[Research Paper]

메탄화재의 이산화탄소 생성법에 의한 화재발열량 측정

김성찬

경일대학교 소방방재학과 교수

Measurement of Heat Release Rate by Carbon Dioxide Generation Method for Methane Fire

Sung-Chan Kim

Professor, Dept. of Fire Safety, Kyungil Univ.

(Received February 29, 2020; Revised March 27, 2020; Accepted March 27, 2020)

요 약

연소상태의 가연물에서 방출되는 에너지는 비정상적인 특성과 폭넓은 크기규모를 가지기 때문에 다른 화재물리량에 비해 측정하기 어려운 문제 중의 하나로 인식된다. 본 연구는 실험실규모의 화재 발열량계에서 이산화탄소생성법과 산소소모법에 의해 계산된 측정 발열량을 비교하여 상대오차를 분석하였다. 메탄 버너화재에 대해 산소소모계수와 CO₂ 질량유량의 상관관계는 6% 이내에서 우수한 선형성을 보였다. CDG법의 계산에서 CO에 의한 발열량 기여분은 CO₂에 의한 기여분에 비해 7% 이내로 크지 않게 나타났다. 준정상상태의 기준 버너 발열량 대비 OC법과 CDG법의 선형성은 1% 이내를 보여 발열량 측정에 있어서 CDG법은 상호 보완할 수 있는 측정수단으로 활용될 수 있다.

ABSTRACT

The energy released by various burning material has a wide range of its magnitude and transient characteristics, the measurement of the heat release rate(HRR) has been considered as one of the most challenging issue among the parameters related to fire. This study compares the measured HRR calculated by the oxygen consumption (OC) method and the carbon dioxide generation (CDG) method using a laboratory-scale fire calorimeter. The feasibility of the CDG method is examined by analyzing the relative error. The relationship between the oxygen depletion factor and CO₂ mass flow rate, which is a key parameter in HRR calculations, showed strong linearity at 6 % for the methane burner fire. The contribution of HRR by CO was less than 7% compared with the of HRR by CO₂ in the CDG calculation method. The linearity of the OC and CDG methods with respect to HRR of the referenced methane burner in a quasi-steady state was less than 1%; this indicates that the CDG method can be utilized as a complementary method in heat release rate measurement.

Keywords : Heat release rate, Fire calorimeter, Oxygen consumption, Fire test, Carbon dioxide generation

1. 서 론

발열량의 측정은 화재크기를 평가하거나 가연물의 화재물성을 측정하는데 중요한 인자로 인식된다. 일반적인 가연물의 연소과정은 아래와 같이 연료, 산화제, 연소생성물 등의 화학적 변화와 엔탈피차에 기인한 기계적 에너지 변화를 동반하게 된다.

발열량의 측정방법은 크게 기계적 방법과 화학적 방법으로 구분할 수 있으며 기계적 방법은 화재에서 발생된 열 에너지를 직접 측정하는 것으로 겔보기 엔탈피법(Sensible enthalpy method)이 있으며 대표적으로 OSU (Ohio State Univ.) 칼로리미터⁽¹⁾ 등이 있다. 한편 화학적 측정법은 연소과정 중에 생성 혹은 소멸된 화학종의 양과 반응 열에너지를 고려하여 발열량을 산정한다. 질량감소(Mass loss)법은 연소과정에서 소모된 연료의 질량과 연료의 연소열을 고려하여 발열량을 측정하며 대표적으로 ISO 17554⁽²⁾ 등의 시험방법이 적용된다. 그러나 질량감소열량계는 불균일한 복

Figure 1. Schematic of the laboratory scale fire calorimeter and photographs of burner test.

합재료로 구성된 물질이나 복합재료를 구성하는 구성요소의 연소열의 차이가 큰 경우 적용에 어려움이 있다. 산소소모법(Oxygen consumption method, OC)은⁽³⁾ 연소과정에 소모된 산소량과 산소의 단위질량당 열에너지를 고려하여 화재발열량을 측정하기 때문에 가연물의 물성에 따른 영향이 적고 측정정확도가 우수하여 일반적으로 가장 널리 적용되고 있다. 연소생성물에 기초한 발열량 측정은 주로 이산화탄소나 일산화탄소의 생성에 기초하여 발열량을 평가하며 이산화탄소생성법(Carbon dioxide generation method, CDG)으로 알려져 있다⁽⁴⁾.

OC법과 CDG법은 측정장치의 기계적 구조가 거의 동일하고 측정인자가 유사하기 때문에 상호비교 평가를 통한 발열량 측정의 신뢰성 향상에 기여할 수 있으며 산소농도 측정이 용이하지 않은 환경에서 발열량을 측정해야 하는 경우 OC법의 대안으로 CDG법이 유용하게 활용될 수 있다.

본 연구에서는 실험실 규모의 소규모 발열량계를 이용하여 환기가 충분한 메탄가스 버너화재에 대해 OC법과 CDG법을 적용하고 발열량 산정과정에서 주요인자들의 특성과 상대오차를 비교하여 불완전 연소의 영향이 적은 상태에서의 CDG법에 의한 발열량측정의 기초자료를 확보하고자 한다. 이를 바탕으로 연소조건, 가연물의 종류에 따른 OC법과 CDG법의 비교연구를 통해 화학적 발열량 측정의 대안으로 CDG법의 적용성을 확대하고자 한다.

2. 실험

2.1 발열량 측정장치

Figure 1은 발열량 측정실험에 적용된 소규모 콘칼로리미터의 형상과 사진을 보여준다. 기본적으로 OC법과 CDG법은 배기장치와 배기유량 측정장치, 샘플가스의 전처리 장치는 동일하다. 배기유량의 측정은 오리피스미터를 통해 측정되

Figure 2. Schematic of the fuel supply system for the methane burner.

며 배기덕트의 측정부에는 열전대(K-type)와 샘플가스 포집관이 설치되어 있으며 포집된 샘플가스는 필터와 수분응축장치를 거쳐 건가스(Dry gas)상태로 가스분석기로 공급된다.

산소농도는 SIEMENS사의 상자성 방식의 OXYMAT 61을⁽⁵⁾ 이용하였으며, 이산화탄소와 일산화탄소 분석에 대해 Non-Dispersive Infrared (NDIR)방식의 ULTRAMAT 23을⁽⁶⁾ 적용하였다.

Figure 2는 실험에 사용된 연료공급장치와 제어시스템의 개략도를 나타낸다. 실험에 적용된 연료는 순도 99.9%의 메탄(CH₄)이며 공급관내 압력과 온도를 측정하여 질량유량(Mass flow)를 산정하고 PC를 통해 버너로 공급되는 유량을 제어한다. 버너화재의 발열량은 다음과 같이 계산된다.

$$\dot{q}_b = \Delta H_{c,CH_4} \dot{m}_f = \Delta H_{c,CH_4} \frac{p}{RT} \dot{V} \quad (1)$$

여기서 $\Delta H_{c,CH_4}$ 는 메탄의 연소열(kJ/kg), $\dot{m}_f$ 는 연료의 질량유량(Fuel mass flow, kg/s), p 는 배관내 압력 [Pa], T 는 배관내 가스의 온도[K], R 은 기체상수, $\dot{V}$ 는 체적유량(m³/s)를 의미한다.

2.2 발열량 측정이론

OC법은 기본적으로 시스템으로 유입되는 산소량에 대한 연소과정에서 소모된 산소량에 기초하고 있으며 산소의 단위질량당 열에너지 발생량(E_{O_2})은 연료에 따라 차이가 있으나 13,100 kJ/kg 이⁽¹⁾ 널리 적용되고 있으며 불확실도는 5% 정도로 알려져 있다.

$$\dot{q}_{OC} = E_{O_2} (\dot{m}_{O_2}^o - \dot{m}_{O_2}) \quad (2)$$

여기서 $\dot{m}_{O_2}$ 는 산소의 질량유량(kg/s), 상첨자 o는 외기조건을 의미한다. 유입되는 공기 중 산소의 질량유량을 직접

측정하기 어렵기 때문에 산소소모계수(ϕ , Oxygen depletion factor)와 화학적 팽창계수(α)를 도입하여⁽⁷⁾ 배기덕트의 질량유량($\dot{m}_e$)으로 나타내면 다음과 같다.

$$\dot{q}_{OC} = E_{O_2} \phi \frac{\dot{m}_e}{1 + \phi(\alpha - 1)} (1 - X_{H_2O}^o) X_{O_2}^o \frac{MW_{O_2}}{MW_a} \quad (3)$$

$$\phi = \frac{X_{O_2}^o (1 - X_{CO_2} - X_{CO}) - X_{O_2} (1 - X_{CO_2}^o)}{(1 - X_{O_2} - X_{CO_2} - X_{CO})} \quad (4)$$

여기서 MW 는 분자량(g/mol), X_i 는 i 종의 체적분율, 하첨자 e 는 배기, 하첨자 a 는 공기를 의미한다.

불완전 연소시 CO_2 , CO 이외에 미연탄화수소(Unburned hydrocarbon, UHC), 그을음(Soot) 등을 측정하여 보정할 수 있으나 본 연구의 메탄 버너화재는 완전연소에 가깝게 연소되므로 고려하지 않는다.

CDG법은 연소과정에서 CO_2 의 단위질량당 생성 열에너지가 비교적 일정하다는 사실에 기초한 것으로 이산화탄소와 일산화탄소의 생성으로 인한 기여분으로 구성된다⁽⁸⁾.

$$\dot{q}_{CDG} = E_{CO_2} (\dot{m}_{CO_2} - \dot{m}_{CO_2}^o) + E_{CO} \dot{m}_{CO} \quad (5)$$

CO_2 의 단위질량당 열에너지(E_{CO_2})는 13,300 kJ/kg, CO 의 단위질량당 열에너지(E_{CO})는 11,100 kJ/kg이며 불확실도는 각각 $\pm 11\%$ 와 $\pm 18\%$ 로 알려져 있다⁽⁹⁾. 배기가스 내 화학종 i 종의 질량유량은 다음과 같이 산정된다.

$$\dot{m}_i = \dot{m}_e (1 - X_{H_2O}^o) X_{CO_2} \frac{MW_{CO_2}}{MW_e} \quad (6)$$

따라서 CDG법에 의한 발열량은 다음과 같다⁽⁸⁾.

$$\dot{q}_{CDG} = \frac{\dot{m}_e}{MW_e} (1 - X_{H_2O}^o) (E_{CO_2} X_{CO_2} MW_{CO_2} + E_{CO} X_{CO} MW_{CO}) - \frac{\dot{m}_a}{MW_a} (1 - X_{H_2O}^o) E_{CO_2} X_{CO_2} MW_{CO_2} \quad (7)$$

유입공기와 배기가스의 질량유량사이의 관계는 다음식에 의해 정의된다⁽⁸⁾.

$$\frac{\dot{m}_a}{M_a} = \frac{\dot{m}_e}{M_e} \frac{(1 - X_{H_2O}^o)(1 - X_{O_2} - X_{CO_2} - X_{CO})}{(1 - X_{H_2O}^o)(1 - X_{O_2} - X_{CO_2})} \quad (8)$$

3. 결 과

Figure 3은 메탄버너의 연료 질량유량 변화에 대한 발열량계의 배기덕트에서 측정된 산소소모계수와 CO_2 질량유량을 각각 나타낸다. 산소소모계수의 물리적 의미는 다음

(a) oxygen depletion factor

(b) CO_2 mass flow rate

Figure 3. The measured oxygen depletion factor and CO_2 mass flow rate with changing the heat release rate.

과 같이 나타낸다⁽¹⁰⁾.

$$\phi = \frac{\dot{m}_{O_2}^o - \dot{m}_{O_2}}{\dot{m}_{O_2}^o} \quad (9)$$

산소소모계수는 유입된 산소량에 대한 연소과정에서 소모된 산소량의 비를 나타내며 0에서 1사이의 값을 가진다. 연료의 공급유량이 증가하여 산소소모지수는 증가하며 최대발열량에서 7% 이상의 산소가 연소과정에서 소모됨을 보여준다. Figure 3(b)는 배기덕트에서 CO_2 질량유량을 나타내며 산소소모량이 증가하는 만큼 연소생성물의 양이 증가하여 동일한 경향을 나타낸다.

Figure 4는 산소소모계수와 CO_2 질량유량의 관계를 비교하여 나타낸다. 산소소모계수와 CO_2 질량유량의 상관관계는 $\pm 6\%$ 이내에서 우수한 선형성을 보이고 있으며 약 7%의 산소소모계수에 대해 최대 0.275 kg/s의 CO_2 질량유량을 보인다.

산소소모계수와 CO_2 생성량의 선형성은 연료 내 탄소가 산소와 반응하여 대부분 CO_2 생성에 기여했다는 의미이며 이는 CO , soot, 미연탄화수소 등의 기여분이 크지 않음을

Figure 4. Relationship between oxygen depletion factor and CO₂ mass flow rate for the methane burner fire.

Figure 6. Relative error of the heat release rate measured by CDG comparing with OC method.

Figure 5. Comparison of heat release rate of reference burner with OC and CDG method for the methane burner fire.

의미한다. 다른 연소생성물에 의한 부가적인 보정 없이 CO₂의 측정만으로 비교적 정확한 발열량을 측정할 수 있음을 예측할 수 있다.

Figure 5는 Mass flow controller (MFC)에서 공급된 연료량에 따라 OC법과 CDG법에 의해 산정된 발열량 변화를 버너화재의 발열량과 비교하여 나타낸다. OC법에 의해 측정된 발열량은 약간의 섭동이 있으나 계단형 공급연료 변화에 대해 버너발열량을 잘 따르고 있으며 준정상상태의

Figure 7. Fraction of heat release rate contributed by CO and CO₂ generation.

버너발열량에 대비 상대오차는 1.4%로 잘 일치된 결과를 보이고 있다. CDG법도 전체적으로 발열량 변화를 잘 따르고 있으나 공급연료 변화에 대해 측정발열량의 반응이 상대적으로 느리고 준정상상태의 측정발열량도 버너발열량 대비 2.5%로 OC법에 비해 상대적으로 높은값을 보였다.

Figure 6은 OC법에 대한 CDG법에 의해 측정된 발열량의 상대오차를 비교하여 나타낸다. 상대오차는 전체적으로 10%를 보이고 있으나 연료공급 변화에 따라 발열량 변화가 일어나는 시간대에서 순간적으로 높은 상대오차를 보였다. 이는 CO₂, CO농도 분석에 적용된 NDIR방식이 산소농도측정에 적용된 상자성 방식에 비해 반응시간이 상대적으로 느리기 때문에 발생하는 것으로 생각된다. 이러한 오차는 산소농도측정과 CO₂, CO농도측정에 대해 지연시간을 적용하여 일부 완화가 가능하지만 본 연구에서는 인위적인 조정을 배제하고 동일시간에 대한 측정값을 적용하여 발열량 측정에 미치는 영향을 분석하였다.

Figure 7은 CDG법에 의한 발열량 산정시 CO₂의 기여분에 대한 CO의 기여분의 비(ζ)를 화재진행 시간에 따라 나타낸다.

Figure 8. Comparison of mean heat release rate of OC and CDG method based on burner heat release rate at quasi-steady state of fire.

$$\zeta = \frac{E_{CO_2}(\dot{m}_{CO_2} - \dot{m}_{CO_2}^o)}{E_{CO} \dot{m}_{CO}} \quad (10)$$

화재 발열량이 상대적으로 작은 경우 생성되는 CO의 양이 미미하여 CDG법에 의해 측정된 전체발열량의 대부분은 CO₂의 기여분으로 이루어지게 된다. 그러나 2.5 kW 이상의 화재발열량에 대해 일부 CO가 측정되었으며 실험과정동안 측정된 최대 CO의 농도는 400 ppm을 넘지 않았다. 전체적으로 CO₂에 대한 CO의 발열량 기여분은 7% 이하로 나타났으며 이는 메탄버너화재와 같이 완전연소에 가깝게 연소되는 화재의 경우 CO의 기여분은 크지 않을 것으로 판단된다. 그러나 불완전 연소가 심화되거나 CO, soot, 미연탄화수소의 생성이 증가할 경우 이들에 의한 기여분이 상대적으로 높을 것으로 예상되며 추가적인 연소생성물에 대한 보정이 필요할 것으로 판단된다.

Figure 8은 OC법과 CDG법에 의해 산정된 준정상상태의 발열량 평균값을 버너발열량 평균값과 비교하여 나타낸다. 오차막대는 평균구간에서 측정발열량의 최대값과 최소값을 나타낸다. 버너발열량에 대한 OC법의 선형도는 0.27% 이고 CDG법의 선형도는 1% 정도로 나타나 두 방법 모두 평균 발열량에 대해 우수한 선형성을 보였다. 따라서 메탄버너화재와 같이 연소효율이 높고 CO, soot 등의 추가적인 연소생성물의 생성이 적은 경우 OC법과 CDG법 모두 버너발열량 대비 우수한 신뢰성을 보였으며 특히 CDG법은 OC법을 검증하거나 상호보완할 수 있는 유용한 도구가 될 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

본 연구는 소규모 화재발열계를 이용하여 연소효율이 높은 메탄버너화재에 대해 산소소모법과 이산화탄소생성

법을 적용하여 화학적으로 화재발열량을 산정하고 발열량 산정의 주요인자와 기준버너 대비 상대오차를 분석하여 이산화탄소생성법의 적용성을 검토하였다. 이를 통해 얻은 결론은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 메탄가스 화재에 대해 산소소모지수와 CO₂ 질량유량은 측정구간 전체에 대해 $\pm 6\%$ 이내에서 우수한 선형성을 보였으며 이는 연료의 탄소성분이 공기중 산소와 반응하여 대부분 CO₂생성에 기여했음을 의미한다.
- 연료의 공급유량 변화에 대해 OC법과 CDG법 모두 버너발열량과 잘 일치한 결과를 보였으나 CDG법에 의한 측정발열량이 OC법에 비해 상대적으로 느린 반응을 보였다. 이는 가스농도를 측정하는 과정에서 측정장치의 반응시간에 기인한 것으로 판단된다.
- 환기 조건이 우수한 메탄버너화재에 대해 CDG법 적용시 CO에 기인한 발열량 기여분은 CO₂에 기인한 발열량 대비 7% 이하로 나타났으며 연소생성물에 의한 추가적인 보정 없이 CO₂의 측정만으로 비교적 정확한 발열량 측정이 가능할 것으로 판단된다.

본 연구는 완전연소에 가깝게 연소되는 단순연료의 화재발열량 측정에 대해 이산화탄소생성법의 신뢰성을 파악하였으며 향후 CO, soot 등 추가적인 연소생성물의 발생 높은 연료 및 화재조건에 대해 추가적인 연구를 수행하여 이산화탄소 생성법의 적용성을 확대하고자 한다.

후 기

본 연구는 소방청 현장중심형 소방활동지원 기술개발사업(MPSS-소방안전-2015-66)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 관계제위께 감사드립니다.

References

1. ASTM E906, "Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products", American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA (1999).
2. ISO 17554, "Reaction to Fire tests - Mass Loss Measurement", International Standards Organization, Geneva, Switzerland (2014).
3. C. Huggett, "Estimation of Rate of Heat Release by Means of Oxygen Consumption Measurements", Fire and Materials, Vol. 4, No. 2, pp. 61-65 (1980).
4. A. Tewarson and S. D. Ogden, "Fire Behavior of polymethylmethacrylate", Combustion and Flame, Vol. 89, No. 3, pp. 237-259 (1992).
5. OXYMAT 61, "The Oxygen Analyzer for Standard Applications", SIEMENS Manual (2001).
6. ULTRAMAT 23, "Gas Analyzer for Measuring IR-absorbing

- Gases, Oxygen and Hydrogen Sulfide”, SIEMENS Manual (2015).
7. W. J. Parker, “Calculations of the Heat Release Rate by Oxygen-Consumption for Various Application”, Journal of Fire Science, Vol. 2, No. 5, pp. 380-395 (1984).
 8. H. Biteau, T. Steinhaus, C. Schemel, A. Simeoni, G. Marlair, N. Bal and J. Torero, “Calculation Method for the Heat Release Rate of Materials of Unknown Composition”, Proceedings of the 9th International Symposium on Fire Safety Science, IAFSS, pp. 1165-1176 (2008).
 9. A. Tewarson, “Generation of Heat and Chemical Compounds in Fires”, SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 3ed. Section 3 - Chapter 4, NFPA Press, Boston (2002).
 10. R. A. Bryant and G. W. Mulholland, “A Guide to Characterizing Heat Release Rate Measurement Uncertainty for Full-Scale Fire Tests”, Fire and Materials, Vol. 32, No. 3, pp. 121-139 (2008).