

에틸렌의 화재 및 폭발 특성치의 분석적 평가 An Analytical Evaluation of Fire and Explosion Characteristics of Ethylene

하동명

Dong-Myeong Ha

세명대학교 보건안전공학과
(2009. 7. 17. 접수/2009. 10. 9. 채택)

요 약

폭발한계와 최소자연발화온도는 가연성 물질의 화재 및 폭발 위험성을 결정하는데 중요한 특성으로 이용된다. 에틸렌의 안전한 취급을 위해 에틸렌의 폭발한계와 최소자연발화온도를 고찰하였다. 에틸렌의 폭발하한계와 상한계는 공기 중에서 각 각 2.6vol%와 36vol%를 추천하며, 최소자연발화온도는 전면 가열인 경우는 420°C, 국소 고온표면인 경우는 약 800°C를 추천한다. 또한 에틸렌의 폭발한계의 온도 및 압력의 존성에 대한 새로운 예측식을 제시하였으며, 제시된 식에 의한 예측값은 문헌값과 일치하였다.

ABSTRACT

Explosion limit and autoignition temperature are the major properties used to determine the fire and explosion hazards of the flammable substances. Explosion limit and autoignition temperature for safe handling of ethylene were investigated. By using the literatures data, the lower and upper explosion limits of ethylene recommended 2.6vol% and 36vol%, respectively. Also autoignition temperatures of ethylene with ignition sources recommended 420°C at the electrically heated crucible furnace (the whole surface heating) and recommended about 800°C in the local hot surface. The new equations for predicting the temperature dependence and the pressure dependence of the lower explosion limits for ethylene are proposed. The values calculated by the proposed equations were a good agreement with the literature data.

Key words : Ethylene, Explosion limit, Autoignition temperature, Process safety

1. 서 론

공정에서 취급하는 물질의 안전특성치에 대한 지식은 공정의 안전한 조작을 위해서 매우 중요하다. 이는 공정에서 취급하는 가연성물질들이 취급 부주의로 인해 누출되면 주위의 공기와 혼합하여 화재 및 폭발이 발생할 수 있는 위험성이 있기 때문이다.¹⁾

가연성물질의 화재 및 폭발 위험성의 정량적 평가는 이론만으로 완전한 예측을 하는 것은 그리 쉽지 않다. 따라서 실험과 병행해야만 보다 확실한 정량적 평가가 가능하다. 그러나 실험이 불가능할 경우 이론에 의해서도 어느 정도 가능하다고 본다. 실제와 가까운 경험

식을 사용하는 것은 실험에 소요되는 시간, 노력 및 경비를 줄일 수 있으며, 또한 중요한 것은 상황에 따라 제한된 실험을 할 수밖에 없는 경우 실험에서 얻어진 측정 결과의 신뢰성 고찰을 뒷받침해 주기 때문이다.²⁾

가연성물질의 위험성평가연구로 Britton³⁾는 메탄의 폭발한계를 고찰하기 위해 1816년 Davy에서부터 2000년 Cashdollar 등이 연구한 수십 편의 문헌을 고찰하여 유용한 폭발한계값을 제시하였다. Abdel-Aal 등⁴⁾은 수소, 가솔린 그리고 메탄의 연소특성을 파악하여 각 물질의 위험성을 연구하였다. Ha^{5,6)}는 메탄과 프로판의 화재 및 폭발 특성치 고찰을 연구하였고, 또한 Ha⁷⁾는 수소를 기준으로 메탄, 프로판 및 가솔린의 연소 특성을 구체적으로 구분하여 위험도를 비교 고찰하였다. 최근 Ha⁸⁾는 MEK(methyl ethyl ketone)에 대해 인화점 및

자연발화온도를 측정하여 기존의 자료들과 비교 고찰하였으며, 폭발한계의 경우는 문헌에 제시된 자료를 고찰하여 공정안전에 타당한 자료를 제시한 바 있다.

본 연구에서는 합성섬유, 합성수지, 합성도료 등과 그것들을 제조하기 위한 중간생성물 그리고 석유화학공업의 기간을 이루는 에틸렌의 안전한 취급, 처리, 수송 및 저장을 위해 에틸렌의 연소 특성을 고찰하고자 한다. 에틸렌의 공정 안전을 확보하는 기초 연구를 제공하고자 한다. 또한 본 연구에서 제시한 방법론이 산업현장에서 사용되는 다른 가연성가스물질의 위험성 평가 방법에 도움을 주는데 목적이 있다.

2. 가스폭발 및 폭발 방호 시스템

가스폭발은 대부분의 여러 플랜트 가운데 화학공장에서 많이 발생하는 폭발형태로써 폭발재해의 대부분을 차지하고 있다. 가스폭발은 LNG, LPG(프로판, 부탄 등), 수소, 메탄, 아세틸렌 등이 가연성가스가 공기 중의 산소와 산화반응에 의해서 발생된다.

가스폭발 결과에 따른 영향은 여러 변수에 따라 달라진다. 주요 변수는 연료와 산화제의 형태, 증기운의 연료 농도와 크기, 점화원의 세기와 위치, 폭발방출 면적의 크기, 위치 및 형태, 구조요소와 설비의 위치와 크기, 착화지연시간, 밀폐계 및 개방계 등에 의한 주위의 기하학적 조건 등을 들 수 있다. 가스폭발은 이들 인자에 대해 대단히 민감하므로 폭발 특성을 예측하기란 쉬운 일이 아니다.

폭발 방지에 기초적인 방법으로는 산화제의 농도저하와 가연성가스의 농도 저하를 들 수 있다. 손실 예방에 대한 방법으로는 제한된 공간에서의 연소를 초기 단계에 감지, 저지함으로써 폭발의 결과를 가져올 수 있는 압력 발달을 예방하는 폭발억제기술, 용기 내부에서 일어난 폭연으로 발생하는 압력에 견디도록 용기와 그 부속장치를 설계하는 폭연압력억제기술 그리고 폭발의 발화원으로 작용하는 스파크의 진화설비 등을 들 수 있다. 또한 설비설계는 예방방법의 유효성, 설비의 신뢰성 그리고 인명에 대한 위험성 등의 요소를 고려해야 한다.⁹⁾

3. 에틸렌의 위험성 및 연소반응

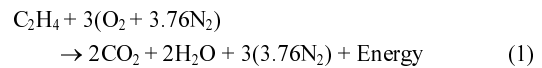
3.1 에틸렌의 위험성

에틸렌은 녹는점 -169.2°C , 끓는점 -103.7°C , 비중 0.6246으로서, 무색의 방향성 있는 가연성 기체이다. 2중 결합을 가지므로 반응성이 크고 첨가반응을 일으키

기 쉽다. 산성에서 물을 첨가시켜 에탄올을 만들고, 또 촉매를 이용하여 산소로 아세탈데히드 또는 산화에틸렌으로 산화시킨다. 또한 트리에틸알루미늄을 이용한 촉매에 의해 중합시켜서 폴리에틸렌을 만든다. 그 밖에 염소를 첨가시켜서 디클로로에탄을 만들고, 이것을 탈염화수소하여 염화비닐을 얻는다. 에틸렌은 공기와의 혼합물은 인화하면 폭발을 일으키기 쉽고, 공기 중에서는 그늘음이 많은 붉은 불꽃을 내며 연소한다. 그리고 실온보다 높은 온도에서 보관이나 사용을 피하고, 열, 화염, 스파크 및 기타 점화원을 피해야 하며, 혼합금지물질로는 산, 금속염, 금속, 할로젠, 산화제, 과산화물 등이다.

3.2 에틸렌의 연소

연소는 열과 빛을 수반하는 산화반응이다. 공기 중의 에틸렌의 완전 연소반응은 다음과 같다.



탄화수소는 공기와의 완전연소로부터의 화학적 생성물인 이산화탄소와 수증기가 발생한다. 공기중의 가스 연료의 연소는 두개의 다른 형태로 발생될 수 있다. 하나는 연료와 산소가 연소 공정 중에서 혼합된 곳에서 화제가 발생하는 것이고, 다른 하나는 연료와 공기(다른 산화제)가 예혼합되어 폭발범위 안에 있을 때 착화원에 의해 빠른 연소(폭발)가 발생할 수 있다.

4. 에틸렌의 폭발 특성치 고찰

가연성혼합가스의 폭발한계는 초기온도, 초기압력, 산소농도, 연소열, 분자량, 발화원의 특성, 불활성가스의 비, 측정용기의 크기, 혼합기체의 물리적 상태, 화염전파방향 등에 영향을 받는다. 본 연구에서는 화염전파 방향, 용기크기 및 형태에 따른 폭발한계값을 고찰하였으며, 폭발한계의 온도 및 압력의존성을 고찰하여 새로운 예측식을 제시하였다. 또한 최소자연발화온도(autoigniton temperature) 역시 발화원의 종류에 따라 달라지기 때문에 문헌들을 고찰하여 유용한 자료를 제공하고자 한다.

4.1 폭발용기 및 화염전파 방향에 의한 에틸렌의 폭발한계 고찰

폭발한계는 실험에 있어 점화원의 위치에 따라 폭발한계 값이 달라지는데, 일반적으로 폭발범위는 점화시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파에서 폭발하한

계(LEL, lower explosion limit)는 낮고, 폭발상한계(UEL, upper explosion limit)는 높다. 그러나 화염이 아래쪽으로 내려가는 하향전파에서 하한계가 증가하고, 상한계가 감소하며, 수평전파에서는 중간값 정도를 나타낸다.

Table 1은 에틸렌에 대한 직경관 장치와 구형폭발장치에 의한 측정값들을 나타내었으며, Table 2는 산소 중에서 폭발하한계와 상한계를 나타내었다.^{10,11)}

폭발한계의 여러 자료를 검토한 결과, 실험 장치의 크기나 모양 그리고 화염전파방향에 따라 달라진다는

사실은 Table 1에서 알 수 있다. 일반적으로 에틸렌의 폭발범위는 3vol%~32vol%를 사용하고 있다. 그러나 수십년 전부터 최근까지 발표된 문헌^{3,9,11)}들을 검토한 결과 에틸렌의 폭발범위는 2.6vol~36vol%를 사용하는 것이 보다 유용하다고 본다. 폭발범위가 넓게 측정된 이유는 최근 장치가 과거 장치보다 용량이 크기 때문으로 사료된다.

4.2 에틸렌의 폭발한계의 새로운 온도의존식

일반적으로 폭발한계의 온도의존성을 살펴보면 계의

Table 1. Explosive Limits by Means of the Direction of Flame Propagation for Ethylene in Air

Vessel State	Direction of Propagation	Tube [cm or L]		Explosion Limits [vol%]	
		Diameter	Length	LEL	UEL
Vertical Confined Tube	Upwards	10.2	96	2.75	24.0
		7.5	150	3.02	34.0
		6.3	150	2.80	36.35
		5.0	150	3.13	33.3
		2.5	150	3.15	27.6
	Horizontal	7.5	150	3.20	23.7
		5.0	150	3.25	22.4
		2.5	150	3.30	14.0
	Downwards	7.5	150	3.33	15.5
		1.9	40	3.9	14.1
1.6		30	3.1	14.1	
Sphere	Upwards	20L		2.7	36.0
	Downwards			3.0	15.5
Sphere [BAM]	Upwards	5.34L		2.6	32.2
Vertical Tube	Upwards	6	30	2.1~2.4	31.5~32.7
Vertical Tube [prEN 1315]	Upwards	6	30	2.5 ± 0.1	-

Table 2. Explosive Limits by Means of the Direction of Flame Propagation for Ethylene in Oxygen

Vessel State	Direction of Propagation	Tube [cm of L]		Explosion Limits [vol%]	
		Diameter	Length	LEL	UEL
Confined Tube	Upwards	10.2	96	2.90	24.0
	Downwards	4	16	5	70
		2	-	3.4	63
		1.4	-	3.41	77.5
		-	-	4.1	60.2
Unconfined Tube	Upwards	5	150~180	3.10	77.9
Vertical Tube [Bur. of Mine]	Upwards	-	150	3.0	-
Sphere [BAM]	Upwards	5.34L		2.69	-

온도가 증가할 경우 폭발하한계는 낮아지고, 폭발상한계는 높아져서 폭발범위는 넓어진다. 이는 온도가 증가함에 따라 분자간의 운동이 활발하여 연소반응이 용이하기 때문이다.

Zabetakis 등¹²⁾은 Burgess-Wheeler 법칙을 이용하여 탄화수소의 폭발하한계 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다.

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

여기서 $L_i(t)$ 는 폭발하한계의 온도의식이고, L_{25} 는 25일 때의 폭발하한계 값이다.

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

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

Hustad 등¹³⁾은 파라핀족탄화수소화합물의 폭발하한계의 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 8.5 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (3)$$

또한 Cashdollar¹¹⁾은 다음과 같은 Burgess-Wheeler식을 수정하여 고온에서의 폭발하한계를 예측하는 식을 제시하였다.

$$C_T = C_{T_0} \left(\frac{273 + T_0}{273 + T} \right) [1 - 0.000072(T - T_0)] \quad (4)$$

여기서 C_T 는 온도 T 에서 하한계 질량농도 [g/m^3]에 의한 한계, C_{T_0} 는 온도 T_0 에서 하한계 질량농도이며, 온도는 °C이다.

4.2.1 에틸렌의 폭발하한계 온도의존식

제시된 문헌값의 폭발하한계와 상한계의 온도의존값을 이용하여, 각 각의 새로운 추산식을 찾기 위해 다중회기 분석(multiple regression analysis)을 사용하였다. 새로운 추산식의 매개변수(parameter)를 결정은 최소화(minimization) 방법을 이용하였으며, 매개변수를 구하는 계산 방법으로는 Abbreviated-Doolittle법과 Gauss-Jordan 소거법이 있으며, 본 연구에서는 Gauss-Jordan 소거법을 이용하여 계산하였다.

본 연구에서 제시한 폭발하한계와 상한계의 새로운 온도의존식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_{25} - 0.0023(t - 25) \quad (5)$$

$$U_i(t) = U_{25} + 0.0532(t - 25) \quad (6)$$

Table 3. Comparison of the LEL with Temperature Variation using Several Correlation for Ethylene

No.	Temp. (°C)	LEL	Eqn. (1)	Eqn. (2)	Eqn. (5)
1	21	2.4	2.4	2.4	2.4
2	150	2.1	1.9	1.9	2.1

Table 4. Comparison of the UEL with Temperature Variation using Several Correlation for Ethylene

No.	Temp. (°C)	UEL	Eqn. (6)
1	20	35	35
2	300	50	50

제시한 모델들 가운데 추산식에 의해 추산된 추산값과 실험값의 차이 정도를 알기 위해서 표준편차를 사용하였다.¹⁴⁾

$$S = \sqrt{\frac{\sum(Y_i - y_i)^2}{n - 1}} \quad (7)$$

여기서 Y_i 는 실험값, y_i 는 추산식에 의해 계산값, n 은 자료(data)수 이다.

Table 3은 새로운 폭발하한계 온도의존식과 Zabetakis 식에 의한 추산값을 문헌값과 비교하여 나타내었으며, Table 4는 폭발상한계의 예측값을 문헌값과 비교하여 나타내었다. 폭발하한계의 경우 새로운 추산식에 의한 추산값은 문헌값과 일치하였다. 폭발상한계의 온도의존성에 대해 기존에 연구된 바가 없으므로 본 연구에서 제시한 식에 의한 예측값과 문헌값을 비교한 결과, 예측값과 문헌값의 표준편차는 영(zero)으로 일치하였다.

4.3 탄화수소화합물의 폭발하한계의 압력의존성

폭발하한계와 압력의 관계는 폭발하한계의 온도와 마찬가지로 압력이 증가하면 폭발하한계는 감소하고, 상한계는 증가한다. 이는 분자간의 거리가 가까워져서 화염전파를 용이하기 때문이다. 일반적으로 압력변화에 따른 폭발하한계의 변화는 온도 변화에 따른 폭발하한계의 변화 보다 그 변화 폭이 크지 않으므로 압력 변화에 의한 폭발하한계가 거의 변하지 않는다고 한다.

Bodurtha¹⁵⁾는 압력범위 0.1~20.7MPa에서 포화탄화수소의 폭발상한계의 압력의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$U_p = U_0 + 20.6(\log P + 1) \quad (8)$$

여기서 U_0 는 1atm, 298K에서의 폭발상한계이고, P 는 절대압력으로 MPa이다.

Scott 등¹⁶⁾은 에틸렌에 대해 압력과 발화에너지에 의

한 폭발상한계 예측식을 다음과 같이 제시하였다.

$$U_i = 12.2 \log E + 0.312P + 40.9 \quad (9)$$

여기서 압력(P)은 18~70atm 이고, 발화에너지(E)는 10.7~2140kcal이다.

최근 Holtappels 등¹⁷⁾은 에틸렌의 폭발하한계와 상한계에 대해 압력의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_p = 2.6 - 0.21(\log P_0/P^*) \quad (10)$$

$$U_p = 32.2 + 23.2(\log P_0/P^*) \quad (11)$$

여기서 P*는 상승된 임의압력[bar], P₀는 초기압력[bar]이다.

4.3.1 에틸렌의 폭발하한계 압력의존성의 새로운 추산식 지금까지 제시된 폭발한계와 압력의 관계식은 제시된 바가 없어, 본 연구에서 25°C일 때 화염전파 방향이 하향전파의 문헌자료¹⁰⁾를 다중회귀 분석하여 새로운 추산식을 제시하여 문헌값과 비교하여 Table 5에 나타내었다. 식(12) 의한 추산값과 문헌값의 표준편차가 영(zero)으로 일치하고 있다. 그리고 새로운 추산식에 의한 폭발하한계의 압력의존성을 Figure 1에 나타내었다.

$$L_p = 3.5 + 8.34 \times 10^{-2}(P - 1) - 2.34 \times 10^{-4}(P - 1)^2 \quad (12)$$

Table 5. Comparison of the LEL with Pressure Variation using Several Correlation for Ethylene

No.	Pressure (atm)	LEL	Eqn. (12)
1	1	3.5	3.5
2	20	5.0	5.0
3	380	1.5	1.5

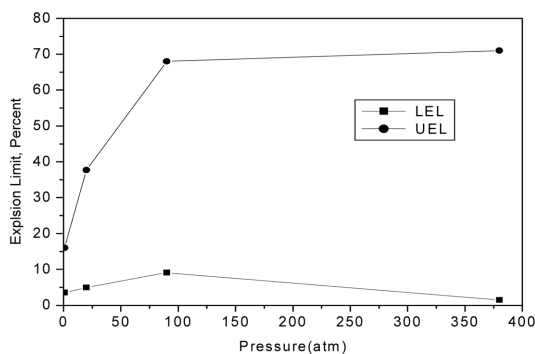


Fig. 1. LEL and UEL as a function of pressure.

Table 6. Comparison of the UEL with Pressure Variation using Several Correlation for Ethylene

No.	Pressure (atm)	UEL	Eqn. (13)	Eqn. (14)
1	1	16	17.54	16
2	90	68	61.67	68
3	380	71	75.80	71

4.3.2 에틸렌의 폭발상한계 압력의존성의 새로운 추산식 폭발상한계와 압력의 관계를 예측할 수 있는 모델들을 다중회귀분석한 결과 다음과 같은 추산식들을 얻었다. Table 6에 각 추산식들에 의한 추산값과 문헌값을 비교하여 나타내었다. 식(14)에 의한 추산값과 문헌값의 표준편차가 영(zero)으로 일치하고 있다. 정확히 일치하고 있다. 또한 새로운 추산식에 의한 폭발상한계의 압력의존성 역시 Figure 1에 함께 나타내었다.

$$U_p = 17.54 + 9.8079 \log P \quad (13)$$

$$U_p = 16 + 18.7325 \log P - 1.5948 \log P^2 \quad (14)$$

4.4 에틸렌의 최소자연발화점

자연발화온도(AIT)는 점화원이 존재하지 않을 시에도, 공기 속의 상온에서 주위로부터 발생하는 열로부터 가연물이 자발적으로 점화되는 물질의 최저온도를 말한다. 자연발화온도는 많은 인자, 즉 연료의 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 지연시간 등에 의존 한다.

AIT는 공정상에서 발생할 수 있는 화재 및 폭발 위험성인, 공정 조작에 있어 과잉 온도상태, 고온 표면에 연소물질의 누출 상태 그리고 저장 및 수송에서 과잉 온도 상태일 때 도움을 줄 수 있다. 그 동안 제시된 에틸렌의 자연발화점을 정리하여 Table 7에 나타내었다.

문헌값 가운데 NFPA,¹⁸⁾ SIGMA,¹⁹⁾ SFPE,²⁰⁾ Hilado,²¹⁾ Welsel,²²⁾ Scott²³⁾ 등의 자연발화온도는 가연물에 모든 열면을 설치하여 얻은 자료이며, Wolfhard²⁾는 발화원을 고온가스로 이용한 실험값이다. 또한 최근 Smyth²⁴⁾는 고온금속표면들을 국부적으로 가열하여 얻은 실험값이다.

에틸렌의 자연발화온도에 대해 여러 참고문헌을 고찰한 결과 SFPE에서는 450°C를 나타내었고, 다른 문헌들에서는 425~490°C의 온도분포로 약 70°C의 차이를 확인하였다. 발화원이 고온표면(hot surface)일 때는 최대 약 800°C, 고온가스인 때는 875°C를 나타내고 있다. 안전 목적을 위해서 일반적으로 420°C 이하를 기준으로 하는 것이 바람직하며, 에틸렌이 수송되고 있

Table 7. The Autoignition Temperature of Several Reported Data for Ethylene

Compound	AITs [°C]							
	NFPA	Sigma	SFPE	Hilado	Welzel	Scott	Smyth*	Wolfhard**
C ₂ H ₄	450	450	450	490	425	490	715 ± 20~803 ± 24	875

*Hot surface

**Hot gas

는 공정에서 파이프의 용접 및 용단을 필요한 경우는 약 800°C 정도를 사용하여도 가능하다고 본다.

5. 결 론

본 연구에서는 화학공정에서 가장 널리 사용되고 있는 에틸렌의 폭발한계, 폭발한계의 온도 및 압력 의존성 그리고 자연발화온도 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 에틸렌의 폭발한계를 고찰한 결과, 공정 안전 위해서는 폭발하한계는 2.6vol%, 상한계는 36vol%를 사용해야 한다.

2) 에틸렌의 새로운 폭발하한계와 상한계의 온도의 존식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_{25} - 0.0023(t - 25)$$

$$U_i(t) = U_{25} + 0.0532(t - 25)$$

3) 에틸렌의 하향전파의 폭발하한계와 상한계의 압력존식은 다음과 같다.

$$L_p = 3.5 + 8.34 \times 10^{-2}(P - 1) - 2.34 \times 10^{-4}(P - 1)^2$$

$$U_p = 16 + 18.7325 \log P - 1.5948 \log P^2$$

4) 에틸렌의 자연발화점에 대해 문헌들을 검토한 결과 420°C를 사용하는 것이 유용하며, 발화원이 고온 표면인 경우는 약 800°C를 사용하여도 될 것으로 본다.

참고문헌

1. D. Bjerketvedt, J.R. Bakke, and K. van Wingerden K., "Gas Explosion Handbook", J. of Hazardous Materials, Vol.52, pp.1-150(1997).
2. F.P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries", Vol.1, 2nd ed., Oxford Butterworth-Heinemann(1996).
3. L.G. Britton, "Two Hundred Years of Flammable Limits", Process Safety Progress, Vol.12, No.1, pp.1-11(2002).
4. H.K. Abdel-Aal, *et al.*, "A New Approach to Utilize Hydrogen as a Safe Fuel", International J. of

Hydrogen Energy, Vol.30, pp.1511-1515(2005).

5. 하동명, "메탄의 화재 및 폭발 위험성평가", 한국가스학회지, Vol.9, No.2, pp.1-7(2005).
6. 하동명, "프로판가스의 화재 및 폭발 특성치에 관한 연구", 한국가스학회지, Vol.10, No.2, pp.33-39(2006).
7. 하동명, "안전한 수소 이용을 위한 연소특성치 고찰", 한국가스학회지, Vol.12, No.2, pp.1-6(2008).
8. 하동명, "MEK의 연소특성 고찰을 통한 MSDS의 적정성", 한국안전학회지, Vol.23, No.3, pp.36-41(2008).
9. National Fire Protection Association, "Standard on Explosion Prevention Systems", NFPA 69, 1997 ed. (1997).
10. 柳生昭三, "蒸氣の爆發限界", 安全工學協會(1979).
11. K.L. Cashdollar, *et al.*, "Flammability of Methane, Propane, and Hydrogen Gases", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol.13, No.3-5, pp.327-340(2000).
12. G.M. Zabetakis, "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", US Bureau of Mines, Bulletin(1965).
13. 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).
14. 하동명, "건축내장재의 Flashover 시간 및 열방출량 예측에 관한 연구", 한국화재소방학회 논문지, Vol.18, No.3, pp.30-38(2004).
15. F.T. Bodurtha, "Industrial Explosion Prevention and Protection", McGraw-Hill(1980).
16. G.S. Scott, *et al.*, US Bureau of Mines, Report of Investigation 6659(1965).
17. K. Holtappels, *et al.*, "Measurement and Prediction of the Inert Gas Influence on Explosion Limits for Ethylene/Nitrogen/Air and Ethylene/Carbon-Dioxide/Air Mixtures at Elevated Pressure", Chem. Eng. Technol., Vol.24, No.12, pp.1263-1267(2001).
18. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M (1991).
19. 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).
20. A.M Kanury, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering; Ignition of Liquid Fuels", 2nd ed., SFPE(1995).
 21. C.J. Hilado and S.W. Clark, "Autoignition Temperature of Organic Chemicals", Chemical Engineering, Vol.4, pp.75-80(1972).
 22. M.M. Welzel, *et al.*, "Ignition of Combustible/Air mixtures by Small Radiatively Heated Surfaces", Journal of Hazardous Materials, Vol.A72, pp.1-9 (2000).
 23. 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).
 24. 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).