

n-Heptane의 연소특성치 평가

하동명†· 유현식*· 정기신**· 조용선***· 윤명오****

세명대학교 보건안전공학과†, 세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과*,
세명대학교 소방방재학과**, 금성소방산업***, 서울시립대학교 재난과학과****

Assessment of Combustible Properties of n-Heptane

Dong-Myeong Ha†, Hyun-Sik Yu*, Kee-sin Jeong**,

Yong-Sun Cho***, Myung-O Yoon****

Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

*Dept. of Environmental Safety System Engineering of Graduate School,
Semyung University

**Dept. of Fire and Disaster Prevention, Semyung University

***Geumsung Fire Safety Industry

****Dept. of Disaster Science of Graduate School, University of Seoul

1. 서론

산업현장에서 취급하고 있는 대부분의 물질의 유해·위험 특성은 한국산업안전공단에서 제공하고 있는 MSDS(Material Safety Data Sheet)을 통해 얻을 수 있다. 또한 잘 알려진 D/B인 미국화학공학회(DIPPR(Design Institute for Physical Data))를 비롯해 여러 D/B 및 Handbook 등에서도 확보할 수 있다. 특히 이들 D/B나 자료들에서 연소특성치는 각기 다른 값들이 제시되는 경우가 허다하다¹⁾.

Jones 등²⁾은 Formic Acid 인화점의 신뢰도를 평가하기 위해 밀폐식 장치를 이용하여 인화점 측정연구를 하였고, Britton³⁾는 메탄의 폭발한계의 유용한 값을 제시하기 위해 그동안 연구된 수십 편의 문헌을 고찰하였다. 최근 하 등^{4,5)}은 사업장에서 가장 널리 사용되고 있는 메칠에칠케톤(MEK)과 톨루엔의 연소특성치 측정 및 고찰을 통해 유용한 화재 및 폭발 자료를 제공하였다.

본 연구에서는 노말헵탄의 폭발한계 및 인화점은 여러 문헌에 제시된 자료를 고찰하여 공정안전에 타당한 자료를 제시하고, 폭발한계의 온도 의존성에 대해서는 새로운 예측식을 제시하였다.

2. 노말헵탄의 화재 및 폭발 특성치 분석

2.1 노말헵탄의 폭발한계와 폭발한계온도 의존성

2.1.1 화염전파 방향에 따른 폭발한계

폭발한계는 점화원의 위치에 따라 값이 달라지는데, 일반적으로 폭발범위는 점화 시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파에서 폭발하한계(LEL, Lower Explosion Limit)는 낮고, 폭발상한계(UEL, Upper Explosion Limit)는 높아져서 폭발범위는 넓어진다. n-Heptane의 폭발하한계와 상한계에 대해 화염전파방향에 의한 폭발한계의 여러 값들과 구형폭발장치를 이용한 측정값들을 비교하여 Table 1에 나타내었다. n-Heptane의 폭발하한계와 상한계에 대해 CRC⁽⁶⁾에서는 1~7Vol%, SFPE⁽⁷⁾에서는 1.2~6.7Vol%로 제시하고 있다.

Table 1. Comparison of explosion limits of n-heptane in air by several references

References	Tube[cm or L]		Explosion Limits [vol%]	
	Diameter	Length	Lower	Upper
NFPA ⁽⁸⁾	-	-	1.05	6.7
Sigma ⁽⁹⁾	-	-	1.1	7.0
SFPE ⁽⁷⁾	-	-	1.2	6.7
CRC ⁽⁶⁾	-	-	1.0	7.0
Lange ⁽¹⁰⁾	-	-	1.05	6.7
Ignition handbook ⁽¹¹⁾	-	-	1.05	6.7
Yagyu ⁽¹²⁾	5.0	150	1.1	6.7
	5.3	-	1.26	-
	5.7	120	1.05	-
	-	-	1.0	6.0
	20L		1.0	-

3. 노말헵탄의 화재 및 폭발 특성치 측정 및 고찰

3.1 노말헵탄의 인화점

문헌들에서 제시된 노말헵탄의 밀폐식 장치에 의한 하부인화점은 약 $-4^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 로 큰 차이를 보이고 있다. 대부분의 문헌에서는 -4°C 를 제시하고 있으나, Sigma에서는 -1.1°C 그리고 Kirk-Othmer는 4°C 로서 차이를 보이고 있다. 그러나 대부분의 문헌에서 제시한 -4°C 를 사용하여 안전을 확보하는 것이 타당하다고 본다.

3.2 노말헵탄의 폭발한계

폭발한계의 자료를 검토한 결과 실험장치의 크기나 모양 그리고 화염점과방향에 따라 달라진다는 사실은 Table 1에서 알 수 있었다. 그 동안 공정에서 안전을 위해 폭발하한계의 자료를 인용하고 있는데 하한계는 1.1 vol%를, 상한계는 약 6.7vol%를 많이 인용하였다. 그러나 최근 문헌을 검토한 결과 공정의 안전을 위해서는 하한계 1.0Vol%, 상한계 약 7.0Vol%를 추천한다.

노말헵탄의 폭발하한계의 자료를 검증하기 위해 Antoine 식¹³⁾을 사용하여 폭발하한계를 계산하였는데, 사용된 Antoine 식은 다음과 같다.

$$\log P^f = 6.89386 - \frac{1264.37}{(t + 216.64)} \quad (1)$$

여기서, P^f 는 증기압(mmHg)이고, t 는 온도(°C)이다.

식 (1)을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는데, 인화점 -4°C 를 적용하는 경우 폭발하한계는 약 1.17 Vol%로 계산되었고, Simga에서 제시한 -1.1°C 를 적용한 경우 폭발하한계는 1.41vol%로서 Table 1에 제시된 폭발하한계 값들 보다 조금 높게 계산되었다. 따라서 인화점을 -4°C 를 적용할 경우 Table 1에 제시된 폭발하한계의 중간값으로 인화점을 이용한 증기압 식에 의한 폭발한계 예측이 가능함을 알 수 있다.

4.4 노말헵탄의 최소자연발화온도 측정 및 고찰

4.4.1 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 장치는 액체 화학물질의 자연발화점 측정 장치로서 ASTM E659-78장치를 사용하였으며¹⁴⁾, Furnance, Temperature controller, Thermocouple, Test Flask, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun으로 구성되어 있다. 재료는 Lancaster (England)의 순도 99%를 사용하였다.

실험 방법은 우선 실내 온도, 기압, 시간, 습도를 기록하였다. 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열하였다. 설정된 온도에 도달하면 플라스크 내부에 피하주사기로 시료를 0.1 ml를 넣고 Timer 작동하였다. 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 비 발화로 간주하고 플라스크를 에어건으로 청소 후 다시 실험을 준비하였다 만일 10분전에 발화가 일어나면 기준 온도 보다 30°C 낮게 설정하고, $3\sim 5^{\circ}\text{C}$ 혹은 10°C 씩 증가시키면서 측정하였다. 발화 시간을 2초미만 까지 측정하였다. 발화지연시간을 2초까지 측정하였는데, 이는 발화 지연시간과 발화온도의 관계를 이용하여 활성화에너지(Activation Energy)를 계산할 수 있기 때문이다.

4.4.2 노말헵탄의 자연발화온도에 의한 발화지연 시간 고찰

본 실험 결과를 고찰하기 위해 여러 문헌에 제시된 자연발화온도와 비교하였다. 많은 문헌에서 최소자연발화온도는 $204^{\circ}\text{C}\sim 312^{\circ}\text{C}$ 로 약 110°C 의 차이를 보이고 있으므로 자료의

신뢰성 고찰을 위해 측정 연구가 필요하다.

그러나 본 실험에서 초기설정온도를 250°C로 하여 실험한 결과 발화 14.63sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30°C 낮게 220°C에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았다. 따라서 5°C 상승 시킨 225°C에서 실험한 결과 71.65sec에서 발화가 시작되었고, 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과 285°C에서 1.06sec에 발화하였다.

제시한 실험 자료를 Arrhenius 형태 식을 이용한 예측식은 다음과 같다.

$$\ln\tau = -31.18 + 17645.88\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

식 (2)을 $\log\tau$ 와 $\left(\frac{1}{T}\right)$ 의 관계로 다시 표현하면 다음과 같다.

$$\log\tau = -13.54 + 7662.79\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.D.(Average Absolute Deviation)을 사용하였다.

$$A.A.D. = \sum \frac{|\tau_{est.} - \tau_{exp.}|}{N} \quad (4)$$

여기서 $\tau_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 발화지연시간이고, $\tau_{exp.}$ 는 실험값이며, 그리고 N은 자료수이다.

식 (3)에 의한 예측값과 실험값 사이의 평균절대오차는 0.9초이며, 결정계수(R^2)는 0.997로서 실험값과 일치하고 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 노말헵탄의 화재 및 폭발 특성치 가운데 최소자연발화온도(AIT)는 ASTM E659-78을 사용하여 측정하였고, 폭발한계와 인화점을 여러 문헌들과 비교 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 노말헵탄의 폭발한계와 인화점을 고찰한 결과, 폭발하한계는 1.0Vol%, 상한계는 약 7.0 Vol% 그리고 인화점은 -4°C를 사용하는 것이 바람직하다.
- 2) 증기압 식을 이용한 노말헵탄의 폭발하한계 예측값은 밀폐식 인화점인 -4°C를 적용하는 경우 폭발하한계는 약 1.17 Vol%로 계산되었다.
- 3) 노말헵탄의 최소자연발화점은 225°C로 측정되었다.

참고문헌

1. A.A. Kline, C.R. Szydlak, T.N. Rogers and M.E. Mullins, "An Overview of Compiling, Critically Evaluating, and Delivering Reliable property Data AIChE DIPPER Project 911 and 912", Fluid Phase Equilibria, Vol. 150-151, pp.421-428(1998).
2. J.C. Jones and J. Godefroy, "A Reappraisal of the Flash Point of Formic Acid", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 15, pp. 241-243(2002).
3. L.G. Britton, "Two Hundred Years of Flammable Limits", Process Safety Progress, Vol. 12, No.1, pp.1-11(2002).
4. 하동명, "MEK의 연소특성 고찰을 통한 MSDS의 적정성", 한국안전학회지, Vol. 23, No. 3, pp.36-41(2008).
5. 하동명, 정기신, "톨루엔의 위험성 평가를 위한 연소특성치 측정 및 고찰", 한국화재소방학회 논문지, Vol. 24, No. 2, pp.76-81(2010).
6. D.R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 75th ed., CRC Press(1994).
7. SFPE, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", 2nd ed., SFPE(1995).
8. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA(1991).
9. J.A. Dean, "Lange's handbook of Chemistry", 14th Ed. McGraw-Hill(1992).
10. R.E Lenga. and K.L. Votoupal, "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I ~ III", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc.(1993).
11. V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE(2003).
12. 柳生昭三, "蒸氣の爆發限界", 安全工學協會(1979).
13. J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA(1980).
14. 하동명, "산(Acids)류의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계", 한국화재소방학회논문지, Vol. 18, No. 2, pp.27-33(2004).