노말프로판올의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계

하동명 · 최용찬 · 한종근 · 김한돌 · 신용범 · 정세훈 · 이문선 · 윤준혁
류정열 · 김지용 · 이성진*
세명대학교 안전공학과 · *세명대학교 교양학부

1. 서 론

화학공장과 제조업 등의 사업장에서 발생하는 화재 및 폭발은 설비와 건물의 파괴뿐만 아니라 사업장의 근로자와 인근 주민에 대한 인명 피해까지 초래하는 경우가 많으므로 공정 안전을 위해 화재 및 폭발 분야의 연구에 많은 관심을 가져야 한다.방화(Fire Pretection) 및 방폭(Fire Protection)에 관련되는 특성치로 MSDS[1]의 5번째 항목인 폭발화재시대처방법(Fire-fighting Measures)에서는 폭발(연소)한계(Explosive Limit 혹은 Flammability Limit), 인화점(Flash Point), 최소발화온도(AIT: Auto-ignition Temperature)가 제시되고 있다[1,2].

자연발화(Autoignition 혹은 Spontaneous Ignition)는 가연성혼합기체에 열 등의 형태로 에너지가 주어졌을 때 스스로 타기 시작하는 산화현상으로, 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화할 수 있는 최저온도를 최소자연발화점(자연발화점)이라고 한다. AIT는 증기의 농도, 증기의 부피, 계의 압력, 실험 개시온도, 촉매, 발화지연시간 등에 영향을 받는다. 또한 AIT측정에 있어 기체와 액체 및 고체의 측정법이 다른 경우도 있으며, 온도를 미리 일정하게 정하여 실험하는 정온법과 온도를 올리면서 발화온도를 측정하는 승온법이 있다. 이와 같이 다양한 방법에 의해서 실험을 함으로서 실험값 역시 다양하게 제시되고 있다[3].

본 연구는 노말프로판에 대해 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoigniton temperature of Liquid Chemicals)장치[4]를 이용하여 최소자연발화온도와 발화지연을 측정하였다. 측정된 자료를 여러 문헌에 제시된 자연발화점을 비교 고찰하여 노말프로판을 취급하는 산화, 발화, 연소의 공정에 안전을 확보하는 데 목적이 있다.

2. 자연발화온도 및 발화온도에 영향을 주는 인자

발화점이란 다른 곳에서 착화원을 부여하지 않고 가연성물질을 공기 또는 산소 중에서 발화 혹은 폭발을 일으키는 최저온도를 말한다. 발화온도는 압력, 농도, 부피, 촉매의 종류 등의 함수로서 물질의 물리적 특성이 아니다.

발화온도에 영향을 주는 인자를 요약하면 다음과 같다.

① 초기온도
② 초기압력
③ 농도
④ 용기크기
⑤ 촉매
⑥ 발화지연시간(Time lag)
⑦ 유속
⑧ 산소농도
⑨ 불순물
⑩ 실험장치

일반적으로 발화점을 측정하는데 있어서 가연성물질과 지연성물질의 혼합물의 온도가 상승되는 시간부터 화재 및 폭발이 발생할 때까지 경과되는 시간을 발화 전에 지체(time lag) 혹은 발화에 걸리는 시간이라 한다. 이 시간이 어느 정도 길어지면 발화온도와 일정하게 되는데 이 때의 온도를 자연발화온도(AIT: Auto-ignition Temperature) 혹은 최소자연발화온도(SIT: Minimum Spontaneous Ignition Temperature) 혹은 이라 한다.

대부분의 가연성물질에서 AIT와 발화지체시간 사이에서의 관계는 다음식에 의해 접근이 가능할 것이다[5].

$$\log t = (A/T) + B \tag{1}$$

여기서 t는 발화지연시간, T는 자연발화온도[K], 그리고 A와 B는 상수이다.

발화지연시간을 산소농도 및 압력의 함수로 다음과 같이 제시하고 있다.

$$\frac{1}{\tau} \propto [O_2]^{1/2} \tag{2}$$

$$\frac{1}{\tau} \propto \ln p \tag{3}$$

또한 연료량과 공기혼합물에서 연료량에 따른 발화지연시간을 다음과같은 관계로 나타내었다.

$$\frac{1}{\tau} = Constant\ [C_f]^n \tag{4}$$

여기서 Cf는 연료의 농도이고, n은 plot에 의한 기울기이다.

또한 실험용기의 직경과 최소발화온도의 관계를 다음과 같이 나타내었다.

$$\ln r \propto \frac{1}{T} \tag{5}$$

최근 메탄의 압력변화에 의한 자연발화점 예측 식을 Caron 등이 제시하였는데 다음과 같다[6].

$$\ln(p_1) = \frac{13880}{T} - 13.92 \tag{6}$$

3. 실험

3-1. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 액체 화학물질의 자연발화점 측정장치로서 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoigniton temperature of Liquid Chemicals)장치를 사용하였고, 그 자세한 묘사는 Fig. 에 나타내었다. 본 장치는 Furnance, Temperature controller, Thermocouple, Test Flask, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun으로 크게 나눌 수 있다.

3-2 실험재료

본 실험에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 노말프로판올을 대상으로 하였고, 노말프로판올은 순정화학(純正化學)주식회사(99%)의 시약을 사용하였다.

3-3 실험방법

본 연구에서의 실험 방법은 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoigniton temperature of Liquid Chemicals)규정에 맞추어 실험하였다.

1) 실내 온도, 기압, 시간, 습도를 기록한다.
2) 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열한다.
3) 플라스크에 피하주사로 시료를 0.1 ml를 넣는다.
4) 시료를 넣는 순간 Timer 작동한다.
5) 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 비 발화로 간주하고 플라스크를 에어건으로 청소 후 다시 실험을 준비한다.
6) 만일 10℃전에 발화가 일어나면 기준 온도 보다 30℃ 낮게 설정하여 다시 실험한다.
7) 발화 시간을 2초미만 까지 측정한다.
8) 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다.

4. 이론 예측값과 문헌값의 비교 방법

제시한 모델들 가운데 추산식에 의해 추산된 추산값과 실험값의 차이 정도를 알고 가장 정확한 추산식을 찾기 위해 통계학에서 많이 이용하는 A.A.P.E.(average absolute percent error)와 A.A.D.(average absolute deviation)를 사용하였으며 구하는 식은 다음과 같다[7,8].

$$A.A.P.E. = \frac{\sum \left| \frac{T_{est.} - T_{exp.}}{T_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \qquad (7)$$

$$A.A.D. = \frac{\sum | T_{est.} - T_{exp.} |}{N} \qquad (8)$$

여기서 $T_{est.}$는 추산식에 의해 추산된 폭발상한계이고, $T_{exp.}$는 실험값이며, N은 자료(data)수 이다.

또한 통계 분석을 위해 결정 값의 표준편차와 표본 결정계수를 사용하였다[9].

$$S=\sqrt{\frac{\sum(Y_i-y_i)^2}{n-1}} \tag{9}$$

$$r^2=\frac{SSR}{SST} \tag{10}$$

여기서 S는 결정값의 표준오차, r^2는 표본 결정계수, SSR은 회귀에 의한 제곱합(sum of squares due to regression), SST는 SSR과 잔차에 의한 제곱합(sum of squares due to residual error)의 합이다.

5. 결과 및 고찰

5.1 순수물질의 실험적 고찰

대부분의 가연성물질에서 AIT와 발화지체시간 사이에서의 관계는 다음식에 의해 접근이 가능할 것이다.

$$\log t=(A/T)+B \tag{11}$$

여기서 t는 발화지연시간, T는 자연발화온도[K], 그리고 A와 B는 상수이다.

$$\ln\tau=A+\frac{E}{RT}\left(=A+B\frac{1}{T}\right) \tag{12}$$

발화시간과 온도의 관계는 비선형(non-linearity) 형태로서 고찰할 필요가 있다고 판단되어 다음과 같은 예측 모델 형태로 발화시간과 발화온도의 관계를 나타내었다.

$$\ln\tau=A+B\frac{1}{T}+C\left(\frac{1}{T}\right)^2 \tag{13}$$

5.2 노말프로판올의 자연발화점 고찰

최소자연발화점과 발화지연시간의 관계를 실험하여 그 결과를 Table에 나타내었다.

본 실험 결과를 고찰하기 위해 여러 문헌에 제시된 에탄올의 자연발화점을 조사하였는데, Yagyu[10]은 400℃, NFPA 325M[11]에서는 412℃, SFPE Handbook[12]은 440℃, SIGMA Handbook[13]은 440℃, Hilado 등[5]은 432℃를 제시하였다. 특이한 점은 NFPA 325M의 자연발화점은 다른 문헌의 자료에 비래 약 30℃ 정도 낮은 값 제시되고 있다.

그러나 본 실험에서는 430℃에서는 발화가 일어나지 않았으며, 435℃에서부터 발화가 발생되었는데 그때 발화시간은 18.33s였다. 발화시작 온도를 기점으로 온도를 5℃ 혹은 10℃ 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과 500℃에서 1.85s에 발화하였다.

제시한 실험자료를 Arrhenius 형태인 식 (14)와 비선형 형태인 식 (15)을 이용한 예

측식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -24.2659 + 19191\left(\frac{1}{T}\right) \quad (14)$$

$$\ln \tau = -15.625 + 6656\left(\frac{1}{T}\right) - 4.58752 \times 10^{6}\left(\frac{1}{T}\right)^{2} \quad (15)$$

예측식에서 비선형형태의 예측식보다 Arrhenius 형태의 예측 식에 의한 에측값이 실험값과 조금 일치하고 있다.

Table 1. Relationship between Autoigniton Temperature and Delay Time of n-Propanol

No.	T[k]	τ exp.[s]	ln τ exp.	τ pred (eq.14)	τ pred (eq.15)
1	708.15	18.33	2.90854	17.02	13.58
2	713.15	12.17	2.49897	14.07	15.31
3	723.15	10.41	2.34277	9.70	10.50
4	743.15	5.07	1.62334	4.75	5.15
5	758.15	3.19	1.16002	3.37	3.70
6	763.15	2.34	0.85015	2.41	2.65
7	768.15	1.97	0.67803	2.05	2.26
8	773.15	1.85	0.61519	1.74	1.93
AAPE				6.82	9.60
AAD				0.59	0.59

6. 결 론

자연발화점 측정장치인서 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoigniton temperature of Liquid Chemicals)장치를 사용하여 노말프로판올의 자연발화점과 발화지연시간의 관계를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 430℃에서는 발화가 일어나지 않았으며, 435℃에서부터 발화가 발생되었는데 그때 발화시간은 18.33s였으며, 500℃에서 1.85s에 발화하였다.

2)NFPA 325M의 자연발화점은 다른 문헌의 자료에 비래 약 30℃ 정도 낮은 값 제시되고 있다.

3) 발화온도와 발화시간의 관계를 다음과 같이 얻었다.

$$\ln \tau = -24.2659 + 19191\left(\frac{1}{T}\right)$$

감사의 글

이 논문은 2003년도 세명대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행된 연구임.

참고문헌

1. Meyer, E. : "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall(1990).
2. Kline, A.A., Szydlik, C.R., Rogers, T.N., Mullins, M.E. :" 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.
3. Lee, S.K. and Ha, D.M.: "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul, 1997.
4. ASTM :" Test Method E659-78(2000) Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals", American Society for Testing Materials, Philadelpia, PA., 1994.
5. Hilado, C.J. and Clark, S.W. : "Autoignition temperature of Organic Chemicals", Chemical Engineering, Vol. 4, pp.75-80, 1972.
6. Caron M. et al. :"Pressure Dependence of the Auto-ignition Temperature of Methane/Air Mixtures", J. of Hazardous Materials, Vol. A65, pp. 233-244, 1999.
7. Ha, D.M. and Choi, Y.C. :"A Study on Prediction of Minimum Autoignition Temperature for Alcohol Compounds", Theories and Application of Chem. Eng., Vol. 7, No. 2, pp. 3211-3214, 2001.
8. Ha, D.M., "A Study on Explosive Limits of Flammable Material", *J. of the Korean Institute for Industrial Safety*, Vol. 14, No. 1, pp.93-100, 1999.
9. Kleinbaum, D.G., Kupper, L.L. and Muller, K.E. : "Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods", 2nd ed., PWS-KENT Publishing Company, Boston, 1988.
10. Yagyu, S. : "Systematization of Spontaneous Ignition temperature of Organic Compounds -Spontaneous Ignition temperature of Alkyl Alcohols-",Research Report of the Research Institute of Industrial Safety(RIIS-RR-26-5), Japan, 1978.
11. NFPA : "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
12. Kanury, A.M. : "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering ; Ignition of Liquid Fuels", 2nd Ed., SFPE, 1995.
13. Lenga, R.E. and Votoupal, K.L. : "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume Ⅰ ~ Ⅲ", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., 1993.