



가연성 액체의 인화점과 화재특성치와의 관계

†송영호 · 하동명*

충북대학교 안전공학과, *세명대학교 보건안전공학과
(2007년 3월 13일 접수, 2007년 5월 21일 채택)

The Relationship between Flash Points and Fire Properties of Flammable Liquids

†Young-Ho Song · Dong-Myeong Ha*

Dept. of Safety Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

*Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received 13 March 2007, Accepted 21 May 2007)

요 약

인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 평가하기 위해 사용되는 중요한 특성치 중의 하나이다. 가연성 액체의 상대적인 화재 위험성을 나타낼 수 있는 특성치로서는 열방출속도(HRR), 최대열방출속도(PHRR), 발화지연시간(TTI), 질량 감소율, CO 및 CO₂ 발생량 등이 있다. 본 연구에서는 가연성 액체의 가연성 액체의 인화점과 화재 특성치와의 관계에 대해서 검토하였다. 이를 위하여 질량 감소율과 TTI를 측정하여 화재 특성치를 계산하였다. 그 결과, 가연성 액체의 인화점과 TTI와 관련된 화재 특성치가 상관성이 매우 높은 것으로 나타났다. 이 결과로부터 가연성 액체 화재의 상대적인 위험성을 평가할 수 있는 파라미터로 사용할 수 있었다.

Abstract—Flash point is one of the major physical properties used to evaluate fire hazards of the combustible liquids. Properties showing relative fire hazards of the combustible liquids are heat release rate(HRR), peak heat release rate(PHRR), time to ignition(TTI), mass loss rate, and yield of CO/CO₂. The relationships between flash points and fire properties of the combustible liquids were examined in this study. For this study, mass loss rate and time to ignition were measured to calculate fire properties of the combustible liquids. The results showed that good correlations could be found between flash point and time to ignition, time to peak heat release rate, and the propensity to flashover. From a presented results, the parameters can be used to evaluate relative hazards of the combustible liquids on fire.

Key words : Flash point, Combustible liquid, Heat release rate, Time to ignition

I. 서 론

가연성 액체의 인화점(flash point)은 시험염(pilot flame)이 액체표면에 접촉하였을 때 화염이 발생하는 액체의 최저온도를 말한다[1,2]. 이 인화점은 산업현장에서 사용되고 있는 가연성 액체의 위험성 평가를 위해 가장 많이 사용되는 화재 특성치로, NFPA, OSHA, DOT 등에서는 물질 위험성의 등급 체계를 이 인화점을 기초로 하고 있다. 인화점에는 하부인화점과 상부인화점으로 구분하고 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[5-7].

인화점은 밀폐식 인화점 시험기(closed-cup flash point tester)와 개방식 인화점 시험기(open-cup flash point tester)로 측정하여 결정한다. 일반적으로 밀폐식 인화점이 개방식 인화점보다 다소 낮고, 신뢰할 수 있기 때문에 물질의 위험성을 구분하고자 할 때에는 밀폐식 인화점 시험기를 이용한다.

또한 인화점을 측정하는 장비에는 Tag, Pensky-Martens, Seta, Cleveland 등 여러 시험기가 개발되었

*주저자:sshae5@cbnu.ac.kr

으며, 이에 대한 관련 규격을 ASTM에서 지정하고 있다[6,7].

가연성 액체의 중요한 연소 특성치 중의 하나인 HRR(heat release rate)은 물질이 연소할 때 방출되는 단위시간 당의 에너지[kW]로서 정의되며, 일반적으로 산소 소비 이론(oxygen consumption theory)에 의하여 화재시 방출되는 열을 측정함으로써 결정된다[8]. 이 HRR은 물질의 화재 위험성 및 화재의 크기를 결정짓는 정량적인 변수로서 사용되며, 소화설비의 성능기준 설계(performance based design)를 위한 설계 및 평가시스템의 중요한 변수로서 사용된다[9].

이 외에 가연성 액체의 화재시 상대적 위험성을 나타낼 수 있는 대표적 연소 특성치로서는 TTI(time to ignition), 질량 감소율(mass loss rate), PHRR(peak heat release rate), CO 및 CO₂ 발생량 등이 있다.

본 연구에서는 가연성 액체의 인화점과 화재 특성치와의 관계를 살펴 보았는데 가연성 액체의 인화점이 화재 특성치와는 이론적으로 직접적인 관련성은 없지만 가연성 액체의 상대적인 화재 위험성을 나타내는 파라미터로서 사용될 수 있는지의 여부를 검토하는 것은 중요하다 할 수 있다. 본 연구에서 사용한 화재 특성치는 HRR, TTI, PHRR, TPHRR(time to PHRR), TTI/PHRR이다.

II. 열 방출률의 계산

열 방출률(HRR)은 물질이 연소할 때 방출되는 단위 시간당의 열의 양[kW]으로서 정의된다. 이것은 또 에너지 방출률(energy release rate)라는 용어로도 사용된다.

일반적으로 열 방출율은 재료에 열을 방사시키는데 사용하는 cone형의 히터를 이용하는 콘칼로리미터(cone calorimeter)를 이용하여 측정한다(ASTM E1354, NFPA 264, ISO 5660). 콘 칼로리미터는 1회의 실험으로 여러 가지 측정 자료를 얻을 수 있다는 장점 때문에 많이 사용하고 있다.

이 외에 물질을 자유연소(free burning)시켜, 연소시의 연소속도(burning rate) 또는 질량 감소율(mass loss rate)을 측정하여 열 방출율을 계산하는 방법이 있고, 산소 소비 이론을 이용하여 계산하는 방법이 있다. 이 방법들은 밀폐계 화재(enclosure fire)의 요인, 즉 고온의 열기류를 배기시스템을 이용하여 외부로 배출하여야 하고, 연소시 공기의 공급이 원활해야 한다[10,11].

2.1. 산소 소비이론을 이용하는 방법

이 방법의 기본적인 원리는 대부분의 가연성 물질의

경우 연소시 방출되는 에너지는 소비된 산소의 단위질량 당의 에너지로서 그 값은 13,100 kJ/kg으로 일정하다는 것이다. 이 값은 대부분의 탄화수소물질의 경우 약 5% 오차 범위 내에서 일정하다고 문헌에서는 알려져 있다. 따라서 배기 후드에서 연소시 소비된 산소의 단위시간 당의 질량유량을 측정하게 되면 쉽게 열 방출율을 계산할 수 있다[10].

2.2. 질량 감소율을 이용하는 방법

이 방법은 주로 가연성 액체의 열 방출율을 직접 측정·계산하는데 이용되고 있다. 연소시 가연성 액체의 단면적, 즉 팬(pan)의 단면적을 알고 있고, 연소시 감소되는 가연성 액체의 질량을 측정할 수 있는 load cell 또는 저울을 사용한다면 식 (1)로서 열 방출율, \dot{Q} (kW)을 계산할 수 있다.

$$\dot{Q} = \dot{m}\Delta H_c A \quad (1)$$

여기서 \dot{m} 는 질량 감소율(kg/m²s)이고, ΔH_c 는 연소열(MJ/kg), A 는 팬의 단면적(m²)이다.

본 연구에서는 가연성 액체의 화재특성치인 열 방출율을 결정하기 위하여 질량 감소율을 측정하여 계산하는 방법을 이용하였고, 문헌에서 얻은 연소열 및 인화점 자료를 이용하여 가연성 액체의 상대적인 화재 위험성을 평가하였다.

III. 실험

3.1. 실험재료

본 연구에서는 5종류의 알콜과 4종류의 탄화수소 물질의 인화점 및 화재 특성치를 측정하였다. 본 연구에서 사용한 시료의 종류 및 순도 등을 Table 1에 나타내

Table 1. Chemicals.

Reagents		Assay [%]
Alcohols	Methanol	99.8
	Ethanol	99.8
	n-Propanol	99.5
	Ethylene glycol	99.0
	n-Butanol	99.0
Hydrocarbons	Decane	95.0
	n-Dodecane	98.0
	p-Xylene	98.5
	Kerosene	95.0

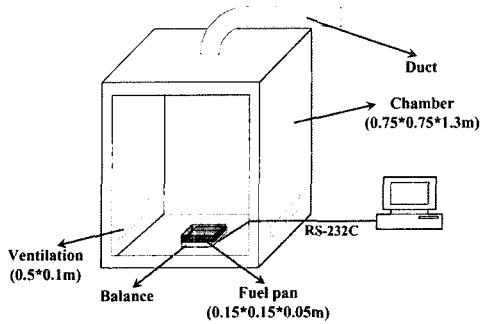


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

었고, 시료는 모두 별도의 정련과정 및 농도변화 없이 그대로 사용하였다.

3.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 화재 특성치를 결정하기 위한 연소실험은 스테인레스강 재질의 환기가 원활한 연소실(0.75 m × 0.75 m × 1.3 m)에서 수행되었으며, 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 연소실의 전면은 소화현상을 관찰할 수 있도록 강화유리로 제작되었으며, 밀폐 화재에 영향을 최소화하기 위하여 배기후드를 설치하였고, 좌우 하부에 개구부(0.5 m × 0.1 m)를 설치하여 상온의 공기가 쉽게 유입될 수 있도록 하였다.

시료의 HRR 등의 화재 특성치를 계산하기 위하여 질량 감소율(mass loss rate) 및 TTI를 측정하였는데, 연료 팬(0.15 m × 0.15 m × 0.05 m)은 연소실 바닥의 중앙에 위치하였고, 연료 팬 하부에 전자저울을 두어 연소시 감소되는 연료의 질량을 RS-232C 케이블을 이용하여 컴퓨터에 5초 마다 저장하였다. 시료의 양은 100 ml 이었고, 자유연소를 시켜 질량 감소율을 측정한 후 식 (1)을 이용하여 HRR을 계산하였다.

IV. 결과 및 고찰

4.1. 인화점과 HRR

가연성 액체의 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 값을 나타내었다. 문헌에서 얻은 자료들은 정확성을 기하기 위하여 다수의 문헌에서 제시한 값들을 채택하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 인화점이 증가할수록 HRR도 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 상대적으로 높은 50°C 이상의 인화점을 갖는 물질의 경우 HRR이 감소하는 결과도

Table 2. Closed-cup flash point and heat of combustion [9,11-15].

Compounds	Flash point [°C]	ΔH _c [MJ/kg]
Methanol	11	19.93
Ethanol	13	26.82
n-Propanol	15	30.68
n-Butanol	29	33.14
p-Xylene	27	40.81
Decane	46	44.24
Kerosene	49	44.00
n-Dodecane	74	44.11
Ethylene glycol	114	17.05

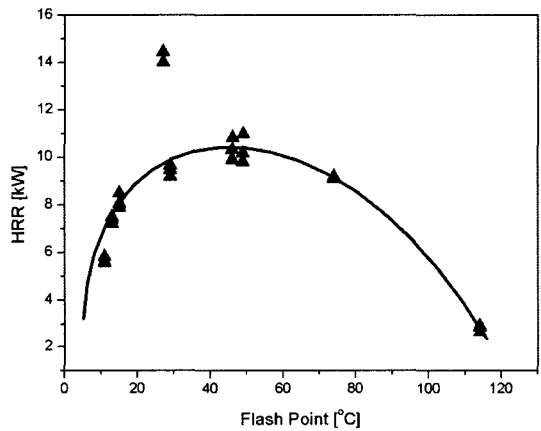


Fig. 2. The relationships between closed-cup flash points and heat release rates.

나타내어 다소 불명확한 상관관계를 나타내었다. 이는 인화점의 경우 가연성 액체의 휘발도, 즉 질량 감소율은 밀접한 관계가 있으나 연소열과는 관계가 없기 때문에 이와 같은 결과를 나타낸 것으로 사료된다.

4.2. 인화점과 TTI

가연성 액체의 밀폐식 인화점과 가연성 액체의 발화성(ignitability)을 나타내는 지표인 TTI와의 관계를 살펴보았다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 가연성 액체의 인화점이 증가할수록 TTI는 지수함수적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 상대적으로 높은 50°C 이상의 인화점을 갖는 물질의 경우 외부 열원에 물질이 노출되었을 때 발화성이 현저히 저하되는 결과를 나타내었다. 이 결과로서 인화점은 가연성 액체의 상대적인 발화성을 비교하는데 사용될 수 있다고 사료된다.

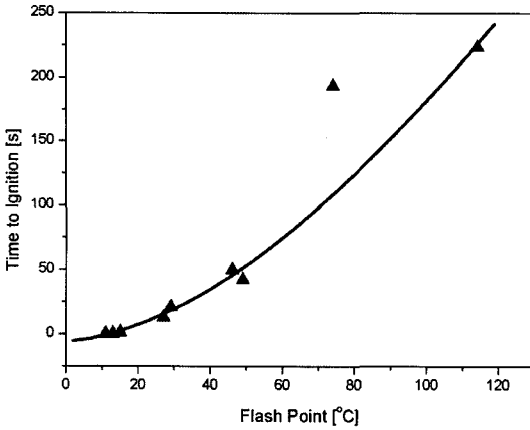


Fig. 3. The relationships between closed-cup flash points and time to ignitions.

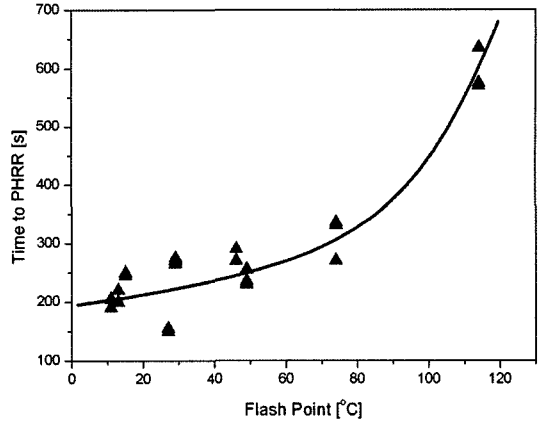


Fig. 5. The relationships between closed-cup flash points and time to peak heat release rates.

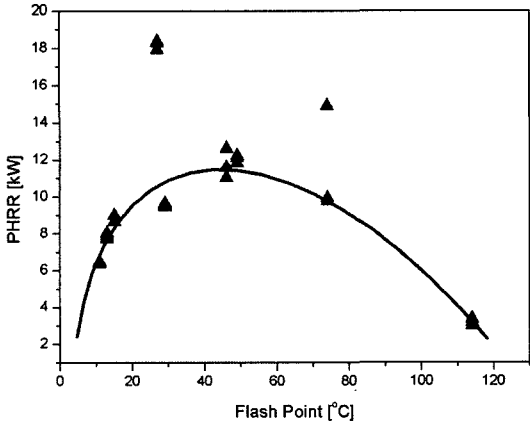


Fig. 4. The relationships between closed-cup flash points and peak heat release rates.

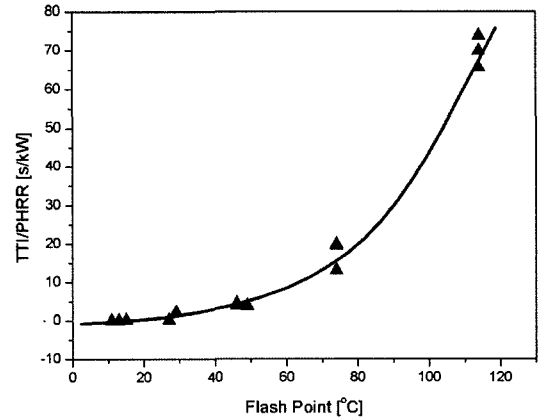


Fig. 6. The relationships between closed-cup flash points and TTI/PHRR ratios.

4.3. 인화점과 PHRR

PHRR은 가연성 액체의 풀화재(pool fire)의 상대적인 크기를 나타내는 중요한 인자로서 사용되는데[15], Fig. 4에 인화점과 PHRR과의 관계를 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 인화점이 증가할수록 PHRR도 대체로 증가다가 감소하는 경향을 나타내어 그 경향은 다소 불명확한 것으로 나타났다. 이는 HRR과 마찬가지로 PHRR의 경우 연소열과 최대질량연소속도(maximum mass burning rate)와의 곱으로서 계산되고, 인화점은 질량연소속도(mass burning rate)와 관련이 있다. 따라서 이러한 결과를 나타낸 이유는 인화점과 연소열과는 서로 관련성이 없기 때문인 것으로 사료된다.

또한 Fig. 5에 인화점과 PHRR의 관계를 나타내었는데, PHRR의 경우 가연성 액체의 최대 크기의 화재에 도달하는 시간을 의미하기 때문에 가연성 액체의 화

재 위험성을 나타내는 지표로서 사용된다. 따라서 TPHRR이 높으면 낮은 화재 성장속도(fire growth rate)를 나타낸다. 그 결과를 살펴보면 가연성 액체의 인화점이 증가할수록 TPHRR는 다소의 편차는 발생하였지만 지수함수적으로 증가하는 경향을 나타내었다.

4.4. 인화점과 Flashover

TTI와 PHRR과의 비(TTI/PHRR)는 flashover의 경향을 나타내는 지표로서 사용된다. 즉, 이 비가 높을수록 flashover에 도달하기가 어렵다는 것을 의미한다[16]. 인화점과 TTI/PHRR과의 관계를 Fig. 6에 나타내었는데, 그 결과를 살펴보면 인화점이 증가할수록 지수함수적으로 증가하는 뚜렷한 경향을 나타내었다. 좀 더 정확한 경향을 살펴보기 위해서는 인화점이 상대적으로 높은 물질에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

V. 결 론

본 연구에서는 가연성 액체의 밀폐식 인화점과 화재 특성치와의 관계를 살펴보았다. 이 연구를 위하여 질량 감소율 및 TTI를 측정하여 HRR, PHRR 등을 계산하였고, 문헌에서 얻은 밀폐식 인화점과의 관계를 결과로서 제시하였다. 그 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 가연성 액체의 인화점과 TTI, TPHRR, TTI/PHRR과의 관계는 좋은 상관관계를 나타내었다.
2. HRR 및 PHRR의 경우 인화점과 불명확한 상관관계를 나타내었다.
3. 인화점이 상대적으로 낮은 50°C 미만의 가연성 액체의 경우 발화성, 화재 성장 속도, flashover의 경향이 높은 것으로 나타났다.

참고문헌

- [1] Song, Y.H., 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] Jones, J.C., "A Means of Calculating the Fire Points of Organic Compounds", *J. of Fire Sciences*, **19**, 62-68, (2003)
- [3] Ha, D.M., 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] Lance, R.C., A.J. Barnard, and J.E. Hooymanm, "Measurement of Flash Points : Apparatus, Methodology, Applications", *J. of Hazardous Materials*, **3**, 107-119, (1979)
- [5] Kong, D.H., 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*, **102**, 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] Kim, S.C. 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] Babrauskas, V., *Ignition Handbook*, FSP & SFPE, (2003)
- [10] Karlsson, B. and J.G. Quintiere, *Enclosure Fire Dynamics*, CRC Press, (2000).
- [11] NFPA, *Fire Protection Handbook*, 18th ed., (1997)
- [12] Perry, R.H. and D.W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill, (1997)
- [13] J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th ed., McGraw-Hill, (1999)
- [14] SFPE & NFPA, *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 2nd ed., (1995)
- [15] 하동명, "연소열을 이용한 가연성 혼합물의 폭발한계 예측", *한국가스학회지*, **10**(1), 19-25, (2006)
- [16] Hshieh, T.T. and F.Y. Hshieh, "Closed-cup Flash points and Flammability Properties of Selected Chemical Compounds", *J. of Fire Sciences*, **23**, 157-171, (2005)