

디노말부틸아민의 연소특성치 측정 및 예측

하동명[†]

세명대학교 보건안전공학과 교수

(2019년 10월 10일 접수, 2019년 11월 16일 수정, 2019년 11월 20일 채택)

Measurement and Prediction of Combustion Properties of di-n-Buthylamine

Dong-Myeong Ha[†]

Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University, Professor

(Received 10 October 2019, Revised 16 November 2019, Accepted 20 November 2019)

요 약

본 연구에는 유화제, 살충제, 첨가제, 고무 가황 촉진제, 부식 억제제 및 염료 생산의 원재료 등으로 다양하게 사용되고 있는 디노말부틸아민(di-n-buthylamine)을 선정하여 연소특성치를 측정하였다. 디노말부틸아민의 인화점은 밀폐식 Setaflash와 Pensky-Martens 그리고 개방식 Tag, Cleveland 장치로 측정하였고, 연소점은 개방식 장치를 이용하였다. 최소자연발화온도(AIT)는 ASTM 659E를 사용하였다. 그리고 디노말부틸아민의 폭발한계는 측정된 인화점을 이용하여 예측하였다. Setaflash와 Pensky-Martens에 의한 인화점은 38 °C와 43 °C로 측정되었고, Tag와 Cleveland는 각각 48로 동일하게 측정되었다. 디노말부틸아민의 AIT는 247 °C로 측정되었다. Setaflash에서 측정된 인화점에 의한 폭발한계는 0.69 vol%, 상한계는 7.7 vol%로 계산되었다. 본 연구에서 제시한 인화점 측정과 폭발한계의 예측 방법은 다른 가연성액체의 화재 및 폭발특성 연구에 활용이 가능하다.

주요어 : 디노말부틸아민, 연소특성치, 인화점, 폭발한계, 최소자연발화온도

Abstract - In this study, combustion characteristics were measured by selecting di-n-buthylamine, which is widely used as an emulsifier, insecticide, additive, rubber vulcanization accelerator, corrosion inhibitor, and raw material for dye production. The flash point of the di-n-buthylamine was measured by Setaflash, Pensky-Martens, Tag, and Cleveland testers. And the AIT of the di-n-buthylamine was measured by ASTM 659E. The explosion limits of the di-n-buthylamine was calculated using the measured flash points by Setaflash tester. The flash point of the di-n-buthylamine by using Setaflash and Pensky-Martens closed-cup testers were experimented at 38 °C and 43 °C, respectively. The flash points of the di-n-buthylamine by Tag and Cleveland open cup testers were experimented at 48 °C. The AIT of the di-n-buthylamine was experimented at 247 °C. The LEL and UEL calculated by using lower and upper flash points of Setaflash tester were calculated at 0.69 vol% and 7.7 vol%, respectively. The measurement of the flash point measurement and the calculation method of the explosion limit prediction presented in this study can be used to study the fire and explosion characteristics of the other combustible liquids.

Key words : di-n-buthylamine, combustion properties, flash point, explosion limit, autoignition temperature(AIT)

[†]To whom corresponding should be addressed.

Tel : +82-43-649-1321 E-mail: hadm@semyung.ac.kr

1. 서론

최근 화학관련 산업시설은 노후화뿐만 아니라 대형화 및 복잡화 등으로 인하여 위험물의 사고가 급증하고 있으나, 이에 대한 대응 체계 및 여러 관련법들은 아직도 미비한 점들이 많다고 본다. 사업장에서 사고를 예방하기 위해서는 안전관리 체계의 선진화와 공정안전에 관련된 위험물들에 대한 정확한 정보의 전달이 요구되고 있다.

화학공정과 위험물을 취급하는 사업장의 사고를 보면 올바른 MSDS(Material Safety Data Sheet)의 자료를 사용하지 않아서 발생하는 경우가 많다. 우리나라의 한국산업안전보건공단(KOSHA)을 비롯해 외국에서는 근로자의 안전을 위해서 MSDS를 제공하고 있다. 제공되고 있는 MSDS의 신뢰도는 재해 예방을 위해 무엇보다 중요한 연구이다. 따라서 KOHSA의 MSDS는 외국에서 제공하는 기관의 자료를 받아서 사용하고 있기 때문에 이에 대한 고찰이 반드시 필요하다⁽¹⁾.

최근 우리나라의 화학 사고를 보면 폐기물 안전관리 미숙으로 종종 발생하고 있는데, 폐기물은 혼합물질로서 이에 대한 연구가 선행되기 전에 폐기물을 구성하는 순수물질의 정확한 화재 및 폭발 특성치 연구가 필수적이다. 사업장에서 취급, 저장, 처리 그리고 수송하는 물질들의 화재 및 폭발의 위험성에 관련된 특성치로는 인화점, 폭발한계, 연소점(fire point), 최소자연발화온도(autoignition temperature, AIT) 등이 있다^(1,2).

제공된 MSDS의 연소특성치들은 정확한 평가가 이루어지지 않고 문헌들에 있는 자료를 그대로 인용하여 제시된 경우가 많다. 따라서 각 국에서는 사업장에서 취급하고 있는 물질들의 정확한 위험특성치를 현장에 제공하기 위해 연구들이 진행되고 있으나, 우리나라는 아직 이에 대한 연구가 미진한 상태이다. 이는 이들 물질을 취급하는 공정에서 잠재적 위험성은 상대적으로 크다고 볼 수 있다. 가연성물질의 연소특성치들은 측정 조건 등의 변수에 따라 실험값들이 달라지기 때문에 대한 정확한 실험과 고찰이 필요하다⁽²⁾.

본 연구에서는 유화제, 살충제, 첨가제, 고무 가황 촉진제, 부식 억제제 및 염료 생산의 원재료 등으로 다양하게 사용되고 있는 디노말부틸아민(di-n-buthylamine)을 선정하였다. 디노말부틸아민은 n-buthyl-1-butanamine, di-n-buthylamine 등의 동의어를 갖고 있으며, 반응 온도 200 °C에서 구리-니켈 산 점토의 촉매를 이용하여 n-부탄올, 압모니아 그리고 수소와 반응시켜 부틸아민 2 % ~ 4.82 %, 디노말부틸아민 17 % ~ 26 % 및 트리부틸아민 31 % ~ 61 %를 함유한 생성물을 얻어

정류에 디노말부틸아민을 얻을 수 있다.

디노말부틸아민의 연소특성 연구 가운데 Mitchell 등⁽³⁾은 인화점의 실험적 연구에서 문헌값과 약 10 K의 차이가 있음을 확인하였고, Stephenson⁽⁴⁾은 문헌에 따라 밀폐식 인화점은 약 7 K, 개방식은 7 K의 차이를 보고하였다. 따라서 산업현장에서 안전을 위해 어떤 자료를 선택 여부에 따라 방화 및 방폭 설비 기준이 달라지기 때문에 취급하는 물질의 정확한 연소특성치 연구가 필요하다. 다른 물질보다 산업 전 분야에서 다양하게 사용되고 있는 디노말부틸아민의 안전한 취급, 수송 및 저장을 위해서는 보다 많은 실험적 연구가 필요하다고 본다.

본 연구에서는 디노말부틸아민의 인화점과 연소점 그리고 AIT를 측정하여 문헌값들과 비교하였고, 폭발한계 역시 측정된 인화점을 이용하여 계산된 결과를 기존 값들과 비교하여 공정의 적용 여부를 도출하였다. 제시된 디노말부틸아민의 실험 방법과 연소특성치 예측 방법론은 다른 인화성물질의 연소특성치 연구와 MSDS(Material Safety Data Sheet)의 개선에 활용되기를 기대한다.

2. 디노말부틸아민의 위험성 및 연소 특성치의 분석

디노말부틸아민은 산업안전보건법에 의한 공정 안전보고서(PSM) 제출 대상물질, 화학물질관리법에서는 유독물질, 위험물안전관리법은 제4류위험물 제2석유류(비수용성)로서 지정수량은 1000 L 폐기물관리법은 지정폐기로 규정하고 있다. GHS의 분류에서는 Category 3(인화점 23 ~ 60 °C)에 해당되고, NFPA의 위험성 분류기준에서는 건강 3, 화재 2, 반응 0으로서 유해성과 화재위험성은 크나, 반응성은 없는 편이다.

디노말부틸아민의 증기는 공기보다 약 4.46배 정도 무거우므로 누출 시 안전 조치가 필요하며, 화재 초기에는 알코올 폼, 이산화탄소 등이 유효하나, 비수용성으로서 수주로 냉각소화 효과는 얻기가 어렵다.

일반적으로 공정에서 저장, 취급, 처리하는 가연성물질의 정확한 연소특성치를 적용하기 위해서는 실험을 통해서 자료를 얻어야 하나, 문헌들에서 제시된 자료를 분석하여 공정에 적용하는 경우도 있다. 그럴 경우 문헌들에 따라 각기 다른 특성치를 제시하는 경우가 많은데 충분한 고찰이 필요하다².

연소특성치 가운데 인화점은 밀폐식(Closed-cup, CC)과 개방식(Open cup, OC) 장치로 측정할 수 있다. 밀폐식으로는 Setflash와 Pensky-Martens

Table 1. Comparison of flash points, AITs and explosion limits of di-n-buthylamine by several references

References	Flash points(℃)	AITs(℃)	LELs - UELs(vol%)
KOSHA MSDS	47	260	1.1 -
NFPA	47(CC)	-	1.1 -
Sigma	41	312	1.1 - 10
SAX	52(CC)	-	-
CRC	47	-	1 - 6
Dean	33	-	-
Stephenson	40,41,42,47(CC)/ 52, 57(OC)	-	-
Catoire	47	-	-
Mitchell	42.5(CC)	-	-
Hilado	-	312	-

등이 있고, 개방식은 Tag와 Cleveland 등이 있으며, 개방식으로는 연소점의 측정이 가능하다. 폭발한계는 폭발하한계(LEL)와 폭발상한계(UEL)으로 구분하고 있으며, 인화점을 이용하여 폭발한계의 계산이 가능하다. AIT는 실험 용기의 크기, 재료의 순도, 시료량 등 다양한 조건에 의해 측정값이 조금은 달라질 수 있으며 최근에는 크기가 500 ml인 ASTM E659를 사용하고 있다^(1,2).

문헌들에 제시된 디노말부틸아민의 연소특성치를 정리하여 Table 1에 나타내었다^(3,4,5-12).

디노말부틸아민의 밀폐식 인화점은 문헌들 가장 낮게 제시한 Dean의 33 ℃와 가장 높게 제시한 NFPA 등의 47 ℃는 무려 14 ℃의 차이를 나타내고 있다. AIT는 문헌에 따라 약 50 K의 차이를 보이고 있으며, 폭발하한계는 대부분의 문헌들에서 약 1 vol% ,상한계는 문헌에 따라 약 4 vol%의 차이가 있다. 따라서 디노말부틸아민의 사업장의 안전을 위해서는 보다 구체적인 실험적 연구가 필요하다고 본다.

3 실험재료 및 측정 장치

사용된 디노말부틸아민(Daejung, 99 %, Korea)은 별도의 정제 과정없이 사용하였다. 인화점은 밀폐식인 Setaflash(ASTM D3278)의 Manual(수동)과 Auto(자동) 그리고 Pensky-Martens(ASTM D93)을 사용하였고, 개방식은 Tag(ASTM D1310)와 Cleveland(ASTM D92)를 사용하여 인화점과 연소점을 측정하였다. 최소자연발화온도를 측정하기 위해 자연발화온도와 발화지연시간은 ASTM E659를 사용하여 규정에 따라 실험하였다^(2,13).

4. 결과 및 고찰

4-1. 디노말부틸아민의 인화점, 연소점 그리고 폭발한계의 계산

밀폐식(CC)과 개방식(OC)에 의해 측정된 인화점과 연소점 그리고 인화점과 연소점을 이용하여 예측된 폭발한계는 Table 2에 제시하였다.

Setaflash Manual과 Auto에서 각각 38 ℃와 41 ℃로 측정되었고, Pensky-Martens는 43 ℃로 측정되었다. Tag와 Cleveland에서는 동일하게 48 ℃로 측정되었고, 연소점 역시 인화점과 연소점이 동일하였다.

Setaflash의 측정된 하부인화점 38 ℃는 Table 2에 제시된 기존 자료와 비교했을 때 가장 낮은 Dean 보다는 5 ℃ 높게 측정되었으며, KOSHA MSDS 보다는 무려 9 ℃ 정도 낮게 측정되었다. 따라서 공정 안전을 위해서는 본 연구에서 제시한 인화점의 적용에 대한 검토가 필요하다고 본다.

측정된 하부/상부인화점과 연소점을 이용한 폭발하한계/상한계의 계산은 Antoine 식을 사용하였다⁽¹⁴⁾.

$$\ln P^f = 16.7307 - \frac{3721.90}{(T - 64.15)} \quad (1)$$

여기서, P^f 는 증기압(mmHg)이고, T는 절대온도(K)이다.

Setaflash Manual에서 측정된 하부인화점 38 ℃와 상부인화점 85 ℃를 식 (1)에 적용하였을 때 폭발하한계는 0.69 vol%, 상한계는 7.70 vol%로 예측되었다. 폭발하한계의 경우 Table 1에 제시된

KOSHA의 MSDS의 약 0.4 vol% 보다 낮게 예측되었으며, 상한계는 Sigma 보다는 2.3 vol% 낮게 계산되었으나, CRC 보다는 1.7 vol% 높게 계산되어 기존의 제시값의 중간 값으로 공정에 적용하는 것에 대한 고찰이 필요하다고 본다.

본 연구에서 제시한 인화점과 폭발한계의 예측 방법은 다른 인화성액체의 연소특성 연구에 활용되고, 측정된 연소점은 저장 탱크의 누출사고 시 화재 및 폭발의 방호 자료로 이용할 수 있다.

4-2. 디노말부틸아민의 최소자연발화온도(AIT) 측정 및 활성화에너지 계산

Table 1에서 제시된 디노말부틸아민의 AIT는 다른 문헌에 비해서 실험 자료의 보고가 적다. KOSHA MSDS에서 제시된 가장 낮은 AIT인 260 °C를 근거로 디노말부틸아민의 AIT를 측정하였다. 230 °C에서 실험한 결과 비발화되어 30 °C를

상승시켜 260 °C에서 측정한 결과 14.30sec에서 발화되어 이후 1 ~ 2 °C를 낮추면서 측정했을 때 발화지연시간 49.87sec에서 AIT 247 °C를 찾았다. 디노말부틸아민의 자연발화온도와 발화지연시간을 Table 3에 나타내었다.

측정된 디노말부틸아민의 AIT 247 °C는 KOSHA MSDS 보다 13 °C 낮게, Sigma 보다는 65 °C 낮게 측정되어 이를 사용하는 공정의 안전을 확보하기 위해서 본 연구에서 얻은 자료를 활용하여 화재 예방 가이드(Guide)를 마련해야 한다고 본다.

디노말부틸아민의 활성화에너지(E, activation energy)를 계산하기 위해 7개의 자연발화온도와 발화지연시간을 회귀분석하여 다음과 같은 식을 얻었다.

$$\log\tau = -11.58 + 6826.31\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

Table 2. Comparison of estimated explosion limits by experimental flash points and fire points of di-n-buthylamine

Testers		Experiment (°C)			Estimation(vol%)		
		Lower flash points	Upper flash points	Fire points	LEL by lower flash points	UEL by lower flash points	LEL by fire points
Setaflash(CC)	Manual	38	85	-	0.69	7.7	-
	Auto	41	-	-	0.83	-	-
Pensky-Martens(CC)		43	-	-	0.94	-	-
Tag(OC)		48	-	48	1.25	-	1.25
Cleveland(OC)		48	-	48	1.25	-	1.25

Table 3. Comparison of experimental and predicted ignition delay time by the AIT for di-n-buthylamine

No.	T[K]	τ exp.[s]	$\ln\tau$ exp.	τ est..(Eq. 2)
1	520	49.87	3.90942	35.27
2	533	14.30	2.66026	16.88
3	543	8.97	2.19389	9.81
4	553	4.74	1.55604	5.81
5	563	2.68	0.98582	3.51
6	573	2.27	0.81878	2.16
7	583	1.88	0.631272	1.35
A.A.D.				2.94

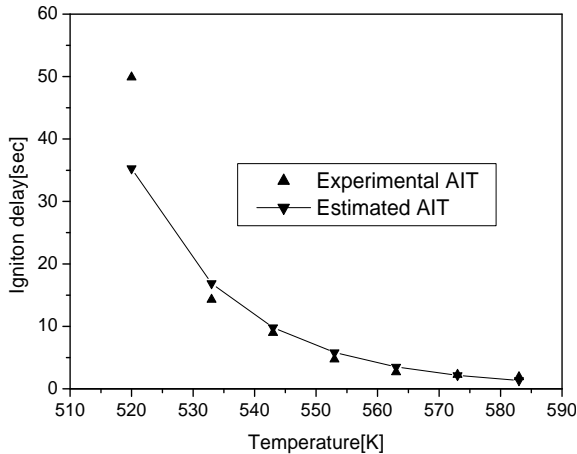


Fig. 1. Comparison between the experimental and calculated ignition delay times of di-n-butylamine.

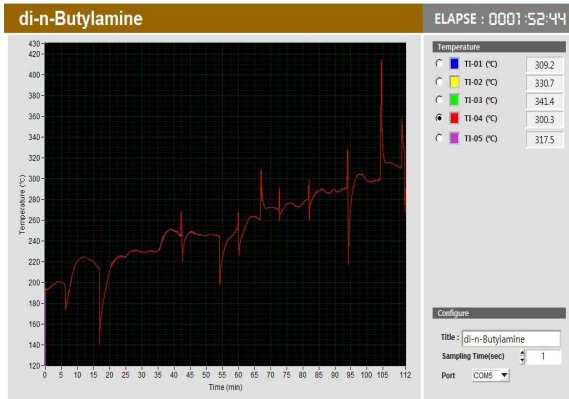


Fig. 2. Ignition temperature inside the test flask during an ignition experiment of di-n-butylamine.

여기서 τ 는 발화지연시간이고, T 는 발화지연 시간에서의 발화온도[K]이다.

Table 3과 Fig. 1에는 측정된 발화지연시간과 식 (2)에 의해 계산된 발화지연시간을 나타내었으며, Fig. 2는 실험 장치 내부 등근 플라스크에서의 발화온도와 발화지연시간을 나타낸 것이다. 식 (2)에 의한 계산된 값과 실험값의 A.A.D.는 2.946sec, 결정계수는 0.86으로 실험값과 계산값의 비교적 일치하고 있다.

Table 3에 제시된 자연발화온도와 발화지연시간은 이를 취급하는 공정 안전 자료로 활용이 가능하다고 본다.

디노말부틸아민의 활성화에너지(E)를 계산하기 위해서 Semenov식을 이용하였다⁽¹⁵⁾.

$$\log \tau = \frac{52.55E}{T} + B \quad (3)$$

본 연구에서 얻은 식 (2)과 식 (3)의 관계에서 활성화에너지는 129.9 kJ/mol로 계산되었다.

5. 결론

유화제, 살충제, 첨가제, 고무 가황 촉진제, 부식 억제제 및 염료 생산의 원재료 등으로 다양하게 사용되고 있는 디노말부틸아민(di-n-butylamine)을 선정하여 연소특성치인 하부/상부인화점, 연소점 그리고 최소자연발화온도를 측정하였고, 측정된 하부/상부인화점, 연소점에 의한 폭발한계를 계산하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Setaflash 장치에 의한 하부/상부인화점은 각각 38 °C와 85 °C, Pensky-Martens의 인화점은 43 °C, Tag와 Cleveland 장치는 동일하게 48 °C로 측정되었다. 또한 Tag와 Cleveland에 의한 연소점은 인화점과 동일하였다.

2) Setaflash 장치에 측정된 하부/상부인화점에 의한 폭발하한계/상한계는 0.69 vol%와 7.7 vol%로 예측되었다.

3) 측정된 디노말부틸아민의 AIT 247 °C는 KOSHA MSDS의 260 °C 보다 13 °C 낮게 측정되었다.

4) 디노말부틸아민의 활성화에너지(E)는 129.9 kJ/mol로 계산되었다.

5) 본 연구에서 제시한 인화점 측정과 폭발한계의 예측 방법은 가연성액체의 화재 및 폭발특성 연구에 활용이 가능하다.

References

- Ha, D. M., 2018, A Study the Evaluation of Combustion Properties of Tetralin, J. of the Korean Society of Safety, Vol. 33, No. 4, pp. 8-14
- Ha, D. M., 2018, Measurement and Prediction of Combustion Properties of Phenol, Korean J. of Hazardous Materials, Vol. 6, No. 20, pp. 23-29
- Mitchell, J.W. et al., 1999, Experimental Flash Points of Industrial Amines, J. of Chem. Eng. Data, Vol. 44, pp. 209-211
- Stephenson, S. M., 1987, Flash Points of Organic and Organometallic Compounds, Elsevier, 1987.

5. KOSHA, <http://msds.kosha.or.kr/kcic/msdsdetail.do>.
6. NFPA, 1991, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, National Fire Protection Association
7. Lenga, R. E. and Votoupal, K. L., 1993, The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I - III, Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc
8. Lewis, R. J., 2004, SAX's Dangerous Properties of Industrial Materials, 11th ed., John Wiley & Son, Inc., New Jersey
9. Lide, D. R., 1996, Handbook Chemistry and Physics, 76th ed., CRC Press
10. Dean, J. A., 1992, Lange's Handbook of Chemistry, 14th ed. McGraw-Hill
11. Catoire, L., Paulmier, S., and Naudet, V., 2006, Experimental Determination and Estimation of Closed Cup Flash Points of Mixtures of Flammable Solvents, *Process Saf. Prog.*, Vol. 25, No. 1, pp. 33-39
12. Hilado, C. J. and Clark, S. W., 1972, Autoignition Temperature of Organic Chemicals, *Chemical Engineering*, Vol. 4, pp. 75-80
13. Ha, D. M., 2017, Measurement and Prediction of Fire and Explosion Characteristics of n-Butylacetate, *J. of the Korean Society of Safety*, Vol 32, No. 5, pp. 25-31
14. Reid, R. C., Prausnitz, J. M. and Sherwood T. K., 1977, *The Properties of Gases and Liquids*, 4nd ed. McGraw-Hill
15. Semenov, N. N., 1959, *Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity*, Vol. 2", Princeton University Press, Princeton, N.J.