

노말헥산의 연소특성치의 측정 및 고찰

하 동 명

세명대학교 보건안전공학과

(2011. 1. 24. 접수 / 2011. 3. 22. 채택)

The Measurement and Investigation of Combustible Properties for n-Hexane

Dong-Myeong Ha

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

(Received January 24, 2011 / Accepted March 22, 2011)

Abstract : For the safe handling of n-hexane, the explosion limit at 25°C, the temperature dependence of the explosion limits and the lower flash point were investigated. And AITs(auto-ignition temperatures) by ignition delay time for n-hexane were experimented. By using the literatures data, the lower and upper explosion limits of n-hexane recommended 1.0 Vol% and 8.0 Vol%, respectively. In this study, the lower flash points of n-hexane recommended -23°C. This study measured relationship between the AITs and the ignition delay times by using ASTM E659-78 apparatus for n-hexane, and the experimental AIT of n-hexane was 240°C. The new equations for predicting the temperature dependence of the explosion limits of n-hexane is proposed. The values calculated by the proposed equations were a good agreement with the literature data.

Key Words : n-hexane, flash point, explosion limit, autoignition temperature, safety handling

1. 서론

산업 현장에서 취급하고 있는 각종 화학물질은 대부분 유해·위험성을 내포하고 있어 보관, 수송 및 취급 중에는 특별한 주의가 필요하고 있다. 그러나 위험물 취급에 있어 잘못된 자료를 적용함으로써 사고를 유발한 경우가 많다. 따라서 사업장에서 사용되고 있는 물질의 정확한 연소특성치는 가장 중요하다¹⁾.

산업현장에서 취급하고 있는 대부분의 물질의 유해·위험 특성은 MSDS(Material Safety Data Sheet)를 통해 얻을 수 있다. 잘 알려진 D/B인 미국화학공학회 DIPPR(Design Institute for Physical Property Data)²⁾을 비롯해 여러 문헌들에서도 확보할 수 있다.

사업장에서의 취급하는 물질의 유해·위험성 평가에 대해서 안전분야는 물질의 연소특성치를 연구의 기반을 하고 있으며, 보건분야는 유해성 연구를 기반으로 하고 있다. 따라서 본 연구에서는 안전 분야에서 응용하고 있는 연소특성치 연구를 진행

하고자 한다.

Ha^{3,4)}는 CNG 연료의 주성분인 메탄과 반도체에서 사용되고 있는 실란계열의 연소특성치를 연구하였다. 그리고 Ha⁵⁾는 사업장에서 널리 사용되고 있는 메칠에틸케톤(MEK)의 연소특성치 측정 및 고찰을 통해 유용한 화재 및 폭발 자료를 제공하였다.

노말헥산은 인화성이 매우 강하고 산소와 함께 연소되면서 많은 열을 내기 때문에 연료로 많이 사용되고 있다. 또한 자동차에 사용하는 휘발유와 난방용으로 쓰는 등유에 많이 들어있는 연료이다. 노말헥산은 잉크, 접착제, 고무풀, 자동차 타이어나 폴리에틸렌을 생산하거나 드라이클리닝에 사용되는 용제에도 사용되고, 유성 페인트를 녹이는 용제의 주성분이며, 휘발성이 큰 물질로서 전자부품 처럼 물로 세척하기 어려운 제품에 묻어있는 기름기를 닦아내는 세척제로 산업 전 분야에서 취급되고 있는 물질이다.

본 연구에서는 산업현장의 다양한 곳에 사용되고 있는 노말헥산에 대해 자연발화온도를 측정하여 기존의 자료들과 비교 고찰하였다. 그리고 노말헥산

의 폭발한계는 여러 문헌에 제시된 자료를 고찰하여 공정한 안전에 타당한 자료를 제시하고, 폭발한계의 온도의존성에 대해서는 새로운 예측식을 제시하였다. 또한 본 연구를 통해 노말헥산을 취급하는 공정에서 발생할 수 있는 재해를 예방하고, 다른 화학물질의 위험성평가 방법론으로 활용하는데 목적이 있다.

2. 노말헥산의 연소특성치 선택 및 위험성

2.1. 자료선택

각 국은 사업장에서 취급하는 유해·위험물질에 대한 안전한 취급, 처리, 수송 및 보관을 위해 MSDS 자료를 제공하고 있다. 그리고 관련 기관 및 단체들에서도 많은 자료들을 제공하고 있는데, NFPA⁶⁾에는 NFPA 325M 코드에서 가연성가스, 액체 및 휘발성 고체 수 백 종의 특성치를 제시하고 있으며, 또한 SFPE^{7,8)} 출간한 “SFPE Handbook of Fire Protection Engineering”와 “Ignition Handbook”에서도 약 500여종의 물질에 대한 연소특성치를 제시하고 있다. 특히 인화점에 대한 자료는 Stephenson⁹⁾이 저술한 “Flash Points of Organic and Organometallic Compounds”를 활용할 수 있다.

2.2. 노말헥산의 반응성 및 연소특성

특이한 냄새를 지니고 휘발성이 강한 투명한 액체인 노말헥산은 알코올, 에테르, 클로로포름, 아세톤, 유기용제 등에 잘 용해된다. 피해야할 발화원은 열, 화염, 스파크 및 기타점화원 등이 있다. 증기는 공기보다 무거우므로 누출 시 원거리의 발화원으로 부터 점화되어 순식간에 확산될 수 있다. 또한 물질의 흐름과 교반에 의하여 폭발을 초래할 수 있는 정전기가 발생할 수도 있다. 염소산나트륨 등의 산화제, 할로젠, 가연성물질과 접촉을 피하고, 저장은 밀폐용기에 보관하고 환기가 잘 되고 서늘하고 건조한 장소에 보관한다.

3. 노말헥산의 화재·폭발 특성치 분석

3.1. 노말헥산의 폭발한계와 폭발한계 온도의존성

3.1.1. 화염전파 방향에 따른 폭발한계

폭발한계는 점화원의 위치에 따라 값이 달라지는데, 일반적으로 폭발범위는 점화시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파에서 폭발하한계(LEL, Lower Explosion Limit)는 낮고, 폭발상한계(UEL, Upper Ex-

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

References	Tube[cm or L]		Explosion Limits [vol%]	
	Diameter	Length	Lower	Upper
NFPA ⁶⁾	-	-	1.1	7.5
Sigma ¹⁰⁾	-	-	1.2	7.7
SFPE ⁷⁾	-	-	1.2	7.4
CRC ¹¹⁾	-	-	1.0	8.0
Lange ¹²⁾	-	-	1.2	7.5
Ignition handbook ⁸⁾	-	-	1.2	7.4
Yagyū ¹³⁾	10.2	150	1.45	5.70
	6.3	150	1.40	6.90
	5.3	150	1.48	-
	4.4	150	1.45	7.50
	5.7	120	1.26	7.50

plosion Limit)는 높아져서 폭발범위는 넓어진다. Table 1에는 노말헥산에 대한 폭발하한계와 상한계의 문헌값들을 정리하여 나타내었다. Table 1에서 Yagyū는 상향전파에 의한 폭발한계값이며, 나머지 문헌값들은 화염전파방향을 제시하지 않고 있다.

3.1.2. 폭발한계의 온도의존성

화학물질을 취급하는 공정에서는 일반적으로 표준상태에서 운전하는 경우보다 고온이나 고압에서 운전하는 경우가 많다. 일반적으로 계의 온도가 증가할 경우 폭발하한계는 작아지고, 폭발상한계는 커져서 폭발범위가 넓어진다.

지금까지 연구된 폭발한계의 온도의존성을 살펴보면, Zabetakis 등¹⁴⁾ 폭발하한계에서의 온도의존성을 고찰하기 위해 연소열, 폭발한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도 1,300°C라는 가정하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.8 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (1)$$

Hustad 등¹⁵⁾은 탄화수소화합물의 폭발한계의 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 0.00085 (t - 25)] \quad (2)$$

Ha¹⁶⁾는 기존의 폭발한계 온도의존성 연구를 근거로 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.69 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (3)$$

Table 2. The flash point of several reported data for n-hexane

Compound	Flash points [°C]					
	NFPA ⁽⁶⁾	Sigma ⁽⁶⁾	SFPE ⁽⁷⁾	CRC ⁽¹¹⁾	Lange ⁽¹²⁾	Ignition ⁽⁸⁾
n-Hexane	-22	-23.3	-22	-22	-23	-22(CC), -26(OC)

3.2. 노말헥산의 인화점

인화점은 가연성액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로, 인화점은 하부인화점(Lower Flash Point)과 상부인화점(Upper Flash Point)으로 나누며, 일반적으로 인화점이란 하부인화점을 말한다. 인화점 측정은 Tag, Pensky-Martens, Cleveland, Abel 그리고 Setafash 방식 등이 있으며, 장치에 따라 다른 값을 갖는다. 노말헥산에 대해 여러 문헌에서 얻은 인화점을 정리하여 Table 2에 나타내었으며, CC는 밀폐식 장치, OC는 개방식 장치를 의미한다.

3.3. 노말헥산의 최소자연발화온도

자연발화온도는 다른 곳에 아무런 화원을 주지 않고 공기 속의 상온에서 주위로부터 발생하는 열로부터 가연물이 자발적으로 점화되는 온도를 말한다. 자연발화온도는 연료의 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 지연시간 등 많은 인자에 의존한다. 노말헥산에 대해 NFPA Handbook을 비롯하여 여러 문헌 등에서 제시되고 있는 최소자연발화온도를 정리하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 Kuchta⁽¹⁷⁾은 Hot air gas를 발화원으로 사용하여 최소 자연발화온도를 측정한 값이고, Smyth⁽¹⁸⁾는 니켈금속 표면을 발화원으로 사용하여 얻은 발화온도이다.

4. 노말헥산의 화재 및 폭발 특성치 측정 및 고찰

4.1. 노말헥산의 인화점

문헌들에서 제시된 노말헥산의 밀폐식 장치에 의한 하부인화점은 약 -22 ~ -23°C로 큰 차이를 보이지 않고 있고, Ignition 핸드북⁽⁸⁾에서 개방식에 의한 하부인화점은 -26°C를 제시하고 있다. 노말헥산의 경우 일반적으로 -23°C를 기준으로 하는 것이 바람직하다고 본다.

4.2. 노말헥산의 폭발한계

폭발한계의 자료를 검토한 결과 실험장치의 크기나 모양 그리고 화염점파방향에 따라 달라진다는 사실은 Table 1에서 알 수 있었다. 그 동안 공정에서 안전을 위해 폭발하한계의 자료를 인용하고 있는데 하한계는 1.2 Vol%를, 상한계는 약 7.5 vol%를 많이 인용하였다. 그러나 최근 문헌을 검토한 결과 공정의 안전을 위해서는 하한계 1.0 Vol%, 상한계 약 8 Vol%를 추천한다.

노말헥산의 폭발하한계의 자료를 검증하기 위해 Antoine 식 (24)을 사용하여 폭발하한계를 계산하였는데, 사용된 Antoine 식은 다음과 같다.

$$\log P^f = 6.91058 - \frac{1189.64}{(t + 226.28)} \quad (4)$$

여기서, P^f 는 증기압(mmHg)이고, t 는 온도(°C)이다.

식 (4)을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는데, 밀폐식 인화점 -23°C를 적용하는 경우 폭발하한계는 약 1.50 Vol%로 계산되었으며, 개방식 인화점인 -26°C를 적용할 때는 1.24 Vol%로 계산되어 증기압식에 의한 폭발한계 예측이 가능함을 알 수 있다.

4.2. 노말헥산의 폭발한계 온도의존식

본 연구에서는 노말헥산의 폭발하한계와 온도의 관계를 제시한 문헌 자료⁽²⁵⁾를 이용하여 기존의 추산식에 의한 예측값과 새로운 추산식에 의한 예측값을 비교 고찰하였다. 본 연구에서 문헌 자료를 이용하여 얻은 새로운 추산식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_{25} [1.0542 - 5.7667 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (5)$$

식 (5)에 의한 추산값과 지금까지 널리 사용되고 있는 Zabetakis가 제시한 식 (2)에 의한 추산값을 문헌값과 비교하여 Table 4에 나타내었다. 본 연구에서 제시한 식이 기존에 제시한 식보다 문헌값과 일치함을 보여주고 있다. 따라서 고온에서 노말헥산을 사용하는 공정에서는 식 (5)을 사용하여 안전을 확보하는 것이 타당하다고 본다.

Table 3. The autoignition temperature of several reported data for n-hexane

Compound	AITs[°C]										
	NFPA ⁽⁶⁾	Sigma ⁽¹⁶⁾	Sheldon ⁽¹⁹⁾	SFPE ⁽⁷⁾	CRC ⁽¹¹⁾	Scott ⁽²⁰⁾	Jackson ⁽²¹⁾	Zabetakis ⁽²²⁾	Hilado ⁽²³⁾	Kuchta ⁽¹⁷⁾	Smyth ⁽¹⁸⁾
n-Hexane	225	250	233	225	225	248	260	234	227	765	948

Table 4. Comparison of A.A.D, of the LEL with temperature variation using several correlation for n-hexane

No.	Temp.(°C)	LEL	Eqn.(2)	Eqn.(5)
1	26	1.26	1.20	1.26
2	100	1.22	1.13	1.21
3	150	1.18	1.08	1.18
4	200	1.14	1.04	1.14
A.A.D.			0.09	0.004

4.3. 노말헥산의 최소자연발화온도 고찰

4.3.1. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 장치는 액체 화학물질의 자연 발화점 측정 장치로서 ASTM E659-78를 사용하였고, 장치는 Furnace, Temperature Controller, Thermocouple, Test Flask, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun으로 나눌 수 있다. 실험 방법은 ASTM E659-78 규정에 맞게 진행하였으며, 발화지연시간을 2초까지 측정하였는데, 이는 발화지연시간과 발화온도의 관계를 이용하여 활성화에너지(Activation Energy)를 계산하기 위해서이다.

4.3.2. 노말헥산의 자연발화온도 고찰

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 NFPA에서는 225°C, SFPE은 225°C, Sigma은 250°C, Jackson은 260°C로서 약 35°C의 차이를 보이고 있다.

그러나 본 실험에서 초기설정온도를 260°C로 하여 실험한 결과 발화 11.66 sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30°C 낮게 230°C에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았으며, 237°C까지 상승 시켜 실험한 결과 역시 발화가 발생되지 않았다. 따라서 3°C 상승 시킨 240°C에서 실험한 결과 39.41 sec에서 발화가 시작되었고, 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C씩 상승시켜 발화지연시간을 측정 한 결과 285°C에서 1.85 sec에 발화하였다.

제시한 실험 자료를 Arrhenius 형태 식을 이용하여 회귀분석한 결과 다음과 같은 예측식을 얻었다.

$$\ln \tau = -33.7913 + 19257.88 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

식 (6)에 의한 예측된 발화지연시간들을 실험값

과 비교하여 Table 5와 Fig. 1에 나타내었다. 추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.D. (Average Absolute Deviation)을 사용하였다.

$$A.A.D. = \sum \frac{|\tau_{est.} - \tau_{exp.}|}{N} \quad (7)$$

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

또한 식 (6)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정 계수(R^2)는 0.97로서 예측값은 실험값과 일치하고 있다.

일반적으로 Semenov²⁶⁾가 제시한 식 (8)을 이용하면 활성화에너지를 얻을 수 있다.

$$\log \tau = \frac{52.55E}{T} + B \quad (8)$$

Table 5. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for n-hexane

No.	T[K]	τ_{exp} [s]	τ_{est} (Eqn. 7)
1	513.15	39.31	43.49
2	518.15	26.69	30.67
3	528.15	15.53	14.96
4	533.15	11.66	10.63
5	538.15	9.28	7.60
6	543.15	7.02	5.46
7	548.15	3.84	3.95
8	553.15	2.36	2.88
9	558.15	1.85	2.10
A.A.D.	-	-	1.50

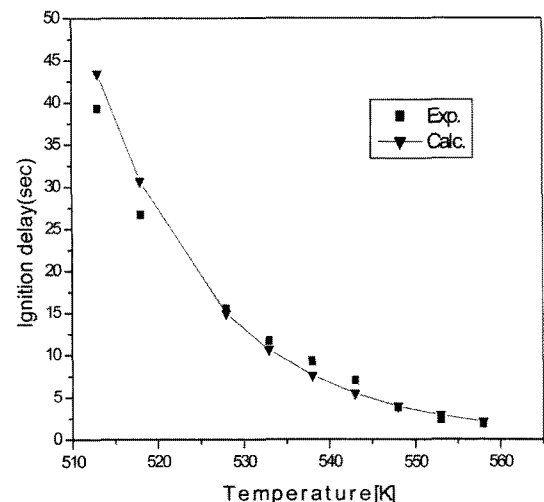


Fig. 1. A comparison between the experimental and calculated delay times for n-hexane.

식 (6)을 식 (8)에 대입하여 계산된 활성화에너지(E)는 159.13 kJ/mol이다.

기존의 문헌에 제시된 자료들과 비교하였을 때 약간의 차이를 나타내는 것은 실험 장치에서 오는 차이로 볼 수 있다. 기존의 자료는 ASTM D-2155와 ASTM crucible-type 장치를 사용한 결과이다. 최근 고안된 ASTM E659-78 장치는 500 mL의 둥근 플라스크로서 기존 장치와 차이가 있다. 과거 ASTM 장치에 의한 발화온도는 5분(300초)의 발화지연시간을 기준으로 측정된 값들이다.

5. 결론

본 연구에서는 노말hex산의 화재 및 폭발 특성치 가운데 최소자연발화온도(AIT)는 ASTM E659-78을 사용하여 측정하였고, 폭발한계와 인화점은 여러 문헌들과 비교 고찰하였다. 그리고 폭발한계의 온도의존성에 대한 새로운 예측식을 제시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폭발한계의 문헌을 고찰한 결과 안전 위해서는 노말hex산의 폭발하한계는 1.0 Vol%, 상한계는 약 8.0 Vol% 그리고 인화점은 -23°C 사용하는 것이 바람직하다.

2) 증기압 식을 이용한 노말hex산의 폭발하한계 예측값은 밀폐식 인화점 -23°C를 적용하는 경우 폭발하한계는 약 1.50 Vol%, 개방식 인화점인 -26°C를 적용하는 경우는 1.24 Vol%로 계산되었다.

3) 노말hex산의 새로운 폭발한계 온도의존식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_{25} [1.0542 - 5.7667 \times 10^{-4} (t - 25)]$$

4) 노말hex산의 최소자연발화 온도는 240°C로 측정되었다.

5) 노말hex산의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계는 다음과 같다.

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

6) Semenov식을 이용하여 계산된 노말hex산의 활성화에너지(E)는 159.13 kJ/mol이다.

참고문헌

- 1) F.P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries", Vol. 2, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, 1996.
- 2) A. A. Kline, C. R. Szydluk, T. N. Rogers and M. E. Mullins, "An Overview of Compiling, Critically Eva-

luating, and Delivering Reliable Property Data AICHe DIPPER Project 911 and 912", Fluid Phase Equilibria, Vol. 150-151, pp. 421~428, 1998.

- 3) D. M. Ha, "Investigation of Combustion Properties for Using Safe Hydrogen", J. of the Korean Institute of Gas, Vol. 12, No. 2, pp. 1~6, 2008.
- 4) D. M. Ha, "Characteristics of Auto-ignition for Trichlorosilane and Dichlorosilane-Trichlorosilane Mixtures", J. of the Korean Institute of Gas, Vol. 14, No. 4, pp. 24~30, 2010.
- 5) D. M. Ha, "The Compatibility of MSDS through the Investigation of the Combustible Properties for MEK", J. of the Korean Society of Safety, Vol. 23, No. 3, pp. 36~41, 2008.
- 6) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
- 7) SFPE, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", 2nd ed., SFPE, 1995.
- 8) V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE, 2003.
- 9) S. M. Stephenson, "Flash Points of Organic and Organometallic Compounds", Elsevier, 1987.
- 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) D. R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 75th ed., CRC Press, 1994.
- 12) J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 14th Ed. McGraw-Hill, 1992.
- 13) 柳生昭三, "蒸氣의爆發限界", 安全工學協會, 1979.
- 14) G. M. Zabetakis, "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", US Bureau of Mines, Bulletin, 1965.
- 15) J. E. Hustad and O. K. Sonju, "Experimental Studies of Lower Flammability Limits of Gases and Mixtures of Gases at Elevated Temperature", Combustion and Flame, Vol. 71, pp. 283~294, 1988.
- 16) D. M. Ha, "Prediction of Temperature Dependence of Lower Explosive Limits for Paraffinic Hydrocarbons", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 15, No. 3, pp. 71~77, 2000.
- 17) J. M. Kuchta, A. Bartkowiak and M. G. Zabetakis, "Hot Surface Ignition Temperatures of Hydrocarbon Fuel Vapor-Air Mixtures", Vol. 10, No. 3, pp. 282~288, 1965.
- 18) K. C. Smyth and N. P. Bryner, "Short-Duration Auto-

- ignition Temperature Measurement for Hydrocarbon Fuels Near Heated Metal Surfaces”, *Combustion Sci. and Tech.*, Vol. 126, pp. 225~253, 1997.
- 19) M. Sheldon, “Understanding Auto-ignition Temperature”, *Fire Engineering J.*, June, pp. 27~32, 1984.
 - 20) G. S. Scott, G. W. Jones and F. E. Scott, “Determination of Ignition Temperature of Combustible Liquids and Gases”, *Analytical Chemistry*, Vol. 20, No.3, pp. 238~241, 1948.
 - 21) J. L. Jackson, “Spontaneous Ignition Temperature - Commercial Fluids and Pure Hydrocarbons-”, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 43, No. 12, pp. 2869~2870, 1951.
 - 22) M. G. Zabetakis, A. L. Furno and G. W. Jones, “Minimum Spontaneous Ignition Temperature of Combustibles in Air”, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 46, No. 10, pp. 2173~2178, 1954.
 - 23) C. J. Hilado. and S. W. Clark, “Autoignition temperature of Organic Chemicals”, *Chemical Engineering*, Vol. 4, pp. 75~80, 1972.
 - 24) J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, “Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection”, 1, Part1-7, DECHEMA, 1980.
 - 25) M. G. Zabetakis, G. S. Scott and G. W. Jones, “Limits of Flammability of Paraffin Hydrocarbons in Air”, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 43, No. 9, pp. 2120~2124, 1951.
 - 26) N. N. Semenov, “Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Vol. 2”, Princeton University Press, Pprinceton, N.J., 1959.