

## 가연성 혼합물의 자연발화온도 측정

하동명\*, 한종근, 이민권\*, 박승렬\*, 원영환\*, 민상근\* 김종한\*, 김우경\*, 백병윤\*, 송영호\*\*  
 세명대학교 안전공학과\*, 세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과  
 충북대학교 안전공학과\*\*

### Mesurement of Autoignition Temperature of Flammable Mixtures

D.M. Ha\*, J.G. Han, M.K. Lee\*, Y.W. Won\*, S.K. Min\*, J.H. Kim\*, W.K. Kim\*, B.Y. Baek\*, Y.H. Song\*\*

\*Dept. of Safety Engineering, Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea

Dept. of Environmental Safety System Engineering Graduate School, Semyung Univ., Jecheon  
 390-711, Korea

\*\*Department of Safety Engineering, Chungbuk National University

#### 1. 서론

자연발화(Autoignition 혹은 Spontaneous Ignition)는 가연성 혼합물이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화할수 있는 최저온도(AIT)라 한다. AIT는 실험 개시온도, 증기 농도, 부피, 산소농도, 계의 압력, 촉매, 발화지연시간, 탄화수소의 분자량 등 다양한 실험 조건에 영향을 받는다. 따라서 공정 조건과 유사한 조건에서 측정하는 것이 바람직하다. 또한 AIT측정에 있어 기체와 액체 및 고체의 측정법이 다른 경우도 있으며, 온도를 미리 일정하게 정하여 실험하는 정온법과 온도를 올리면서 발화온도를 측정하는 승온법이 있다<sup>1)</sup>. 이와 같이 다양한 조건 및 장치에 의해서 실험이 이루어지므로 문헌들 마다 다른 값들이 제시되고 있다. 최근 Ha는 산(acid)류의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 연구하였고, 또한 메탄올과 에탄올에 대한 자연발화온도 측정 및 예측을 연구하였다<sup>2,3)</sup>. 본 연구는 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoigniton Temperature of Liquid Chemicals)장치<sup>4)</sup>를 사용하여 Propionic acid, p-Xylene, o-Xylene, n-Pentanol의 최소자연발화온도와 발화지연시간 관계를 측정하였으며, 측정된 자료를 과거 표준 장치를 사용하여 얻은 결과와 비교 고찰하였다. 또한, Propionic acid+p-Xylene계와 o-Xylene+n-Pentanol계에 대한 몰비에 따른 최소자연발화온도와 발화지연시간 관계를 측정하여 얻은 결과를 비교 고찰하였다. 따라서 제시된 자료는 혼합물질을 생산, 취급, 처리, 수송 및 저장하는 공정에서 화재 및 폭발을 예방하기 위한 기초 자료를 제공하며, 다른 혼합물의 자연 발화 연구에 이용하는데 목적이 있다.

## 2. 자연발화온도와 발화지연시간의 관계

가연성물질에 대한 AIT와 발화지연시간의 관계를 고찰하기 위해 다음과 같은 관계식을 사용한다.

$$\ln \tau = A + \frac{B}{T} \quad (1)$$

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

만일 비선형(Non-linearity) 형태로서 고찰할 필요가 있다고 판단되어 경우 다음과 같은 식을 사용하였다.

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

## 3. 실험

### 3.1 실험장치

본 실험에 사용된 장치는 액체 화학물질의 자연발화점 측정 장치로서 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals)장치를 사용하였으며, 장치는 크게 Furnance, Temperature Controller, Thermocouple, Test Flask, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun으로 구성되어 있다.

### 3.2 실험재료

본 실험에 사용된 시약은 순정화학(純正化學) 주식회사(99%)의 시약을 사용하였으며, 이들 시약은 각각 다른 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였다.

### 3.3 실험방법

실험 방법은 ASTM E659-78 규정에 맞추어 실험하였으며, 절차는 다음과 같다.

- 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 에어 건으로 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. 실험값과 예측값의 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 사용하였다<sup>3)</sup>. 통계 분석을 위해 표준편차와 표본 결정계수를 사용하였다.

$$S = \sqrt{\frac{\sum(Y_i - y_i)^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$r^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (4)$$

여기서 S는 결정값의 표준오차,  $r^2$ 는 표본 결정계수, SSR은 회귀에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Regression), SST는 총 제곱합(Total Sum of Squares)이다.

#### 5. 결과 및 고찰

##### 5.1 순수물질의 자연발화온도 고찰

ASTM E659-78 장치를 이용한 순수물질의 실험값과 기존의 문헌값을 Table 1에 나타내었다<sup>6-12)</sup>.

Table 1. The autoignition temperature of several reported data for propionic acid, p-xylene, o-xylene and n-pentanol

Compound	AIT(°C)							
	This study	NFPA	Sigma	Hllado	Jackson	Jurs	SFPE	Yagyu
propionic acid	511	465	513	475	-	-	-	435
p-xylene	557	528	528.9	529	564.4	529	530	-
o-xylene	480	463	463.9	464	501.1	464	465	-
n-pentanol	285	300	300	300	300	300	300	-

##### 5.2 혼합물의 자연발화온도 고찰

ASTM E659-78 장치를 이용하여 혼합물(propionic acid + p-xylene계와 o-xylene + n-pentanol계)에 대하여 각각의 몰비에 따른 최소자연발화점과 발화지연시간의 관계를 실험하여 그 결과를 Table 2과 Table 3에 나타내었으며, 또한 혼합물의 최소발화온도 경향을 살펴보기 위해 Fig.1과 Fig.2에 나타내었다.

Table 3. Experimental ignition delay time by the AIT for propionic acid + p-xylene system

No.	T[K]			$\tau_{exp}$ [s]		
	0.7 : 0.3	0.5 : 0.5	0.3 : 0.7	0.7 : 0.3	0.5 : 0.5	0.3 : 0.7
1	800.15	815.15	823.15	13.92	14.14	24.12
2	803.15	818.15	833.15	10.95	12.43	14.91
3	813.15	823.15	843.15	6.83	10.52	8.99
4	823.15	833.15	853.15	4.19	5.64	6.42
5	833.15	843.15	863.15	2.80	4.23	4.24
6	838.15	863.15	883.15	2.58	2.63	2.67
7	843.15	873.15	893.15	2.23	2.14	2.11
8	848.15	883.15	903.15	1.85	1.66	1.93

Table 4. Experimental ignition delay time by the AIT for o-xylene + n-pentanol system

No.	T[K]				$\tau_{exp}$ [s]			
	0.7:0.3	0.5:0.5	0.3:0.7	0.1:0.9	0.7:0.3	0.5:0.5	0.3:0.7	0.1:0.9
1	698.15	605.15	588.15	581.15	5.74	6.95	17.89	33.90
2	703.15	608.15	593.15	583.15	5.31	6.69	13.98	29.37
3	713.15	613.15	603.15	593.15	4.02	5.89	9.44	15.57
4	743.15	623.15	623.15	603.15	3.89	4.92	5.03	9.24
5	753.15	633.15	633.15	613.15	3.15	3.71	3.95	6.47
6	773.15	643.15	643.15	623.15	2.53	3.34	3.08	5.13
7	783.15	653.15	653.15	643.15	2.00	3.10	2.54	2.76
8	793.15	673.14	663.15	653.15	1.74	2.53	2.09	2.29
9	-	703.15	673.15	663.15	-	2.41	1.63	1.84
10	-	713.15	-	-	-	2.10	-	-
11	-	723.15	-	-	-	1.78	-	-

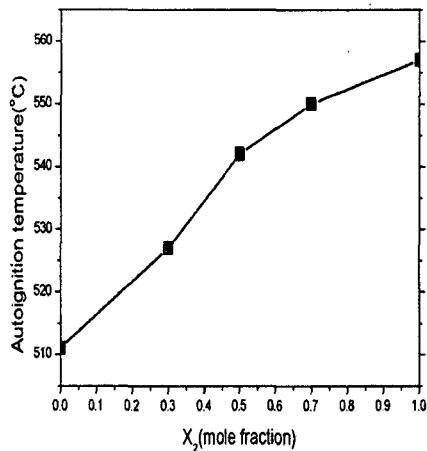


Figure 1. Experimental AIT of propionic acid(X1)+p-xylene(X2) system.

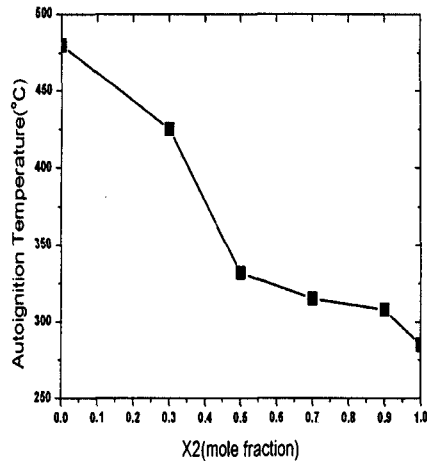


Figure 2. Experimental AIT of o-xylene(X1)+n-pentanol(X2) system.

Figure 1에서 볼수 있듯이 propionic acid + p-xylene은 순수물질의 AIT에 비교하여 혼합물의 AIT는 이상용액의 특성보다 조금 높은 온도를 보이는 것으로 나타났으며, Figure 2에서 볼수 있듯이 o-xylene + n-pentanol은 이상용액의 특성보다 낮은 온도를 보이는 것으로 나타났다.

## 참고문헌

1. E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall, 1990.
2. D. M. Ha, "Relationship between Autoignition Temperature(AIT) and Ignition Delay Time for Acids" T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng, Vol. 18, No. 2, pp. 27~33(2004)
3. D. M. Ha, "Measurement and Prediction of Autoignition Temperature(AIT) of Flammable Substances -Metanol and Eyhanol- , J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 19, No. 2, pp. 54~60(2004)
4. K. C. Symyh. and N. P. Bryner, "Short-Duration Autoignition Temperature Measurement for Hydrocarbon fuels Near Heated Metal Surfaces", Combustion Sci. and Tech., Vol. 126, pp. 225~253(1997)
5. D. M. Ha, "A Study on Explosive Limits of Flammable Material", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol.14, No. 1, pp. 93~100(1999)
6. J. L. Jackson, "Spontaneous Ignition Temperature ", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, No. 12, pp.2869-2870(1951)
7. C. J. Hilado. and S. W. Clark, "Autoignition temperature of Organic Chemicals", Chemical Engineering, Vol. 4, pp.75-80(1972)
8. S. Yagyu, "Systematization of Spontaneous Ignition temperature of Organic Compounds -Spontaneous Ignition temperature of Alkyl Alcohols-", Resea -rch Report of the Research

Institute of Industrial Safety(RIIS-RR-26-5) , Japan(1978)

9. L. M. Egolf. and P. C. Jurs, "Estimation of Autoignition Temperature of Hydrocarbons, Alcohols and Ester from Molecular Structure", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 31, pp.1798-1807(1992)
10. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile solids", NFPA 325M, NFPA(1991)
11. 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)
12. A. M. Kanury, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering ; Ignition of Liquid Fuels", 2nd Ed., SFPE(1995)