

工學碩士 學位論文

2-프로판올과 O-xylene 혼합물질의  
인화점과 자연발화 측정에 관한 연구



2012年 2月

釜慶大學校大學院

安全工學科

金泰煥

工學碩士 學位論文

# 2-프로판올과 O-xylene 혼합물질의 인화점과 자연발화 측정에 관한 연구

指導教授 崔 載 旭

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



釜慶大學校大學院

安全工學科

金 泰 煥

# 金泰煥의 工學碩士 學位論文을 認准함

2011年 12月



主 審 工學博士 睦 演 洙 (印)

委 員 工學博士 朴 外 哲 (印)

委 員 工學博士 崔 載 旭 (印)

# 목 차

1. 서 론 .....	1
2. 이론적 배경 .....	3
2-1. 단일성분의 인화점 .....	3
2-2. 혼합용액의 인화점 .....	6
2-3. 자연발화의 열발화 이론 .....	8
3. 실험장치 및 방법 .....	14
3-1. 실험장치 .....	14
3-1-1. 인화점 실험장치 .....	14
3-1-2. 자연발화 실험장치 .....	17
3-2. 실험방법 .....	20
3-2-1. 인화점측정 .....	20
3-2-2. 자연발화측정 .....	21
4. 결과 및 고찰 .....	22
4-1. 인화점 .....	22
4-2. 2-Propanol의 발화온도 및 활성화에너지 .....	24
4-3. 2-Pro(0.7) + O-xy(0.3)의 발화온도 및 활성화에너지 .....	31
4-4. 2-Pro(0.5) + O-xy(0.5)의 발화온도 및 활성화에너지 .....	34

4-5. 2-Pro(0.3) + O-xy(0.7)의 발화온도 및 활성화에너지 .....	37
4-6. O-xylene의 발화온도 및 활성화에너지 .....	40
5. 결 론 .....	43
참 고 문 헌 .....	45
Abstract .....	48



# 1. 서 론

산업이 발달함에 따라 유기용제를 사용하는 횟수가 증가하고, 유기용제의 종류가 다양화됨에 따라 혼합용제의 사용도 증가하고 있다. 이들 유기용제는 대부분 인화성 액체이므로 항상 화재·폭발 사고의 잠재 위험성이 내포하고 있으며, 실제로 페인트 제조나 접착제의 제조 산업 및 이들 제품을 사용하는 산업현장에서 화재·폭발 사고는 빈번히 발생하고 있으므로, 사고예방을 위해서는 유기용제 증기에 대한 위험성의 파악이 대단히 중요하다.

화재 및 폭발 위험성을 나타내는 지표로는 인화점이 사용되고 있으며, 인화점은 가연성 액체의 액면 가까이에서 인화하는데 필요한 농도의 증기를 발산하는 최저온도로서 정의한다. 인화점에는 하부인화점과 상부인화점이 존재하며, 일반적으로 인화점이라고 부르는 것은 하부인화점에 해당하고, 상부인화점은 증기의 포화농도가 폭발상한계에 상당하는 액체의 온도로서 정의한다<sup>1)</sup>.

그리고 화재 및 폭발의 위험성을 평가하기 위한 특성으로는 자연발화가 있으며, 자연발화(自然發火)란 외부에서 착화원을 주지 않아도 물질이 공기 중, 상온에서 자연적으로 발화하여, 그 열이 오랜 시간동안 내부에 축적되어 점차 발화점에 도달하여 연소를 일으키게 되는 현상이다.

공기 중에서 가연성물질을 가열하는 경우, 화염, 전기스파크 등의 에너지원이 없어도 연소가 일어나 화염이 발생하는 현상을 발화라고 하고, 이 때의 최저 온도를 최저발화온도라고 한다.<sup>2)</sup>

단일물질의 유기용제의 경우 물질안전보건자료(MSDS)등의 자료가 확보되어 있으므로 화재·폭발사고의 원인 규명을 쉽게 할 수 있다. 그러나 혼합유기용제의 경우 자료가 없는 실정이라 산업재해시 원인규명의 어려움을 겪고 있다.

따라서 본 연구에서는 유기용제로 많이 사용되고 있는 2-Propanol과 O-xylene의 혼합비에 따른 인화점과 자연발화 특성을 파악하여 화재 및 폭발예방의 자료를 제공하고자 한다.



## 2. 이론적 배경

### 2.1. 단일성분의 인화점

인화점은 가연성 액체의 액면 가까이에서 인화하는데 필요로 하는 충분한 농도의 증기를 발산하는 최저온도인 하부인화점으로서, 혼합가스의 폭발하한과 밀접한 관계를 가지고 있다. 따라서 인화성 액체의 증기압 곡선과 폭발하한값 및 폭발상한값은 실험을 통하여 구하고 이들 값으로부터 하부인화점과 상부인화점을 찾을 수 있으며, 반대로 인화성 액체의 하부인화점과 상부인화점을 측정하여 폭발하한과 폭발상한을 구할 수 있다.

가연성 액체의 기액(氣液)평형상태에 있어서 단일성분계의 상전이 관계를 증기압(P)과 절대온도(T)로 나타내는 Clausius-Clapeyron식은 식 (1)과 같이 정의되어 진다.<sup>3)</sup>

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\lambda_T}{RT^2} \quad (1)$$

여기서  $\lambda_T$ 는 T에 있어서 액체의 분자증발열이며, 기화된 증기상을 이상기체라 가정하고,  $V_\ell \ll V_g$  이라면, 식 (1)을 적분하면 식 (2)와 같이 된다.

$$\ln P = A - \frac{\lambda_T}{RT} = A - \frac{B}{T} \quad (2)$$

(2)식에서 A와 B는 각각 상수이며, 이 식으로부터 증기압 P의 대수와 절대

온도 T의 역수와는 서로 직선적 관계가 있다는 것을 알 수 있다. 증기의 비이상성과 온도범위에 따른 편차를 최소화하기 위해 임계특성이 고려된 식 (4)는 Riedel식을 사용하여  $(\ln P_r^*)^{(0)}$ 와  $(\ln P_r^*)^{(1)}$ 을 구하고 이를 식 (6)의 Pitzer식에 대입하면  $\ln P_r^*$ 을 산출할 수 있다.<sup>4)</sup>

$$P_r^* = P^*/P_c, \quad T_r = T/T_c \quad (3)$$

$$\ln P_r^* = A - \frac{B}{T_r} + C (\ln P_r^*) T_r + D T_r^6 \quad (4)$$

$$Z = \frac{PV}{RT} = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (5)$$

$$\ln P_r^* = (\ln P_r^*)^{(0)} + \omega (\ln P_r^*)^{(1)} ; \quad T_r = Const \quad (6)$$

여기서 식 (4)는 식 (2)의 편차 보정된 실험식이며, 식 (3)의  $P_r^*$ 와  $T_r$ 는 각각 환산증기압과 환산온도를 나타내고, 식 (4)의 각 상수값을 Table 1에 나타내었다.<sup>5)</sup>

Table 1. Values of various constant for Riedel equation

상 수	A	B	C	D
$(\ln P_r^*)^{(0)}$	5.92714	6.09648	-1.28862	0.169347
$(\ln P_r^*)^{(1)}$	15.2518	15.6875	-13.4721	0.43577

인화성 액체의 폭발 하한계를  $L_1(\%)$ , 상한계를  $L_2(\%)$ 라 하고 이에 상당하는

가연성 혼합증기중의 증기의 분압을 각각  $P_1^*$ (mmHg),  $P_2^*$ (mmHg)라고 하면 다음과 같은 식 (7)과 식 (8)의 관계식이 성립한다.

$$P_1^* = 7.6L_1 \quad (7)$$

$$P_2^* = 7.6L_2 \quad (8)$$

$P_1^*$ 의 증기압에 해당하는 온도  $t_1(^{\circ}\text{C})$ 은 하부인화점,  $P_2^*$ 의 증기압에 해당하는  $t_2(^{\circ}\text{C})$ 는 상부인화점이 된다. 이상의 관계로부터 하부인화점과 상부인화점을 측정하고, 이미 알고 있는 증기압-온도관계의 자료들로부터 증기압-온도선도를 작도하면 인화점에 해당하는 증기압을 이 선도에서 직접 읽을 수 있으며, 식 (7), (8)로부터 폭발하한과 폭발상한을 구할 수 있다.

## 2.2. 혼합용액의 인화점

2성분계 혼합용액과 3성분계 혼합용액 및 다성분계의 혼합용액에 대하여 용액과 증기상이 평형에 있을 때는 1성분계의 Clausius-Clapeyron식이 정압 및 정조성하에서 성립한다.<sup>6)</sup>

먼저 2성분계 혼합용액을 이상용액(ideal solution)으로 가정하면, Raoult의 법칙이 성립하므로 전압(全壓)은 식 (9), (10)으로부터 구할 수 있다.<sup>7)</sup>

$$P_A = X_A P_A^0, P_B = X_B P_B^0 \quad (9)$$

$$P_t = P_A + P_B = X_A P_A^0 + X_B P_B^0 \quad (10)$$

식 (10)의 전압  $P_t$ 를 식 (2)에 대입하면 전압  $P$ 의 대수와 절대온도  $T$ 의 역수와의 관계는 2성분계 혼합용액에서도 직선관계가 성립함을 알 수 있다. 또한 3성분계 혼합용액 및 다성분계에 대해서도 용액과 증기상이 평형에 있을 때, 이상용액이면 Raoult 법칙이 성립하므로, 3성분계는 식 (11), (12)와 같이 나타내고, 다성분계는 식 (13), (14)와 같이 나타낼 수 있다

$$P_A = X_A P_A^0, P_B = X_B P_B^0, P_C = X_C P_C^0 \quad (11)$$

$$P_t = P_A + P_B + P_C = X_A P_A^0 + X_B P_B^0 + X_C P_C^0 \quad (12)$$

$$P_A = X_A P_A^0, P_B = X_B P_B^0, P_C = \dots, P_D = \dots \quad (13)$$

$$P_t = P_A + P_B + P_C + P_D \dots = X_A P_A^0 + X_B P_B^0 + \dots \quad (14)$$

여기서, 식 (12), (14)를 식 (2)에 대입하면 전압 P의 대수와 절대온도 T의 역수관계는 역시 직선관계 임을 알 수 있다.

이와 같은 이론을 바탕으로 혼합용액의 증기압-온도선도를 작성하고, 이상용액인 혼합용액에 대하여 하부인화점과 상부인화점을 측정하여, 하부인화점 과 상부인화점에 해당하는 증기압을 구하고 식 (7), (8)로부터 하부인화점과 상부인화점에 해당하는 폭발하한값과 폭발상한값을 구할 수 있다.



## 2.3. 자연발화의 열발화이론<sup>8~11)</sup>

### 2.3.1. Semenov 이론

자연발화는 축열과정에 있는 것으로 내부에서의 방열과 발열의 속도균형에 문제가 있는 것이다. 방열이 큰 조건하에서는 이에 대응하는 발열을 얻기 위하여 가열온도가 높지 않으면 안 되고, 역으로 방열이 작게 되면 낮은 온도에서도 발화가 일어난다.

즉, 발화라고 하는 현상은 기본적으로 미연소 상태에서 연소라고 하는 일종의 정상상태로 불연속적으로 전이하는 과도현상이다. 따라서 발화는 항상 비정상적인 문제이며, 이와 같이 전이가 일어나기 위해서는 물질과 에너지에 관한 특정 조건이 만족되어야 한다. 보통 이들을 발화의 한계조건이라고 부르며, 물질조건으로서는 연소한계(폭발한계), 에너지조건으로서는 발화온도와 발화에너지가 편리한 지표로서 사용되고 있다.

일반적으로 열 발화이론은 두 가지로 대별할 수 있으며, 액체의 자연발화는 Semenov 이론을 적용하고, 고체의 자연발화는 Frank-Kamenetskii의 열발화이론을 적용하는 것이 바람직하다. 자연발화는 화학반응에 의한 발열속도와 계외로의 방열속도에 의해서 발생하게 되므로 Fig.1과 같이 나타낼 수 있다.

즉 가열온도가  $T_a^I$ 과 같이 낮을 때는 직선과 곡선은 A점에서 교차되어 점차적으로 일정한 값으로 수렴한다. 이에 대하여 가열온도가  $T_a^{III}$ 와 같이 높으면 발열속도는 온도에 관계없이 방열속도를 상회하여 반드시 발화가 일어난다. 따라서 발화가 일어나는 한계는 곡선과 직선이 접하는 가열온도  $T_a^{II}$ 의 경

우이며, C점이 정상상태가 얻어지는 최대치이다.

열발화이론은 발열반응에 의하여 생성된 열과 반응영역에서 전도, 대류 및 복사에 의해 방산되는 열과의 평형의 문제를 취급하는 이론으로, 발화현상은 계내에서의 발열속도와 계외로의 방열속도와의 평형의 문제로 생각하여 발화가 일어나는 한계조건을 수학적으로 도입한 것이 Semenov 이론이다. 발화가 일어나기까지의 유도기간 내에서는 연료의 소비는 그렇게 많지 않다고 생각하여 이것을 무시하고, 발열량이 큰 계내는 0차 반응을 가정하고 있으므로 반응물이 모두 소비될 때까지 계의 온도는 T로 유지되며, 반응속도의 온도의존성은 Arrhenius형을 따르고 계외로의 방열속도는 온도 T와 주위온도  $T_a$ 와의 차이에 비례하는 뉴턴형의 냉각법칙을 따르는 것으로 가정하면 식(1)과 같이 에너지 방정식이 성립한다.

$$C_p \rho V (dT/dt) = QVC_0^c k_0 \exp(-E/RT) - aS(T - T_a) \quad (15)$$

여기서 계의 온도가 균일하다는 가정은 현상학적으로는 반응유체가 충분히 교반되어 있고, 용기 벽으로의 방열이 대류에 의해 일어나는 경우에 해당한다.

Fig. 1에서 발화가 일어나는 한계는 곡선과 직선이 만나는 경우가 되며, 이때 내부온도는  $(\Delta T)_c = T_c - T_a$ 만큼 상승하여 멈춘다. 결국 정상상태가 얻어지는 최대치로서 식 (15)의 정상방정식에 접선의 조건을 사용하면 식(16), (17)과 같이 된다.

$$[QVC_0^n k_0 \exp(-E/RT)]_c = [\alpha S(T - T_a)]_c \quad (16)$$

$$[d\{QVC_0^n k_0 \exp(-E/RT)\}/dT]_c = [d\{\alpha S(T - T_a)\}/dT]_c \quad (17)$$

접선조건의 결과는 식 (18)가 얻어지고, 그 근은 식 (19)와 같다.

$$T_c^2 - (E/R)T_c + (E/R)T_a = 0 \quad (18)$$

$$T_c = (E/2R) \{1 \pm (1 - 4RT_a/E)^{1/2}\} \simeq T_a + R T_a^2/E \quad (19)$$

그러므로 발화가 일어나지 않는 최대의 온도상승  $(\Delta T)_c$ 는 식 (20)으로 나타낼 수 있다.

$$(\Delta T)_c \equiv T_c - T_a \simeq (R T_a^2/E) \quad (20)$$

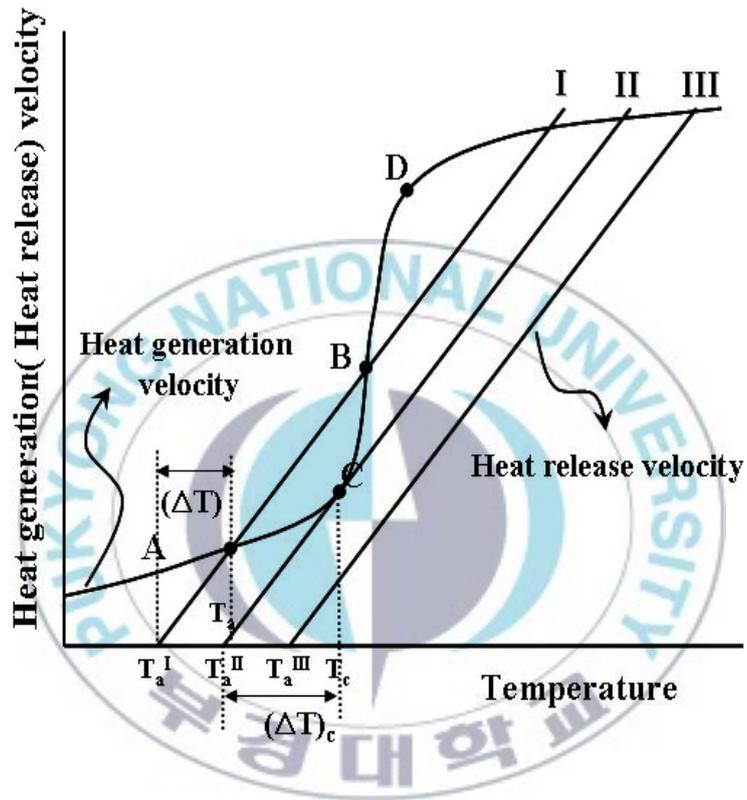


Fig. 1 Relation between heat generation and heat release in autoignition.

### 2.3.2 Frank-Kamenetskii 이론

가연성 고체물질의 자연발화는 산소가 필요하므로 확산을 고려할 필요가 있으나, Takeda and Akita 등<sup>12)</sup>의 연구에 의하면 확산의 영향은 발화한계온도 부근까지는 그다지 크지 않으므로, 산소의 확산과 그에 따른 기체-고체간의 열전달을 고려하지 않고, 계내의 온도분포를 고려한 Frank-Kamenetskii<sup>13)</sup>의 열발화이론을 적용할 수 있다.

따라서 Fourier의 열전도식에 Arrhenius형의 반응식을 조합시켜 축대칭 1차원의 형상을 고려하여 열전도도가 온도와 장소에 의존하지 않는다고 하고, 0차 반응으로 보면 에너지방정식은 식 (21)이 된다.

$$C_p \rho \left( \frac{\partial T}{\partial t} \right) = K \left( \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{J}{X} \frac{\partial T}{\partial X} \right) + QA_0 \exp^{-E/RT} \quad (21)$$

단, J는 형상을 나타내는 파라미터로서 J=0은 무한평판, J=1은 무한원주, J=2는 구의 경우이다.

식 (21)을 해석하기 위해 무차원변환을 위하여 무차원온도  $\Theta$ , 무차원좌표  $\xi$ , 무차원시간  $\tau$ 를 도입한다.

$$\Theta \equiv \frac{E}{RT_a} (T - T_a) \quad (22)$$

$$\xi \equiv \frac{X}{a} \quad (0 \leq \xi \leq 1) \quad (23)$$

$$\tau \equiv \frac{Kt}{C_p \rho a^2} \quad (24)$$

식 (22) ~ (24)을 사용하여 식 (21)을 풀면 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial \Theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \tau^2} + \frac{I}{\tau} \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} + \delta \exp(\Theta) \quad (25)$$

여기서  $\delta$ 는 식 (21)을 푸는 과정에서 발열속도 항에 도입되어야 하는 무차원 반응속도로서 Frank-Kamenetskii 파라미터라고도 하며 식 (26)과 같다.

$$\delta = \frac{E Q_a^2 C_0^n A_0 \exp^{-E/RT_a}}{KRT_a^2} \quad (26)$$

## 3. 실험장치 및 방법

### 3.1. 실험장치

#### 3.1.1. 인화점

인화점을 측정하는 방법은 KSM2010에 규정되어 있으며<sup>14)</sup>, 일반적으로 80℃를 기준으로 하여, 그 이상은 개방식을 사용하고, 그 미만의 온도에서는 밀폐식을 사용하는 것이 물성치의 정확성이 높다.

본 연구에서는 Tag밀폐식 시험기로서 시험용기는 바닥이 평평한 원통형으로 시료용기를 가열 또는 냉각하기 위하여 중탕조가 설치되었으며, 시험물질의 증기발산을 방지하기 위하여 덮개로 밀폐시켜 개폐기를 조작함에 따라 구멍이 열리게 되고, 이와 동시에 시험불꽃이 그 중심에서 내부의 시료에 접촉됨에 따라 인화를 확인할 수 있다. 시료량의 혼합비율은 2-Propanol 100vol%를 시작하여 O-xylene 10vol%씩을 혼합하면서 O-xylene 100vol%시료까지 총 11개의 시료로 실험을 하였다. Fig. 2는 실험장치의 개략도를 나타내었으며, Photo. 1에는 인화점 측정장치를 나타내었다.

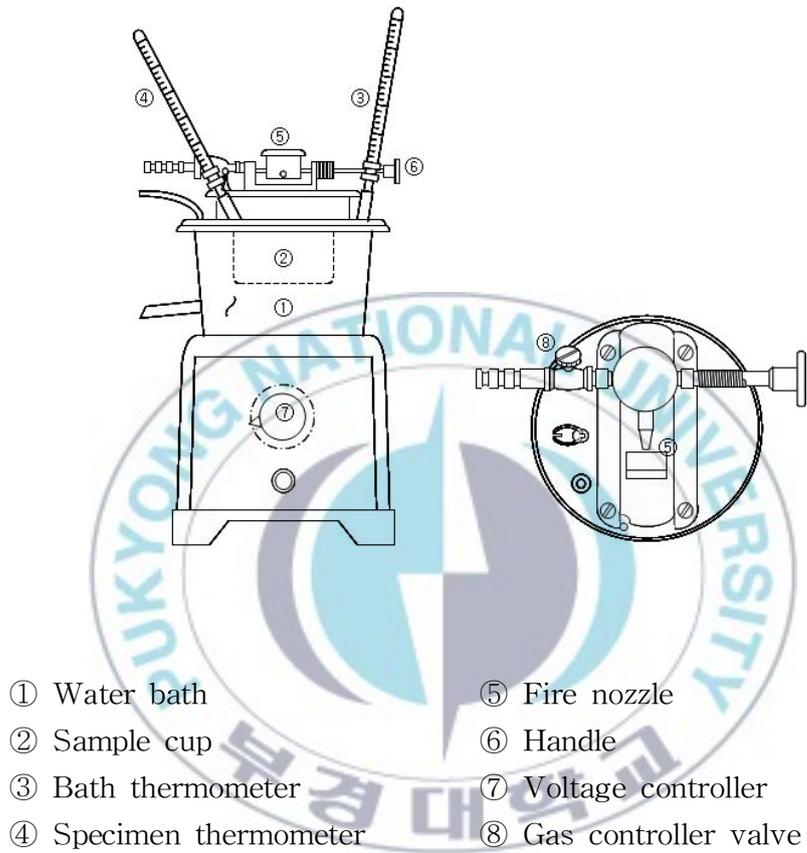


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus  
for flash point measurement.



Photo. 1 Experimental apparatus for flash point measurement.

### 3.1.2. 자연발화

본 연구에서 사용한 실험장치는 자연발화온도 측정장치로 가장 많이 사용되고 있는 ASTM식<sup>15)</sup> 장치로서 액체석유제품의 발화온도를 측정하는 방법으로 규격화되어 있는 방법이다. 이것은 일정온도로 가열한 용기 내에 시료를 떨어뜨려 발화온도를 측정<sup>16~17)</sup>하며, 그 개략도를 Fig. 3에 나타내었으며, Photo. 2에는 자연발화 측정장치를 사진으로 나타내었다.

액체의 자연발화를 측정하기 위하여 전기로 내에 250ml의 파이렉스제 삼각 플라스크를 넣고 고정시켜 측정용기로 사용하였으며, 0.3mm의 Chromel-Alumel 열전대를 플라스크의 상부, 하부 및 측부에 밀착시켜 사용하였다. 이 외에 발화의 유무를 관찰하기 위해 반사경을 용기 상부에 설치하였으며, 측정용기 내의 증기를 치환하기 위하여 공기압축기를 사용하였다. 시료량의 채취는 미국 Hamilton제로서 250 $\mu$ l와 500 $\mu$ l용 마이크로실린저를 사용하였으며, 발화지연시간의 측정은 정도 1/100초인 Kappa제 정밀 초시계를 사용하였다.

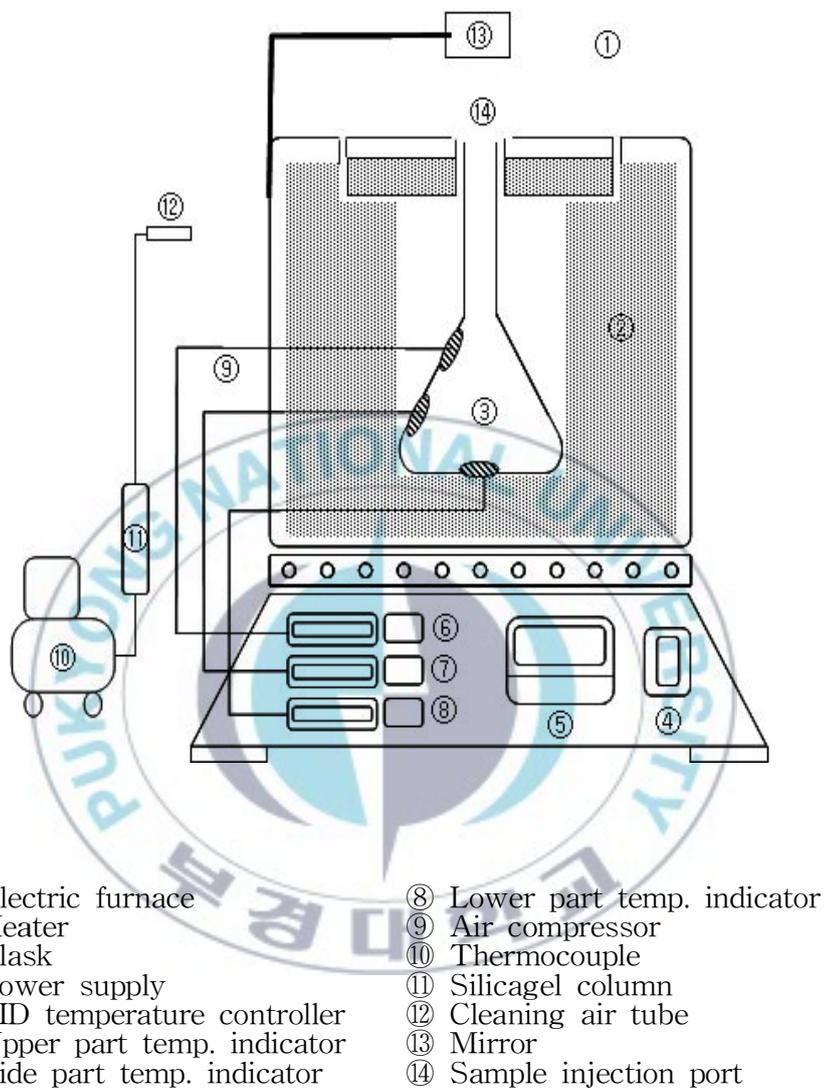


Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus for spontaneous ignition measurement.



Photo. 2 Experimental apparatus for spontaneous ignition measurement.

## 3.2. 실험방법

### 3.2.1. 인화점측정

인화점은 ASTM D-56의 밀폐식 인화점 시험장치와 시료 등을 준비하고, 메스실린더를 사용해서 시료를  $50\pm 0.5\text{ml}$ 를 취하여, 시료컵의 최종액면이상을 찢지 않도록 주의해서 전량을 시료컵에 넣고, 시료표면의 기포가 없다면 상부의 뚜껑을 덮는다.

시료내의 온도를 상승시키기 위하여 외통의 승온속도는 약  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 조작하여 전원을 넣는다.

시험불꽃을 점화하고 불꽃의 크기를 표준구에 맞추고, 개폐기를 작동시켜서 시험불꽃을 시료컵에 접근시킨 후 인화의 유무를 판별하고 원래의 상태로 되돌린다. 이 조작은 약 1초간에 원활하게 하고, 이때 시험불꽃을 급격히 내리거나 올려서는 안된다.

따라서 시료컵 내부에 명확하게 인화가 확인되면 그 온도를 인화점으로 기록하고 즉시 가열을 중단한다. 또한 동일한 방법으로 실험을 3회 반복 실시하여 최저온도를 인화점으로 한다.

### 3.2.2. 자연발화측정

파이렉스제 시험용기의 상부, 하부 및 측부에 열전대를 밀착시키고, 온도제어장치로 측정 온도를 미리 설정하고 AC 220V의 전원을 공급한다. 발화측정장치 내의 온도가 측정온도에 도달하게 되면 마이크로실린저로 시료를 채취하여 플라스크의 상부에서 수직으로 일시에 주입함과 동시에 스톱워치를 눌러 발화할 때까지의 발화지연시간을 측정한다.

발화의 유무는 플라스크 내에서 발화하는 화염을 반사경에 의해 육안으로 관찰하여 판정한다.

만약 5분이 경과하여도 발화하지 않는 경우에는 발화하지 않는 것으로 간주하고, 플라스크 내에 압축공기를 보내어 잔류성분을 제거한 후 1회의 측정을 마친다.

그 후 다음측정 준비로서 발화의 유무에 관계없이 플라스크 내의 오염가스를 신선한 공기로 치환하기 위하여 공기 압축기로서 충분히 치환시킨다.

동일한 시료량으로써 온도를 낮추면서 발화하지 않는다고 판단되는 온도까지 이 조작을 10회 반복하여 한계온도를 구하고 또한 시료량을 변화시켜서 동일한 실험조작으로 최저발화한계온도를 구한다. 또한 최저발화한계온도를 구한 시료량으로부터 온도를 상승시켜 발화될 때까지의 지연되는 측정시간이 1초가 되는 온도를 측정함으로써 그 물질의 순간발화온도를 구하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 인화점

Fig. 4는 2-Propanol과 O-xylene 및 두 물질의 혼합물을 농도 변화에 대한 인화점을 나타낸 것으로서 O-xylene 100vol%일 경우 32°C를 구하였으며, 2-Propanol 100vol%의 인화점은 12°C를 구하였다. 이 측정값은 물질안전보건자료(MSDS)에 나와 있는 문헌치와 비교하여 O-xylene의 경우는 동일한 인화점을 구하였고, 2-Propanol은 11.7°C로써 0.3°C의 오차를 보였다. 그리고 2-Propanol을 10%씩 증가시켜 인화를 측정하였으며, O-xylene 90vol%와 2-Propanol 10vol%을 혼합하였을 경우 급격하게 낮아져 19°C를 나타냈었다. 이것은 2-Propanol의 증기압이 O-xylene의 증기압보다 높아서 이 같은 현상을 보여주는 것으로 사료된다. 또한 2-Propanol을 증가 시 차츰 낮아지는 경향을 나타내었으며, 위에서 설명한 2-Propanol의 증기압이 높기 때문에 차츰 낮아지는 것을 증명할 수 있다.

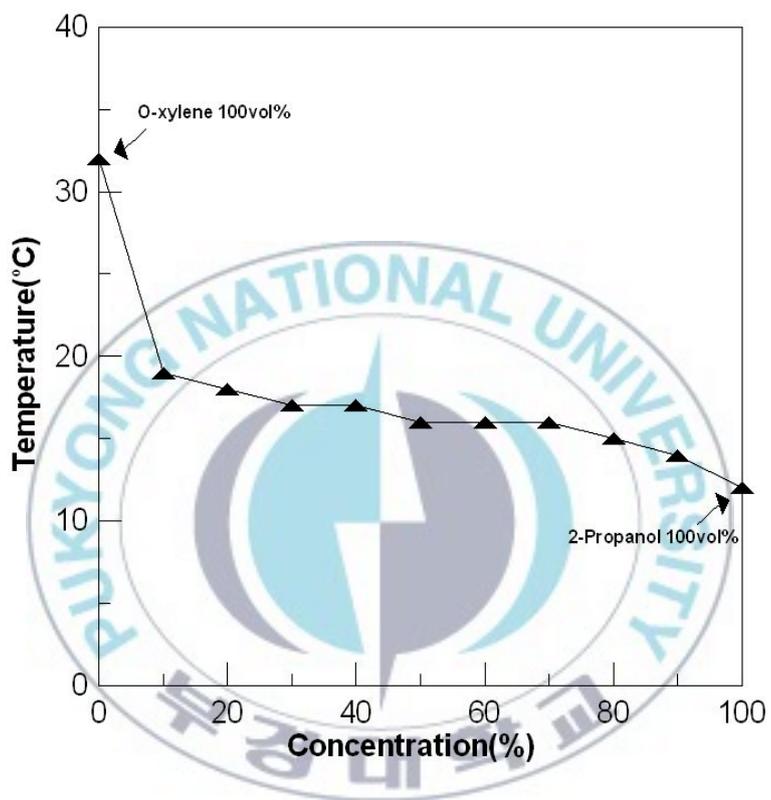


Fig. 4 Flash points of 2-Propanol and O-xylene mixture.

## 4.2. 2-Propanol의 발화온도 및 활성화에너지

### 4.2.1. 최저발화온도

2-Propanol 과 O-xylene를 산업현장에서 취급 시 자연발화에 대한 위험성을 예방하기 위하여 각각의 시료량에 대하여 온도를 변화시켜 발화한계온도를 구하였다. 이와 같이 시료량과 발화한계온도의 관계를 그림으로 도시하면 발화영역과 비발화영역으로 구분되는 발화한계온도 곡선을 얻을 수 있으며, 발화영역 내에서 최저의 한계온도가 그 시료의 최저발화온도이다. 이러한 최저발화온도는 온도, 시료량, 시료의 성분비, 발화지연시간의 수치로써 나타낸다.

또한 동일한 온도에 있어서도 시료량에 따라 발화지연시간이 다른 경우가 많으므로 온도와 발화지연시간과의 관계를 일률적으로 정의한다는 것은 곤란하지만 자연발화에 대한 위험성을 파악할 수 있는 중요한 자료로 위험물질의 안전성 평가에 응용할 수 있다.

본 연구에 사용된 시료의 양은  $25\mu\text{l}$ 에서  $300\mu\text{l}$ 까지 시료량의 범위에서 행하였으며,  $25\mu\text{l}$ 의 간격으로 변화시켜 발화한계온도와 최저발화온도를 구하였다.

Fig. 5는 2-Propanol의 최저발화온도를 결정하기 위하여 시료량을  $25\mu\text{l}$  ~  $300\mu\text{l}$ 의 시료량을 변화시키고, 각각의 시료량에 대하여 온도를 변화시켜 발화한계온도를 구하였다. 이와 같이 시료량과 발화한계온도의 관계로부터 발화영역과 비발화영역으로 구분되는 발화한계온도 곡선을 얻을 수 있으며, 이 중에서 최저의 한계온도가 시료의 최저발화온도로서  $100\mu\text{l}$ 에서  $441.5^{\circ}\text{C}$ 를 구하였다.

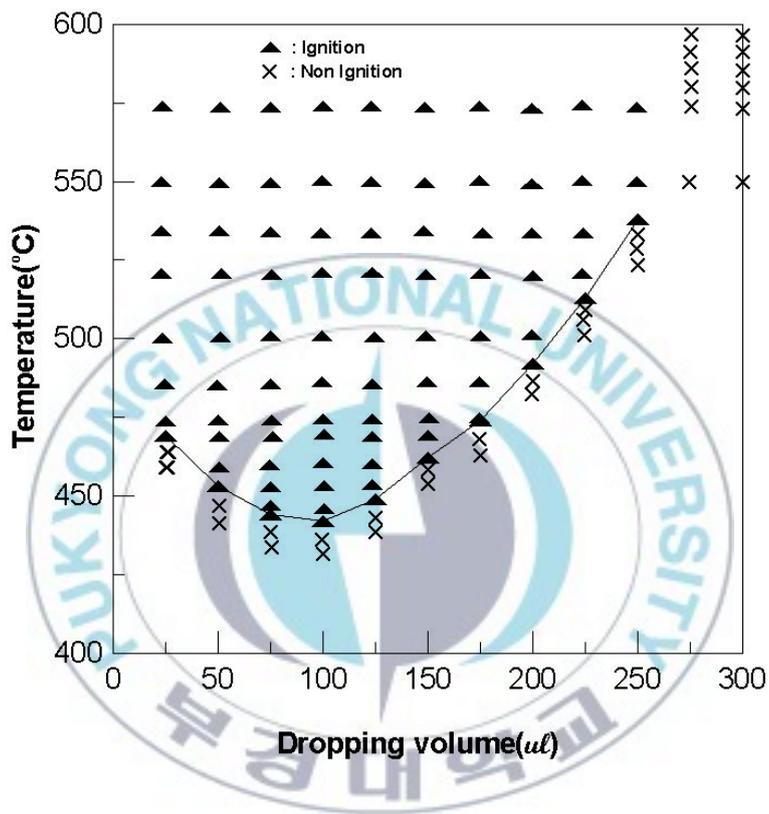


Fig. 5 Relative diagram between ignition temperature and dropping volume for 2-Propanol.

#### 4.2.2. 순간발화온도

동일물질에 대하여 시료량 변화에 대한 발화한계온도를 구하였을 경우, 그 물질의 최저발화온도를 구할 수 있다. 일반적으로 발화지연시간이 긴 최저발화온도 부근에서 시료량의 차이에 따른 지연시간의 영향은 크고, 온도가 상승함에 따라 지연시간이 짧게 되어 이에 대한 영향이 점차 줄어진다. 그러므로 최저발화온도를 결정한 이 때의 시료량에 대하여 온도를 점차 상승시켜 발화되는 시간이 1.0초에 도달할 때까지의 온도범위에서 온도와 발화지연시간의 관계를 구하고, 여기에서 발화지연시간이 1.0초 때의 온도를 순간발화온도로 하였다.

Fig. 6은 2-Propanol에서  $100\mu\text{l}$ 의 동일한 시료량으로부터 온도를 상승시켰을 때의 발화지연시간과의 관계를 나타낸 것으로서 최저발화점인  $442^\circ\text{C}$ 로부터 온도를 상승시켰으며,  $523^\circ\text{C}$ 에서 발화지연시간이 1.0초가 되는 온도로서 순간발화온도를 구하였다.

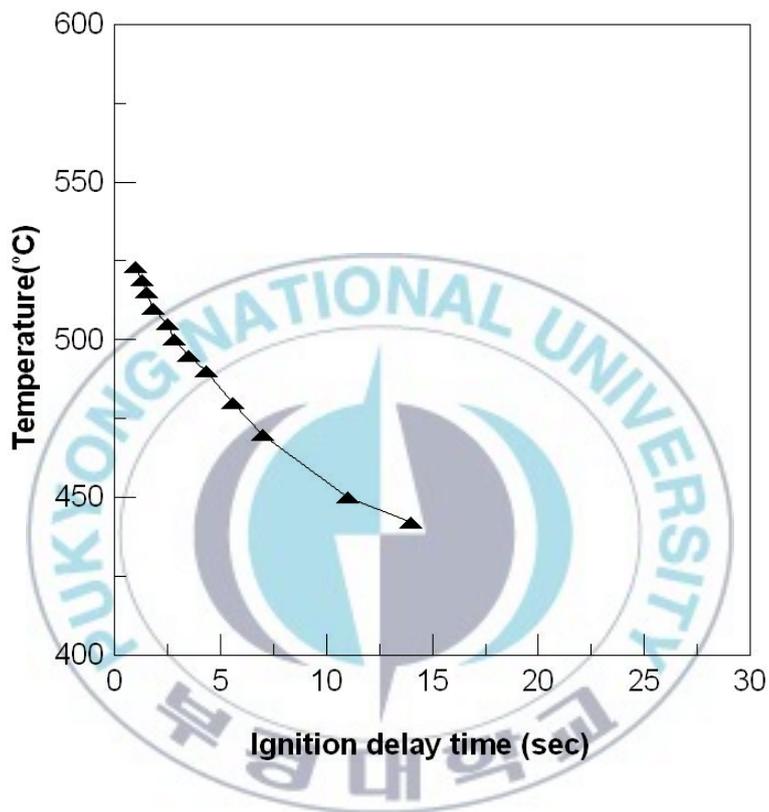


Fig. 6 Relation between ignition delay time and ignition temperature for 2-Propanol(at  $100\mu\ell$ ).

### 4.2.3. 활성화에너지

2-Propanol과 O-xylene의 순수물질에 대한 물리적 성질을 파악하고, 이 두 혼합물질의 물리적 특성을 파악하기 위하여 Semenov 방정식을 이용하여 활성화에너지 값을 구할 필요가 있다. 따라서 최저발화온도를 나타내는 시료의 적하량으로 얻어진 실험 자료인 발화지연시간의 대수와 절대온도의 역수로부터 활성화에너지를 구할 수 있으며 식 (27)을 사용하였다<sup>19~20</sup>.

$$\ln \tau = E/RT + Const \quad (27)$$

Table 2는 실험으로 얻어진 최저발화한계온도에서 순간발화온도를 구하기 위하여 상승시킨 온도와 지연시간과의 관계를 최소자승법에 의해 활성화 에너지를 구하기 위하여 각각의 얻어진 값들을 나타내었다.

Fig. 15는 2-Propanol의 최저발화한계온도를 구한 시료의 적하량으로부터 온도를 상승시켜 구한 순간발화온도에 대한 발화지연시간을 도식화 하였으며, 식(27)을 사용하여 2-Propanol에 대하여 활성화에너지를 구한 결과 15.43kcal/mol을 구하였으며, 이 때의 상관계수는 0.9640을 구하였다.

Table 2 Conversion value of the Delay time and Temperature  
of least squares

Sample	T(°C)	1/Tc×10 <sup>3</sup> (K)	Delay time (sec)	ln t
2-Propanol	442	1.399	14	1.146
2-Propanol 70vol% +O-xylene 30vol%	449	1.385	15	1.176
2-Propanol 50vol% +O-xylene 50vol%	453	1.377	17	1.230
2-Propanol 30vol% +O-xylene 50vol%	460	1.364	17.5	1.243
O-xylene	480	1.328	18.7	1.272

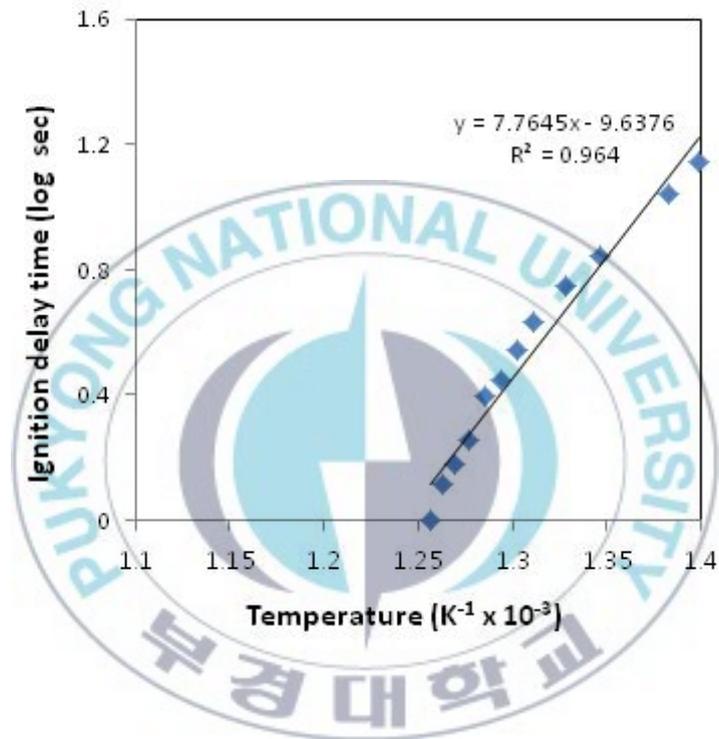


Fig. 7 Relation between ignition delay time and temperature  
for 2-Propanol.

### 4.3. 2-Pro(0.7) + O-xy(0.3)의 발화온도 및 활성화에너지

#### 4.3.1. 최저발화온도

Fig. 8은 2-Propanol 70vol% 와 O-xylene 30vol%의 혼합물에 대한 자연발화의 특성을 나타낸 것으로 Fig. 5와 동일하게 발화한계온도의 곡선을 얻을 수 있으며, 100 $\mu$ l에서 448.5 $^{\circ}$ C의 최저발화온도를 구하였다.

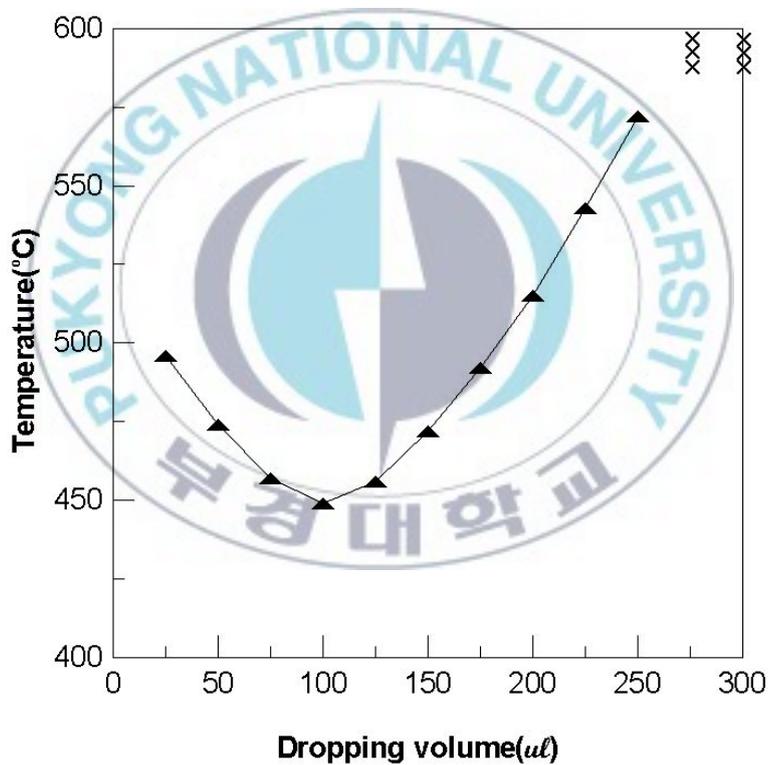


Fig. 8 Relative diagram between ignition temperature and dropping volume for 2-Propanol 70vol% + O-xylene 30vol%.

#### 4.3.2. 순간발화온도

Fig. 9는 2-Propanol 70vol%와 O-xylene 30vol%의 혼합물에서 적하량  $100\mu\ell$ 에서 최저발화온도인  $449^\circ\text{C}$ 를 구하였으며, 이 온도에서 서서히 상승시켜 발화 지연시간이 1.0초가 되는  $538^\circ\text{C}$ 의 순간발화온도를 구할 수 있었으며, 온도가 상승함에 따른 발화지연시간이 짧아지는 것을 알 수 있었다.

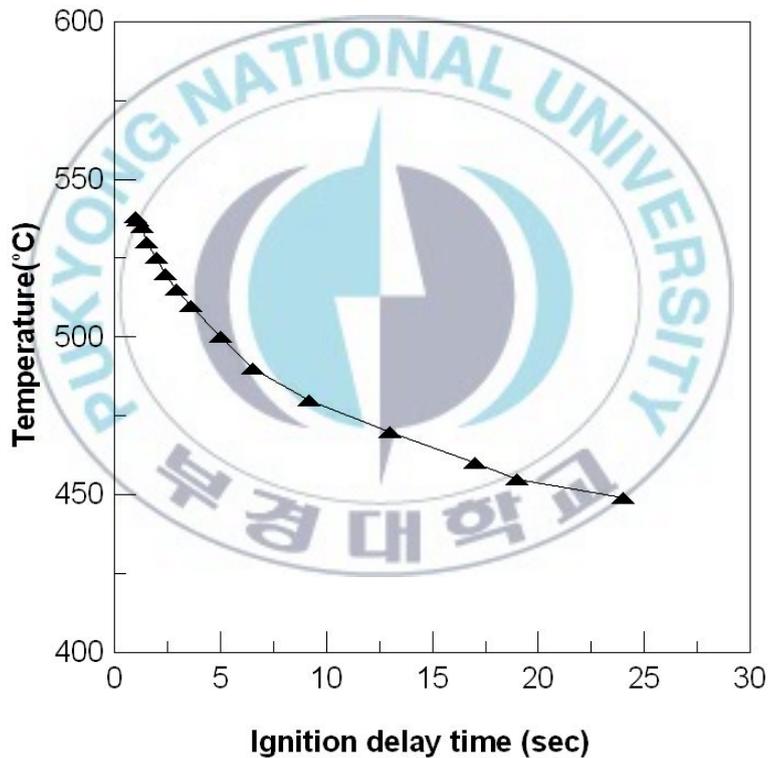


Fig. 9 Relation between ignition delay time and ignition temperature for 2-Propanol 70vol% + O-xylene 30vol%(at  $100\mu\ell$ ).

### 4.3.3. 활성화에너지

Fig. 10은 2-Propanol 70vol% + O-xylene 30vol%의 혼합물질로서 Fig. 7과 동일하게 직선을 구할 수 있으며, 활성화에너지를 구한 결과 14.84kcal/mol를 구하였고, 상관계수는 0.9619를 구하였다.

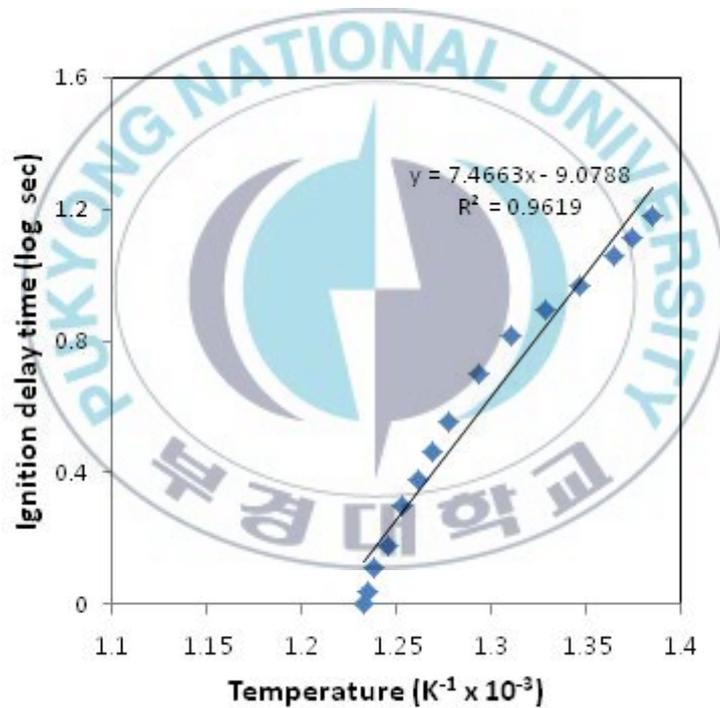


Fig. 10 Relation between ignition delay time and temperature for 2-Propanol 70vol% + O-xylene 30vol%.

#### 4.4. 2-Pro(0.5) + O-xy(0.5)의 발화온도 및 활성화에너지

##### 4.4.1. 최저발화온도

Fig. 11은 2-Propanol 50vol%와 O-xylene 50vol%의 혼합물에 대한 자연발화의 특성을 나타낸 것으로서 100 $\mu$ 에서 452.5 $^{\circ}$ C의 최저발화온도를 구하였다.

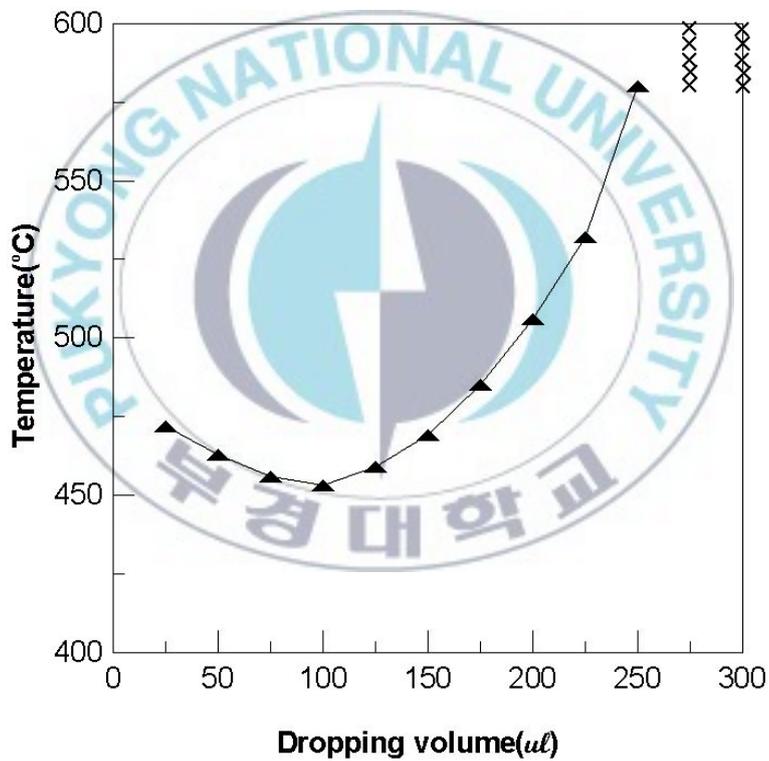


Fig. 11 Relative diagram between ignition temperature and dropping volume for 2-Propanol 50vol% + O-xylene 50vol%.

#### 4.4.2. 순간발화온도

Fig. 12는 2-Propanol 50vol%와 O-xylene 50vol%의 혼합물에서 적하량을 변화시켰을 경우 발화되는 최저발화점인 453°C에서 시료량 100 $\mu$ l를 구했을 경우에 동일 시료량으로부터 온도를 서서히 상승시켜 550°C의 순간발화온도를 구하였다.

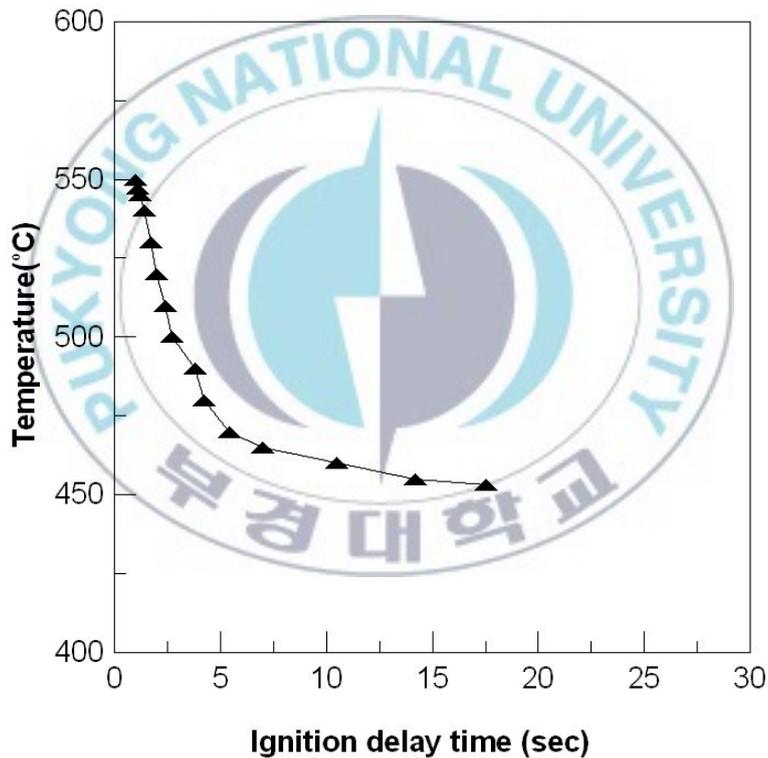


Fig. 12 Relation between ignition delay time and ignition temperature for 2-Propanol 50vol% + O-xylene 50vol%(at 100 $\mu$ l).

#### 4.4.3. 활성화에너지

Fig. 13은 2-Propanol 50vol%와 O-xylene 50vol%의 혼합물질로서 순간발화온도의 역수와 발화지연시간의 대수를 그래프로 나타낸 것으로서 활성화에너지를 구한 결과 13.14kcal/mol를 구하였고, 상관계수는 0.9607을 구하였다.

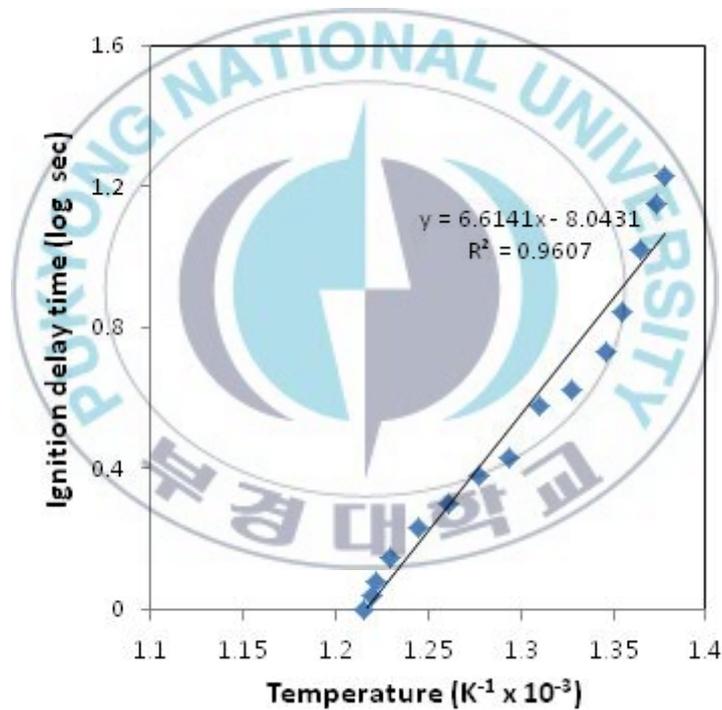


Fig. 13 Relation between ignition delay time and temperature for 2-Propanol 50vol% + O-xylene 50vol%.

## 4.5. 2-Pro(0.3) + O-xy(0.7)의 발화온도 및 활성화에너지

### 4.5.1. 최저발화온도

Fig. 14는 2-Propanol 30vol%와 O-xylene 70vol%의 혼합물에 대한 실험결과를 나타낸 것으로서 최저발화온도의 시료량인  $75\mu\text{l}$ 에서 최저발화온도  $459.5^\circ\text{C}$ 를 나타내었다.

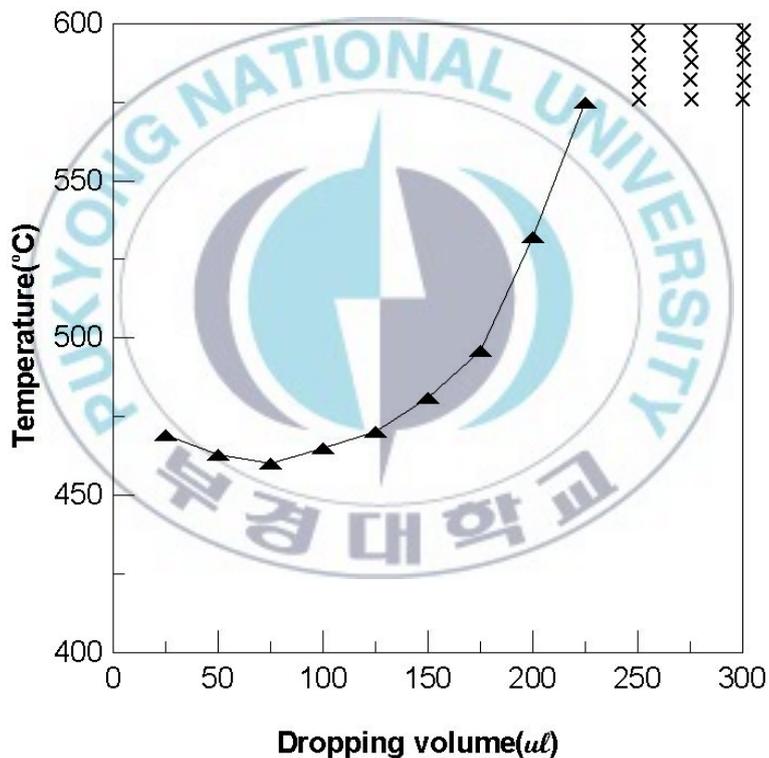


Fig. 14 Relative diagram between ignition temperature and dropping volume for 2-Propanol 30vol% + O-xylene 70vol%.

#### 4.5.2. 순간발화온도

Fig. 15는 2-Propanol 30vol%와 O-xylene 70vol%의 혼합물에서의 적하량 750 $\mu$ l에서 460 $^{\circ}$ C로 얻은 최저발화점에서 온도를 서서히 상승시켜 570 $^{\circ}$ C의 순간발화온도를 구하였다.

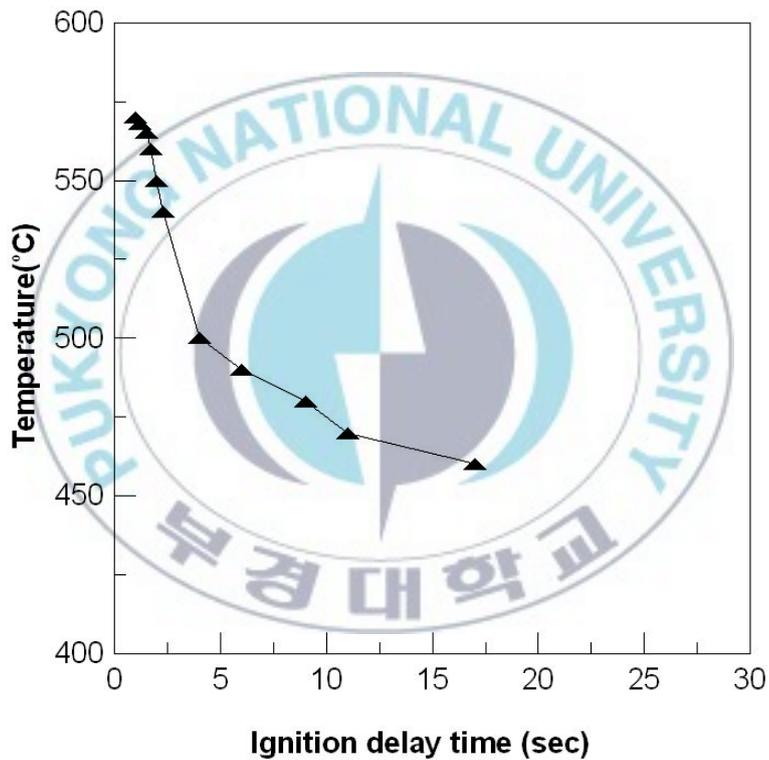


Fig. 15 Relation between ignition delay time and ignition temperature for 2-Propanol 30vol% + O-xylene 70vol%(at 75 $\mu$ l).

### 4.5.3. 활성화에너지

Fig. 16은 2-Propanol 30vol% + O-xylene 70vol%의 혼합물질을 발화 지연시간의 대수와 순간발화온도의 역수와의 관계를 나타내었다. 이 그래프로부터 활성화에너지를 구한 결과 12.02kcal/mol를 구하였고, 상관계수는 0.9760을 구하였다.

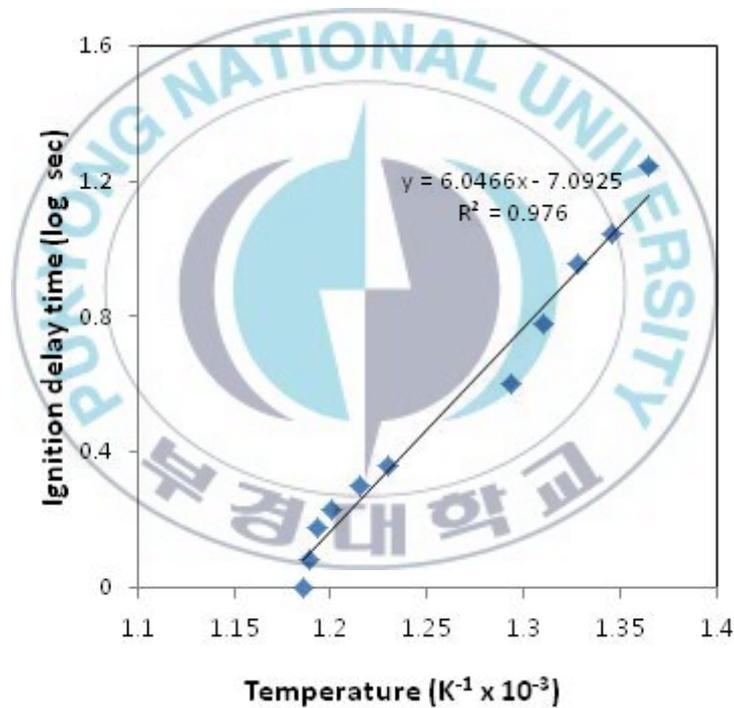


Fig. 16 Relation between ignition delay time and temperature for 2-Propanol 30vol% + O-xylene 70vol%.

## 4.6. O-xylene의 발화온도 및 활성화에너지

### 4.6.1. 최저발화온도

Fig. 17은 O-xylene 100vol% 대한 실험결과를 나타낸 것으로서 시료량  $50\mu\text{l}$ 에서 최저발화온도  $479.5^\circ\text{C}$ 를 구하였다.

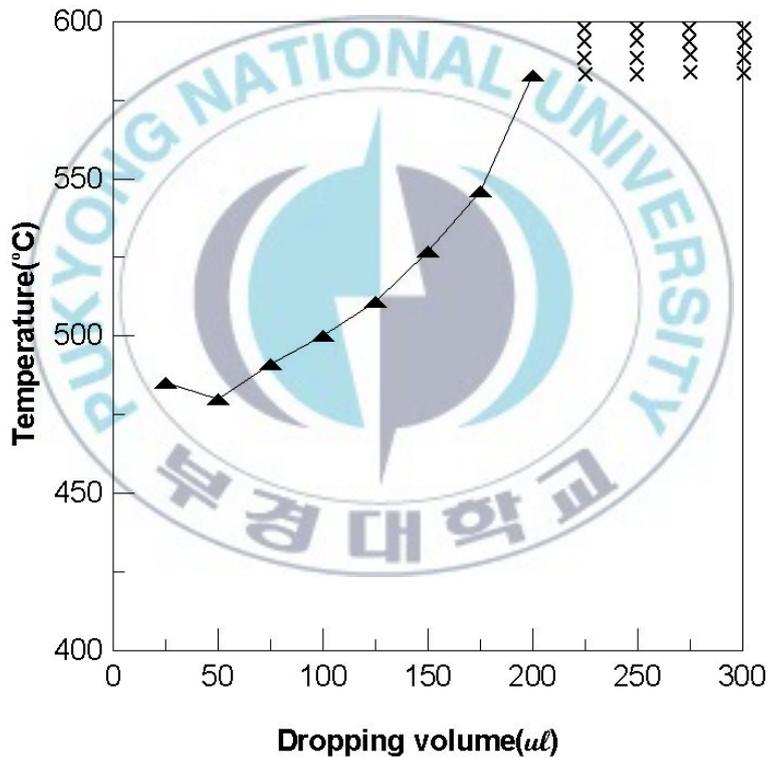


Fig. 17 Relative diagram between ignition temperature and dropping volume for O-xylene.

#### 4.6.2. 순간발화온도

Fig. 18은 O-xylene의 순간발화온도를 나타낸 그래프로써 적하량  $50\mu\text{l}$ 에서  $480^{\circ}\text{C}$ 라는 최저발화온도를 구하였고, 최저발화온도에서 서서히 상승시켜 측정한 결과  $596^{\circ}\text{C}$ 의 순간발화온도를 구하였다.

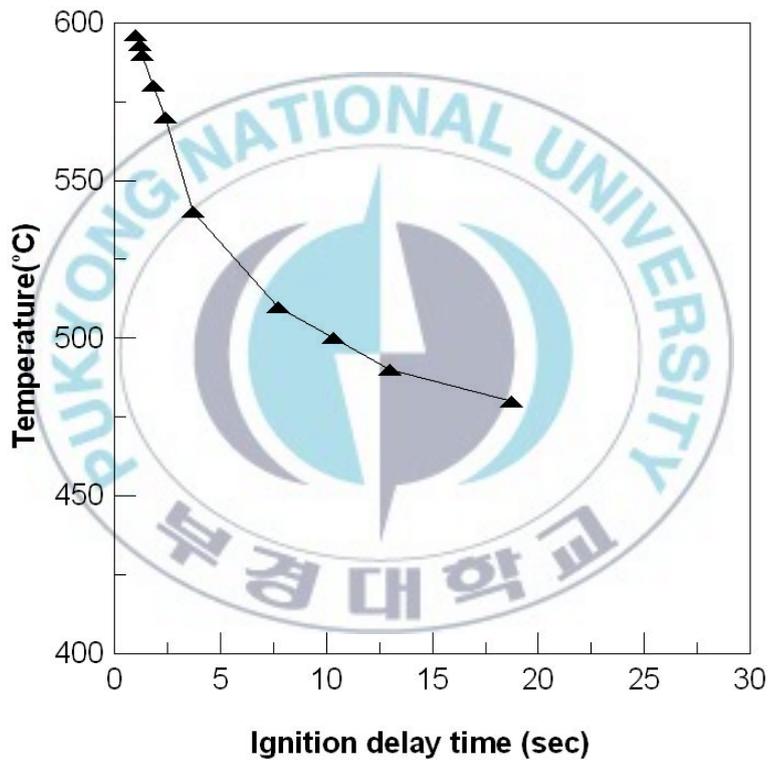


Fig. 18 Relation between ignition delay time and ignition temperature for O-xylene (at  $50\mu\text{l}$ ).

### 4.6.3. 활성화에너지

Fig. 19는 O-xylene 100vol%를 발화지연시간의 대수와 순간발화온도의 역수의 관계를 나타내었다. 이 그래프로부터 활성화에너지를 구한 결과 13.25kcal/mol를 구하였고, 상관계수는 0.9926을 구하였다.

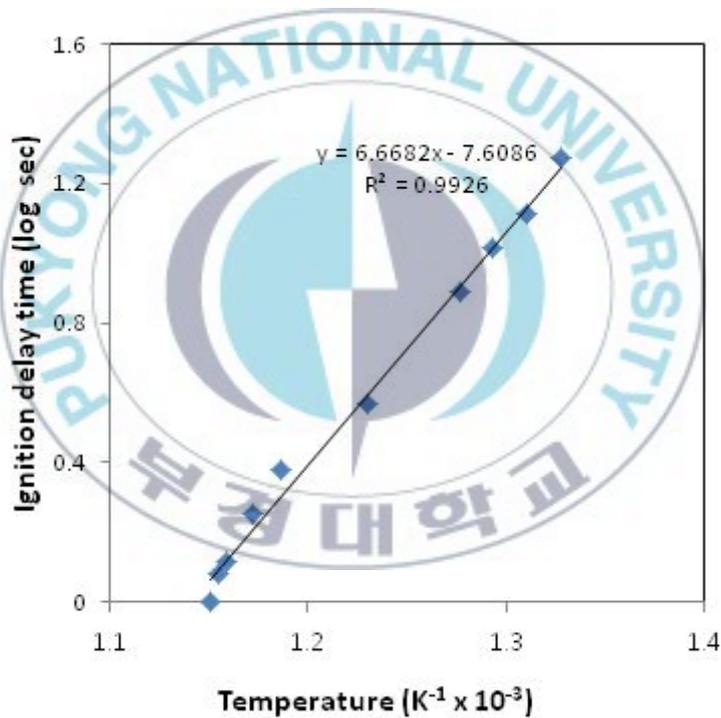


Fig. 19 Relation between ignition delay time and temperature for O-xylene 100vol%.

## 4. 결 론

2-Propanol과 O-xylene의 혼합물을 사용하여 인화점과 자연발화온도를 측정하여 물질의 위험성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 2-Propanol 100vol%일 때의 인화점은 12°C이었으며, O-xylene 100vol%일 경우에는 32°C를 구하였다.
- 2) O-xylene 90vol%와 2-Propanol 10vol%를 혼합하여 측정한 결과 인화점은 급격하게 낮아졌다.
- 3) 2-Propanol 100vol%일 때의 최저발화온도는 100 $\mu$ l에서 441.5°C를 나타내었고, O-xylene 100vol%일 때는 50 $\mu$ l에서 479.5°C의 최저발화온도를 구하였다. 또한 2-Propanol 70vol%와 O-xylene 30vol%의 혼합물은 100 $\mu$ l에서 448.5°C를 구하였고, 2-Propanol과 O-xylene를 각각 50vol%를 하였을 경우에는 100 $\mu$ l에서 452.5°C를 구하였다. 2-Propanol 30vol%와 O-xylene 70vol%의 혼합물에서는 75 $\mu$ l에서 459.5°C를 측정하였다
- 4) 2-Propanol 100vol%일 때의 순간발화온도는 100 $\mu$ l에서 523°C를 나타내었고, O-xylene 100vol%일 때는 50 $\mu$ l에서 596°C의 순간발화온도를 구하

였다. 2-Propanol 70vol%와 O-xylene 30vol%의 혼합물은 100 $\mu$ l 538 $^{\circ}$ C를 구하였고 2-Propanol과 O-xylene를 각각 50vol%를 하였을 경우에는 100 $\mu$ l에서 550 $^{\circ}$ C를 구하였다. 2-Propanol 30vol% 와 O-xylene 70vol%의 혼합물에서는 75 $\mu$ l에서 570 $^{\circ}$ C를 측정하였다.

- 5) 2-Propanol과 O-xylene 및 두 혼합물질의 발화지연시간과 순간발화온도의 관계로부터 활성화에너지를 구한 결과 2.02kcal/mol~15.43kcal/mol을 구하였다.



## 5. 참고문헌

- 1) 金 鴻, 睦演洙, 李謹悟, 鄭國三, 防火工學, 東和技術, pp.58~60, 1993.
- 2) 최재욱, 목연수, 최일근, 전세호, 임우섭, 민철웅, “Gasoline과 연료첨가제 (Cenox)의 자연발화에 관한 연구”, 한국화재소방학회논문지 제20권 제1호, pp.1~5, 2006.
- 3) 睦演洙, 趙泰濟, 全成均, 兪龍鎬, 化學安全工學, 東和技術, pp,200~205, 1994.
- 4) Technical Data Book Peroleum Refining, American Petroleum Institute, pp.5.1~5.28, 1971.
- 5) Technical Data Book Peroleum Refining, American Petro Iustitute, pp.2.3-2.8, 1978.
- 6) 菰田耕三, 溶液과 溶解度, 丸善, p.59, 1966.
- 7) P.W.Atkins, Physical chemistry, W.H. Freeman and Company, pp.236~237, 1982.
- 8) 睦演洙, 趙泰濟, 全成均, 兪龍鎬, 化學安全工學, 東和技術, pp.99~105, 1994.
- 9) 崔載旭, “有機溶劑와 粒狀活性炭의 自然發火特性에 관한 研究”, 동아대학교 공

- 학박사 학위논문, pp.7~10,1993.
- 10) 최재욱, 목연수, 김상렬, “1-Heptene, 2-Heptene 및 3-Heptene의 발화특성에 관한 연구”, 한국산업안전학회지, Vol.5, No.2, pp.17~23, 1990.
  - 11) 安全工學協會編：火災, 海文堂, pp.23~26, 1983.
  - 12) Li Xinrui, FU Zhimin, H. Koseki and Y.S.Mok, “Study on the Decomposition of Methyl Ethyl Ketone Peroxide and Assessment SADT of an Accident in Korea”, pp.1089~1093, Progress in Safety Science and Technology, Vol.III, Beijing: Science Press, 2002.
  - 13) 최재욱, 목연수, 김상렬, “1-Heptene, 2-Heptene 및 3-Heptene의 발화특성에 관한 연구”, 한국산업안전학회지, Vol.5, No.2, pp.17~23, 1990.
  - 14) Korean Standard, “Testing Methods for Flash Point of Crude Oil and Petroleum Products”, KSM 2010.
  - 15) American Society for Testing Materials, ASTM D-2155-66.
  - 16) 睦演洙, 崔載旭, 全成均, 化學安全工學實驗, pp.124~125.
  - 17) 최재욱, 임우섭, “Hydroxypropyl Methyl Cellulose의 자연발화와 활성화에너지에 관한 연구”, 한국안전학회지, 제22권, 제4호, pp.1~7, 2007.
  - 18) 정두균, 최재욱, 이인식, 임우섭, 김동규, “Methyl Ethyl Ketone Peroxide의 위험성을 판단하기 위한 자연발화, 인화점 및 폭발거동에 관한 기초 연구”, 한국안전학회지, 제20권 제 3호, pp.78~83, 2005.

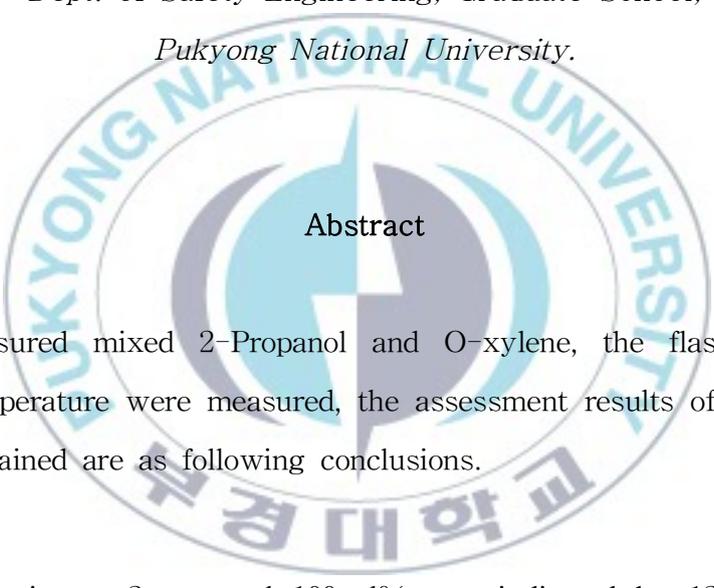
- 19) 최재욱, 목연수, 옥 곤, 사공성호, “도장 폐기물의 자연발화에 관한 연구”,  
한국산업안전학회지, 제14권, 제2호, pp.90~96, 1999.
- 20) 권승렬, 최재욱, 이동훈, 최재진, “밀가루의 열분해특성과 활성화에너지에 관한  
연구”, 한국안전학회지, 제24권, 제6호, pp.55~62, 2009.



# Study on the Flash Point and Spontaneous Ignition Determination of 2-Propanol and O-xylene Mixtures

Tae-Young Kim

*Dept. of Safety Engineering, Graduate School,  
Pukyong National University.*



## Abstract

The measured mixed 2-Propanol and O-xylene, the flash point and ignition temperature were measured, the assessment results of the risks of material obtained are as following conclusions.

- 1) Flash point at 2-propanol 100vol% was indicated by 12°C and flash point at O-xylene 100vol% is concluded into 32°C.
- 2) The measured flash point with mixture of O-xylene 90vol% and 2-Propanol 10vol% was rapidly low.

- 3) Minimum ignition temperature with 441.5°C is indicated at 2-Propanol 100vol% 100 $\mu$ l and minimum ignition temperature with 479.5°C is showed at O-xylene 100vol% 50 $\mu$ l. also the mixture with 2-Propanol 70vol% and O-xylene 30vol% with 100 $\mu$ l is indicated at 448.5°C. The mixture with 2-Propanol 50vol% and O-xylene 50vol% with 100 $\mu$ l is showed at 452.5°C. The mixture with 2-Propanol 30vol% and O-xylene 70vol% with 75 $\mu$ l is measured at 459.5°C.
- 4) Instantaneous ignition temperature with 523°C is indicated at 2-Propanol 100vol% 100 $\mu$ l and instantaneous ignition temperature with 596°C is showed at O-xylene 100vol% 50 $\mu$ l. also the mixture with 2-Propanol 70vol% and O-xylene 30vol% with 100 $\mu$ l is indicated at 538°C. The mixture with 2-Propanol 50vol% and O-xylene 50vol% with 100 $\mu$ l is showed at 550°C. The mixture with 2-Propanol 30vol% and O-xylene 70vol% with 75 $\mu$ l is measured at 570°C.
- 5) The activation energy of 2-Propanol, O-xylene and the these mixtures as 12.02kcal/mol~15.43kcal/mol was obtained from delay ignition time and instantaneous ignition temperature relation.

# 감사의 글

학부생시절부터 많이 부족한 저를 항상 관심과 격려로 지도해주시고, 논문의 시작부터 완성에 이르기까지 세심한 조언과 용기를 북돋아 주신 최재욱 지도교수님께 깊은 감사의 마음을 전합니다. 그리고 논문 심사를 맡아 논리적 안목으로 부족한 점을 세심하게 지적해 주시고 검토해 주신 목연수 교수님, 박외철 교수님께 머리숙여 감사를 드리며, 학문의 부족함을 가르침으로 베풀어 주신 권오현 교수님, 이동훈 교수님, 장성록 교수님, 오창보 교수님, 이의주 교수님, 신성우 교수님께도 깊은 감사의 뜻을 전합니다.

학부시절부터 항상 많은 도움을 주신 임우섭 선생님과 강지웅 선생님, 고경찬 선생님, 이종빈 선생님 그리고 화공안전실험실 선배님과 동기들에게도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 저를 많이 도와준 현수형, 유정이누나, 정희누나에게도 감사의 마음을 전하며, 논문 실험할 때 옆에서 아낌없이 도움을 주었던 김민철, 하남철, 황광웅 그리고 이용진, 이연경, 윤종욱, 김명섭, 권정은, 최란희, 권영섭 여러 후배들에게도 감사의 뜻을 전합니다.

내가 힘들 때나 기쁠 때에 함께 해준 형님들, 친구들, 동생들에게도 감사의 뜻을 전하고, 끝으로 부족한 저를 여러 가지 어려움 속에서도 항상 사랑과 믿음으로 많은 힘이 되어준 우리 아버지, 어머니, 동생 태우에게 고맙고, 사랑한다는 말을 전하고 싶습니다.

2012년 2월

김 태 영