

1-Heptene, 2-Heptene 및 3-Heptene의 발화특성에 관한 연구

A Study on Autoignition Characteristics of 1-Heptene, 2-Heptene and 3-Heptene.

최 재 욱* 목 연 수** 김 상 렬***
 Jae Wook Choi, Yun Soo Mok, Song Yul Kim

ABSTRACT

This study was performed by experiments with ASTM's apparatus for determination of autoignition temperature to obtain autoignition characteristics of 1-Heptene, 2-Heptene and 3-Heptene, respectively. As results, minimum autoignition temperatures (MAIT) of 1-Heptene, 2-Heptene and 3-Heptene were 246°C, 248°C and 254°C, respectively and each dropping volume of these temperatures was 0.25ml, 0.20ml and 0.20ml.

Instantaneous ignition temperatures measured at each dropping volume of Heptene were 371°C, 357°C and 342°C, respectively.

Relation ignition delay time with ignition temperature at minimum autoignition temperature agreed well with Semenov's equation, and the values of apparent activation energy from this equation were 47Kcal/mol for 1-Heptene, 35Kcal/mol for 2-Heptene and 29Kcal/mol for 3-Heptene.

It was found that the values of apparent activation energy decreased as the position of double bond changed from end to center in C-C chain.

1. 서 론

오늘날의 산업사회는 새로운 화학물질의 개발, 합성과 생산이 빠른 속도로 진행되고, 화학공업도

대형화, 다양화 되어가고 있으며, 급속한 경제성장으로 모든 부분의 에너지 사용량이 많이 늘어나고 있다. 화학물질 중에서도 가연성 가스나 액체의 제조, 저장, 수송, 사용 등의 기회가 증대하게 되었으며, 생산현장이나 상업시설 및 편의시설 등에서 화재나 폭발이 우발적으로 발생할 수 있는 잠재적 위험을 항상 가지고 있기 때문에 화재 및 폭발의 예방이 중요한 과제가 된다. 따라서 화재나 폭발재해의 직

*正會員 : 부산공업대학

*正會員 : 부산공업대학

***正會員 : 부산동아대학교

접적인 원인이 되는 가연성 물질의 유효한 사용법과 화재폭발의 효과적인 예방대책을 발전시켜 나가기 위해서는 가연성 물질의 발화특성을 정확하게 파악하여 두지 않으면 안된다.

발화라고 하는 현상은 기본적으로 미연소의 상태에서 연소라고 하는 일종의 정상인 상태로 불연속적으로 전이하는 과도현상이다. 따라서 발화는 항상 비정상인 문제이므로 이와 같은 전이가 일어나기 위해서는 물질과 에너지에 관한 특정한 조건이 만족될 필요가 있다. 일반적으로 이들을 발화의 한계 조건이라고 하며 물질 조건으로는 연소한계(폭발한계)가, 에너지 조건으로서는 발화온도와 발화에너지가 편리한 지표로서 사용되고 있다.¹⁾

발화온도는 외부에서 화염, 전기불꽃 등의 착화원을 주지않고 물질을 공기중 또는 산소중에서 가열한 경우에 발화 또는 폭발을 일으키는 최저온도를 말하며²⁾, 열발화 이론에 의하면 발화온도란 산화반응에 의하여 발생하는 열량과 주위로 방산하는 열량이 평형을 이루는 온도를 말한다.³⁾

발화온도에 관하여는 Zabetakis⁴⁾, Scott⁵⁾ 등 및 柳性⁶⁾의 연구가 있으나, 측정법에 따라서 영향을 받으므로 측정값의 편차가 다소 발생하게 되어 비점이나 인화점과 같은 물성치라고는 할 수 없으나, 발화온도는 물질의 발화 위험성을 나타내는 발화 특성치로서 안전공학상 중요한 수치이다.

본 연구에서는 지금까지 거의 밝혀져 있지 않은 Heptene계의 1-Heptene, 2-Heptene, 3-Heptene을 시료로 ATM식 발화온도 측정장치를 사용하여 발화의 에너지 조건인 발화온도를 측정하고 이를 바탕으로 열발화 이론에 의한 걸보기 활성화 에너지를 구하여 발화특성을 구명함과 동시에 화재, 폭발연구의 기초자료를 제공하고자 하였다.

2. 이론(열발화 이론)^{7~9)}

열발화 이론은 발열반응에 의해 생성된 열과 반응영역에서 전도, 대류 및 복사에 의해 방산되는 열과의 평형의 문제를 취급하는 이론으로 Semenov의 열발화 이론중 본 연구에 필요한 부분을 기술한다.

발화 현상을 계내에서의 발열속도와 계외로의 발열속도와의 사이의 평형의 문제로 생각하여 발화가 일어나는 한계조건을 처음으로 수학적으로 도입한 것이 Semenov이다. 그는 발화가 일어나기까지의 유도기간 내에서는 연료의 소비는 그렇게 많지 않다고 생각하여 이것을 무시하는 것으로 했으며, 이 0차반응이라고 하는 가정은 발열량이 충분히 크면 만족되는 것이다.

계내는 0차 반응을 가정하고 있으므로 반응물이 모두 소비될 때까지 계의 온도는 T로 유지되며, 반응속도의 온도 의존은 Arrhenius형을, 계외로의 발열속도는 온도 T와 주위온도 To와의 차에 비례하는 Newton형의 냉각법칙을 따르는 것으로 가정하면 다음의 에너지 방정식이 성립한다. 여기서 계의 온도가 균일하다고 하는 가정은 현상적으로는 반응유체가 충분히 교반되어 있고 용기벽으로의 발열이 대류에 의해 일어나는 경우에 해당한다.

$$C_p V(dT/dt) = QV\rho A \exp(-E/RT) - hS(T - T_o) \quad (1)$$

더우기 단열반응이라고 가정하면 주위에 잃어버리는 열은 무한히 작게되어 (1)식의 우변 제2항이 0으로 되어 (1)식은 (2)식과 같이 된다.

$$CdT/dt = QA \exp(-E/RT) \dots\dots\dots (2)$$

(2)식을 정리하면

$$\tau \equiv \int dt = C/QA \int \exp(E/RT) dT \dots\dots\dots (3)$$

로 되고, $\tau(\equiv \int dt)$ 는 변화할 때까지의 시간을 나타내며, 이를 발화지연 시간이라 한다.

(3)식을 적분하여 양변에 대수를 취하면 (4)식과 같이되며, 이를 Semenov 방정식이라고도 한다.

$$\ln \tau = E/RT + \text{Const} \dots\dots\dots (4)$$

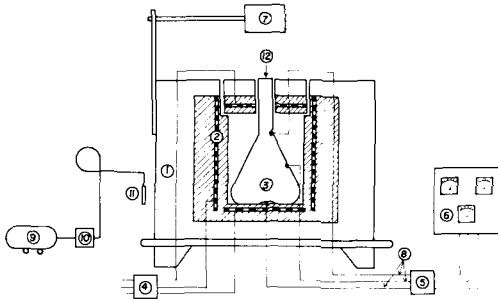
즉 (4)식은 발화지연시간을 여러가지 온도에서 측정하는 것에 의해 걸보기 활성화에너지를 구할 수 있다는 것을 나타내고 있다.

여기서 C, ρ , V는 각각 계의 비열, 밀도 및 용적, T는 계내의 평균온도, t는 시간, Q는 발열량, A는 빈도인자, E는 활성화에너지, R는 기체상수, h는 표면에서의 열전달율, S는 표면적, To는 외부온도, τ 는 발화지연시간을 나타낸다.

3. 실험장치 및 실험방법

3.1 실험장치

본 연구에 사용한 실험장치는 가연성 액체의 발화온도 측정장치로 가장 많이 이용되고 있는 ASTM식 발화온도 측정장치로서 Fig.1에 그 개략도를 나타내었다.



- ① Electric furnace ② Heater ③ Flask ④ Power supply
- ⑤ Amplifier ⑥ Temperature controller & indicator
- ⑦ Mirror ⑧ Thermocouple ⑨ Compressor
- ⑩ Silicagel column ⑪ Cleaning air tube
- ⑫ Sample injection port

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

전기로는 전기히터를 감는 내경과 높이가 12.5 cm의 원통으로 상부히터, 하부히터 및 측부히터로 구성되어 있으며 주위는 내열 절연체로서 둘러싸고 외벽에 철판으로 마무리한 구조이다.

3개의 히터는 각각 콘트롤러에 연결되어 개별적으로 제어될 수 있도록 하였다. 전기로 내에 200ml의 파이렉스제 삼각 후라스크를 넣어 고정시키고 이것을 측정용기로 하였으며, 0.3mm의 Chromel-Alumel 열전대를 후라스크의 하부, 측부 및 상부에 밀착시켜 설치하였다.

이외에 발화의 유무를 관찰하기 위해 반사경을 용기 상부에 설치하였으며, 측정용기내를 세정하기 위해 공기 콤푸레터를 사용한다.

3.2 시약 및 기기

본 실험에 사용된 1-Heptene, 2-Heptene(cis, trans 혼합물) 및 3-Heptene(cis, trans 혼합물)은 일본 동경화성공업(주)의 특급시약이며, 측정용 Microliter syringe는 미국 Hamilton제로서 0.01-0.10 ml, 0.01-0.25ml 및 0.01-0.5ml의 3개를 사용하였다. 또한 발화지연시간 측정용의 stop watch는 일본제 카파이며 그 정도는 1/100초 이다.

3.3 실험방법

전기로를 가열하여 후라스크 밀면 온도를 소정의 온도가 되도록 조절한다. 측정온도 부근에 도달하면 후라스크의 밀면과 측면의 온도차가 5°C 이내로 되도록 조절한다. 이중 후라스크의 밀면 온도를 측정시의 표준온도로 한다.

그후 마이크로 시린저로 시료를 채취하여 후라스크의 상부에서 수직으로 일시에 주입함과 동시에 stop watch를 눌러 발화할 때 까지의 발화지연시간을 측정한다. 발화의 유무는 후라스크내에서 발화하는 화염을 반사경에 의해 육안으로 관찰하여 판정한다. 만약 5분이 경과하여도 발화하지 않는 경우는 발화하지 않는 것으로 하고 후라스크내에 공기를 보내어 잔류성분을 내보낸다. 이렇게 하여 1회의 측정을 마친다.

그후 다음회의 측정의 준비로서 발화의 유무에 관계없이 후라스크 내외의 오염가스를 신선한 공기로 치환하기 위해 실리카겔을 통과한 압축기의 공기로서 충분히 세정한다.

이 조작에 의해 후라스크는 일시적으로 냉각되므로서 다음회의 측정까지는 15-20분의 방치 시간이 필요하다. 이 방치 시간 동안에 다음 실험의 설정온도로 변환시킨다. 동일한 시료량으로서 온도를 떨어뜨리면서 발화하지 않는다고 판단되는 온도까지 이 조작을 반복 행하여 한계온도를 구한다.

또한 시료량을 변화시켜서 동일한 실험 조작으로 한계온도를 구한다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 최저발화온도

발화의 한계온도는 후라스크 내에 주입되는 시료량에 따라 상당히 영향을 받는다. 따라서 어떤

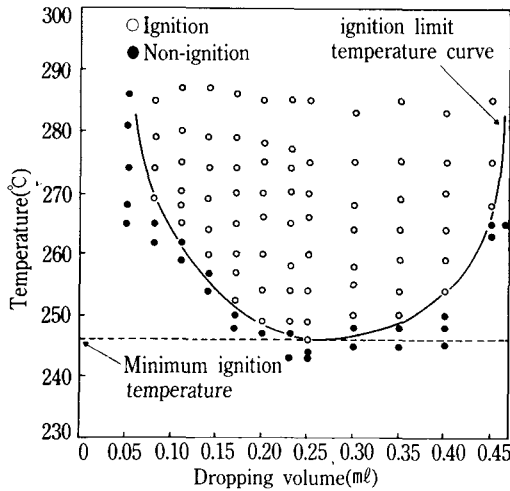


Fig.2 Relation between ignition temperature and dropping volume of 1-Heptene

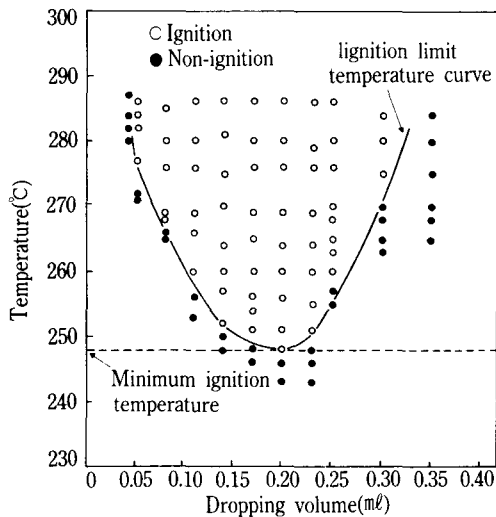


Fig.3 Relation between ignition temperature and dropping volume of 2-Heptene

시료의 최저발화온도를 결정하기 위하여는 시료량을 0.05-0.40mL의 범위 내에서 0.03-0.05mL간격으로 변화시켜, 각각의 량에 있어서 발화의 한계온도를 구하지 않으면 안된다. 이와같이 하여 시료량과 발화 한계온도의 관계를 그림으로 도시하면 발화 영역과 비발화 영역으로 구분되는 발화한계 온도곡선을 얻을 수 있으며, 이 중에서 최저의 한계온도가 그 시료의 최저발화 온도이다. 이 최저발화온도는 온도, 시료조성, 발화지연시간의 세가지의 수치로서 나타난다.

Fig.2, Fig.3 및 Fig.4에는 각각 1-Heptene, 2-Heptene, 및 3-Heptene에 대한 시료량과 발화한

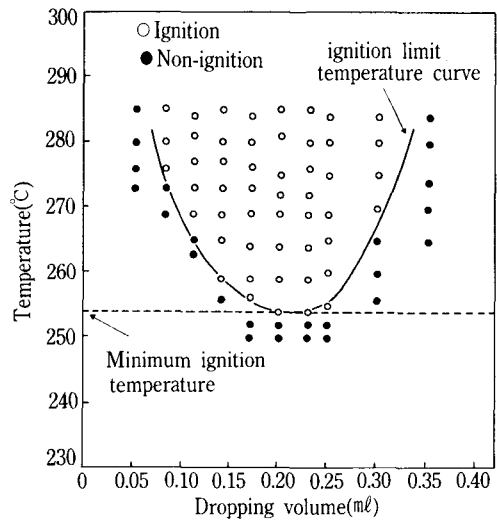


Fig.4 Relation between ignition temperature and dropping volume of 3-Heptene

Table 1 Minimum-Autoignition Temperature (MAIT) of 1-Heptene, 2-Heptene and 3-Heptene in Air

Sample	MAIT(°C)	Dropping volume(mL)	Ignition delay(sec)
1-Heptene	246	0.25	75
2-Heptene	248	0.20	50
3-Heptene	254	0.20	20

계온도의 관계를 나타내었으며, 여기에서 구한 최저발화온도와 그 때의 시료량 및 발화지연시간은 Table 1과 같다.

4.2 순간발화온도

동일 온도에 있어서도 시료량에 따라서 발화지연시간은 다른 경우가 많으며, 온도와 발화지연시간의 관계를 일률적으로 정의한다는 것은 곤란하다. 일반적으로 발화지연이 긴 최저발화온도 부근에 있어서 시료량의 차이에 따른 지연시간의 영향은 크고 온도가 상승함에 따라서 지연시간이 짧게 되어 이 영향이 점차 줄어진다. 이들의 관계로부터 柳性⁶⁾의 방법이 타당할 것으로 사료되어, 본 연구에서는 최저발화온도를 Fig.2와 Fig.3, Fig.4에서 각각 결정 한후 이때의 시료량에 의해 최저발화온도에서 점차 온도를 상승시켜 발화지연시간이 1.0 sec에 도달할 때 까지의 온도범위에 있어서 온도와 발화지연시간의 관계를 구하고 여기에서 발화지연시간 1.0 sec때의 온도를 순간발화온도로 정의한다.

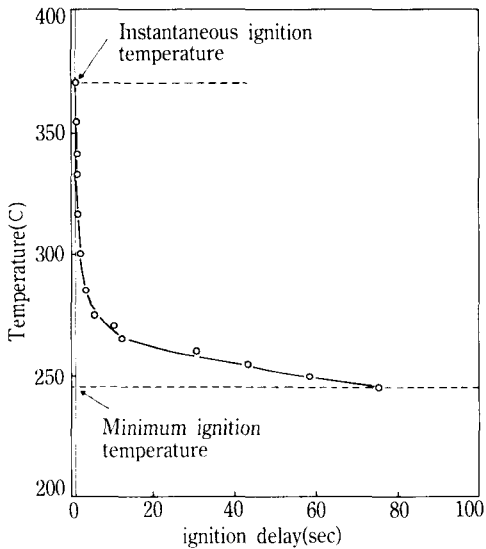


Fig.5 Relation between ignition delay and ignition temperature for 1-Heptene (at 0.25 ml)

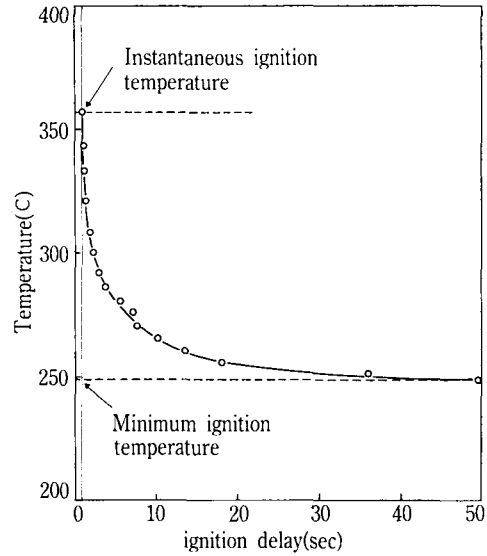


Fig.6 Relation between ignition delay and ignition temperature for 2-Heptene (at 0.20 ml)

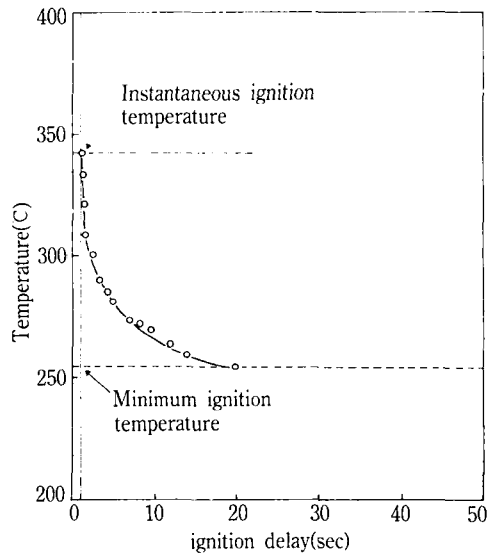


Fig.7 Relation between ignition delay and ignition temperature for 3-Heptene (at 0.20 ml)

Fig.5와 Fig.6 및 Fig.7에는 각각 1-Hepten, 2-Heptene 및 3-Heptene에 대하여 온도와 발화지연시간의 관계를 나타내었다. 여기서 알 수 있는 바와같이 1-Heptene의 순간발화온도는 371°C이며, 2-Heptene의 순간발화온도는 357°C, 3-Heptene의 순간발화온도는 342°C로서 이중결합의 위치가 중심부로 옮겨감에 따라 순간발화온도가 감소함을 알 수 있다.

4.3 겉보기 활성화에너지

Fig.8은 본 연구에서 최저발화온도를 나타내는 시료의 적하량으로서 측정된 data에 대하여 발화지연시간의 대수와 절대온도의 역수와의 관계를 나타내었다.

이들 직선으로부터 Semenov의 방정식, 즉 (4)식에 의해 구한 각 시료의 겉보기 활성화에너지를 Table 2에 나타내었다.

여기서 알 수 있는 바와 같이 겉보기 활성화에너지를 감소시키는 이중결합의 위치가 중심부로 옮겨감에 따라 감소하는 경향을 나타내고 있다.

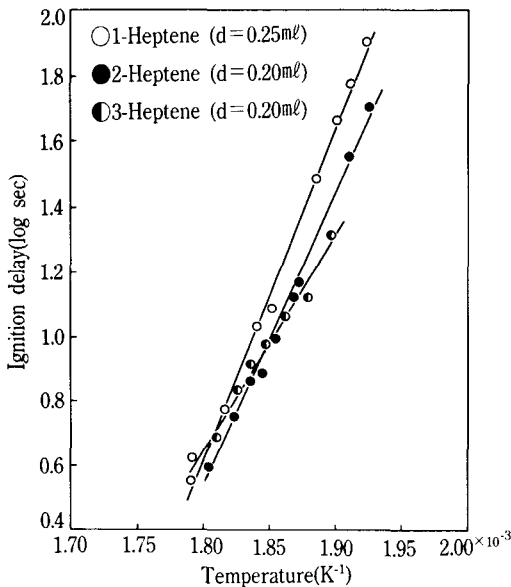


Fig.8 Relation between ignition delay and temperature by semenov's equation.

Table 2 Apparent activation energy by Semenv's equation

Sample	Dropping volume(ml)	Apparent activation energy(Kcal/mol)
1-Heptene	0.25	47
2-Heptene	0.20	35
3-Heptene	0.20	29

5. 결 론

ASTM발화온도 측정장치를 사용하여 1-Heptene, 2-Heptene 및 3-Heptene의 발화특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1-Heptene, 2-Heptene 및 3-Heptene의 최저발화온도는 각각 246°C, 248°C, 254°C로서 비슷한 값을 나타내었다.
- 1-Heptene, 2-Heptene 및 3-Heptene의 순간발화온도는 각각 371°C, 357°C, 342°C로서 이중결합의 위치가 중심으로 이동함에 따라 낮은 온도를 나타내었다.
- 1-Heptene, 2-Heptene, 3-Heptene의 겉보기 활성화에너지의 값은 최저발화온도를 나타내는 적하량으로 측정하여 얻은 data로부터 열발화 이론에 의해 구하면 각각 47Kcal/mol, 35Kcal/mol, 29Kcal/mol로 되며 순간발화온도의 경우와 같이 이중결합의 위치가 중심으로 이동함에 따라 낮은 값을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1) 安全工學協會, 火災, 海文堂, p.21 (1983).
- 2) 北川徹三, 化學安全工學, 日刊工業新聞社, P.58 (1970).
- 3) 疋田強, 火の科學, 培風館, p.33 (1987).
- 4) M. G. Zabetakis A. L. Furno, G. W. Jones, Ind. Eng. Chem, 46, 2173 (1954).
- 5) G. S. Scott, G. W. Jones, F. E. Soctt, Anal. Chem, 20, 238 (1948).
- 6) 柳生昭三, 安全工學, vol.11, No.2, p.93 (1972).

- 7) Semenov, N. N. : Chemical Kinetics and Chain Reactions, Oxford Univ Press (1935).
- 8) 西井圭, 横兵國立大學 修士論文 (1985).
- 9) 疋田強, 秋田一雄, 燃焼概論, コロナ社, p.14 (1985).