

산(Acid) 류의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계

Relationship between Autoignition Temperature(AIT) and Ignition Delay Time for Acids

하 동 명[†]

Dong-Myeong Ha[†]

세명대학교 안전공학과
(2004. 3. 5. 접수/2004. 5. 7. 채택)

요 약

화학물질의 최소자연발화온도의 정확한 지식은 산업화재를 예방하고 제어하는데 중요하다. 최소자연발화온도(AIT)는 화염이나, 스파크 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화할 수 있는 최저온도를 말한다. AIT는 실험 개시온도, 압력, 농도, 용기의 크기, 양론혼합비, 촉매, 증기의 농도, 발화지연시간 등 많은 인자에 영향을 받는다. 본 연구에서는 1994년에 제작된 ASTM E659-78 장치를 이용하여 산류(Acids)의 발화지연시간과 AIT관계를 측정하였고, 실험에서 얻은 자료는 본 연구에서 제시한 예측 모델과 적은 오차 범위에서 일치하였다.

ABSTRACT

An accurate knowledge of the AIT(Autoignition temperatures) of chemicals is important in developing appropriate prevention and control measures in industrial fire protection. The AITs describe the minimum temperature to which a substance must be heated, without the application of a flame or spark, which will cause that substance to ignite. The measurement AITs are dependent upon many factors, namely initial temperature, pressure, volume, fuel/air stoichiometry, catalyst material, concentration of vapor, ignition delay time. This study measured the AITs of acids from ignition delay time by using ASTM E659-78 apparatus which was produced in the year 1994. The experiment AITs were a good agreement with the calculated AITs by the proposed equations with a few A.A.P.E.(average absolute percent error) and A.A.D.(average absolute deviation).

Keywords : AIT(Autoignition temperatures), Ignition delay time, ASTM E659-78, Acid

1. 서 론

자연발화(Autoignition 혹은 Spontaneous Ignition)는 가연성혼합기체에 열 등의 형태로 에너지가 주어졌을 때 스스로 타기 시작하는 산화 현상으로, 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화할 수 있는 최저온도를 최소자연발화온도(자연발화온도, Autoignition Temperature(AIT))이라고 한다. AIT는 실험 개시온도, 증기 농도, 용기 크기, 산소농도, 계의 압력, 촉매, 발화지연시간 등 다양한 실험 조건에 영향을 받는다. 따라서 공정 조건과 유사한 조건에서 측정하는 것이 바

람직하다. 또한 AIT측정에 있어 기체와 액체 및 고체의 측정법이 다른 경우도 있으며, 온도를 미리 일정하게 정하여 실험하는 정온법과 온도를 올리면서 발화온도를 측정하는 승온법이 있다.¹⁾ 이와 같이 다양한 조건 및 장치에 의해서 실험이 이루어지므로 문헌들마다 다른 값들이 제시되고 있다.

가연성물질의 자연발화온도의 연구로 Zabetakis 등²⁾은 ASTM D286-30 장치를 이용하여 탄화수소의 자연발화온도에 대하여 실험적 연구를 하였고, Affens 등³⁾ 탄화수소의 화학적 구조의 변화에 의한 자연발화온도의 영향을 고찰하였으며, Hilado 등⁴⁾은 여러 유기화합물 대해 여러 문헌 값들을 고찰하여 공정 안전에 이용될 수 있는 자료를 제시하였다. 또한 Yagy⁵⁾는 자체

[†] E-mail: hadm@semyung.ac.kr(www.chollian.net/~hadm)

제작한 실험 장치를 이용하여 알코올류와 일부 산류의 자연발화온도에 대해 연구하였다.

최근에 Egolf 등⁶⁾은 문헌자료를 이용하여 분자 구조로부터 탄화수소, 알코올, 에스테르류의 자연발화온도 예측을 연구하였고, Suzuki⁷⁾는 정량적 특성관계를 이용하여 유기화합물의 자연발화온도 예측을 연구하였다. Kong 등⁸⁾은 봄베형태의 장치를 이용하여 프로판과 부탄의 자연발화온도를 연구하였다. Smyth 등⁹⁾은 짧은 발화시간을 이용 고온금속표면을 발화원으로 하여 탄화수소의 자연발화온도를 연구하였고, Welzel 등¹⁰⁾은 작은 복사열 표면에 의한 가연성물질의 발화 현상을 고찰하였다. 또한 Ha 등¹¹⁾은 에탄올의 자연발화온도 측정을 연구한 바 있으며, Hshieh 등¹²⁾은 최근 표준장치로 사용되고 있는 ASTM E659-78 장치를 이용하여 Trichlorosilanes에 대한 자연발화온도 측정을 연구하였다.

본 연구는 표준 장치로 사용되고 있는 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals)장치¹³⁾를 사용하여 화학 산업 현장에서 널리 사용되고 있는 산류(Acids) 가운데 Formic acid, Acetic acid, Propionic acid 등에 대해 최소자연발화온도와 발화지연시간 관계를 측정하였으며, 측정된 자료를 과거 표준 장치를 사용하여 얻은 결과와 비교 고찰하였다. 본 연구에서 제시된 자료는 산류를 취급하는 공정에서 안전을 확보하는데 도움을 주고, 다른 산류의 자연 발화 연구에 이용하는데 있다.

2. 자연발화이론 및 영향을 주는 인자

2.1 열발화 이론에 의한 자연발화온도와 발화지연시간

열발화 이론은 발열 반응에 의해서 생성된 열과 반응 영역에서 열전달 메카니즘인 전도, 대류 복사에 의해 방산된 열에 대한 평형 문제를 취급한 이론으로서, 계(System)내의 발열 속도와 계 외의 방열 속도 관계를 기초로 하여 발화가 일어나는 한계 조건을 화학적 및 수학적 이론을 도입한 이론이다.

일반적으로 열 발화이론은 두 가지로 대별할 수 있으며, 액체의 경우는 Semenov이론을 고체의 경우는 Frank-Kamenetskii 이론을 적용한다. 본 연구에서는 Frank-Kamenetskii 이론을 도입하여 발화온도와 발화지연시간의 관계를 나타내고자 한다.

Fourier의 열전도 식에 Arrhenius 식을 조합하여 1차원(One Dimension)으로 가정하고, 열전도도가 온도와 시간에 의존하지 않고, 0차(Zero Order) 반응으로 보면

에너지 방정식은 다음과 같이 전개할 수 있다.¹⁴⁾

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + Q \rho A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서 k 는 고체의 열전도율($Wm^{-1}K^{-1}$)이며, x 는 반경 방향거리(m)이다.

온도 장(Temperature Profile)이 평판(flat)이 될 때, 식 (1) 우측의 전도 항은 사라지며 다음과 같이 간략히 된다.

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} = Q \rho A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

주위 온도 보다 높은 중앙 부분에서 측정된 온도를 T_p 로 나타내면, 식 (2)를 $\ln(dT/dt)$ 대 $1/T_p$ 의 관계로 나타낼 수 있으며, 식 (2)는 절편 $\ln(QA/c_p)$ 와 기울기($-E/R$)의 선형방정식형태가 된다. 이 방식은 열역학적 매개변수를 사용하는데 기초 식으로 이용된다. 계의 크기 변화와 발화임계 주위 온도 관계로 Frank-Kamenetskii 매개변수로 다음과 같이 사용한다.

$$\delta = \frac{x_0^2 Q \rho \exp\left(-\frac{E}{RT_a}\right)}{k \frac{RT_a^2}{E}} \quad (3)$$

여기서 x_0 는 시료의 특성 차원의 반이고, T_a 는 주위온도이다.

활성화에너지(E)는 식 (3)으로부터 얻은 대수온도곡선 대 $1/T_a$ 의 관계를 이용하여 결정할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{\delta T_a^2}{x_0^2 \rho}\right) = \ln\left(\frac{EAQ}{Rk}\right) - \frac{E}{RT_a} \quad (4)$$

Frank-Kamenetskii 방법은 가연성고체에서 연구에 널리 이용되고 있는 것으로 알려졌으나, 증발유체에서 발화지연을 포함한 계를 구성하는 연료의 열화학특성을 예측할 수 있는 새로운 방법을 제안하였다.¹⁵⁾

발화지연은 열 생성(발열화학반응)과 열 손실(액체연료의 증발사이의 경쟁 때문에 절연물질 안에 가연성의 증발유체에 대한 특성을 갖는다. 따라서 Frank-Kamenetskii 방법과 비슷하게 발화지연시간과 초기온도 역수의 배치(Plot)를 이용한다.

이를 간략히 설명하면 다음과 같다. 일반적으로 수행한 측정값들은 발화지연시간 $\ln\tau$ 은 초기온도 $10^3/T_{G0}$ (K^{-1})에 의존 식으로 표현할 수 있다.

$$\ln\tau \approx a\left(\frac{1000}{T_{G0}}\right) + b \quad (5)$$

따라서 발화지연시간과 초기발화온도의 관계는 다음과 같은 관계식을 이용하여 선형최소자승법으로 매개변수를 결정할 수 있다.

2.2 자연발화점에 영향을 주는 인자

AIT는 조성에 영향을 받는데, 즉 혼합물 중 일반적으로 양론적 조성비를 기준으로 가연성물질의 농도에 따라 AIT가 커지거나 작아진다. 부피가 큰 계일수록 AIT는 낮아지며, 압력이 높아지면 AIT 역시 낮아지는데 이는 분자간의 거리가 가까워져서 분자의 이탈 현상을 막기 때문이다. 또한 산소의 농도가 높아지면 AIT는 감소하며, 유속이 빠르면 감소한다. 따라서 이와 같은 여러 조건에 의해 크게 영향을 받고 있으므로 AIT의 자료를 이용할 경우에는 충분한 검토를 하는 것이 중요하다. AIT는 공정 상에서 발생할 수 있는 화재 및 폭발 위험성에 대해 다음과 같은 3가지 형태에서 공정 상에서 도움을 줄 수 있다.

- ① 공정 조작에 있어 과잉 온도
 - ② 고온 표면에 연소물질의 누출
 - ③ 저장 및 수송에서 과잉 온도
- 발화온도에 영향을 주는 인자를 요약하면 다음과 같다.

- ① 초기온도
- ② 초기압력
- ③ 농도
- ④ 용기크기
- ⑤ 촉매
- ⑥ 발화지연시간(Time Lag)
- ⑦ 유속
- ⑧ 산소농도
- ⑨ 불순물
- ⑩ 실험장치

일반적으로 발화시간의 micro sec는 엔진의 연소 연구에 이용되며, 1~5 sec는 일반적 공정 연구에 관련되어 이용되고, 10 sec 혹은 그 이상은 화재의 방호 목적에 적용되고 있다.

앞 절에서도 설명하였지만, 대부분의 가연성물질에서 AIT와 발화지연시간 사이에서의 관계는 다음과 같

은 관계식에 사용한다.

$$\log \tau = A + \frac{B}{T} \tag{6}$$

여기서 τ 는 발화지연시간, T는 자연발화온도[K], 그리고 A와 B는 상수이다.

또한 발화지연시간에 관련된 함수를 살펴보면, 발화지연시간을 산소농도, 계의 압력, 연료농도의 함수 관계로 다음과 같이 제시하고 있다.

$$\frac{1}{\tau} \propto [O_2]^{1/2} \tag{7}$$

$$\frac{1}{\tau} \propto \ln p \tag{8}$$

$$\frac{1}{\tau} = \text{Constant}[C_f]^n \tag{9}$$

여기서 O_2 는 산소몰수, p는 압력, C_f 는 연료의 농도이고, n은 배치(Plot)에 의한 기울기이다.

또한 실험용기의 반경(r)과 최소발화온도의 관계를 다음과 같이 나타내었다.

$$\ln r \propto \frac{1}{T} \tag{10}$$

Kuctha 등¹⁶⁾은 용기의 크기와 온도의 관계를 Frank-Kamenetskii 이론을 이용하여 다음과 같은 관계식을 제시하였다.

$$r = \left[\frac{2\lambda}{QE} \frac{RT^2}{Z} e^{-E/RT} \right] \tag{11}$$

여기서 Q는 혼합물의 반응열, λ 는 열전도도, Z는 속도 충돌상수(Rate Collision Factor)이다.

식 (11)을 이용하여 발화원을 고온표면으로 하여 탄화수소에 대해 용기 반경과 발화온도의 관계식을 제시하였다.

$$\ln r = \frac{12,000}{T} - k \tag{12}$$

Table 1. The autoignition temperature of several reported data for benzene

Compound	AIT[°C]						
	NFPA	Sigma	Hilado	SFPE	Jackson	Smyth*	Zabetakis**
C ₆ H ₆	498	561.7	498	498	591.7	937±4	1020

*Ignition source : Heated metal surface

**Ignition source : Hot gas

여기서 k 경우 JP-6과 노말헥산은 12.9, 노말옥탄은 13.5, 노말데칸은 13.7을 제시하였다.

자연발화온도 연구의 필요성을 위해 벤젠의 최소자연발화온도에 대해 여러 문헌 값들을 정리하여 Table 1에 나타내었다. 벤젠의 경우 NFPA,¹⁷⁾ Hilado,⁴⁾ SFPE¹⁸⁾ 등의 자연발화온도는 가연물에 모든 열면을 설치하여 얻은 자료로서 약 500°C를 나타내고 있으며, Sigma handbook¹⁹⁾는 560°C로서 60°C의 차이를 그리고 Jackson²⁰⁾은 591°C로서 다른 문헌들과 약 90°C의 차이를 보이고 있다. 또한 Zabetakis는 발화원을 고온가스를 이용한 실험값은 1040°C이며, Symth⁹⁾는 고온금속표면을 국부적으로 가열하여 얻은 실험값으로서 940°C를 나타내었다. 이런 자료를 고찰해 보면 실험 조건 및 발화원의 종류에 따라 500°C~1040°C의 자연발화온도를 갖고 있음을 알 수 있다. 따라서 최근에 고안된 장치에 의해 자연발화온도 측정은 무엇보다 필요하다.

3. 실험

3.1 실험장치

본 실험에 사용된 장치는 액체 화학물질의 자연발화점 측정장치로서 ASTM E659-78장치를 사용하였으며,¹³⁾ Furnance, Temperature controller, Thermocouple, Test Flask, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun으로 구성되어 있다.

3.2 실험재료

본 실험에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 Formic acid, Acetic acid, Propionic acid은 순정화학(純正化學) 주식회사의 순도 99% 시약을 사용하였다.

3.3 실험방법

본 연구에서의 실험 방법은 ASTM E659-78 규정에 맞추어 실험하였다.

- 1) 실내 온도, 기압, 시간, 습도를 기록한다.
- 2) 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열한다.
- 3) 설정된 온도에 도달하면 플라스크 내부에 피하주사기로 시료를 0.1 ml를 넣는다.
- 4) 시료를 넣는 순간 Timer 작동한다.
- 5) 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 비발화로 간주하고 플라스크를 에어건으로 청소 후 다시 실험을 준비한다.
- 6) 만일 10분전에 발화가 일어나면 기준 온도 보다 30°C 낮게 설정하고, 3~5°C 혹은 10°C씩 증가시키면서 측정한다.

- 7) 발화 시간을 2초미만까지 측정한다.
- 8) 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다.

4. 실험값과 예측값의 비교 방법

자연발화온도와 지연시간의 실험자료 분석을 통하여 상관관계를 나타낼 수 있는 추산 모델을 가운데 최적화된 모델을 찾기 위해 다중회귀분석(Multiple Regression Analysis)을 이용하였다.^{21,22)}

제시한 모델들 가운데 예측식에 의해 예측값과 실험값의 차이 정도를 알고 가장 정확한 예측식을 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.²³⁾

$$A.A.P.E. = \frac{\sum \left| \frac{\tau_{est.} - \tau_{exp.}}{\tau_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \quad (13)$$

$$A.A.D. = \frac{\sum |\tau_{est.} - \tau_{exp.}|}{N} \quad (14)$$

여기서 $\tau_{est.}$ 는 예측식에 의해 예측된 발화지연시간이고, $\tau_{exp.}$ 는 실험값이며, N은 자료(Data)수이다.

또한 통계 분석을 위해 결정 값의 표준편차와 표준결정계수를 사용하였다.²²⁾

$$S = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - y_i)^2}{n - 1}} \quad (15)$$

$$r^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (16)$$

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. 결과 및 고찰

5.1 순수물질의 실험적 고찰

대부분의 가연성물질에서 AIT와 발화지연시간 사이의 관계는 다음 식에 의해 접근이 가능할 수 있다.

$$\log \tau = (A/T) + B \quad (17)$$

여기서 τ 는 발화지연시간, T는 자연발화온도[K], 그리고 A와 B는 상수이다.

Table 2. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by AIT for formic acid

No.	T [K]	$\tau_{exp.}$ [s]	$\ln \tau_{exp.}$	$\tau_{pred.}$ (eq. 20)	$\tau_{pred.}$ (eq. 21)
1	771.15	6.02	1.79509	4.89	0.79
2	773.15	4.55	1.51513	4.35	0.71
3	780.15	2.33	0.84587	2.92	0.48
4	783.15	1.91	0.64710	2.46	0.41
5	793.15	1.79	0.58222	1.42	0.23
A.A.P.E.				19.68	83.24
A.A.D.				0.57	2.80

본 연구에서는 우리의 연구 결과를 적용하기 위해 발화시간과 온도의 관계를 선형 형태로 표현될 경우 다음과 같이 나타내었고,

$$\ln \tau = A + \frac{E}{RT} \left(= A + B \frac{1}{T} \right) \quad (18)$$

발화시간과 온도의 관계는 비선형(Non-linearity) 형태로서 고찰할 필요가 있다고 판단되는 경우는 다음과 같은 예측 모델 형태로 나타내었다.

$$\ln \tau = A + B \frac{1}{T} + C \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (19)$$

5.2 Formic acid의 자연발화점 고찰

Formic acid에 대해 자연발화점 측정 장치인 ASTM E659-78장치를 이용하여 최소자연발화점과 발화지연시간의 관계를 실험하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

본 실험 결과를 고찰하기 위해 여러 문헌에 제시된 Formic acid의 자연발화점을 조사하였다. 수 많은 문헌에서 자연발화온도를 제시되고 있으나, 공정 안전을 위해 널리 사용되고 있는 대표적인 문헌을 이용하여 본 실험 결과와 비교하였다. Formic acid의 자연발화점에 대해 NFPA 325M¹⁷⁾은 539°C로 제시하고 있으며, SFPE handbook¹⁸⁾, Sigma handbook¹⁹⁾ 그리고 Hilado 등⁴⁾의 문헌에서 모두 540°C를 제시하고 있다.

그러나 본 실험에서는 496°C에서 3번의 실험결과 발화가 일어나지 않았으며, 2°C 상승시켜 498°C에서 실험 결과 6.02 sec에서 발화가 시작되어 5°C~10°C 상승시켜 실험한 결과 520°C에서 1.79 sec에서 발화하였다.

제시한 실험 자료를 Arrhenius 형태인 식 (18)과 비선형 형태인 식 (19)를 이용한 예측식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -43.0508 + 34422.5 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (20)$$

Table 3. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by AIT for acetic acid

No.	T [K]	$\tau_{exp.}$ [s]	$\ln \tau_{exp.}$	$\tau_{pred.}$ (eq. 22)	$\tau_{pred.}$ (eq. 23)
1	785.15	5.67	1.73519	6.46	8.34
2	788.15	5.65	1.73166	5.98	7.66
3	795.15	5.42	1.69010	5.00	6.32
4	798.15	5.07	1.62334	4.64	5.83
5	803.15	4.47	1.49739	4.09	5.12
6	813.15	3.23	1.17248	3.20	4.00
7	823.15	2.54	0.93216	2.53	3.16
8	828.15	2.20	0.78846	2.24	2.83
9	833.15	1.87	0.62594	2.00	2.54
A.A.P.E.				6.09	26.84
A.A.D.				0.29	1.08

$$\ln \tau = -63.5 + 64256 \left(\frac{1}{T} \right) - 1.19276 \times 10^7 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (21)$$

식 (20)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.870으로서 실험값과 근사하고 있으나, 식 (21)에서의 결과는 결정계수가 0.220로서 실험값과 예측값은 차이를 보이고 있다.

또한 기존의 문헌에 제시된 자료들과 비교하였을 때 약 40°C 정도 낮게 나타내고 있는데, 이는 과거는 ASTM D-2155 장치와 자체 제작 장치를 이용해서 얻은 결과이고, 본 실험 장치는 최근 고안된 ASTM E659-78 장치에서 얻은 결과로 사료된다.

5.3 Acetic acid의 자연발화점 고찰

Acetic acid에 대해서 최소자연발화점과 발화지연시간의 관계를 실험하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

본 실험 결과를 고찰하기 위해 여러 문헌에 제시된 Acetic acid의 자연발화점을 조사하였는데, Yagy⁵⁾은 450°C(0.275 ml, 11 sec, 근간 발화온도 575°C), NFPA 325M¹⁷⁾은 463°C, SFPE handbook¹⁸⁾에서는 465°C제시하고, Sigma handbook¹⁹⁾은 516°C, Hilado 등⁴⁾은 역시 464°C를 제시하였으며, 특히 Scott 등²⁴⁾은 550°C를 제시하고 있다. 제시된 자료에 따라 100°C의 차이를 보이는 물질로서 많은 고찰이 필요하다.

그러나 본 실험에서는 510°C에서 3번의 실험결과 발화가 일어나지 않았으며, 2°C 상승시켜 512°C에서 실험 결과 5.67 sec에서 발화가 시작되어 5°C~10°C 상승시켜 실험한 결과 560°C에서 1.87 sec에 발화하였다.

제시한 실험 자료를 Arrhenius 형태인 식 (18)과 비선형 형태인 식 (19)를 이용한 예측식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -18.5137 + 16001.25 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (22)$$

$$\ln \tau = 11.75 - 32765 \left(\frac{1}{T} \right) + 1.97919 \times 10^7 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (23)$$

식 (22)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.975로서 실험값과 근사하고 있으나, 식 (23)에서의 결과는 결정계수가 0.237로서 실험값과 예측값은 차이를 보이고 있다.

과거에 제시된 자료들과 비교한 결과 문헌에 따라 50°C 정도의 편차를 보이고 있으므로, 보다 많은 고찰의 필요하다고 본다.

5.4 Propionic Acid의 자연발화점 고찰

Propionic acid의 최소자연발화점과 발화지연시간의 관계를 실험하여 그 결과를 Table 4에 나타내었으며, 본 실험 결과를 고찰하기 위해 여러 문헌에 제시된 Propionic acid의 자연발화온도를 조사하였다.

Yagyu⁵⁾는 435°C(0.2 ml, 24 sec, 근간 발화온도 585°C), NFPA 325M¹⁷⁾은 465°C, SFPE handbook¹⁸⁾에서는 제시되지 않고 있으며, Sigma handbook¹⁹⁾은 513°C가 제시되었다. 또한 Hilado 등⁴⁾은 역시 475°C를 제시하고 있다. 그러나 제시된 자료에 따라 50°C의 차이를 보이고 있다.

본 실험에서는 510°C에서 3번의 실험결과 발화가 일어나지 않았으며, 1°C 상승시켜 511°C에서 실험 결과

Table 4. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by AIT for propionic acid

No.	T [K]	$\tau_{exp.}$ [s]	$\ln \tau_{exp.}$	$\tau_{pred.}$ (eq.24)	$\tau_{pred.}$ (eq.25)
1	784.15	11.99	2.48407	11.01	7.79
2	787.15	10.68	2.36837	9.63	6.87
3	793.15	7.65	2.03471	7.39	5.35
4	798.15	4.65	1.53687	5.94	4.35
5	803.15	4.16	1.42552	4.79	3.53
6	813.15	3.49	1.24990	3.14	2.32
7	823.15	2.09	0.73716	2.08	1.54
8	828.15	1.79	0.58222	1.70	1.25
A.A.P.E.				10.03	26.54
A.A.D.				0.58	1.69

11.99 sec에서 발화가 시작되어 5°C~10°C 상승시켜 실험한 결과 555°C에서 1.79 sec에 발화하였다.

제시한 실험 자료를 Arrhenius 형태인 식 (18)과 비선형 형태인 식 (19)를 이용한 예측식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -32.81210 + 27610.75 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (24)$$

$$\ln \tau = -65.5 + 80384 \left(\frac{1}{T} \right) - 2.14958 \times 10^7 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (25)$$

식 (24)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.959로서 실험값과 근사하고 있으며, 식 (25)은 결정계수가 0.619로서 실험값과 예측값은 차이를 보이고 있다.

Propionic acid 측정된 자료가 다른 문헌값 보다 40~50°C 정도 높게 나왔는데, 이 역시 Formic acid와 Acetic acid와 마찬가지로 과거에 사용된 ASTM D-2155 장치와 자체 제작 장치를 이용해서 얻은 결과와, 본 실험 장치는 얻은 결과의 차이로 사료된다.

6. 결 론

자연발화점 측정장치인 ASTM E659-78장치를 사용하여 산류(Acids)인 Formic acid, Acetic acid, Propionic acid의 자연발화점과 발화지연시간의 관계를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Formic acid는 498°C, 6.02 sec에서 발화가 시작되었으며, 520°C에서는 1.79 sec에 발화하였다. 발화온도와 발화지연시간의 관계를 다음과 같이 얻었다.

$$\ln \tau = -43.0508 + 34422.5 \left(\frac{1}{T} \right)$$

2) Acetic acid는 512°C, 5.67 sec에서 발화가 시작되었으며, 560°C에서는 1.87 sec에 발화하였다. 발화온도와 발화지연시간의 관계를 다음과 같이 얻었다.

$$\ln \tau = -18.5137 + 16001.25 \left(\frac{1}{T} \right)$$

3) Propionic acid는 511°C, 11.99 sec에서 발화가 시작되었으며, 555°C에서는 1.79 sec에 발화하였다. 발화온도와 발화지연시간의 관계를 다음과 같이 얻었다.

$$\ln \tau = -32.81210 + 27610.75 \left(\frac{1}{T} \right)$$

4) 3개의 산류에 대해 화재의 방호 목적에 이용하기 위한 자료로 발화지연시간을 약 4.5 sec를 기준으로 할

경우 최소자연발화온도를 보면 Formic acid는 500°C, Acetic acid는 530°C, Propionic acid는 520°C를 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 2003년도 세명대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 수행된 연구임.

참고문헌

1. S. K. Lee and D. M. Ha, "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul (1997).
2. 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).
3. W. A. Affens, J. E. Johnson, and H. W. Carhart, "Effect of Chemical Structure on Spontaneous Ignition of Hydrocarbon", *J. of Chemical Engineering Data*, Vol. 6, No. 4, pp.613-619(1961).
4. C. J. Hilado and S. W. Clark, "Autoignition Temperature of Organic Chemicals", *Chemical Engineering*, Vol. 4, pp.75-80(1972).
5. S. Yagyu, "Systematization of Spontaneous Ignition Temperature of Organic Compounds-Spontaneous Ignition Temperature of Alkyl Alcohols-", Research Report of the Research Institute of Industrial Safety (RIIS-RR-26-5), Japan(1978).
6. 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).
7. T. Suzuki, "Quantitative Structure-Property Relationships for Auto-ignition Temperature of Organic Compounds", *Fire and Materials*, Vol. 18, pp.81-88 (1994).
8. D. King, R. K. Eckhoff, and F. Alfert, "Auto-ignition of CH₄/air, C₃H₈/air, CH₄/C₃H₈/air and CH₄/CO₂/air Using 1L Ignition Bomb", *J. of Hazardous Materials*, Vol. 40, pp.68-84(1995).
9. K. C. Symth 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).
10. M. M. Welzel, S. Schenk, M. Hau, H. K. Cammenga, and H. Bothe, "Ignition of Combustible/Air Mixtures by Small Radiatively Heated Surfaces", *J. of Hazardous Materials*, Vol. A 72, pp.1-9(2000).
11. D. M. Ha *et al.*, "Measurement of Autoignition Temperature for Ethanol", *Proceeding of 2003 KICChE Fall Meeting*, p.233(2003).
12. F-Y. Hshieh, D. B. Hirsh, and J. H. Willams, "Autoignition Temperature of Trichlorosilanes", *Fire and Materials*, Vol. 26, pp.289-290(2002).
13. ASTM, "ASTM E659-78, Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals", American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA(1994).
14. D. Drysdale, "An Introduction to Fire Dynamics", 2nd ed., Jone Wiley & Sons, 1998.
15. I. Goldfrab and A. Zinoviev, "A Study of Delay Spontaneous Insulation Fires", *Physics Letter*, A 311, pp.491-500(2003).
16. 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).
17. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA(1991).
18. A. M. Kanury, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering : Ignition of Liquid Fuels", 2nd Ed., SFPE(1995).
19. 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).
20. J. L. Jackson, "Spontaneous Ignition Temperature - Commercial Fluids and Pure Hydrocarbons-", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 43, No. 12, pp.2869-2870(1951).
21. G. E. P. Box and N. R. Draper, "Empirical Model-Building and Response Surface", John-Wiley & Sons, Inc.(1987).
22. D. G. Kleinbaum, L. L. Kupper, and K.E. Muller, "Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods", 2nd ed., PWS-KENT Publishing Company, Boston(1988).
23. D. M. Ha and S. J. Lee, "Prediction of the Net of Combustion of Organic Halogenated Compounds based on the Atomic Contribution Method", *T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.*, Vol. 17, No. 4, pp.7-12(2003).
24. 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).