



노말부탄올과 파라자일렌 혼합물의 최소자연발화온도 측정 및 예측

†하동명

세명대학교 보건안전공학과

(2016년 6월 17일 접수, 2016년 8월 30일 수정, 2016년 8월 30일 채택)

Measurement and Prediction of Autoignition Temperature of n-Butanol+p-Xylene Mixture

†Dong-Myeong Ha

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University, jecheon 27136, Korea

(Received June 17, 2016; Revised August 30, 2016; Accepted August 30, 2016)

요 약

최소자연발화온도는 가연성물질이 주위의 열에 의해 스스로 발화하는 최저온도이다. 최소자연발화온도는 유기혼합물중 가연성 액체혼합물의 안전한 취급을 위해서 중요한 지표가 된다. 본 연구에서는 ASTM E659 장치를 이용하여 가연성 혼합물인 n-butanol+p-xylene 혼합물의 최소자연발화온도를 측정하였다. 2성분계를 구성하는 순수물질인 n-butanol과 p-xylene의 최소자연발화온도는 각각 340 °C, 557 °C로 측정되었다. 그리고 측정된 n-butanol+p-xylene 혼합물의 최소자연발화온도는 제시된 식에 의한 예측값과 적은 평균절대오차에서 일치하였다.

Abstract - The autoignition temperature (AIT) of a substance is the lowest temperature at which the vapor ignites spontaneously from the heat of the environment. The AIT is important index for the safe handling of flammable liquids which constitute the solvent mixtures in the process. This study measured the AITs of n-butanol+p-xylene mixture by using ASTM E659 apparatus. The AITs of n-butanol and p-xylene which constituted binary system were 340 °C and 557 °C, respectively. The experimental AITs of n-butanol+p-xylene mixture were a good agreement with the calculated AITs by the proposed equations with a few A.A.D.(average absolute deviation).

Key words : AIT(Autoignition temperature), flammable liquids, ignition delay time(time lag), ASTM E659, n-butanol+p-xylene mixture

I. 서 론

물질보건안전자료(MSDS)는 근로자에게 화학물질의 유해·위험성 정보를 제공함으로써 산업현장에서의 사고와 직업병 발생을 줄이는 데 목적이 있다. MSDS 가운데 위험성에 대한 정보는 화재 및 폭발의 재해를 예방하는데 중요한 역할을 한다. 따라

서 사업장 내에서 제조, 취급, 저장되는 순수물질과 혼합물의 원료, 중간제품 및 완제품에 대한 정확한 MSDS를 확보해야 한다. 특히 2015년부터는 혼합물의 GHS(Global Harmonized System of classification and labelling of chemicals)를 적용하고 있는데 우리나라는 이에 부족한 편인데 이는 실험 자료와 이론적 연구가 뒷받침 되지 않고 있기 때문이다. 혼합물질의 연소특성치를 파악하기 위해서는 순수물질의 연소특성에 대한 정보를 정확히 알고 있어야 하나 생산업체에서 제공하는 자료와 실험에서 얻은

†Corresponding author: hadm@semyung.ac.kr
Copyright © 2016 by The Korean Institute of Gas

결과는 다른 경우가 많다[1].

일반적으로 자연발화는 가연성혼합기체가 주위로부터 충분한 에너지를 받아 스스로 타는 산화현상이고, 최소자연발화온도(AIT: Autoignition Temperature)는 증기가 주위의 에너지로부터 자발적으로 발화하는 최저온도이다. 일반적으로 AIT는 농도, 용기 크기, 산소농도, 압력, 촉매, 발화지연시간 등 다양한 실험 조건에 영향을 받으므로 문헌에 따라 다른 값들이 제시되고 있다. 그동안 AIT의 연구는 순수물질 가운데 탄화수소류를 비롯해 알코올류에 국한되어 연구가 진행되었으며, 혼합물에 대한 이론 및 실험적 연구는 순수물질에 비해 거의 없는 실정이다[2].

혼합물의 자연발화온도 연구를 보면, Zhang 등[3]은 노말부탄과 노말부탄을 혼합물의 자연발화에 대해 실험과 예측 모델을 연구하였으며, 최근 Kim 등[4]은 에틸렌글리콜과 디에틸렌글리콜 혼합물의 자연발화 온도를 측정하여 발화기간의 관계를 규명하였다.

본 연구에서는 화학산업에서 널리 사용되고 있는 노말부탄올과 파라자일렌의 혼합물을 선정하였다. 혼합물을 구성하는 노말부탄올은 향수의 성분으로 페인트, 코팅, 천연 및 합성수지, 염료 그리고 약산화제 사용 시 알데하이드(COH), 강산화제사용 시 카르복실산(COOH)을 만들 수 있다. 파라자일렌은 텔레프탈산의 원료로 사용되며 인쇄, 고무, 가죽산업 그리고 합성섬유와 합성수지 등의 중요한 원료로 사용되고 있다. 노말부탄올과 파라자일렌 순수물질 자체로도 사용되지만, 이를 혼합하여 다양한 화학물질을 만드는데 사용되고 있으며, 사용 후 폐기물로 처리해야 하는 경우가 있다. 따라서 공정 상에서 노말부탄올과 파라자일렌 혼합물의 안전한 취급을 위해서는 연소 특성의 하나인 자연발화온도의 연구가 반드시 필요하다.

본 연구에서는 ASTM E659(Koehler사)[5] 장치를 사용하여 노말부탄올과 파라자일렌 혼합물에 대해 AIT를 측정하였다. 그리고 이성분계를 구성하는 순수 성분인 노말부탄올과 파라자일렌에 대해 자연발화온도와 발화지연시간도 함께 측정하였다. 측정된 순수물질의 AIT는 문헌값들과 비교 고찰하였다. 또한 노말부탄올과 파라자일렌 계에 대해 AIT와 발화지연시간을 측정하였고, 조성 변화에 따른 AIT를 예측할 수 있는 모델을 제시하였다. 제시된 실험자료 및 예측 모델은 노말부탄올과 파라자일렌 계를 취급하는 공정에서 안전을 확보하는 자료로 제시하고자 한다.

II. 열발화 이론에 의한 자연발화온도와 발화지연시간의 관계

가연성물질의 발화 현상을 고찰하기 위해서는 열발화이론을 도입하고 있다. 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 일어나는데, 이를 설명한 한 것이 Frank-Kamenetskii 이론이다[5,6].

본 연구에서는 Frank-Kamenetskii 이론을 도입하여 발화온도와 발화지연시간의 간략히 설명하고자 한다.

계의 크기 변화와 발화임계 주위 온도 관계로 Frank-Kamenetskii의 매개변수(δ)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\delta = \frac{r_0^2 Q E \rho A \exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right)}{k R T_0^2} \quad (1)$$

여기서 δ 는 주위온도에서의 열방출률, A는 지수인잔, r_0 는 반응물의 차원, T_0 는 주위온도, Q는 연소열, ρ 는 밀도, E는 활성화에너지, k는 열전도도, R는 기체상수이다.

발화지연은 열 생성(발열화학반응)과 열 손실(액체연료의 증발)사이의 경쟁 때문에 물질 안에 가연성의 증발 유체에 대한 특성을 갖는다. 따라서 Frank-Kamenetskii 방법과 비슷하게 발화지연시간과 초기온도 역수를 이용한다.

일반적으로 실험에서 측정된 값들은 발화지연시간 $\ln t$ 와 초기온도의 관계로 표현할 수 있다. 즉, 온도가 높을수록 발화지연시간을 짧아진다는 것을 의미한다.

$$\ln t \approx a \left(\frac{1}{T_0} \right) + b \quad (2)$$

따라서 식 (2)에서 발화지연시간과 초기발화온도의 관계에서 선형최소자승법(Least Square Method)을 사용하여 매개변수 a와 b를 결정할 수 있다. 실험에서 얻어진 발화온도와 발화지연시간을 이용하면, 활성화에너지(E)는 식(1)으로부터 얻는 대수온도곡선 대 $1/T_0$ 의 관계를 이용하여 결정할 수 있다.

III. 자연발화온도 실험 장치 및 재료

3.1 실험장치 및 방법(ASTM E659)

본 실험에서는 액체 화학물질의 자연발화점 측정 장치로서 ASTM E659(Koehler 사)를 사용하여 자연 발화온도를 측정하였으며, 장치는 크게 Furnace, Temperature Controller, Thermocouple, Test Flask, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun으로 구성되어 있다.

실험 방법은 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열하고, 설정온도에 도달하면 플라스크 내부에 주사기로 시료를 0.1 ml를 넣는다. 그리고 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 다시 온도를 설정한 후 10분전에 발화가 일어나면 설정 온도 보다 30 °C 낮게 설정하고 3 ~5 °C 혹은 10 °C씩 증가시키면서 측정하며, 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다[5].

3.2 실험재료

본 실험에 사용된 시약은 노말부탄올은 Junsei (Japan), 파라자일렌은 Lancaster(USA) 사로서 순도는 각각 99%의 시약을 사용하였으며, 혼합물의 발화 온도 측정은 순수물질을 각각 다른 몰비(Mole Fraction)로 혼합하여 실험하였다.

IV. 발화지연시간 및 혼합물의 최소자연발화 온도의 예측 모델

4.1 다중회귀분석

본 연구에서는 순수물질인 경우는 발화온도에 따른 발화지연시간의 관계를 분석하고, 혼합물에 대해서는 조성변화에 의한 최소자연발화온도의 관계를 설명하기 위해 다중회귀모형(Multiple Regression Model)을 사용하였다. 다중회귀모형은 종속변수의 변화를 설명하기 위하여 두 개 이상의 독립변수가 사용되어 독립변수의 어떤 흥미 영역에서 종속변수의 관계가 선형이라고 가정되는 회귀모형을 말한다. 이 방법론은 그 동안 최적조건(Optimum Condition)을 구하는 방식 또는 최적화(Optimization)에 널리 이용되어 왔다[7].

이를 간략히 소개하면, 제시한 모델을 다항식의 일반적인 형태로 표시하면 다음과 같다.

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

여기서 각 매개변수 a, b, c, d, e, \dots 을 추

산하기 위해 최소화 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.

4.2 자연발화온도에 의한 발화지연시간 예측 모델

대부분의 가연성물질에 대해 발화온도와 발화지연시간 사이에서의 관계를 규명하기 위해 다음과 같은 선형식을 사용하였다[5,8].

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

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

본 연구에서는 실험에서 얻은 자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 식 (5)를 사용하여 실험값과 예측값을 비교하였다.

$$\ln \tau = A + \left(\frac{E}{RT} \right) \left(= A + B \left(\frac{1}{T} \right) \right) \quad (5)$$

식 (4)를 이용하여 활성화에너지(E)을 계산하기 위해서는 Semenov[9]가 제시한 식 (6)을 사용하면 가능하다.

$$\log \tau = \frac{52.55E}{T} + B \quad (6)$$

4.3 혼합물의 최소자연발화온도 예측 모델

본 연구에서 얻은 측정값을 분석한 결과, 조성 변화에 따른 최소자연발화온도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서 조성에 의한 최소자연발화온도 예측 모델을 제시할 수 있다고 판단되어 다음과 같은 모델을 제시하여 최적화 된 예측 모델을 찾고자 한다[5,7].

$$T_{AIT, MIX} = a + bX_1 + cX_1^2 + dX_1^3 \quad (7)$$

$$T_{AIT, MIX} = a + bX_1 + cX_1^2 + dX_1^3 + eX_1^4 \quad (8)$$

4.4 실험값과 예측값의 비교 방법

측정값과 예측값의 차이의 정도를 알기 위해서 A.A.D.(Average Absolute Deviation)와 결정계수를 사용하였다[5,7].

$$A.A.D. = \sum \frac{|\tau_{est.} - \tau_{exp.}|}{N} \quad (9)$$

$$A.A.D. = \sum \frac{|AIT_{est.} - AIT_{exp.}|}{N} \quad (10)$$

$$r^2 = \left(\frac{SSR}{SST} \right) \quad (11)$$

여기서 $\tau_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 발화지연시간이고, $\tau_{exp.}$ 는 실험값이며, $AIT_{est.}$ 는 예측된 자연발화온도, $AIT_{exp.}$ 는 실험에서 얻은 자연발화온도이며, N 은 자료수, r^2 은 결정계수, SSR 은 회귀에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Regression), SST 은 SSR 과 잔차에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Residual Error)의 합이다.

V. 결과 및 고찰

5.1 순수물질의 최소자연발화온도 고찰

5.1.1 노말부탄올의 자연발화온도 고찰

본 실험에서는 기존의 문헌 자료를 근거로 초기 온도를 300 °C로 하여 실험한 결과 발화가 일어나지 않아서 다시 30 °C를 상승시켜 300 °C에서 실험한 결과 역시 비발화되었다. 다시 30 °C 상승시켜 실험한 결과 330 °C에서도 비발화되어 다시 20 °C 상승시킨 350 °C에서 실험한 결과 12.79sec에서 발화되어 2 ~ 3 °C 낮추어 실험하여 340 °C, 22.26sec에서 최소자연발화온도(AIT)를 찾았다. 최소자연발화온도 340 °C 기점으로 5 °C 혹은 10 °C 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정할 결과, 370 °C에서는 8.07sec, 380 °C에서는 5.95sec, 390 °C에서는 4.78sec, 400 °C에서는 4.27sec, 410 °C에서는 3.64sec, 420 °C에서는 3.45sec, 430 °C에서는 2.96sec, 440 °C에서는 3.0sec 그리고 460 °C에서는 1.71sec에 발화하였다.

제시한 실험에서 얻은 발화온도와 발화지연시간을 식 (5)을 이용하여 회귀분석한 결과 발화온도에 의한 발화시간 예측식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -10.75 + 8282.56 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (12)$$

식 (13)을 $\log \tau$ 와 $\left(\frac{1}{T} \right)$ 로 나타내면 식 (14)과 같다.

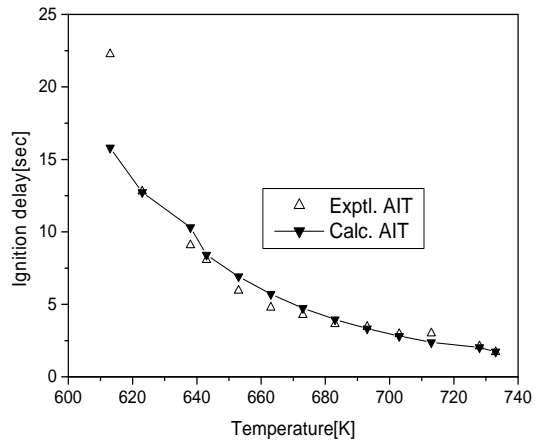


Figure 1. A comparison between the experimental and calculated delay times for n-butanol.

$$\log \tau = -4.67 + 3597.08 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (13)$$

Semenov가 제시한 식 (6)을 식 (13)에 대입한 결과 활성화에너지(E)는 약 68.45 kJ/mol로 계산되었다.

식 (12)에 의한 실험값과 예측값의 평균오차는 0.91sec, 결정계수(r^2)는 0.88로써 모사성은 있다고 본다. 노말부탄올의 자연발화온도와 발화지연시간의 측정값과 식 (12)에 의한 예측값을 비교하여 Figure 1에 나타내었다.

노말부탄올의 최소자연발화온도 측정값은 340 °C로서, NFPA[10], SFPE[11], Sigma[12] 등에서는 343 °C, Hilado[13]는 359 °C, SAX[14]와 Ignition[15]은 365 °C로서 문헌에 따라 약 20 °C의 차이를 보이고 있다. 본 연구에서 얻은 측정값은 기존 문헌값보다는 3 ~ 25 °C 낮게 측정되었다. 따라서 본 실험에서 얻은 자료를 공정 안전에 활용하는 것이 타당하다고 본다.

5.1.2 파라자일렌의 자연발화온도 고찰

본 실험에서는 기존 자일렌 이성질체의 최소자연발화온도를 근거로 550 °C에서 실험한 결과 비발화되어, 다시 30 °C상승시킨 580 °C로 하여 실험한 결과 발화 20.99sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도보다 20 °C 낮게 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 최소자연발화온도를 찾았다. 이를 기점으로 5 °C 혹은 10 °C 씩 상승시켜 590 °C

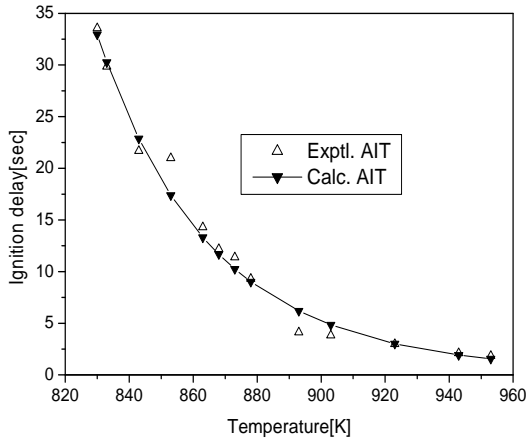


Figure 2. A comparison between the experimental and calculated delay times for p-xylene.

에서는 14.03sec, 600 °C에서는 11.39sec, 605 °C에서는 9.31sec, 620 °C에서는 4.12sec, 630 °C에서는 3.82sec, 650 °C에서는 2.99sec, 670 °C에서는 2.11sec 그리고 680 °C에서는 1.84sec에 발화하였다.

제시한 실험에서 얻은 발화온도와 발화지연시간을 식 (5)을 이용하여 회귀분석한 결과 발화온도에 의한 발화시간 예측식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -20.21 + 19678 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (14)$$

식 (13)을 $\log \tau$ 와 $\left(\frac{1}{T} \right)$ 로 나타내면 식 (15)와 같다.

$$\log \tau = -8.78 + 8546.07 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (15)$$

Semenov가 제시한 식 (6)을 식 (15)에 대입한 결과 활성화에너지(E)는 약 162.63 kJ/mol로 계산되었다.

식 (15)에 의한 실험값과 예측값의 평균오차는 0.95 sec, 결정계수(r^2)는 0.98로써 모사성 크게 나타나고 있다. 파라자일렌의 자연발화온도와 발화지연시간의 측정값과 식 (14)에 의한 예측값을 비교하여 Figure 2에 나타내었다.

파라자일렌의 최소자연발화온도 측정값은 557 °C로서[5], NFPA[10], Sigma[12], Hilado[13]의 문헌값 보다는 30 °C 높게 측정되었으나, Jackson[16]의 문헌값 564.4 °C 보다는 7 °C 정도 낮게 측정되었다. 따라서 기존 문헌값들과 큰 차이를 보이고 있지 않음

므로 본 실험에서 얻은 자료를 공정에 사용하여도 된다고 본다.

5.2 노말부탄올과 파라자일렌 계의 자연발화온도 고찰

5.2.1 노말부탄올(0.9)+파라자일렌(0.1) 계의 자연 발화온도

본 실험에서는 얻은 노말부탄올의 최소자연발화온도(AIT) 340 °C를 근거로 310 °C에서 실험한 결과 비발화가 되어, 30 °C 상승시킨 340 °C에서도 비발화 되었다. 다시 30 °C 상승시켜 360 °C에서 실험한 결과 12.12sec에서 발화가 되었다. 이를 근거로 1 ~ 2 °C 씩 내려 실험한 결과 349 °C, 20.18sec에서 AIT를 찾을 수 있었다. AIT를 기준으로 5 °C 혹은 10 °C 씩 상승시켜 발화온도를 측정 한 결과, 370 °C에서는 11.47sec, 380 °C에서는 8.34sec, 390 °C에서는 7.44sec, 400 °C에서는 7.00sec, 410 °C에서는 5.94sec, 420 °C에서는 5.13sec, 440 °C에서는 3.47sec, 460 °C에서는 3.09sec, 480 °C에서는 2.12sec 그리고 500 °C에서는 1.56sec에 발화하였다.

5.2.2 노말부탄올(0.7)+파라자일렌(0.3) 계의 자연 발화온도

노말부탄올(0.9)+파라자일렌(0.1) 계의 AIT 349 °C를 근거로, 340 °C에서 실험한 결과 발화가 되지 않아, 30 °C 상승시켜 370 °C에서 실험한 결과 11.97sec에서 발화가 되었다. 이를 근거로 1 ~ 2 °C 씩 내려 실험한 결과 359 °C, 15.75sec에서 AIT를 찾을 수 있었다. AIT를 기준으로 5 °C 혹은 10 °C 씩 상승시켜 발화온도를 측정 한 결과, 380 °C에서는 10.15sec, 390 °C에서는 8.54sec, 400 °C에서는 6.78sec, 410 °C에서는 6.02sec, 420 °C에서는 5.25sec, 430 °C에서는 4.83sec, 440 °C에서는 4.09sec, 450 °C에서는 3.60sec, 460 °C에서는 2.97sec, 470 °C에서는 2.27sec 그리고 480 °C에서는 1.93sec에 발화하였다.

5.2.3 노말부탄올(0.5)+파라자일렌(0.5) 계의 자연 발화온도

노말부탄올(0.7)+파라자일렌(0.3) 계의 AIT 359 °C를 근거로, 340 °C에서 실험한 결과 발화가 되지 않아, 30 °C 상승시켜 360 °C에서 실험한 결과 비발화되었고, 다시 30 °C 상승시킨 390 °C에서도 비발화되어 다시 30 °C 상승시킨 420 °C에서 실험한 결과 16.23sec에서 발화가 되었다. 이를 근거로 1 ~ 2 °C 씩 내려 실험한 결과 400 °C, 30.0sec에서 AIT를 찾을 수 있었다. AIT를 기준으로 5 °C 혹은 10 °C 씩 상승시켜 발화온도를 측정 한 결과, 430 °C에서는 13.65sec,

440 °C에서는 9.99sec, 450 °C에서는 7.91sec, 460 °C에서는 6.12sec, 470 °C에서는 5.39sec, 480 °C에서는 4.27sec, 490 °C에서는 3.419sec, 500 °C에서는 2.61sec 그리고 510 °C에서는 1.93sec에 발화하였다.

5.2.4 노말부탄올(0.3)+파라자일렌(0.7) 계의 자연 발화온도

노말부탄올(0.5)+파라자일렌(0.5) 계의 AIT 400 °C를 근거로, 370 °C에서 실험한 결과 발화가 되지 않아, 30 °C 상승시켜 400 °C에서도 비발화 되었고, 다시 30 °C 상승시켜 실험한 결과 430 °C에서도 비발화되어, 30 °C상승시킨 460 °C에서 실험한 결과 25.15sec에서 발화가 되었다. 이를 근거로 1 ~2 °C 씩 내려 실험한 결과 458 °C, 26.03sec에서 AIT를 찾을 수 있었다. AIT를 기준으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정된 결과, 480 °C에서는 14.43sec, 500 °C에서는 7.81sec, 520 °C에서는 5.25sec, 540 °C에서는 3.65sec, 550 °C에서는 2.49sec 그리고 560 °C에서는 1.96sec에 발화하였다.

5.2.5 노말부탄올(0.1)+파라자일렌(0.9) 계의 자연 발화온도

노말부탄올(0.3)+파라자일렌(0.7) 계의 AIT 458 °C를 근거로, 460 °C에서 실험한 결과 비발화되어, 30 °C 상승시켜 490 °C에서도 비발화 되었다. 계속 30 °C 상승시켜 실험한 결과 520 °C에서 실험한 결과 역시 비발화 되어, 다시 30 °C상승시켜 550 °C에서 실험한 결과 17.90sec에서 발화가 되었다. 이를 근거로 1 ~2 °C 씩 내려 실험한 결과 540 °C, 22.27sec에서 AIT를 찾을 수 있었다. AIT를 기준으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정된 결과, 560

°C에서는 14.53sec, 580 °C에서는 7.81sec, 590 °C에서는 6.78sec, 610 °C에서는 4.38sec, 630 °C에서는 3.16sec, 650 °C에서는 2.25sec 그리고 660 °C에서는 1.72sec에 발화하였다.

5.2.6 노말부탄올+파라자일렌 계의 최소자연발화 온도 예측

본 연구에서 얻은 측정값을 분석한 결과 조성 변화에 따른 최소자연발화온도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서 조성 변화에 의한 최소자연발화 온도 예측 모델을 제시할 수 있다고 판단되어, 식 (7)과 (8)를 회귀분석한 결과 다음과 같은 최적화된 식을 얻었다.

$$T_{AIT, MIX} = 563.23 - 336.88X_1 + 55.72X_1^2 - 173.97X_1^3 \quad (16)$$

$$T_{AIT, MIX} = 558.49 - 125.5X_1 - 1145.5X_1^2 + 1930X_1^3 - 878X_1^4 \quad (17)$$

노말부탄올+파라자일렌 계에서 각각의 혼합조성에서 얻은 AIT의 실험값과 예측식에 의한 예측값을 비교하여 Table 1과 Figure 3에 나타내었다. 본 연구에서 제시한 식 (17)에 의한 예측값은 실험값의 결정 계수(r^2)가 0.99로서 모사성이 일치하고 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 식을 이용하여 다른 조성에서의 AIT의 예측이 가능해 졌다.

일반적으로 화학공정에서 혼합물을 취급할 때 공정 안전을 목적으로 자료를 활용하는 경우 혼합물 가운데 낮은 순수물질의 연소특성치를 활용하고 있

Table 1. Experimental and predicted AITs for n-butanol and p-xylene system

Mole fractions		AITs(°C)		
X ₁	X ₂	Exp.	Eqn.(16)	Eqn.(17)
1	0	340	344	340
0.9	0.1	349	342	349
0.7	0.3	359	360	361
0.5	0.5	400	403	396
0.3	0.7	458	462	463
0.1	0.9	540	529	536
0	1	557	563	558
A.A.D.			5.17	2.27

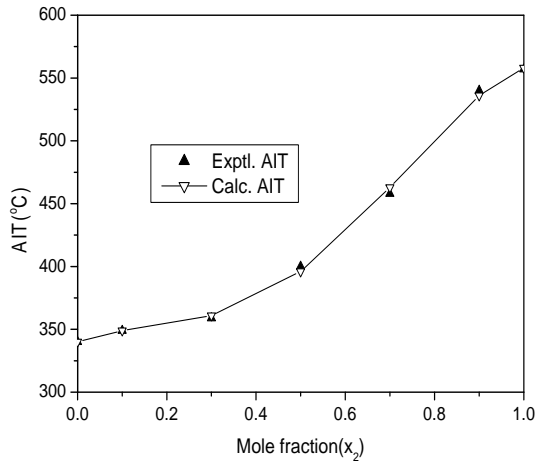


Figure 3. Comparison of AIT prediction curves with experimental data for n-butanol(X₁)+p-xylene(X₂) system.

는 것이 사실이다. 따라서 본 연구에서 제시한 자료는 노말부탄올+파라자일렌 계를 취급하는 공정의 안전을 위해서는 중요한 자료로 활용될 수 있다.

VI. 결론

본 연구는 자연발화온도 측정 장치(ASTM E659)를 사용하여 노말부탄올과 파라자일렌 혼합물의 최소자연발화온도를 측정하였다. 노말부탄올과 파라자일렌을 구성하는 각각의 순수물질의 최소자연발화온도(AIT)를 측정하여 문헌값들과 비교 고찰하였다. 또한 혼합물의 측정된 최소자연발화온도를 이용하여 다른 조성에서도 최소자연발화온도를 예측할 수 있는 모델을 제시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 이성분계를 구성하는 2개의 순수물질의 최소자연발화온도를 측정된 결과, 부탄올은 340 °C, 파라자일렌은 557 °C로 측정되었고, 각각의 활성화에너지는 68.45 kJ/mol과 162.63 kJ/mol로 계산되었다.
- 2) 노말부탄올과 파라자일렌 혼합물의 최소자연발화온도를 측정된 결과, 노말부탄올(0.9)과 파라자일렌(0.1)계 349 °C, 노말부탄올(0.7)과 파라자일렌(0.3)계에서는 359 °C, 노말부탄올(0.5)과 파라자일렌(0.5)계에서는 400 °C, 노말부탄올(0.3)과 파라자일렌(0.7)계에서는 458 °C 그리고 노말부탄올(0.1)과 파라자일렌(0.9)계에서는 540 °C로 측정되었다.
- 3) 본 연구에서 얻은 측정값을 분석한 결과 조성 변화에 따른 최소자연발화온도가 증가하는 경향을

보이고 있다. 따라서 노말부탄올과 파라자일렌 계의 다른 조성에서도 최소자연발화온도를 예측할 수 있는 식을 다음과 같이 제시하였다.

$$T_{AIT,MAX} = 558.49 - 125.5X_1 - 1145.5X_1^2 + 1930X_1^3 - 878X_1^4$$

여기서 X₁은 부탄올의 조성이다.

REFERENCES

- [1] Meyer, E., *Chemistry of Hazardous Materials*, Prentice Hall Career & Technology, (1990)
- [2] Gorbett, G. E. and Pharr, J. L., *Fire Dynamics*, 2nd ed., Pearson Education Inc., (2011)
- [3] Zhang, J. et al., "Experimental and Modeling Study of Auto-ignition of n-Heptane/n-Butanol Mixtures", **160**, 31-39, (2013)
- [4] Kim, J. H. and Choi, J. W., "A Study on Characteristics of Atuo Ignition and Activation Energy of Ethylene Glycol and Diethylene Glycol", *KIGAS*, **20**(2), 16-22, (2016)
- [5] Ha, D. M. Measurement and Prediction of Autoignition Temperature of n-Hexanol+p-Xylene Mixture", *Journal of Energy Engineering*, **25**(1), 48-552, (2016)
- [6] Goldfrab, J. and Zinoviev, A., "A Study of Delay Spontaneous Insulation Fires", *Physics Letter, A* **311**, 491-500, (2003)
- [7] Box, G.E.P. and Draper, N. R., *Empirical Model-Building and Response Surface*, John Wiley and Sons, Inc., (1987)
- [8] Sheldon, M., "Understanding Auto-Ignition Temperature", *Fire Engineering Journal*, June, 27-32,(1984)
- [9] Semenov, N .N., *Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity*, Vol. 2, Princeton University Press, Princeton, N.J., (1959)
- [10] NFPA, *Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids*, NFPA 325M, National Fire Protection Association, (1991)
- [11] Kanury, A .M., *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering : Ignition of Liquid Fuels*, 2nd ed., SFPE, (1995)
- [12] 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)
- [13] Hilado, C.J. and Clark, S.W., "Autoignition Temperature of Organic Chemicals", *Chem-*

- cal Engineering*, **4**, 75-80, (1972)
- [14] Lewis, R. J., *SAX's Dangerous Properties of Industrial Materials*, 11th ed., John Wiley & Son, Inc., New Jersey, (2004)
- [15] Babrauskas, V., *Ignition Handbook*, Fire Science Publishers, SFPE, (2003)
- [16] Jackson, J. L. "Spontaneous Ignition Temperature - Commercial Fluids and Pure Hydrocarbons-", *Industrial and Engineering Chemistry*, **43**(12), 2869-2870, (1951)