

3성분계 유기용제의 인화특성에 관한 연구

A Study on the Characteristics of Flammability for Organic Solvents of Three Component Systems

임우섭* · 목연수* · 최재욱* · 최일곤** · 하동명*** · 조태제****

W.S. Lim · Y.S. Mok · J.W. Choi · I.K. Choi · D.M. Ha · T.J. Cho

(1999년 5월 3일 접수, 1999년 7월 23일 채택)

ABSTRACT

This study was accomplished by measuring the lower and upper flash point with air blowing method and grasping the characteristics of flammability for the three component systems, which are made up of the Benzene-Toluene-o-Xylene and Methyleneethylketone-Toluene-o-Xylene. These three component systems are widely used in the various industrial fields together with the development of industry.

The results are as follows ;

- 1) Isothermal line is plotted on the triangular diagram for flash points determined in each solutions. From this line, the mixed compositions which indicated the same lower and upper flash points in each different composition could be read on this diagram, if the composition of mixtures are known.
- 2) Lower and upper explosion limits obtained from the flash points determined for the three component solution are compared with the value calculated from Le Chatelier's law. Especially the lower explosion limits are in a good agreement with the calculated values.

* 부경대학교 산업시스템·안전공학부

** 동광화학(주)

*** 세명대학교 환경안전시스템공학

**** 동명대학 산업안전과

1. 서 론

방향족화합물은 합성수지, 합성고무, 합성섬유 등의 석유화학제품의 원료로 사용되거나, 2성분 또는 그 이상을 혼합하여 도료공업 등의 혼합용제로서 광범위하게 사용되고 있다¹⁾. 그러나 이들 물질들은 제조과정, 저장 및 처리과정에서 고온, 고압의 조건에 많이 노출될 뿐 아니라 취급과 사용 중에 부주의로 인한 화재나 폭발사고가 자주 발생하고 있다²⁾. 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, 일반적으로 인화점이란 하부인화점을 말하며, 상부인화점은 가연성 혼합증기의 포화농도가 폭발 상한계에 도달하였을 때의 액체 온도로서 정의한다³⁾.

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 있다⁴⁾. 그러나 이들 시험법으로는 상부인화점을 측정하기가 불가능하여, 柳生昭⁵⁾은 태그밀폐식 인화점 측정에서는 인화점 시험기의 증기농도가 지시온도에 있어서의 포화농도에 도달하지 않는다는 것, 용기중에 균일농도가 되지 않는다는 것, 시험불꽃의 위치가 용기의 상부에 있으므로 화염이 하방전파로 된다는 것 등의 원인으로 실제의 하부인화점과의 사이에 오차가 발생한다고 지적하였다. 이 때문에 증발관에 건조공기를 유통시켜 측정하는 방법을 제안하여 유통법이라 하고, 가연성 액체의 기액 평형상태를 만족시키는 하부인화점과 상부인화점을 얻을 수 있다고 보고

하였다⁶⁾. 단일성분과 2성분계에 대한 인화점을 측정한 자료는 많이 있으나^{7~11)}, 3성분계 혼합물에 대한 인화점을 측정한 자료는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 다성분계 유기용제중 산업현장에서 가장 많이 사용되는 벤젠-톨루엔-o-크실렌계와 메틸에틸케톤-톨루엔-o-크실렌계의 3성분 혼합용액을 시료로 유통법 실험장치를 사용하여 하부인화점과 상부인화점을 측정하여 이들 값으로부터 3성분계의 특성을 나타내는 삼각도표상에 혼합용액의 인화점 등온선을 제시하고, 이들 혼합물의 인화점으로부터 구한 폭발한계값이 Le Chatelier법칙에 잘 적용되는 지를 평가하여 화재 및 폭발예방을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

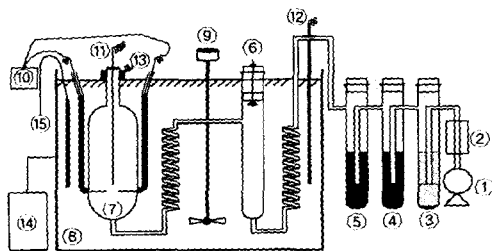
2.1 실험장치

본 실험에 사용된 장치는 Fig. 1과 같으며, 공기공급부, 제습부, 포화부, 폭발통과 항온조 및 제어장치 등으로 구성되어 있다. 이 실험장치는 柳生昭⁵⁾의 유통법 장치를 개선하여 제작한 것으로 공기공급부는 서광 SK-7500 제품의 공기펌프를 사용하였고, 제습부는 제 1칼럼에 에틸렌글리콜과 제 2칼럼에 CaCl₂를 넣고 이를 통하여 공기가 통과하도록 하여 완전 제습시켰다.

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

항온조는 35cm×25cm×35cm의 크기로서 내부에 냉각부와 가열부가 들어있어 온도를 -35℃에서 80℃까지 자유롭게 조절할 수 있으며, 냉각부의 냉매로는 R-502를 사용하였으며, 가열부에는 2kw의 밀폐형 전열기를 사용하였다. 또한 항온조 내부에는 에틸렌글리콜과 물의 혼합용액을 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 용기로써, 석영관 내부의 순도 99.99%의 백금(Pt)전극간에 아크방전에 의해 폭발이 일어나도록 하였다. 폭발통 상부가 고온 하에서 대기중에 노출되어 있기 때문에 냉각을 방지할 필요가 있다. 이를 위해 내경 5.0cm 인 폭발통의 상부 약 1/4을 2.6cm로 좁히고, 액매에서 노출된 높이를 2.0cm이하로 제한하였으며, 이 부분을 피복된 전열선으로 항온조와 동일한 온도로 조정하는 장치를 하여, 항온조 내부와 칼럼내부, 폭발통 상부가 동일한 온도를 유지할 수 있도록 하였고, 주어진 온도에서 측정물질의 포화증기가 유통될 수 있도록 하였다.



- ① Blower ② Air flow meter ③ Ethylene glycol column
- ④ CaCl₂ column ⑤ Evaporator ⑥ Saturator
- ⑦ Explosion column ⑧ Constant temperature bath
- ⑨ Agitator ⑩ High voltage transformer
- ⑪ Thermocouple(explosion detector)
- ⑫ Thermocouple(bath) ⑬ Heater
- ⑭ Refrigerator ⑮ Bath heater

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

2.2 실험시료 및 실험방법

본 실험에서는 산업현장에서 가장 많이 사용되는 벤젠(Benzene: B)-톨루엔(Toluene: T)-o-크실렌(o-Xylene: X)계와 메틸에틸케톤(Methyl-ethylketone: M)-톨루엔-o-크실렌계의 3성분계 혼합물을 실험대상으로 하였으며, 시료는 純正化學(株)의 특급시약을 사용하여, 인화점을 측정하고자 하는 조성에 따라 물비율로 시료를 조제하였다.

실험은 항온조를 설정한 온도에 이르게 한 후 장치를 항온조의 액매중에 설치하고, 송풍기로부터 나온 공기를 제습부를 통과시켜 건조공

기로 한 후 외부에 있는 증발관의 시료 액체중에 250~300ml/min의 량으로 분출시켜 건조공기중에 증기를 예비포화 시킨다. 이 증기를 더욱 정확히 포화시키기 위해 항온조내의 포화기를 통과시킨다.

이 조작을 10~15분 계속하면 폭발통내에는 항온조의 설정온도에 해당하는 포화증기농도의 혼합가스로 채워진다. 여기서 공기의 분출을 중지하고 네온트랜스로부터 Pt전극간에 아크방전을 시킨다. 이 때 혼합가스가 폭발범위(연소범위)내에 있으면 화염이 폭발통내로 상승하고, 폭발이 격렬한 경우에는 폭음과 함께 폭발통의 실리콘 마개가 튀어 오르게 된다. 폭발한계 부근에 있어서의 화염전파의 판별은 화염이 최소로 되기 때문에 육안관찰과 폭발통 내에 삽입한 열전대에 의한 온도변화에 의해 행하였다.

폭발한계 부근에서 항온조의 온도를 1°C폭으로 변화시켜, 동일한 방법으로 실험조작을 반복하여 행한다. 이렇게하여 얻어진 화염전파 유무의 한계에 해당하는 항온조의 온도를 시료의 인화점으로 하였으며, 동일한 실험을 반복하였을 때, 인화점 판정에 있어서의 재현성은 좋은 결과를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 3성분계 유기용제의 인화점

산업현장에서 벤젠(B)-톨루엔(T)-크실렌(X)계(이하 BTX라 함)와 메틸에틸케톤(M)-톨루엔(T)-크실렌(X)계(이하 MTX라 함)는 생산과정에서부터 사용에 이르기까지 많이 혼합되어 사용되는 물질로서 사용 목적에 따라 혼합조성을 달리하게 되므로, 본 연구에서는 물비를 변화시켜 하부인화점과 상부인화점을 측정하였다.

Table 1과 2에는 3성분계 혼합용액에 대하여 실험에서 얻어진 하부인화점과 상부인화점을 나타내었다. 3성분계 혼합물의 인화점이 각 조성에 따라 일정한 경향을 나타내지는 않으나 조성 변화에 따라서는 동일한 인화점을 나타내고 있으므로 3성분계 좌표에서 인화점 등온선을 구할 수 있다는 것이 예측된다.

Table 1 Experimental results of Benzen(B)-Toluene(T)-o-Xylene(X) system

Mole ratio (B : T : X)	Flash Point (°C)	
	Lower	Upper
0.6 : 0.2 : 0.2	-1	24
0.4 : 0.4 : 0.2	1	27
0.4 : 0.2 : 0.4	6	34
0.2 : 0.6 : 0.2	6	36
0.2 : 0.4 : 0.4	8	40
0.2 : 0.2 : 0.6	11	42

Table 2 Experimental results of Methyl ethyl ketone(M)-Toluene(T)-o-Xylene(X) system

Mole ratio (M : T : X)	Flash Point (°C)	
	Lower	Upper
0.6 : 0.2 : 0.2	1	28
0.4 : 0.4 : 0.2	4	33
0.4 : 0.2 : 0.4	6	33
0.2 : 0.6 : 0.2	7	36
0.2 : 0.4 : 0.4	10	39
0.2 : 0.2 : 0.6	12	43

3.2 인화점 등온선도와 폭발한계선도

Table 1과 2에 나타난 바와 같이 BTX 혼합물과 MTX 혼합물은 서로 다른 조성이면서도 동일한 하부인화점과 상부인화점을 가지는 조성이 있다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2~5는 3성분계 혼합용액에서 하부인화점이나 상부인화점이 같은 조성들을 찾아서 tecplot 도형프로그램을 이용하여 등온선으로 도시한 결과를 나타내었다. 등온선 내의 숫자는 인화점을 표시한 것이고, 실선은 3성분계와 2성분계 및 단일성분들을 각 지점에서 도시한 등온선이며, 점선으로 나타낸 등온선은 실험을 행하지 않고 예측한 등온선이다.

Fig. 2는 BTX 혼합물의 하부인화점 등온선이고, Fig. 3은 BTX 혼합물의 상부인화점 등온선을 나타내었다. 또한 Fig. 4는 MTX 혼합물의 하부인화점 등온선이며, Fig. 5는 MTX 혼합물의 상부인화점 등온선을 나타내었다. 실제 산업 현장에서는 이 도표를 활용하면 혼합비율이 각각 다른 3성분계 혼합용액의 조성만 알면 그 용

액의 인화점을 쉽게 구할 수 있다.

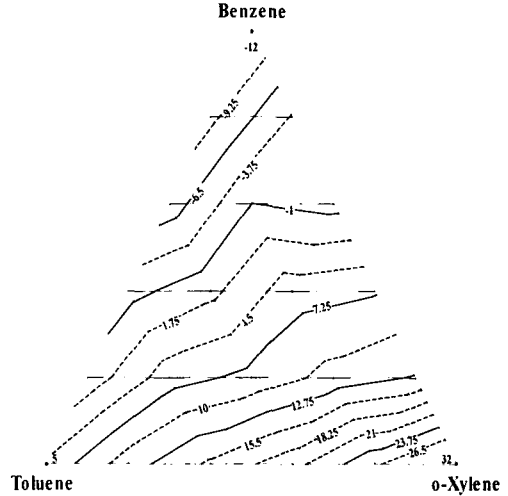


Fig. 2 The isothermal line of flash point according to concentration for Benzene-Toluene-o-Xylene system [lower flash point (°C)]

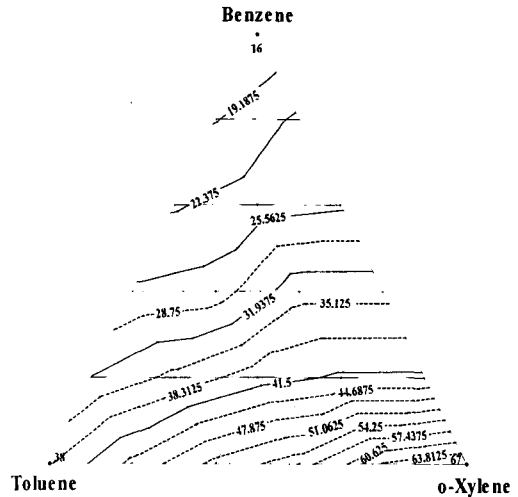


Fig. 3 The isothermal line of flash point according to concentration for Benzene-Toluene-o-Xylene system [upper flash point (°C)]

이렇게 얻은 인화점 측정 자료들로부터 증기압을 환산하여 이에 상응하는 폭발한계값을 구하여 인화점 등온선도와 같은 방식으로 tecplot

도형프로그램을 사용하여 삼각도표상에 폭발한계 선도를 작성하였다. Fig. 6에는 그의 한예로서 BTX 혼합물의 폭발한계 선도를 나타내었으며 이 도표를 산업현장에서 활용하면 폭발한계를 보다 쉽게 예측할 수 있다.

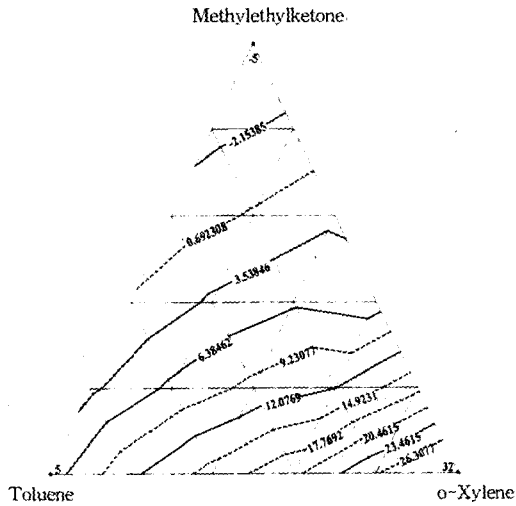


Fig. 4 The isothermal line of flash point according to concentration for Methylethylketone-Toluene-o-Xylene system [lower flash point (°C)]

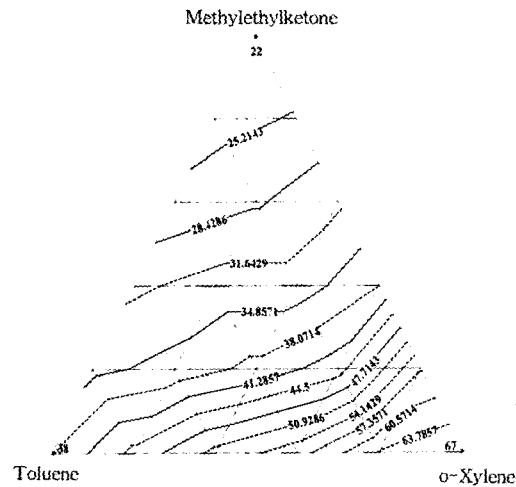


Fig. 5 The isothermal line of flash point according to concentration for Methylethylketone-Toluene-o-Xylene system [upper flash point (°C)]

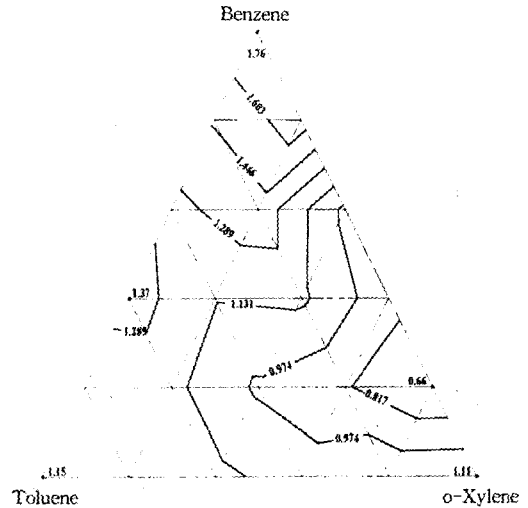


Fig. 6 The isotopic line of lower explosive limit according to concentration for Benzene-Toluene-o-Xylene system [Vol%]

3.3 Le Chatelier식에 대한 적용

실험에서 구한 3성분계 혼합용액에 대한 각각의 하부인화점과 상부인화점에 상응하는 증기압을 Riedel식과 Pitzer식을 사용하여 산출할 수 있으며, 이 증기압으로부터 폭발한계를 구할 수 있다. 그러나 두 종류 이상의 가연성가스 또는 증기의 혼합물의 폭발한계를 실측에 의하지 않고, 계산에 의하여 구하는 방법에는 Le Chatelier의 법칙이 널리 사용되고 있다. 이 법칙에 의하면 가연성가스 또는 증기의 종류를 a, b, c...라 하고, 단일성분의 폭발한계를 $X_a, X_b, X_c \dots$ 라 하고, 폭발상한을 $X'_a, X'_b, X'_c \dots$ 라 하면 폭발한계(X_m)와 폭발상한(X'_m)은 식(1)과 식(2)와 같다.

$$X_m = \frac{1}{\frac{N_a}{X_a} + \frac{N_b}{X_b} + \frac{N_c}{X_c} \dots} \dots \dots \dots (1)$$

$$X'_m = \frac{1}{\frac{N_a}{X'_a} + \frac{N_b}{X'_b} + \frac{N_c}{X'_c} \dots} \dots (2)$$

여기서 N_a, N_b, N_c 는 각각 a, b, c 물질의 혼합 몰비로서 총합은 1이 된다.

Table 3은 BTX 혼합물의 폭발한계 값을 Le

Chatelier의 식으로부터 계산한 값과 실험에서 얻어진 하부인화점, 상부인화점으로부터 구해진 폭발한계값을 비교하였으며, Table 4는 MTX 혼합용액에 대한 계산값과 실험값을 비교한 것이다. Table 3과 4에서 폭발한계는 A.A.D.(average absolute deviation)¹²⁾가 각각 0.185와 0.348로서 잘 일치하고 있으나 상한계는 상당한 차이가 있다. 이는 상한계가 상부인화점으로부터 구해지므로 상부인화점은 하부인화점보다 측정시 온도가 높으므로 측정시의 공기유통에 의해 저비점 물질이 증발하는 것에 기인하는 것으로 사료된다.

Table 3 Comparison of explosive limit between calculated values from Le Chatelier's law and experimental values for Benzene(B)-Toluene(T)-o-Xylene(X) system

Mole ratio (B : T : X)	Lower explosive limit (Vol%)		Upper explosive limit (Vol%)	
	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

Table 4 Comparison of explosive limit between calculated values from Le Chatelier's law and experimental values for Methyl ethyl ketone(M)-Toluene(T)-o-Xylene(X) system

Mole ratio (M : T : X)	Lower explosive limit (Vol%)		Upper explosive limit (Vol%)	
	Exp. values	Le Chatelier	Exp. values	Le Chatelier
0.6 : 0.2 : 0.2	2.42	1.59	6.07	8.22
0.4 : 0.4 : 0.2	1.24	1.41	6.12	7.66
0.4 : 0.2 : 0.4	1.01	1.39	4.61	7.58
0.2 : 0.6 : 0.2	1.18	1.26	5.68	7.17
0.2 : 0.4 : 0.4	1.03	1.25	4.93	7.10
0.2 : 0.2 : 0.6	0.83	1.24	4.54	7.03
A.A.D.	-	0.348	-	2.135

4. 결 론

유기용제 혼합용액 중에서 벤젠-톨루엔-o-크실렌계와 메틸에틸케톤-톨루엔-o-크실렌계의 3 성분 혼합용액의 조성을 변화시켜 개선된 유통법 시험장치로 하부인화점과 상부인화점을 측정하여 인화특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 각 용액에서 측정된 인화점으로부터 삼각도 표상에 인화점 등온선을 도시할 수 있으며, 이 등온선으로부터 서로 다른 조성인면서 같은 하부인화점과 상부인화점을 가지는 혼합물질의 조성을 알 수 있었으며, 또한 이 등온선을 이용하여 다른 조성에서의 인화점도 쉽게 찾을 수 있다.
- 2) 3성분계 혼합용액들에 대하여 측정된 인화점으로부터 산출한 폭발한계와 폭발상한계를 Le Chatelier의 법칙으로부터 계산한 값과 비교하였을 때 하한계는 잘 일치하였으나 상한계는 다소 차이를 나타내었다.

참 고 문 헌

- 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", 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) 김영수, 이민세, 신창섭, "可燃性 蒸氣의 爆發限界 및 爆發特性에 관한 研究", 한국산업안전학회지, Vol. 13, No. 2, pp. 116~121, 1998.
- 8) J. Gmehling, P. Rasmussen, "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNI-

- FAC", I & EC Fundam, Vol. 21, No. 2, pp. 186~188, 1982.
- 9) T. Suzuki, 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, pp. 258~261, 1991.
- 10) 목연수, 최재욱, 김영일, 최일곤, 하동명, "2-프로판올과 톨루엔 혼합물질의 인화점 측정에 관한 연구", 한국산업안전학회지, Vol. 12, No. 3, pp. 144~199, 1997.
- 11) 목연수, 신열우, 최일곤, "유통법을 사용한 톨루엔과 o-크실렌 및 톨루엔과 메틸에틸케톤의 인화점 측정에 관한 연구", 한국산업안전학회지, Vol. 10, No. 12, pp. 92~96, 1995.
- 12) 하동명, "가연성 물질의 폭발한계에 관한 연구-알코올 화합물의 폭발특성치 및 폭발한계의 온도 의존성 예측-", 한국산업안전학회지, Vol. 14, No. 1, pp. 93~100, 1999.
-