

Setaflash 장치를 이용한 산류와 케톤류의 폭발상한계 예측 Prediction of Upper Explosion Limits (UEL) of Acids and Ketones by Using Setaflash Tester

하동명

Dong-Myeong Ha

세명대학교 보건안전공학과
(2011. 1. 24. 접수/2011. 4. 8. 채택)

요 약

폭발한계와 인화점은 가연성물질의 화재 및 폭발의 위험성을 결정하는데 중요한 연소특성치이다. 본 연구에서는 산류와 케톤류의 폭발상한계를 예측하기 위해서, 평형상태에서 인화점을 측정하는 Setaflash 밀폐식 장치(ASTM D3278)를 사용하여 이들의 상부인화점을 측정하였다. 측정된 상부인화점을 이용하여 Antoine 식에 의한 계산된 폭발상한계는 기존의 문헌값들보다 약간 낮게 나타났다. 본 연구에서 제시한 실험 및 예측 방법을 이용하여 다른 가연성물질의 폭발상한계 예측이 가능해 졌다.

ABSTRACT

Explosion limit and flash point are the major combustion properties used to determine the fire and explosion hazards of the flammable substances. In this study, in order to predict upper explosion limits (UEL) for acids and ketones, the upper flash point of these were measured under the VLE (vapor-liquid equilibrium) state by using Setaflash closed cup tester (ASTM D3278). The UELs calculated by Antoine equation by using the experimental upper flash point are usually lower than the several reported UELs. From the given results, using the proposed experimental and predicted method, it is possible to research the upper explosion limits of the other flammable substances.

Key words: Acids, Ketones, Upper flash point, Upper explosion limits (UEL), Setaflash closed cup tester (ASTM D3278)

1. 서 론

화학산업에서의 중대위험은 화재, 폭발 그리고 독성 누출에 관련되어 있다. 이 세 가지 가운데 가장 일반적인 재해가 화재라고 볼 수 있으나, 폭발은 사상과 손실에 의해서 중요한 재해이다. 그러나 화재는 BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion)과 UVCE (Unconfined Vapor Cloud Explosion)을 초래할 수도 있다.¹⁾

가연성물질의 화재 및 폭발 특성치(연소특성치)로는 폭발한계, 인화점, 최소자연발화점, 최소산소농도, 최소 발화에너지, 연소열 등을 들 수 있다. 연소특성치는 MSDS을 비롯한 여러 문헌 및 핸드북 등에 제시되어

있으며, 이를 정리하면 약 600~1000 정도의 물질에 대해서만 연소특성치 확보가 가능하다. 그러나 산업현장에서 널리 사용되고 있는 물질인데도 불구하고 연소특성치가 제시되지 않은 경우가 많다.²⁾

산업 현장에서 취급하는 위험물질의 위험성 기준으로 널리 사용되고 있는 연소특성치로는 인화점과 폭발한계를 들 수 있다. 일반적으로 인화점은 착화원이 있을 때 불이 붙는 액체의 최저 온도로 표현하고 있는데 이는 하부인화점을 의미한다. 인화점은 하부인화점, 상부인화점으로 나눌 수 있다. 대부분의 문헌과 자료에는 하부인화점이 대부분이고, 상부인화점은 거의 제시되지 않고 있다. 상부인화점이 제시되지 않고 있는 이유는 장치 설계와 실험 조건이 어렵기 때문으로 본다.

상부인화점에 의한 폭발상한계(UEL, Upper Explosion Limit)의 연구가 필요한 것은 공정에서 취급하는 각종

위험물질이 누출되는 경우 누출시점에서 보면 농도가 짙어지는 상태에서 희박상태로 변화하므로 폭발하한계 (LEL, Lower Explosion Limit)도 중요하지만 폭발상한계 역시 중요하기 때문이다.

다른 연소특성치에 비해 상부인화점 연구는 거의 이루어 지지 않고 있으나, Mok 등³⁾은 2-propanol과 톨루엔 혼합물의 하부 및 상부 인화점 측정 및 예측을 연구하였고, Ha 등⁴⁾은 2성분계 혼합물의 하부 및 상부인화점 측정을 연구하였다. 그리고 Hasegawa 등⁵⁾은 40여종의 순수물질에 대한 상부인화점을 측정하였으며, Iwata 등⁶⁾은 화염억제제 첨가에 의한 상부인화점을 측정하였고, 최근 Ha⁷⁾는 노말알코올류의 상부인화점 측정을 통해 폭발상한계를 연구하였다.

본 연구에서는 밀폐용기로 기액평형(VLE, Vapor-liquid Equilibrium)에서 인화점을 측정하는 Setaflash 장치^{7,8)}(ASTM D3278)를 사용하여 산류(Acids)와 케톤류(Ketones)의 상부인화점을 측정하고, 측정된 값을 이용하여 폭발상한계를 예측하였다. 예측된 폭발상한계는 공정의 안전 자료로 제공하고자 하며, 또한 본 연구에서 제시한 실험과 예측 방법은 다른 위험물질의 상부인화점 측정 및 폭발상한계 연구에 도움을 주고자 한다.

2. 인화점 측정

2.1 실험장치

본 연구에 사용된 장치는 기액평형 상태에서 인화점을 측정하는 Setaflash 밀폐식으로써, Figure 1에 상세도를 나타내었다. Setaflash 밀폐식 장치는 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다.

몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기 등

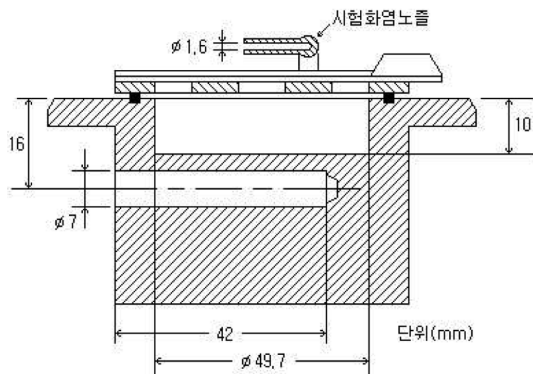


Figure 1. Section of the experimental apparatus (ASTM D3278).

으로 구성되어 있고, 시료 장치부는 4ml 용량의 시료컵, 온도계 삽입구, 시료컵 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 그리고 화염 공급부는 화염접근장치(Flame Exposure Device), 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전밸브 등으로 구성되어 있다.

2.2 실험방법

인화점 실험은 ASTM D3278 규정에 맞추어 진행하며, 실험 단계는 같다.

- (1) 시험 장소는 대기압 하의 무풍의 장소로 한다.
- (2) 시료컵을 설정온도까지 가열 또는 냉각하여 시약(설정온도가 상온보다 낮은 온도인 경우에는 설정온도까지 냉각한 것) 2ml를 시료컵에 넣고 즉시 뚜껑 및 개폐기를 닫는다.
- (3) 시료컵의 온도를 1분간 설정온도로 유지한다.
- (4) 시험염을 점화하고 직경 4mm가 되도록 조정한다.
- (5) 1분간 경과 후 개폐기를 작동하여 시험염을 시료컵에 2.5초간 노출시키고 닫는다. 단, 이 경우 시험염을 급격히 상하로 움직이지 아니한다.
- (6) 제 (5)번의 방법에 의하여 인화한 경우에는 인화하지 않을 때까지 설정온도를 낮추고, 인화하지 않는 경우에는 인화할 때까지 설정온도를 높여 제 (2)번 내지 제 (5)번의 조작을 반복하여 하부인화점에서 상부인화점까지 측정한다.

2.3 시험재료

본 연구에서 사용한 산류와 케톤류의 제조사 및 순도를 Table 1에 나타내었으며, 시료는 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

Table 1. Chemicals

Reagents	Companies (Nationals)	Assay [%]
Formic Acid	Acros (USA)	99.0
Acetic Acid	Junsei (Japan)	99.7
n-Propionic Acid	Acros (USA)	99.0
n-Butyric Acid	Acros (USA)	99.0
2-Pentanone	Alfa Aesar (USA)	99.0
3-Pentanone	Alfa Aesar (USA)	99.0
2-Hexanone	Acros (USA)	98.0

3. 폭발한계 예측

3.1 양론계수를 이용한 폭발한계 예측

산류와 케톤류에 대해 상부인화점을 측정하여 폭발

상한계를 예측하기 위해 우선 기존의 폭발상한계 예측식을 살펴보고자 한다. 일반적으로 폭발하한계(LEL)는 하부인화점 그리고 폭발상한계(UEL)은 상부인화점과 같다는 이론을 근거로 양론계수 및 증기압식 등을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있다.

3.2 양론계수를 이용한 폭발상한계 예측

Jones⁹⁾는 역시 화학양론 계수(C_{st})를 이용한 탄화수소류에 적용할 수 있는 폭발하한계와 상한계 추산식을 다음과 같이 제시하였다.

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

$$UEL = 2.5C_{st} \quad (2)$$

Mullin 등¹⁰⁾은 다음과 같은 관계식을 제시하였고,

$$UEL = 3.3C_{st} \quad (3)$$

Pintar¹¹⁾는 폭발상한계 예측에 필요한 보정계수에 대해 다음과 같이 제시하였다.

$$UEL = 3.8C_{st} \quad (4)$$

또한 Zabetakis¹²⁾는 폭발하한계에 의한 상한계 예측식을 다음과 같이 제시하였다.

$$UEL = 6.5\sqrt{LEL} \quad (5)$$

최근 Ha⁷⁾는 노말알코올류에 대한 상부인화점을 측정하였고, 이를 이용하여 폭발상한계를 예측할 수 있는 식을 제시하였다.

$$UEL = 4.52C_{st} \quad (6)$$

Jones가 제시한 식 (1)을 식 (5)에 대입하면 다음과 같은 양론계수에 의한 폭발상한계 예측식으로 전개할 수 있다.

$$UEL = 4.84C_{st}^{0.5} \quad (7)$$

3.3 증기압식과 구성 원자 수에 의한 폭발한계 예측

일반적으로 폭발하한계와 상한계를 예측하기 위해서는 하부인화점과 상부인화점에 해당되는 증기압을 알아야 한다. 대표적인 증기압 계산식으로는 Antoine 식¹³⁾이 널리 사용되고 있다.

$$\log P^f = A - \frac{B}{(t+C)} \quad (8)$$

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

식 (8)을 이용하여 측정된 하부인화점과 상부인화점을 적용하여 포화증기압을 계산할 수 있고, 계산된 포화증기압을 이용하여 폭발하한계와 상한계를 예측할 수 있다.

또한 Monakhov¹⁴⁾는 물질을 구성하는 원자들의 수와 산소몰수를 이용하여 폭발하한계와 상한계를 예측할 수 있는 식을 제시하였다.

$$LEL = \frac{100}{\alpha\beta + b} \quad (9)$$

$$UEL = \frac{100}{c\beta + d} \quad (10)$$

여기서,

$$\beta = n_c + n_s + \frac{n_h - n_x}{4} - \frac{n_o}{2} \quad (11)$$

이고, c = carbon, s = sulfur, o = oxygen, h = hydrogen, x = (F, Cl, Br, I, Halon)이며, a = 8.684, b = 4.679이다. 또한 $\beta \leq 7.5$ 이면, c = 1.55, d = 0.56 그리고, $\beta > 7.5$ 이면, c = 0.768, d = 6.554이다.

4. 상부 인화점 측정에 의한 폭발상한계 예측

산류와 케톤류의 상부인화점을 측정하여 폭발상한계를 예측하기 위해서는 증기압을 알아야 하는데, 본 연구에서는 Antoine 식¹⁴⁾을 사용하였으며, 상수값을 Table 2에 나타내었다.

Table 3과 4는 Setaflash 장치에 의해 측정된 산류와 케톤류의 상부인화점을 이용하여 계산된 증기압을 화학양론계수에서 계산된 증기압과의 관계를 나타내었다. 그리고 Figure 2에서는 측정된 산류에 대해 탄소 수 증가에 따른 상부인화점의 증가 경향을 쉽게 볼 수 있다

Table 2. The Antoine Coefficients of the Components

Components	A	B	C
Formic Acid	6.94459	1295.250	218.000
Acetic Acid	8.02100	1936.010	258.451
n-Propionic Acid	7.99064	1929.300	236.430
n-Butyric Acid	7.73990	1764.680	199.892
2-Pentanone	7.02193	1313.847	215.009
3-Pentanone	7.02295	1308.847	214.056
2-Hexanone	6.67270	1168.400	191.900

Table 3. Calculated and Measured Flash Points for Acids

Compounds	Pressure at Stoichiometric (Pa)	Measured Upper Flash Points by using Setaflash (°C)	Pressure at Measured Upper Flash Points (Pa)
Formic Acid	16483	65	31092 = 1.89C _{st}
Acetic Acid	5296	55.5	15712 = 2.97C _{st}
n-Propionic Acid	3156	73	7579 = 2.40C _{st}
n-Butyric Acid	2246	90	5948 = 2.65C _{st}

Table 4. Calculated and Measured Flash Points for Ketones

Compounds	Pressure at Stoichiometric (Pa)	Measured Upper Flash Points by using Setaflash (°C)	Pressure at Measured Upper Flash Points (Pa)
2-Pentanone	1623	35	7791 = 4.80C _{st}
3-Pentanone	1623	38	9008 = 5.55C _{st}
2-Hexanone	1344	54.5	11369 = 8.26C _{st}

록 나타내었다.

산류의 경우, Table 3에서 계산된 화학양론 계수(C_{st})를 평균한 결과, formic acid를 제외한 나머지 산류에 대해 양론계수에 의한 폭발상한계의 예측식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$UEL = 2.67C_{st} \quad (12)$$

여기서 formic acid를 제외한 것은 하부 인화점에서 같은 경향을 보이듯이 탄소수 2개 이상의 산류와 다른 경향을 보이므로, formic acid를 제외한 폭발상한계의 예측식을 제시하였다. 그리고 Figure 2에서 알 수 있듯이 탄소수가 2개 이상의 노말 산류의 메틸렌(methylene)기가 증가할 때 선형적 관계를 보이고 있다. 그러나 케톤류에서는 3개의 물질에 의한 결과이므로 이에 대한 경향을 고찰하기는 어렵다고 본다.

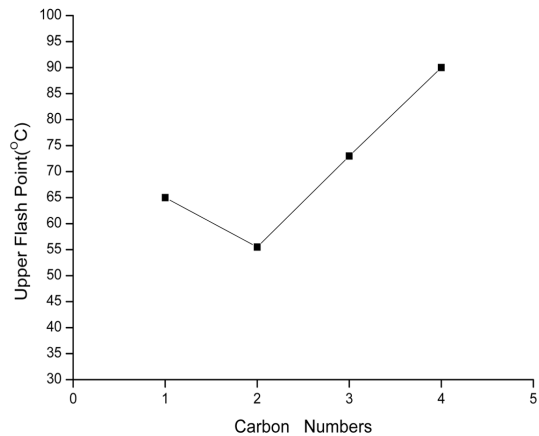


Figure 2. Experimental upper flash point of n-acids by Setaflash closed-cup apparatus.

Table 5. Several Reported and Calculated UEL using Measured Upper Flash Points for Acids and Ketones

Components	UFP (°C)	Calculated UEL by Antoine Eqn. (Vol%)	Calculated UEL by Jones Eqn. (Vol%)	NFPA (Vol%)	SFPE (Vol%)	Sigma (Vol%)	Ignition Handbook (Vol%)	Yagyū (Vol%)
Formic Acid	65	30.6	-	57	-	57	57	57
Acetic Acid	55.5	15.5	33.5	19.9	-	19.9	16	16~17
n-Propionic Acid	73	7.5	19.8	12.1	-	12.1	-	-
n-Butyric Acid	90	5.9	14.1	10.0	-	10	-	-
2-Pentanone	35	7.7	10.1	8.2	-	8.2	8.2	8.2
3-Pentanone	38	8.8	10.1	-	-	-	-	-
2-Hexanone	54.5	11.2	8.4	8.0	-	-	-	-

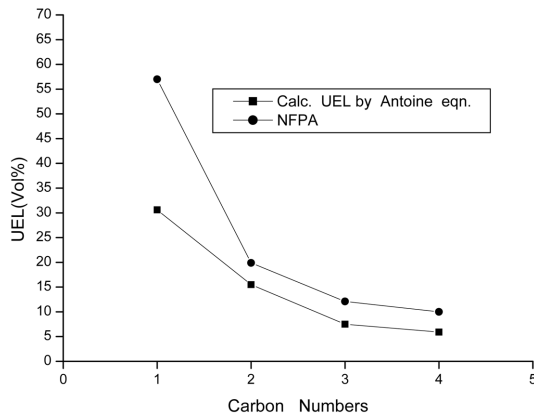


Figure 3. Several calculated UEL by using measured upper flash point for acids.

Table 5는 본 연구에서 측정된 상부인화점(UFP, upper flash point)과 측정된 인화점을 이용하여 Antoine식에 의해 계산된 폭발상한계 그리고 $UEL = 3.5C_{st}$ 식에 의한 폭발상한계를 계산한 값이고, 또한 이를 NFPA,¹⁵⁾ SFPE,¹⁶⁾ Sigma,¹⁷⁾ Ignition Handbook²⁾ 그리고 Yagyu (柳生)¹⁸⁾의 자료와 비교하여 나타내었다. 자료 가운데 널리 사용되고 있는 SFPE에서는 산류 및 케톤류의 폭발상한계가 전혀 제시되지 않고 있다. 그리고 Figure 3에는 산류에 대해 Antoine 식에 의한 폭발상한계의 예측값을 NFPA의 문헌값과 비교하여 나타내었다.

Table 5와 Figure 3을 살펴보면, formic acid의 경우는 측정값과 문헌값이 차이를 보이나, 나머지 산류는 약간의 차이를 보이고 있다. 특히 acetic acid의 경우는 측정값이 Ignition Handbook과 Yagyu의 문헌값과 일치하고 있으므로 본 연구에서 제시한 결과를 현장에서 이용이 가능하다고 본 연구의 타당성도 검증할 수 있었다. 또한 케톤류에 대한 폭발상한계 연구는 거의 없는 현실에서 본 연구의 방법론을 활용한다면 이를 취급하는 공정에 안전 확보가 가능하다고 본다.

5. 결 론

본 연구에서는 밀폐용기로 기액평형(VLE, Vapor-liquid equilibrium)에서 인화점을 측정하는 Setaflash 장치를 사용하여 산류(Acids)와 케톤류(Ketones)의 상부인화점을 측정하고, 이를 이용하여 폭발상한계를 예측한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Formic acid를 제외한 다른 노말 산류의 계산된 화학양론 계수(C_{st})를 평균한 결과 다음과 같은 관계식

을 이용하여 폭발상한계를 예측식은 다음과 같다.

$$UEL = 2.67C_{st}$$

2) 탄소수가 2개 이상의 노말 산류부터는 메틸렌(methylene)기가 증가할 때 선형적 관계를 보이고 있다.

3) 측정된 산류와 케톤류의 상부인화점을 이용하여 Antoine식에 계산된 폭발상한계는 문헌값들 보다 약간 낮게 나타나고 있다.

참고문헌

1. F.P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries Vol. 1", 2nd ed., Oxford Butterworth-Heinemann (1996).
2. V. Babrauskas, "Ignition Handbook", FSP & SFPE (2003).
3. Y.S. Mok, J.W. Choi, Y.I. Kim, I.G. Choi, and D.M. Ha, "Study on the Flash Point Determination 2-Proanol-Toluene Mixture", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol.12, No.3, pp.114-119(1997).
4. D.M. Ha, Y.S. Mok, and J.W. Choi, "Flash Points of a Flammable Liquid Mixture of Binary System", HWAHAK KONGHAK, Vol.37, No.2, pp.146-150 (1999).
5. K. Hasegawa and K. Kashiki, "A Method for Measuring Upper Flash Point", J. of Japan Society for Safety Engineering, Vol.29, No.5, pp. 332-340 (1990).
6. Y. Iwata, et al., "Lower and Upper Flash Points of Flammable Liquids with Flame-Suppressing Agents", J. of Fire Sciences, Vol.17, pp.459-476(1999).
7. D.M. Ha, "Prediction of Upper Explosion Limits (UEL) by Measurement of Upper Flash Point Using Setaflash Apparatus for n-Alcohols", J. of the Korean Society of Safety, Vol.25, No.2, pp.35-40 (2010).
8. R.C. Lance, A.J. Barnard, and J.E. Hooymanm, "Measurement of Flash Points: Apparatus, Methodology, Applications", J. of Hazardous Materials, Vol.3, pp.107-119(1979).
9. G.W. Jones, "Inflammation Limits and Their Practical Application in Hazardous Industrial Operation", Chem. Rev., Vol.22, No.1, pp.1-26(1938).
10. B.P. Mullins, "Bubble-points, Flammability-limits and Flash-points of Petroleum Products", Combustion Researches and Reviews, Butterworths, London (1957).
11. A.J. Pintar, "Predicting Lower and Upper Flammability Limits", Proc. Ind. Conf. on Fire Safety, Vol.28, Product Safety Corp., Sissonville WV(1999).

12. G.M. Zabetakis, "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", US Bureau of Mines, Bulletin(1965).
13. J. Gmehing, U. Onken, and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", 1, Part1-Part7, DECHEMA(1980).
14. V. Monakhov, "Method for Studying the Flammability of Substances", Published for U.S. National Bureau of Standard by American Publishing Co. New Delhi, India(1985).
15. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M (1991).
16. A.M. Kanury, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering; Ignition of Liquid Fuels", 2nd Ed., SFPE(1995).
17. 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).
18. 柳生昭三, "蒸氣の爆發限界", 安全工學協會(1979).