

다공성 물질에 합침시킨 알코올의 연소특성

Combustion Characteristics of Immobilized Alcohols in Porous Material

우 인 성* · 황 명 환*

In-Sung Woo · Myung-Whan Hwang

ABSTRACT

Combustion phenomena(characteristics) of organic solvents including various alcohols immobilized on ceramic balls were studied.

Experiments were performed by burning methyl, ethyl, and propyl alcohol immobilized on sands (particle size 0.35mm) and ceramic balls (particle size 1~5mm) to measure mass burning rate, height burning rate and combustion temperature.

The longer time from ignition to extinguishment was resulted from the larger particle size of ceramic balls and the smaller size of ceramic balls exhibited the higher mass burning rate. Of alcohols tested the relative magnitude of facilitation of combustion was methyl>ethyl>propyl.

Combustion temperatare of alcohols, without regard to the types of alcohols, was not increased with smaller ceramic balls (up to 3mm of particle size). However, with larger ceramic balls, combustion temperatare of alcohols was increased by 40~50°C and the highest combustion temperatare was obtained with sands (particle size 0.35mm). Also, second rising was occurred at the combustion time of 15~20min. and this second rising time was increased with the smaller particle.

These results will be able to be used for petrochemical industries using particles to evaluate the danger of fire and explosion.

1. 서 론

화학공업이 발달함에 따라 석유화합물과 고분자 재료의 사용량은 해마다 증가추세에 있으며 인화성

물질을 처리 및 취급하는 석유화학 공장과 고분자 공장은 그 규모가 거대하고 또한 공정이 복잡할 뿐만 아니라 고온 고압의 조건을 요하는 공정이 많으므로 화재폭발과 같은 재해위험을 많이 가지고 있어서 이에 대한 안전대책이 필요하게 되었고 이러

* 시립인천대학교 공과대학 산업안전공학과

한 대책을 세우기 위하여 석유화학물질 및 고분자 물질 등의 화재폭발 특성에 대한 기본자료의 확보가 필요하게 되었다^{1)~4)}.

화재를 크게 분류하면 도시화재, 고층빌딩화재 및 석유화학공업화재 등으로 나눌 수 있고 화재의 주체는 연소로 연소는 성상에 따라 액체연료의 연소, 기체연료의 연소, 고체연료의 연소로 나눌 수 있으며 석유화학 물질의 연소는 대부분 액체연료의 연소와 기체연료의 연소로 나눌 수 있고 액체연료의 연소는 액면연소, 액적연소, 증발연소 및 분무연소가 있다⁵⁾⁶⁾.

액면연소(pool burning)는 액면상에서 그 증기가 공기와 혼합하여 연소하는 불균일계 확산연소의 일종으로 이에관한 연구는 주로 연소를 계속하기 위한 필수조건인 화염으로부터 액면으로의 열전달과 화재확대의 원인인 열방사에 관하여 湯本太郎⁷⁾이 연구하였고, Blinov와 Khudyakov⁸⁾는 연소용기의 직경과 연소속도에 관한 연구에서 연소용기의 직경이 10cm까지는 연소속도가 감소하고 그 후 직경의 증가와 함께 증가한다는 결과를 보고하였고, Alpert⁹⁾와 Tewason¹⁰⁾은 연소속도와 환기지배계수의 관계를 연구하였고 武田과 秋田^{11),12)} 및 김광일¹³⁾은 환기지배의 연소에 있어서 나타나는 진동연소 과정의 거동을 연구 보고하였으며 이러한 액면 연소형태의 화재는 석유tank저장조의 화재, 해저 유전에서 분출되는 해상화재 등이 있다.

한편 석유화학 공장에서의 화재는 다공성 고분자 물질 등과의 복합화재의 형태로 석유화학물질 단독의 화재보다 피해의 규모는 훨씬 크게 나타난다⁵⁾. 또한 석유화학 물질이 지표로 유출되는 경우도 그 와같은 규모의 화재가 일어날 것으로 예측되나 지금까지의 화재에 있어서 연소특성 및 유해가스독성 평가에 관한 연구는 석유화학물질 즉 유기용제, 고분자물질 단독으로 존재할 때 만의 연구로 복합적인 화재시의 연소특성에 관한 연구와 본 연구와 같이 다공성물질에 유기용제가 함침되어서 일어나는 연소특성에 관한 연구는 거의없는 실정이고 또한 유출된 석유화학물질 즉 유기용제의 량과 침적되어지는 재질에 따라 연소의 지속시간과 연소량, 연소생성유해가스 종류 및 량을 예측할 수 있다면 화재의 피해를 최소화 할 수 있으나 아직 그에 관한 연구는 거의 없는 실정으로 그러한 화재에 대한 방호자료가 필요하게 되었다.

본 연구에서는 석유화학물질인 유기용제등이 다공성물질(고분자물질, 흙, 모래 등)에 유출되어 화재가 발생했을 때 재해예측에 필요한 기초자료를 얻기 위하여 연소모양, 연소속도, 및 다공질층의 온도 등을 각각 단독의 유기용제의 물성치와 비교하여 유기용제를 다양 사용하는 석유화학공장의 화재폭발위험성 평가 및 방호대책 자료를 얻는데 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1 실험장치

본 실험에서 사용한 연소특성장치는 연소장치의 내경이 연소속도에 영향을 받지 않기 위하여 Blinov와 Khudyakov⁸⁾의 연구결과를 참고하여 Fig. 1과 같이 직경 100mm 높이 150mm의 원통형 Stainless제품으로 유기용제가 연소할 때 연소속도를 측정하기 위하여 측면에 유리 액위계를 부착하여 연소시 액위의 변화를 알 수 있게 하고 연소시 유기용

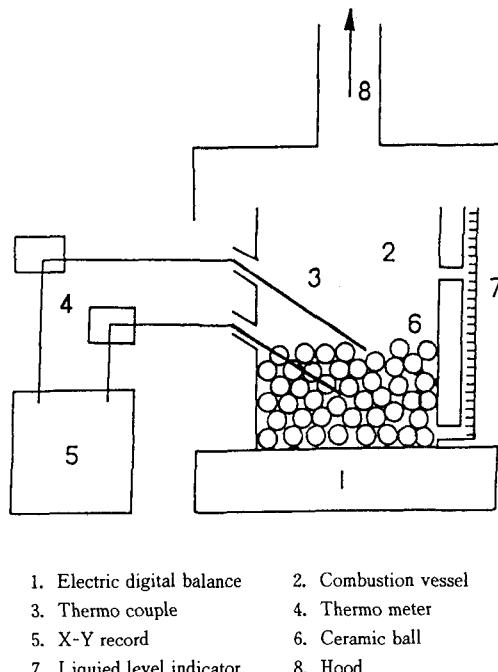


Fig. 1 Schematic diagram of combustion characteristics measuring apparatus

체의 중량변화와 온도변화를 측정하기 위하여 digital balance에 연소장치를 올려놓고 중량변화를 측정하였으며 온도는 연소장치의 다공질 물질(ceramic ball)의 표면과 중심부에 chromel-alumel thermocouple을 설치하여 기록계에 연결시켜서 연소온도변화를 측정하였다. 또한 다공질 물질에 함침시킨 유기용제의 연소유해가스를 분석하기 위하여 가스크로마토그래프(Shimadzu, GC-8APT)를 설치하여 측정하였다.

2.2 실험방법

다공성 물질에 함침시킨 유기용제의 연소특성 실험은 Fig. 1의 연소용기에 직경 1~5mm의 다공성 물질인 ceramic ball을 50mm 깊이로 채우고 중량을 측정한 후 유기용제인 methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol 등 탄소수가 1~3개의 대표적 알콜류 유기용제를 ceramic ball 표면까지 함침시킨 후 중량을 측정하고 액위계의 눈금을 기록하였다. 그리고 연소온도 변화를 측정하기 위하여 ceramic ball 표면과 바닥에서부터 100mm의 중심에 chromel-alumel 열전대를 설치하여 X-Y기록계를 통하여 온도를 측정하였다. 연소특성 실험은 위의 방법으로 ceramic ball의 입경변화, 유기용제의 종류에 대하여 각각 연소를 시킨 후 시간의 변화에 따른 액위계의 눈금변화, 중량감소의 변화 및 온도변화를 측정하였다. 또한 ceramic ball이 없이 각 유기용제에 대한 연소특성도 측정하여 비교 검토하였다.

2.3 실험재료

연소특성실험의 다공성 물질은 직경 1~5mm의 자기 ceramic ball과 0.35mm 모래를 사용하고 유기용제는 탄소수의 변화에 따른 연소특성을 비교하기 위하여 인화점이 낮은 $C_1 \sim C_3$ 의 99% methyl, ethyl 및 propyl alcohol을 각각 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알콜에 따른 연소 질량 속도

다공성 물질에 알콜을 함침 시켰을 때 연소특성을 알아보기 위하여 메틸알콜, 에틸알콜 및 프로필

알콜의 연소시 시간에 따른 질량감소속도(mass burning rate)를 Fig. 2와 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다. 실험은 연소용기에 ceramic ball을 입경별로 각각 5cm정도 채우고 각 알콜을 ceramic ball의 표면까지 함침시킨 후 thermo couple를 표면과 바닥에서부터 100mm 높이에 각각 장치한 다음 thermo meter와 X-Y기록계를 연결시키고 알콜용기 전체의 무게와 수위를 기록하고 착화시킨 순간부터 시간의 변화에 따른 무게변화, 온도변화 및 수위변화를 측정하였다. Fig. 2는 메틸알콜을 s로 표시한 0.35mm 입경의 모래에 함침시킨 경우와 다공성 물질이 없이 메틸알콜만 각각 연소시킨 경우 연소감

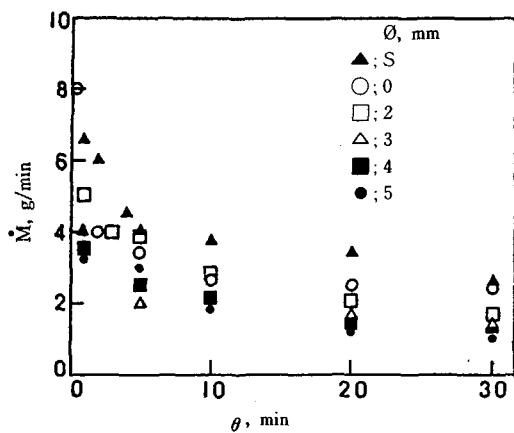


Fig. 2 Effect of ceramic ball diameter on mass burning rate for methyl alcohol

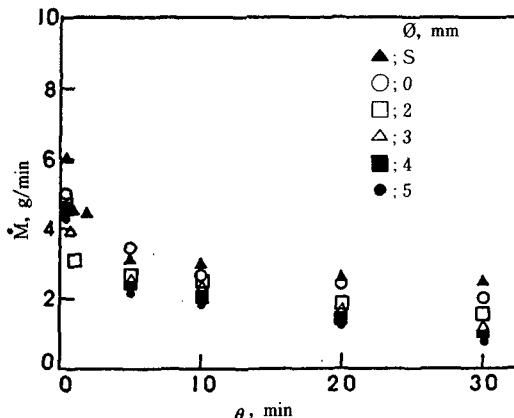


Fig. 3 Effect of ceramic ball diameter on mass burning rate for ethyl alcohol

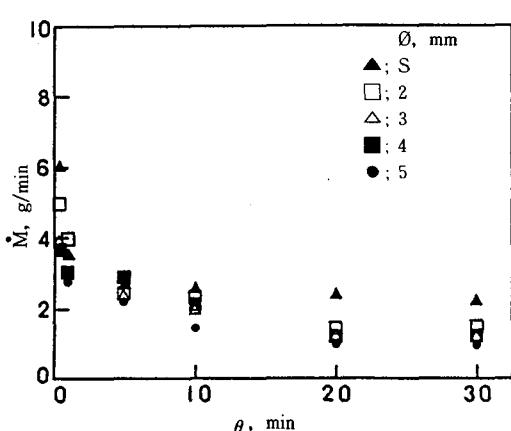


Fig. 4 Effect of ceramic ball diameter on mass burning rate for propyl alcohol

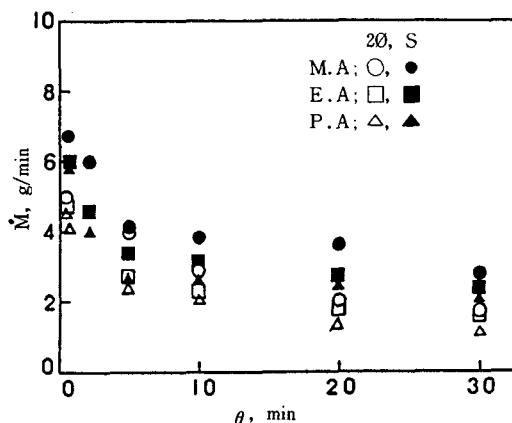


Fig. 5 Comparison of mass burning rate with methyl alcohol, ethyl alcohol and propyl alcohol

속도가 가장 커으며 ceramic ball의 입경이 커질수록 작아지는 경향을 나타내고 있다. Fig. 3과 Fig. 4는 에칠알콜과 프로필알콜을 각각 함침시켜 연소감소속도를 측정한 결과로 메칠알콜과 같은 경향을 나타내고 있다. Fig. 5는 각 알콜의 질량연소 감소속도를 비교하기 위하여 각 알콜을 모래와 2mm의 ceramic ball에 함침하여 실험한 결과를 나타낸 것이다. 여기서 연소속도는 메칠알콜>에칠알콜>프로필알콜 순서로 탄소수가 커질수록 작아졌으며 초기 5~10분까지는 연소속도가 4~7g/min로 커 있으나 그 후 급격히 감소하는 경향을 나타내었으

며 전체적으로 지수함수로 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 모래에 함침시킨 경우가 2mm의 ceramic ball에 함침시킨 경우보다 훨씬 커졌다. 이것은 화재 진압시 화재 초기에 소화시키기 위하여 사용하는 소화사와 연관시킬 때 가연성 물질의 종류와 양에 따라 화재가 촉진될 수도 있다는 것을 알 수 있는 실험결과이다. Fig. 6은 ceramic ball의 입경변화에 따른 연소질량속도를 나타낸 것으로 입경이 커질수록 연소속도는 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 그라스 비드에 메칠알콜을 함침하여 연구한 平野敏石 등¹⁴⁾의 연구결과와 일치하고 있다. 알콜의 종류에 따른 연소속도는 메칠알콜>에칠알콜>프로필알콜 순서로 감소하였다.

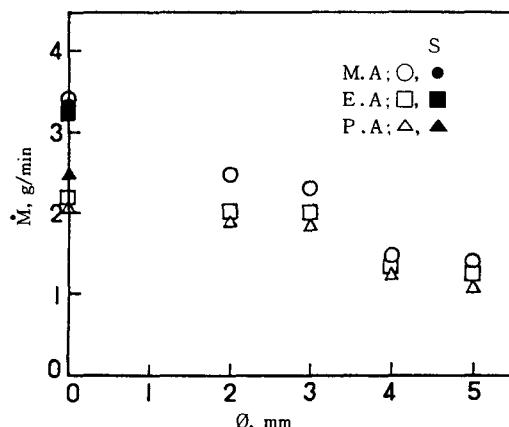


Fig. 6 Comparison of mass burning rate on ceramic ball diameter with methyl alcohol, ethyl alcohol and propyl alcohol

3.2 알콜에 따른 연소수위 감소속도

연소수위 감소속도(height burning rate)는 연소질량 감소속도(mass burning rate)와 같이 가연성 물질의 연소시 연소특성을 나타내는 척도이고 이 값에 따라 연소특성 즉, 연소형태, 모양, 연소온도 등을 알 수 있다^{7)~13)}.

Fig. 7은 모래와 2mm의 ceramic ball에 알콜을 함침시켰을 때 알콜의 종류에 따른 연소수위 감소속도를 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 모래에 함침시킨 경우 연소 감소속도는 매우 커서 메칠 알콜은 4분, 에칠알콜은 6분 프로필 알콜은 9분 사이에 각각 눈금을 기록할 수 없었으며 연

소시간도 같은 경향으로 걸어졌다. 그리고 Table 1에서 알수 있는 바와같이 연소수위 감소속도는 순수한 알콜만 연소시켰을 때가 가장 작았으며 ceramic ball의 입경에 따른 연소속도는 입경이 커질수록 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이것은 고분자 물질 등을 취급하는 화학공장에 있어서 물질의 반응 속도를 크게 하기 위하여 분체로 원료를 가공하여 제품을 생산하는 추세에 비추어 입경이 작을수록 연소속도는 커지므로 화재폭발 위험성은 훨씬

크다는 실험 결과임을 알 수 있다. Fig. 8은 메칠 알콜을 모래와 ceramic ball에 함침시켰을 때 연소수위 감소속도를 나타낸 것으로 연소속도는 2~5분에 피크치를 나타내었고 이때의 연소속도 값은 3mm/min 이상으로 입경이 커질수록 감소하였다. 이것은 알콜을 다공성물질에 함침시킨 경우가 알콜만 연소시킨 경우보다 연소시 다공성 물질의 전도 열에 의하여 액온이 상승하므로 연소속도가 큰것으로 생각되고 Burgess와 Grumer¹⁵⁾의 실험결과와 일

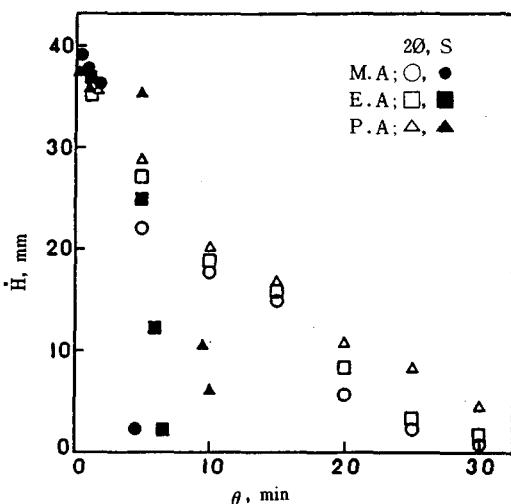


Fig. 7 Comparison of height burning rate with methyl alcohol, ethyl alcohol and propyl alcohol

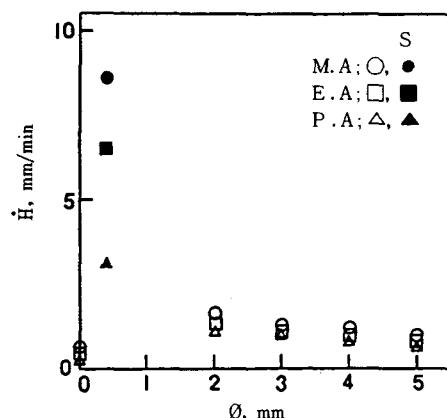


Fig. 9 Comparison of average height burning rate on ceramic ball diameter with methyl alcohol, ethyl alcohol and propyl alcohol

Table 1 Height burning rate on variable ceramic ball diameter for methyl, ethyl and propyl alcohol

D mm	M. A mm/min	E. A mm/min	P. A mm/min
sand	8.6	6.5	3.14
0	0.58	0.42	0.38
2	1.52	1.3	1.2
3	1.3	1.21	1.05
4	1.18	1	0.92
5	1.03	1.01	0.9

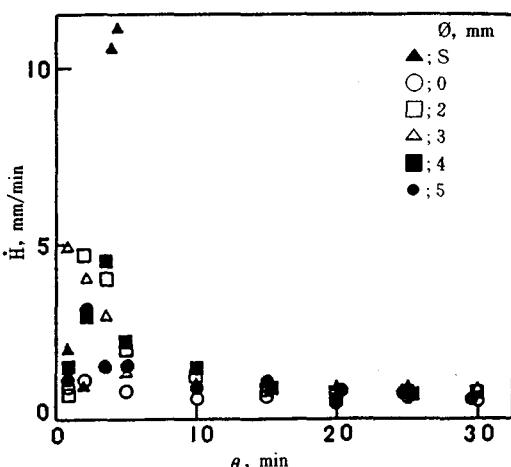


Fig. 8 Effect of ceramic ball diameter on height burning rate for methyl alcohol

치하고 있다. 또한 입경이 작을수록 연소속도가 큰 것은 액체의 연소는 확산연소⁶⁾로 입경이 작은 다공성물질의 표면에서 알콜의 기체 증발량이 많아 확산속도가 크기 때문으로 사료된다. Fig. 9는 ceramic ball의 입경에 따른 각 알콜의 평균연소 수위감소속도를 나타낸 것으로 모래에 함침시킨 경우가 가장 컸으며 입경이 커질수록 연소속도는 작아지는

것을 알 수 있다. 알콜에 따른 평균수위 감소속도는 메칠알콜>에칠알콜>프로필알콜 순서로 감소하였다.

3.3 연소온도

연소온도는 화재에 있어서 전파의 가능성을 나타내는 parameter로서 연소온도가 높으면 자연발화를 촉진시켜 화재의 위험성이 증가하게 된다^{3)~5)}.

Fig. 10은 메칠알콜을 ceramic ball의 입경을 변화시켜서 각각 함침하여 연소할 때 시간에 따른 온도분포를 나타낸 것이다. 여기서 모래에 함침시킨 경우의 온도가 가장 높았으며 ceramic ball의 입경이 클수록 연소온도는 높은 것을 알 수 있다. Fig. 11은 알콜의 종류에 따른 연소온도를 나타낸 것으로 연소온도는 메칠알콜>에칠알콜>프로필알콜의 순서로 높은 것을 알 수 있고 여기서도 모래에 함침시킨 경우가 ceramic ball에 함침시킨 경우보다 연소온도가 훨씬 높았다. 이것은 연소속도의 경향과 같이 연소속도가 크면 알콜의 기화량 즉 확산속도가 커지므로 연소온도가 높은 것으로 생각된다. 그리고 ceramic ball에 함침시킨 경우 연소온도는 입경이 2~3mm의 경우에는 비슷하였으나 입경이 5mm인 경우 그보다 40~50°C 정도 높았다. 연소온도는 연소시간이 20~30분 사이에서 재상승이 일어나고 입경이 작은 경우 그 시간은 길어졌다.

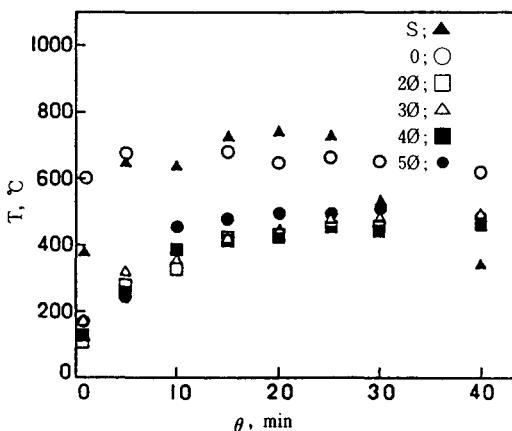


Fig. 10 Temperature distribution on variable ceramic ball diameter for methyl alcohol

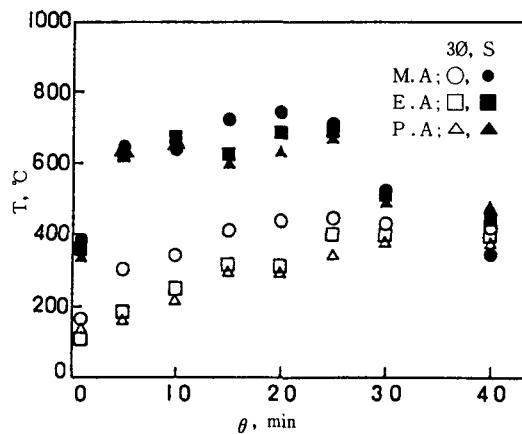


Fig. 11 Comparison of temperature distribution with methyl alcohol, ethyl alcohol, and propyl alcohol

4. 결 론

다공성 물질인 ceramic ball에 메칠알콜, 에칠알콜 및 프로필알콜을 함침시켜 연소특성을 실험한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1) 착화해서 소화까지의 시간은 다공성물질의 입경이 커질수록 길어진다. 알콜에 따른 연소시간의 순서는 프로필알콜>에틸알콜>메칠알콜이다.
- 2) Ceramic ball 함침시킨 알콜의 질량연소속도는 알콜에 관계없이 입경이 작을수록 커지고 알콜에 따른 순서는 메칠알콜>에칠알콜>프로필알콜이다.
- 3) Ceramic ball의 입경에 따른 온도분포는 입경이 커질수록 커지고 표면에서의 온도상승이 빨라진다.
- 4) 0.35mm 입경의 모래에 알콜을 함침시켜 연소할 때 연소특성(연속속도, 연소온도)이 다른 ceramic ball에 함침시켰을 때 보다 훨씬 크다.

본 연구는 1993년 교내 학술진흥 연구비에 의하여 이루어진 일부로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 内藤道夫, 火災・爆發の科學, 中央勞 動災害防 止協會, 1989.
 - 2) 安全工學協會, 安全工學編覽, コロナ社, 1983.
 - 3) 이윤용, 소방기술정보, 겨울, p.10, 1987.
 - 4) 北川 徹三, 化學安全工學, 日刊工業新聞社, 1971.
 - 5) 安全工學協會編, 火災, 海文堂, 1983.
 - 6) 平野 敏石, 燃燒學, 海文堂, 1986.
 - 7) 湯本 太郎, 液面における 燃燒速度と放射熱, 東 京理科大學 博士論文, 1977.
 - 8) V. I. Blinov, and Khudyakov, G. N., Dokl. Ak- ad. Nauk SSSR, 113(5), 1094, 1957.
 - 9) R. L. Alpert., Comb. Sci, and Technology, 15, p. 11, 1977.
 - 10) A. Tewarson., Comb, and Flame, 19, p. 363, 1972.
 - 11) 武田 久弘, 川口 隆, 秋田 一雄., 日本火災學 會, 31(2), 1981.
 - 12) H. Takeda, and K. Akita., 8th syposium(int- ernational) on Combustion, p. 519, 1981.
 - 13) 金鍾鎰, 室内火災の 性状に 關する 研究, 横浜 國立大學 博士論文, 1991.
 - 14) 竹内朝光, 平野敏石, 鶴田 俊, 日本安全工學, 第20回, 安全工學 シソポゾウム, p. 249, 1990.
 - 15) D. S. Burgess, and J. Grumer, Fire Research Abst, and Rev., 4, p. 236, 1962.
-