

톨루엔의 최소자연발화온도와 발화지연시간

하동명 · 한종근* · 김일권 · 유희환 · 김평호 · 박영선 · 장수영
이성진** · 송영호*** · 정국삼***

세명대학교 안전공학과 · *세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과

세명대학교 교양학부 · *충북대학교 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 한다¹⁾. 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 있다²⁾. 본 연구는 최근 표준 장치로 사용되고 있는 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoigniton Temperature of Liquid Chemicals)장치³⁾를 사용하여 화학 산업 현장에서 널리 사용되고 있는 탄화수소류(Acids) 가운데 톨루엔에 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 것이다⁴⁾.

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

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 톨루엔은 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^{5,6)}. 통계 분석을 위해 결정 값의 표준편차와 표본 결정계수를 사용하였다⁷⁾.

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

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

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. 톨루엔의 자연발화점 고찰

톨루엔의 최소자연발화온도에 대해 여러 문헌 값들 가운데 NFPA 325M⁸⁾ SFPE

handbook⁹⁾, Hilado 등⁴⁾에서는 약 480°C, Sigma handbook¹⁰⁾은 536°C, Scott 등¹¹⁾은 552°C, Jackson¹²⁾은 568°C 그리고 Swarts 등¹³⁾은 의한 공기 흐름을 이용 125ml 플라스크에서 635°C로서 약 150°C의 차이를 보이고 있다.

톨루엔의 최소자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 실험한 결과를 Table 2에 나타내었다. 본 실험에서는 초기설정온도를 570°C로 하여 실험한 결과 발화 21.27sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30°C 낮게 540°C에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았다. 따라서 5°C 상승 시킨 5545°C에서도 발화가 일어나지 않아 다시 2°C상승시킨 587°C에서 실험한 결과 39.18sec에서 발화가 시작되었고, 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과 665°C에서 1.77sec에 발화하였다.

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

$$\ln \tau = -20.6571 + 19982 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

$$\ln \tau = -25.75 + 28928 \left(\frac{1}{T} \right) - 3.9322 \times 10^7 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (5)$$

Table 3. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for toluene

No.	T[K]	$\tau_{\text{exp.}}[\text{s}]$	$\ln \tau_{\text{exp.}}$	$\tau_{\text{est.}}(\text{eq. 4})$	$\tau_{\text{est.}}(\text{eq. 5})$
1	820.15	39.18	3.66817	40.76	39.48
2	823.15	38.18	3.64231	37.30	36.22
3	833.15	28.39	3.34604	27.87	27.29
4	843.15	21.27	3.05730	20.97	20.66
5	858.15	16.57	2.80760	15.88	15.72
6	868.15	12.02	2.48657	12.11	12.02
7	878.15	8.91	2.18717	9.29	9.23
8	888.15	6.31	1.84214	7.17	7.13
9	893.15	5.18	1.64481	5.56	5.52
10	903.15	4.94	1.59737	4.34	4.30
11	913.15	4.15	1.42311	3.41	3.37
12	923.15	2.56	0.94001	2.69	2.64
13	933.15	2.10	0.74194	2.13	2.08
14	938.15	1.77	0.57098	1.90	1.85
A.A.P.E.				5.98	5.83
A.A.D.				0.52	0.56

식 (4)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.997로서 실험값과 일치하였으며, 식 (5)에 의한 결과도 역시 결정계수가 0.996로서 실험값과 거의 일치하고 있다. 그러나 식 (5)에 의한 예측식이 보다 타당하다고 볼 수 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.
- 11) Scott, G.S., Jones, G.W. and Scott, F.E., "Determination of Ignition Temperature of Combustible Liquids and Gases", Analytical Chemistry, vol. 20, NO. 3, pp. 238-241, 1948.
- 12) Jackson, J.L. "Spontaneous Ignition Temperature - Commercial Fluids and Pure Hydrocarbons-", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, No. 12, pp.2869-2870, 1951.
- 13) Swarts, D.F. and Orchin, M., "Spontaneous Ignition Temperature of Hydrocarbons", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 49, No. 3, pp.432-436, 1957.