



크실렌 이성질체의 인화점과 최소자연발화온도의 측정

하동명 · 이성진**

*세명대학교 보건안전공학과, **세명대학교 임상병리학과
(2009년 5월 13일 접수, 2009년 8월 19일 수정, 2009년 8월 19일 채택)

Measurement of Flash Points and Autoignition Temperatures for Xylene Isomers

Dong Myeong Ha · Sung Jin Lee**

*Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

**Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University

(Received 13. May. 2009, Revised 19. August. 2009, Accepted 19. August. 2009)

요 약

MSDS 자료의 적정성을 고찰하기 위해 크실렌 이성질체에 대해 Pensky-Martens 밀폐식(ASTM D93), Setaflash 밀폐식(ASTM D3278), Tag 개방식(ASTM D1310), Cleveland 개방식(ASTM D92) 장치 등을 이용하여 인화점을 측정하였으며, 또한 최소자연발화온도는 ASTM E659-78장치를 사용하여 측정하고, 문헌값들과 한국산업안전보건공단의 MSDS 자료와 비교하였다. 그 결과, 측정된 인화점과 최소자연발화온도는 이들과 차이를 나타내어 안전의 목적을 위해 연소특성치 고찰이 필요함을 알 수 있었다.

Abstract - In order to investigate the compatibility of data in MSDS(Material Safety Data Sheet), the flash point of xylene isomer was measured by using Pensky-Martens closed cup (ASTM D93), Setaflash closed cup(ASTM D3278), Tag open cup(ASTM D1310), and Cleveland open cup (ASTM D92) testers. Also, the AITs(autoignition temperatures) of xylene isomers were measured by using ASTM E659-78 tester. The measured the flash points and the AITs were compared with literatures and MSDS in KOSHA(Korea Occupational Safety and Health Agency). The measured the flash points and the AITs were different from those in literatures and MSDS. As a result, this paper is shown that it is needed to investigate combustion characteristics of xylene isomer for the fire safety objectives.

Key words : flash point, AIT(autoignition temperature), Pensky-Martens closed cup, Setaflash closed cup, Tag open cup, Cleveland open cup, ASTM E659-78, MSDS

1. 서 론

최근 화학물질에 기인한 화재 및 폭발 사고가 빈번히 발생되고 있다. 따라서 사고를 예방하기 위해서는 공정과정에서 취급물질의 위험성 정보가 정확히 제공되어야 하는데, 그 중 하나가 인화점(flash point)과 최소자연발화온도(auto-ignition temperature)

이다[1].

인화점의 신뢰성 연구로 Montemayor 등[2]은 n-decane 등에 대해 Tag 밀폐식, Pensky-Martens 밀폐식, Cleveland 개방식 등을 사용하여 인화점을 측정하였고, 이를 기존 자료와 비교 고찰하였으며, Mitchell 등[3]은 산업용 아민류의 인화점 실험을 통해 NFPA 자료와 비교 고찰하였다. Godefroy 등[4]은 formic acid의 인화점 신뢰도에 대한 연구를 하였고, Ha 등[5]은 산(acid)류에 대하여 밀폐식과 개방식 장치를 이용하여 하부인화점을 측정하고,

*주저자:hadm@semyung.ac.kr

문헌값들과 비교하여 자료의 신뢰성을 고찰한 바 있다.

또한 가연성 물질의 자연발화온도 연구로 Zabetakis 등[6]은 ASTM D286-30 장치를 이용하여 탄화수소의 자연발화온도에 대한 실험적 연구를 하였고, Yagyü[7]는 자체 제작한 실험 장치를 이용하여 알코올류와 일부 산류의 자연발화온도를 측정하였다. 최근에 Hshieh 등[8]은 ASTM E659-78 장치를 이용하여 trichlorosilanes에 대한 최소자연발화온도 측정을 연구하였으며, Ha 등[9]도 ASTM E659-78 장치를 이용하여 4개의 산류에 대해 발화온도와 발화지연시간을 측정하였다.

크실렌은 무색으로 벤젠모양의 방향족 화학특성을 가지며, 휘발성은 높지만 공기보다 무겁기 때문에 고농도의 증기가 저부에 체류하는 성질이 있다. 반면 대류에 의해 확산하여 공기와의 혼합기체는 상대적으로 공기와 비슷한 밀도가 된다. 그리고 크실렌은 화재 위험이 크며, 증기-공기 혼합물은 인화점 이상에서 폭발성이 있다. 크실렌 증기는 공기보다 무거우며, 원거리의 발화원으로부터 접화되어 순식간에 확산될 수 있다. 질산 등의 강산류 또는 염소산염류, 질산염류 등의 강산화제와 반응하여 발화 폭발 위험성이 높으며, 물질의 흐름 또는 교반에 의하여 발화 또는 폭발을 초래할 수 있는 정전기가 발생할 수도 있다.

본 연구에서는 용제, 합성섬유 등으로 다양하게 사용되고 있는 크실렌의 이성질체에 대하여 Pensky-Martens 밀폐식(ASTM D93), Setaflash 밀폐식(ASTM D3278), Tag 개방식(ASTM D1310) 그리고 Cleveland 개방식(ASTM D92) 장치 등을 이용하여 인화점을 측정하였다. 또한 최소자연발화온도는 ASTM E659-78(Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals)장치를 사용하여 측정하였다. 측정된 인화점과 자연발화온도를 기존의 문헌값과 한국산업안전보건공단의 MSDS에서 제시된 자료와 비교 검토하여 자료의 적정성을 파악하고자 한다. 그리고 측정된 인화점의 신뢰성을 고찰하기 위해 화학양론계수를 이용한 인화점 예측값과 비교하였다.

II. 실험

2.1 실험재료

본 연구에서 사용한 크실렌 이성질체의 제조회사 및 순도를 Table 1에 나타내었으며, 시료는 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

2.2 실험장치

2.2.1 인화점 측정장치

인화점 측정은 용기형태, 시료량, 발화원, 온도 조절기, 주위압력, 시료의 균일성, 실험자, 자료의 편차 등에 영향을 받는다.

본 연구에서 사용된 Pensky-Martens 밀폐식 장치는 몸체부, Test Cup 장치부, 교반부, 화염 공급부로 구분된다. 몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기, 투구관 등으로 구성되어 있다. Test cup 장치부의 cup은 용량이 100 ml 정도이며, 재질은 열전도도가 높은 구리로 되어 있고, Test cup handle, 온도계 삽입구, Test cup 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 교반부는 교반기, 굴곡축, 140~150 회/min 속도로 교반하는 전동기로 구성되어 있다.

Setaflash 밀폐식 장치는 크게 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 구분되며, 몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기 등으로 구성되어 있다. 시료 장치부는 2ml 용량의 시료컵, 온도계 삽입구, 시료컵 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염접근장치(flame exposure device), 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전 밸브 등으로 구성되어 있다.

Tag 개방식 장치는 가연성 액체의 인화점 및 연소점 측정이 가능한 장치로, 시료컵, 승온 다이얼, 수조, 시험염 발생 장치 등으로 구성되어 있으며, 부가 장치로는 시료 컵의 시료 수위를 조절할 수 있는 레벨수준 유지장치(level device)가 있다.

Cleveland 개방식 장치는 인화점 및 연소점을 측정하는 장치로 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다. 몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기 등으로 구성되어 있다. 시료장치부의 시료컵의 용량은 80 ml 정도이고, 재질은

Table 1. Chemicals.

Reagents	Companies(Nationals)	Assay[%]
o-Xylene	Acros(USA)	99
m-Xylene	Junsei(Japan)	99.7
p-Xylene	Acros(USA)	99

열전도도가 높은 구리이며, 시료컵 조절기, 온도계 삽입구, 시료컵 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염접근장치, 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전밸브 등으로 구성되어 있다.

각 인화점 측정장치들의 용기 특성 및 시험방법을 요약하여 Table 2에 나타내었다.

2.2.2 자연발화온도 측정장치(ASTM E659)

본 실험에서 자연발화온도는 ASTM E659 장치를 사용하여 측정하였으며, 로(furnace), 온도조절기(temperature controller), 열전대(thermocouple), test flask, hypodermic syringe, 거울, air gun 등으로 구성되어 있다.

실험방법은 기준 온도를 설정하고, 실험장치를 가열하여, 설정온도에 도달하면 플라스크 내부에 주사기로 시료 0.1 ml를 넣는다. 그리고 10분 동안 관찰한 후 발화가 일어나지 않으면 다시 온도를 설정한 후 10분전에 발화가 일어나면 설정온도보다 30℃ 낮게 설정하고, 3~5℃ 혹은 10℃씩 증가시키면서 측정하며, 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다.

III. 결과 및 고찰

3.1 인화점 비교 및 예측

3.1.1 인화점 비교

크실렌 이성질체에 대해 측정한 인화점을 위험성 평가 및 공정안전을 목적으로 산업현장에서 널리 사용되고 있는 자료인 NFPA[10], Sigma[11], Lange [12] 등의 문헌값 그리고 한국산업안전보건공단 DB의 MSDS[13]와 비교하여 Table 3에 나타내었다.

본 실험에서 o-크실렌의 경우는 기존 문헌에서 약 32℃를 제시하고 있으며, CC(closed cup)가 OC(open cup)보다 낮은 인화점을 보이고 있다. 본 실험 결과에서 밀폐식에 의한 인화점이 최저 23℃이고, 개방식에 의한 인화점이 41℃로서 약 18℃의 차이를 보이고 있으므로 화재예방을 목적으로 낮은 인화점인 23℃를 사용하는 것이 바람직하다고 사료된다.

m-크실렌의 경우 PM(Pensky-Martens) CC값은 기존의 문헌값보다 약 4~6℃정도 낮게 측정되었으므로, 이에 대한 고찰이 필요하다.

p-크실렌의 경우도 PM CC값은 기존의 문헌값보다 약 8℃정도 낮게 측정되었으므로 화재예방을 목적으로 보면 PM CC 방식의 인화점인 19℃를 사용

Table 2. Comparison of several flash point test methods.

Test methods	Test vessel diameter(cm)	Test vessel depth(cm)	Test vessel volume(ml)	Heating methods
ASTM D93 Pensky-Martens closed-cup	5.085	5.6	100	For ordinary liquids, the temperature of the specimen is increased at 5-6℃/min
ASTM D3278 Setaflash closed-cup	5.0	1.0	2	Sample cup is electrically heated or chilled and sample temperature is kept constant
ASTM D1310 Tag open cup	5.3	5.0	70	The temperature of the specimen is increased at 1±0.25℃/min.
ASTM D92 Cleveland open cup	6.4	3.4	80	The temperature of the specimen is increased at 5-6℃/min

Table 3. Comparison of experimental and reported flash points for xylene isomers.

Compounds	Flash Points (℃)							
	PM(CC)	Setaflash(CC)	Tag(OC)	Cleveland(OC)	NFPA	Sigma	Lange	MSDS
o-Xylene	23	29	37	41	32	32.2	32	32
m-Xylene	21	27	38	37	27	25.0	25	27
p-Xylene	19	25	41	36	27	27.2	27	27

하는 것을 고려해 볼 수 있다.

3.1.2 양론계수를 이용한 인화점 예측값과 측정값의 비교

크실렌 이성질체의 인화점 실험자료의 신뢰성을 고찰하기 위해 폭발한계 예측식을 이용하였다. 폭발한계는 하부인화점과 같다는 이론을 근거로 인화점의 신뢰성 고찰을 위해 양론계수를 이용하여 폭발한계를 예측하는 이론을 도입하였다.

지금까지 발표된 화학양론 계수(C_{st})를 이용한 폭발한계 추산식들을 살펴보면, Jones[14]는 다음과 같은 추산하는 식을 제시하였다.

$$LEL = 0.55C_{st} \quad (1)$$

여기서 C_{st} 는 다음과 같이 계산된다.

$$C_{st} = \frac{\text{연료몰수}}{\text{연료몰수} + \text{공기몰수}} \times 100 \quad (2)$$

Hilado[15]는 폭발한계 예측에 필요한 보정계수에 대해 C, H, O를 포함하는 물질에 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$LEL = 0.537C_{st} \quad (3)$$

그러나 최근의 문헌[16]을 보면, C, H, O로 구성

된 탄화수소 및 비탄화수소 화합물에 대해 폭발한계 예측을 위해 보정계수를 0.5(half stoichiometric rule)로 사용하고 있다.

$$LEL = 0.5C_{st} \quad (4)$$

본 연구에서는 식 (4)를 이용하여 폭발한계를 계산하고, 계산된 폭발한계에 의해 증기압을 계산한 후 인화점을 예측하여 실험값과 비교하였다.

인화점을 계산하기 위해서는 인화점에 해당되는 증기압을 알아야 하며, 이를 위해 증기압 계산식인 Antoine 식[17]을 이용할 수 있다.

$$\log P^f = A - \frac{B}{(t + C)} \quad (5)$$

여기서 P^f 는 증기압이고, A, B, C는 상수이며, t는 온도(°C)이다.

Table 4는 본 실험에 사용된 크실렌 이성질체에 대한 Antoine 상수값을 나타내었다. Table 5에 식 (4)를 이용한 인화점의 예측값과 측정값을 비교하여 나타냈으며, Table 6은 Setaflash 장치에 의해 측정된 인화점에서 화학양론계수의 관계를 계산하여 나타내었다.

화학양론법칙을 이용한 예측값과 비교한 결과, MSDS 자료를 근거로 한다면 Setaflash 장치에 의한 측정값이 가장 일치하는 것으로 나타나고 있다.

크실렌 이성질체의 경우 Table 6에서 계산된 화

Table 4. The Antoine coefficients of the xylene isomers.

Components	Coefficients		
	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

Table 5. Comparison of experimental and reported flash points for xylene isomers.

Compounds	Flash Points (°C)				
	PM(CC)	Setaflash(CC)	Tag(OC)	Cleveland(OC)	Half stoichiometric rule
o-Xylene	23	29	37	41	27.0
m-Xylene	21	27	38	37	23.2
p-Xylene	19	25	41	36	22.1

Table 6. Calculated and measured flash point for xylene isomers.

Compounds	Pressure at half stoichiometric (Pa)	Flash points on half stoichiometric (°C)	Measured flash points by using Setaflash (°C)	Pressure at measured flash points (Pa)
o-Xylene	993	27.0	29	1116=056Cst
m-Xylene	993	23.2	27	1243=0.63Cst
p-Xylene	993	22.1	25	1168=0.59Cst

Table 7. Comparison of experimental and reported AITs for xylene isomers.

Compounds	AITs(°C)						
	This study	NFPA	Sigma	Hilado	Scott	SFPE	MSDS
o-Xylene	480	463	463.9	464	496	465	463
m-Xylene	587	527	-	528	-	530	527
p-Xylene	557	528	528.7	529	-	530	528

학양론 계수(C_{st})를 평균한 결과 다음과 같은 관계식을 이용하여 폭발하한계를 예측할 수 있다.

$$LEL = 0.59C_{st} \quad (6)$$

3.2 최소자연발화온도 고찰

3개의 크실렌 이성질체에 대해 ASTM E659 장치를 사용하여 측정된 최소자연발화온도의 실험값을 NFPA[10], Sigma[11], Hilado[18], Scott[19], SFPE[20]의 문헌값들과 한국산업안전보건공단 DB의 MSDS[13]와 비교하여 Table 7에 나타내었다.

o-크실렌의 경우 본 연구에서 측정된 값이 널리 인용되고 있는 문헌값 보다 약 15°C 정도 높게 측정되었으나 Scott 실험값보다는 약 15°C 정도 낮게 측정되었으므로, 이에 대한 검토가 필요하다. 또한 m-크실렌과 p-크실렌은 기존의 자료보다 각각 약 60°C, 30°C 정도가 높게 측정되었으므로 이에 대한 고찰이 필요하다.

기존의 문헌에 제시된 자료들과 비교하였을 때 약간의 차이를 나타내는 것은 실험 장치에서 오는 차이로 볼 수 있으며, 과거에는 ASTM-2155 장치로 250 ml의 삼각플라스크용기에서 측정된 결과이거나, 실험자가 자체적으로 고안한 장치에 의한 결과이다. 최근 고안된 ASTM E659-78 장치는 500ml의 둥근 플라스크에 의한 결과로, 기존 장치에서 얻은 결과와 차이가 있는 것으로 사료된다.

IV. 결론

크실렌 이성질체에 대하여 인화점과 자연발화온도를 측정하였으며, 측정된 자료를 기존 자료 및 MSDS에서 제시된 자료와 비교한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) o-크실렌의 경우는 문헌에서 약 32°C를 제시하고 있으며, PM(Pensky-Martens) 밀폐식에 의한 인화점이 최저 23°C이고, 개방식에 의한 인화점이 41°C로 나타났다.
- 2) m-크실렌의 경우는 기존의 PM CC값이 기존의 문헌값보다 약 4~6°C 정도 낮게 측정되었으며, p-크실렌의 경우도 PM CC값은 문헌값보다 약 8°C 정도 낮게 측정되었다. 따라서 이들 물질에 대한 신뢰성 평가가 필요하다.
- 3) 크실렌 이성질체의 경우 화학양론 계수(C_{st})를 평균한 결과로 폭발하한계 예측식은 다음과 같다.

$$LEL = 0.59C_{st}$$

- 4) o-크실렌의 경우 본 연구에서 측정된 값이 문헌에 따라 약 15°C 정도 높거나 약 15°C 정도 낮게 측정되었으므로 이에 대한 검토가 필요하다.
- 5) 본 연구는 공단에서 보유하고 있는 MSDS DB의 최신화 (up-date)에 도움을 주고, 근로자에게 위험 화학물질에 대한 유효한 정보를 제공함으로써 산업재해 예방에 기여할 것으로 본다.

참고문헌

- [1] Lees, F.P., Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 1, 2nd ed., Oxford Butterworth-Heinemann, (1996)
- [2] Montemayor, R.G., J.E. Rogerson, J.C. Colber, and S.B. Schiller. "Reference Verification Fluids for Flash point Determination", *J. of Testing and Evaluation*, 27(6), pp. 423-427, (1999)
- [3] Mitchell, J.W., M.S. Vratsanos, B.F. Hanley, and V.S. Parakh, "Experimental Flash Points of Industrial Amines", *J. of Chem. Eng. Data*, 44, 209-211, (1999)
- [4] Godefroy, J. and J.C. Jones, "A Reappraisal of the Flash Point of Formic Acid", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, 15, 241-243, (2002)
- [5] Ha, D.M., J.G. Han, and S.J. Lee, "A Study on Flash Points and Fire Points of Acids Using Closed Cup and Open-cup Apparatus", *J. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng.*, 20(3), 29-33, (2006)
- [6] Zabetakis, M.G., A.L. Furno, and G.W. Jones, "Minimum Spontaneous Ignition Temperature of Combustibles in Air", *Industrial and Engineering Chemistry*, 46(10), 2173-2178, (1954)
- [7] Yagyu, S., Systematization of Spontaneous Ignition Temperature of Organic Compounds -Spontaneous Ignition Temperature of Alkyl Alcohols-, Research Report of the Research Institute of Industrial Safety(RIIS-RR-26-5), Japan, (1978)
- [8] Hshieh, F-Y., D.B. Hirsh, and J.H. Williams, "Autoignition Temperature of Trichlorosilanes ", *Fire and Materials*, 26, 289-290, (2002)
- [9] Ha, D.M., "Relationship between Autoignition Temperature(AIT) and Ignition Delay Time for Acids", *J. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng.*, 18(2), 27-33, (2004)
- [10] NFPA, Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids, NFPA 325M, National Fire Protection Association, (1991)
- [11] Lenga, R.E. 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)
- [12] John, A.D., Lange's Handbook of Chemistry, 4th ed., McGraw-Hill, Inc., (1992)
- [13] Korea Occupational Safety & Health Agency, <http://www.kosha.net/members/login.jsp>
- [14] Jones, G.W., "Inflammation Limits and Their Practical Application in Hazardous Industrial Operation", *Chem. Rev.*, 22(.1), 1-26, (1938)
- [15] Hilado, C.J., " A Method for Estimating Limits of Flammability", *Fire and Flammability*, 6, 130-139, (1975)
- [16] Jones, J.C., "Reid Vapour Pressure as a Route to Calculating the Flash Points of Petroleum Fractions", *J. of Fire Sciences*, 16(3), 222-227, (1998)
- [17] Gmehling, J., U. Onken, and W. Arlt, Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 1-Part 7, Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen(DECHEMA), (1980)
- [18] Hilado, C.J. and S.W. Clark, "Autoignition Temperature of Organic Chemicals", *Chemical Engineering*, 4, 75-80, (1972)
- [19] Scott, G.S., G.W. Jones, and F.E. Scott, "Determination of Ignition Temperature of Combustible Liquids and Gases", *Analytical Chemistry*, 20(.3), 238-241, (1948)
- [20] Kanury A.M., SFPE Handbook of Fire Protection Engineering : Ignition of Liquid Fuels, 2nd ed., SFPE, (1995)