

방향족탄화수소의 인화점과 연소점 측정 및 예측

하동명*, 한종근, 김일권*, 유희환*, 김평호*, 박영선*, 장수영*, 이성진**, 최용찬***
세명대학교 안전공학과*, 세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과
세명대학교 교양학부**, 리셋피앤디***

Prediction and Measurement of Flash Point and Fire Point of Aromatic hydrocarbons

Dong-Myeong Ha*, Jong-Geun Han, Il-Gom Kim*, Hui-Hwan Yu*, Pyoung-Ho Kim*, Young-Sun Park*, Su-Yeong Jang*, Sung-Jin Lee**, Yong-Chan Choi***
Department of Safety Engineering, Semyung University*
Department of Environmental Safety System Engineering Graduate School, Semyung University
Department of Liberal Arts and Science, Semyung University**, Resset P&D***

1. 서론

인화점은 산업현장에서 사용되는 물질의 화재 및 폭발의 잠재적 위험성을 결정하는데 사용되는 중요한 연소 특성치로서, 가연성액체가 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의하며, 인화점에는 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라고 한다^{1,2)}. 인화점 구분은 안전과 수송 등의 규제를 위한 정부나 산업분야 가운데 안전 및 환경 분야에서 실질적으로 사용되고 있다.

연소점은 pool fire 화재예방에 중요한 자료로써, 가연성 액체 표면에 시험염(pilot flame)을 접촉시켰을 때 5초간 발염연소를 지속하는 액체의 온도를 말한다. 인화점은 여러 문헌에서 소개가 되고 있지만, 연소점은 연소의 지속성(sustenance)을 나타내는 중요한 자료임에도 불구하고 관련 문헌은 소수에 불과하다. 대부분의 문헌에서는 연소점이 인화점보다 약간 높다고 소개하고 있다^{3,4)}.

본 연구에서는 방향족 탄화수소 중에서 고분자화합물, 도료, 건성유 등의 원료로 다양하게 사용되고 있는 o-Xylene, m-Xylene, p-Xylene, Ethylbenzene, Styrene에 대하여 Pensky-Martens 밀폐식 장치와 Tag 개방식 장치를 이용하여 하부인화점 및 연소점을 측정하고, 인화점에 대하여 측정값과 기존의 문헌값을 비교하여 고찰하였다. 연소점은 증기압계산식인 Antoine 식을 이용한 예측 값과 Jones가 제시한 1.5배 화학양론법칙에 의한 예측 값을 비교 및 고찰하여 연소점 예측식을 제시하였다. 제시한 자료 및 방법론을 이용하여 본 연구에서 측정되지 않은 다른 방향족 탄화수소의 인화점 및 연소점의 연구자료로 제공하는데 목적이 있다.

2. 연소점 예측

연소점을 계산하기 위해서는 그 온도에서의 증기압을 알아야 하며, 증기압을 계산하기 위해서 순수 물질의 증기압 계산식으로서 가장 널리 이용되고 있는 Antoine 식을 이용하였다.

$$\log P_f = A - \frac{B}{(t + C)} \quad (1)$$

여기서, P_f 는 연소점에서의 증기압이고, A, B, C는 상수이며, t는 온도이다. 참고로 Table 1에 본 연구에서 사용한 방향족 탄화수소에 대한 Antoine 상수 값을 나타내었다.⁵⁾

Table 1. The Antoine coefficients of the components

Components	A	B	C
o-Xylene	6.99891	1474.679	213.69
m-Xylene	7.00908	1462.266	215.11
p-Xylene	6.99052	1453.43	215.31
Ethylbenzene	6.95719	1424.255	213.21
Styrene	7.14016	1574.51	224.09

본 연구에서는 Antoine 식을 이용한 예측값과 Jones가 제시한 P_s 는 화학양론농도 (stoichiometric concentration, C_{st})상태에서의 증기압에 대한 1.5배를 이용하여 시행오차범위로 연소점을 계산하였다.

3. 실험

3.1 실험재료

본 연구에서 사용한 방향족탄화수소의 제조사 및 순도를 Table 2에 나타내었으며, 시료는 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

Table 2. Chemicals

Reagents	Companies(nationals)	Assay[%]
o-Xylene	Lancaster(England)	99
m-Xylene	Acros(USA)	99
p-Xylene	Lancaster(England)	99
Ethylbenzene	Samchun(Korea)	99.8
Styrene	Samchun(Korea)	99

3.2 실험장치 및 실험방법

3.2.1 Pensky-Martens 밀폐식 장치(ASTM-D93) 및 실험방법

본 장치는 크게 몸체부, Test Cup 장치부, 교반부, 화염 공급부로 나눌 수 있다.

실험방법은 ASTM-D93(Pensky-Martens Closed Cup) 규정에 따랐으며, 그 절차는 다음과 같다.

- a) Test Cup에 시료를 65ml넣고, Test Cup 상부를 닫은 후 온도계와 교반기를 삽입한다.
- b) Test Cup을 가열공기조 안에 넣고 고정 시킨 후 교반기를 굴곡축과 연결 하였다.
- c) 시료를 140~150회/min으로 교반하였고, 5~6℃/min으로 가열하였다.
- d) 시료의 온도가 1℃상승할 때 마다 개폐기 손잡이를 이용하여 Test Cup안에 발화원을 접근시켰다. 불꽃이 발생하는 온도를 인화점으로 하였다.

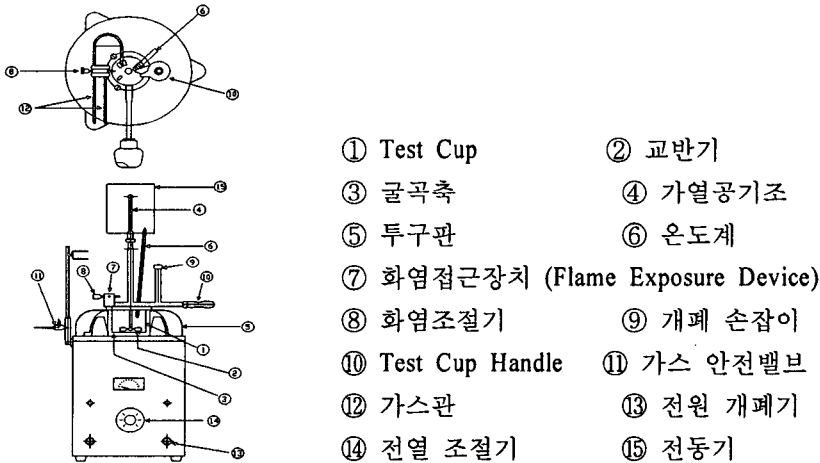


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

3.2.2 Tag 개방식 장치(ASTM D1310-86) 및 실험방법

본 장치는 크게 시료컵, 승온 다이얼, 수조, 시험염발생 장치 등으로 구성되어 있으며, 부가 장치로는 시료 컵의 시료 수위를 조절할 수 있는 레벨수준 유지장치(level device)가 있다.

실험방법은 ASTM D 1310-86의 규격에 따랐으며, 그 절차는 다음과 같다⁶⁾.

- a) 시료 70ml를 시료 컵에 넣고, 예측 인화점보다 약 20℃ 낮은 온도부터 가열하였다.
- b) 승온속도는 1 ± 0.25 ℃/min이 되도록 조절하였다.
- c) 온도가 0.5℃ 증가할 때마다 시험염을 가연성 액체 표면에 1초 동안 접근 시켰다.
- d) 발화가 일어났을 때를 인화점으로 기록함과 동시에 시간 계시기를 이용하여 발화지속시간을 측정하였다.
- e) 발화지속시간이 5초 이상일 때의 온도를 연소점으로 기록하였다.

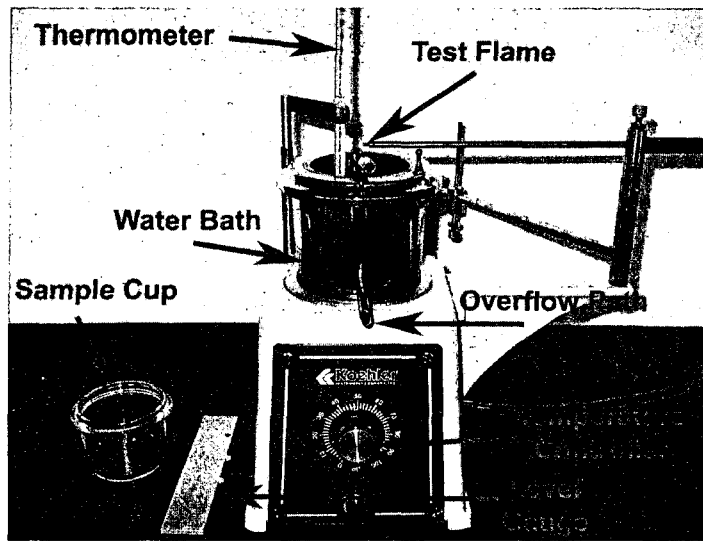


Fig. 2. Photograph of the experimental apparatus.

4. 인화점 및 연소점 비교

4.1 인화점 비교

본 연구에서 측정된 실험값을 산업현장에서 널리 사용되고 있는 문헌 값^{7,9)}들과 비교하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Comparison of experimental and reported flash points for aromatic hydrocarbons

Compounds	Flash Point (°C)				
	Closed-Cup test	Open-Cup test	NFPA	Sigma	Lange
	$T_{exp.}$	$T_{exp.}$			
o-Xylene	31	37	32	32.2	32
m-Xylene	28	33.5	27	25	25
p-Xylene	29	35	27	27.2	27
Ethylbenzene	22	30.5	21	22.2	20
Styrene	32	39	31	31.1	31

본 실험에서 사용된 방향족 탄화수소에 대한 밀폐식 인화점과 개방식 인화점의 측정결과를 비교해보면, 약 5.5~8.5°C의 차이를 보였으며, 밀폐식의 실험값이 문헌값과 일치함을 보였다.

4.2 연소점의 예측

Antoine 식을 이용한 예측값과 Jones¹⁰⁾가 제시한 1.5배 화학양론법칙에 의한 예측 값을

비교하여 Table 4에 제시하였다. 결과를 살펴보면, Jones가 제시한 예측 값은 실험값과 0.66~9.79℃의 오차를 나타내었고, 평균 약 4.56℃로 나타났다. 보다 정확한 예측 모델을 정립하기 위해서, 실험값으로부터 계산된 P_f/P_s 값의 평균인 1.23을 이용하여 재 계산된 연소점의 예측 값을 Table 4에 나타내었다. 실험값과 예측값은 0.59~5.77℃의 오차를 나타내었고, 평균 약 3.69℃로 나타났다. 방향족 탄화수소의 연소점에 대한 예측 모델을 다음과 같이 제시한다.

$$\frac{P_f}{P_s} = 1.23 \quad (2)$$

Table 4. Result of calculation of fire point by Tag Open-Cup Tester

Samples	O.C. fire point [℃]				P_f/P_s
	Experimental value	Calculated value	Recalculated value	Recal. - Exp.	
o-Xylene	44	47.34	43.41	0.59	1.26738
m-Xylene	42.5	43.26	39.37	3.13	1.44377
p-Xylene	43	42.34	38.46	4.54	1.55072
Ethylbenzene	32.5	40.77	36.92	4.44	0.97142
Styrene	39	48.79	44.77	5.77	0.91503
Average	-	4.56	-	3.69	1.22966

5. 결론

산업현장에서 널리 사용되고 있는 방향족 탄화수소에 대해 Pensky-Martens 밀폐식 측정장치(ASTM D-93)와 Tag 개방식 장치(ASTM D1310-86)를 사용하여 인화점과 연소점을 측정하였고, 결과를 다른 문헌값들과 비교 및 고찰하였다. Tag 개방식 장치에서 얻은 Acid류의 연소점 결과를 이용하여 예측식을 제시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 방향족 탄화수소에 대한 밀폐식 인화점과 개방식 인화점의 측정결과를 비교해 보면, 약 5.5~8.5℃의 차이를 나타내었다.
- 2) 방향족 탄화수소의 개방식 인화점 과 연소점은 약 0~9℃의 차이를 나타내었다.
- 3) 방향족 탄화수소의 개방식 연소점은 Antoine 식 및 화학양론농도의 1.23배 예측 방법을 이용하여 예측할 수 있다.

$$\frac{P_f}{P_s} = 1.23$$

참고문헌

1. E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall(1990).
2. S.K. Lee and D.M. Ha, "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul(1997).
3. A.F. Roberts, B.W. Quince, "A Limiting Condition for the Burning of Flammable Liquids", Combustion and Flame, Vol. 20, pp. 245-251, 1973.
4. V. Babrauskas, Ignition Handbook, FSP & SFPE(2003).
5. J.A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 15th ed., McGraw-Hill(1999).
6. American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01, pp. 183-187(1999).
7. R.E. Lenga and K.L. Votoupal, "The Sigma-Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Vol. I-Vol. III ", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc.(1993).
8. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile solids", NFPA 325M, NFPA(1991).
9. A.D. John, "Lange's Handbook of Chemistry" 4th ed., McGraw-Hill, Inc.(1992).
10. J.C. Jones, "A Means of Calculating the Fire Points of Organic Compounds", J. of Fire Sciences, Vol. 19. pp. 62-68(2003).