

노말헥산올과 파라자일렌 혼합물의 최소자연발화온도 측정 및 예측

하동명[†]

세명대학교 보건안전공학과

(2016년 2월 10일 접수, 2016년 3월 14일 수정, 2016년 3월 18일 채택)

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

Dong-Myeong Ha[†]

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

(Received 10 February 2016, Revised 14 March 2016, Accepted 18 March 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-hexanol+p-xylene 계의 최소자연발화온도를 측정하였다. 2성분계를 구성하는 순수물질인 n-hexanol과 p-xylene의 최소자연발화온도는 각각 275 °C, 557 °C로 측정되었다. 그리고 측정된 n-hexanol+p-xylene 계의 최소자연발화온도는 제시된 식에 의한 예측값과 적은 평균절대오차에서 일치하였다.

주요어 : 최소자연발화온도, 가연성액체, 발화지연시간, ASTM E659, 노말헥산올과 파라자일렌계

Abstract - The autoignition temperature (AIT) of a material is the lowest temperature at which the material will spontaneously ignite. The AIT is important index for the safe handling of flammable liquids which constitute the solvent mixtures. This study measured the AITs of n-hexanol+p-xylene system by using ASTM E659 apparatus. The AITs of n-hexanol and p-xylene system which constituted binary system were 275 °C and 557 °C, respectively. The experimental AITs of n-hexanol+p-xylene system 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-hexanol+p-xylene system

1. 서 론

산업 현장에서 취급하고 있는 각종 화학물질의 안전 관리가 되지 않고 있는 이유는 취급하는 물질의 화재 및 폭발 특성치(연소특성치)에 관한 자료가 부족하거

나, 정확하지 않은 연소특성치를 사용하기 때문이다. 따라서 사업장 내에서 제조, 취급, 저장되는 순수물질 뿐만 아니라 혼합물질을 포함한 원료, 중간제품 및 완 제품에 대한 정확한 물질보건안전자료(MSDS)를 확보해야 한다. 특히 2015년부터는 혼합물의 GHS(Global Harmonized System of classification and labelling of chemicals)를 적용해야하기 때문에 더욱 많은 연구가 필요하다. 그러나 MSDS의 연소특성치(인화점, 최소 자연발화온도, 폭발한계 등)가 생산업체에서 제공하는

[†]To whom corresponding should be addressed.
Department of Occupational Health and Safety Engineering,
Semyung University, jecheon 27136, Korea
Tel : +82-43-649-1321 E-mail : hadm@semyung.ac.kr

자료와 실험을 했을 때 얻은 결과와는 다른 경우가 많다[1].

일반적으로 자연발화는 가연성혼합기체에 열 등의 형태로 에너지가 주어졌을 때 스스로 타기 시작하는 산화현상이다. 그리고 최소자연발화온도(AIT: Autoignition Temperature)는 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화할 수 있는 최저온도를 말한다. 일반적으로 AIT는 농도, 용기 크기, 산소농도, 압력, 촉매, 발화지연시간 등 다양한 실험 조건에 영향을 받으므로 문헌들 마다 다른 값들이 제시되고 있다. 그동안 AIT의 연구는 순수물질 가운데 탄화수소류에 국한되어 연구가 진행되고 있으며, 혼합물에 대한 연구는 거의 없는 실정이다[2].

혼합물의 자연발화온도 연구를 보면, Cullis 등[3]은 n-Decane과 2,2,5-Trimethylhexane 혼합물의 자연발화온도를 측정하였으며 최근 Ha[4]는 노말프로판올과 노말옥탄 혼합물의 AIT를 측정하여 조성 변화에 따른 AIT를 예측할 수 있는 모델을 제시하였다.

순수물질 AIT의 문헌들을 고찰하면, 동일 물질인데도 불구하고 문헌에 따라 다른 AIT가 제시되고 있다. 정확한 AIT 연구는 혼합물질의 AIT 연구에 중요한 기반이 된다. 따라서 혼합물질의 AIT를 연구하기 위해서는 그 계를 구성하는 순수물질의 AIT 연구가 선행되어야 한다.

본 연구에서는 화학산업에서 널리 사용되고 있는 노말헥산올과 파라자일렌의 혼합물을 선정하였다. 혼합물을 구성하는 노말헥산올의 용도는 산업용 용제 등으로 다양하게 사용되고 있으며, 파라자일렌은 텔레프탈산의 원료로 사용되며 인쇄, 고무, 가죽산업 그리고 합성 섬유와 합성수지 등의 중요한 원료로 사용되고 있다. 따라서 노말헥산올과 파라자일렌 자체로도 사용되지만, 이를 혼합하여 다양한 화학물질을 만드는데 사용되고 있으며, 또한 폐기물로 처리해야하는 경우가 있다. 따라서 노말헥산올과 파라자일렌 혼합물의 안전한 취급을 위해서는 자연발화온도의 연구가 필요하다.

본 연구에서는 ASTM E659(Koehler사)[5] 장치를 사용하여 노말헥산올과 파라자일렌 혼합물에 대해 AIT를 측정하였다. 그리고 이성분계를 구성하는 순수성분인 노말헥산올과 파라자일렌에 대해 자연발화온도와 발화지연시간도 함께 측정하였다. 측정된 순수물질의 AIT는 문헌값들과 비교 고찰하였다. 또한 노말헥산올과 파라자일렌 계에 대해 AIT와 발화지연시간을 측정하였고, 조성 변화에 따른 AIT를 예측할 수 있는 모델을

제시하였다. 제시된 실험자료 및 예측 모델은 이들 물질을 취급하는 공정에서 안전을 확보하는 자료로 제시하고자 한다.

2. 열발화 이론에 의한 자연발화온도와 발화지연시간의 관계

일반적으로 열발화 이론은 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 이론이 Frank-Kamenetskii 이론이다[4,6].

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.

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

여기서 δ 는 주위온도에서의 열방출률, A는 반응물의 차원, 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(액체 연료의 증발)사이의 경쟁 때문에 절연물질 안에 가연성의 증발유체에 대한 특성을 갖는다. 따라서 Frank-Kamenetskii 방법과 비슷하게 발화지연시간과 초기온도 역수를 이용한다.

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

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

따라서 식 (2)에서 발화지연시간과 초기발화온도의 관계에서 선형최소자승법(Least Square Method)을 사

용하여 매개변수 a 와 b 를 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.

3. 자연발화온도 실험

3.1 실험장치 및 방법(ASTM E659)

본 실험에서는 액체 화학물질의 자연발화점 측정 장치로서 ASTM E659(Koehler 사)를 사용하여 자연발화온도를 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[4].

3.2 실험재료

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

4. 발화지연시간 및 혼합물의 최소자연발화온도의 예측 모델

4.1 다중회귀분석

본 연구에서는 순수물질인 경우는 발화온도에 따른 발화지연시간의 관계를 분석하고, 혼합물에서는 조성 변화에 의한 최소자연발화온도의 관계를 설명하기 위해 다중회귀분석(Multiple Regression Analysis)을 사용하였다. 다중회귀분석은 변수와 응답의 관계를 보다 정량적으로 표시하기 위해서 사용된 방법으로 수학과 통계학적인 방식에 의거해서 종속변수와 독립변수의 관계식을 구하는 방법이다. 이 방법론은 그 동안 최적 조건(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 추산하기 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 가연성 물질에 대해 자연발화온도와 발화지연시간 사이에서의 관계는 다음과 같은 선형 식을 사용하여 AIT에 의한 발화지연시간과의 관계를 고찰하였다[4,8].

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

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[4,7].

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

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

4.4 실험값과 예측값의 비교 방법

측정값과 예측값의 차이의 정도를 알기 위해서 A.A.D. (Average Absolute Deviation)와 결정계수를 사용하였다[4,7].

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

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

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

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

5. 결과 및 고찰

5.1 순수물질의 최소자연발화온도 고찰

5.1.1 노말헥산올의 자연발화온도 고찰

본 실험에서는 알코올류의 최소자연발화온도를 근거로 초기온도를 230 °C로 하여 실험한 결과 발화가 일어나지 않아서 다시 30 °C를 상승시켜 260 °C에서 실험한 결과 역시 비발화되었다. 다시 30 °C 상승시켜 실험한 결과 290 °C에서 65.43sec 에서 발화되어 2 ~ 3 °C 낮추어 실험하여 275 °C, 273.15sec에서 최소자연발화온도(AIT)를 찾았다. 최소자연발화온도 275 °C 기점으로 5 °C 혹은 10 °C 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정 한 결과, 285 °C에서는 170.56sec, 295 °C에서는 45.93sec, 295 °C에서는 45.93sec, 305 °C에서는 29.20sec, 330 °C에서는 6.23sec, 340 °C에서는 4.58sec, 360 °C에서는 2.41sec 그리고 370 °C에서는 2.07sec에 발화하였다.

제시한 실험에서 얻은 발화온도와 발화지연시간을

식 (5)을 이용하여 회귀분석한 결과 발화시간 예측식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -28.06 + 18256.81 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (12)$$

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

$$\log \tau = -12.19 + 7928.85 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (13)$$

Semenov가 제시한 식 (6)을 식 (13)에 대입한 결과 활성화에너지(E)는 약 150.88 kJ/mol로 계산되었다.

식 (12)에 의한 실험값과 예측값의 평균오차는 19.54sec, 결정계수(r^2)는 0.84로써 모사성은 있다고 본다. 다른 물질에 비해 결정계수값이 조금 작게 나타난 결과는 자연발화온도에 대한 발화지연시간이 길게 측정된 것으로 판단된다. 노말헥산올을 자연발화온도와 발화지연시간의 측정값과 식 (12)에 의한 예측값을 비교하여 Figure 1에 나타내었다.

노말헥산올의 최소자연발화온도 측정값은 275 °C로서, Sigma[10]에서는 293 °C, SFPE[11]에서는 300 °C로서 기존 문헌값들보다는 약 20 °C 정도 낮게 측정되었다. 따라서 본 실험에서 얻은 자료를 공정 안전에 활용하는 것이 타당하다고 본다.

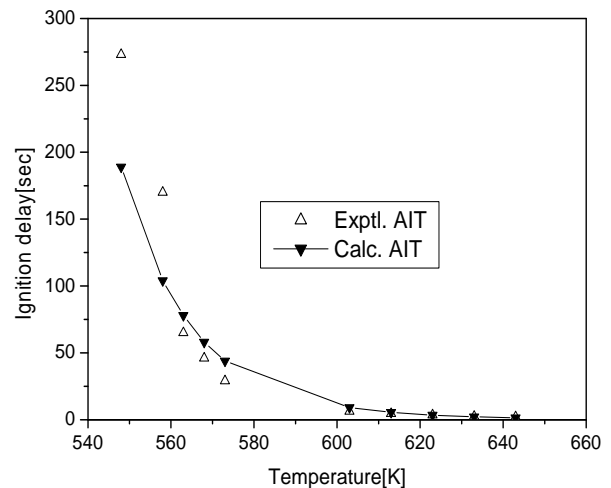


Figure 1. A comparison between the experimental and calculated delay times for n-hexanol.

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, 초기온도 보다 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 °C에서는 14.03sec, 600 °C에서는 11.39sec, 605 °C에서는 9.31 sec, 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 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 (14)과 같다.

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

Semenov가 제시한 식 (6)을 식 (15)에 대입한 결과

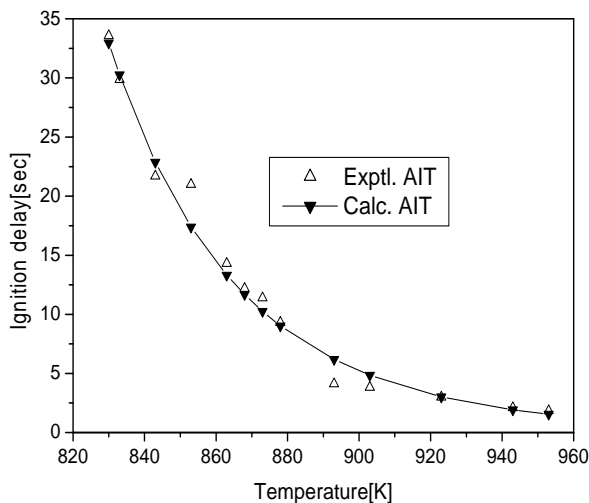


Figure 2. A comparison between the experimental and calculated delay times for p-xylene.

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, Sigma[10], NFPA[12], Hilado[8]의 문헌값보다는 30 °C 높게 측정되었으나, Jackson[13]의 문헌값 564.4 °C보다는 7 °C 정도 낮게 측정되었다. 따라서 기존 문헌값들과 큰 차이를 보이고 있지 않으므로 본 실험에서 얻은 자료를 공정에 사용하여도 된다고 본다.

5.2 노말헥산올과 파라자일렌 계의 자연발화온도 고찰

5.2.1 노말헥산올(0.9)+파라자일렌(0.1) 계의 자연발화온도

본 실험에서는 얻은 노말헥산올의 최소자연발화온도(AIT) 275 °C를 근거로 250 °C에서 실험한 결과 비발화가 되어, 30 °C 상승시킨 280 °C에서도 비발화 되었다. 다시 30 °C 상승시켜 310 °C에서 실험한 결과 10.66sec에서 발화가 되었다. 10 °C 내린 300 °C에서는 20.03sec에서 발화되어 2 ~ 3 °C 씩 내려 실험한 결과 293 °C, 29.53sec에서 AIT를 찾을 수 있었다. AIT를 기준으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정한 결과, 295 °C에서는 22.87sec, 320 °C에서는 5.67sec, 330 °C에서는 4.72sec, 340 °C에서는 3.19sec, 350 °C에서는 2.89sec 그리고 360 °C에서는 1.96sec에 발화하였다.

5.2.2 노말헥산올(0.7)+파라자일렌(0.3) 계의 자연발화온도

노말헥산올(0.9)+파라자일렌(0.1) 계의 AIT 293 °C를 근거로, 290 °C에서 실험한 결과 발화가 되지 않아, 30 °C 상승시켜 320 °C에서 실험한 결과 10.91sec에서 발화가 되었다. 5 °C 내린 315 °C에서는 15.23sec에서 발화되어 2 ~ 3 °C 씩 내려 실험한 결과 310 °C, 14.06sec에서 AIT를 찾을 수 있었다. AIT를 기준으로 5 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정한 결과, 330 °C에서는 5.83sec, 340 °C에서는 4.69sec, 350 °C에서는 4.45sec, 360 °C에서는 2.73sec, 380 °C에서는 2.64sec, 390 °C에서는 2.12sec 그리고 410 °C에서는 1.37sec에 발화하였다.

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

노말헥산올(0.7)+파라자일렌(0.3) 계의 AIT 310 °C 를 근거로, 300 °C에서 실험한 결과 발화가 되지 않아, 30 °C 상승시켜 330 °C에서 실험한 결과 8.25sec에서 발화가 되었다. 10 °C내린 320 °C에서 실험한 결과 비발화되어, 2 ~3 °C 씩 상승시켜 실험한 결과 324 °C, 11.69sec에서 AIT를 찾을 수 있었다. AIT를 기준으로 5 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정된 결과, 340 °C에서는 6.10sec, 350 °C에서는 5.12 sec, 360 °C에서는 4.53sec, 370 °C에서는 3.94 sec, 380 °C에서는 3.01sec, 400 °C에서는 2.71sec, 410 °C에서는 2.31sec 그리고 420 °C에서는 1.76sec에 발화하였다.

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

노말헥산올(0.5)+파라자일렌(0.5) 계의 AIT 324 °C 를 근거로, 310 °C에서 실험한 결과 발화가 되지 않아, 30 °C 상승시켜 340 °C에서도 비발화 되었고, 계속 30 °C 상승시켜 실험한 결과 370 °C, 400 °C, 430 °C에서도 비발화되어 다시 30 °C 상승시킨 460 °C에서 실험한 결과 11.10sec에서 발화가 되었다. 다시 10 °C내린 450 °C에서 실험한 결과 12.59sec에서 발화되어 2 ~3 °C 씩 내려 실험한 결과 448 °C, 13.81sec에서 AIT를 찾을 수 있었다. AIT를 기준으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정된 결과, 470 °C에서는 9.31sec, 480 °C에서는 7.26sec, 490 °C에서는 6.15sec, 500 °C에서는 5.42sec, 510 °C에서는 4.37sec, 520 °C에서는 3.83sec, 530 °C에서는 3.19sec, 540 °C에서는 2.28sec 그리고 550 °C에서는 1.71sec에 발화하였다.

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

노말헥산올(0.3)+파라자일렌(0.7) 계의 AIT 448 °C 를 근거로, 450 °C에서 실험한 결과 비발화되어, 30 °C 상승시켜 480 °C에서도 비발화 되었다. 계속 30 °C 상승시켜 실험한 결과 510 °C, 540 °C에서도 비발화되어 다시 30 °C 상승시킨 570 °C에서 실험한 결과 9.12sec에서 발화가 되었다. 다시 2 ~3 °C 씩 내려 실험한 결과 544 °C, 21.81sec에서 AIT를 찾을 수 있었다. AIT를 기준으로 5 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화온도를 측정된 결과, 550 °C에서는 16.698sec, 560 °C에서는 13.45sec, 580 °C에서는 7.56sec, 590 °C에서는 5.40sec, 600 °C

에서는 4.43sec, 610 °C에서는 3.94sec, 620 °C에서는 3.09sec, 630 °C에서는 2.50 sec, 640 °C에서는 2.32sec 그리고 650 °C에서는 1.46sec에 발화하였다.

5.2.6 노말헥산올+파라자일렌 계의 최소자연발화 온도 예측

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

$$T_{AIT,MAX} = 286.90 - 166.11X_1 + 764.72X_1^2 - 315.75X_1^3 \tag{16}$$

$$T_{AIT,MAX} = 272.618 + 470.63X_1 - 2515X_1^2 + 4970.5X_1^3 - 2643.5X_1^4 \tag{17}$$

노말헥산올+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 결정계수(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 있는 것이 사

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

Mole fractions		AITs(°C)		
X1	X2	Exp.	Eqn.(16)	Eqn.(17)
0	1	275	286	273
0.1	0.9	293	278	299
0.3	0.7	310	297	300
0.5	0.5	324	356	335
0.7	0.3	448	437	440
0.9	0.1	544	526	548
1	0	557	569	555
A.A.D.			16.01	6.24

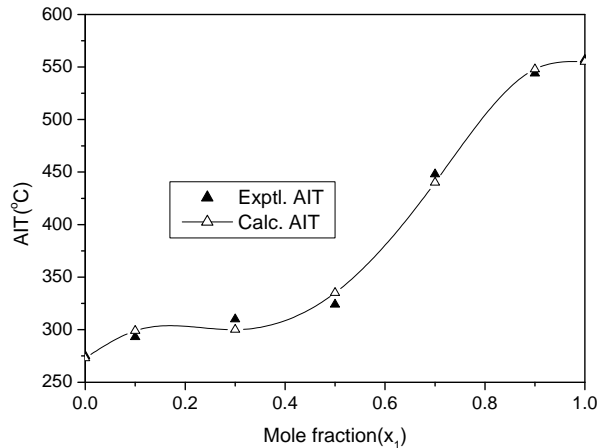


Figure 3. Comparison of AIT prediction curves with experimental data for n-hexanol(X_1)+p-xylene (X_2) system.

실이다. 따라서 본 연구에서 제시한 자료는 노말헥산올+파라자일렌 계를 취급하는 공정의 안전을 위해서는 중요한 자료로 활용될 수 있다.

6. 결론

본 연구는 자연발화온도 측정 장치(ASTM E659)를 사용하여 노말헥산올과 파라자일렌 혼합물의 최소자연발화온도를 측정하였다. 노말헥산올과 파라자일렌을 구성하는 각 각의 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 측정한 결과, 노말헥산올은 275 °C, 파라자일렌은 557 °C로 측정되었고, 각 각의 활성화에너지는 150.88 kJ/mol과 162.63 kJ/mol로 계산되었다.
- 2) 노말헥산올과 파라자일렌 혼합물의 최소자연발화온도를 측정한 결과, 노말헥산올(0.1)과 파라자일렌(0.9)계 544 °C, 노말헥산올(0.3)과 파라자일렌(0.7)계에서는 448 °C, 노말헥산올(0.5)과 파라자일렌(0.5)계에서는 324 °C, 노말헥산올(0.7)과 파라자일렌(0.3)계에서는 310 °C 그리고 노말헥산올(0.9)과 파라자일렌(0.1)계에서는 293 °C로 측정되었다.

- 3) 본 연구에서 얻은 측정값을 분석한 결과 조성 변화에 따른 최소자연발화온도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서 노말헥산올과 파라자일렌 계의 다른 조성에서도 최소자연발화온도를 예측할 수 있는 식을 다음과 같이 제시하였다.

$$T_{AIT, MIX} = 272.618 + 470.63X_1 - 2515X_1^2 + 4970.5X_1^3 - 2643.5X_1^4$$

감사의 글

이 논문은 2015학년도 세명대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행된 연구임.

References

1. Babrauskas, V. : "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE, 2003.
2. Ha, D.M. : "The Measurement and Prediction of Combustible Properties of Dimethylacetamide (DMAC)" Korean Chem. Eng. Res., Vol. 53, No. 5, pp. 553-556, (2015)
3. Cullis, C.F. and Foster, C.D. : "Studies of the Spontaneous Ignition in the Air of Binary Hydrocarbon Mixtures", Combustion and Flame, Vol. 23, pp. 347-356, (1974)
4. Ha, D.M. "Prediction of Autoignition Temperature of n-Propanol and n-Octane Mixture", Journal of the Korean Institute of Gas, Vol. 17, No. 2, pp. 21-27, (2013)
5. Ha, D.M. : "A Study on the Reliability of the Combustible Properties for Acrylic acid", J. Energy Engineering, Vol. 24, No. 3, pp. 20-26, (2015)
6. Goldfrab, J. and Zinoviev, A. : "A Study of Delay Spontaneous Insulation Fires", Physics Letter, A 311, pp. 491-500, (2003)
7. Box, G.E.P. and N.R. Draper : "Empirical Model-Building and Response Surface", John Wiley and Sons, Inc., (1987)
8. Hilado, C.J. and Clark, S.W. : "Autoignition Temperature of Organic Chemicals", Chemical Engineering, Vol. 4, pp.75-80, (1972)

9. Semenov, N.N. : "Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Vol. 2", Princeton University Press, Princeton, N.J, (1959)
10. Lenga, R.E. and Votoupal, K.L. : "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I ~ ", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., (1993)
11. Kanury, A.M. : "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering : Ignition of Liquid Fuels", 2nd ed., SFPE, (1995)
12. NFPA : "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, (1991)
13. Jackson, J.L. : "Spontaneous Ignition Temperature - Commercial Fluids and Pure Hydrocarbons-", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, No. 12, pp.2869-2870, (1951)