

BTX(Benzene, Toluene, Xylenes)의 자연발화온도와 발화지연시간의 측정

하 동 명

세명대학교 보건안전공학과
(2006. 3. 27. 접수 / 2006. 6. 2. 채택)

Measurements of Autoignition Temperature(AIT) and Time Lag of BTX(Benzene, Toluene, Xylenes)

Ha, Dong-Myeong

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University
(Received March 27, 2006 / Accepted June 2, 2006)

Abstract : The AITs(autoignition temperatures) 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 often used as a factor in determining the upper temperature limit for processing operations and conditions for handling, storage and transportation, and in determining potential fire hazard from accidental contact with hot surfaces. The measurement AITs are dependent upon many factors, namely initial temperature, pressure, volume, fuel/air stoichiometry, catalyst material, concentration of vapor, time lag. Therefore, the AITs reported by different ignition conditions are sometimes significantly different. This study measured the AITs of benzene, toluene and xylene isomers from time lag using ASTM E659-78 apparatus. The experimental ignition delay times were in a good agreement with the calculated ignition delay times by the proposed equations with a few A.A.D.(average absolute deviation). Also The experimental AITs of benzene, toluene, o-xylene, m-xylene and p-xylene were 583°C, 547°C, 480°C, 587°C and 557°C, respectively.

Key Words : AIT(autoignition temperatures), time lag, ASTM E659-78, benzene, toluene, xylene isomers

1. 서 론

자연발화는 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. AIT의 측정은 많은 인자들 개시온도, 계의 압력, 용기 크기, 산소농도, 촉매, 발화지연시간, 공기 유동 속도 등에 영향을 받는다. 따라서 공정 조건과 유사한 조건에서 측정하는 것이 바람직하다¹⁾. 일반적으로 화학공정에서 화재 및 폭발을 방호하기 위해서는 가장 낮은 AIT 값을 사용해야 되나 문헌들에서 제시된 값들이 다른 실험조건에 의해 얻은 결

과를 제시되고 있다. 따라서 가연성 물질을 취급하는 공정의 안전을 위해서는 보다 많은 AIT 연구가 필요하다.

가연성물질의 자연발화온도의 연구로 Zabetakis 등²⁾은 용기가 125mL인 ASTM D286-30 장치를 이용하여 탄화수소의 자연발화온도에 대하여 실험적 연구를 하였고, Affens 등³⁾ 탄화수소의 화학적 구조의 변화에 의한 자연발화온도의 영향을 고찰하였으며, Hilado 등⁴⁾은 용기가 200mL인 ASTM D2155 장치에서 얻은 여러 문헌 값들을 고찰하여 공정 안전에 이용될 수 있는 자료를 제시하였다. 또한 Yagy⁵⁾는 자체 제작한 실험 장치를 이용하여 알코올류와 일부 산류의 자연발화온도에 대해 연구하였다.

최근 Kong 등⁶⁾은 봄베형태의 장치를 이용하여 프로판과 부탄의 자연발화온도 연구를 하였다. Smyth 등⁷⁾은 짧은 발화시간을 이용 고온금속표면을 발화

원으로 하여 탄화수소의 자연발화온도를 연구하였고, Welzel 등⁸⁾은 작은 복사열 표면에 의한 가연성물질의 발화 현상을 고찰하였다. 또한 Hshieh 등⁹⁾은 최근 표준 장치로 사용되고 있는 ASTM E659-78를 이용하여 Trichlorosilanes에 대한 자연발화온도 측정을 연구하였으며, Ha^{10,11)} 역시 ASTM E659-78를 사용하여 메탄올과 에탄올 그리고 산류(Acids)의 자연발화온도와 발화지연 시간을 측정하는 바 있다.

본 연구에서는 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals)장치¹³⁾를 사용하여 화학 산업 현장에서 널리 사용되고 있는 방향족 탄화 가운데 벤젠, 톨루엔, 자일렌의 이성질체들에 대해 최소자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 측정하여 발화온도에 의한 발화지연시간을 예측할 수 있는 모델을 제시하였으며, 측정된 최소자연발화온도를 과거 표준 장치에서 얻은 결과들과 비교 고찰하였다. 또한 실험 자료 가운데 최소 자연발화온도뿐만 아니라, 발화지연시간이 약 10sec 혹은 그 이상에서의 시간에서 발화되는 발화온도는 화재의 방호 목적에 이용할 수 있다. 따라서 본 연구에서 제시된 자료를 이용하여 이들 물질을 취급하는 공정에서 안전을 확보하기 위한 기반 자료로 제공하고자 하며, 본 연구를 통해 다른 가연성물질의 자연 발화 연구에 이용하는데 도움을 주고자 한다.

2. 자연발화이론 및 영향을 주는 인자

2.1. 열발화이론에 의한 자연발화온도와 발화지연시간

열발화이론은 발열 반응에 의해서 생성된 열과 반응 영역에서 열전달 메카니즘(Mechanism)인 전도, 대류, 복사에 의해 방산된 열에 대한 평형 문제를 취급한 이론으로서, 일반적으로 열발화이론은 두 가지로 대별할 수 있다. 하나는 발열과 방열의 관계를 정상상태라고 가정한 Semenov이론이며, 다른 하나는 Semenov이론을 보강한 것으로 실제 착화는 계의 한 장소에서 온도 상승이 계속되면 이곳에 착화가 일어난다. 이러한 경우를 고려하여 비교적 간단한 모델을 이용하여 착화를 설명한 Frank-Kamenetskii 이론이다.

본 연구에서는 Frank-Kamenetskii 이론을 도입하여 발화온도와 발화지연시간의 관계를 나타내고자 한다. 발화온도와 발화지연시간의 이론적 설명은 이전 연구^{10,11)}에서 자세히 설명되었으므로 간략히 소개하면 다음과 같다.

계의 크기 변화와 발화임계 주위 온도 관계로 Frank-Kamenetskii 매개변수로 다음과 같이 사용한다.

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

여기서 x_0 는 시료의 특성 차원의 반, Q 는 연소열, ρ 는 밀도, A 는 단면적, E 는 활성화에너지, R 은 기체상수 그리고 T_a 는 주위온도이다.

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

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

Frank-Kamenetskii 방법은 가연성고체에서 연구에 널리 이용되고 있는 것으로 알려졌다. 증발유체에서 발화지연을 포함한 계를 구성하는 연료의 열화학특성을 예측할 수 있는 새로운 방법을 제안하였다¹³⁾.

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 발화지연시간 $\ln\tau$ 은 초기온도 $10^3/T_{G0}(K^{-1})$ 에 의존 식으로 표현할 수 있다.

$$\ln\tau \approx a \left(\frac{1000}{T_{G0}}\right) + b \quad (3)$$

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

2.2. 자연발화온도에 영향을 주는 인자

AIT는 초기온도, 초기압력, 조성, 용기크기, 촉매, 발화지연시간(Time Lag), 유속, 산소농도, 불순물, 실험장치 그리고 실험자의 등을 들 수 있다. 따라서 이와 같은 여러 조건에 의해 크게 영향을 받고 있으므로 AIT의 자료를 이용할 경우에는 충분한 검토가 필요하다.

AIT는 공정상에서 발생할 수 있는 화재 및 폭발 위험성에 대해 다음과 같은 3가지, 공정 조작에 있어 과잉 온도, 고온 표면에 연소물질의 누출 그리고 저장 및 수송에서 과잉 온도 형태에서 공정상에서 도움을 줄 수 있다.

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

대부분의 가연성물질에서 AIT와 발화지연시간 사이에서의 관계는 다음과 같은 관계식에 사용한다.

$$\log \tau = A + \frac{B}{T} \quad (4)$$

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

3. 실험

3.1. 실험장치

본 실험에 사용된 장치는 액체 화학물질의 자연 발화온도 측정 장치로서 ASTM E659-78장치를 사용하였으며, Furnance, Temperature controller, Thermocouple, Test Flask, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun으로 구성되어 있다¹⁰⁻¹²⁾.

3.2. 실험재료

본 실험에서는 사용된 벤젠, 톨루엔, 오토-자일렌, 메타-자일렌, 파라-자일렌 등은 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 0.1mL를 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) 만일 10분전에 발화가 일어나면 기준 온도 보다 30℃ 낮게 설정하고, 3~5℃ 혹은 10℃ 씩

증가시키면서 측정하였다.

7) 발화 시간을 2초미만 까지 측정한다.

8) 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 실험값과 예측값의 비교 방법

자연발화온도와 발화지연시간의 실험자료 분석을 통하여 자연발화온도에 의한 발화시간을 예측할 수 있는 추산 모델들 가운데 최적화된 모델을 찾기 위해 다중회귀분석(Multiple Regression Analysis)을 이용하였다^{17,18)}.

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 사용하였다¹⁴⁾. 또한 예측 모델의 타당성 검토를 위해 통계 분석에서 사용되고 있는 방법 중 하나인 표준편차와 표본 결정계수(Coefficient of Determination)를 사용하였다^{10,11)}.

4.2. 자연발화온도와 발화지연시간 예측 모델

지금까지 대부분의 가연성 물질에 대해 AIT와 발화지연시간 사이에서의 관계는 다음과 같은 선형식을 사용하여 AIT에 의한 발화지연시간과의 관계를 고찰하였다.

$$\log \tau = \left(\frac{A}{T} \right) + B \quad (5)$$

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

본 연구에서는 실험에서 얻은 AIT와 발화지연시간의 관계를 선형(Linear) 형태로 표현될 경우 다음과 같이 나타내었고,

$$\ln \tau = A + \left(\frac{E}{RT} \right) \left(= A + B \left(\frac{1}{T} \right) \right) \quad (6)$$

식 (6)을 이용하면 활성화 에너지(E)를 계산할 수 있다.

AIT와 발화지연시간의 관계를 비선형(Non-linear) 형태로서 고찰할 필요가 있다고 판단되는 경우는 다음과 같은 예측 모델 형태로 나타내었다.

$$\ln\tau = A + B\left(\frac{1}{T}\right) + C\left(\frac{1}{T}\right)^2 \quad (7)$$

4.3. 벤젠의 자연발화온도 고찰

본 실험 결과를 고찰하기 위해 여러 문헌에 제시된 최소자연발화온도와 비교하였다. 많은 문헌에서 최소자연발화온도를 제시되고 있으나, 공정 안전을 위해 널리 사용되고 있는 대표적인 문헌들을 이용하여 본 실험 결과와 비교하였다.

벤젠의 최소자연발화온도에 대해 문헌 값들 살펴보면, NFPA 325M¹⁵⁾, SFPE Handbook¹⁶⁾, Hilado 등⁴⁾에서는 약 500℃를 제시하였으며, Sigma Handbook¹⁷⁾은 560℃, Scott 등¹⁸⁾은 580℃ 그리고 Jackson¹⁹⁾은 590℃를 제시하였다. 따라서 문헌에 따라 약 90℃의 차이를 보이고 있다. 최근 Symth⁷⁾는 고온금속표면을 발화원으로 하여 얻은 실험값으로서 940℃을 나타내었다. 이런 자료를 고찰해 볼 때 실험조건 및 발화원의 종류에 따라 500℃~940℃의 자연발화온도를 갖고 있음을 알 수 있다.

본 실험에서는 초기설정온도를 600℃로 하여 실험한 결과 발화 42.03sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30℃ 낮게 570℃에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았다. 따라서 10℃ 상승 시킨 580℃에서도 발화가 일어나지 않아 다시 3℃상승 시킨 583℃에서 실험한 결과 70.45sec에서 발화가 시작되었고, 이를 기점으로 5℃ 혹은 10℃ 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정된 결과 675℃에서 1.68 sec에 발화하였다.

실험에서 얻은 자료를 이용하여 다중회귀분석을 통해 선형 형태인 식 (6)과 비선형 형태 식 (7)로 발화온도에 의한 발화지연시간의 관계식을 나타내면 다음과 같다.

$$\ln\tau = -32.7864 + 31765\left(\frac{1}{T}\right) \quad (8)$$

$$\ln\tau = -286 + 486400\left(\frac{1}{T}\right) - 3.0447 \times 10^8\left(\frac{1}{T}\right)^2 \quad (9)$$

식 (8)과 식 (9)에 의한 예측값들을 실험값과 비교하여 Table 1에 나타내었다.

식 (8)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.959로서 실험값과 일치하고 있으나, 식 (9)에 의한 결과는 결정계수가 0.57로서 예측값과 실험값은 큰 차이를 보이고 있다. 따라서 식 (8)에 의한

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

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln\tau_{exp.}$	$\tau_{est.}(Eq. 8)$	$\tau_{est.}(Eq. 9)$
1	856.15	70.45	4.25490	74.89	23.79
2	858.15	56.72	4.03813	68.69	23.20
3	863.15	48.73	3.88629	55.43	21.50
4	873.15	42.03	3.73838	36.37	17.54
5	878.15	36.88	3.60767	29.56	15.46
6	888.15	20.58	3.02432	19.67	11.46
7	898.15	14.20	2.65324	13.21	8.02
8	908.15	9.58	2.25968	8.95	5.31
9	913.15	7.77	2.05027	7.39	4.24
10	918.15	5.90	1.77495	6.11	3.35
11	923.15	4.50	1.50408	5.07	2.61
12	933.15	3.84	1.34547	3.51	1.53
13	943.15	2.55	0.93609	2.44	0.86
14	948.15	1.58	0.51879	2.05	0.64
A.A.P.E.	-	-	-	10.59	53.49
A.A.D.	-	-	-	2.90	13.28

예측이 타당하다고 본다.

또한 기존의 문헌에 제시된 자료들과 비교하였을 때 약간의 차이를 나타내는 것은 실험 장치 및 방법에서 오는 차이로 볼 수 있다. 이는 과거 실험은 ASTM D286-30 장치는 125mL 플라스크를 사용하였으며, ASTM D2155 장치는 200mL의 삼각플라스크용기에서 측정된 결과이며, Jackson은 ASTM crucible-type 장치를 사용한 결과이다. 최근 고안된 ASTM E659-78 장치는 500mL의 둥근 플라스크에 의한 결과로서 기존 장치에서 얻은 결과와 차이가 있는 것으로 사료된다.

4.4. 톨루엔의 자연발화온도 고찰

톨루엔의 경우 NFPA 325M¹⁵⁾, SFPE Handbook¹⁶⁾ 그리고 Hilado 등⁴⁾에서는 약 480℃로 제시하였으며, Sigma Handbook¹⁷⁾은 536℃, Scott 등¹⁸⁾은 552℃, Jackson¹⁹⁾은 568℃ 그리고 Swarts 등²⁰⁾은 635℃로 제시하고 있다. 따라서 문헌들에 따라 약 150℃의 차이를 보이고 있다.

본 실험에서는 초기설정온도를 570℃로 하여 실험한 결과 발화 21.27sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30℃ 낮게 540℃에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았다. 따라서 5℃ 상승 시킨 5545℃에서도 발화가 일어나지 않아 다시 2℃상승 시킨 587℃에서 실험한 결과 39.18sec에서 발화가 시

작되었고, 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과 665°C에서 1.77sec에 발화하였다.

실험에서 얻은 자료를 이용하여 다중회귀분석을 통해 선형 형태인 식 (6)과 비선형 형태 식 (7)로 발화온도에 의한 발화지연시간의 관계식을 나타내면 다음과 같다.

$$\ln\tau = -20.6571 + 19982\left(\frac{1}{T}\right) \quad (10)$$

$$\ln\tau = -25.75 + 28928\left(\frac{1}{T}\right) - 3.9322 \times 10^7\left(\frac{1}{T}\right)^2 \quad (11)$$

식 (10)과 식 (11)에 의한 예측값들을 실험값과 비교하여 Table 2에 나타내었다.

식 (10)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.997로서 예측값은 실험값과 일치하였으며, 식 (11)에 의한 결과는 역시 결정계수가 0.996으로서 예측값은 실험값과 거의 일치하고 있다. 그러나 결정계수 값을 보면 식 (10)에 의한 예측식이 보다 타당하다고 볼 수 있다.

4.5. 오토-자일렌의 자연발화온도 고찰

오토-자일렌의 경우 NFPA 325M¹⁵⁾, SFPE Handbook¹⁶⁾, Hilado 등⁴⁾ 그리고 Sigma Handbook¹⁷⁾등에

서는 약 465°C를 제시하였으며, Scott 등¹⁸⁾은 496°C 그리고 Jackson¹⁹⁾은 501°C를 제시하였다. 따라서 문헌들에 따라 약 35°C의 차이를 보이고 있다.

본 실험에서는 초기설정온도를 500°C로 하여 실험한 결과 발화 11.41sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30°C 낮게 470°C에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았다. 따라서 5°C 상승 시킨 475°C에서도 발화가 일어나지 않았으며, 다시 2°C 상승시킨 478°C에서도 발화가 되지 않아 다시 2°C를 상승시킨 480°C에서 실험한 결과 27.87sec에서 발화가 시작되었고, 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과 580°C에서 1.73sec에 발화하였다.

실험에서 얻은 자료를 이용하여 다중회귀분석을 통해 선형 형태인 식 (6)과 비선형 형태 식 (7)로 발화온도에 의한 발화지연시간의 관계식을 나타내면 다음과 같다.

$$\ln\tau = -18.5646 + 16336\left(\frac{1}{T}\right) \quad (12)$$

$$\ln\tau = 10 - 29312\left(\frac{1}{T}\right) + 1.8219 \times 10^7\left(\frac{1}{T}\right)^2 \quad (13)$$

식 (12)와 식 (13)에 의한 예측값들을 실험값과 비교하여 Table 3에 나타내었다.

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

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln\tau_{exp.}$	$\tau_{est.}(Eq. 10)$	$\tau_{est.}(Eq. 11)$
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

Table 3. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for o-xylene

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln\tau_{exp.}$	$\tau_{est.}(Eq. 12)$	$\tau_{est.}(Eq. 13)$
1	753.15	27.87	3.32755	22.79	24.53
2	758.15	19.00	2.94444	19.75	20.78
3	763.15	17.42	2.85071	17.15	17.70
4	768.15	15.93	2.76820	14.92	15.14
5	770.15	13.29	2.58701	14.12	14.25
6	773.15	11.41	2.43449	13.00	13.02
7	783.15	9.58	2.25968	9.93	9.75
8	793.15	7.61	2.02946	7.63	7.42
9	803.15	5.02	1.61343	5.91	5.74
10	813.15	4.55	1.51513	4.60	4.51
11	823.15	3.70	1.30833	3.60	3.59
12	833.15	3.07	1.12168	2.84	2.90
13	843.15	2.48	0.90826	2.25	2.37
14	853.15	1.73	0.54812	1.79	1.96
A.A.P.E.	-	-	-	6.81	6.83
A.A.D.	-	-	-	0.81	0.76

식 (12)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.961로서 예측값은 실험값과 일치하고 있으며, 식 (13)에 의한 결과는 역시 결정계수가 0.975로서 비슷한 결과를 보이고 있다. 그러나 결정계수 값을 보면 식 (13)에 의한 예측식이 보다 타당하다고 볼 수 있다.

4.6. 메타-자일렌의 자연발화온도 고찰

오토-자일렌의 경우 NFPA 325M¹⁵⁾, SFPE Handbook¹⁶⁾ 그리고 Hilado 등⁴⁾에서는 약 530°C 제시하였으며, Jackson¹⁹⁾은 565°C를 제시하고 있는데 문헌들에 따라 약 35°C의 차이를 보이고 있다.

본 실험에서는 초기설정온도를 590°C로 하여 실험한 결과 발화 15.06sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30°C 낮게 560°C에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았다. 따라서 3°C 혹은 5°C 상승시킨 587°C에서 16.09sec에서 발화가 시작되었고, 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C 씩 상승시켜 발화 지연시간을 측정한 결과 660°C에서 1.87sec에 발화하였다.

실험에서 얻은 자료를 이용하여 다중회귀분석을 통해 선형 형태인 식 (6)과 비선형 형태 식 (7)로 발화온도에 의한 발화지연시간의 관계식을 나타내면 다음과 같다.

$$\ln\tau = -24.4617 + 23396\left(\frac{1}{T}\right) \quad (14)$$

$$\ln\tau = 9.75 - 38400\left(\frac{1}{T}\right) + 2.7263 \times 10^7\left(\frac{1}{T}\right)^2 \quad (15)$$

Table 4. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for m-xylene

No.	T[K]	τ_{exp} [s]	$\ln\tau_{exp}$	$\tau_{est.}(Eq. 14)$	$\tau_{est.}(Eq. 15)$
1	860.15	16.09	2.77829	15.46	16.09
2	863.15	15.06	2.71204	14.07	15.06
3	868.15	11.56	2.44755	12.03	11.56
4	873.15	10.23	2.32532	10.31	10.23
5	883.15	7.03	1.95019	7.61	7.03
6	898.15	5.62	1.72633	5.66	5.61
7	903.15	4.03	1.39377	4.23	4.03
8	918.15	3.31	1.19695	3.19	3.31
9	923.15	2.47	0.90422	2.42	2.47
10	933.15	1.87	0.62594	1.84	1.87
A.A.P.E.	-	-	-	3.69	53.96
A.A.D.	-	-	-	0.32	4.23

식 (14)와 식 (15)에 의한 예측값들을 실험값과 비교하여 Table 4에 나타내었다.

식 (14)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.992로서 예측값은 실험값과 일치하고 있으나, 식 (15)에 의한 결과는 결정계수가 0.486으로서 실험값은 예측값과 큰 차이를 보이고 있다. 따라서 식 (15)을 이용하는 것이 타당하다. 지금까지는 연구 결과를 고찰한 결과 발화온도와 발화지연시간의 관계는 선형적으로 표현되어 왔으나, 본 연구 결과로 보아 선형에 국한된 연구 범위를 벗어나서 비선형에 대한 연구도 계속 이루어져야 한다.

4.7. 파라-자일렌의 자연발화온도 고찰

파라-자일렌의 경우 NFPA 325M¹⁵⁾, SFPE Handbook¹⁵⁾, Hilado 등⁴⁾ 그리고 Sigma Handbook¹⁷⁾에서는 530°C를 제시하고 있으며, Jackson¹⁹⁾은 564°C를 제시하였다. 따라서 문헌들에 따라 약 34°C의 차이를 보이고 있다.

본 실험에서는 초기설정온도를 580°C로 하여 실험한 결과 발화 20.993sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30°C 낮게 550°C에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았다. 따라서 10°C 상승시킨 560°C에서 29.86sec에서 발화가 되어 다시 5°C도 낮은 555°C에서 실험을 하였으나 발화가 일어나지 않았다. 다시 2°C상승시킨 557°C에서 실험한 결과 33.57sec에서 발화가 시작되었고, 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과 680°C에서 1.84sec에 발화하였다.

실험에서 얻은 자료를 이용하여 다중회귀분석을 통해 선형 형태인 식 (6)과 비선형 형태로 발화온도에 의한 발화지연시간의 관계식을 나타내면 다음과 같다.

$$\ln\tau = -20.2092 + 19678\left(\frac{1}{T}\right) \quad (16)$$

$$\ln\tau = 13.125 - 39552\left(\frac{1}{T}\right) + 2.6280 \times 10^7\left(\frac{1}{T}\right)^2 \quad (17)$$

식 (16)과 식 (17)에 의한 예측값들을 실험값과 비교하여 Table 5에 나타내었다.

식 (16)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.984로서 예측값은 실험값과 일치하였으며, 식 (17)에 의한 결과 역시 결정계수가 0.964로서 예측값 역시 실험값과 일치한다고 볼 수 있다. 그러나 결

Table 5. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for p-xylene

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln\tau_{exp.}$	$\tau_{est.}(Eq. 16)$	$\tau_{est.}(Eq. 17)$
1	830.15	33.57	3.51363	32.96	37.13
2	833.15	29.86	3.39652	30.26	33.51
3	843.15	21.69	3.07685	22.87	24.10
4	853.15	20.99	3.04405	17.40	17.65
5	863.15	14.30	2.66026	13.32	13.14
6	868.15	12.19	2.50062	11.68	11.41
7	873.15	11.39	2.43274	10.26	9.95
8	878.15	9.31	2.23109	9.02	8.70
9	893.15	4.12	1.41585	6.19	5.96
10	903.15	3.82	1.28093	4.85	4.71
11	923.15	2.99	1.09527	3.03	3.06
12	943.15	2.11	0.74669	1.93	2.08
13	953.15	1.84	0.60977	1.55	1.74
A.A..P.E.	-	-	-	11.77	12.35
A.A.D.	-	-	-	0.95	1.53

정계수로 볼 때 식 (16)에 의한 예측식이 보다 타당하다고 볼 수 있다.

5. 결론

본 연구는 최근 표준 장치 ASTM E659-78를 이용하여 화학 산업 및 현장에서 널리 사용되고 있는 방향족탄화수소인 벤젠, 톨루엔, 자일렌 이성질체들에 대해 자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 측정 결과 벤젠은 70.45sec에서 583℃, 톨루엔은 39.18sec에서 587℃, 오토-자일렌은 27.87sec에서 480℃, 메타-자일렌은 16.09sec에서 587℃ 그리고 파라-자일렌은 33.57sec에서 557℃의 최소자연발화온도를 나타내었다.

2) 벤젠, 톨루엔, 오토-자일렌, 메타-자일렌, 파라-자일렌의 발화온도와 발화지연시간의 관계식은 다음과 같다.

$$\text{벤젠} : \ln\tau = -32.7864 + 31765\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\text{톨루엔} : \ln\tau = -20.6571 + 19982\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\text{오토-자일렌} : \ln\tau = 10 - 29312\left(\frac{1}{T}\right) + 1.8219 \times 10^7 \left(\frac{1}{T}\right)^2$$

$$\text{메타-자일렌} : \ln\tau = -24.4617 + 23396\left(\frac{1}{T}\right)$$

$$\text{파라-자일렌} : \ln\tau = -20.2092 + 19678\left(\frac{1}{T}\right)$$

3) 제시된 예측 모델을 이용하여 실험조건 범위에서 벗어난 온도 영역에서의 발화지연시간을 예측할 수 있다. 또한 실험 자료 가운데 최소자연발화온도뿐만 아니라, 발화지연시간이 약 10sec 혹은 그 이상에서의 발화온도는 화재의 방호 목적으로 사용이 가능하다.

참고문헌

- 1) D. Drysdale, "An Introduction to Fire Dynamics", 2nd ed., John Wiley & Sons, 1998.
- 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. Yagy, "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) D. King, R. K. Eckhoff and F. Alfert, "Autoignition 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.
- 7) K. C. Smyth. 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.
- 8) 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.
- 9) F-Y. Hshieh, D. B. Hirsh and J. H. Williams, "Autoignition Temperature of Trichlorosilanes", Fire and Materials, Vol. 26, pp. 289~290, 2002.
- 10) D. M. Ha, "Measurement and Prediction of Autoignition Temperature(AIT) of Flammable Substances

- Methanol and Ethanol-", J. of the Korean Society of Safety, Vol. 19, No. 2, pp. 54~60, 2004.
- 11) D. M. Ha, "Relationship between Autoignition Temperature(AIT) and Ignition Delay Time for Acids", T. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 18, No. 2, pp. 27~33, 2004.
 - 12) ASTM, "ASTM E659-78, Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals", American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 1994.
 - 13) I. Goldfrab and A. Zinoviev, "A Study of Delay Spontaneous Insulation Fires", Physics Letter, A 311, pp. 491~500, 2003.
 - 14) G. E. P. Box and N. R. Draper, "Empirical Model-Building and Response Surface", John-Wiley & Sons, Inc., 1987.
 - 15) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
 - 16) A. M. Kanury, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering : Ignition of Liquid Fuels", 2nd ed., SFPE, 1995.
 - 17) 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.
 - 18) 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.
 - 19) J. L. Jackson, "Spontaneous Ignition Temperature - Commercial Fluids and Pure Hydrocarbons-", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, No. 12, pp. 2869~2870, 1951.
 - 20) D. E. Swarts and M. Orchin, "Spontaneous Ignition Temperature of Hydrocarbons", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 49, No. 3, pp. 432~436, 1957.