

노말트리데칸의 연소특성치의 적정성 고찰

하 동 명

세명대학교 보건안전공학과

(2012. 1. 25. 접수 / 2012. 4. 30. 채택)

The Investigation of Compatibility of Combustible Characteristics for n-Tridecane

Dong-Myeong Ha

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

(Received January 25, 2012 / Accepted April 30, 2012)

Abstract : For the safe handling of n-tridecane, the lower flash points and AITs(auto-ignition temperatures) by ignition delay time were experimented. Also lower explosion limits by the lower flash points were calculated. The lower flash points of n-tridecane by using closed-cup tester were experimented 92 °C and 96 °C. The lower flash points and fire point of n-tridecane by using open cup tester were experimented 100 oC and 103 oC, respectively. This study measured relationship between the AITs and the ignition delay times by using ASTM E659 apparatus for n-tridecane. The experimental AIT of n-tridecane was 223 oC. The calculated lower explosion limit by using measured lower flash point 92 oC for n-tridecane was 0.6 Vol.%.

Key Words : n-tridecane, lower flash point, lower explosion limit, closed-cup tester, open cup tester, autoignition temperature(AIT)

1. 서론

최근 주유소 및 유조선의 유증기 폭발 사고를 살펴보면, 안전관리메뉴얼에서는 유류 등 가연성물질을 저장하는 탱크 내 가스 농도를 확인한 뒤 기준치 이하로 작업하도록 규정되어 있는데도 불구하고 이를 지키지 않아서 발생한 사례라고 볼 수 있다. 그리고 설계 시 정확하지 않은 잘못된 화재 및 폭발 자료를 사용함으로써 사고를 유발한 경우도 많다. 산업 현장에서 취급하고 있는 각종 화학물질은 잠재적 위험성이 크므로 보관, 수송 및 취급할 때 특별한 주의가 필요하고 있다. 대표적인 화재 및 폭발 자료(연소특성치)로는 인화점, 연소점, 폭발한계, 최소자연발화온도 등을 들 수 있다. 따라서 사업장에서 사용되고 있는 물질의 위험 특성을 정확히 파악하는 것은 재해 예방에 가장 기본이 된다¹⁾.

인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있고 있으며, 인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로서, 가연성액체의 액면 가까에서 인화

할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 연소점은 석유화학산업에서 발생할 수 있는 액면화재(Pool Fire) 예방을 위한 중요한 자료로써, 가연성 액체 표면에 시험염(Pilot Flame)을 접촉시켰을 때 5초간 발염연소를 지속하는 액체의 온도를 말한다. 특히 연소점은 연소의 지속성을 나타내는 중요한 자료임에도 불구하고 관련 문헌은 소수에 불과하며, 대부분의 문헌들에서는 연소점이 인화점보다 약간 높다고 소개하고 있다. 폭발한계는 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다. 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: Auto-ignition Temperature)라고 한다²⁾.

지방족탄화수소 가운데 노말트리데칸은 경유와 중유에 해당되는 물질인데도 불구하고 연소위험성 연구는 전무한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 노말트

리데칸의 인화점, 연소점 그리고 자연발화온도를 측정하여 자료로 제시하고, 측정된 인화점을 근거로 폭발하한계를 예측하여 공정 안전 자료로 제시하고자 한다. 본 연구에서 제시된 노말트리데칸의 연소특성치는 석유류 탱크의 소화설비 지침 마련과 MSDS의 최신화에 유용한 정보를 제공뿐만 아니라 화재 시 감식, 유사 석유류, 바이오디젤 연료 연구에 필요한 자료로 이용하는데 목적이 있다.

2. 노말트리데칸의 연소특성치 선택 및 위험성

2.1. 물리적 특성

각 국에서는 사업장에서 취급하는 유해·위험물질에 대한 안전한 취급, 처리, 수송 및 보관을 위해 MSDS 자료를 제공하고 있다. 그리고 많은 단체에서 발간한 자료와 논문들에서도 물리적 특성치를 제공하고 있다. 노말트리데칸의 물리적 특성은 요약하여 Table 1에 나타내었다.

2.2. 자료선택

각 국에서는 사업장에서 취급하는 유해·위험물질에 대한 안전한 취급, 처리, 수송 및 보관을 위해 MSDS 자료를 제공하고 있다. 그리고 많은 단체에서 발간한 자료와 논문들에서도 연소특성치를 제공하고 있다. 대표적으로 NFPA³⁾에는 NFPA 325M 코드에서 가연성가스, 액체 및 휘발성 고체 수 백종의 특성치를 제시하고 있으며, 또한 SFPE에서 출간한 “SFPE Handbook of Fire Protection Engineering”⁴⁾와 “Ignition Handbook”⁵⁾에서는 약 500여종의 물질에 대해 연소특성치를 제시하고 있다. 인화점에의 Stephenson⁶⁾의 “Flash Points of Organic and Organometallic Compounds”에 얻을 수 있다.

Table 1. Physical properties of n-tridecane

Properties	Component	n-Tridecane
CAS number		629-50-5
Molecular formula		C ₁₃ H ₂₈
Boiling point		235.4 oC
Melting point		-5.3 oC
Critical temperature		437.65 oC
Critical pressure		17atm
Vapor density(Air=1)		6.35(Air=1)
Specipic gravity(Water=1)		0.7564

2.3. 노말트리데칸의 반응성 및 연소특성

노말트리데칸은 위험물안전관리법에서는 제 4류 위험물의 제 3석유류이고, 산업안전보건법에서는 작업환경측정물질과 관리대상 유해물질이다. 노말트리데칸은 휘발성이 강한 투명한 액체로서, 알코올, 에테르, 클로로포름, 아세톤 등에 잘 용해된다. 피해 야할 발화원은 열, 화염, 스파크 및 기타점화원 등이 있다. 증기는 공기보다 무거우므로 누출 시 원거리의 발화원으로부터 점화되어 순식간에 확산될 수 있다.

소화약제로는 분말, 폼 그리고 이산화탄소 등이 유용하며, 염소산나트륨 등의 산화제와 접촉을 피하고, 저장은 밀폐용기에 보관하고 환기가 잘되고 서늘하고 건조한 장소에 보관한다.

3. 노말트리데칸의 화재 및 폭발 특성치 분석

노말트리데칸의 폭발한계와 최소자연발화온도의 경우는 NFPA³⁾, SFPE⁴⁾ 그리고 Ignition⁵⁾ 등 대표적인 문헌뿐만 아니라, 기타 문헌들에서도 전혀 제시되지 않고 있다. 그러나 인화점은 문헌들에 따라 79 °C~101 °C로 제시되어 있으며, Sigma Aldrich⁷⁾ 에서 94 °C로 제시되어 있다. Table 2에 문헌들에서 제시된 노말트리데칸의 인화점을 정리하여 나타내었다.

4. 연소특성 실험장치

4.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 노말트리데칸의 시료(KANTO, 99%)는 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용한다.

4.2. 실험장치

4.2.1. 인화점 측정 장치

인화점 측정은 여러 매개변수에 의해 영향을 받는다. 영향을 주는 변수로는 용기형태, 시료량, 발화원, 온도조절기, 주위압력, 시료의 균일성, 실험자, 자료의 편차 등이 있다⁸⁾.

본 연구에서 사용된 장치의 Pensky-Martens과 Setafish 밀폐식 그리고 Tag와 Cleveland 개방식 장치의 구성 요소를 간략히 소개한다⁸⁾.

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

Compound	Flash points [oC]			
	Aldrich ⁶⁾	Flick ⁶⁾	Fluka ⁶⁾	Sigma ⁷⁾
n-Tridecane	79.4	79.4	94	94

Pensky-Martens 밀폐식 장치는 몸체부, Test Cup 장치부, 교반부, 화염 공급부로 나눌 수 있다. 몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기, 투구판 등으로 구성되어 있다.

Setaflash 밀폐식 장치는 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다. 몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기 등으로 구성되어 있다. 시료 장치부는 4 mL 용량의 시료컵, 온도계 삽입구, 시료컵 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다.

Tag 개방식 장치는 가연성 액체의 인화점 및 연소점 측정이 가능한 장치로서, 구성은 시료컵, 승온 다이얼, 수조, 시험염 발생 장치 등으로 구성되어 있으며, 부가 장치로는 시료 컵의 시료 수위를 조절할 수 있는 레벨수준 유지장치(Level Device)가 있다.

Cleveland 개방식 장치는 인화점 및 연소점을 측정하는 장치로서, 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다. 몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기 등으로 구성되어 있다. 시료 장치부의 시료컵의 용량은 80 mL 정도이며, 재질은 열전도도가 높은 구리이며, 시료컵 조절기, 온도계 삽입구, 시료컵 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다.

각 인화점 측정 장치들의 용기 특성 및 시험 방법을 요약하여 Table 3에 나타내었다.

4.2.2. 자연발화 온도 측정장치(ASTM E659)

본 실험에서는 액체 화학물질의 자연발화점 측정 장치로서 ASTM E659 장치를 사용하여 자연발

화 온도를 측정하였으며, 장치는 크게 Furnance, Temperature Controller, Therm oCouple, Test Flask, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun으로 구성되어 있다⁸⁾.

실험 방법은 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열하고, 설정온도에 도달하면 플라스크 내부에 주사기로 시료를 0.1 mL를 넣는다. 그리고 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 다시 온도를 설정한 후 10분전에 발화가 일어나면 설정 온도 보다 30°C 낮게 설정하고 3~5°C 혹은 10°C씩 증가시키면서 측정하며, 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다.

5. 결과 및 고찰

5.1. 측정된 인화점과 연소점에 의한 폭발하한계 예측

인화점은 가연성액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로, 하부인화점(Lower Flash Point)과 상부인화점(Upper Flash Point)으로 나뉘며, 일반적으로 인화점이란 하부인화점을 말한다. 인화점 측정 방법으로는 일반적으로 밀폐식으로는 Pensky-Martens과 Setaflash 등이 있으며, 개방식으로는 Tag와 Cleveland 등을 들 수 있다.

본 연구에서는 4개의 장치를 이용하여 인화점을 측정하였고, Tag와 Cleveland 개방식은 인화점뿐만 아니라 연소점도 측정하였다.

측정된 노말트리데칸의 인화점을 이용하여 폭발

Table 3. Comparison of several flash point test methods

Test methods	Test vessel diameter (cm)	Test vessel depth (cm)	Test vessel volume (mL)	Heating method
ASTM D93 Pensky-Martens closed-cup	5.085	5.6	100	For ordinary liquids, the temperature of the specimen is increased at 5-6 oC/min
ASTM D3278 Setaflash closed-cup	5.0	1.0	4	Sample cup is electrically heated or chilled and sample temperature is kept constant
ASTM D1310 Tag open cup	5.3	5.0	70	The temperature of the specimen is increased at 1±0.25 oC/min.
ASTM D92 Cleveland open cup	6.4	3.4	80	The temperature of the specimen is increased at 5-6 oC/min

Table 4. Comparison of estimated lower explosion limits by experimental lower flash points and fire point for n-tridecane

Testers	Experimental (°C)		Estimated (LEL) (Vol%)	
	Lower flash points	Fire points	by Lower flash points	by Fire points
Pensky-Martens	96	-	0.74	-
Setaflash	92	-	0.60	-
Tag	100	103	0.91	1.07
Cleveland	100	103	0.91	1.07

한계를 예측하였으며, 예측에 이용된 식은 Antoine 식⁹⁾으로 다음과 같다.

$$\ln P^f = 9.5153 - \frac{3892.91}{(T + 98.93)} \quad (1)$$

여기서, P^f는 증기압(mmHg)이고, T는 온도(K)이다.

Pensky-Martens과 Setaflash의 밀폐식, Tag와 Cleveland의 개방식에 의해 얻어진 인화점을 이용하여 식 (1)에 의한 폭발하한계를 결과를 Table 4에 나타내었다.

본 실험에서 얻은 하부 인화점 92°C를 적용하는 경우 폭발하한계는 약 0.6 Vol.%로 계산되었고, 본 연구에서 제시된 자료를 이용하여 방폭설비에 활용할 수 있다고 본다.

5.2. 측정된 인화점 타당성 고찰

그동안 노말트리데칸의 인화점 연구가 거의 없는 상태에서, 본 연구에서 측정된 인화점의 타당성을 검토하기 위해 문헌에 제시된 노말알칸류의 인

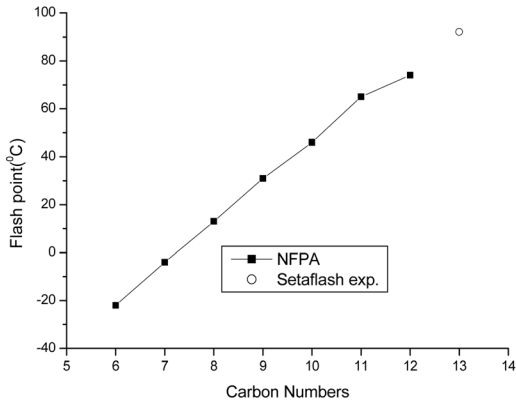


Fig. 1. Flash points of n-alkanes.

화점을 여러 문헌들과 비교하여 Table 5에 나타내었다.

또한 본 실험에서 얻은 노말트리데칸의 인화점의 타당성을 고찰하기 위해 NFPA에서 제시된 노말헥산에서 노말도데칸의 인화점과 본 Setaflash 장치에서 얻은 트리데칸의 인화점을 Plotting하여 Fig. 1에 나타내었다.

Plotting 결과를 살펴보면 본 연구에서 제시한 실험 자료를 같은 경향을 갖고 있으므로 실험값은 타당하다고 본다. Fig. 1에서 노말엔데칸의 인화점이 경향을 약간 벗어나고 있는데, 이는 개방식 장치에 의한 인화점이기 때문으로 본다.

5.3. 노말트리데칸의 자연발화온도 고찰

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.

본 실험 결과를 고찰하기 위해 여러 문헌에 제시된 자연발화온도와 비교하려고 하였으나, 문헌과 헨드북 등에서 전혀 제시되지 않고 있으므로 본 연구에서 측정된 결과만으로 고찰 할수 밖에 없다.

본 실험에서는 기존의 탄화수소류의 자연발화온도를 근거로 초기설정온도를 150°C를 시작으로 실험한 결과 발화가 되지 않아, 30°C 상승시킨 180°C에서도 발화가 되지 않았다. 역시 30°C를 상승시킨 210°C에서도 발화가 되지 않아 240 °C에서 실험한 결과 12.43 sec에서는 발화가 일어나서, 220°C에서 실험을 한 결과 발화가 되지 않아 1~2°C 상승하여 실험을 한 결과 223°C에서 최소자연발화온도를 찾았으며, 그때 발화시간은 62.99 sec였다. 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C 씩 상승시켜 발화지연시간을

Table 5. Comparison of lower flash points of several references for n-tridecane

Compounds	References	NFPA ³⁾	SFPE ⁴⁾	Sigma Aldrich ⁷⁾	Affens ¹⁰⁾	Ha ⁸⁾
n-Hexane		-22°C	-22°C	-23.3°C	-	-
n-Hepatne		-4°C	-4°C	-1.1°C	-1°C	-
n- oCtane		13°C	13°C	15.5°C	15°C	-
n-Nonane		31°C	31°C	32.8°C	33°C	-
n-Decane		46°C	44°C	46.1°C	48°C	-
n-Undecane		65°C(O.C.)	65°C(O.C.)	60°C	64°C(C.C.)	-
n-Dodecane		74°C	72°C	71.1°C	79°C	77°C~82°C
n-Tridecane		-	-	94°C	-	-

측정한 결과 290°C에서 1.22 sec에 발화하였다. 노말트리데칸의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 실험한 결과를 Table 6에 나타내었다.

제시한 실험 자료를 선형식인 Arrhenius 형태 을 이용한 최적화된 식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -27.57 + 15592.94 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

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

$$\log \tau = -11.97 + 6771.94 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

식 (3)에 의한 예측된 발화지연시간들을 실험값과 비교하여 Table 6와 Fig. 2에 나타내었다. 추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.D. (Average Absolute Deviation)을 사용하였다¹¹⁾.

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

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

식 (2)에 의한 예측값과 실험값 사이의 평균절대오차는 2.99초이며, 결정계수(R^2)는 0.93로서 예측값은 실험값과 모사성이 크다.

활성화에너지(E)는 Semenov¹²⁾가 제시한 식 (5)을 이용하면 가능하다.

$$\log \tau = \frac{52.55E}{T} + B \quad (5)$$

식 (3)을 식 (5)에 대입하여 계산된 활성화에너지는 128.86 kJ/mol이다.

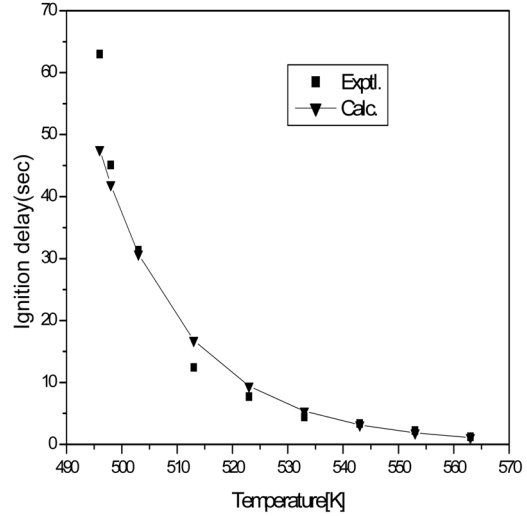


Fig. 2. A comparison between the experimental and calculated delay times for n-tridecane.

5. 결론

본 연구에서는 노말트리데칸의 화재 및 폭발 특성치 가운데 인화점, 연소점 및 최소자연발화온도 (AIT)를 측정하였고, 인화점과 연소점에 의한 폭발한계를 예측하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 노말트리데칸의 밀폐식에 의한 인화점은 92°C~96°C, 개방식에 의한 인화점은 100°C 그리고 연소점은 103°C로 측정되었다.

2) 밀폐식에 의한 인화점은 92°C을 이용하여 폭발한계의 예측된 값은 0.6 Vol.%로 계산되었다.

3) 노말트리데칸의 최소자연발화온도는 223°C로 측정되었다.

Table 6. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for n-tridecane

No.	T[K]	$\tau_{exp.}$ [s]	$\ln \tau_{exp.}$	$\tau_{est.}$ (Eq. 2)
1	496	62.99	4.1430	47.58
2	498	45.10	3.8089	41.94
3	503	31.34	3.4449	30.73
4	513	12.43	2.5201	16.80
5	523	7.70	2.0412	9.40
6	533	4.43	1.4884	5.37
7	543	3.37	1.2149	3.14
8	553	2.22	0.7975	1.87
9	563	1.22	0.1989	1.13
A.A.D.	-	-	-	2.99

4) 노말트리데칸의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계는 다음과 같다.

$$\log \tau = -11.97 + 6771.94 \left(\frac{1}{T} \right)$$

5) Semenov식을 이용하여 계산된 노말트리데칸의 활성화에너지(E)는 128.86 kJ/mol이었다.

참고문헌

- 1) F.P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries", Vol. 2, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, 1996.
- 2) D. Drysdale, "An Introduction to Fire Dynamics", 2nd ed., John Wiley and Sons, 1998.
- 3) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
- 4) SFPE, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", 2nd ed., SFPE, 1995.
- 5) V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE, 2003.
- 6) S.M. Stephenson, "Flash Points of Organic and Organometallic Compounds", Elsevier, 1987.
- 7) <http://www.sigmaldrich.com/catalog/ProductDetail.do?>
- 8) D.M. Ha, "The Investigation of Combustible Hazard by Measurement of Flash Point and Auto-ignition Temperature of n-Dodecane", J. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 25, No. 2, pp. 120~125, 2011.
- 9) J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA, 1980.
- 10) W.A. Affens and G.W. McLaren, "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", J. of Chemical and Engineering Data, Vol. 17, No. 4, pp. 482~488, 1972.
- 11) D.M. Ha, "Prediction of Explosion Limits Using Normal Boiling Points and Flash Points of Alcohols Based on a Solution Theory", J. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 19, No. 4, pp. 26~31, 2005.
- 12) N.N. Semenov, "Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Vol. 2", Princeton University Press, Princeton, N.J., 1959.