

가연성 액체의 인화점과 연소특성과의 관계

송영호, 이성진*, 하동명**

충북대학교 안전공학과, 세명대학교 교양학부*, 세명대학교 보건안전공학과**

The Relationship between Flash Point and Material Property of Combustible Liquids

Young-Ho Song, Sungjin Lee*, Dong-Myeong Ha**

Department of Safety Eng., Chungbuk National University

Department of Liberal Arts and Science, Semyung University*

Department of Occupational Health and Safety Eng., Semyung University**

1. 서론

가연성 액체의 인화점(flash point)은 시험염(pilot flame)이 액체 표면에 접촉하였을 때 화염이 발생하는 액체의 최저온도를 말한다.^{1,2)} 인화점은 여러 산업 현장에서 사용되고 있는 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로서 많이 사용되고 있고, 가연성 액체의 화재 위험성의 등급을 나누는데 중요한 지표이다. 인화점은 크게 하부인화점과 상부인화점으로 구분하고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라고 한다.^{3,4)}

1976년 ASTM(American Society for Testing Materials)에 의해 정의된 인화점은 “실험의 분명한 조건하에 101.3[kPa](1013 [mbar])의 압력에서 보정된 샘플의 증기 상부가 발화원을 통하여 발화되는 가장 낮은 온도”라고 정의하였다.⁵⁾

이 인화점의 측정은 밀폐식 인화점 시험기(closed-cup flash point tester)과 개방식 인화점 시험기(open-cup flash point tester)로 측정하여 결정하며, TAG, Pensky-Martens, Setaflash 등 여러 인화점 시험기에 대한 관련 규격을 ASTM에서는 지정하고 있다.^{6,7)}

가연성 액체의 중요한 연소 특성치 중의 하나인 HRR(heat release rate)은 산소 소비 이론(oxygen consumption theory)에 의거하여 화재시 방출되는 열을 측정한다. 이 외에 가연성 액체 화재시 상대적 위험성을 나타낼 수 있는 특성치로서는 TTI(time to ignition), 질량감소율(mass loss rate), PHRR(peak heat release rate), CO 및 CO₂의 발생량 등이 있다.

본 연구에서는 가연성 액체의 밀폐식 인화점과 연소특성치와의 관계를 살펴보았는데 가연성 액체의 인화점이 연소특성치와는 이론적으로 직접 관련성은 없지만 가연성 액체의 상대적인 화재위험성을 나타내는 파라미터로서 사용될 수 있는지의 여부를 검토하는 것은 중요하다고 할 수 있다. 본 연구에서 사용한 연소 특성치는 HRR, TTI, PHRR, TPHRR(time to PHRR), TTI/PHRR이다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 연구에서 사용한 시료의 종류 및 제조사, 순도 등을 Table 1에 나타내었고, 시료는 모두 별도의 정련과정 및 농도 변화 없이 그대로 사용하였다.

Table 1. Chemicals

Reagents		Maker	Assay[%]
alcohols	methanol	Junsei	99.8
	ethanol	J.T. Baker	99.8
	n-propanol	Junsei	99.5
	n-butanol	Junsei	99.0
hydrocarbons	decane	Junsei	95.0
	n-dodecane	Kanto	98.0

2.2 실험장치 및 방법

본 연구에서 이용한 화재 특성치를 결정하기 위한 연소실험이 스테인레스강 재질의 환기가 원활한 연소실(0.75m × 0.75m × 1.3m)에서 수행되었다. 연소실의 전면은 소화현상을 관찰할 수 있도록 강화유리로 제작되었으며, 좌우 하부에 개구부(0.5m × 0.1m)를 설치하여 상온의 공기가 쉽게 유입될 수 있도록 하였다.

시료의 HRR을 계산하기 위하여 질량감소율을 측정하였는데 연료팬(0.15m × 0.15m × 0.05m)은 연소실 바닥의 중앙에 위치하였고, 연료팬 하부에 전자저울을 두어 RS-232C 케이블을 이용하여 컴퓨터에 5초 마다 저장하였다. 시료의 양은 100㎖이었고, 자유연소를 시켜 질량감소율을 측정한 후 식 (2-1) 및 (2-2)를 이용하여 HRR을 계산하였다.⁸⁾

$$\dot{m} = \frac{\Delta W}{\Delta T A} \quad (2-1)$$

$$\dot{Q} = \dot{m} \Delta H_c A \quad (2-2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 인화점과 HRR과의 관계

가연성 액체의 밀폐식 인화점과 화재 위험성을 나타내는 중요한 지표 중에 하나인 HRR과의 관계를 살펴보았다. 본 연구의 수행을 위하여 Table 2에 문헌에서 얻은 가연성 액체의 밀폐식 인화점과 HRR을 계산하는데 필요한 ΔH_c 값(heat of combustion)을 나타내었다. 문헌에서 얻은 data들은 정확성을 기하기 위하여 다수의 문헌에서 제시한 값들을 채택하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 인화점이 증가할수록 HRR도 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 상대적으로 높은 50°C 이상의 인화점을 갖는 물질의 경우 오히려 HRR이 낮아지는 결과도 나타내었기에 좀 더 자세한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

3.2 인화점과 TTI와의 관계

가연성 액체의 밀폐식 인화점과 가연성 액체의 발화성(ignitability)을 나타내는 지표인 TTI와의 관계를 살펴보았다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과를 가연성 액체의 인화점이 증가할수록 TTI는 지수함수적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 상대적으로 높은 50°C 이상의 인화점을 갖는 물질의 경우 외부 열원에 물질이 노출되었을 때 발화성이 현저히 저하되는 것을 나타낸다.

Table 2. Closed-cup flash point and heat of combustion⁹⁻¹³⁾

Compounds	Flash point [°C]	ΔH_c [MJ/kg]	Compounds	Flash point [°C]	ΔH_c [MJ/kg]
methanol	11	19.93	n-butanol	29	33.14
ethanol	13	26.82	decane	46	44.24
n-propanol	15	30.68	n-dodecane	74	44.11

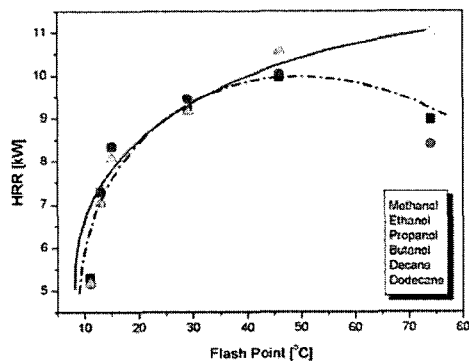


Fig. 1. The relationship between

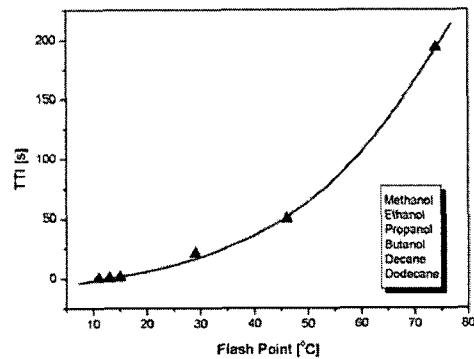


Fig. 2. The relationship between

closed-cup flash point and
heat release rate.

closed-cup flash point and
time to ignition.

3.3 인화점과 PHRR와의 관계

PHRR은 가연성 액체의 pool fire의 상대적인 크기를 나타내는 중요한 인자로서 사용된다.¹⁴⁾ Fig. 3에 인화점과 PHRR과의 관계를 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 인화점이 증가할수록 PHRR도 대체로 증가하는 경향을 나타내었지만 그 경향은 다소 불명확한 것으로 나타났다. 이는 PHRR의 경우 연소열과 최대연소속도(maximum burning rate)와의 곱으로서 계산되기 때문에 인화점은 휘발성(volatility), 즉 최대연소속도와는 관련이 있다고 볼 수 있지만 연소열과는 관련성이 떨어지기 때문인 것으로 사료된다.

또한 Fig. 4에 인화점과 TPHRR(time to PHRR)의 관계를 나타내었는데 TPHRR의 경우 가연성 액체의 최대 크기의 화재에 도달하는 시간을 의미하기 때문에 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로서 사용된다. 따라서 TPHRR이 높으면 낮은 화재 성장 속도(fire growth rate)를 나타낸다. 그 결과를

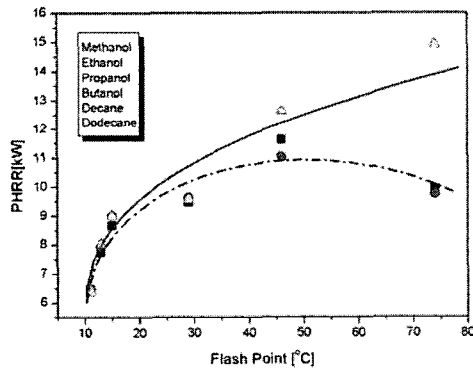


Fig. 3. The relationship between closed-cup flash point and peak heat release rate.

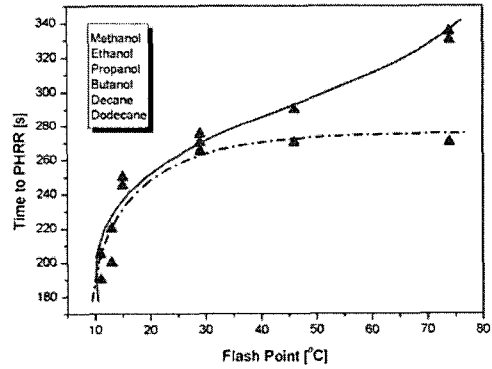


Fig. 4. The relationship between closed-cup flash point and time to peak heat release rate.

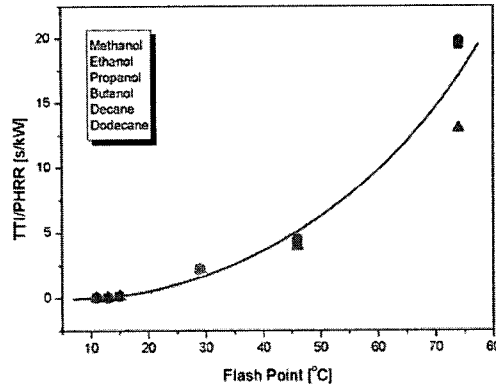


Fig. 5. The relationship between closed-cup flash point and TTI/PHRR ratio.

살펴보면 인화점이 낮은 물질의 경우 그 경향이 비교적 일치하였지만 인화점이 상대적으로 높은 50°C 이상의 물질의 경우 PHRR의 결과와 마찬가지로 다소 불명확한 경향을 나타내었다.

3.4 인화점과 flashover와의 관계

TTI와 PHRR과의 비(TTI/PHRR)는 flashover의 경향을 나타내는 지표로서 사용된다. 즉 이 비가 높을수록 flashover에 도달하기가 어렵다는 것을 의미한다.¹⁴⁾ 인화점과 TTI/PHRR과의 관계를 Fig. 5에 나타내었는데 그 결과를 살펴보면 인화점이 증가할수록 TTI/PHRR은 지수함수적으로 증가하는 뚜렷한 경향을 나타내었다. 좀 더 정확한 경향을 살펴보기 위해서는 인화점이 상대적으로 높은 물질에 대해서 연구가 더 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 가연성 액체의 밀폐식 인화점과 연소특성과의 관계를 살펴보았다. 이 연구를 위하여 질량감소율을 측정하여 HRR, PHRR등을 계산하였고, 문헌에서 얻은 밀폐식 인화점과의 관계를 결과로서 제시하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 가연성 액체의 밀폐식 인화점과 HRR, TTI, TTI/PHRR과의 관계는 좋은 상관관계를 나타내었다.
2. PHRR 및 TPHRR의 경우 밀폐식 인화점과 불명확한 상관관계를 나타내었다.
3. 인화점이 상대적으로 낮은 가연성 액체의 경우 발화성(ignitability), 화재성장 속도(fire growth rate), flashover의 경향이 높은 것으로 나타났다.

5. 참고문헌

1. Y.H. Song, D.M. Ha and S.J. Lee, "Measurement of Fire Point and Flash Point for Alcohols Using Tag Open-Cup Apparatus", J. of The Korean Society of Safety, 19(4), 69-73, (2004)
2. J.C. Jones, "A Means of Calculating the Fire Points of Organic Compounds", J. of Fire Sciences, 19, 62-68, (2003)
3. D.M. Ha, S.J. Lee, Y.C. Choi and H.J. Oh, "Measurement of Flash Points of Binary Systems by Using Closed Cup Tester", HWAHAK KONGHAK, 41(2), 186-191, (2003)
4. R.C. Lance, A.J. Barnard and J.E. Hooymanm, "Measurement of Flash Points : Apparatus, Methodology, Applications", J. of Hazardous Materials, 3, 107-119, (1979)
5. D.H. Kong, D.J. am Ende, S.J. Brenek and N.P. Weston, "Determination of Flash Point in Air and Pure Oxygen Using an Equilibrium Closed Bomb Apparatus", J. of Hazardous Materials, 97, 155-165, (2003)
6. ASTM, "Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester: ASTM D56-05", (2005)
7. ASTM, "Standard Test Method for Flash Point and Fire Point of Liquids by Tag Open-Cup Apparatus: ASTM D1310-01", (2001)
8. S.C. Kim and H.S. Ryou, "An Experimental and Numerical Study on Fire Suppression Using a Water Mist in an Enclosure", Building and Environment, 38, 1309-1316, (2003)
9. V. Babrauskas, *Ignition Handbook*, FSP & SFPE, (2003)
10. R.H Perry and D.W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, (1997)
11. J.A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed., McGraw-Hill, (1999)
12. SFPE & NFPA, *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 2nd ed., (1995)
13. NFPA, *Fire Protection Handbook*, 18th ed., (1997)
14. T.T., Hshieh and F.Y. Hshieh, "Closed-cup Flash points and Flammability Properties of Selected Chemical Compounds", J. of Fire Sciences, 23, 157-171, (2005)