

MEK의 연소특성 고찰을 통한 MSDS의 적정성

하 동 명

세명대학교 보건안전공학과
(2008. 2. 10. 접수 / 2008. 6. 6. 채택)

The Compatibility of MSDS through the Investigation of the Combustible Properties for MEK

Dong-Myeong Ha

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University
(Received February 10, 2008 / Accepted June 6, 2008)

Abstract : For the safety design and operation of many chemical process, it is necessary to know certain explosion limit, flash point and autoignition temperature(AIT) of handling substances. Also it is necessary to know explosion limit at high temperature and pressure. For the safe handling of MEK(methyl ethyl ketone), explosion limit at 25°C and the temperature dependence of the explosion limits were investigated. And flash point and AIT for MEK were experimented. By using the literatures data, the lower and upper explosion limits of MEK recommended 1.8 vol% and 11.0 vol%, respectively. In this study, measured the lower and upper flash points of MEK were -5°C and 22°C, respectively. This study measured relationship between the AITs and the ignition delay times by using ASTM E659-78 apparatus for MEK, and the experimental AIT of MEK was 507°C. The new equations for predicting the temperature dependence of the explosion limits of MEK is proposed. The values calculated by the proposed equations were a good agreement with the literature data.

Key Words : MEK(methyl ethyl ketone), flash point, explosion limit, autoignition temperature, safety design

1. 서론

2008년부터 전 세계가 시행하는 화학물질 분류·표시의 통일화(GHS, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals)로 산업안전공단에서 보유하고 있는 MSDS DB 화학물질과, 국내에서 유통되고 있는 화학물질을 GHS 체계에 적합한 형태로 유해·위험성을 분류하고 신뢰성을 검토하는 연구가 시도되고 있다¹⁾.

GHS에서는 물리적 위험성 분류에 폭발성물질 등 16개 항목, 건강 유해성 분류에 급성독성물질, 호흡기 과민성, 피부 과민성, 흡인 유해성 등 11개 항목, 그리고 환경 유해성 분류에 급성 수생환경 유해성 물질 등 2개 항목으로 구분하고 있다²⁾.

각종 화학물질은 위험성을 내포하고 있어 보관·운송 및 취급 중에는 특별한 주의가 필요하고 있다. 따라서 위험물이 국제간 교역 시 각 국마다 또는 각 운송 수단마다 그 기준이 상이할 경우에는 잘못

된 해석으로 인하여 대형 사고를 유발할 수 있을 뿐만 아니라 사고 시 대응에서 적절한 조치를 할 수 없는 문제가 발생하기 할 수 있다. 따라서 화학 공정의 안전을 위해서는 취급하는 가연성물질의 연소 특성을 정확히 파악하는 것이 무엇보다 중요하다. 가연성물질들의 취급 부주의로 인해 누출되면 주위의 공기와 혼합하여 화재 및 폭발이 발생할 수 있는 위험성을 가지고 있다. 공정을 운전하기 전에 취급 물질들의 잠재적 위험성을 평가하기 위해서는 취급 물질의 연소 특성 평가가 반드시 이루어져야 한다³⁾.

화재 및 폭발 예방의 중요성을 인식하면, 완전하지 않은 예측식을 사용하기보다는 실험에 의해 확인하는 것이 바람직하나, 부득이 하게 실험을 할 수 없는 경우는 기존의 자료를 사용하거나, 예측식을 사용하여 가연성물질의 위험성평가를 할 수 있다. 실제와 가까운 예측식을 사용하는 것은 실험에 소요되는 시간, 노력 및 경비를 줄일 수 있으며, 상황에 따라 제한된 실험을 할 수밖에 없는 경우 실험

hadm@semyung.ac.kr

에서 얻어진 측정 결과의 신뢰성 고찰을 뒷받침해 준다.

본 연구에서는 접착제, 각종합성수지 용제, 인쇄용 잉크, 세척제 원료 등으로 널리 사용되고 있는 MEK(methyl ethyl ketone)에 대해 인화점 및 자연 발화온도를 측정하여 기존의 자료들과 비교 고찰하고, 폭발한계의 경우는 여러 문헌에 제시된 자료를 고찰하여 공정안전에 타당한 자료를 제시하며, 폭발한계의 온도 의존성에 대해서는 새로운 예측식을 제시함으로써 MEK를 사용하는 공정에 도움을 주고자 한다. 또한 본 연구를 통해 산업안전공단에서 보유하고 있는 MSDS DB의 최신화(up-date)에 유효한 정보를 제공함으로써 MEK로 인한 산업 재해예방 감소에 기여하고, 다른 화학물질의 위험성 평가 방법론으로 활용하는데 목적이 있다.

2. OECD-IGUS의 정보와 자료선택

2.1. OECD-IGUS의 정보

화학물질로부터 새로운 제품을 만들거나, 분자구조를 변형시키는데 열과 압력을 사용하는 공정은 어디서나 유독성 또는 가연성 액체, 기체 등에 의한 화재, 폭발, 유출 등의 가능성이 항상 존재한다. 화학공장은 고도의 기술 집약적 장치산업으로서 여러 종류의 화학물질인 원료, 중간제품, 첨가제, 용제 및 완제품의 형태로 수송, 저장 및 취급하고 있으며, 그 보유량이 많고 시스템이 복잡하여 위험물의 누출 또는 화재 및 폭발과 같은 사고가 발생할 경우에는 공장 내의 근로자뿐만 아니라, 공장 인근의 주민 및 환경에까지 막대한 영향을 끼치게 된다.

OECD-IGUS(International Group of Experts on the Explosion Risk Unstable Substance)에서는 화학공정 중대 사고를 예방하기 위해서 사용하고 있는 여러 가지 위험물질의 안전한 생산, 취급, 수송, 저장, 개선과 근로자 및 지역 주민의 안전을 위해서 다음과 같은 연구 분야에 대한 정보 교환을 제시하고 있다⁴⁾. 분야로는 화학물질의 폭발특성치 예측(Prediction of explosive properties of industrial chemicals), 폭발현상(Phenomenology of explosions), 화재 및 폭발 위험성에 관련된 실험(Testing with regard to fire and explosion hazards), 사고배경분석(Analysis of a accident case histories) 등 있다.

2.2. 자료의 선택

물리적 및 화재·폭발 위험성은 UN IMDG(United

Nations International Maritime Dangerous Goods) 및 UNRTDG(United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods) 등을 참고하여 GHS의 범위에서 분류하고, 이를 근거로 확보가 가능하다. 그러나 근거가 없는 경우는 유해성자료 조사인 HSDB(Hazardous Substances Data Bank), IUCLID(International Uniform Chemical Information Database) 등에서도 얻을 수 있다^{5,6)}. 또한 최근에는 화재 및 폭발 예방의 많은 관심으로 새로운 Handbook들이 발간되고 있다⁷⁻¹¹⁾.

3. MEK의 화재·폭발 안전 특성치 고찰

3.1. 화염전파 방향에 따른 폭발한계

폭발한계는 실험에 있어 점화원의 위치에 따라 폭발한계 값이 달라지는데, 일반적으로 폭발범위는 점화시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파에서 폭발하한계(LEL, lower explosion limit)는 낮고, 폭발상한계(UEL, upper explosion limit)는 높아져서 폭발범위는 넓어진다. 그러나 화염이 위에서 아래쪽으로 내려가는 하향전파에서 폭발하한계는 높아지고, 폭발상한계는 낮아서 폭발범위는 줄어든다. 수평전파에서는 중간값을 나타낸다.

MEK의 폭발하한계와 상한계에 대해 화염전파방향에 의한 폭발한계의 여러 값들과 구형폭발장치를 이용한 측정값들을 비교하여 Table 1에 나타내었다^{12,13)}.

Table 1. Explosion limits by means of the direction of flame propagation for MEK in air

Vessel state	Direction of propagation	Tube[cm or L]		Explosion limits[vol%]	
		Diameter	Length	Lower	Upper
Confined tube	Upwards	10.2	96	1.81	9.5
		7.5	150	1.97	10.0
		5.0	150	2.05	11.5
		5.0	91	2.15	11.5
		2.5	150	2.12	6.6
	Horizontal	7.5	150	1.97	10.2
		5.0	150	2.05	8.5
		5.0	91	2.25	10.5
		2.5	150	2.12	6.6
	Downwards	7.5	150	2.05	7.6
		5.0	150	2.10	7.4
		5.0	91	2.40	5.8
2.5		150	2.17	6.3	
Sphere	Upwards	20L		2.00	12.0
	Downwards	20L		1.90	11.0

3.2. 폭발한계의 온도의존성

화학물질을 취급하는 공정에서는 일반적으로 표준상태에서 운전하는 경우보다 고온이나 고압에서 운전하는 경우가 많다. 따라서 폭발한계의 온도 및 압력 의존성에 관한 연구는 반듯이 수행되어야 한다. 폭발한계의 온도의존성을 살펴보면, 계의 온도가 증가할 경우 폭발하한계는 작아지고, 폭발상한계는 커져서 폭발범위가 넓어진다. 이는 온도가 증가함에 따라 분자간의 운동이 활발하여 폭발을 용이하기 때문이다.

Zabetakis 등은 Burgess-Wheeler 법칙을 이용하여 탄화수소의 폭발한계 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다¹³⁾.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.21 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (1)$$

또한 Zabetakis는 폭발하한계에서의 온도의존성을 고찰하기 위해 연소열, 폭발한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도 1300°C라는 가정하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.8 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (2)$$

Hustad 등은 탄화수소화합물의 폭발한계의 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다¹⁴⁾.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 0.00085 (t - 25)] \quad (3)$$

Ha는 4개의 식을 평균하여 다음과 같은 식을 제시하였다¹⁵⁾.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.69 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (4)$$

최근에 Cashdollar은 다음과 같은 Burgess-Wheeler 식을 수정하여 고온에서의 폭발한계를 예측하는 식을 제시하였다¹⁶⁾.

$$C_T = C_{T_0} \left(\frac{273 + T_0}{273 + T} \right) [1 - 0.000072 (T - T_0)] \quad (5)$$

여기서 C_T 는 온도 T 에서 질량농도[g/m³]에 의한 폭발하한계, C_{T_0} 는 온도 T_0 에서 폭발하한계, 온도는 °C이다.

3.3. MEK의 인화점과 최소자연발화온도

3.3.1. MEK의 인화점

Table 2. The flash point of several reported data for MEK

Compound	Flash points [°C]					
	NFPA	Sigma	SFPE	CRC ¹⁷⁾	Lange	Igniton handbook
MEK(°C)	-9	-3	-2(C.C.), 1(O.C.)	-9	11(C.C.)	-6

인화점은 가연성액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로, 가연성액체 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의된다. 인화점은 하부인화점(lower flash point)과 상부인화점(upper flash point)으로 나뉘며, 일반적으로 인화점이란 하부인화점을 말한다. 인화점 측정 방법으로는 Tag방식, Pensky-Martens방식, Cleveland개방식, Abel방식 그리고 Setaflash방식 등이 있으며, 장치에 따라 다른 값을 갖는다. MEK에 대해 여러 문헌에서 얻은 인화점 자료를 정리하여 Table 2에 나타내었다.

3.3.2. MEK의 최소자연발화온도

자연발화온도는 다른 곳에 아무런 화원을 주지 않고 공기 속의 상온에서 주위로부터 발생하는 열로부터 가연물이 자발적으로 점화되는 온도를 말한다. 자연발화온도는 연료의 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 지연시간 등 많은 인자에 의존한다. MEK에 대해 NFPA, Sigma, Hilado¹⁸⁾, SFPE, Scott¹⁹⁾, Lees 등에 제시되고 있는 최소자연발화온도를 정리하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3. The autoignition temperature of several reported data for MEK

Compound	AITs[°C]					
	NFPA	Sigma	Hilado	SFPE	Lees	Scott
MEK	440	516	404	404	550	514

4. MEK의 화재 및 폭발 특성치 고찰

4.1. MEK의 폭발한계

폭발한계의 자료를 검토한 결과 실험장치의 크기나 모양 그리고 화염점파방향에 따라 달라진다는 사실은 Table 1에서 알 수 있었다. 그 동안 공정에서 안전을 위해 폭발하한계의 자료를 인용하고 있는데 폭발하한계는 1.8vol%, 상한계는 9.5vol%를 많이 인용하였다. 그러나 최근 문헌을 검토한 결과 공정의 안전을 위해서는 폭발하한계는 1.80vol%로 사용이 가능하나, 폭발상한계는 공정 안전을 위해서는 약 11vol%를 사용하는 것이 타당하다고 본다.

4.2. MEK의 폭발한계 온도의존식

본 연구에서는 MEK의 폭발한계와 온도의 관계를 제시한 문헌 자료²⁰⁾를 이용하여 기존의 추산식에 의한 예측값과 새로운 추산식에 의한 예측값을 비교 고찰하였다. 본 연구에서 문헌 자료를 이용하여 얻은 새로운 추산식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_{25} [1.0175 - 1.5454 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (6)$$

식 (6)에 의한 추산값과 지금까지 널리 사용되고 있는 Zabetakis가 제시한 식 (2)에 의한 추산값을 문헌값과 비교하여 Table 4에 나타내었다. 본 연구에서 제시한 식이 기존에 제시한 식보다 문헌값과 일치함을 보여주고 있다. 따라서 고온에서 MEK를 사용하는 공정에서는 식 (6)을 사용하여 안전을 확보하는 것이 타당하다고 본다.

Table 4. Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for MEK

No.	Temp.(°C)	LEL	Eqn.(2)	Eqn.(6)
1	25	1.83	1.83	1.86
2	100	1.70	1.73	1.64
3	150	1.50	1.67	1.50
4	200	1.33	1.60	1.35
A.A.D.	-	-	0.12	0.03

4.3. MEK의 인화점 고찰

4.3.1. 실험장치

본 실험에 사용된 장치는 냉동장치, 항온조, 폭발통(연소통) 등으로 구성되어 있다²¹⁾.

냉동장치는 항온조내의 온도를 -35°C까지 냉각시킬 수 있는 냉동기로서 냉매는 R-502를 사용하였고, 압축 냉각된 R-502의 냉매의 유량을 조절하여 냉각관 내의 압력을 조절함으로써 임의의 저온을 유지할 수 있도록 하였다. 항온조는 35×35×35cm의 크기로 내부에 냉각용 코일과 전열기를 설치하고, 단열이 완전히 되도록 제작하였으며, 액매(液媒)로는 50%의 에틸렌글리콜 수용액을 사용하였다. 항온조 내의 가열은 2kW의 밀폐형 전열기를 사용하였고, 온도의 조절은 비례 전류제어 방식으로 하였다. 포화기로는 하부에 측정하고자 하는 혼합용제를 적당량을 넣고 증발관을 거쳐 오는 혼합가스를 통과시켜, 혼합용제와의 접촉면적을 최대로 하기 위해 스테인레스 거즈를 충전하였다. 폭발통은 혼합용제와 접촉 면적을 최대로 하기 위해 스테인레스 거즈로 충전된 포화기를 통과한 포화증

기를 항온조에서 등온시키고, 99.999%-Pt전극간에 아크방전을 일으켜 폭발이 일어나도록 하였다.

4.3.2. 실험 결과 및 고찰

MEK의 하부인화점은 -5°C, 상부인화점은 22°C로 측정되었다. Table 2에서 알 수 있듯이 문헌들에 제시된 MEK의 하부인화점은 -9~11°C로 약 20°C의 큰 차이를 보이고 있으므로 많은 연구가 필요한 물질로 판단된다.

4.4. MEK의 최소자연발화온도 고찰

4.4.1. 실험장치

본 실험에 사용된 장치는 액체 화학물질의 자연발화점 측정 장치로서 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoignition temperature of Liquid Chemicals)를 사용하였고, 장치는 Furnance, Temperature controller, Thermocouple, Test Flask, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun으로 나눌 수 있다²²⁾.

4.4.2. 실험방법

- 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 Timer를 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°C 낮게 설정하고 3~5°C 혹은 10°C씩 증가시키면서 측정한다.
- 7) 발화 지연 시간을 2초미만 까지 측정한다.
- 8) 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다.

4.4.3. MEK의 자연발화온도 고찰

MEK의 최소자연발화온도에 대해 여러 문헌을 고찰한 결과 제시된 자료들을 분석한 결과 가장 작은 값을 제시한 SFPE handbook과 Hilado 문헌에서는 404°C, 가장 큰 값은 Lees 문헌에서 550°C를 제시하고 있다. 문헌에 따라 약 150°C의 차이를 보이고 있는 물질로서 공정안전을 위해서는 실험적 연구가 필요하다.

MEK에 대해 ASTM E659-78을 이용하여 최소자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 실험하여 그 결과를 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Comparison of experimental and calculated delay time by AIT for MEK

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln\tau_{exp.}$	$\tau_{pred.}(eq.7)$
1	780	24.19	3.18594	19.82
2	783	15.98	2.77134	17.73
3	793	13.59	2.60933	12.30
4	803	6.93	1.93586	8.61
5	813	6.15	1.81645	6.08
6	823	3.93	1.36864	4.33
7	833	3.04	1.11186	3.11
8	843	2.22	0.79751	2.25
9	853	1.89	0.63658	1.64
A.A.P.E.	-	-	-	10.06
A.A.D.	-	-	-	1.09

본 실험에서는 505°C에서 3번의 실험결과 발화가 일어나지 않았으며, 2°C 상승시켜 507°C에서 실험 결과 24.19sec에서 발화가 시작되어 5°C~10°C 상승시켜 실험한 결과 580°C에서 1.89sec에서 발화하였다.

본 실험에서 얻은 AIT와 발화지연시간의 자료를 이용하여 회귀분석(regression)한 결과 식 (7)과 같은 예측식을 제시할 수 있다. 일반적으로 식 (7)을 이용하면 활성화에너지(activation energy)를 얻을 수 있다.

$$\ln \tau = -26.13489 + 22719.38 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (7)$$

식 (7)에 의한 예측된 발화지연시간들을 실험값과 비교하여 Table 5에 나타내고 있다.

식 (7)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.95로서 실험값과 일치하고 있다. 또한 기존의 문헌에 제시된 자료들과 비교하였을 때 최소값 보다는 약 60°C정도 높고 측정되었으며, 최대값 보다는 33°C정도 낮게 나타내고 있다. 이는 과거는 ASTM D-2155 장치와 자체 제작 장치를 이용해서 얻은 결과이고, 본 실험에서 얻은 측정값은 최근 고안된 ASTM E659-78 장치에서 얻은 결과로 사료된다.

5. 결론

본 연구에서는 MSDS DB에 유효한 정보를 제공하고, 산업 재해예방 감소를 목적으로 MEK의 화재 및 폭발 특성치를 고찰하였다. MEK의 인화점은 유통법에 의해 실험하였으며, 최소자연발화온도(AIT)

는 ASTM E659-78을 사용하여 측정하였고, 그리고 폭발한계의 온도의존성에 대한 새로운 예측식을 제시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) MEK의 폭발한계에 대해 여러 문헌을 고찰한 결과 안전을 위해서는 폭발하한계는 1.80vol%, 폭발상한계는 약 11.0vol%를 사용하는 것이 타당하다.
- 2) MEK의 폭발하한계 온도의존식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_{25} [1.0175 - 1.5454 \times 10^{-4}(t-25)]$$

- 3) 유통법에 의해 측정된 하부인화점은 -5°C, 상부인화점은 22°C였다.

- 4) ASTM E659-78 장치에 의한 AIT는 507°C로 측정되었으며, 실험에서 얻은 AIT와 발화지연시간의 관계식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -26.13489 + 22719.38 \left(\frac{1}{T} \right)$$

참고문헌

- 1) United Nations, "Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals(GHS)", 2007.
- 2) 정부합동 GHS 추진위원회, "화학물질의 분류 및 표지에 관한 세계조화시스템(GHS) - 2005년도 UN 개정본-", 2006.
- 3) D.M. Ha, "Risk Assessment of Fire and Explosion of Methane", J. of the Korean Institute of Gas, Vol. 9, No. 2, pp. 1~7, 2005.
- 4) OECD-IGUS(International Group of Experts on the Explosion Risk Unstable Substance), <http://www.oecdigug.org/>
- 5) HSDB(Hazardous Substances Data Bank), <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- 6) IUCLID(International Uniform Chemical Information Database), <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>
- 7) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
- 8) SFPE, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", 2nd ed., SFPE, 1995.
- 9) 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.

- 10) F.P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries Vol. 1", 2nd ed., Oxford Butterworth-Heinemann, 1996.
- 11) V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE, 2003.
- 12) 柳生昭三, "蒸氣の爆發限界", 安全工學協會, 1979.
- 13) G.M. Zabetakis, "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", US Bureau of Mines, Bulletin, 1965.
- 14) J.E. Hustad and O.K. Sonju, "Experimental Studies of Lower Flammability Limits of Gases and Mixtures of Gases at Elevated Temperature", Combustion and Flame, Vol. 71, pp. 283 ~294, 1988.
- 15) D.M. Ha, "A Study on Explosive Limits of Flammable Material", J. of the Korean Institute of Industrial Safety, Vol. 14, No. 1, pp. 93 ~100, 1999.
- 16) K.L. Cashdollar, "Overview of Dust Explosibility Characteristics", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3-5, pp. 183 ~199, 2000.
- 17) D.R. Lide, "CRC Handbook", 76th ed., CRC Press, 1995.
- 18) C.J. Hilado and S.W. Clark, "Autoignition Temperature of Organic Chemicals", Chemical Engineering, Vol. 4, pp. 75 ~80, 1972.
- 19) 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.
- 20) P.E. Cote, "Fire Protection Handbook", 17th ed., NFPA, Quincy, Massachusetts, 1991.
- 21) D.M. Ha, Y.S. Mok and J.W. Choi, "Flash Pionts of a Flammable Liquid Mixture of Binary System", HWAHAK KONGHAK, Vol. 37, No.2, pp. 146 ~150, 1999.
- 22) 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.