

유통법을 이용한 3성분계 유기용제의 인화특성에 관한 연구

임우섭*, 목연수**, 최재욱**
 부경대학교 대학원*, 부경대학교 안전공학과**

1. 서론

방향족 화합물은 합성수지, 합성고무, 합성섬유 등의 석유화학제품의 원료와 2 성분 또는 3성분 이상을 혼합한 도료공업에서 광범위하게 사용되고 있다.¹⁾ 그러나 이들 물질들은 공정상의 제조, 저장, 처리과정에서 고온, 고압의 조건에서 많이 노출되어 있을 뿐만 아니라 취급과 사용 중에 부주의로 인한 폭발과 화재사고가 증가하고 있다.²⁾ 그러므로 사고예방을 위해서는 취급하는 물질의 기본적인 위험 특성을 정확하게 파악하여 예방대책을 강구하여야 하므로, 인화성 액체의 경우에는 위험성의 지표인 인화점(Flash point)을 반드시 파악하여야 한다. 인화점은 가연성액체의 액면 부근에서 인화하는데 필요한 농도의 증기를 발산하는 최저온도로써 정의하고, 이 때의 증기농도가 폭발하한계가 된다. 인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 구분하며, 일반적인 용어로 사용되는 인화점은 하부인화점에 해당되고 상부인화점은 가연성 혼합증기의 포화농도가 폭발상한계에 도달하였을 때의 액체 온도로써 정의한다.³⁾

단일성분과 2성분계에 대한 인화점을 측정된 자료는 많이 있으나,^{4) 5) 6)} 3성분계 혼합물에 대한 인화점을 측정된 자료는 거의 없는 실정이다. 따라서 산업사회에서 유기용제의 혼합물에 대한 사용량이 많아지고 있는 다성분계 인화성 액체 중 가장 많이 사용되는 벤젠-톨루엔-크실렌의 3성분 혼합용액을 조제하여 유통법 실험장치로서 하부인화점과 상부인화점을 측정하였다. 또한 측정된 실험자료로부터 삼성분계의 특성을 나타내는 삼각도표를 제시하여 3성분혼합용액의 인화점 등온선을 제시하여, 이들 물질에 대한 화재 및 폭발예방을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

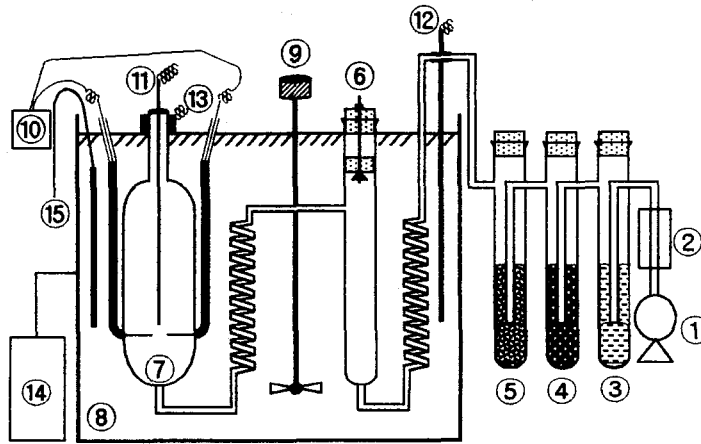
2. 실험장치 및 시험방법

2-1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig.1과 같으며, 주요구성 부분은 공기공급부, 제습부, 포화부, 폭발통과 항온조 및 제어장치 등으로 나눌 수 있다. 이 실험장치는 柳生昭三⁷⁾의 유통법 장치를 개선하여 제작한 것으로 공기공급부는 (주)서광 제품의 Air pump를 사용하였고, 제습부는 제 1칼럼에 Ethylene glycol과 제 2칼럼에 CaCl₂를 넣고 공기가 통과하도록 하여 완전 제습시켰다.

포화부는 외부칼럼과 내부칼럼으로 나누어지고, 외부와 내부칼럼 모두 측정대상 물질을 넣고 제습된 공기가 가연성액체 시료에 완전포화조성을 만들기 위해서 300mesh스테인레스 wire거즈를 충전시켜 표면의 접촉면적을 최대화 하였다.

항온조는 35cm×25cm×35cm의 크기로서 내부에 냉각부와 가열부가 들어있어 온도를 자유롭게 조절할수 있으며, 냉각부의 냉매는 R-502로서, -35℃까지 냉각시킬 수 있는 냉동기이고, 가열부는 2kw의 밀폐형 전열기를 사용하였다. 또한 항온조 내부를 에틸렌글리콜과 물을 50:50으로 혼합하여 제조한 용액을 넣어서, 온도를 조절하는 액매(液媒)로 사용하였으며, 제어장치는 온도조절을 비례적분미분(PID)제어방식으로 하고, 항온조 내부와 폭발통 내부의 온도를 자동제어 하도록 하였다.



- | | |
|-----------------------------|------------------------------------|
| ① Blower | ⑨ Agitator |
| ② Air flow meter | 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 주위환경에 안전을 기하여야 한다. 그리고 온도조절이 잘 이루어져야 하므로 설정온도에 도달하더라도 온도

유동이 없도록 일정시간을 기다려야 한다. 설정온도가 일정하게 유지되면 Air pump를 가동시키고 시간을 측정하여 12분동안 증발관에 일정유량(250~300ml/min)을 통과 시킨 후 공급을 중단하고, 포화증기 농도로 채워진 폭발통내의 혼합증기를 백금(Pt) 전극에 의해 아크방전 시킨다. 폭발한계 부근에서는 항온조의 온도를 1℃폭으로 변화시켜, 동일한 방법으로 실험조작을 반복 행하였으며, 이렇게 하여 얻어진 화염전과 유무의 한계에 해당하는 항온조의 온도를 시료의 인화점으로 하였으며, 동일한 실험을 반복하였을 때, 인화점 판정에 있어서의 재현성은 좋은 결과를 나타내었다. 폭발통은 용기의 내경 5cm, 높이 22.5cm의 크기로서, 재질은 석영유리로 석영관 내부에 순도 99.99%의 백금(Pt)전극간에 아크방전에 의해 폭발이 일어나도록 하였다. 여기서 폭발통의 최상부에 직경 1.5mm의 구멍을 내어서 외부로 유통시켰으며, 폭발통 상부가 고온하에서 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.

3. 결과 및 고찰

산업현장에서 벤젠, 톨루엔 및 o-크실렌은 생산과정에서부터 사용에 이르기 까지 많이 혼합되어 사용되는 물질로서 사용 목적에 따라 혼합조성을 달리하게 되므로 본 연구에서는 물비를 변화시켜 유통법 측정장치로서 하부인화점과 상부인화점을 측정하였으며, 정확한 인화점에 대한 비교검토를 위하여 테그밀폐식에 의한 인화점을 측정하고, 비중과 비점 등을 측정하였다. 그리고 물 조성비는 2성분계 혼합용액(벤젠-톨루엔, 벤젠-o-크실렌, 톨루엔-o-크실렌)과 3성분계 혼합용액을 각각 0.2몰 비율의 간격으로 조성을 변화시켰다.

3성분계 혼합용액에서 하부인화점이나 상부인화점이 같은 조성들을 도시하여 등온선으로 처리한 결과를 Fig.2~3에 나타내었다. Fig.2는 벤젠-톨루엔-o-크실렌 혼합물의 하부인화점 등온선도이며 Fig.3은 벤젠-톨루엔-o-크실렌 혼합물의 상부인화점 등온선도이다.

등온선 내의 숫자는 해당온도를 표시한 것이고, 실선은 3성분계와 2성분계를 나타내었고, 단일성분들을 각지점에 도시하여 검정을 한 등온선으로서 점선으로 도시된 등온선 역시 정확성이 있음을 나타낸 것이다.

폭발한계 선도는 등온선도와 같은 방식으로 Tech plot라는 도형프로그램을 이용하여 폭발한계선도를 삼각도표에 작성하였다. Fig.4는 벤젠-톨루엔-o-크실렌 혼합물의 폭발한계 선도와 Fig.5는 벤젠-톨루엔-o-크실렌 혼합물의 폭발상한계 선도를 나타내었다

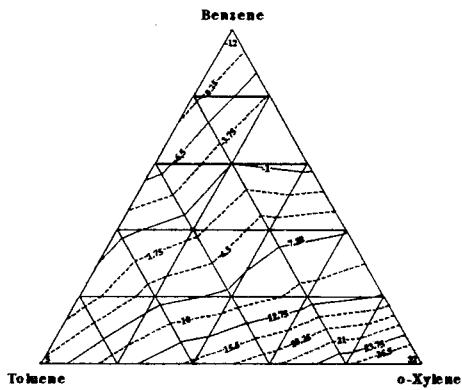


Fig.2. Line of the same class temperature according to concentration for Benzene : Toluene : o-Xylene mixtures [lower flash point (°C)].

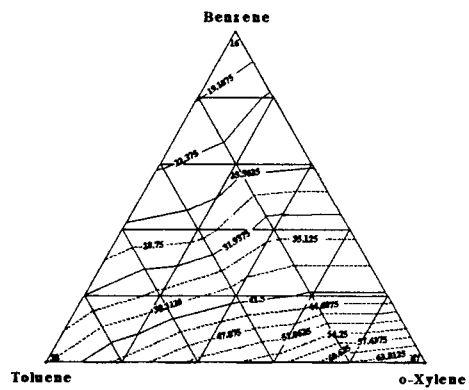


Fig.3. Line of the same class temperature according to concentration for Benzene : Toluene : o-Xylene mixtures [upper flash point (°C)].

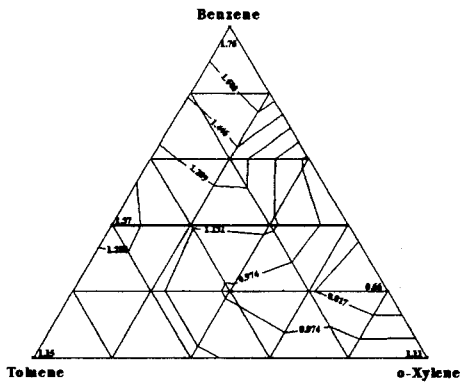


Fig.4. Line of lower explosive limit according to concentration for Benzene : Toluene : o-Xylene mixtures.

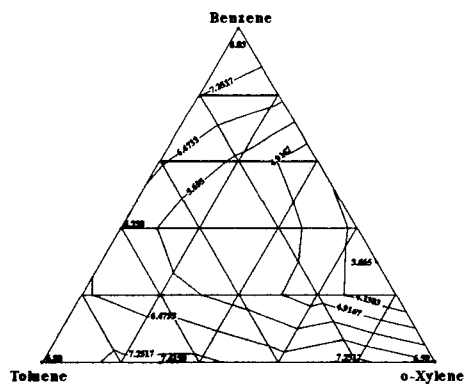


Fig.5. Line of upper explosive limit according to concentration for Benzene : Toluene : o-Xylene mixtures.

Table 1은 벤젠-톨루엔-o-크실렌 혼합물의 폭발한계 값을 Le Chatelier의 식으로부터 계산된 계산값과 실험에서 얻어진 하부인화점, 상부인화점으로부터 구해진 폭발한계값을 비교하였다.

Table 1. Comparison of explosive limit between calculations from experimental values and Le Chatelier law for Benzene(B), Toluene(T) and o-Xylene(X) mixtures.

Mole ratio (B : T : X)	Explosive limit lower(%)		Explosive limit upper(%)	
	Exp. Values	Le Chatelier	Exp. Values	Le Chatelier
0.6 : 0.2 : 0.2	1.39	1.44	5.54	7.41
0.4 : 0.4 : 0.2	1.14	1.32	5.00	7.17
0.4 : 0.2 : 0.4	1.16	1.31	5.32	7.10
0.2 : 0.6 : 0.2	1.17	1.23	6.03	6.95
0.2 : 0.4 : 0.4	0.95	1.22	5.38	6.88
0.2 : 0.2 : 0.6	0.83	1.21	4.53	6.82
A.A.D	-	0.185	-	1.755

5. 결론

산업의 발전으로 그 용도가 다양화 대량화된 유기용제 혼합용액 중에서 벤젠 - 톨루엔 - o-크실렌을 3성분 혼합용액으로 사용하여 조성을 변화시켜 유통법으로 하부인화점과 상부인화점을 측정 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 3성분계 혼합용액에 대하여 측정한 하부인화점과 상부인화점으로부터 혼합용액의 증기압과 폭발한계를 산출할 수 있으며, 인화점과 폭발한계 관계선도를 작성할 수 있었다.
- ② 각 용액에서 측정한 인화점을 삼각도표상에 등온선으로 나타낼 수 있었으며, 이 등온선으로부터 서로 다른 조성이면서 같은 하부인화점과 상부인화점을 가지는 혼합물질 조성을 알 수 있고 산업 현장에서 혼합물의 조성만 알면 이 도표에서 인화점을 찾을 수 있다.
- ③ 3성분계 혼합용액에 대하여 측정한 인화점으로부터 산출한 폭발하한계와 폭발상한계를 Le Chatelier의 법칙으로부터 계산한 값과 비교하였을 때의 절대 평균오차(A.A.D)를 다음과 같이 구하였다.

벤젠-톨루엔-o-크실렌 : 폭발하한계 - A.A.D 0.185
폭발상한계 - A.A.D 1.755

참고문헌

- 1) 丁平鎮, 工業有機化學, 文運堂, pp.299-303, 1991.
- 2) 韓國産業安全公團, "KISCO NET", 자료실.
- 3) 金鴻, 睦演洙, 李謹梧, 鄭國三, 防火工學, 東和技術, pp.58-60, 1993.
- 4) 김연수, "可燃性 蒸氣의 爆發限界 및 爆發特性에 관한 研究", 韓國産業安全學會誌, Vol.13, No.2, pp.116-121, 1998.
- 5) Peter Rasmussen, "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", American Chemical Society, Vol.21, No.2, 1982.
- 6) Kozo Koide, Kazuhisa Ohtaguchi, "A Method for Estimating Flash Points of Organic Compounds from Molecular Structures", Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol.24, No.2, 1991.
- 7) 柳生皓三, "引火溫度-爆發限界關係線圖", 安全工學, Vol.24, No.3, pp.152-158, 1985.