

# 벤젠의 위험성 평가를 위한 연소 특성치 고찰

하동명

세명대학교 안전공학과

(2009. 9. 15. 접수 / 2009. 10. 15. 채택)

## Investigation of Combustible Characteristics for Risk Assessment of Benzene

Dong-Myeong Ha

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

(Received September 15, 2009 / Accepted October 15, 2009)

**Abstract :** The thermochemical parameters for safe handling, storage, transport, operation and process design of flammable substances are explosion limit, flash point, autoignition temperatures(AlTs), minimum oxygen concentration (MOC), heat of combustion etc.. Also it is necessary to know explosion limit at high temperature and pressure. For the safe handling of benzene, lower explosion limit(LEL) at 25°C, the temperature dependence of the explosion limits and flash point were investigated. And the AlTs for benzene were experimented. By using the literatures data, the lower and upper explosion limits of benzene recommended 1.3 vol% and 8.0 vol%, respectively. This study measured relationship between the AlTs and the ignition delay times by using ASTM E659-78 apparatus for benzene, and the experimental AlT of benzene was 583°C. The new equations for predicting the temperature dependence of the explosion limits of benzene is proposed. The values calculated by the proposed equations were a good agreement with the literature data.

**Key Words :** benzene, flash point, explosion limit, autoignition temperature, the temperature dependence

### 1. 서 론

화학물질로부터 새로운 제품을 만들거나, 열과 압력 등을 사용하여 분자구조를 변형시키는 공정은 취급, 생산, 처리하는 과정에서 화재 및 폭발 그리고 유출 등의 가능성이 항상 존재한다.

화학공장은 고도의 기술 집약적 장치산업으로서 여러 종류의 화학물질인 원료, 중간제품, 첨가제, 용제 및 완제품의 형태로 수송, 저장 및 취급하고 있으며, 그 보유량이 많고 시스템이 복잡하여 위험물의 누출 또는 화재 및 폭발과 같은 사고가 발생할 경우에는 공장 내의 근로자뿐만 아니라, 공장 인근의 주민 및 환경에까지 막대한 영향을 끼치게 된다. 따라서 공정에서 취급 물질의 연소특성 파악은 안전 확보에 가장 중요한 문제이다<sup>1)</sup>.

연소특성들로는 폭발한계, 인화점, 최소자연발화점, 최소산소농도, 최소발화에너지, 연소열 등을 들 수 있다. 가연성물질이 공정의 취급상 부주의로 인

해 누출되어 주위에 공기와 혼합된다던가, 혹은 주위의 발화원에 의해 화재 및 폭발이 발생하는 경우 연소 특성을 파악함으로서 취급물질의 잠재적 위험성을 평가할 수 있다<sup>2)</sup>.

사업장에서 재해 예방의 중요성을 인식하다면, 완전하지 않은 예측식을 사용하기보다는 실험에 의해 확인하는 것이 바람직하나, 부득이 하게 실험하기 어려운 때는 예측식을 사용하여 안전을 확보할 수도 있다. 만일 실제와 가까운 예측식을 사용할 수 있다면, 제한된 실험을 해야 할 경우 측정 횟수를 줄이거나, 얻어진 측정 결과의 신뢰성을 고찰하는데 큰 역할을 할 수 있다.

본 연구에서는 발암성 때문에 가솔린 첨가에는 제한되었지만 화학 공정에서 용해제, 염료, 폭약, 살충제 원료뿐만 아니라 중요한 용매인 벤젠에 대해 화재 및 폭발 특성치를 고찰하여, 벤젠을 취급하는 산업 현장에서 안전을 확보할 수 있는 자료를 제공하는데 목적이 있다.

## 2. 자료선택

산업장에서 취급하는 대부분의 물질의 화재 및 폭발 특성치는 한국산업안전보건공단<sup>3)</sup>에서 제공하고 있는 MSDS(Material Safety Data Sheet)를 통해 얻을 수 있다. 그리고 국외로는 알려진 D/B인 미국화학공학회 DIPPR(Design Institute for Physical Property Data)<sup>4)</sup>의 환경, 안전, 보건 특성치(Properties in the Environmental, Safety and Health Database)에서 화재 및 폭발 파라미터(Fire and Explosion Parameters)에서 폭발하한계와 상한계, 인화점, 최소발화온도, 연소열의 자료를 얻을 수 있다. 그러나 화재 및 폭발 특성치는 다양한 조건에서 실험이 이루어짐으로 정확한 자료를 추출하는 데는 많은 연구와 고찰이 필요하다.

또한 물리적 및 화재·폭발 위험성의 경우 UN IMDG(United Nations International Maritime Dangerous Goods) 및 UNRTDG(United Nations Recommendations on the Transport of Dangerous Goods) 등을 참고하여 GHS<sup>5)</sup>의 범위에서 분류 내용과 그 근거를 확보가 가능하다. 그러나 근거가 없는 경우는 유해물질은 유해성자료 조사는 HSDB(Hazardous Substances Data Bank), IUCLID(International Uniform Chemical Information Database) 등에서도 얻을 수 있다<sup>6,7)</sup>. 최근에는 화재 및 폭발 예방의 많은 관심으로 연소특성치를 제시한 핸드북들이 발간되고 있다<sup>8-10)</sup>.

## 3. 벤젠의 화재 및 폭발 특성치 고찰

가연성혼합가스의 폭발한계는 초기온도, 초기압력, 산소농도, 연소열, 분자량, 발화원의 특성, 불활성가스의 비, 측정용기의 크기, 혼합기체의 물리적 상태, 화염전파방향 등에 영향을 받는다. 본 연구에서는 벤젠에 대한 폭발한계값과 폭발한계의 온도 및 압력의존성을 고찰하여 새로운 예측식을 제시하였다. 또한 최소자연발화점 역시 발화원의 종류에 따라 달라지고, 인화점 역시 장치에 따라 측정값이 다르므로 이에 대한 문헌들을 고찰하여 유용한 자료를 제공하고자 한다.

### 3.1. 화염전파 방향에 따른 폭발한계

폭발한계는 실험에 있어 점화원의 위치에 따라 폭발한계 값이 달라지는데, 일반적으로 폭발범위는 점화시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파에서 폭발하한계(LEL, lower explosion limit)는 낮고, 폭

Table 1. Explosion limits by means of the direction of flame propagation for benzene in air

Vessel state	Direction of propagation	Tube[cm or L]		Explosion Limits [vol%]	
		Diameter	Length	Lower	Upper
Confined tube	Upwards	30.6	39	1.32	-
		7.5	150	1.41	-
		5.0	150	1.45	7.45
		5.0	91	1.50	8.00
		5.0	10	1.40	7.70
		2.5	150	1.55	-
	Horizontal	7.5	150	1.46	-
		5.0	150	1.46	6.65
		5.0	91	1.55	6.50
	Downwards	7.5	150	1.46	-
		5.0	150	1.48	5.55
		5.0	91	1.60	5.00
		5.0	65	1.47	5.45
		2.5	150	1.58	-
		1.9	40	2.65	6.50
Sphere	Upwards	20L		1.30	7.90
	Downwards			1.46	7.00
Vertical tube	U.S. Bureau of Mines	1.5m		1.40	-

발상한계(UEL, upper explosion limit)는 높다. 그러나 화염이 아래쪽으로 내려가는 하향전파에서 하한계가 증가하고, 상한계가 감소하며, 수평전파에서는 중간값 정도를 나타낸다.

Table 1은 벤젠에 대한 공기중에서 측정 장치들에 의한 폭발하한계와 상한계 값을 나타내었다<sup>2,11,12)</sup>.

폭발한계의 자료를 검토한 결과 실험장치의 크기나 모양 그리고 화염점파방향에 따라 달라진다는 사실은 Table 1에서 알 수 있었다. 그 동안 공정에서 안전을 위해 폭발하한계의 자료를 인용하고 있는데 하한계는 1.3vol% 혹은 1.4 vol%를, 상한계는 7.9vol%를 많이 인용하였다. 그러나 최근 문헌을 검토한 결과 일반적으로 공정의 안전을 위해서는 하한계 1.30vol%, 상한계 7.90vol%(약 8vol%)를 사용하는 것이 바람직하다.

### 3.2. 폭발한계의 온도의존성

화학물질을 취급하는 공정에서는 일반적으로 표준상태에서 운전하는 경우보다 고온이나 고압에서 운전하는 경우가 많다. 따라서 폭발한계의 온도 및 압력의존성에 관한 연구는 반드시 수행되어야 한다. 폭발한계의 온도의존성을 살펴보면, 계의 온도

가 증가할 경우 폭발하한계는 작아지고, 폭발상한계는 커져서 폭발범위가 넓어진다. 이는 온도가 증가함에 따라 분자간의 운동이 활발하여 폭발을 용이하기 때문이다.

Zabetakis 등<sup>13)</sup>은 Burgess-Wheeler 법칙을 이용하여 탄화수소의 폭발한계 온도의 존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.21 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (1)$$

또한 Zabetakis는 폭발하한계에서의 온도의 존성을 고찰하기 위해 연소열, 폭발한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도 1300°C를 사용하여 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.8 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (2)$$

Hustad 등은<sup>14)</sup> 탄화수소화합물의 폭발한계의 온도의 존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 0.00085 (t - 25)] \quad (3)$$

최근에 Cashdollar<sup>15)</sup>은 다음과 같은 Burgess-Wheeler식을 수정하여 고온에서의 폭발한계를 예측하는 식을 제시하였다.

$$C_T = C_{T_0} \left( \frac{273 + T_0}{273 + T} \right) [1 - 0.000072(T - T_0)] \quad (4)$$

여기서  $C_T$ 는 온도  $T$ 에서 질량농도[g/m<sup>3</sup>]에 의한 폭발하한계,  $C_{T_0}$ 는 온도  $T_0$ 에서 폭발하한계, 온도는 °C이다.

본 연구에서는 문헌<sup>16)</sup>의 자료를 이용하여 기존의 추산식을 검토한 결과 문헌값은 추산값과 큰 차이를 보이므로 다음과 같은 새로운 추산식을 제시한다.

$$L_i(t) = L_{25} [0.9698 - 1.401 \times 10^{-3} (t - 25)] \quad (5)$$

Table 2에는 본 연구에서 제시한 식 (5)에 의한 추산값과 Zabetakis가 제시한 식 (2)에 의한 추산값을 문헌값과 비교하여 나타내었고, Fig. 1에는 문헌값과 추산값의 차이뿐만 아니라 폭발하한계의 경향을 나타내었다. 본 연구에서 제시한 식은 Zabetakis식 보다 문헌값과 일치함을 보여주고 있다.

Table 2. Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for benzene

No.	Temp.(°C)	LEL	Eqn.(2)	Eqn.(5)
1	25	1.32	1.32	1.28
2	100	1.10	1.24	1.14
3	200	0.98	1.14	0.96
4	300	0.80	1.04	0.77
A.A.D.	-	-	0.135	0.034

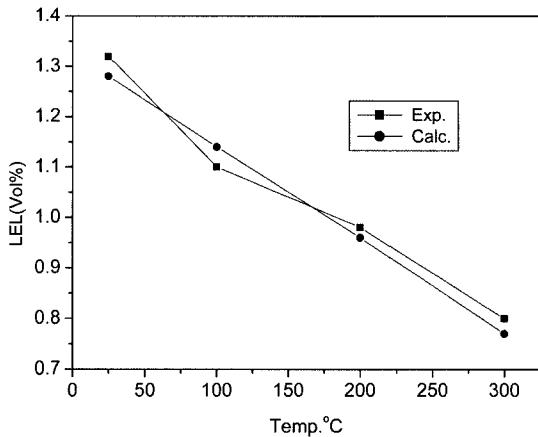


Fig. 1. Temperature dependence of lower explosion limit for benzene.

### 3.3. 벤젠의 인화점

인화점은 가연성액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로, 가연성액체 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의된다. 인화점은 하부인화점(lower flash point)과 상부인화점(upper flash point)으로 나뉘며, 일반적으로 인화점이란 하부인화점을 말한다. 인화점 측정 방법으로는 Abel방식, Tag방식, Pensky-Martens방식, Cleveland개방식 그리고 Setaflash방식 등이 있으며, 장치에 따라 다른 값을 갖는다. Table 3에 각 문헌에 제시된 인화점 자료를 나타내었다.

다른 가연성 액체와 다르게 벤젠의 경우 위험특성치를 제시하고 있는 대표적인 문헌들에서 인화점을 모두 약 -11°C로 제시되고 있다. 따라서 공정 안전을 위해 인화점을 -11°C로 사용하는 것이 바람직하다.

Table 3. The flash point of several reported data for benzene

Compound	Flash points [°C]				
	NFPA <sup>8)</sup>	SFPE <sup>9)</sup>	Sigma <sup>10)</sup>	CRC <sup>17)</sup>	Lange <sup>18)</sup>
Benzene	-11	-11	-11	-11	-11(TCC)

Table 4. The autoignition temperatures of several reported data for benzene

Compound	AITs[°C]							
	NFPA <sup>8)</sup>	SFPE <sup>9)</sup>	Sigma <sup>10)</sup>	Hilado <sup>19)</sup>	Jackson <sup>20)</sup>	Egolf <sup>21)</sup>	Smyth <sup>22)*</sup>	Zabetakis <sup>23)**</sup>
Benzene	498	498	561.7	498	591.7	562	937±4	1020

\* Ignition source : Heated metal surface

\*\* Ignition source : Hot gas

### 3.4. 벤젠의 최소자연발화온도

자연발화온도는 다른 곳에 아무런 화원을 주지 않고 공기 속의 상온에서 주위로부터 발생되는 열로부터 가연물이 자발적으로 점화되는 온도를 말한다. 자연발화온도는 많은 인자에 즉 연료의 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 자연시간 등에 의존한다. 그 동안 제시된 벤젠의 자연발화점을 정리하여 Table 4에 나타내었다. 문헌값 가운데 NFPA, SFPE, Sigma, Hilado 등의 최소자연발화온도는 가연물에 모든 열면을 설치하여 얻은 자료이며, Zabetakis는 발화원을 고온가스를 이용한 실험값이다. 또한 최근 Smyth는 고온금속표면을 국부적으로 가열하여 얻은 실험값이다.

#### 3.4.1. 벤젠의 최소자연발화온도 측정 및 고찰

##### 1) 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 장치는 액체 화학물질의 자연발화점 측정 장치로서 ASTM E659-78을 사용하였고, 장치는 Furnace, Temperature controller, Thermocouple, Test Flask, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun으로 나눌 수 있다<sup>24)</sup>.

##### 2) 실험방법

- (1) 실내 온도, 기압, 시간, 습도를 기록한다.
- (2) 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열한다.
- (3) 설정온도에 도달하면 플라스크 내부에 주사기로 시료를 0.1mL를 넣는다.
- (4) 시료를 넣는 순간 Timer 작동한다.
- (5) 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 비 발화로 간주하고 플라스크를 에어건으로 청소 후 다시 실험을 준비한다.
- (6) 다시 온도를 설정한 후 10분전에 발화가 일어나면 설정 온도 보다 30°C 낮게 설정하고 3~5°C 혹은 10°C씩 증가시키면서 측정한다.
- (7) 발화 지연 시간을 2초미만 까지 측정한다.
- (8) 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다.

### 3) 벤젠의 자연발화온도 고찰

벤젠의 최소자연발화온도에 대해 여러 문헌 값들을 정리한 Table 4를 살펴보면, NFPA 325M, SFPE, Hilado 등에서는 약 500°C 그리고 Sigma는 560°C로서 60°C의 차이를 보이고 있다. 또한 Zabetakis는 발화원을 고온가스를 이용한 실험값은 1020°C이며, Smyth는 고온금속표면을 국부적으로 가열하여 얻은 실험값으로서 940°C를 나타내었다. 이런 자료를 고찰해보면 실험조건 및 발화원의 종류에 따라 500~1020°C의 자연발화온도를 갖고 있음을 알 수 있다.

본 실험에서는 초기설정온도를 600°C로 하여 실험한 결과 발화 42.03sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도 보다 30°C 낮게 570°C에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았다. 따라서 10°C 상승 시킨 580°C에서도 발화가 일어나지 않아 다시 3°C 상승시킨 583°C에서 실험한 결과 70.45sec에서 발화가 시작되었고, 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C씩 상승시켜 발화지연시간을 측정한 결과 675°C에서 1.68sec에 발화하였다.

본 실험에서 얻은 AIT와 발화지연시간의 자료를 이용하여 회귀분석(regression)한 결과 식 (6)과 같은 예측식을 제시할 수 있다.

$$\ln \tau = -32.7864 + 31765 \text{ LEFT}(1/T) \quad (6)$$

일반적으로 식 (6)을 이용하면 활성화에너지(activation energy)를 얻을 수 있는데, Semenov는 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$\log \tau = \frac{52.55E}{T} + B \quad (7)$$

식 (7)에 의한 활성화에너지(E)는 260kJ/mol이다.

Table 5에는 식 (6)에 의한 예측된 발화지연시간들을 실험값과 비교하여 나타내었으며, Fig. 2에는 발화지연시간과 온도의 경향을 쉽게 볼 수 있도록 나타내었다.

Table 5. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for benzene

No.	T[K]	$\tau_{\text{exp}}[\text{s}]$	$\ln \tau_{\text{exp}}$	$\tau_{\text{est}}(\text{Eq. 6})$
1	856.15	70.45	4.25490	74.89
2	858.15	56.72	4.03813	68.69
3	873.15	42.03	3.73838	36.37
4	878.15	36.88	3.60767	29.56
5	888.15	20.58	3.02432	19.67
6	898.15	14.20	2.65324	13.21
7	908.15	9.58	2.25968	8.95
8	918.15	5.90	1.77495	6.11
9	923.15	4.50	1.50408	5.07
10	933.15	3.84	1.34547	3.51
11	943.15	2.55	0.93609	2.44
12	948.15	1.58	0.51879	2.05
A.A.D.				2.90

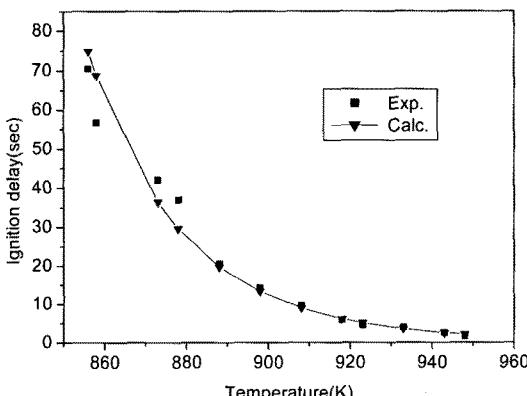


Fig. 2. Comparison between the experimental and calculated ignition delay time for benzene.

식 (6)에 의한 예측값과 실험값 사이의 결정계수는 0.959로서 실험값은 예측값과 일치하고 있다. 또한 기존의 문헌에 제시된 자료들과 비교하였을 때 약간의 차이를 나타내는 것은 실험 장치에서 오는 차이로 볼 수 있다. 이는 과거는 ASTM D-2155 장치는 250mL의 삼각플라스크용기에서 측정된 결과이며, Jackson<sup>20)</sup>은 ASTM crucible-type 장치를 사용한 결과이다. 최근 고안된 ASTM E659-78 장치는 500mL의 둥근 플라스크에 의한 결과로서 기존 장치에서 얻은 결과와 차이가 있는 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 벤젠을 취급하는 사업장에 유효한 정보를 제공하는 목적으로 벤젠의 화재 및 폭발 특

성치를 고찰하였으며, 또한 벤젠의 최소자연발화온도(AIT)는 ASTM E659-78을 사용하여 측정하였다. 그리고 폭발한계의 온도의존성에 대한 새로운 예측식을 제시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폭발한계의 문헌을 고찰한 결과, 사업장의 안전 위해서는 벤젠의 폭발한계는 1.30vol%, 상한계는 7.9vol%(약 8vol%)를 사용해야 한다.

2) 벤젠의 새로운 폭발한계 온도의존식은 다음과 같다.

$$L(t) = L_{25} [0.9698 - 1.401 \times 10^{-3} (t - 25)]$$

3) 벤젠의 최소자연발화온도는 583°C로 측정되었으며, 실험에서 얻은 발화지연시간과 온도의 관계식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -32.7864 + 31765 \left( \frac{1}{T} \right)$$

4) Semenov식에 의한 활성화에너지(E)는 260kJ/mol이다.

5) 최근 자료를 검토한 결과, 벤젠의 혼합기체가 고체표면에 접촉할 경우는 발화온도는 약 940°C이다.

#### 참고문헌

- 1) F.P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries", Vol. 2, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, 1996.
- 2) V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE, 2003.
- 3) Korea Occupational Safety & Health Agency, <http://www.kosha.net/members/login.jsp>
- 4) A.A. Kline, C.R. Szydlik, T.N. Rogers and M.E. Mullins, "An Overview of Compiling, Critically Evaluating, and Delivering Reliable property Data AlChE DIPPER Project 911 and 912", Fluid Phase Equilibria, Vol. 150-151, pp. 421 ~ 428, 1998.
- 5) United Nations, "Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals(GHS)", 2007.
- 6) HSDB(Hazardous Substances Data Bank), <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- 7) IUCLID(International Uniform Chemical Information Database), <http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>
- 8) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
- 9) SFPE, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", 2nd ed., SFPE, 1995.
- 10) R.E. Lenga and K.L. Votoupal, "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I ~ III",

- Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., 1993.
- 11) 柳生昭三：“蒸氣の爆發限界”，安全工學協會, 1979.
- 12) L.G. Britton, “Two Hundred Years of Flammable Limits”, Process Safety Progress, Vol. 21, No. 1, pp. 1~11, 2002.
- 13) G.M. Zabetakis, “Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors”, US Bureau of Mines, Bulletin, 1965.
- 14) J.E. Hustad and O.K. Sonju, “Experimental Studies of Lower Flammability Limits of Gases and Mixtures of Gases at Elevated Temperature”, Combustion and Flame, Vol. 71, pp. 283~294, 1988.
- 15) K.L. Cashdollar et al., “Flammability of Methane, Propane, and Hydrogen Gases”, J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3-5, pp. 327~340, 2000.
- 16) P.E Cote, “Fire Protection Handbook”, 17th ed., NFPA, Quincy, Massachusetts, 1991.
- 17) D.R. Lide, “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, 75th ed., CRC Press, 1994.
- 18) A.D. John, “Lange's Handbook of Chemistry”, 4th ed., McGraw-Hill, Inc., 1992.
- 19) C.J. Hilado. and S.W. Clark, “Autoignition Temperature of Organic Chemicals”, Chemical Engineering, Vol. 4, pp. 75~80, 1972.
- 20) J.L. Jackson, “Spontaneous Ignition Temperature - Commercial Fluids and Pure Hydrocarbons-”, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 43, No. 12, pp. 2869~2870, 1951.
- 21) L.M. Egolf and P.C. Jurs, “Estimation of Autoignition Temperature of Hydrocarbons, Alcohols and Ester from Molecular Structure”, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 31, pp. 1798~1807, 1992.
- 22) K.C. Smyth. and N.P. Bryner, “Short-Duration Autoignition Temperature Measurement for Hydrocarbon Fuels Near Heated Metal Surfaces”, Combustion Sci. and Tech., Vol. 126, pp. 225~253, 1997.
- 23) M.G. Zabetakis, A.L. Furno and G.W. Jones, “Minimum Spontaneous Ignition Temperature of Combustibles in Air”, Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 46, No. 10, pp. 2173~2178, 1954.
- 24) D.M. Ha, “Measurement of Autoignition Temperature(AIT) and Time Lag of BTX(benzene, toluene, xylenes)”, J. of the Korean Society of Safety, Vol. 21, No. 3, pp. 45~52, 2004.