工學碩士學位論文

메틸 알코올의 연소속도에 관한 연구

2002年 8月

釜 慶 大 學 校 大 學 院

安 全 工 學 科

李 泰 九

工學碩士學位論文

메틸 알코올의 연소속도에 관한 연구

2002年 8月

釜 慶 大 學 校 大 學 院

安 全 工 學 科

李 泰 九

李泰九의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002年 8月

主 審 工學博士 朴 外 哲 (인)

委 員 工學博士 睦 演 洙 (인)

委 員 工學博士 崔 載 旭 (인)

목 차

1. 서 론

현대산업사회에서는 석유에너지의 사용이 날로 증대하고 있으며 다른 에너지원보다 열효율이 높고 취급이 간편하여 주 에너지원으로 사용되고 있을 뿐만 아니라, 석유화학공업의 발달과 함께 공업원료의 면에서도 많은 기여를 하고 있다. 그러나 석유에너지의 고갈과 화석연료에 의한 대기오염, 산성비, 지구온난화 등의 문제가 심각해짐에 따라 자동차용 대체 연료의 필요성이 크게 대두되고 있다. 대체 연료의 하나인 메틸알코올은 친수성과 친유성을 모두 가지고 있으므로 물 또는 석유류와 쉽게 혼합할 수 있어서 내연기관용 연료에 적합할 뿐만 아니라 경질유로부터 중질유까지 모든 용도에 대체 사용이 가능하다.[1 3)] 특히 메틸알코올은 포름알데히드, DMT (디메틸케톤), 용제, 메틸아민, 할로겐화 메틸 등을 생성하는 합성용 원료로써 뿐만 아니라 에너지 담체로서 동력 연료에 있어서 "메틸연료"로써 직접적으로 사용할 수 있다. 또한, 자동차의 기화 원료나 가솔린의 첨가성분으로 사용될 수 있는 장점이 있고 15v/v%까지는 메틸 알코올을 혼합제로 첨가할 수 있다. 국내에서는 1984년부터 알코올을 사용할 수 있는 자동차를 개발하게 되었고, 배출가스는 가솔린을 사용한 자동차에 비화여 CO 85%, HC 70%, NOx 40%의 저감의 효과를 얻을 수 있으나 내식성과 신뢰성이 떨어지고 차량가격이 5 10% 높은 것이 단점으로 지적되고 있다. 이런 단점이 개선된다면 메틸 알코올은 산업현장에서 뿐만 아니라 내연기관용 연료로도 널리 사용될 것이다.

메틸알코올을 포함한 유기용제는 일반적으로 휘발성이 높고, 인화가 용이하며

수용액 상태에서도 인화 ·폭발의 위험이 있어 제조, 저장, 취급 및 사용 중의 부주의로 인하여 대기 중에 누출되면 화재와 폭발 사고를 자주 발생시키고 있다.[4] 최근에 발생한 국내의 사고 사례를 살펴보면, 1997년 4월 ○○(주)에서는 벙커 C유 저장탱크 상부에서 용단 작업 중 탱크 내부에 체류해 있던 인화성 증기에 의해 화재·폭발이 발생하였다. 그리고 1999년 2월 △△(주)에서는 크실렌 저장탱크의 배관 변경 작업을 위해 용접 작업 중 가연성 가스의 치환 조치 미흡 및 안전 작업 허가 미 준수로 인한 배관 내부의 크실렌 증기에 의해 화재·폭발 사고가 발생하였다. 또한, 1999년 5월 □□기업에서는 조선소에서 수리 바지선의 용접 작업 중 유기 용제가 체류한 상태에서 화기 작업을 수행하여 Ballast Tank 내부에 체류하고 있는 유기 용제의 증기에 용접불티가 인화되어 폭발이 발생하였다.[5] 이와 같은 가연성 액체의 화재 및 폭발 사고를 예방하기 위해서는 현장에서 취급하고 있는 위험성 물질에 관한 기본적인 물성치를 정확하게 파악하여 근본적인 예방대책을 강구하여야 하며, 특히 가연성 액체의 경우에는 위험성의 지표인 연소특성을 파악하는 것은 대단히 중요하다.

연소에 관한 연구는 국내외적으로 오래 전부터 밀폐계 또는 개방계에 대하여 이루어지고 있다. 연소속도 및 화염전파속도에 관한 연구 사례를 살펴보면 국내의 경우 김영수와 신창섭[6]은 화염전파속도에 대한 폭발관 구조의 영향과 세라믹 소염 소자의 소염 성능에 관한 연구를 수행하였으며, 국외의 경우 Zhamashchikov[7]가 혼합기체의 연소 특성에 관하여 연구를 수행하였으며, 일본 자치성소방청 소방연구소 위험물 위원회에서의 인화점이 높은 위험물의 규제 결정을 위한 연구[8]와, 新井信 등[9]이 관내에서의 화염전파거동과 화염방지기의 소염성능에 관한 연

구 등이 있다. 그러나 이러한 연구는 가연성 가스를 대상으로 한 것이며 액상 물질의 농도 변화에 따른 연소속도에 관한 연구는 거의 없는 상태이다.

따라서 본 연구에서는 메틸알코올의 농도와 온도 및 시료량에 따른 연소속도, 화염도달시간, 화염 온도 및 화염전파속도를 측정하고 그 상관 관계를 규명하여, 메틸알코올을 취급하는 작업장에서 발생할 우려가 있는 화재·폭발 예방대책의 수립을 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 화염전파속도와 연소속도

연소란 다량의 열을 동반하는 발열화학반응으로서, 반응에 의하여 발생하는 열에너지와 활성화학물질에 의해 자발적으로 반응이 계속되는 현상으로 정의할 수 있다. 연소의 특성을 평가하기 위한 주요 특성치로서는 연소속도(combustion velocity), 화염전파속도(flame propagation velocity), 화염도달시간(flame arrival time), 화염온도(flame temperature)등이 있다.[10 13] 이 중에는 분자의 분해 반응이나 분자 내 반응에 의해 열에너지가 발생되는 발열분해반응, 수소-브롬간의 산화·환원 반응 등 특수한 연소반응도 포함된다. 그러나 공업적으로는 공기나 산소에 의해서 높은 온도가 발생되는 발열성 산화 반응으로서, 그 반응이 계속되는 것을 연소로 정의한다.[14 15] 액체연료의 연소는 초 중질유를 제외하고는 액체 상태 그대로 급속히 산화반응을 일으키는 연료는 없으나 액면에서 증발한 연료의 증기가 산소와 화합하여 확산연소를 하든지, 증발기에서 발생한 연료 증기가 공기와 혼합해서 예혼합연소를 하게 된다. 따라서 액체 연료의 연소는 기체연료의 연소와 본질적인 차이는 없다. 그러나 액체연료의 경우는 증발과정과 연소과정이 결합되어 있는 경우가 많아서 그 현상이 더 복잡해지게 된다.

연소에 의해서 발생되는 화염은 열전도, 분자확산 및 화학반응을 원동력으로 하여 자력으로 전파하는 성질을 가지고 있을 뿐만 아니라 복잡한 형상을 가지고 있으며, 스스로 유기된 흐름에 따라 화염 각부의 법선 방향으로 전파해 가는 속도를 화염전파속도라고 한다. 즉, 화염전파속도는 가연성 혼합 가스 중에 한번 화염이 발생하면 이것을 중심으로 하여 주위로 화염이 확산되면서 이동하는 속

도를 말한다. 이때 화염 면의 전방에 존재하고 있는 미연소의 혼합 기체는 이미 연소에 의하여 생성된 연소가스의 열팽창 때문에 전방으로 밀어내어지므로 화염 전파속도는 이동하고 있는 미연소의 가연성 혼합가스의 이동속도를 포함한다. 또한 화염전파속도는 단위시간 단위면적당 연소하는 혼합물질의 양($m^3/m^2 \cdot s$ 또는 m/s)으로서 정의되며, 이동하고 있는 미연소의 가연성 혼합가스에 대한 화염 면의 상대적인 속도를 말한다.

반면에 연소속도는 단위면적의 화염 면이 단위시간에 소비하는 미 연소 혼합물의 체적이라고 정의할 수 있으며, 물질의 유동 및 화염 형상의 영향을 받는다. 층류 예혼합화염의 연소속도는 연료의 종류와 혼합물의 조성, 온도에 대응하여 고유한 값을 가지게 되고 액체의 조성, 온도, 압력 등이 정해지면 혼합 물질의 고유한 값으로서 화염 중에서 일어나는 화학반응의 속도는 온도, 압력의 상승과 함께 증가하며 가연성 혼합 물질의 조성이 화학양론 조성의 부근에 있을 때 최고치가 되고 이보다도 하한계, 상한계로 감에 따라 작아지게 된다.[16 18)]

유기용제에 대한 연소속도의 측정법으로는 정지법(또는 버너법)과 전파법의 두 종류가 있다. 정지법은 버너를 사용하고, 버너상에서 생성된 층류영역의 정지화염에서는 연소속도와 미연소 가스의 유속이 반대방향으로 균형을 갖는 것을 이용하여 측정하는 방법이다. 전파법은 관내를 이동하는 화염의 속도 및 밀폐용기 중에서의 압력 상승으로부터 간접적으로 연소속도를 구하는 것으로 온도, 압력, 관의 상태, 연소 가스의 팽창 등에 대한 외부 조건에 따라 큰 영향을 받는다.

일반적으로 전파법은 액면상의 화염전파속도의 측정에 이용되고 있으며, 그

외에 액체 및 고체의 연소속도로서 단위시간당 연료소비량을 측정하는데 사용하는 경우가 많다. 한편 탱크와 같은 국한된 액면에서 연소가 일어난 경우에는 액면의 강하속도를 연소속도로 정의하고 있다.[19 20)]

액면상에서 일어나는 연소확대의 경우, 가연성 액체의 액면상의 한 점에서 착화가 일어나면 화염은 액면을 따라서 일정한 속도로 번져간다. 이 현상을 화염의 연소확대(fire spread)라고 하며, 그 거동은 액체 온도가 인화점보다 높거나 낮은가에 따라서 변하게 된다. 즉, 액온이 인화점보다 높은 경우에는 액면상의 증기는 어떤 위치에서 가연범위에 들어있는 농도영역에 존재하게 된다. 그러나 증기상의 농도가 연료증기와 공기사이의 화학양론혼합비가 되는 액체의 온도를 넘으면 연소의 확대속도는 그 이상 증가하지 않고 일정한 값을 유지하게 된다. 그러므로 연소확대 속도는 최대치가 있으며 액체의 온도가 높아짐에 따라 계속 증가한다고 할 수 없다. 따라서 액면화재구조는 발생한 화염으로부터 열이 액면에 전달되어 액온이 상승함과 동시에 증기를 발생시키고 이것이 공기와 혼합하여 연소하는 반복과정이다.[21)]

3. 실험장치 및 방법

3-1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 전파법과 유사한 장치로서 Fig. 1과 같다. 주요 장치의 전체 구성은 수조, 연소관, 열전대, 항온조, 기록계, Camcorder 등으로 구성된다.

수조는 가로가 1200㎜, 세로가 200㎜, 높이가 50㎜의 아크릴판으로써 용기의 체적이 12ℓ이며, 용기의 벽면에는 난연성 재료를 부착하여 연소 확대로 인하여 발생하기 쉬운 boil-over 현상의 발생으로 수조의 화재 발생을 사전에 예방하였다. 그리고 연소시 각 지점에 대한 화염도달시간을 측정하기 위하여 식별이 용이하도록 야광도료를 열전대의 각 지점에 표시하였다.

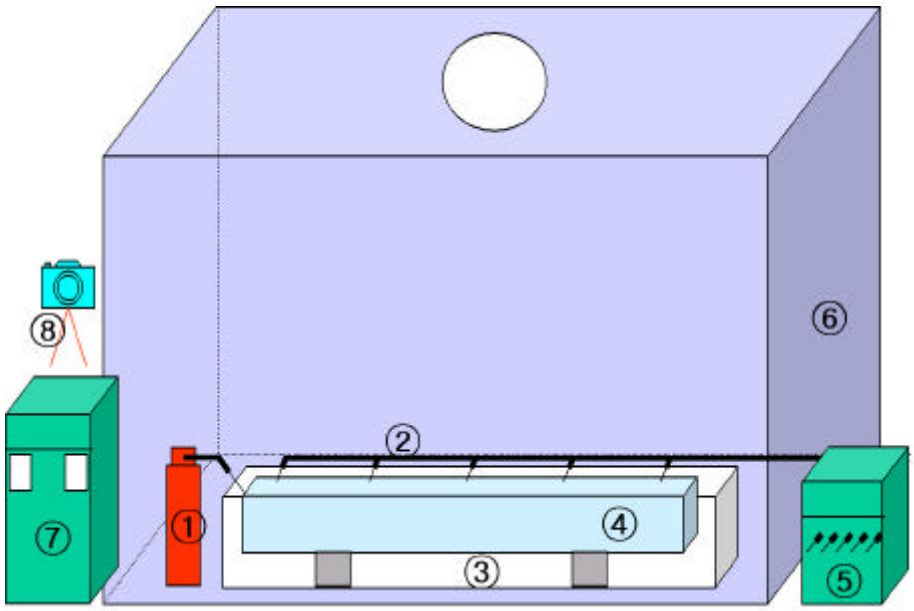
연소관은 Stainless steel 재질로써 규격에 따라 소용기(1000㎜×25㎜×25㎜), 중용기(1000㎜×50㎜×25㎜), 대용기(1000㎜×75㎜×25㎜)로 제작하였다. 실험에 사용된 용기는 수조의 가운데에 평행하게 설치하여 화염의 중심부 온도를 측정할 수 있도록 하였으며, 시료를 용기의 용량에 따라 각각 약 80% 정도로 균일하게 채워 화염의 표면온도를 측정할 수 있도록 하였다.

연소가 진행될 경우에 화염의 온도를 측정하기 위하여 사용된 열전대는 연소관의 한쪽에서부터 각각 4㎝, 27㎝, 50㎝, 73㎝ 및 96㎝지점에 모두 5개를 부착시켰으며, 연소시 각 지점의 화염온도를 자동으로 감지하기 위한 기록계는 일본 동경 공업(주)에서 제작한 INR-6000 SERIES Recorder를 사용하였다. 또한 기록계의 내부에는 각 열전대의 온도 변화율을 차트에 표시하기 위해 5개의 펜을

장착하였으며 기록계의 속도는 1200mm/min으로 일정하게 하였다.

항온조는 시험하고자 하는 시료의 온도를 정확하게 유지시키기 위하여 35cm ×25cm×35cm의 크기로서 온도를 -35℃에서 95℃까지 자유롭게 제어할 수 있는 ST-30의 것을 사용하였으며, 열유체로는 에틸렌글리콜과 물을 1:1의 혼합비로 제조한 용액을 넣어서 온도를 조절하는 냉매용으로 사용하였다.

연소현상과 연소속도를 측정하기 위하여 사용된 Camcorder는 일본 소니(주)에서 제작된 CCD-TR 650으로 최고 30프레임까지 측정이 가능하다. 또한 공기에 의한 유동의 영향을 최소화하기 위하여 좌·우, 뒷면은 합판으로 구성하였으며 앞쪽은 아크릴판으로 만들어 연소현상을 촬영 및 육안관찰이 용이하도록 하였다.



① Gas burner

② Thermocouple

③ Water vessel

④ Combustion vessel

⑤ Recorder

⑥ Barrier

⑦ Refrigerated bath circulator

⑧ Camcorder

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

3-2. 실험재료 및 실험방법

3-2-1. 실험재료

본 실험에 사용된 시료는 덕산약품공업(주)의 시약 1급을 사용하여 연소속도를 측정하고자 하는 몰 비율에 따라 시료를 조제하였으며, 메틸알코올의 물리·화학적 특성을 Table. 1에 나타내었다. 또한 실험에 사용된 메틸알코올의 농도와 온도에 대한 비점을 측정하여 Table. 2에 나타내었다.

Table 1. Physical & Chemical properties of Methyl Alcohol[18)]

분자식	C-H_3-O-H
분자량	32.04g
끓는점	65℃
인화점	11℃
자연발화	385℃
증기압	97.25mmHg
비중(물=1)	0.7914
물리적 상태	액체
색상	무색
증발율	4.6
물/오일 분산계수	없음
용매가용성	에테르, 벤젠, 아세톤, 클로로포름, 에틸알코올, 케톤류, 유기용제

Table 2. Experimental results of the samples with the change of methyl alcohol concentration and temperature

Concentration (%)	Temperature (℃)	Specific gravity	Boiling point (℃)
40	20	1.0297	75.70
	25	0.9642	
	30	0.9634	
45	20	0.9627	73.97
	25	0.9622	
	30	0.9602	
60	20	0.9435	70.17
	25	0.9426	
	30	0.9411	
75	20	0.9203	67.50
	25	0.9195	
	30	0.9186	
90	20	0.8917	64.93
	25	0.8914	
	30	0.8905	

3-2-2. 실험방법

연소속도는 온도와 습도 및 외부의 대기 상태에 따라서 많은 영향을 받게 되므로 실험을 행하기에 앞서 측정장소를 무풍 상태로 유지하고 온도 및 습도를 일정하게 유지시켰다. 그리고 실험을 행하기 위하여 연소관에 주입하는 메틸알코올은 순도가 99.5%인 것을 사용하였으며, 실험은 다음과 같은 순서로 진행하였다.

(1) 두개의 항온조를 사용하여 한 개의 항온조는 측정하고자 하는 온도로 설정하여 수조통의 온도를 일정하게 유지하였으며, 다른 한 개는 시료를 둥근 플라스크에 측정하고자 하는 양만큼 채워서 일정한 시간동안 항온시켰다.

(2) 시료 및 증류수의 온도가 설정온도에 도달하면 시료가 담긴 둥근 플라스크 내의 시료를 측정하고자 하는 연소관에 주입한다.

(3) 열전대를 연소관의 각 위치에 설치한다.

(4) 기록계를 작동시킨다.

(5) 연소관의 한쪽에서 가스 점화기를 사용하여 착화시킨다.

(6) 한쪽에서 착화가 시작됨과 동시에 Camcorder로 연소현상을 촬영 및 관찰한다.

(7) 촬영 후 연소속도를 컴퓨터로 해석하여 연소속도를 구하고, 기록계에서 화염의 온도를 분석한다.

(8) 시료의 농도 및 온도를 변화시켜 측정을 계속한다.

유기용제의 농도변화에 따른 연소속도의 실험은 시료의 농도를 각각 35%,

40%, 45%, 60%, 75% 및 90%로 변화시켜 실험을 행하였다. 또한 위험성 물질의 계절적 요인과 취급장소, 작업장소 및 열적요인에 대한 연소속도를 평가하기 위하여 온도의 변화를 20℃, 25℃ 및 30℃로 변화시켜 실험을 행하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 농도에 따른 연소속도

메틸알코올의 연소시 위험성을 파악하기 위하여 농도 및 온도를 변화시켜 연소속도 및 화염도달시간 등을 측정하였으며, Table 3과 Table 4 및 Table 5에는 시료 용기의 크기에 따른 연소속도와 화염도달시간을 나타내었다.

Fig. 2는 용기별 농도 변화에 따른 연소속도를 나타내었으며 시료의 용기가 작을수록 연소가 용이하고 연소속도는 상대적으로 빨라졌고, 온도가 20℃이고 농도가 90%에서의 연소속도가 소용기는 119.05cm/sec, 중용기는 100.00cm/sec 및 대용기가 68.49cm/sec로서 최고치를 나타내었으며, 45%이하에서는 모든 용기에서 연소가 일어나지 않았다. 또한 용기의 크기가 증가할수록 연소속도가 느리게 나타났다. 이것은 용기의 폭이 넓을수록 화염으로부터 표면류의 액체가 화염의 가속을 위한 증기의 발생이 상대적으로 어렵기 때문으로 생각된다. Fig. 3에서는 시료의 온도가 25℃일 때, 농도 변화에 따른 용기별 연소속도를 나타내었고, 90%에서 소용기, 중용기 및 대용기의 연소속도는 각각 185.19cm/sec, 175.44cm/sec, 166.67cm/sec의 최고치를 나타내었으며, 40%이하에서는 모든 용기에서 연소가 일어나지 않았다. Fig. 4는 시료의 온도가 30℃일 때, 농도 변화에 따른 용기별 연소속도를 나타내었다. 시료의 농도가 90%에서 용기 각각의 연소속도는 200.00cm/sec, 185.19cm/sec, 169.49cm/sec의 최고치를 나타내었으며, 소용기와 중용기는 40%에서 연소가 진행되었으나 대용기에서는 동일한 농도에서 연소가 일어나지 않았다. 또한 시료의 온도가 20℃에서 30℃로 증가할수록

연소속도는 빠르게 나타났다. 이것은 온도가 높을수록 증기의 발생이 용이하고 열의 이동속도가 용이하기 때문인 것으로 생각된다.

Table 3. Combustion velocity of the used samples with the change of concentration and temperature(Small vessel)

Concentration (%)	T (℃)	Distance(cm)					F.A.T (s)	C.V (cm/s)
		4cm	27cm	50cm	73cm	96cm		
40	25	×						
	30	0.57	4.57	7.47	10.30	12.50	11.73	8.38
45	20	×						
	25	0.47	3.90	7.03	10.83	14.23	13.76	7.27
	30	0.20	1.57	3.33	4.43	6.03	5.83	17.15
60	20	0.27	1.37	3.37	5.17	6.94	6.67	14.99
	25	0.07	0.53	0.97	1.37	1.83	1.76	56.82
	30	0.07	0.37	0.67	0.93	1.23	0.86	116.27
75	20	0.10	0.80	1.53	2.17	2.83	2.73	36.63
	25	0.07	0.20	0.40	0.60	0.80	0.73	136.99
	30	0.03	0.17	0.30	0.43	0.57	0.54	185.19
90	20	0.03	0.23	0.47	0.67	0.87	0.84	119.05
	25	0.03	0.17	0.30	0.43	0.57	0.54	185.19
	30	0.03	0.17	0.30	0.40	0.53	0.50	200.00

* F. A. T : Flame arrival time

* C. V : Combustion velocity

* × : Non - Combustion

Table 4. Combustion velocity of the used samples with the change of concentration and temperature(Medium vessel)

Concentration (%)	T (℃)	Distance(cm)					F.A.T (s)	C.V (cm/s)
		4cm	27cm	50cm	73cm	96cm		
40	25	×						
	30	0.47	8.00	13.97	20.77	25.70	25.23	3.96
45	20	×						
	25	0.27	4.44	7.37	10.60	17.77	17.50	5.71
	30	0.17	2.17	4.10	5.93	7.97	7.80	12.82
60	20	0.23	2.03	3.87	5.60	7.20	6.97	14.35
	25	0.10	0.70	1.00	1.63	2.27	2.17	45.91
	30	0.07	0.43	0.83	1.20	1.53	1.46	68.49
75	20	0.23	0.90	1.67	2.43	3.23	3.00	33.33
	25	0.03	0.27	0.50	0.70	0.97	0.94	106.38
	30	0.03	0.17	0.43	0.53	0.66	0.63	158.73
90	20	0.03	0.27	0.53	0.83	1.03	1.00	100.00
	25	0.03	0.17	0.30	0.47	0.60	0.57	175.44
	30	0.03	0.17	0.30	0.43	0.57	0.54	185.19

* F. A. T : Flame arrival time

* C. V : Combustion velocity

* × : Non - Combustion

Table 5. Combustion velocity of the used samples with the change of concentration and temperature(Large vessel)

Concentration (%)	T (℃)	Distance(cm)					F.A.T (s)	C.V (cm/s)
		4cm	27cm	50cm	73cm	96cm		
40	25	×						
	30	×						
45	20	×						
	25	0.47	6.17	11.33	16.13	21.77	21.30	4.70
	30	0.23	2.08	5.41	6.77	10.00	9.77	10.24
60	20	0.17	2.10	4.10	5.97	7.97	7.80	12.82
	25	0.13	1.07	1.87	2.43	3.00	2.87	34.84
	30	0.13	0.77	1.33	1.90	2.23	2.10	47.62
75	20	0.03	0.77	1.93	2.93	3.53	3.50	28.57
	25	0.03	0.37	0.93	1.33	1.47	1.44	69.44
	30	0.03	0.23	0.47	0.67	0.80	0.77	129.87
90	20	0.03	0.37	0.70	1.00	1.49	1.46	68.49
	25	0.03	0.20	0.33	0.50	0.63	0.60	166.67
	30	0.03	0.03	0.27	0.43	0.62	0.59	169.49

* F. A. T : Flame arrival time

* C. V : Combustion velocity

* ×: Non - Combustion

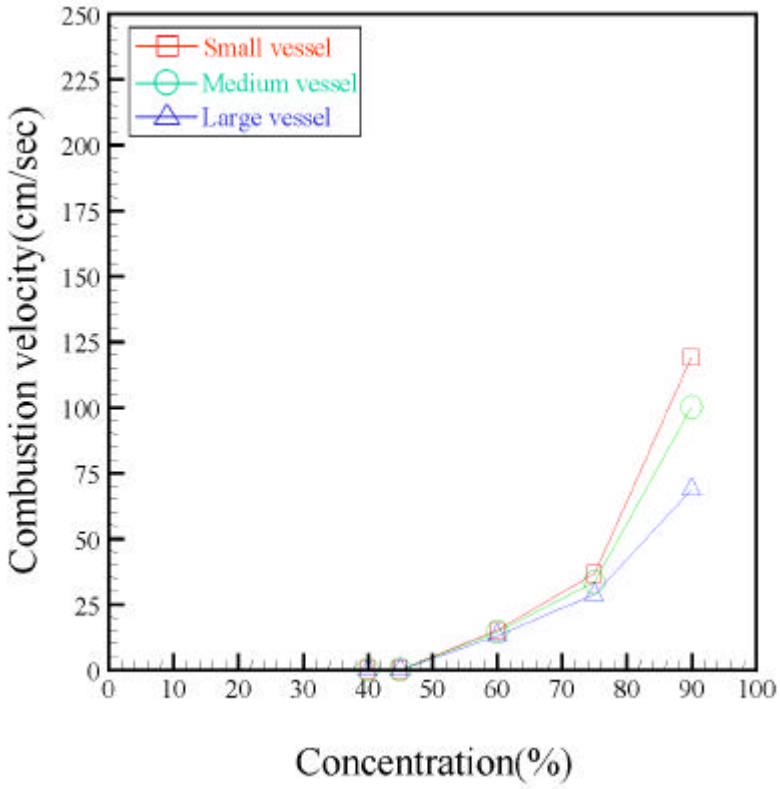


Fig. 2 Combustion velocity of methyl alcohol by changing concentration.(at 20℃)

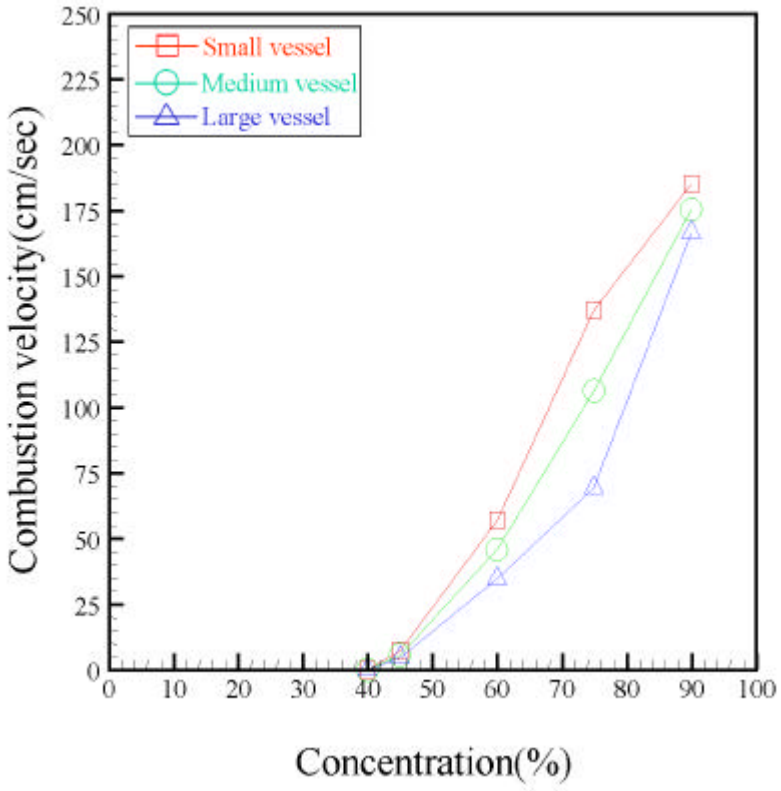


Fig. 3 Combustion velocity of methyl alcohol by changing concentration. (at 25℃)

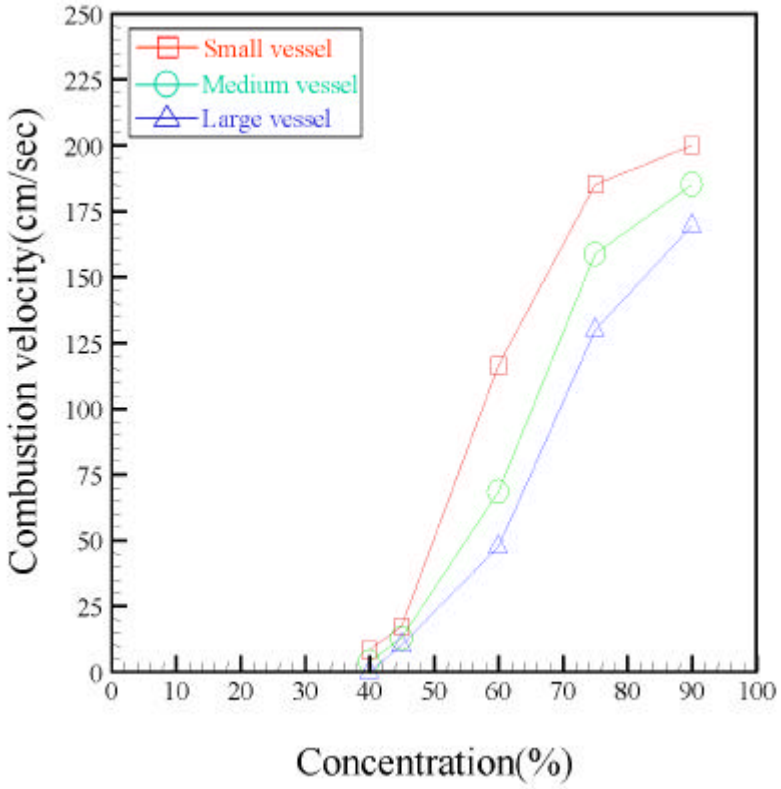


Fig. 4 Combustion velocity of methyl alcohol by changing concentration. (at 30℃)

4-2. 농도에 따른 화염도달시간

혼합기체의 유동이 없는 기류층에 불꽃을 주면 불꽃에 의하여 혼합기 층은 연소반응을 일으키게 되고 그 반응은 불꽃 주변의 혼합기 층으로 화염면이 접촉되고 접촉된 불꽃은 서서히 진행되고 미연소의 혼합기체는 가스로 남게 된다. 따라서 미연소 혼합기체의 양이 많을수록 화염의 도달시간이 길어진다.

Fig. 5는 시료의 온도가 20℃에서의 농도변화에 따른 화염도달시간의 관계를 나타낸 것으로써 용기의 크기가 클수록 화염의 도달시간이 길어짐을 알 수 있으며, 시료의 농도가 40%와 45%에서는 연소가 일어나지 않았으나, 60%에서 최초로 화염이 발생하여 90%에서 용기의 크기가 커짐에 따라 점화 후 용기의 끝부분까지 화염의 도달시간이 각각 0.84sec, 1.00sec, 1.46sec로 길어졌다. 이것은 용기의 크기가 클수록 연소 속도가 느리다는 것을 의미한다.

Fig. 6에서는 시료의 온도가 25℃일 때 농도 변화에 따른 용기별 화염도달시간을 나타내었으며 45%에서 최초로 화염이 발생하였으며, 90%에서 각각 0.54sec, 0.57sec, 0.60sec로서 20℃의 경우와 동일한 경향을 나타내었다.

Fig. 7에서는 시료의 온도가 30℃일 때 농도 변화에 따른 용기별 화염도달시간을 나타내었으며 90%에서 각각 0.50sec, 0.54sec, 0.59sec의 화염도달시간을 구하였으며, 시료의 온도가 20℃, 25℃에서는 시료의 농도가 40%에서 연소가 일어나지 않았지만 시료의 온도가 30℃에서는 소용기와 중용기에서 40%농도에서 화염이 발생하였으나, 대용기에서는 화염이 발생하지 않았다. 이는 시료의 온도가 20℃에서 30℃로 증가할수록 표면에서 가연성 증기의 발생이 용이함에 따라 연소가 계속 진행되는 것으로 생각된다.

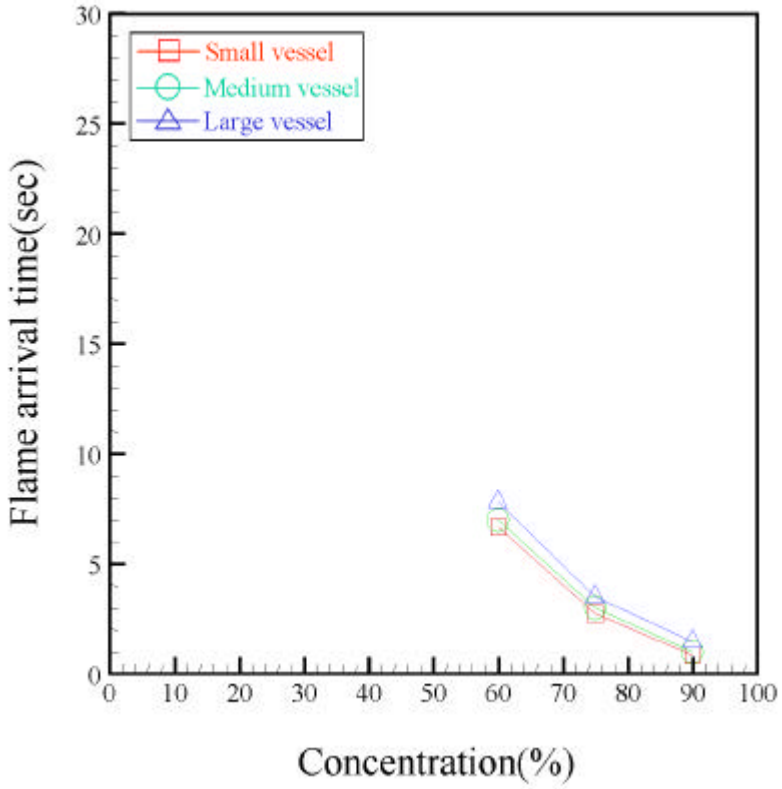


Fig. 5 Flame arrival time of methyl alcohol by changing concentration. (at 20℃)

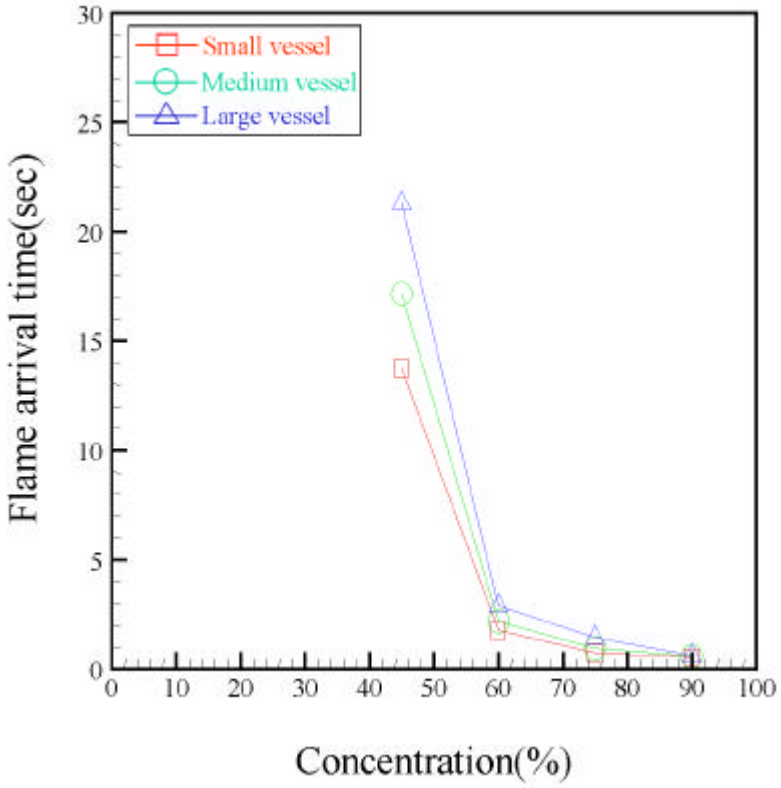


Fig. 6 Flame arrival time of methyl alcohol by changing concentration. (at 25℃)

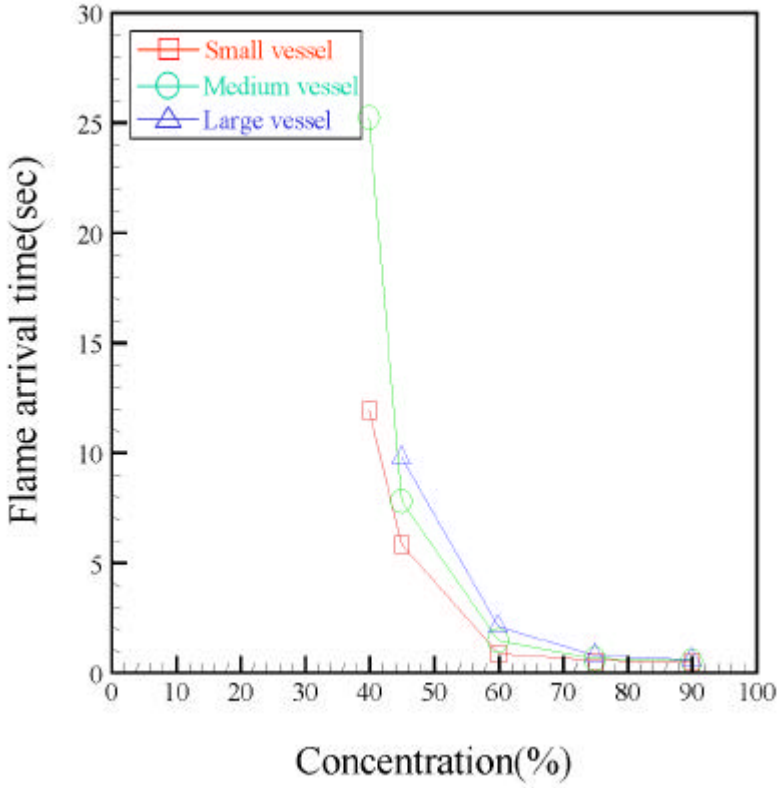


Fig. 7 Flame arrival time of methyl alcohol by changing concentration. (at 30℃)

4-3. 용기의 크기에 따른 화염도달시간

Fig. 8은 시료의 농도가 60%이고 용기의 폭이 2.5㎝일 경우에 있어서 5개의 지점에서의 화염도달시간을 나타낸 것으로서 온도가 낮을수록 화염도달시간이 길게 나타났다. 이는 온도가 낮을수록 가연성 증기의 발생량이 적기 때문이라고 생각된다. 또한 용기의 27㎝ 지점 이후에서 시료의 온도가 20℃에서는 25℃와 30℃에서 보다 훨씬 느리게 진행되었다. 이는 25℃와 30℃에서는 가연성 증기의 발생량이 연소가 용이한 농도의 조성으로 되어 있기 때문인 것으로 생각된다. 또한 최대거리인 96cm 지점에서 시료온도가 20℃, 25℃ 및 30℃일 경우의 화염도달시간은 각각 6.67sec, 1.76sec, 0.86sec로 급격하게 빨라졌다.

Fig. 9는 시료의 농도가 60%이고 용기의 폭이 5㎝일 경우에 있어서의 결과로서 Fig. 8과 동일한 경향을 나타내고 있으며, 최대거리인 96cm 지점에서 시료온도가 20℃, 25℃ 및 30℃일 경우의 화염도달시간은 각각 6.97sec, 2.17sec, 1.46sec로 측정되었다.

Fig. 10은 시료의 농도가 60%이고 용기의 폭이 7㎝일 경우의 결과로서, 최대거리인 96cm 지점에서 시료온도 20℃, 25℃ 및 30℃일 경우의 화염도달시간은 각각 7.80sec, 2.87sec, 2.10sec로 측정되었다.

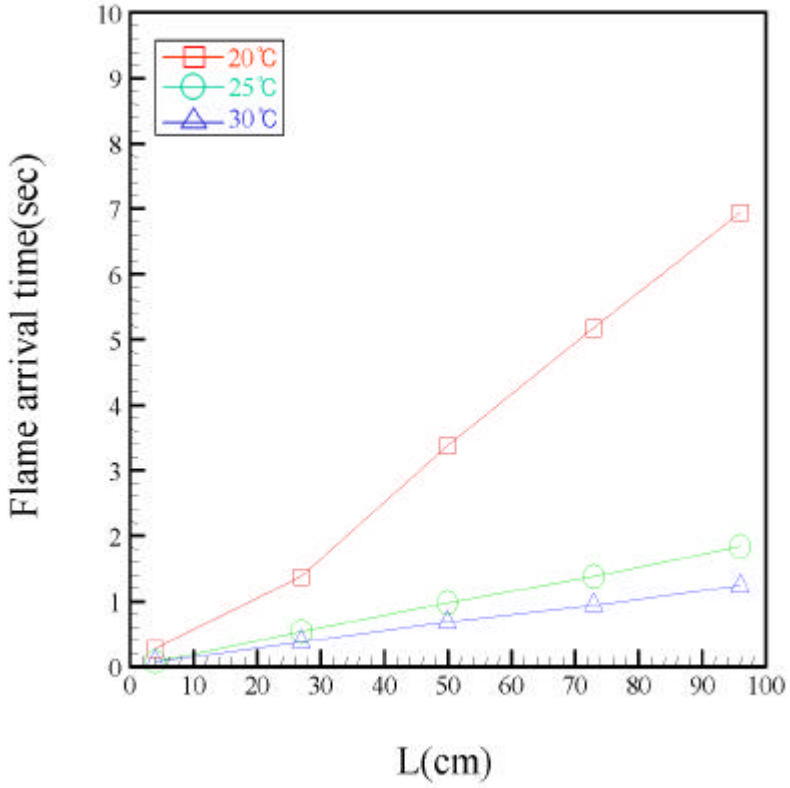


Fig. 8 Flame arrival time of methyl alcohol by flame propagation distance. (60%, small vessel)

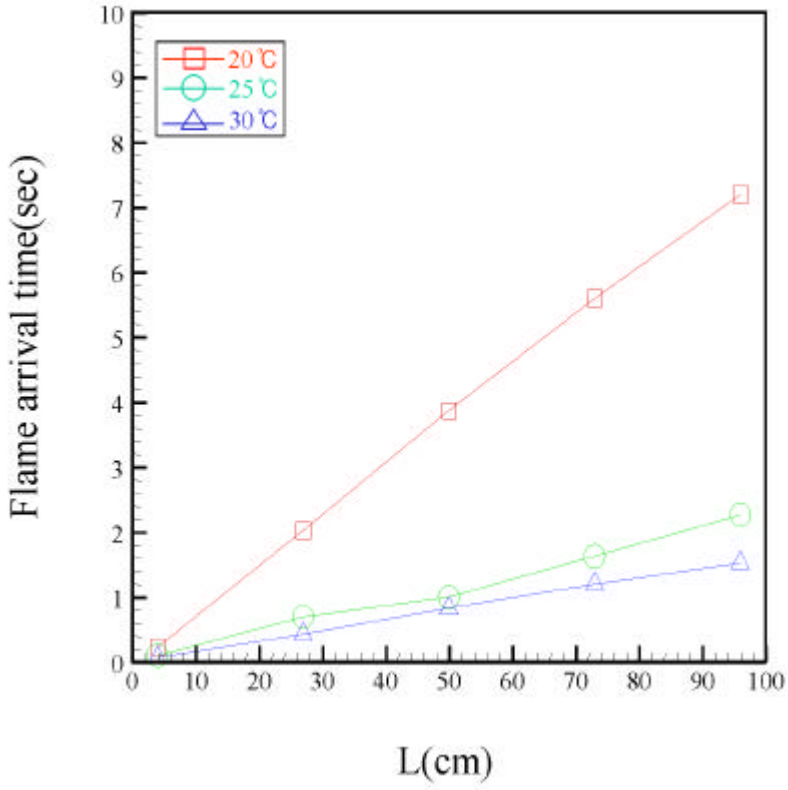


Fig. 9 Flame arrival time of methyl alcohol by flame propagation distance. (60%, medium vessel)

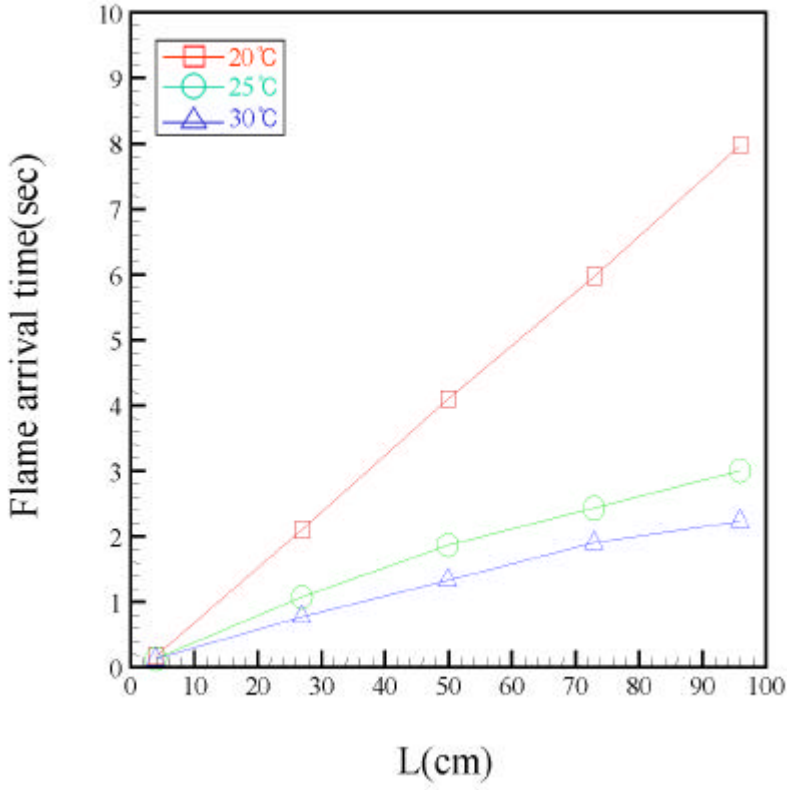


Fig. 10 Flame arrival time of methyl alcohol by flame propagation distance. (60%, large vessel)

Fig. 11은 시료의 농도가 75%이고 용기의 폭이 2.5㎝일 경우에 있어서 5개의 지점에서의 화염도달시간을 나타낸 것으로서 Fig. 8과 동일한 경향을 나타내고 있으며, 온도가 낮을수록 화염도달시간이 길게 나타났다. 그리고 시료의 온도가 20℃에서는 25℃와 30℃에서 보다 훨씬 느리게 진행되었다. 이는 25℃와 30℃에서는 가연성 증기의 발생량이 연소가 용이한 농도의 조성으로 되어 있기 때문인 것으로 생각된다. 또한 최대거리인 96cm 지점에서 시료온도 20℃, 25℃ 및 30℃일 경우의 화염도달시간은 각각 2.73sec, 0.73sec, 0.54sec로 측정하였다.

Fig. 12는 시료의 농도가 75%이고 용기의 폭이 5㎝일 경우에 있어서의 결과로서, 최대거리인 96cm 지점에서 시료온도 20℃, 25℃ 및 30℃일 경우의 화염도달시간은 각각 3.00sec, 0.94sec, 0.63sec로 측정되었다.

Fig. 13은 시료의 농도가 75%이고 용기의 폭이 7㎝일 경우의 결과로서, 최대거리인 96cm 지점에서 시료온도 20℃, 25℃ 및 30℃일 경우의 화염도달시간은 각각 3.50sec, 1.44sec, 0.77sec로 측정되었다.

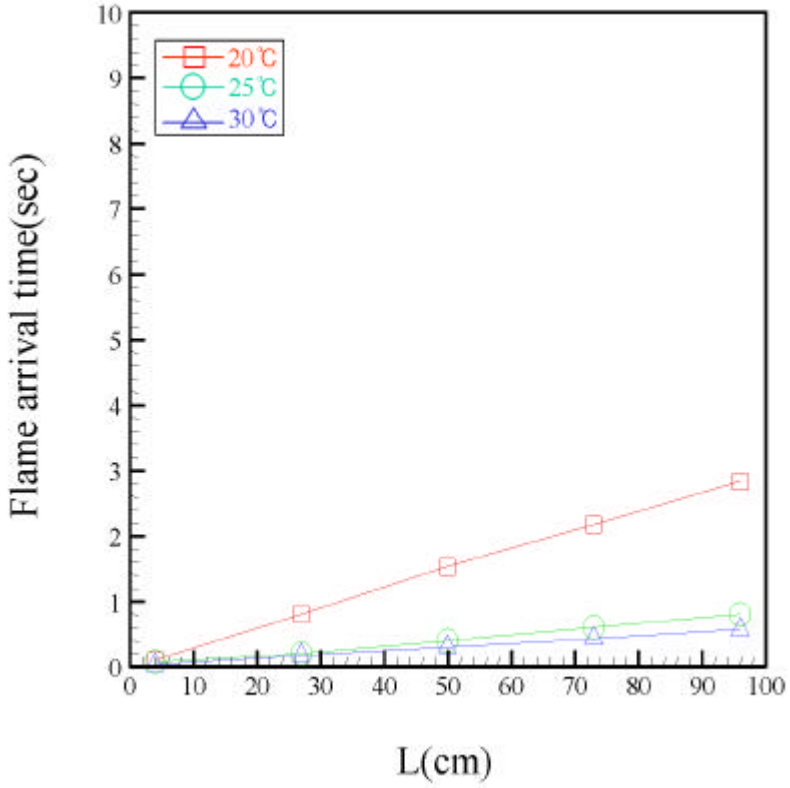


Fig. 11 Flame arrival time of methyl alcohol by flame propagation distance. (75%, small vessel)

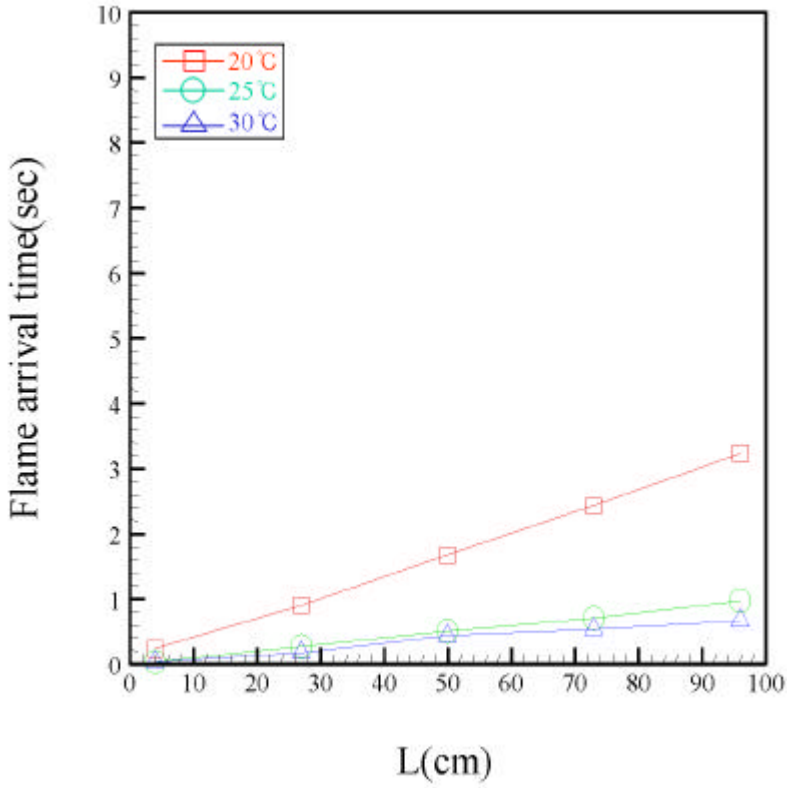


Fig. 12 Flame arrival time of methyl alcohol by flame propagation distance. (75%, medium vessel)

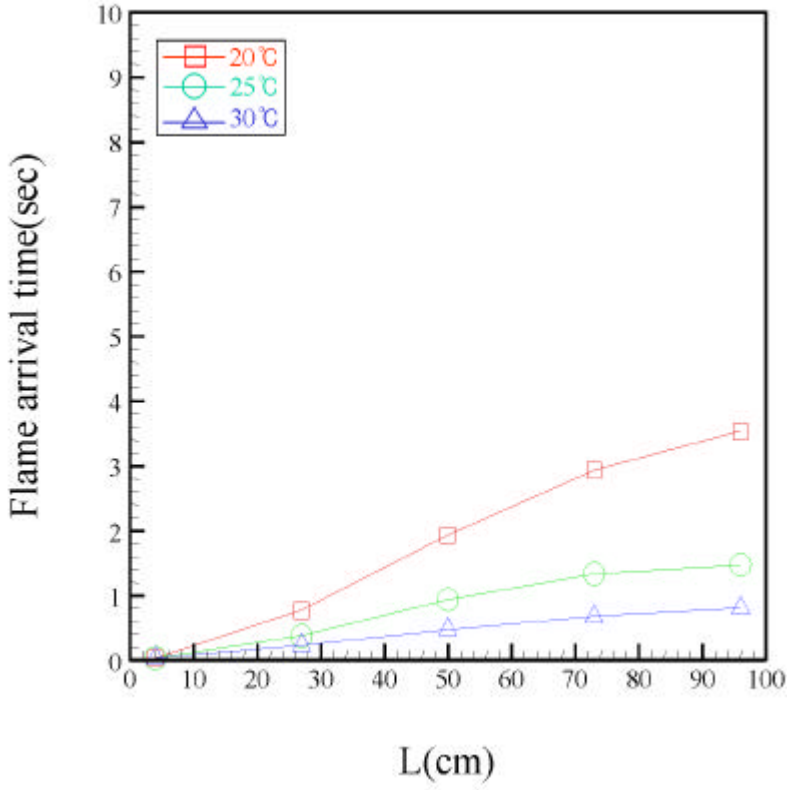


Fig. 13 Flame arrival time of methyl alcohol by flame propagation distance. (75%, large vessel)

Fig. 14는 시료의 농도가 90%이고 용기의 폭이 2.5㎝일 경우에 있어서 5개의 지점에서의 화염도달시간을 나타낸 것으로서, 온도가 낮을수록 화염도달시간이 길게 나타났지만 큰 차이는 없었다. 이는 농도가 높을 경우에는 낮은 온도에서도 가연성 증기의 발생량이 연소가 용이한 농도의 조성으로 될 수 있기 때문인 것으로 생각된다. 또한 최대거리인 96cm 지점에서 시료온도 20℃, 25℃ 및 30℃일 경우의 화염도달시간은 각각 0.84sec, 0.54sec, 0.50sec로 측정하였다.

Fig. 15는 시료의 농도가 90%이고 용기의 폭이 5㎝일 경우에 있어서의 결과로서, 최대거리인 96cm 지점에서 시료온도가 20℃, 25℃ 및 30℃일 경우의 화염도달시간은 각각 1.00sec, 0.57sec, 0.54sec로 측정되었다.

Fig. 16은 시료의 농도가 90%이고 용기의 폭이 7㎝일 경우의 결과로서, 최대거리인 96cm 지점에서 시료온도가 20℃, 25℃ 및 30℃일 경우의 화염도달시간은 각각 1.46sec, 0.60sec, 0.59sec로 측정되었다.

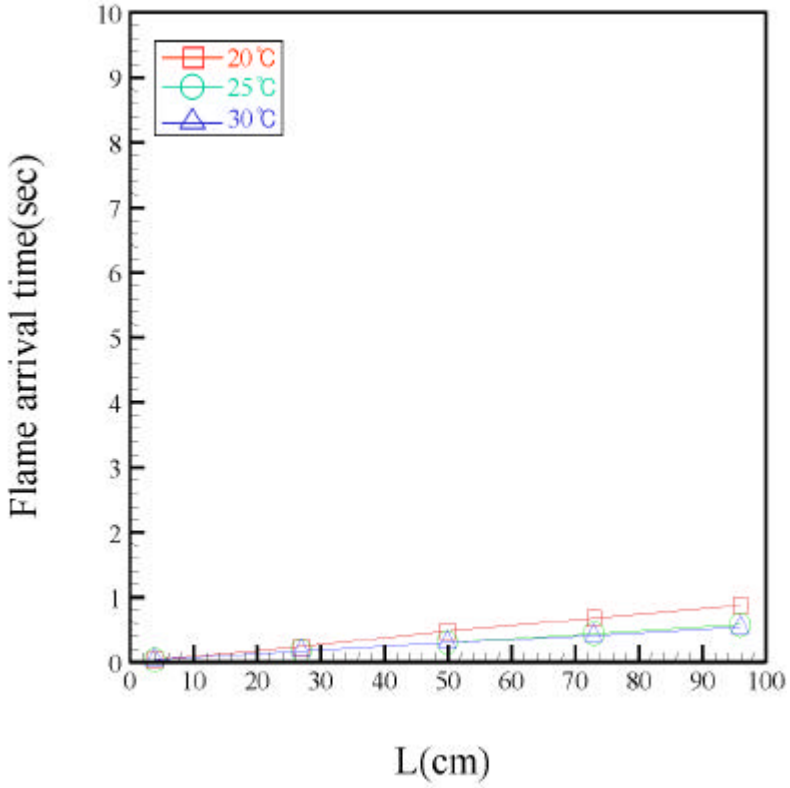


Fig. 14 Flame arrival time of methyl alcohol by flame propagation distance. (90%, small vessel)

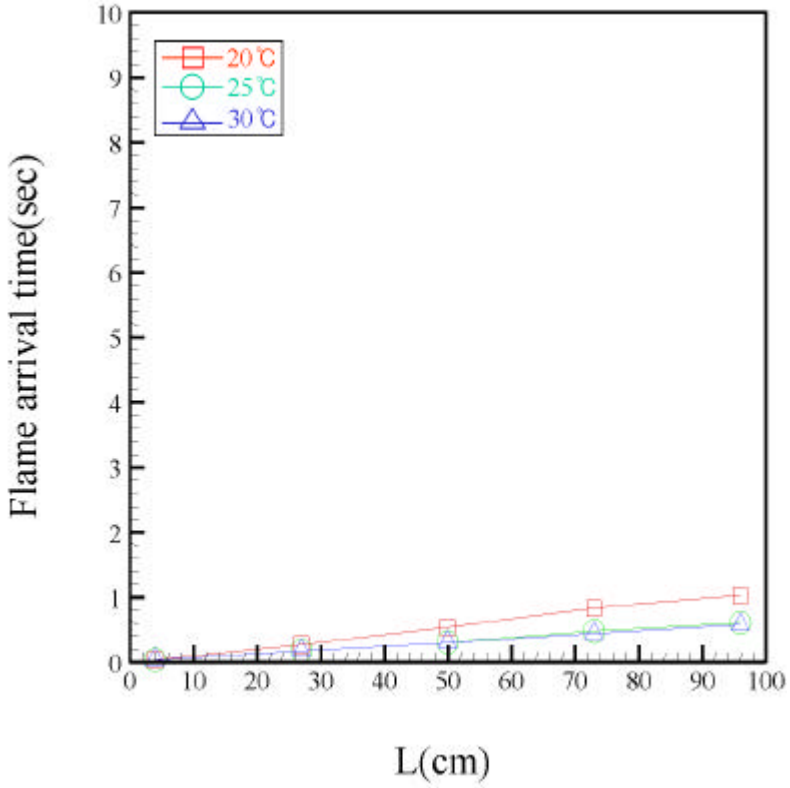


Fig. 15 Flame arrival time of methyl alcohol by flame propagation distance. (90%, medium vessel)

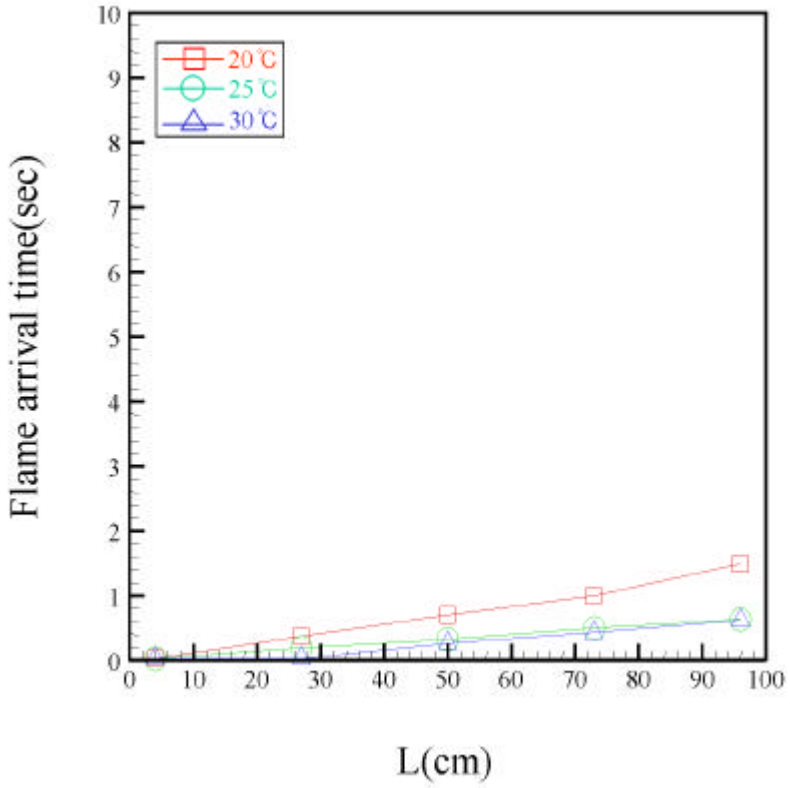


Fig. 16 Flame arrival time of methyl alcohol by flame propagation distance. (90%, large vessel)

4-4. 시료 온도에 따른 화염도달시간

시료의 온도가 높아지면 기체분자의 운동이 증가하게 되고 반응성이 활발해진다. 따라서 시료의 온도가 상승할 경우에 있어서 물질의 화염도달시간도 빠르게 된다.

Fig. 17은 메틸알코올의 온도 변화에 따른 화염도달시간을 나타낸 것으로 동일한 지점에서 용기의 크기가 작을수록 화염도달시간이 빠르게 나타났으며, 시료의 농도가 높을수록 화염도달시간은 급격히 감소함을 알 수 있다. 또한, 시료의 온도가 높을수록 화염도달시간이 감소하였다.

Fig. 18은 시료의 농도가 60%이고 용기의 크기가 5㎝일 경우에 있어서 27㎝, 50㎝ 및 73㎝ 지점에서 시료의 온도 변화에 따른 화염도달시간을 나타낸 것으로, 각 지점별 화염도달시간이 온도가 상승할수록 점차적으로 감소하였으며, 73㎝ 지점에서는 시료의 온도가 30℃일 경우에 화염도달시간이 거의 동일하게 나타났다. 이는 높은 온도일 경우에 있어서는 짧은 거리일 경우에 있어서도 연소에 필요한 증기의 농도가 충분하게 생성되는 것으로 인하여 화염도달시간이 동일하게 나타나는 것으로 생각된다.

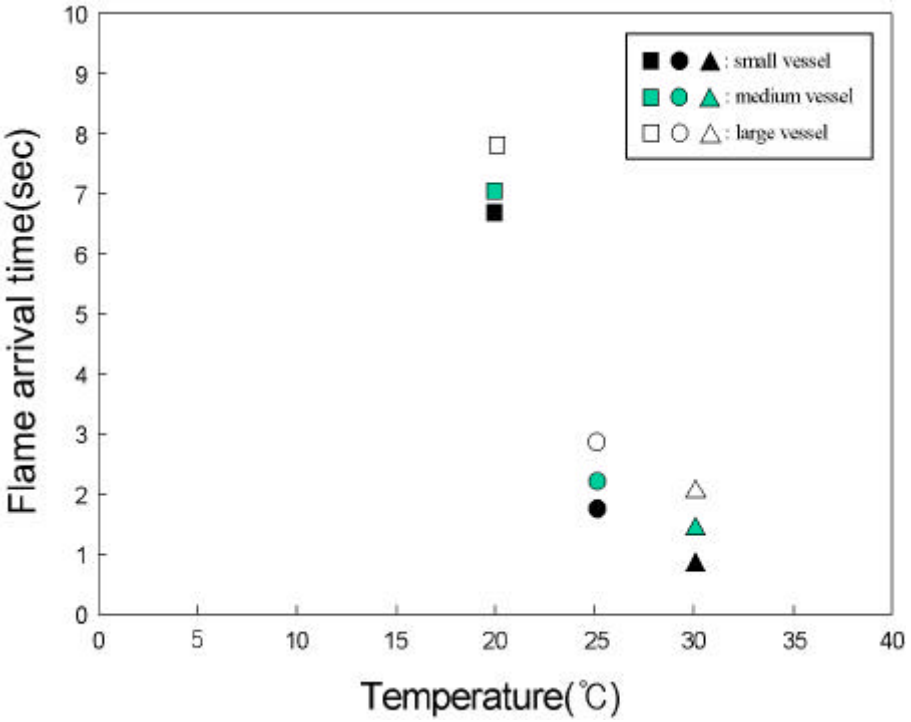


Fig. 17 Flame arrival time of methyl alcohol by changing temperature. (□ : 60%, ○ : 75%, △ : 90%)

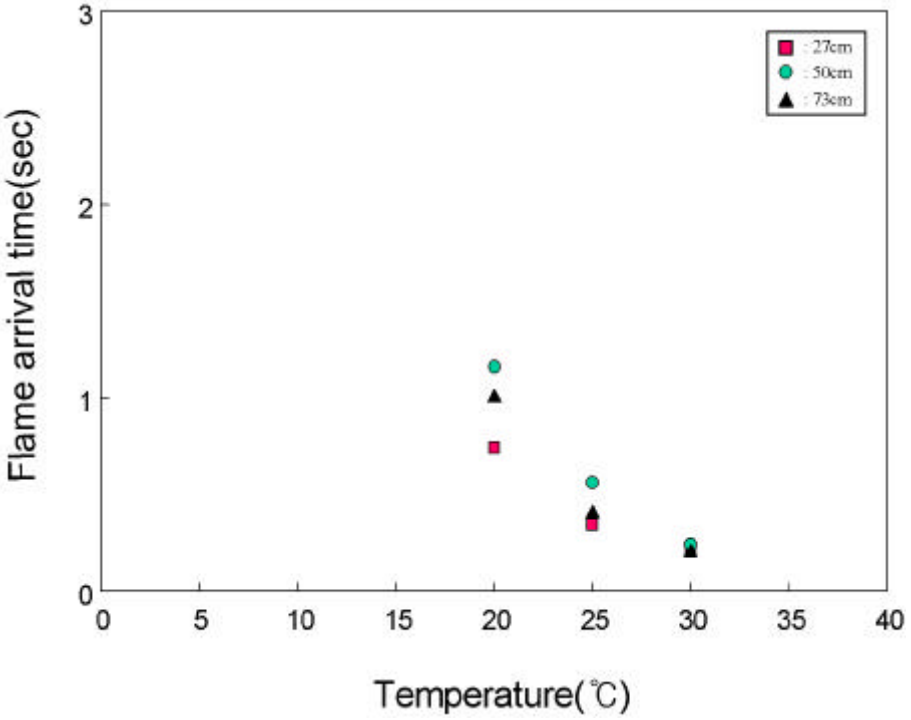


Fig. 18 Flame arrival time of methyl alcohol

by changing temperature.

(75%, large vessel)

4-5. 연소시간에 따른 화염 온도

Fig. 19는 시료의 온도가 20℃이고 시료의 농도가 90%일 경우에 있어서 각 시료용기의 50㎝ 지점에서 시료 표면의 화염의 온도를 측정한 결과를 표시한 것으로서 점화 후 약 10sec 까지는 300 400℃까지 급격하게 온도가 상승하다가 점차적으로 온도의 상승이 완만하게 상승하여 25sec 이후에는 거의 일정하게 되는 것을 알 수 있으며, 동일한 시간에서 용기의 폭이 작을수록 화염의 온도가 높게 나타났다. 이는 전술한 바와같이 가연성 증기의 발생과 연소에 용이한 농도의 조성에 기인되는 것으로 사료된다. 따라서 연소속도 및 화염도달시간은 물질의 농도, 온도 및 양의 변화에 따라 영향을 받으며 특히 시료의 온도 및 농도가 물질의 연소 및 화염확대에 상당한 영향을 미치는 것으로 나타나므로, 유기용제를 취급 및 저장하는 작업장의 환경에 따라 적절하게 실내외의 온도유지 및 관리를 하여야 하고 화재가 발생시 초기에 적절한 진압이 될 수 있도록 항상 소화설비의 구비 및 방재활동을 실시하여야 한다.

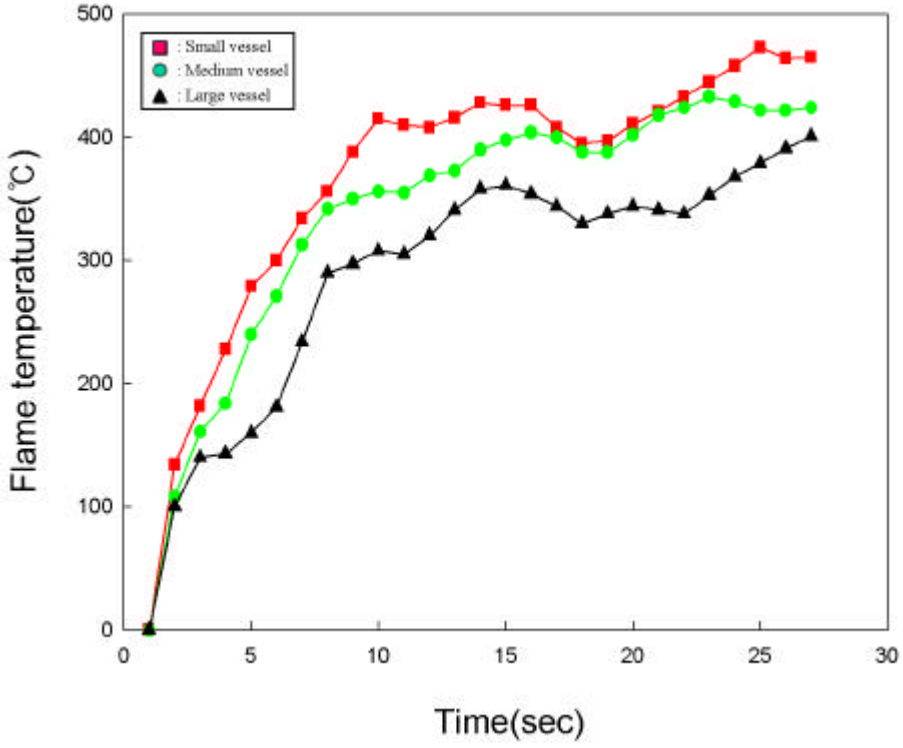


Fig. 19 Flame temperature of methyl alcohol

by changing time. (30℃, 90%, D: 50㎝)

5. 결 론

도료공업의 혼합 용제와 유기합성의 원료나 용제 및 분석용 시약으로 광범위하게 이용되고 있는 메틸알코올에 대하여 온도 및 농도를 변화시켜 연소속도와 화염도달시간을 측정하여 연소 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 연소속도는 시료의 농도가 증가할수록 증가하였으며, 온도가 상승할수록 연소속도는 급속히 증가하는 경향을 나타내었다.

2) 시료의 용기가 적을수록 연소가 용이하고 연소속도는 빠르게 나타났으며, 최대연소속도는 소용기, 30℃에서 200cm/sec를 구하였다.

3) 화염도달시간은 시료 용기의 크기가 클수록 길어지는 경향을 나타내었으며, 시료의 온도 및 농도가 높아질수록 짧아졌다.

4) 시료표면에서의 화염의 온도는 동일한 시간에서 용기의 폭이 작을수록 화염의 온도가 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1) 李壹宗, 具廣謨, 有機化學, 創文閣, pp.142-143, 1984.

2) 丁平鎭, 工業有機化學, 文運堂, pp.30-31, 1991.

3) 김학제, 성백능, 김기수, 조병하, 理化學辭典, 법경출판사, pp.332-333. 1983.

4) 오백균, 위험물질론, 신광문화사, pp.633-635, 1998.

5) 韓國産業安全工團, "KISCO NET", 화재・폭발 재해사례, 자료실.

6) 김영수, 신창섭, "화염전파속도에 대한 폭발 관 구조의 영향과 세라믹 소염 소자의 소염 성능", 한국산업안전학회지, 제 10권, 제 3호, pp.55-61, 1995.

7) V. V. Zhamashchikov, "Special features of combustion of propan-air and hydrogen-air mixtures in a narrow tube", combustion, explosion, and shoc k waves, Vol.33, No.6, 1997.

8) 自治省消防廳 危驗物 委員會, "高引火點 危險物の規制のあり方に關報告書 消防法別表等に關する檢討 , 參考資料 12, 平成 10年 7月.

9) 新井信, 加納能一, 北倏英光, 津田健, 化學工學科, 東京工業工學部, "管內における火炎の伝播擧動とフレ一ムアレスタ一の消炎性能", 第12節, 1986.

10) 洪允命, 鄭國三, 李載武, 安全工學實驗Ⅰ, 東和技術, pp.26-28, 1991.

11) 金鴻, 睦演洙, 李謹悟, 鄭國三, 防火工學, 東和技術, pp.81-85, 1991.

12) 목연수, 조태제, 전성균, 유용호, 화학안전공학, 東和技術, pp.185-210, 1994.

13) 오규형, 김홍, 황갑성, 인세진, 연소학, 동화기술, pp.34-119, 1996.

14) 현성호, 차상은, 최상구, 김정환, 위험물 화학, 東和技術, pp.296-297, 1998.

15) **이내우**, **이진우**, **방폭공학**, **신광출판사**, pp.52-62, 2000.

16) **金是旭**, **金知潤**, **燃燒工學**, **集文堂**, pp.11-14, 1985.

17) **崔炳輪**, **李度衡**, **燃燒工學**, **東明社**, pp.35-102, 1992.

18) **김광렬**, **노수영**, **김영주**, **연소공학**, **東和技術**, pp.37-81, 1998.

19) **목연수**, **최재욱**, **전성균**, **화학안전공학실험**, **세종출판사**, pp.133-135, 1997.

20) **이문득**, **물리화학실험**, **자유아카데미**, pp.266-268, 1991.

21) **한국 자동차 튠업 연구회**, Kat Study, **자료실**.

A Study on the Combustion Velocity of Methyl alcohol

Tae-gu Lee

Department of Safety Engineering, Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Fire and Explosion accidents occur when the organic solvent widely used in various industrial field is leaked from some containers in the closed and opened area due to the careless handling and shipping. In order to prevent a fire and explosion accidents of the flammable liquid, it is very important to grasp combustion velocity against the material(flame propagation velocity).

There are many data of the combustion and flame preparation in the closed or opened area that have been found by many researchers.

But, it is really hard to seek the information on the combustion or flame preparation velocity with the change of the material concentration and temperature. Therefore, In this study, in order to grasp the combustion velocity with the change of the material concentration and temperature, three stainless vessels(1000㎜×25㎜×25㎜, 1000㎜×50㎜×25㎜, 1000㎜×75㎜×25㎜) were used.

Concentration of the methyl alcohol which uses in tests, it prepares a material at 40 90% scope and it is tested, the temperature changed with 20℃, 25℃, 30℃.

The actual condition of combustion condition was photographed with a cancorder.

In this experiment, we could obtain the following results ;

1) The more a concentration of the methyl alcohol increases, the sooner a combustion velocity increases, The higher the temperature, combustion velocity is rapidly increased.

2) The smaller a size of the vessel, the combustion is easy, combustion velocity showed quickly and the maximum combustion velocity is determined 200cm/sec at 30℃, small vessel.

3) The larger a size of the vessel, the longer a arrival time of the flame increases, the higher a temperature and concentration of the methyl alcohol increases, the shorter arrival time of the flame appeared.

4) Generally, Increasing rate of combustion velocity are quickly measured as the smaller a size of the experimental vessels.

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 학부 시절부터 부족한 저를 각별한 애정을 가지고 이끌어 주신 최재욱 지도교수님과 진정한 사람됨을 가르쳐 주신 목연수 교수님께 먼저 진심으로 감사 드립니다.

아울러 본 논문의 심사를 하시며 세심한 검토와 많은 가르침을 주신 박외철 교수님께 머리 숙여 감사 드리며, 언제나 관심 있게 지켜봐 주시고 지도해 주신 이내우 교수님, 이동훈 교수님, 장성록 교수님, 권오헌 교수님, 고성석 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

많은 시간을 함께 보내며 동고동락을 같이한 임우섭, 류태욱, 박승호, 오준호, 임종수, 성창한 등 대학원 동기 및 선후배님들과 바쁜 학업 중에서 본 논문의 실험을 자신의 일처럼 도와준 화공안전실험실의 권경봉, 김성규, 민철웅, 배길웅, 장해진, 공태욱, 노현석, 김은아에게 고마움을 전합니다.

항상 저의 학업에 깊은 관심을 가지고 걱정하여 주신 형과 형수님 및 여러 친지분들에게도 감사를 드리며, 힘든 시절을 함께 보내며 말 없이 옆에서 지켜봐 주며 격려해 준 친구들에게도 고마움을 전합니다.

마지막으로 학업을 핑계로 제대로 따뜻하게 대해주지 못한 동생 태삼에게 미안한 마음을 가지며 사랑의 뜻을 전하고, 오늘의 제가 있기까지 항상 곁에서 묵묵히 지켜보시면서 올바른 길로 인도해 주신 아버님과 깊으신 사랑과 헌신적으로 모든 일에 하나하나 챙겨 주시며 못난 자식이 잘되기를 기원하시고 헌신적으로 뒷바라지 해 주신 어머님께 저의 작은 정성이 담긴 이 글을 올립니다.

2002년 8월

이 태 구