

Toluene과 iso-Propanol계 및 p-Xylene과 n-Butanol계의 자연발화온도 측정

Measurement of Autoignition Temperature for Toluene + iso-Propanol (IPA) and p-Xylene+n-Butanol Systems

윤여송 · 하동명*† · 유현식** · 이영순***

Yeo-Song Yoon · Dong-Myeong Ha*† · Hyun-Sik Yu** · Yong-Soon Lee***

서울산업대학교 에너지환경대학원, *세명대학교 보건안전공학과,
세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과, *서울산업대학교 안전공학과
(2010. 2. 10. 접수/2010. 4. 16. 채택)

요 약

가연성 혼합물의 최소자연발화온도 거동(MAITB, Minimum Autoignition Temperature Behavior)은 어떤 조성에서 두개의 순수물질 가운데 낮은 물질의 AIT보다 낮은 AIT를 갖는 현상을 말하며, 이는 위험물을 취급하는 공정에서 매우 관심있는 분야이다. 본 연구는 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemical)을 이용하여 toluene과 iso-propanol(IPA) 및 p-xylene과 n-butanol혼합물의 최소자연발화온도를 측정하였다. Toluene, IPA, p-xylene 그리고 n-butanol의 자연발화온도는 각각 547°C, 463°C, 557°C, 340°C였다. Toluene과 iso-propanol(IPA) 계의 경우는 3 : 7(Toluene : IPA) 비율의 혼합물 일 때는 IPA순수물질(464°C)보다 자연발화온도가 약 3°C 낮은 혼합물의 최소자연발화온도거동 MAITB(Minimum Autoignition Temperature Behavior)을 보였다.

ABSTRACT

The values of the AIT (autoignition temperature) for fire and explosion protection are normally the lowest reported. The MAITB (Minimum Autoignition Temperature Behavior) of flammable liquid mixture is exhibited when the AITs of mixture is below the AIT of the individual components. The MAITB is an interesting experimental features, which can be significant from the perspective of industrial fire safety. In this study, the AITs of toluene + iso-propanol(IPA) and p-xylene + n-butanol systems were measured using ASTM E659-78 apparatus. The AITs of toluene, iso-propanol (IPA), p-xylene and n-butanol which constituted two binary systems were 547°C, 463°C, 557°C and 340°C respectively. The toluene + iso-propanol(IPA) system is exhibited MAITB at 0.3 mole fraction of toluene, and its minimum autoignition temperature was 460°C.

Key words : MAITB (Minimum Autoignition Temperature Behavior), ASTM E659-78, Toluene + iso-Propanol system, p-Xylene + n-Butanol system

1. 서 론

최근 화학물질의 사용 증가로 이들 물질에 대한 정확한 정보를 제공 받지 못해 화재 및 폭발 사고가 빈번히 발생하는 경우가 많다. 사업장에서 발생하는 화재 및 폭발 사고는 설비와 건물의 파괴뿐만 아니라 사업장의 근로자와 인근 주민에 대한 인명 피해까지 초

래한다. 이와 같은 재해를 예방하기 위해서는 취급물질의 화재 및 폭발 특성치(연소특성치)에 대한 실험 및 이론 연구에 많은 관심을 가져야 한다.

연소특성 가운데 자연발화(Autoignition)는 가연성 혼합기에 열 등의 형태로 에너지가 주어졌을 때 스스로 타기 시작하는 산화 현상으로, 일반적으로 가연성 물질이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화할 수 있는 최저온도를 최소자연발화온도(AIT, Autoignition Temperature)이라고 한다.¹⁾

† E-mail: hadm@semyung.ac.kr

사업장에서는 순수물질보다 혼합물질을 사용하는 경우가 대부분이다. 그러나 혼합물의 자연발화온도에 대한 자료가 충분히 제공되지 않아 공정에서 안전을 확보하는데 어려움이 많다. 지금까지 발표된 혼합물의 자연발화 연구를 살펴보면, Zabetakis 등²⁾은 ASTM D286-30을 변형한 장치를 이용하여 n-heptane과 iso-octane 혼합물의 자연발화온도에 대한 실험적 연구를 하였으며, Cullis 등³⁾은 n-decane과 2,2,5-trimethylhexane 혼합물에 대해 Pyrex구형용기(550cm³)를 사용하여 자연발화온도를 측정하였다. 또한 하 등^{4,5)}은 ASTM E659-78(Standard Test Method for Auto-ignition Temperature of Liquid Chemicals)장치를 이용하여 산업현장에서 널리 사용되고 있는 o-xylene + n-pentanol계, ethylbenzene + n-hexanol계 그리고 ethylbenzene + n-propionic acid계의 자연발화온도를 연구하였다. 최근에 하 등⁶⁾은 혼합물을 구성하는 두 개의 순수물질의 AIT 보다 낮게 측정된 최소자연발화온도거동(MAITB, Minimum Autoignition Temperature Behavior)을 보이는 m-xylene + n-butyric acid계를 연구하였다.

본 연구에서도 ASTM E659-78⁶⁾ 장치를 사용하여 toluene + iso-propanol(IPA)계와 p-xylene + n-butanol계에 대한 최소자연발화온도를 측정하였고, 또한 2성분계들을 구성하는 순수물질인 toluene, IPA, p-xylene 그리고 n-butanol의 최소자연발화온도를 측정하였다. 제시된 순수물질과 혼합물들의 실험 자료는 이들을 취급, 처리 및 생산하는 공정에서 화재의 방호 자료로 이용하고 다른 혼합물의 자연발화 연구에 응용하는데 목적이 있다.

2. 열발화 이론에 의한 자연발화온도와 발화지연시간

열발화 이론은 여러 문헌⁶⁻⁸⁾에 소개 되었을 뿐만 아니라, 과거 순수물질 연구를 위해 열발화 이론을 전개한 바 있어 여기서는 간략히 소개한다.

일반적으로 열발화 이론은 두 가지로 대별할 수 있다. 하나는 발열과 방열의 관계를 정상상태라고 가정 한 Semenov이론이며, 다른 하나는 Semenov이론을 보강한 것으로 실제 착화는 계의 한 장소에서 온도 상승이 계속되면 그곳에서 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. 계의 크기 변화와 발화 임계 주위 온도 관계를 Frank-

Kamenetskii 매개변수로 나타내면 다음과 같다.

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

여기서 x_0 는 시료의 특성 차원의 반이고, T_a 는 주위 온도이다.

활성화에너지(E)는 식 (1)으로부터 얻는 대수온도곡선 대 $1/T_a$ 의 관계를 이용하여 결정할 수 있다. 발화지연은 열 생성(발열화학반응)과 열 손실(액체연료의 증발)사이의 경쟁 때문에 생긴다. 따라서 Frank-Kamenetskii 방법과 비슷하게 발화지연시간과 초기온도 역수를 표현할 수 있는데, 이를 간략히 설명하면 다음과 같다.

일반적으로 실험에서 측정된 값들은 발화지연시간 $\ln t$ 와 초기온도의 관계로 표현할 수 있다.

$$\ln t \approx a \left(\frac{1000}{T_{G0}} \right) + b \quad (2)$$

따라서 식 (2)에서 발화지연시간과 초기발화온도의 관계를 선형최소자승법 사용하여 매개변수인 a 와 b 를 결정할 수 있다.

3. 실험

3.1 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 장치는 액체 화학물질의 자연발화점 측정 장치로서 ASTM E659-78 장치를 사용하였으며, 장치는 크게 Furnance, Temperature Controller, Thermocouple, Test Falsk, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun으로 구성되어 있다.^{5,6)}

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 비발화로 간주하고 플라스크를 에어건으로 청소 후 다시 실험을 준비한다.
- 6) 다시 온도를 설정한 후 10분 전에 발화가 일어나면 설정 온도 보다 30°C 낮게 설정하고 3~5°C 혹은 10°C씩 증가시키면서 측정한다.

- 7) 발화 지연 시간을 2초 미만까지 측정한다.
8) 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다.

3.2 실험재료

사용된 시약 가운데 toluene은 Samchun의 순도 99.5%, IPA는 Duksan의 순도 95%를 사용하였으며, p-xylene(98.5%)과 n-butanol(99%)은 Junsei사의 제품을 사용하였다. 별도의 정제과정을 거치지 않았으며, 혼합물의 발화온도 측정을 위해서 순수물질을 각각 다른 몰비(Mole Fraction)로 혼합하여 실험하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 자연발화온도와 발화지연시간 예측 모델

지금까지 대부분의 가연성물질에 대해 AIT와 발화지연시간 사이에서의 관계는 다음과 같은 선형 식을 사용하여 AIT에 의한 발화지연시간과의 관계를 고찰하였다.

$$\log \tau = A \left(\frac{1}{T} \right) + B \quad (3)$$

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

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

$$\ln \tau = A + \left(\frac{E}{RT} \right) = A + B \left(\frac{1}{T} \right) \quad (4)$$

식 (4)을 이용하면 활성화에너지(E)를 계산할 수 있다.

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

$$\ln \tau = A + B \left(\frac{1}{T} \right) + C \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (5)$$

4.2 순수물질의 자연발화온도 고찰

본 연구에서 이성분계 혼합물인 toluene + IPA계와 p-xylene + n-butanol 계를 구성하는 4개의 순수물질에 대하여 최소자연발화온도를 측정하였으며, 측정된 실험값을 기존의 문헌값들⁹⁻¹⁵⁾ 및 MSDS¹⁶⁾와 비교하여 Table 1에 나타내었다.

Toluene의 경우 NFPA, SFPE 그리고 Hilado 등에서는 약 480°C로 제시하였으며, Sigma는 536°C, Jackson은 568°C 그리고 Swarts 등은 635°C로 제시하고 있다. 따라서 문헌들에 따라 약 155°C의 차이를 보이고 있다. 본 연구에서 측정된 AIT는 547°C로서 문헌에 제시된 자료들과 비교하였을 때 최소값인 NFPA 보다는 약 67°C 높게 측정되었으며, 최대값인 Swarts 보다는 88°C 정도 낮게 나타내고 있다. IPA의 실험값은 NFPA를 제외하고는 다른 문헌들과 일치 하였다. p-Xylene의 경우에는 대부분의 문헌값들에서는 약 530°C로 나타나고 있으며, Jackson의 경우 약 560°C로 다른 문헌보다 30°C 정도 높게 제시하였으나, 우리 결과에 비슷 하였다. 또한 n-butanol의 최소자연발화온도는 MSDS에 존재하지 않는 자료이므로 이는 공정 안전에 중요한 자료로 이용될 수 있다고 본다.

본 연구에서 toluene과 IPA, p-xylene 그리고 n-butanol에 대해 자연발화온도와 발화지연시간을 측정된 값을 이용하여 최적화를 시도한 결과 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$\text{Toluene: } \ln \tau = -20.6571 + 19982 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

$$\text{iso-Propanol: } \ln \tau = -22.9136 + 18564 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

$$\text{p-Xylene: } \ln \tau = 12.97767 - 39295.00639 \left(\frac{1}{T} \right) + 2.61485 \times 10^7 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \quad (8)$$

Table 1. Comparison of Autoignition Temperatures (AIT) between Experimental Data and Several Reported Data for Pure Substances

Compounds	AITs (°C)								
	This Study	NFPA ⁹⁾	Sigma ¹⁰⁾	Hilado ¹¹⁾	Jackson ¹²⁾	SFPE ¹³⁾	Scott ¹⁴⁾	Swarts ¹⁵⁾	MSDS ¹⁶⁾
Toluene	547	480	536.1	482	567.8	480	-	635	480
iso-Propanol	463	399	460	-	-	-	-	-	456
p-Xylene	557	528	528.9	529	564.4	530	-	-	528
n-Butanol	340	343	343	359	-	-	345	-	--

$$\begin{aligned} \text{n-Butanol: } \ln \tau = & 22.992 - 37288.512 \left(\frac{1}{T} \right) \\ & + 1.534 \times 10^7 \left(\frac{1}{T} \right)^2 \end{aligned} \quad (9)$$

p-Xylene과 n-butanol 경우는 선형모델보다는 비선형 모델에 일치하는 것으로 나타나고 있으며, toluene과 IPA는 선형 모델과 일치하고 있다. 지금까지 일반적으로 발화지연시간과 발화온도의 관계는 선형적으로 표현되어 왔으나, 본 연구 결과로 보아 선형에 국한된 연구 범위를 벗어나서 비선형에 대한 연구도 계속되어야 할 것으로 본다.

4.3 Toluene + iso-propanol(IPA)계의 자연발화온도 고찰

4.3.1 Toluene(0.3) + iso-propanol(0.7)계의 자연발화온도

본 실험에서는 IPA의 순수물질 자연발화온도를 고려하여 440°C와 450°C에서 실험을 하였으나 발화가 일어나지 않았으며, 460°C에서 실험한 결과 12.39sec에 발화가 되었다. 최소자연발화온도를 찾기 위해 455°C, 457°C에서 실험을 하였지만 발화가 일어나지 않았다. 최소자연발화온도인 460°C를 기점으로 5°C 혹은 10°C씩 상승시켜 발화온도를 측정할 결과, 470°C에서 9.47sec, 490°C에서 5.74sec 그리고 510°C에서 1.87sec에 발화하였다.

4.3.2 Toluene(0.5) + iso-propanol(0.5)계의 자연발화온도

465°C와 467°C에서 실험하였으나 발화가 일어나지 않았으며, 470°C에서 최초 발화가 일어났으며 이때의 발화지연시간은 17.74sec였다. 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C씩 상승시켜 발화온도와 발화지연시간을 측정한 결과 475°C에서 8.09sec, 490°C에서는 6.88sec 그리고 510°C에서 1.71sec였다.

4.3.3 Toluene(0.7) + iso-propanol(0.5)계의 자연발화온도

Toluen(0.5) + IPA(0.5) 계의 자료를 근거로 500°C에서 실험을 시작하였으나 발화가 일어나지 않았다. 그 후 10°C 상승시킨 510°C에 발화하여 최소자연발화온도를 찾기 위해 3~5°C씩 낮춰서 실험을 진행하였다. 505°C에서 발화가 일어나지 않았으며 507°C에서 최소 자연발화온도를 찾을 수 있었다. 이때의 발화지연시간은 17.38sec였다. 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C씩 상

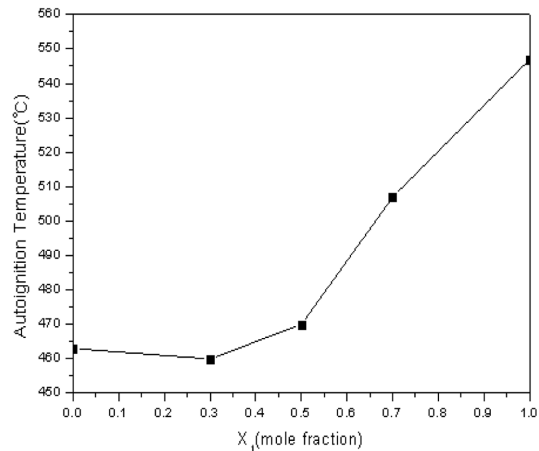


Figure 1. AIT of toluene (X₁) + iso-propanol (X₂) system.

승시켜 발화온도와 발화지연시간을 측정할 결과, 520°C에서 8.31sec, 530°C에서 5.19sec 그리고 540°C에서 1.32sec였다.

4.3.4 Toluene + iso-propanol계의 최소자연발화온도 거동(MAITB)

Toluene + IPA 계의 최소자연발화온도 거동을 고찰하기 위해 각각의 혼합조성에서 얻은 최소자연발화온도를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 볼 수 있듯이 Toluene + IPA 계의 경우 Toluene의 조성이 0.3에서 두 개의 순수물질 중 AIT가 작은 IPA의 AIT 463°C보다 낮은 460°C로 측정되었다. 이 조성에서 혼합물을 구성하는 두 가지의 순수물질 가운데 낮은 AIT보다 낮게 측정된 최소자연발화온도 거동(MAITB, Minimum Autoignition Temperature Behavior)을 보이고 있다.

일반적으로 화학공정에서 혼합물을 취급할 때 공정 안전을 목적으로 자료를 활용하는 경우 혼합물 가운데 낮은 순수물질의 연소특성치를 활용하고 있는 것이 사실이다. 따라서 본 연구에서 제시한 자료는 toluene과 IPA를 취급하는 공정에서 매우 중요한 자료로서 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

4.4 p-Xylene + n-butanol계의 자연발화온도 고찰

4.4.1 p-Xylene(0.3) + n-butanol(0.7) 계의 자연발화온도

p-Xylene + n-butanol계에서는 p-xylene(557°C)과 n-butanol(340°C)의 자연발화온도를 고려하여 400°C부터 실험을 했으나 발화가 일어나지 않아 5~10°C씩 온도를 상승시켜 본 결과, 430°C에서 27.38sec에 발화가 되

었다. 최소자연발화온도를 찾기 위해 온도를 3~5°C 내려 실험을 하였고 427°C, 30.49sec에 최소자연발화온도를 찾아내었다. 최소자연발화온도인 427°C를 기점으로 10°C 혹은 20°C씩 상승시켜 발화온도를 측정한 결과, 440°C에서 25.18sec, 460°C에서 19.74sec, 480°C에서 9.46sec, 490°C에서 3.76sec 그리고 500°C에서 1.85sec에 발화하였다.

4.4.2 p-Xylene(0.5) + n-butanol(0.5)계의 자연발화온도

본 조성에서는 430°C에 실험하였으나 발화가 일어나지 않았으며 433°C에서 최초 발화가 시작되었다. 이때의 발화지연시간은 36.08sec였다. 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C씩 온도를 상승시켜 발화온도와 발화지연시간을 측정한 결과 440°C에서 29.59sec, 460°C에서 15.71sec, 480°C에서 11.84sec, 510°C에서 1.38sec에 발화하였다.

4.4.3 p-Xylene(0.7) + n-butanol(0.3)계의 자연발화온도

p-Xylene(0.5) + n-butanol(0.5)계의 자료를 근거로 하여 450°C부터 실험을 시작하였으나 발화가 되지 않아 5°C 혹은 10°C씩 상승시켜 490°C, 40.49sec에 최소자연발화온도를 찾아내었고, 이를 기점으로 500°C에서 33.78sec, 510°C에서 27.34sec, 560°C에서 1.59sec에 발화하였다.

4.4.4 p-Xylene + n-butanol계의 자연발화온도

p-Xylene + n-butanol계에서 각각의 혼합조성에서 얻은 최소자연발화온도를 Figure 2에 나타내었다. Figure

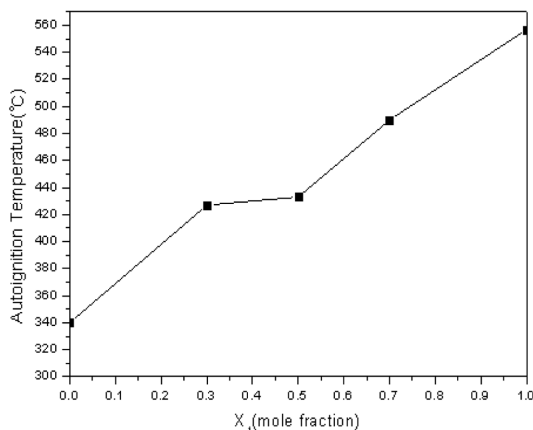


Figure 2. AIT of p-xylene (X_1) + n-butanol (X_2) system.

2에서 볼 수 있듯이 p-xylene + n-butanol계는 최소자연발화온도거동(MAITB)을 보이지 않는다. 따라서 두 혼합물 가운데 낮은 AIT를 갖는 순수물질의 AIT를 안전 자료로 사용하여도 될 것으로 본다.

5. 결 론

본 연구에서는 ASTM E659-78장치를 이용하여 가연성 혼합물인 toluene + iso-propanol(IPA)계와 p-xylene + n-butanol계에 대해 최소자연발화온도를 측정하였고, 이성분계를 구성하는 순수물질인 toluene, iso-propanol, p-xylene, 그리고 n-butanol의 자연발화온도와 발화지연시간을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Toluene, iso-propanol, p-xylene, 그리고 n-butanol의 최소자연발화온도는 각각 547°C, 463°C, 557°C, 340°C로 측정되었다.

2) n-Butanol은 최소자연발화온도는 기존의 문헌값보다 약 3°C 정도 낮게 측정되었으며, 이는 공정안전에 중요한 자료로 이용될 수 있다.

3) Toluene + iso-propanol계의 최소자연발화온도는 toluene(0.3) + iso-propanol(0.7)에서는 460°C, toluene(0.5) + iso-propanol(0.5)에서는 470°C, toluene(0.7) + iso-propanol(0.3)에서는 507°C로 측정되었으며, toluene의 조성이 0.3일 때 iso-propanol의 AIT 보다 3°C 낮은 460°C로 측정된 최소자연발화온도 거동(MAITB, Minimum Autoignition Temperature Behavior)을 보이고 있다.

4) p-Xylene + n-butanol계의 최소자연발화온도는 p-xylene(0.3) + n-butanol(0.7)에서 427°C, p-xylene(0.5) + n-butanol(0.5)에서 433°C, p-xylene(0.7) + n-butanol(0.3)에서 490°C로 측정되었다.

참고문헌

1. V. Babrauskas, "Ignition: A Century of Research and an Assessment of Our Current Status", J. of Fire Protection Engineering, Vol.17, August, pp.165-183(2007).
2. ASTM, "Test Method E659-78 (2000) Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals", American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA(1994).
3. C.F. Cullis and C.D. Foster, "Studies of the Spontaneous Ignition in the Air of Binary Hydrocarbon Mixtures", Combustion and flame, Vol.23, pp.347-356(1974).

4. 하동명, 이성진, “오토자일렌과 노말펜탄올계의 최소 자연발화온도 측정”, 한국안전학회지, Vol.21, No.4, pp.66-72(2006).
5. 하동명, 이성진, “Ethylbenzene + n-Hexanol계와 Ethylbenzene + n-Propionic acid계의 최소자연발화온도의 측정”, 한국화재소방학회 논문지, Vol.21, No.2, pp.33-40(2007).
6. 하동명, 이성진, “가연성 이성분계 최소자연발화온도 거동(MAITB)”, 한국안전학회지, Vol.23, No.6, pp.70-75(2008).
7. D. Drysdale, “An Introduction to Fire Dynamics”, 2nd ed., Jone Wiley & Sons(1998).
8. I. Goldfrab and A. Zinoviev, “A Study of Delay Spontaneous Insulation Fires”, Physics Letter, A 311, pp.491-500(2003).
9. NFPA, “Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids”, NFPA 325M, NFPA(1991).
10. R.E. Lenga and K.L. Votoupal, “The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume ~”, Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc.(1993).
11. C.J. Hilado and S.W. Clark, “Autoignition Temperature of Organic Chemicals”, Chemical Engineering, Vol.4, pp.75-80(1972).
12. J.L. Jackson, “Spontaneous Ignition Temperature”, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.43, No.12, pp.2869-2870(1951).
13. A.M. Kanury, “SFPE Handbook of Fire Protection Engineering; Ignition of Liquid Fuels”, 2nd ed., SFPE(1995).
14. 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).
15. D.E Swarts and M. Orchin, “Spontaneous Ignition Temperature of Hydrocarbons”, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.49, No.3, pp.432-436 (1957).
16. 한국산업보건안전공단, <http://www.kosha.net/members/login.jsp>.