

유통법을 사용한 톨루엔과 o-크실렌 및 톨루엔과 메틸에틸케톤 혼합용제의 인화점 측정에 관한 연구

A Study on the Flash Point Determination of Toluene-o-Xylene and Toluene-Methyl Ethyl Ketone Mixtures by Air-Blowing Method

신열우*·목연수**·최일곤***

Yeul-Woo Shin·Yun-Soo Mok·Il-Gon Choi

ABSTRACT

The flash point is generally used as a hazardous index of fire or explosion of a flammable liquid. In this study, the lower flash points and the upper flash points according to the composition of Toluene-o-Xylene and Toluene-Methyl Ethyl Ketone mixtures are determined by air-blowing method.

As results, relations between the flash points and the compositions of mixtures;

① for Toluene-o-Xylene mixtures

T_{fl} = 25.23 α + 5.34

T_{fu} = 27.36 α + 40.50

② for Toluene-Methyl Ethyl Keton mixtures

T_{fl} = 10.00 β - 5.00

T_{fu} = 16.91 β + 20.45

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 유기용제를 사용하는 횟수가 증가함과 동시에 사용하는 유기용제의 종류

도 다종 다양하게 되었다. 이들 유기용제는 할로젠화 탄화수소류를 제외하고는 거의 대부분 가연성(인화성)액체이므로, 항상 화재·폭발 사고의 잠재 위험성을 가지고 있다. 실제로 페인트 제조, 접

* 부산 소방본부
** 부산공업대학교 산업안전공학과
*** 동광화학(주)

착제의 제조산업 및 이들 제품을 사용하는 산업현장에서 유기용제 증기에 의한 화재·폭발사고는 빈번히 발생하고 있으므로, 사고 예방을 위해서는 유기용제 증기에 대한 위험성 파악이 대단히 중요하다.

가연성 액체의 기초적인 물성의 한 부분임과 동시에 화재 및 폭발위험성을 나타내는 지표로서 인화점이 사용되고 있다.

인화점은 가연성 액체의 액면 가까이에서 인화하는데 필요한 농도의 증기를 발산하는 최저온도로서 정의한다. 즉, 액면상에서의 증기가 폭발 하한에 상당하는 농도와 같게 되는 온도로서 폭발 하한에 상당하는 액체온도이다. 인화점에는 하부인화점과 상부인화점이 존재하며 일반적으로 인화점이라고 부르는 것은 하부인화점에 해당하고, 상부인화점은 증기의 포화농도가 폭발상한계에 상당하는 액체의 온도로서 정의한다¹⁾. 가연성액체를 안전하게 취급하기 위하여는 하부인화점과 상부인화점의 온도 조건의 명시가 중요하다.

인화점을 측정하는 방법으로는 Tag밀폐식, Pensky Martens밀폐식, Cleveland개방식 등이 대표적인 것으로 KSM 2010에 규정되어 있으며, 인화점이 95°C이하인 경우는 주로 Tag밀폐식이 사용된다. 그러나 이들 시험법으로는 상부인화점을 측정할 수가 없다.

上原陽²⁾은 가연성액체 인화온도의 측정기에 따른 비교연구를 하여, 시험기에 따라 인화온도에 다소 다른값을 나타낸다고 보고하였다. K. Hasegawa and M. Hirata³⁾는 점성액체의 인화점 측정에 관한 연구에서 Tag밀폐식 시험장치의 측정오차에 대한 문제점을 지적하고 있다.

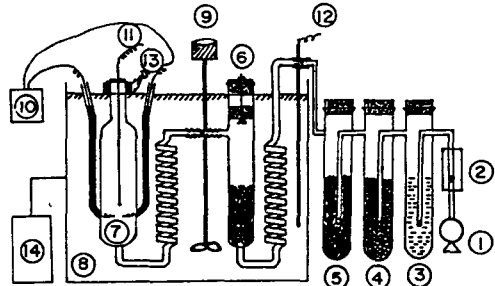
柳生昭三⁴⁾은 Tag밀폐식 인화점 측정에서는 인화점시험기의 증기농도가 지시온도에 있어서의 포화온도에 도달하지 않는다는 것, 용기중에 균일농도가 되지 않는다는 것, 시험불꽃의 위치가 용기의 상부에 있으므로 화염이 하방전파로 된다는 등의 원인으로 실제의 하부인화점과의 사이에 오차가 발생한다고 지적하였다. 이 때문에 유통법의 인화점 측정장치를 사용하는 것이 가연성액체의 기액평형상태를 만족시키는 상부인화점과 하부인화점을 얻을 수 있다고 보고하고 있으며, 이 방법은 증발관에 건조공기를 유통시키기 때문에 유통법이라고 부른다.

단일성분에 대한 유통법의 인화점 측정자료는 많으나⁵⁾ 혼합물에 대한 측정자료는 거의 없는 실정이다. 본 연구에서는 산업현장에서 혼합용제로써 많이 사용되고 있는 톨루엔과 α -크실렌 및 톨루엔과 메틸에틸케톤의 혼합물에 대한 인화점을 유통법에 의해 측정하여 혼합조성에 따른 하부인화점과 상부인화점을 구하고, 조성변화에 따른 인화점의 관계성을 밝혀, 혼합유기용제의 화재·폭발방지를 위한 예방대책을 수립하는데 기초자료를 제공하여 재해예방에 기여하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 이 장치는 柳生昭三⁴⁾의 유통법의 장치를 더욱 개선하여 제작하였으며, 제습기, 냉동장치, 항온조, 포화기, 폭발통(연소통) 등으로 구성되어 있다.



- ① Blower
- ② Air flow meter
- ③ E. G. column
- ④ CaCl₂ column
- ⑤ Evaporator
- ⑥ Saturator
- ⑦ Explosion column
- ⑧ Constant temperature bath
- ⑨ Agitator
- ⑩ Neontrans
- ⑪ Thermocouple (explosion detector)
- ⑫ Bath
- ⑬ Heater
- ⑭ Refrigerator

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

계습기는 ethylene glycol column과 CaCl₂ column으로 구성하였으며, 냉동장치는 항온조 내의 온도를 -35℃까지 냉각시킬 수 있는 냉동기로서 냉매는 R-502를 사용하였고, 압축냉각된 R-502의 냉매의 유량을 조절하여 냉각관내의 압력을 조절함으로써 임의의 저온을 유지할 수 있도록 하였다.

항온조는 35cm×25cm×35cm의 크기로서 내부에 냉각용 코일과 전열기를 설치하고, 완전한 단열이 이루어지도록 단열처리하였으며, 液媒로는 에틸렌 글리콜과 물의 혼합용액 등을 사용하였다. 항온조 내의 가열은 2KW의 밀폐형 전열기를 삽입하여 설정온도에 따라 전류를 비례 제어할 수 있도록 하였다.

포화기는 하부에 측정하고자 하는 혼합용제를 적당량 넣고 증발관을 거쳐오는 혼합가스를 통과시켜, 혼합용제와의 접촉면적을 최대로 하기위해 스테인레스 거즈를 충전하였다.

폭발통은 포화기에서 넘어온 포화증기를 항온조에서 등온시키고, 99.999%-Pt선의 극간에서 Arc를 발생시켜 폭발을 일으키게 하였다. 폭발통의 끝부분이 가열액매(加熱液媒)로부터 대기중에 노출하고 있기 때문에, 특히 고온하에서는 이 부분으로부터 관내의 냉각을 방지할 필요가 있다. 이를 위해 내경 5.0cm인 폭발통의 상부 약 1/4을 2.6cm로 좁히고, 액매(液媒)에서의 노출 높이를 2.0cm이하로 제한하고 이 부분을 피복된 내열선으로 항온조와 동일한 온도로 조정하는 것에 의해 주어진 온도에서 포화온도를 나타내는 혼합가스를 얻을 수 있도록 하였다.

2.2 실험시료

본 실험에서는 산업체에서 많이 사용하고 있는 톨루엔, o-크실렌, 메틸에틸케톤을 대상으로 하였으며, 각 시료는 純正化學(株)의 시약 특급을 사용하였다. 이들 시약을 각각의 몰(mole)비로 혼합한 톨루엔과 o-크실렌 및 톨루엔과 메틸에틸케톤의 혼합용제를 제조하여 실험에 사용하였다.

2.3 실험방법

인화점 측정은 항온조를 설정한 온도에 이르러 한 후 장치를 항온조의 액매중에 설치하고, 송풍

기로 부터 나온 공기를 건조기를 통과시켜 건조공기로 한 후 외부에 있는 증발관의 시료액체중에 250~300ml/min의 량으로 blowing시켜 건조공기중에 증기를 예비 포화시킨다. 이 증기를 더욱 정확히 포화시키기 위해 항온조내의 포화기를 통과시킨다.

이 조작을 15~20분 계속하면 연소관내에는 항온조의 설정온도에 해당하는 포화증기농도의 혼합가스로 채워진다. 여기서 공기의 blowing을 중지하고 네온트랜스로 부터 Pt 전극간에 Arc 방전을 시킨다. 이때 혼합가스가 폭발범위(연소범위)내에 있으면 화염이 연소관내를 상승하고, 폭발이 격렬한 경우에는 폭음과 함께 연소관의 실리콘 마개가 튀어 오르게 된다. 폭발한계 부근에 있어서의 화염전파의 판별은 화염이 최소로 되기 때문에 육안 관찰과 폭발통 내에 삽입한 열전대에 의한 온도변화에 의해 행하였다.

폭발한계 부근에서 항온조의 온도를 1℃폭으로 변화시켜, 동일한 방법으로 실험조작을 반복하여 행한다. 이렇게 하여 얻어진 화염전파 유무의 한계에 해당하는 항온조의 온도를 시료의 인화점으로 하였으며, 동일한 실험을 반복하였을때, 인화점 판정에 있어서의 재현성은 좋은 결과를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 톨루엔과 o-크실렌 혼합용제의 인화점

톨루엔과 크실렌의 혼합용제는 주로 페인트의 용제로서 널리 사용되고 있으며, 그 혼합비도 제품에 따라 여러가지이므로 본 연구에서는 각 몰비로 혼합한 혼합용제를 제조하여 인화점을 측정하였다.

Fig. 2는 톨루엔(0.1몰)과 o-크실렌(0.9몰)의 혼합용제의 하부인화점 측정예를 나타내었다. 화염전파 유무의 한계온도로서 1℃폭의 온도변화에 의해 대체로 판별이 용이하였으며 좋은 결과를 얻었다. 이 경우 하부인화점을 29℃로 구하였다.

Fig. 3은 톨루엔과 o-크실렌 혼합용제에 대한 하부인화점과 상부인화점의 측정 결과를 나타내었으며, 순수물질에 대한 Tag 밀폐식의 문헌치⁶⁾도 나타내었다. 순수물질에 대한 문헌치와 실험치는

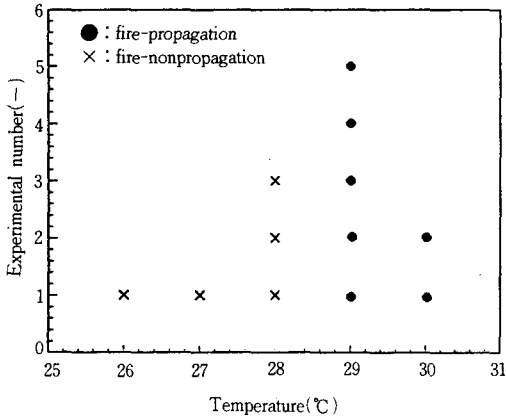


Fig. 2 Example of determination of lower flash point (mixture of Toluene 0.1 mole and α -Xylene 0.9 mole)

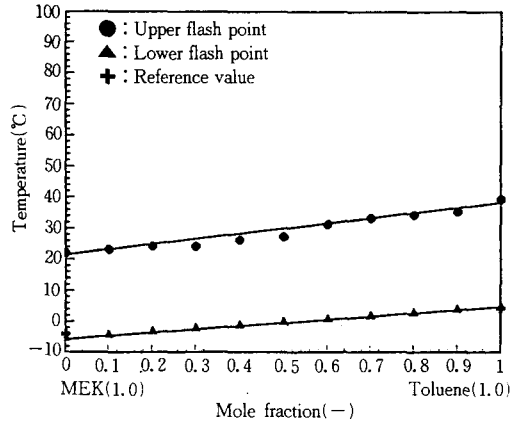


Fig. 4 Lower flash point and upper flash point of Toluene and Methyl Ethyl Ketone mixture

$\pm 1^\circ\text{C}$ 의 오차 범위에서 잘 일치하고 있다. 톨루엔과 α -크실렌의 각 조성에 따른 인화점은 직선적인 관계를 나타내고 있으므로 Raoult의 법칙에 잘 따르는 것을 알 수 있으며, 이들 자료로부터 구한 혼합물 조성변화에 따른 하부인화점의 관계식은 식(1)과 같고, 상부인화점의 관계식은 식(2)와 같다.

$$T_{\text{L}} = 25.23\alpha + 5.34 \dots\dots\dots (1)$$

$$T_{\text{U}} = 27.36\alpha + 40.50 \dots\dots\dots (2)$$

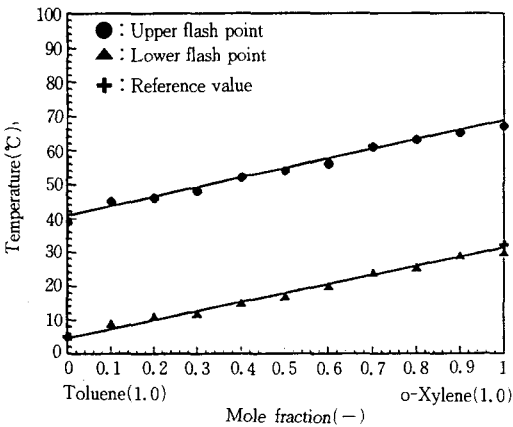


Fig. 3 Lower flash point and upper flash point of Toluene and α -Xylene mixture

3.2 톨루엔과 메틸에틸케톤 혼합용제의 인화점

톨루엔과 메틸에틸케톤의 혼합용제는 접착제 계통의 용제 및 석유화학 분야의 탈랍(solvent dewaxing)용제로서 널리 사용되고 있으므로, 이 혼합용제의 조성변화에 따른 인화점을 측정하였다.

Fig. 4는 톨루엔과 메틸에틸케톤 혼합용제의 조성에 따른 하부인화점과 상부인화점의 측정결과를 나타내었으며 순수물질에 대한 문헌치⁶⁾도 나타내었다. 순수물질에 대한 문헌치와 실험치가 $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 오차 범위에서 잘 일치하고 있다.

조성에 따른 하부인화점의 상관관계는 선형관계를 나타내고 있으므로 Raoult의 법칙에 잘 따르는 것을 알 수 있으며, 이들 결과로부터 구한 혼합물 조성변화에 따른 하부인화점의 관계식은 식(3)과 같고, 상부인화점과 조성과의 관계식은 식(4)와 같다.

$$T_{\text{L}} = 10.00\beta - 5.0 \dots\dots\dots (3)$$

$$T_{\text{U}} = 16.91\beta + 20.45 \dots\dots\dots (4)$$

4. 결 론

페인트 제조산업, 접착제 제조산업 및 석유화학 관련분야에서 많이 사용되고 있는 톨루엔과 α -크실렌 혼합용제 및 톨루엔과 메틸에틸케톤 혼합용제에 대하여 유통법에 의한 인화점을 측정할 결과

다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 톨루엔과 o-크실렌 혼합용제의 각 조성에 따른 하부인화점과 상부인화점은 농도변화에 따라 직선적으로 변하며 그 상관관계식을 다음과 같이 구하였다.

$$T_{fl} = 25.23\alpha + 5.34$$

$$T_{fu} = 27.36\alpha + 40.50$$

2) 톨루엔과 메틸에틸케톤 혼합용제의 경우에도 각 인화점은 농도변화에 직선적관계를 가지며 그 관계식은 다음과 같이 구하였다.

$$T_{fl} = 10.00\beta - 5.00$$

$$T_{fu} = 16.91\beta + 20.45$$

기 호 설 명

T_{fl} : Lower flash point temperature(°C)

T_{fu} : Upper flash point temperature(°C)

α : mole fraction of o-Xylene(-)

β : mole fraction of Toluene(-)

참 고 문 헌

- 1) 金 鴻, 陸演洙, 李謹悟, 鄭國三, 防火工學, 東和技術, pp. 58~60, 1993.
- 2) 上原陽一, 可燃性液體의 引火点의 推算方法, 安全工學, Vol. 11, No. 1, pp. 33~35, 1972.
- 3) K. Hasegawa and M. Hirata, The study of Flash point Measurements of Viscos Flammable Liguids, JSSE, Vol. 26, No. 3, pp. 139~147, 1987.
- 4) 柳生昭三, 引火温度-爆發限界關係線圖, 安全工學, Vol. 24, No. 3, pp. 152~158, 1985.
- 5) 柳生昭三, 引火温度-爆發限界關係線圖 (2)~(12), 安全工學, Vol. 24, No. 5, pp. 210~215, 1985. ~Vol. 26, No. 5, pp. 299~305, 1987.
- 6) R. E. Lenga, The Sigma Aldrich Library of Regulctory and Safety data, Sigma Chemical Co., and Aldrich Chemical Co., pp. 447, 1129, 1993.