

가연성물질의 자연발화온도 측정 및 예측 - 메탄올과 에탄올 -

하 동 명

세명대학교 안전공학과

(2004. 1. 28. 접수 / 2004. 5. 20. 채택)

Measurement and Prediction of Autoignition Temperature(AIT) of Flammable Substances - Methanol and Ethanol -

Dong-Myeong Ha

Department of Safety Engineering, Semyung University

(Received January 28, 2004 / Accepted May 20, 2004)

Abstract : Flammable substances are frequently used chemical industry processes. An accurate knowledge of the AITs(Autoignition Temperatures) 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 AITs are dependent upon many factors, namely initial temperature, pressure, volume, fuel/air stoichiometry, catalyst material, concentration of vapor, ignition delay. This study measured relationship between the AITs and the ignition delay times by using ASTM E659-78 apparatus for methanol and ethanol. The A.A.P.E.(Average Absolute Percent Error) and the A.A.D.(Average Absolute Deviation) of the experimental and the calculated delay times by the AITs for methanol were 14.59 and 1.76 respectively. Also the A.A.P.E. and the A.A.D. of the experimental and the calculated delay times by the AITs for ethanol were 8.33 and 0.88.

Key Words : autoignition temperature(AIT), ignition delay time, ASTM E659-78 apparatus, prediction

1. 서 론

화학공장과 제조업 등의 사업장에서 발생하는 화재 및 폭발은 설비와 건물의 파괴뿐만 아니라 사업장의 근로자와 인근 주민에 대한 인명 피해까지 초래하는 경우가 많으므로 공정 안전을 위해 화재 및 폭발 분야의 연구에 많은 관심을 가져야 한다. 방화 및 방폭에 관련되는 특성치로는 폭발한계, 인화점, 최소자연발화온도, 최소발화에너지, 연소열 등을 들 수 있다^{1,2)}.

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 한다. AIT는 증기의 농도, 증기의 부피, 계의 압력, 실험 개시온도, 촉매, 발화 지연시간 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 있다³⁾.

가연성 순수물질의 자연발화점의 연구로 Jackson⁴⁾은 ASTM Crucible-type 변형한 장치를 이용하여 94개의 탄화수소와 15개의 상업용물질에 대해 실험 연구를 하였으며, Zabetakis 등⁵⁾은 ASTM Designation D 286-30 장치를 이용하여 탄화수소의 자연발화온도에 대하여 실험적 연구를 하였다. Affens 등⁶⁾ 탄화수소의 화학적 구조의 변화에 의한 자연발화점의

영향을 고찰하였으며, Hilado 등⁷⁾은 여러 유기화합물의 자연발화온도를 고찰하여 공정 안전 자료를 제시하였고, Yagy⁸⁾는 자체 제작한 실험 장치를 이용하여 알코올화합물의 자연발화온도에 대해 실험 연구하였으며, Cudahy 등⁹⁾은 열적 산화 안전성 지표로서 자연발화온도 고찰을 위해 실험과 이론을 병행하여 연구하였다.

최근에 Egolf 등¹⁰⁾은 문헌자료를 이용하여 분자 구조로부터 탄화수소, 알코올, 에스테르류의 자연발화온도를 예측을 연구하였고, Suzuki¹¹⁾는 정량적 특성관계를 이용하여 유기화합물의 자연발화온도 예측을 연구하였다. Kong 등¹²⁾은 봄베(Bomb)를 이용한 프로판과 부탄의 자연발화온도 연구를 하였으며, Smyth 등¹³⁾은 짧은 발화시간을 이용 고온급속표면을 발화원으로 하여 탄화수소의 자연발화 현상을 연구하였고, Welzel 등¹⁴⁾은 작은 복사열 표면에 의한 가연성물질의 발화 현상을 고찰하였다. Ha 등¹⁵⁾ 알코올화합물의 자연발화점 예측을 연구한 바 있다. 또한 Hshieh 등¹⁶⁾은 최근에 널리 사용되고 있는 ASTM E659-78 장치를 이용하여 Trichlorosilanes에 대한 자연발화온도 측정을 연구하였다.

본 연구는 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals)장치¹⁷⁾를 이용하여 포름알데히드의 제조 및 용제로 널리 사용되고 있는 메탄올과 아세트산에틸 및 용제로 사용되고 있는 에탄올의 최소자연발화온도와 발화지연시간을 측정하였다. 측정된 자료를 과거 표준 장치를 사용하여 얻은 결과와 비교 고찰하였으며, 메탄올과 에탄올을 생산, 취급, 처리, 수송 및 저장하는 공정에서 보다 확실한 화재 및 폭발을 예방하기 위한 기초 자료를 제공하는데 목적이 있다.

2. 자연발화이론 및 발화온도에 영향을 주는 인자

2.1. 열발화 이론에 의한 자연발화온도와 발화지연시간

열발화 이론은 발열 반응에 의해서 생성된 열과 반응 영역에서 열전달 메카니즘(전도, 대류 복사)에 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 나타내고자한다.

계의 크기 변화와 발화이계 주위 온도 관계를 Frank-Kamenetskii 매개변수로 나타내면 다음과 같다¹⁸⁾.

$$\delta = \frac{x_0^2 Q \rho A \exp\left(-\frac{E}{R T_a}\right)}{k \frac{R T_a^2}{E}} \quad (1)$$

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

활성화에너지(E)는 식 (1)으로부터 얻는 대수온도 곡선 대 $1/T_a$ 의 관계를 이용하여 결정할 수 있다.

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

Frank-Kamenetskii 방법은 가연성고체에서 연구에 널리 이용되고 있는 것으로 알려졌다으나, 증발유체에서 발화지연을 포함한 계를 구성하는 연료의 열화학 특성을 예측할 수 있는 새로운 방법을 제안하였다¹⁹⁾.

발화지연은 열 생성(발열화학반응)과 열 손실(액체연료의 증발)사이의 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 발화지연시간을 대수로 나타낸 $\ln \tau$ 와 초기설정온도의 역수인 $10^3 / T_{00}(K^{-1})$ 의 관계식으로 표현될 수 있다.

$$\ln \tau \approx a\left(\frac{1000}{T_{00}}\right) + b \quad (3)$$

여기서 T_{00} 는 초기발화온도, a 와 b 는 상수이다.

따라서 최소발화온도와 발화지연시간의 관계는 최소자승법을 이용하여 매개변수를 결정할 수 있으며, 식 (3)을 이용하여 실험이 불가능한 영역까지의 발화온도에 의한 발화지연시간의 예측이 가능하다고 본다.

2.2. 자연발화온도에 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. 그러나 방화 및 방폭을 위해 사용된 AIT 값은 일반적으로 가장 낮은 값을 사용하는 것이 바람직하다. AIT 값은 공정상에서 발생할 수 있는 화재 및 폭발 위험성에 대해 다음과 같은 3가지 형태에서 공정상에서 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 발화온도 대한 발화지연시간 연구에서 발화지연시간이 μsec 인 경우는 엔진의 연소 연구에 이용되며, 1~5sec는 공정의 안전 연구에 이용되고, 10sec 혹은 그 이상의 시간은 화재의 방호 목적에 적용되고 있다.

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

$$\log \tau = A + \frac{B}{T} \tag{4}$$

여기서 τ 는 발화지연시간, T 는 자연발화온도[K], 그리고 A 와 B 는 상수이다.

앞으로 본 연구의 고찰을 위해서 발화지연시간에 영향을 주는 인자에 대한 함수 관련식을 살펴볼 필요가 있어서 판단되어 간략히 요약한다. 여러 인자들 가운데 발화지연시간과 산소농도 및 압력의 함수로 다음과 같이 제시하고 있다.

$$\frac{1}{\tau} \propto [O_2]^{1/2} \tag{5}$$

$$\frac{1}{\tau} \propto \ln p \tag{6}$$

연료량과 공기혼합물에서 연료량에 따른 발화지연시간을 다음과 같은 관계로 나타내었다.

$$\frac{1}{\tau} = Constant [C_f]^n \tag{7}$$

여기서 C_f 는 연료의 농도이고, n 은 배치(plot)에 의한 기울기이다.

또한 최근 용기 크기에 따른 자연발화온도 측정 연구가 시도되고 가운데, 과거의 실험용기는 8ml부터 시작하여 200ml~250ml 조건에서 많이 실험하였다. 그러나 본 연구에서 사용된 용기는 500ml로서 기존의 창치와 차이가 있으므로 이에 관련된 용기 크기와 최소발화온도의 관계 표현이 필요하다고 판단되어 다음과 같은 식을 제시하였으며, 일반적으로 용기가 크면 자연발화온도는 낮아지는 경향이 있다.

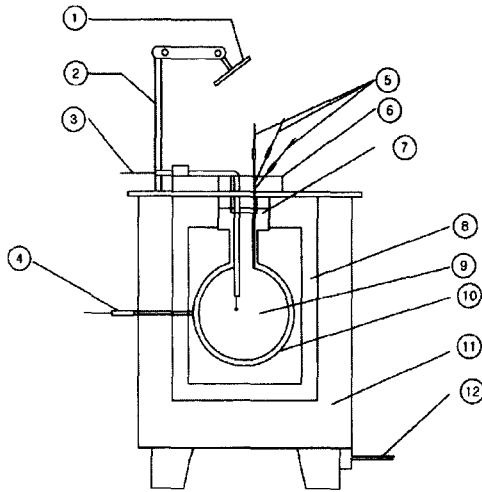
$$\ln r \propto \frac{1}{T} \tag{8}$$

여기서 r 은 용기의 반경이다.

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. Fig. 1에서 장치의 개략도를 나타내었다.



- 1. Mirror
- 2. Mirror stand
- 3. AIT detector
- 4. Temperature detector control
- 5. Flask external measurement detector
- 6. Cover
- 7. Flask holder
- 8. Furnace wall
- 9. 500cm³ round test flask
- 10. Aluminum foil wrap
- 11. Furnace body
- 12. Electric source code

Fig. 1. Schematic diagram of autoignition temperature apparatus (ASTM E 659-78).

3.2. 실험재료

본 실험에서는 산업현장에서 용제 및 중간제품으로 널리 사용되고 있는 메탄올과 에탄올을 대상으로 하였고, 시약은 순정화학(純正化學) 주식회사(99%)의 시약을 사용하였다.

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 0.1ml를 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. 실험값과 예측값의 비교 방법

자연발화온도와 지연시간의 실험자료 분석을 통하여 상관관계를 나타낼 수 있는 추산 모델들 가운데 최적화된 모델을 찾기 위해 다중회귀분석(Multiple Regression Analysis)을 이용하였다^{20,21)}. 제시한 모델을 다항식의 일반적인 형태로 표시하면 다음과 같다.

$$Y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + \dots + px^p + \dots \quad (9)$$

여기서 각 매개변수 a, b, c, d, e, \dots 을 추산하기 위해 최소화(Minimization) 방법을 이용하였다. 이 방법은 S.S.D.(Sum of Square of Deviation)을 구하기 위해 각 매개변수를 편미분하여 이를 영(Zero)으로 두어서 얻어지는 정규식(Normal Equation)의 해를 구하면 된다.

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 같다²²⁾.

$$A.A.P.E. = \frac{\sum \left| \frac{\tau_{est.} - \tau_{exp.}}{\tau_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \quad (10)$$

$$A.A.D. = \frac{\sum \left| \tau_{est.} - \tau_{exp.} \right|}{N} \quad (11)$$

여기서 $\tau_{est.}$ 는 추산식에 의해 예측된 발화지연시간이고, $\tau_{exp.}$ 는 실험값이며, N 은 자료(Data)수 이다.

또한 측정값과 예측값의 통계 분석을 위해 표준편차와 표본 결정계수를 사용하였다.

$$S = \sqrt{\frac{\sum (Y_i - y_i)^2}{n-1}} \quad (12)$$

$$r^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (13)$$

여기서 S 는 결정값의 표준오차, r^2 는 표본 결정계수, SSR 은 회귀에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Regression), SST 는 총 제곱합(Total Sum of Squares)이다.

5. 결과 및 고찰

5.1. 발화지연시간과 발화온도의 예측 모델

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

$$\log \tau = A + B \left(\frac{1}{T} \right) \quad (14)$$

여기서 τ 는 발화지연시간, T 는 자연발화온도[K], 그리고 A 와 B 는 상수이다.

본 연구에서 AIT와 발화지연시간의 관계를 고찰하기 위해 선형적인 경우 다음과 같은 식을 이용하였으며,

$$\ln \tau = A + \frac{E}{RT} \quad (= A + B \frac{1}{T}) \quad (15)$$

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

$$\ln \tau = A + B \frac{1}{T} + C \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (16)$$

5.2. 메탄올의 자연발화온도 고찰

ASTM E659-78 장치를 이용하여 메탄올의 최소 자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 실험한 결과를 Table 1에 나타내었다.

본 실험 결과를 고찰하기 위해 여러 문헌에 제시된 자연발화온도와 비교하였다. 많은 문헌에서 자연발화온도를 제시되고 있으나, 공정 안전을 위해 널리 사용되고 있는 대표적인 문헌을 이용하여 본 실험 결과와 비교하였다. 메탄올의 자연발화온도에 대해 Yagyu⁸⁾은 440℃, NFPA 325M²³⁾에서는 464℃, SFPE Handbook²⁴⁾은 385℃, Sigma Handbook²⁵⁾은 385℃, Hilado와 Clark⁷⁾는 386℃를 제시하였다.

그러나 본 실험에서 초기설정온도를 500℃로 하여 실험한 결과 발화 8.52sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30℃ 낮게 470℃에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았다. 따라서 5℃ 상승시켜 실험한 결과 34.92sec에서 발화가 시작되었고, 이를 기점으로 5℃ 혹은 10℃ 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과 560℃에서 1.63sec에 발화하였다.

Table 1. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for methanol

No.	T[K]	τ_{exp} [s]	$\ln \tau_{exp}$	$\tau_{est.}[s](eq.17)$	$\tau_{est.}[s](eq.18)$
1	748.15	34.29	3.55306	28.17	23.36
2	753.15	32.67	3.48465	22.99	17.17
3	763.15	15.03	2.71005	15.43	9.83
4	768.15	11.17	2.41323	12.69	7.64
5	773.15	8.52	2.14242	10.47	6.05
6	778.15	7.31	1.98924	8.65	4.87
7	788.15	5.02	1.61343	5.96	3.31
8	793.15	4.61	1.52823	4.96	2.79
9	798.15	3.97	1.37877	4.14	2.39
10	803.15	2.93	1.07500	3.46	2.08
11	808.15	2.73	1.00430	2.90	1.83
12	813.15	2.52	0.92426	2.44	1.63
13	823.15	2.05	0.71784	1.73	1.34
14	833.15	1.63	0.48858	1.24	1.17
A.A.P.E	-	-	-	14.59	34.46
A.A.D.	-	-	-	1.76	3.54

제시한 실험 자료를 Arrhenius 형태인 식 (15)와 비선형 형태인 식 (16)을 이용한 예측식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -27.2797 + 22906.88 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (17)$$

$$\ln \tau = 133.375 - 230400 \left(\frac{1}{T} \right) + 9.94837 \times 10^7 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (18)$$

식 (17)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.904로서 실험값과 일치하고 있으나, 식 (18)에서의 결과는 결정계수가 0.718로서 실험값과 예측값은 차이를 보이고 있다.

또한 우리가 얻은 결과를 기존의 문헌에 제시된 자료들과 비교하였을 때 차이를 나타내는 것은 실험 구성 및 실험방법의 차이로 볼 수 있다. 과거에 사용된 ASTM D-2155 장치는 250ml의 삼각플라스크 용기에서 측정된 결과이며, Yagyu가 고안한 장치 역시 200ml 용량의 삼각플라스크에 의한 결과이다. 그러나 본 연구에 사용된 ASTM E659-78 장치는 500ml의 둥근 플라스크에 의한 측정 결과로서 기존의 장치에 의한 실험 결과와 다르다. 따라서 최근 장치에 의한 실험 결과를 공정 안전에 이용하는 것이 바람직하다고 사료된다.

5.3. 에탄올의 자연발화온도 고찰

에탄올에 대해서 최소자연발화점과 발화지연시간의 관계를 실험하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

본 실험 결과를 고찰하기 위해 여러 문헌에 제시된 에탄올의 자연발화온도를 조사하였는데, Yagy⁸⁾은 400°C, NFPA 325M²³⁾에서는 363°C, SFPE Handbook²⁴⁾은 365°C, Sigma Handbook²⁵⁾은 362°C, Hilado와 Clark⁷⁾은 363°C를 제시하였다.

본 실험에서는 초기설정온도를 440°C로 하여 실험한 결과 발화 12.95sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30°C 낮게 410°C에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았다. 따라서 5°C 상승 시켜 실험한 결과 24.69sec에서 발화가 시작되었고, 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정하여 결과 495°C에서 2.03sec에 발화하였다.

제시한 실험 자료를 Arrhenius 형태인 식 (15)와 비선형 형태인 식 (16)을 이용한 예측식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -19.7732 + 15891.5 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (19)$$

$$\ln \tau = -74.25 + 95104 \left(\frac{1}{T} \right) - 2.87703 \times 10^7 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (20)$$

Table 2. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for ethanol

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln \tau_{exp.}$	$\tau_{pred.}[s](eq.19)$	$\tau_{pred.}[s](eq.20)$
1	688.15	24.69	3.20640	27.65	24.48
2	693.15	21.32	3.05965	23.41	21.64
3	698.15	18.71	2.92906	19.86	19.04
4	703.15	16.77	2.81959	16.90	16.68
5	708.15	15.67	2.75175	14.40	14.56
6	713.15	12.95	2.56110	12.31	12.66
7	723.15	10.56	2.35707	9.04	9.47
8	733.15	7.48	2.01223	6.70	6.99
9	738.15	6.18	1.82132	5.79	5.98
10	743.15	5.06	1.62137	5.01	5.10
11	753.15	4.17	1.42792	3.77	3.69
12	758.15	3.09	1.12817	3.28	3.12
13	763.15	2.75	1.01160	2.89	2.64
14	768.15	2.03	0.70804	2.50	2.23
A.A.P.E.	-	-	-	8.33	4.38
A.A.D.	-	-	-	0.88	0.36

식 (19)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.973으로서 실험값과 일치하고 있으며, 식 (20)은 결정계수가 0.995로서 실험값과 예측값은 거의 일치하고 보여줌으로서 변형된 Arrhenius 예측 모델(비선형 형태)의 사용 가능성을 제시하고 있다.

에탄올에 대해 우리의 실험 결과가 문헌값과 차이가 나는 것 역시 메탄올과 같은 고찰로 볼 수 있다. 앞으로 알코올 취급, 처리, 수송, 저장하는 공정에서 안전을 확보하기 위해 보다 많은 실험과 문헌들의 고찰이 필요하고 본다.

6. 결 론

자연발화점 측정장치인 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals)장치를 사용하여 메탄올과 에탄올의 자연발화점과 발화지연시간의 관계를 측정하여 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 메탄올은 475°C에서부터 발화가 발생되었는데 그때 발화시간은 34.29sec였으며, 560°C에서 1.63sec에 발화하였다. 발화온도와 발화지연시간의 관계를 다음과 같이 얻었다.

$$\ln \tau = -27.2797 + 22906.88 \left(\frac{1}{T} \right)$$

2) 에탄올은 415°C에서부터 발화가 발생되었는데 그때 발화시간은 24.69sec였으며, 495°C에서 2.03sec에 발화하였다. 발화온도와 발화지연시간의 관계를 다음과 같이 얻었다.

$$\ln \tau = -74.25 + 95104 \left(\frac{1}{T} \right) - 2.87703 \times 10^7 \left(\frac{1}{T} \right)^2$$

감사의 글 : 본 논문은 2003년도 세명대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행된 연구임.

참고문헌

- 1) E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall, 1990.
- 2) A. A. Kline, C. R. Szydluk, T. N. Rogers and M. E. Mullins, "An Overview of Compiling, Critically

- Evaluating, and Delivering Reliable property Data AIChE DIPPER Project 911 and 912", Fluid Phase Equilibria, Vol. 150-151, pp. 421~428, 1998.
- 3) S. K. Lee. and D. M. Ha, "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul, 1997.
 - 4) J. L. Jackson, "Spontaneous Ignition Temperature", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, No. 12, pp. 2869~2870, 1951.
 - 5) 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.
 - 6) 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.
 - 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-", Research Report of the Research Institute of Industrial Safety(RIIS-RR-26-5), Japan, 1978.
 - 9) J. J. Cudahy. and W. L. Troxler, "Autoignition Temperature as an Indicator of Thermal Oxidation Stability", J. of Hazardous Materials, Vol. 8, pp. 59~68, 1983.
 - 10) 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.
 - 11) T. Suzuki, "Quantitative Structure-Property Relationships for Auto-ignition Temperature of Organic Compounds", Fire and Materials, Vol. 18, pp. 81~88, 1994.
 - 12) D. King, R. K. Eckhoff and F. Alfert, "Autoignition of CH_4/air , $\text{C}_3\text{H}_8/\text{air}$, $\text{CH}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{air}$ and $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{air}$ using 1L Ignition Bomb", J. of Hazardous Materials, Vol. 40, pp. 68~84, 1995.
 - 13) 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.
 - 14) 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.
 - 15) D. M. Ha and Y. C. Choi, "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.
 - 16) F-Y. Hshieh, D. B. Hirsh and J. H. Williams, "Autoignition Temperature of Trichlorosilanes", Fire and Materials, Vol. 26, pp. 289~290, 2002.
 - 17) ASTM, "Test Method E659-78(2000) Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals", American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 1994.
 - 18) D. Drysdale, "An Introduction to Fire Dynamics", 2nd Ed., Jone Wiley & Sons, 1998.
 - 19) I. Goldfrab and A. Zinoviev, "A Study of Delay Spontaneous Insulation Fires", Physics Letter, A 311, pp. 491~500, 2003.
 - 20) G. E. P. Box and N.R. Draper, "Empirical Model-Building and Response Surface", John-Wiley & Sons, Inc., 1987.
 - 21) 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.
 - 22) 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.
 - 23) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
 - 24) A. M. Kanury, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering ; Ignition of Liquid Fuels", 2nd Ed., SFPE, 1995.
 - 25) 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.