

산소 농도 변화에 따른 가연성액체의 인화특성에 관한 연구

류태욱, 목연수*, 최재욱*, 조태제**, 최일곤***
부경대학교 대학원, 부경대학교 산업시스템·안전공학부*
동명대학 산업안전과**, 동광화학(주)***

1. 서론

톨루엔, o-크실렌등의 유기용제는 도료공업 등의 혼합용제와 기계부품의 세척 등에 많이 사용되고 있다. 그러나 이들 물질들은 공정상의 제조, 저장, 처리과정 및 취급과 사용 중에 부주의로 인한 밀폐구역에서의 누출로 폭발과 화재사고가 자주 발생하고 있다.¹⁾ 97년 5월 △△조선소에서 건조 중이던 선박 기관실의 선체 탱크내부 도장작업 중 화재·폭발이 발생하였으며, 97년 10월 □□조선소에서 수리중이던 유조선의 Tank 내부와 pipe line에 체류중인 가연성 증기가 인화되어 화재·폭발사고가 98년 6월 김해시 소재 ○○공업(주)에서 솔벤트로 동작기계 부품을 세척하던중 가연성증기가 인화되어 화재가 발생하였다.²⁾ 이와같은 화재·폭발 사고의 예방을 위해서는 취급하는 물질의 기본적인 위험 특성을 정확하게 파악하여 예방대책을 강구하여야 하며, 인화성 액체의 경우에는 위험성의 지표인 인화점을 반드시 파악하여야 한다.

인화점은 가연성액체의 액면 부근에서 인화하는데 필요한 농도의 증기를 발산하는 최저온도로서 이 때의 증기농도를 폭발 하한계로 정의하고 있다. 인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 구분하며, 일반적인 용어로 사용되는 인화점은 하부인화점에 해당되고 상부인화점은 가연성 혼합증기의 포화농도가 폭발 상한계에 도달하였을 때의 액체 온도로서 정의한다.³⁾

인화점 측정의 방법으로는 KSM-2010에서 태그밀폐식, 펜스키마텐스밀폐식, 클리브랜드개방식 시험법으로 분류되어 있으며, 태그밀폐식은 인화점이 93℃ 이하인 시료에 적용할 수 있으며, 펜스키마텐스밀폐식은 태그밀폐식 인화점 시험법으로 측정할 수 없는 시료, 그리고 클리브랜드개방식은 인화점이 80℃ 이상인 시료 중 원유 및 연료유는 제외한다고 규정되어 있다.⁴⁾ 그러나 이들 시험법으로는 상부인화점을 측정하기가 불가능하고, 태그밀폐식 인화점 측정에서는 인화점 시험기의 증기농도가 지시온도에 있어서의 포화농도에 도달하지 않는다는 것, 용기 중에 균일농도가 되지 않는다는 것, 시험불꽃의 위치가 용기의 상부에 있으므로 화염이 하방전파로 된다는 등의 원인으로 실제의 하부인화점과의 사이에 오차가 발생한다고 柳生昭三⁵⁾가 지적하였다. 이 때문에 증발관에 건조공기를 유통시켜 측정하는 방법으로 유통법이라 부르며, 가연성 액체의 기액 평형상태를 만족시키는 하부인화점과 상부인화점을 얻을 수 있다고 보고하였다.⁶⁾ 그리고 대기중에서의 인화점 측정 자료는 많이 있으나,^{6)~8)} 산소농도 변화에 따른 인화점 자료는

거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구는 유통법 실험장치를 이용하여 산소농도를 변화시키면서 가연성 액체의 하부인화점과 상부인화점을 측정하여 특수한 작업환경에서의 작업시 화재·폭발예방을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

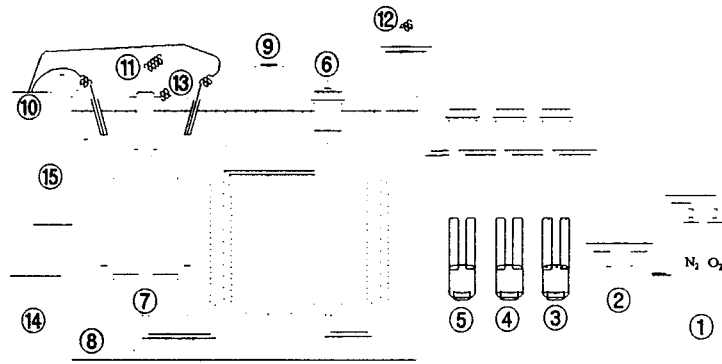
2-1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 주요 구성 부분은 혼합가스(질소+산소)공급부, 제습부, 포화부, 폭발통과 항온조 및 제어장치 등으로 나눌 수 있다. 이 실험장치는 柳生昭三의 유통법 장치를 개선하여 제작한 것으로 혼합가스공급부는 질소 펌프와 산소 펌프에서 공급된 가스를 Oxygen Indexer로 산소농도를 조절하여 공급하고, 제습부는 제 1칼럼에 Ethylene glycol과 제 2칼럼에 CaCl_2 를 넣고 이를 통하여 혼합가스가 통과하도록 하여 완전 제습시켰다.

포화부는 외부칼럼과 내부칼럼으로 나누어지고, 외부와 내부칼럼 모두 측정대상 물질을 일정량 넣고, 제습된 혼합가스가 가연성액체 시료를 통과하면서 접촉면적을 최대화하여 완전포화조성이 되도록 300 mesh 스테인레스 wire거즈를 충전시켰다.

항온조는 $35\text{cm} \times 25\text{cm} \times 35\text{cm}$ 의 크기로서 내부에 냉각부와 가열부가 들어있어 온도를 -35°C 에서 $+80^\circ\text{C}$ 까지 자유롭게 조절할 수 있으며, 냉각부의 냉매로는 R-502를 사용하였으며, 가열부에는 2kw의 밀폐형 전열기를 사용하였다. 또한 항온조 내부에는 에틸렌글리콜과 물을 1:1의 혼합비로 제조한 용액을 넣어서, 온도를 조절하는 액매(液媒)로 사용하였으며, 제어장치의 온도조절은 비례적분미분(PID)제어방식으로 하여, 항온조 내부의 온도를 자동조절 하도록 하였다.

폭발통은 석영 유리를 재질로하여 내경 5cm, 높이 22.5cm 크기의 용기를 만들었으며, 석영관 내부에 순도 99.99%의 백금(Pt)전극간에 아크방전에 의해 폭발이 일어나도록 하였다. 여기서 폭발통의 최상부에 직경 1.5mm의 구멍을 내어서 외부로 폭발압을 유통시켰으며, 폭발통 상부가 고온 하에서 대기중에 노출되어 있기 때문에 냉각을 방지할 필요가 있다. 이를 위해 내경 5.0cm인 폭발통의 상부 약 1/4을 2.6cm로 좁히고, 액매에 노출된 높이를 2.0cm이하로 제한하였으며, 이 부분을 피복된 전열선으로 항온조와 동일한 온도로 조정하는 장치를 하여, 항온조 내부와 칼럼내부, 폭발통 상부가 동일한 온도를 유지할 수 있도록하여, 주어진 온도에서 측정물질이 포화온도에서 혼합가스가 유통될 수 있도록 하였다.



- | | |
|--|------------------------------------|
| ① N ₂ , O ₂ Tank | ⑨ Agitator |
| ② Oxygen Indexer | ⑩ High voltage transformer |
| ③ E.G. column | ⑪ Thermocouple(explosion detector) |
| ④ CaCl ₂ column | ⑫ Thermocouple(bath) |
| ⑤ Evaporator | ⑬ Heater |
| ⑥ Saturator | ⑭ Refrigerator |
| ⑦ Explosion column | ⑮ Bath heater |
| ⑧ Constant temperature bath | |

Fig.1. Schematic diagram of experimental apparatus.

2-2. 실험방법

인화점 측정은 가연성 액체를 사용하는 것이므로 주위환기에 안전을 기하여야 하고, 온도조절이 잘 이루어져야 하므로 설정온도에 도달하더라도 온도 유동이 없도록 일정시간을 기다려야 한다. 설정온도가 일정하게 유지되면 질소와 산소를 Oxygen Indexer로 산소 농도를 조절하여 제습부를 거쳐서 습기가 제거되며, 포화부를 통해서 가연성액체와 접촉하여 포화된 가연성 증기 상태가 되어 항온조에서 포화온도에 도달하게 관내부는 정상상태를 유지하게 된다.

일정유량을 통과 시킨후 공급을 중단하고, 포화증기 농도로 채워진 폭발통내의 혼합증기를 백금(Pt) 전극간의 스파크방전에 의하여 착화 시킨다. 폭발한계 부근에서는 항온조의 온도를 1°C폭으로 변화시켜, 동일한 방법으로 실험조작을 반복 행하였으며, 이렇게하여 얻어진 화염전파 유무의 한계에 해당하는 항온조의 온도를 시료의 인화점으로 한다.

3. 결과 및 고찰

산업현장에서 톨루엔 및 o-크실렌은 생산과정에서부터 사용에 이르기까지 많이 혼합되어 사용되는 물질이며, 사용되는 장소에 따라 주위 산소농도가 다를 수 있으므로 본 연구에서는 산소농도를 변화시켜 유통법 측정장치로서 하부인화점과 상부인화점을 측정하였다.

시험용액에서 같은 산소농도 변화에 따른 하부인화점과 상부인화점을 Fig. 2~3에 나타내었다. Fig. 2는 톨루엔의 하부인화점과 상부인화점선도이며 Fig. 3은 o-크실렌의 하부인화점과 상부인화점선도이다. Fig. 2와 3에서 알 수 있는바와 같이 산소농도가 감소하여도 하부인화점은 거의 변화하지 않고 상부인화점은 감소하였다. 또한 산소농도가 공기중의 산소 농도보다 증가하여도 하부인화점은 거의 변화가 없으나 상부인화점은 증가하였다.

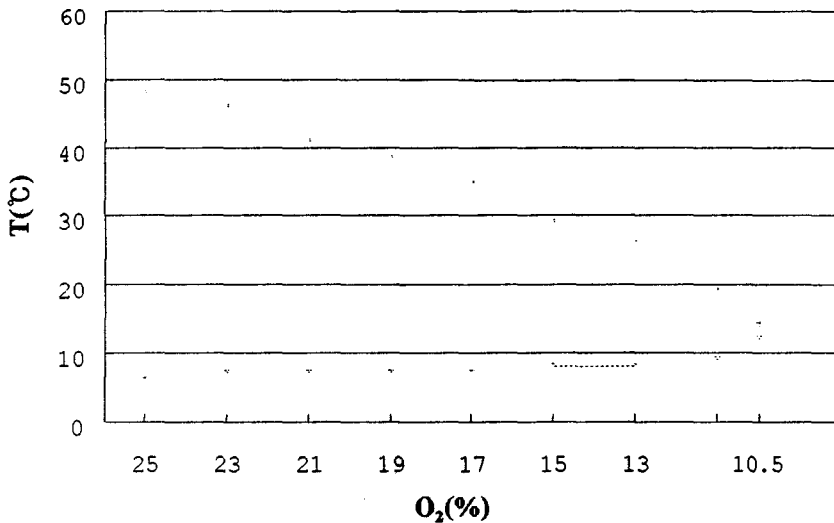


Fig. 2 Flash points for Toluene with the change of oxygen concentration.

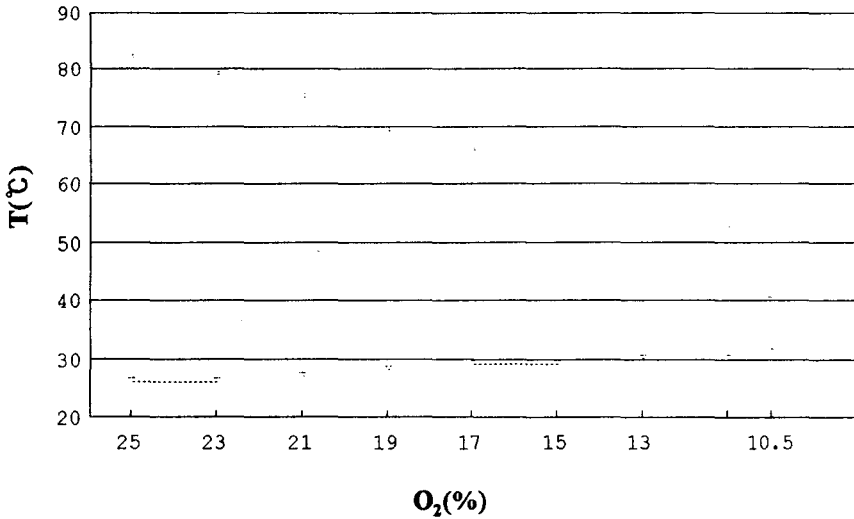


Fig. 3 Flash points for o-Xylene with the change of oxygen concentration.

4. 결론

산업의 발전으로 다양한 용도로 사용되는 유기용제 중에서 도료공업의 혼합용제와 기계부품의 세척에 사용되는 톨루엔, o-크실렌에 대하여 산소농도를 변화시켜 유통법으로 하부인화점과 상부인화점을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 톨루엔과 o-크실렌의 하부인화점은 산소농도의 변화에 거의 영향을 받지 않았다.
- ② 톨루엔과 o-크실렌의 상부인화점은 산소농도가 감소함에 따라 거의 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었다.
- ③ 실험에 의한 한계산소농도는 톨루엔과 o-크실렌의 경우 10.5%로 되었다.

참고문헌

- 1) 文星明, 化學藥品大辭典, 教育書館, pp.1280-1285, 1991.
- 2) 韓國産業安全公團, "KISCO NET", 화재·폭발 재해사례, 자료실.

- 3) 金鴻, 陸演洙, 李謹梧, 鄭國三, 防火工學, 東和技術, pp.58-60, 1993.
- 4) Korean standard, "Testing Methods for Flash Point of Crude Oil and Petroleum Products", KSM 2010.
- 5) 柳生昭三, "引火溫度-爆發限界關係線圖", 安全工學, Vol.24, No.3, pp.152-158, 1985.
- 6) 柳生昭三, "引火溫度-爆發限界關係線圖(2)~(12)", 安全工學, Vol.26, No.5, pp.299-305, 1987.
- 7) P Rasmussen, "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", American Chemical Society, Vol.21, No.2, 1982.
- 8) K. Koide and K. Ohtaguchi, "A Method for Estimating Flash Points of Organic Compounds from Molecular Structures", Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.24, No.2, 1991.