

# n-Pentane과 n-Hexane의 최소자연발화온도 측정에 관한 연구

한종근 · 하동명 · 신용범 · 김한돌 · 김일권 · 유희환 · 김평호  
박영선 · 이성진\* · 김지용\*\* · 이수경\*\*

세명대학교 안전공학과 · \*세명대학교 교양학부 · \*\*서울산업대학교 안전공학과

## 1. 서 론

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 최소자연발화온도(AIT: Autoignition Temperature)라고 한다<sup>1)</sup>. 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<sup>2)</sup>. 본 연구는 최근 표준 장치로 사용되고 있는 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoigniton Temperature of Liquid Chemicals)장치<sup>3)</sup>를 사용하여 화학 산업 현장에서 널리 사용되고 있는 탄화수소류(Acids) 가운데 노말펜탄과 노말헥산에 대해 최소자연 발화온도와 발화지연시간 관계를 측정하였으며, 측정된 자료를 과거 표준 장치를 사용하여 얻은 결과와 비교 고찰하였다. 탄화수소류를 생산, 취급, 처리, 수송 및 저장하는 공정에서 보다 확실한 화재 및 폭발을 예방하기 위한 기초 자료를 제공하는데 목적이 있다.

## 2. 자연발화온도와 발화지연시간의 관계

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. 대부분의 가연성물질에서 AIT와 발화지체시간 사이에서의 관계는 다음식에 의해 접근이 가능할 것이다<sup>4)</sup>.

$$\log t = (A/T) + B \quad (1)$$

여기서  $t$ 는 발화지연시간,  $T$ 는 자연발화온도[K], 그리고  $A$ 와  $B$ 는 상수이다.

### 3. 실험

#### 3.1 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 액체 화학물질의 자연발화점 측정장치로서 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoignition temperature of Liquid Chemicals)장치를 사용하였고, 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 산류는 순정화학(純正化學)주식회사(99%)의 시약을 사용하였다.

#### 3.3 실험방법

- 1) 실내 온도, 기압, 시간, 습도를 기록한다.
- 2) 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열한다.
- 3) 설정온도에 도달하면 플라스크 내부에 주사기로 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) 다시 온도를 설정한 후 10분전에 발화가 일어나면 설정 온도 보다 30℃ 낮게 설정하고 3~5℃ 혹은 10℃씩 증가시키면서 측정한다.
- 7) 발화 지연 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<sup>5,6)</sup>. 통계 분석을 위해 결정 값의 표준편차와 표본 결정계수를 사용하였다<sup>7)</sup>.

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

$$r^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (3)$$

여기서 S는 결정값의 표준오차,  $r^2$ 는 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 발화지연시간 사이에서의 관계는 선형인 경우와 비선형(non-linear)인 경우를 각각의 식으로 표현하였다.

$$\ln \tau = A + \frac{E}{RT} \quad \left( = A + B \frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

$$\ln \tau = A + B \frac{1}{T} + C \left( \frac{1}{T} \right)^2 \quad (5)$$

### 5.2 노말 펜탄의 자연발화온도 고찰

노말펜탄의 최소자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 실험한 결과를 Table 1에 나타내었다.

본 실험 결과를 고찰하기 위해 여러 문헌에 제시된 자연발화온도와 비교하였다. 많은 문헌에서 자연발화온도를 제시되고 있으나, 공정 안전을 위해 널리 사용되고 있는 대표적인 문헌을 이용하여 본 실험 결과와 비교하였다. 노말펜탄의 자연발화온도에 대해 NFPA 325M에서는 260°C, SFPE handbook은 260°C, Sigma handbook은 260°C, Hilado와 Clark는 258°C 그리고 Jackson은 284.4°C를 제시하였다.

그러나 본 실험에서 초기설정온도를 280°C로 하여 실험한 결과 발화 12.59sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30°C 낮게 250°C에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았다. 따라서 5°C 상승 시킨 255°C에서도 발화가 일어나지 않아 다시 5°C상승시킨 260°C에서 실험한 결과 50.91sec에서 발화가 시작되었고, 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과 310°C에서 1.77sec에 발화하였다.

제시한 실험 자료를 Arrhenius 형태인 식 (4)과 비선형 형태인 식 (5)을 이용한 예측식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -33.0017 + 196488 \left( \frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

$$\ln \tau = -42.75 - 31232 \left( \frac{1}{T} \right) - 3.1457 \times 10^6 \left( \frac{1}{T} \right)^2 \quad (7)$$

Table 1. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for n-pentane

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln\tau_{exp.}$	$\tau_{est.}(eq. 6)$	$\tau_{est.}(eq. 7)$
1	533.15	50.91	3.93006	47.04	117.14
2	543.15	19.60	2.97553	23.87	59.65
3	553.15	12.59	2.53290	12.41	30.91
4	558.15	10.69	2.36931	9.03	22.39
5	563.15	5.87	1.76985	6.06	16.29
6	568.15	4.80	1.56862	4.85	11.89
7	573.15	4.32	1.46326	3.59	8.72
8	583.15	1.77	0.57098	2.00	4.74
A.A.P.E.				11.21	148.09
A.A.D.				1.47	20.15

식 (6)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.979로서 실험값과 일치하고 있다.

또한 기존의 문헌에 제시된 자료들과 비교하였을 때 약간의 차이를 나타내는 것은 실험 장치에서 오는 차이로 볼 수 있다. 이는 과거는 ASTM D-2155 장치는 250ml의 삼각플라스크용기에서 측정된 결과이며, Jackson은 ASTM crucible-type 장치를 사용한 결과이다. 최근 고안된 ASTM E659-78 장치는 500ml의 둥근 플라스크에 의한 결과로서 기존 장치에서 얻은 결과와 차이가 있는 것으로 사료된다.

### 5.3 노말 헥산의 자연발화점고찰

노말헥산의 최소자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다.

본 실험 결과를 고찰하기 위해 여러 문헌에 제시된 자연발화온도와 비교하였다. 많은 문헌에서 자연발화온도를 제시되고 있으나, 공정 안전을 위해 널리 사용되고 있는 대표적인 문헌을 이용하여 본 실험 결과와 비교하였다. 노말헥산의 자연발화온도에 대해 NFPA 325M에서는 225°C, SFPE handbook은 225°C, Sigma handbook은 250°C, Hilado와 Clark는 227°C 그리고 Jackson은 260.5°C를 제시하였다<sup>8-10</sup>.

그러나 본 실험에서 초기설정온도를 260°C로 하여 실험한 결과 발화 11.66sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30°C 낮게 230°C에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나

지 않았으며, 237℃까지 상승 시켜 실험한 결과 역시 발화가 발생되지 않았다. 따라서 3℃ 상승 시킨 240℃에서 실험한 결과 39.41sec에서 발화가 시작되었고, 이를 기점으로 5℃ 혹은 10℃ 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정 한 결과 285℃에서 1.85sec에 발화하였다.

제시한 실험 자료를 Arrhenius 형태인 식 (4)과 비선형 형태인 식 (5)을 이용한 예측식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -33.7913 + 19257.88 \left( \frac{1}{T} \right) \quad (8)$$

$$\ln \tau = 133.25 - 160256 \left( \frac{1}{T} \right) + 4.7841 \times 10^7 \left( \frac{1}{T} \right)^2 \quad (9)$$

Table 2. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for n-hexane

No.	T[K]	$\tau_{\text{exp.}}$ [s]	$\ln \tau_{\text{exp.}}$	$\tau_{\text{est.}}$ (eq. 8)	$\tau_{\text{est.}}$ (eq. 9)
1	513.15	39.31	3.67148	43.49	13.93
2	518.15	26.69	3.28429	30.67	8.66
3	528.15	15.53	2.74277	14.96	3.78
4	533.15	11.66	2.45616	10.63	2.65
5	538.15	9.28	2.22786	7.60	1.92
6	543.15	7.02	1.94876	5.46	1.44
7	548.15	3.84	1.34547	3.95	1.12
8	553.15	2.36	0.85866	2.88	0.90
9	558.15	1.85	0.53063	2.10	0.74
A.A.P.E.				12.82	70.73
A.A.D.				1.50	9.15

식 (8)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.970로서 실험값과 일치하고 있다. 그러나 식 (9)에서의 결과는 실험값과 예측값은 큰 차이를 보이고 있다.

## 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) Lee, S.K. and Ha, D.M., "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul, 1997.
- 3) ASTM, " Test Method E659-78(2000) Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals", American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA., 1994.
- 4) Hilado, C.J. and Clark, S.W., "Autoignition Temperature of Organic Chemicals", Chemical Engineering, Vol. 4, pp.75-80, 1972.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
- 9) Kanury, A.M., "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering ; Ignition of Liquid Fuels", 2nd Ed., SFPE, 1995.
- 10) 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.