일반디젤의 폭발(연소)한계의 측정으로 물질의 위험성을 확인 비교해 보는 것이다.

# 실 험

## 실험재료 및 방법

바이오디젤의 단일 물질보다 기존의 디젤과 혼합한 형태로 사용하고 있다. 본 연구에서는 두 가지 바이오디젤과 일반디젤을 혼합해서 실험을 진행하였다. 현재 바이오 디젤의 원료로 가장 많이 사용하고 있는 팜유, 대두유로 만들어진 바이오디젤을 제조사를 통하여 구입하였다. 혼합방법은 부피를 기준으로 8개의 시료를 만들어 실험을 하였다. 혼합 방법은 Table 1과 같이 부피를 기준으로 혼합하였다. 일반디젤의 경우 시판중인 제품이 아니라 제조사에서 증류하고, 시판하기 전 첨가제를 혼합하지 않은 시료를 구매하여 실험을 진행하였다. 그리고 시중에서 구할 수 있는 4개 정유사의 제품도 함께 구입해서 실험을 진행하였다. Table 2는 바이오디젤 혼합방법 및 상용여부를 나타낸 것이다. 실험방법으로는 따라서 이러한 물질의 위험성을 특정한 온도에서 얼마나 많은 가연성 액체를 발생하는가를 측정하는 가열잔분 측정법을 사용해서 측정해 보았다. 가열은 KS M 5000 : 2009 시험방법 4111(Institute of Technology and Standards, 2009)을 적용해서 실험을 해보았다. 또한 발화점 측정은 ASTM E659-78서 규정하는 방법(ASTM International, 2005)으로, 에너지 공급방식은 정온법을 이용하여 측정하였다. 그리고 폭발한계 측정은 ASTM E 681-04「Standard test method for concentration limits of flammability of chemicals (Vapors and gases)」시험규격(ASTM International, 2011)에 의해 실험을 진행하였다.

**Table 1.** Biodiesel type and mixing method

| | |
|---|---|
| Target Substance | Biodiesel(BD) 2type, Petrodiesel(PD), (BD : Palm oil type, Soybean oil type) |
| Mixture Method | Biodiesel(X) + Diesel(100-X), [X= 5, 10,…100](vol%) |

**Table 2.** Biodiesel mixing method and commercial use

| Product Name | BD | PD | Commercial use |
|---|---|---|---|
| BD100 | 100 | 0 | Research use |
| BD70 | 70 | 30 | - |
| BD50 | 50 | 50 | Illegal in use |
| BD30 | 30 | 70 | - |
| BD20 | 20 | 80 | Related research progress |
| BD10 | 10 | 90 | - |
| BD5 | 5 | 95 | Some use |
| BD0 | 0 | 100 | Commercial Products |

## 일반디젤 및 바이오디젤 혼합물의 가열잔분 측정 실험(ASTM International, 2005, 2011; Korean Institute of Technology and Standards, 2007)

### 측정방법

가열잔분의 측정은 증류를 실시하는 방법으로 측정하는 것을 원칙으로 한다. 다만 동법ASTM International, 2005, 2011; Institute of Technology and Standards, 2009)에 있어서 75㎖ 유출하지 않는 경우 또는 15초에 모든 잔유물이 증발접시에 남

지 않는 경우에는 증류를 실시하지 않는 방법으로 실험을 진행하였다. 또한 세부적인 측정방법으로는 증류를 실시하는 방법으로 「塗料일반시험방법」(JIS K5400-1979) 8.2.2(Japan Fire Agency, 1979)에 규정하는 시료의 가열성분이 적은 경우의 방법을 선택하였고 증류를 실시하여 측정하였다. 또한 디젤이나 바이오디젤은 탄화수소로 이루어진 혼합물질이기 때문에 특정한 온도에서 가연성 액체의 발생량을 가열잔분 측정법을 사용해서 측정해보았다. 아울러 가열온도는 KS M 5000 : 2009 시험방법 4111(Institute of Technology and Standards, 2009)을 적용해서 실험을 수행하였고 휘발분의 계산은 다음과 같은 계산식을 사용하였다.

$V = \frac{A-B}{C} \times 100$이고, 여기서 V는 휘발분 또는 수분(수분을 함유한 시료의 경우)%, A는 접시와 시료의 무게 (g), B는 가열 후의 접시와 시료의 무게(g), C : 시료의 채취량(g)이다. 아울러 시료는 항온기에서 105±2℃로 3시간 항량한 후 휘발되고 남은 시료는 1mg까지 측정할 수 있는 저울을 사용하여 측정하였다. 시료 량은 2g이하(가연성 액체라서 시료 량은 시험방법에서 제시하는 량 보다 낮은 량)로 측정하였다. 가열잔분 측정법은 대부분 도료와 같이 고형분이 혼합되어있는 물질의 휘발분과 불휘발분을 측정하기 위해서 만들어진 시험법이다. 바이오디젤의 혼합물의 경우 액체이기 때문에 시료량을 2g이하로 하였다. 온도에 따른 가열잔분의 변화량을 확인하고자, 105±2℃외 150±2℃, 200±2℃에서 동일한 방법으로 실험을 하였다.

**일반 디젤의 가열잔분 측정실험**(Korean Institute of Technology and Standards, 2007)

일반적으로 가열잔분법은 도료류에 함유하고 있는 수분, 또는 불휘발분(휘발분)을 측정하는데 많이 이용하고 있고 디젤의 경우 수분이 없는 가연성물질로서 가열잔분법으로 불휘발분과 불휘발분을 측정할 수 있을 것이다.

가열잔분법에서 가장 중요한 것은 어떤 온도에서 얼마나 노출시켜야하는지를 결정하는 것이다. 도료의 경우 종류에 따라서 온도, 시간 조건이 정해져있다. 일반적인 조건인 105±2℃ 3시간 유지 방법을 기준으로 150℃, 200℃ 조건으로 실험을 진행하였다. 가열잔분 법을 이용해서 불휘발분과 휘발분을 측정한 결과는 Table 3,4,5이다. 즉 일반디젤의 가열잔분을 측정한 결과이다. 인화점의 경우 시료별로 차이가 발생하였으나 가열잔분 법에서는 휘발분과 불휘발분이 유사하게 나왔다. 도료류의 불휘발분 측정 방법에서 단일 물질에 대한 불휘발분 측정 시 정밀도 2%, 재현성 4%를 제시하고 있다. Table 3의 실험결과를 살펴보면 불휘발분을 측정한 결과 25~30%의 불휘발분을 확인할 수 있었다. 한 온도의 상승에 따른 불휘발분의 변화를 확인하기 위해서 150±2℃와 200±2℃에서 실험을 하였다. 200±2℃에서 1시간이 지난 시점에서는 다량의 흰 연기가 발생해서 실험을 중단하고 1시간 경과 시의 불휘발분을 측정하였다. Table 4와 5에 나타난바와 같이 150±2℃와 200±2℃의 불휘발분은 5% 이내로 측정되었다. 실험에 사용하는 디젤 모두 내연기관에 사용할 수 있는 연료 이다. 이러한 연료의 경우 일정한 기준에 의해서 제조되고 관리되고 있다. Fig.1,2에서 나타난바와 같이 인화점은 차이가 발생하나, 가열하였을 때 불휘발분과 휘발분은 거의 유사하다는 것을 실험 본 실험으로 확인할 수 있었다.

**Table 3.** Non-volatile residue(NVR) of general diesel (105±2℃ 3 hours)

| Oil Companies | Vessel weight | Sample weight | Dry sample + vessel | Non-volatile content (%) | Volatile content (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| G* | 1.987 | 2.0273 | 2.5566 | 28.10 | 71.90 |
| S* | 1.964 | 2.0112 | 2.4838 | 25.85 | 74.15 |
| Oil-B*** | 1.953 | 1.9234 | 2.4701 | 26.88 | 73.12 |
| S-o** | 1.9749 | 2.0764 | 2.5447 | 27.44 | 72.56 |
| ST* | 2.0643 | 1.2862 | 2.4488 | 29.89 | 70.11 |

**Table 4.** Non-volatile residue(NVR) of general diesel (150±2℃ 3 hours)

| Oil Companies | Vessel weight | Sample weight | Dry sample + vessel | Non-volatile content (%) | Volatile content (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| G* | 1.9459 | 2.1105 | 2.006 | 2.85 | 97.15 |
| S* | 1.9585 | 2.2134 | 1.9994 | 1.85 | 98.15 |
| Oil-B*** | 1.9464 | 2.0667 | 2.0564 | 5.32 | 94.68 |
| S-o** | 1.941 | 2.0915 | 2.0061 | 3.11 | 96.89 |
| ST* | 2.278 | 2.0491 | 2.3274 | 2.41 | 97.59 |

**Table 5.** Non-volatile residue(NVR) of general diesel (200±2℃ for 1 hour)

| Oil Companies | Vessel weight | Sample weight | Dry sample + vessel | Non-volatile content (%) | Volatile content (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| G* | 1.9392 | 2.0212 | 1.9669 | 1.37 | 98.63 |
| S* | 1.9503 | 2.0776 | 1.9611 | 0.52 | 99.48 |
| Oil-B*** | 1.956 | 2.0772 | 2.0833 | 6.13 | 93.87 |
| S-o** | 1.9453 | 2.0371 | 2.0129 | 3.32 | 96.68 |
| ST* | 1.9292 | 2.0556 | 1.9989 | 3.39 | 96.61 |

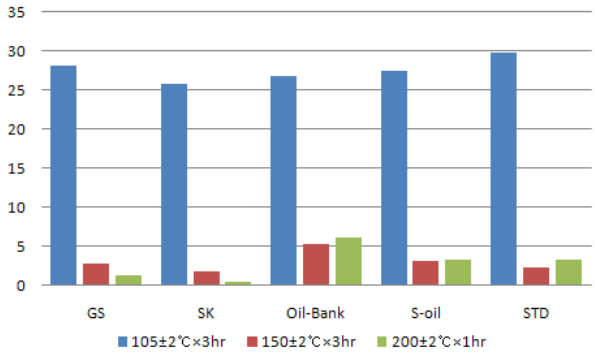


**Fig. 1.** Comparison of normal diesel Non-volatile residue (NVR) by temperature

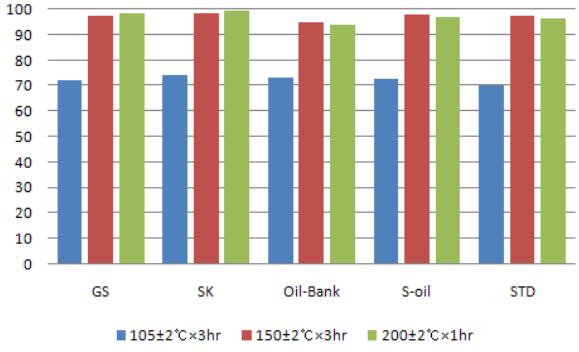


**Fig. 2.** Comparison by temperature of volatile matter of general diesel

### 바이오 디젤 혼합물의 가열잔분측정실험

순수한 바이오디젤의 경우 휘발분이 약 5% 이내로 측정되었다. 두 가지 다른 타입(팜유, 대두유)의 바이오디젤과 일반디젤의 혼합비율별 가열잔분의 수치가 Table 6,7에 나타난바와 같이 105±2℃ 3 hours에서 palm oil type과 soybean oil type은 유사하게 측정되었다. 또한 인화점이 100℃이하일 때 가열잔분법으로 가연성액체량을 측정하므로 BD0부터 BD50까지 적용할 수 있고, 위험물관리법(Fire and Disaster Prevention Administration, 2007-2009; 2008)에 의하면 가연성액체량의 기준이 40%이상일 때 인화성 액체 위험물로 분류하고 있다. 따라서 바이오디젤의 혼합물을 미지의 위험물이라고 가정하고 인화점과 가열잔분법의 결과로 판단하면 BD0에서 BD30까지 위험물로 분류되고 BD50부터는 비위험물로 분류될 수 있다.

**Table 6.** Biodiesel mixture (palm oil type) Non-volatile residue(NVR) (105±2℃ 3 hours)

| Palm type | Vessel weight | Sample weight | Dry sample + vessel | Non-volatile content (%) | Volatile content (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| BD100 | 2.0752 | 1.3488 | 3.3708 | 96.06 | 3.94 |
| BD70 | 2.0669 | 1.3165 | 3.1263 | 80.47 | 19.53 |
| BD50 | 2.0675 | 1.3347 | 2.9448 | 65.73 | 34.27 |
| BD30 | 2.1461 | 1.3011 | 2.8404 | 53.36 | 46.64 |
| BD20 | 2.0716 | 1.3105 | 2.7127 | 48.92 | 51.08 |
| BD10 | 2.0721 | 1.3129 | 2.6282 | 42.36 | 57.64 |
| BD5 | 2.0655 | 1.3329 | 2.5846 | 38.95 | 61.05 |
| BD0 | 2.0643 | 1.2862 | 2.4488 | 29.89 | 70.11 |

**Table 7.** Biodiesel mixture (soybean oil type) Non-volatile residue(NVR)(105±2℃ 3 hours)

| Soy type | vessel weight | Sample weight | Dry sample + vessel | Non-volatile content (%) | volatile content (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| BD100 | 2.1412 | 2.0788 | 4.1557 | 96.91 | 3.09 |
| BD70 | 2.1474 | 2.0087 | 3.7762 | 81.09 | 18.91 |
| BD50 | 2.078 | 2.0256 | 3.462 | 68.33 | 31.67 |
| BD30 | 1.9601 | 2.0458 | 3.156 | 58.46 | 41.54 |
| BD20 | 2.1219 | 2.0155 | 3.1033 | 48.69 | 51.31 |
| BD10 | 2.1348 | 2.0637 | 3.0898 | 46.28 | 53.72 |
| BD5 | 2.1068 | 2.0451 | 2.9625 | 41.84 | 58.16 |
| BD0 | 2.0643 | 1.2862 | 2.4488 | 29.89 | 70.11 |

실험결과를 살펴보면 Table 8,9,10,11과 같이 150℃와 200℃의 온도에서도 측정해본결과 palm oil type과 soybean oil type은 유사하게 측정되었다. 아울러 인화점이 100℃미만인 미지의 인화성액체를 가열잔분법으로 휘발분(불휘발분)을 측정할 때 온도는 105℃에서 3시간을 노출시킨 후 휘발분(불휘발분)을 측정하는 것이 좋은 결과를 얻을 수 있다. 따라서 혼합물의 위험성 평가에서 가장 중요한 것은 인화위험성과 물질이 가지고 있는 가연성 액체량의 측정이다. 특히 인화점이 100℃미만일 경우에는 가열잔분법으로 불휘발분 또는 휘발분을 측정해서 물질이 가지고 있는 가연성액체량을 측정하는 것이 중

**Table 8.** Biodiesel mixture (palm oil type) Non-volatile residue(NVR) (150±2℃ 3 hours)

| Palm type | vessel weight | Sample weight | Dry sample + vessel | Non-volatile content (%) | volatile content (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| BD100 | 2.0945 | 2.012 | 3.2411 | 56.99 | 43.01 |
| BD70 | 2.1396 | 2.0922 | 2.7878 | 30.98 | 69.02 |
| BD50 | 2.1283 | 2.0321 | 2.3256 | 9.71 | 90.29 |
| BD30 | 2.1021 | 2.0736 | 2.2123 | 5.31 | 94.69 |
| BD20 | 2.0793 | 2.0296 | 2.2257 | 7.21 | 92.79 |
| BD10 | 2.0864 | 2.0031 | 2.2157 | 6.45 | 93.55 |
| BD5 | 2.0589 | 2.0815 | 2.159 | 4.81 | 95.19 |
| BD0 | 2.278 | 2.0491 | 2.3274 | 2.41 | 97.59 |

요하다. 그러나 수분이 존재 하지 않은 경우에만 적용할 수 있을 것이다. 수분이 존재한다면 수분의 함량과 가연성 액체량을 확인해야할 것이다. Fig.3, 4는 바이오디젤 혼합물 종류별 온도변화에 따른 휘발분을 비교한 결과이다.

**Table 9.** Biodiesel mixture (soybean oil type) Non-volatile residue(NVR) (150±2℃ 3 hours)

| Soy type | vessel weight | Sample weight | Dry sample + vessel | Non-volatile content (%) | volatile content (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| BD100 | 1.9548 | 2.0788 | 3.1125 | 55.69 | 44.31 |
| BD70 | 1.9677 | 2.064 | 2.5068 | 26.12 | 73.88 |
| BD50 | 1.9415 | 2.1225 | 2.4017 | 21.68 | 78.32 |
| BD30 | 1.9451 | 1.9772 | 2.1216 | 8.93 | 91.07 |
| BD20 | 1.9332 | 2.2147 | 2.0452 | 5.06 | 94.94 |
| BD10 | 1.9629 | 2.0728 | 2.0519 | 4.29 | 95.71 |
| BD5 | 1.9501 | 2.0167 | 2.0299 | 3.96 | 96.04 |
| BD0 | 2.278 | 2.0491 | 2.3274 | 2.41 | 97.59 |

**Table 10.** Biodiesel mixture (palm oil type) Non-volatile residue(NVR) (200±2℃ for 1 hour)

| Palm type | vessel weight | Sample weight | Dry sample + vessel | Non-volatile content (%) | volatile content (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| BD100 | 1.9556 | 2.1227 | 3.0315 | 50.69 | 49.31 |
| BD70 | 1.9704 | 2.0592 | 2.4562 | 23.59 | 76.41 |
| BD50 | 1.955 | 2.0063 | 2.4408 | 24.21 | 75.79 |
| BD30 | 1.9483 | 2.0635 | 2.325 | 18.26 | 81.74 |
| BD20 | 1.9501 | 2.1214 | 2.3005 | 16.52 | 83.48 |
| BD10 | 1.9416 | 2.0871 | 2.0483 | 5.11 | 94.89 |
| BD5 | 1.9576 | 2.0073 | 2.0525 | 4.73 | 95.27 |
| BD0 | 1.9292 | 2.0556 | 1.9989 | 3.39 | 96.61 |

**Table 11.** Biodiesel mixture (soybean oil type) Non-volatile residue(NVR) (200±2℃ for 1 hour)

| Palm type | vessel weight | Sample weight | Dry sample + vessel | Non-volatile content (%) | volatile content (%) |
|---|---|---|---|---|---|
| BD100 | 1.9408 | 2.1145 | 2.791 | 40.21 | 59.79 |
| BD70 | 1.9498 | 2.1821 | 2.8138 | 39.59 | 60.41 |
| BD50 | 1.9703 | 2.1289 | 2.1849 | 10.08 | 89.92 |
| BD30 | 1.9541 | 2.1225 | 2.1408 | 8.80 | 91.20 |
| BD20 | 1.9824 | 2.0422 | 2.1353 | 7.49 | 92.51 |
| BD10 | 1.9447 | 2.0967 | 2.0282 | 3.98 | 96.02 |
| BD5 | 1.9506 | 2.1207 | 2.0303 | 3.76 | 96.24 |
| BD0 | 1.9292 | 2.0556 | 1.9989 | 3.39 | 96.61 |

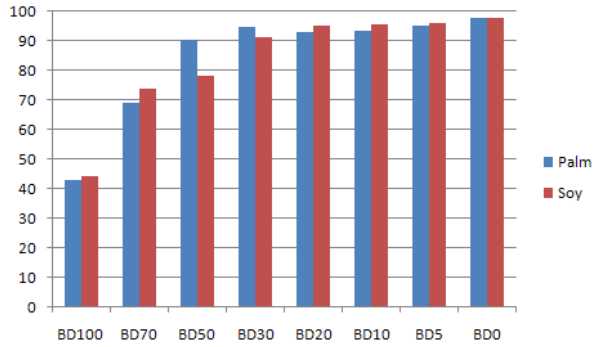


**Fig. 3.** Comparison of volatile content by type of biodiesel mixture (150±2℃ for 3 hours)

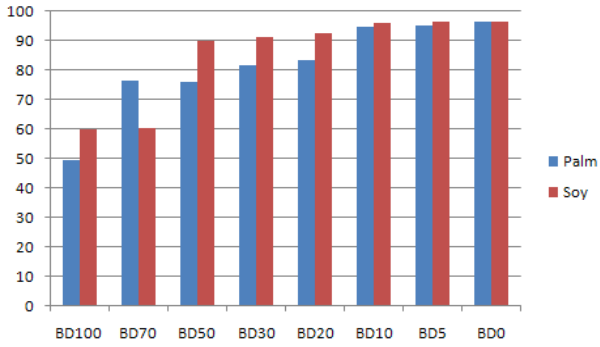


**Fig. 4.** Comparison of volatile content by type of biodiesel mixture (200±2℃ for 1 hour)

## 바이오디젤 혼합물의 발화점 측정실험(ASTM International, 2005; 2014)

시험방법으로는 ASTM E659-78(ASTM International, 2005)서 규정하는 방법으로 에너지 공급방식은 정온법을 이용하여 측정하였다. 시료는 Table 12,13에 나타난 바와 같이 BD0, BD5, BD10, BD20, BD50, BD100의 6개 시료를 20㎕, 40㎕, 60㎕, 80㎕의 4개로 실험을 하였다. 아울러 표준디젤과 바이오디젤혼합물을 정온법을 사용해서 ASTM규격(ASTM International, 2005; 2011; 2012; 2014)에 맞는 장비를 사용해서 실험을 진행하였다.

**Table 12.** Ignition point of biodiesel (palm oil) mixture (unit: ℃)

| palm | 20㎕ | 40㎕ | 60㎕ | 80㎕ |
|---|---|---|---|---|
| BD0 | 260 | 260 | 265 | 265 |
| BD5 | 260 | 260 | 265 | 270 |
| BD10 | 260 | 270 | 270 | 280 |
| BD20 | 265 | 270 | 280 | 290 |
| BD50 | 265 | 275 | 280 | 295 |
| BD100 | 265 | 275 | 285 | 295 |

**Table 13.** Ignition point of biodiesel (soybean oil) mixture (unit: ℃)

| Soybean | 20㎕ | 40㎕ | 60㎕ | 80㎕ |
|---|---|---|---|---|
| BD0 | 260 | 260 | 265 | 265 |
| BD5 | 265 | 270 | 270 | 270 |
| BD10 | 265 | 270 | 270 | 275 |
| BD20 | 265 | 270 | 280 | 280 |
| BD50 | 265 | 275 | 280 | 285 |
| BD100 | 265 | 275 | 280 | 290 |

실험결과는 Fig 5, 6에 나타난 바와 같이 발화점도 인화점과 마찬가지로 높은 차이를 보일 것으로 예상하였으나 표준디젤

의 경우 발화점이 약 265℃정도로 측정되었고, 팜유 타입의 바이오디젤의 경우 약 295℃, 대두유 타입의 경우 약 290℃로 측정되었다. 즉 두 물질간의 인화점 차이는 100℃가 넘는 반면에(Kim et al., 2021) 발화점의 경우 전체적으로 실험결과 약 30℃정도 차이가 나지 않는 것으로 나타났다. 이는 인화위험성은 표준 디젤이 크나 외부의 점화원 없이 발화되는 위험성은 큰 차이가 없는 것으로 판단되었고 아울러 바이오디젤과 표준디젤의 혼합물의 경우에도 약간의 온도 상승을 확인 할 수 있었다.

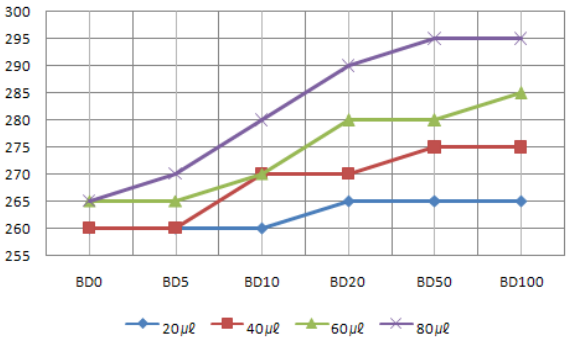


Fig. 5. Ignition point of biodiesel (palm oil) mixture

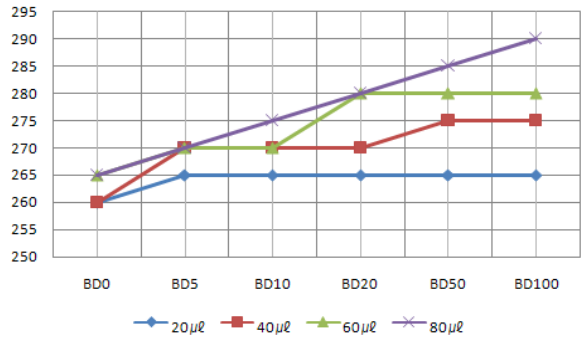


Fig. 6. Ignition point of a biodiesel (soybean oil) mixture

### 표준디젤과 바이오디젤의 폭발한계측정실험(ASTM International, 2011; Korea Occupational Safety and Health Agency,2004)

Table 14는 폭발한계 실험조건이다. 그리고 단일 물질의 경우 물질의 분자량을 알 수 있기 때문에 이상기체 상태 방정식을 적용해서 폭발한계의 단위를 % 단위로 나타낼 수 있다. 그러나 혼합물의 경우 분자량을 결정할 수 없기 때문에 폭발한계의 단위는 g/㎥ 또는 ㎎/L로 표시한다. 폭발한계측정실험은 ASTM E 681-04「Standard test method for concentration limits of flammability of chemicals(Vapors and gases)」(ASTM International, 2011)시험규격에 의해 실험을 진행하였다.

Table 14. Explosion limit test conditions

| Item | Value |
|---|---|
| Atmospheric pressure | 101.8±1kPa |
| Test temperature | 275 ℃ |
| Ignition source | Spark |
| Flask volume (V) | 12L |

그리고 폭발한계측정실험은 인화위험성의 차이가 물질의 폭발한계의 차이에 영향을 미칠 수 있다는 가정 하에 표준디젤, 바이오디젤, 그리고 상용화를 위해서 연구 중인 비율의 바이오디젤의 혼합물을 선정하여 폭발한계 시험을 진행하였다. Table 15, 16,17은 실험결과 로서 물질 모두 폭발한계의 차이를 확인할 수 없었다. 또한 자연발화점의 실험결과도 큰 차이는 발생하지 않았다. 바이오디젤의 경우 인화점은 높지만, 물질이 가지는 폭발한계는 기존의 디젤과 유사하다고 볼 수 있다. 따라서 물질의 위험성을 평가할 때는 인화점에 다양한 물성을 확인해보는 것이 필요할 것이다.

**Table 15.** Standard diesel (BD0) explosion limit test result (unit: g)

| Lower explosion limit(LEL) | | Upper explosion limit(UEL) | |
|---|---|---|---|
| Sample volume($L_w$) | Explosion or not | Sample volume($L_w$) | Explosion or not |
| 0.2098 | Does not explode | 6.2015 | Does not explode |
| 0.3859 | Does not explode | 4.5986 | Does not explode |
| 0.5406 | Does not explode | 4.2646 | Does not explode |
| 0.6006 | Does not explode | 4.105 | Does not explode |
| 0.7249 | Does not explode | 3.9087 | Does not explode |
| 0.7955 | Does not explode | 3.6559 | Does not explode |
| 0.9779 | Does not explode | 3.5195 | Does not explode |
| 1.1515 | Does not explode | 3.4001 | Does not explode |
| 1.3179 | Does not explode | 3.3344 | Does not explode |
| 1.3489 | explode(Accepted) | 3.2765 | explode(Accepted) |
| 1.3806 | explode | 3.2302 | explode |
| $LFL_w = \frac{1.3489}{0.012} = 112 g/m^3$ | | $UFL_w = \frac{3.2765}{0.012} = 273 g/m^3$ | |

**Table 16.** Biodiesel (BD20) explosion limit test result (unit: g)

| Lower explosion limit(LEL) | | Upper explosion limit(UEL) | |
|---|---|---|---|
| Sample volume($L_w$) | Explosion or not | Sample volume($L_w$) | Explosion or not |
| 0.2809 | Does not explode | 6.2208 | Does not explode |
| 0.4076 | Does not explode | 4.6378 | Does not explode |
| 0.5188 | Does not explode | 4.3179 | Does not explode |
| 0.5949 | Does not explode | 4.0109 | Does not explode |
| 0.6555 | Does not explode | 3.8949 | Does not explode |
| 0.8076 | Does not explode | 3.6439 | Does not explode |
| 0.9649 | Does not explode | 3.5809 | Does not explode |
| 1.1055 | Does not explode | 3.4555 | Does not explode |
| 1.3079 | Does not explode | 3.3279 | Does not explode |
| 1.3402 | explode(Accepted) | 3.2765 | explode(Accepted) |
| 1.3708 | explode | 3.2302 | explode |
| $LFL_w = \frac{1.3402}{0.012} = 112 g/m^3$ | | $UFL_w = \frac{3.2806}{0.012} = 273 g/m^3$ | |

**Table 17.** Biodiesel (BD100) explosion limit test result (unit: g)

| Lower explosion limit(LEL) | | Upper explosion limit(UEL) | |
|---|---|---|---|
| Sample volume($L_w$) | Explosion or not | Sample volume($L_w$) | Explosion or not |
| 0.3055 | Does not explode | 6.1331 | Does not explode |
| 0.4264 | Does not explode | 4.5404 | Does not explode |

Table 17. Biodiesel (BD100) explosion limit test result (unit: g) (Continue)

| Lower explosion limit(LEL) | | Upper explosion limit(UEL) | |
|---|---|---|---|
| Sample volume($L_w$) | Explosion or not | Sample volume($L_w$) | Explosion or not |
| 0.5046 | Does not explode | 4.3081 | Does not explode |
| 0.5878 | Does not explode | 3.9888 | Does not explode |
| 0.68 | Does not explode | 3.8637 | Does not explode |
| 0.8046 | Does not explode | 3.6508 | Does not explode |
| 0.9585 | Does not explode | 3.5902 | Does not explode |
| 1.1101 | Does not explode | 3.4756 | Does not explode |
| 1.2811 | Does not explode | 3.3646 | Does not explode |
| 1.3346 | explode(Accepted) | 3.2744 | explode(Accepted) |
| 1.3809 | explode | 3.1989 | explode |
| $LFL_w = \frac{1.3346}{0.012} = 111 g/m^3$ | | $UFL_w = \frac{3.2744}{0.012} = 273 g/m^3$ | |

## 실험결과 및 고찰

### 가열잔분법으로 가연성액체량의 확인

105±2℃에서 3시간 방치했을 때의 일반디젤의 가열잔분은 약 30%정도(휘발분 70%), 바이오디젤의 경우 약 4%정도로 측정되었다. 가열온도 150±2℃, 3시간과 200±2℃ 1시간의 가열잔분의 값은 유사한결과를 얻었고, 200℃이상에서는 흰색 연기를 발생시켰다. 가연성액체의 경우 가열잔분법에 사용되는 최적온도는 105±2℃로 확인하였다.

### 혼합물의 발화 위험성에 대한 실험적인 확인

표준디젤과 일반디젤의 발화점을 측정한 결과 일반디젤 약 265℃, 바이오디젤 약 295℃의 결과를 얻었다. 인화점의 경우 100℃이상의 차이를 보여주고 있지만, 발화점의 경우 약 30℃정도 차이를 실험으로 확인하였다. 신규물질의 위험성 평가에 인화위험성도 중요한 평가 요소이지만 화재 원인물질의 감정에서는 발화점도 위험성 평가에 중요한 항목이다.

### 일반디젤과 바이오디젤 혼합물의 폭발한계의 실험적 확인

일반디젤, 20%의 바이오디젤 함유된 일반디젤, 100% 바이오디젤의 폭발(연소)한계를 실험적으로 확인해본결과 유사한 값을 얻었다. 인화위험성이 폭발위험성에 영향을 크게 미치지 못하는 경향을 확인하였다.

## 결 론

본 연구에서는 기존의 위험물안전관리법에서의(Fire and Disaster Prevention Administration, 2008) 위험물 판정 기준에 대한 세부내용의 실효성 및 신뢰성 그리고 재현성 확보를 목적으로, 인화성 혼합물에 대한 실험적 연구결과를 통해서 소방현장에서 단속되는 인화성 액체 대한 판정 기준에 대한 참고적인 자료를 제공할 수 있을 것이다. 아울러 본 연구에서는 현재 새로운 에너지원으로 사용되고 있는 바이오 디젤의 위험성을 가열잔분 측정법, 발화점 측정, 폭발한계 측정의 다양한 방법으로

평가함으로써 화학화재의 원인물질의 위험성을 확인하고, 평가할 수 있는 방법과 그에 따른 물질의 위험성 관련 데이터를 확보함으로써 화재원인 감식과 감정에 활용할 수 있을 것이고, 다른 유사화학물질의 위험성평가에 적용할 수 있을 것이다.

## References

[1] ASTM International (2005). Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals. ASTM E659-78.

[2] ASTM International (2011). Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and gases). ASTM E 681-04.

[3] ASTM International (2012). Standard Test Method for Flash Point by Pensky-martens Closed Cup Tester. ASTM D93-10.

[4] ASTM International (2014). Standard Test Method for Autoignition Temperature of liquid chemicals. ASTM E659-78.

[5] Fire and Disaster Prevention Administration (2007-2009). National Fire Information System Statistical Data. KFPDA.

[6] Fire and Disaster Prevention Administration (2008). Detailed Standards for the Safety Management of Dangerous Materials. KFPDA.

[7] Fire and Disaster Prevention Administration (2008). Enforcement Decree of the Dangerous Goods Safety Management Act. KFPDA.

[8] Institute of Technology and Standards (2009). Test Methods for Paints and related Raw Materials, KS M 5000.

[9] Japan Fire Agency (1979). General Test Method for Samples. JIS K5400.JFA.

[10] Kim J.S., Ko, J.S. (2021). “A study on the flammability and combustion risk of biodiesel mixture.” Journal of the Society of Disaster Information, Vol. 17, No. 1 . pp. 10-24.

[11] Korea Institute of Technology and Standards (2008). Oil and Petroleum Product Flash Point Test Method-Tag sealed Test Method. KS M 2010.

[12] Korea Occupational Safety and Health Agency (2004). Technical Guideline for Calculation of Explosion Limits of Combustible Gas and Vapor Mixtures KOSHA CODE D-18-2004.

[13] Korean Institute of Technology and Standards (2007). Paints and Varnishes-method of Measuring Non-volatile Content in Paints, Varnishes, and Paints and Varnish Binders. KS M ISO 3251.

[14] National Institute of Technology and Standards (2007). Flash Point and Combustion Point Test Method-Cleveland Open Cup Test Method. KS M ISO 2592.