

노말알칸류와 방향족탄화수소류의 상부인화점 측정에 의한 폭발상한계의 예측

하 동 명

세명대학교 보건안전공학과
(2011. 5. 4. 접수 / 2011. 8. 4. 채택)

Prediction of Upper Explosion Limits(UEL) by Measurement of Upper Flash Points for n-Alkanes and Aromatic Compounds

Dong-Myeong Ha

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University
(Received May 4, 2011 / Accepted August 4, 2011)

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(UELs), the upper flash point of n-alkanes and aromatic compounds were measured under the VLE(vapor-liquid equilibrium) state by using Setaflash closed cup tester(ASTM D3278). The UELs calculated by Antoine equation and chemical stoichiometric coefficient using the experimental upper flash point were compared with 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 : upper flash point, upper explosion limits(UEL), setaflash closed cup tester(ASTM D3278), n-alkanes, aromatic compounds

1. 서론

산업 현장에서 취급하는 물질의 화재 및 폭발 특성치(연소특성치)로는 폭발한계, 인화점, 최소자연발화온도, 최소산소농도, 최소발화에너지, 연소열 등을 들 수 있다. 가연성물질의 연소특성치는 여러 문헌 및 핸드북 등에서 확보할 수 있다. 그러나 모든 물질에 대해 연소특성치가 제시되지 않고 있으며, 특히 현장에서 널리 사용되고 있는 물질의 특성치 조차도 제시되어 있지 않은 경우가 많다¹⁾.

가연성물질의 위험성 기준의 대표적 연소특성치로 인화점과 폭발한계를 들 수 있다. 인화점은 현장에서의 취급, 저장 및 육상과 해상으로 수송할 때 중요한 자료가 된다. 대부분의 인화점은 각 제조사들에 의해 결정되고 있으며, 순도는 95% 이상을 기준으로 하고 있다. 인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 나눌 수 있다. 하부 및 상부 인화점은 액

체의 표면에서 발생한 증기에 불이 붙는 액체의 온도로서, 발생된 증기의 농도가 공기 중에서 혼합하여 연소할 때 연소 하한 및 상한 농도와 관계가 있다. 인화점을 결정하는데 사용되는 측정 방법은 몇 가지 있다. 각각의 방법은 서로 다른 값을 나타낸다. 일반적인 두 가지 측정법은 밀폐식(Closed-cup, C.C.)과 개방식(Open cup, O.C.)이 있다. 대부분의 문헌과 자료에는 하부인화점이 제시되고 있으며, 상부인화점은 거의 제시되지 않고 있다. 상부인화점이 제시되지 않고 있는 이유는 장치 설계와 실험 조건이 어렵기 때문으로 본다.

상부인화점의 연구가 필요한 것은 상부인화점을 자료를 얻기 위해서 뿐만 아니라, 이를 이용하여 폭발상한계(UEL, Upper Explosion Limit)의 예측이 가능하기 때문이다. 공정에서 안전의 실패로 위험물질이 누출될 때 누출 지점에서는 농도가 짙은 상태가 되므로 폭발상한계는 방호 조치에 중요한 자료가 된다.

상부인화점을 연구로는 Mok 등²⁾은 2-proapnol과 톨루엔 혼합물의 하부 및 상부 인화점 측정을 통해 각 순수물질의 상부인화점을 측정하였고, Ha 등³⁾은 2성분계 상부인화점 측정을 위해 각 순수물질의 상부인화점을 측정하였다. 그리고 Hasegawa 등⁴⁾은 33개의 순수물질에 대한 상부인화점을 측정하였으며, 최근 Ha⁵⁾는 노말알코올류의 상부인화점을 측정하였다.

본 연구에서는 밀폐용기로 기액평형(VLE, Vapor-liquid Equilibrium)에서 인화점을 측정하는 Setaflash 장치⁶⁾(ASTM D3278)를 사용하여 탄화수소계열인, 노말알칸류(n-Alkanes)와 방향족탄화수소(Aromatic Compounds)의 상부인화점을 측정하고, 측정된 값을 이용하여 폭발상한계를 예측하였다. 예측된 폭발상한계는 공정의 안전 자료로 제공하며, 본 연구에서 제시한 실험과 예측 방법론은 다른 물질의 상부인화점 및 폭발상한계 연구에 도움을 주고자 한다.

2. 인화점 측정

2.1. 실험장치

본 연구에 사용된 장치는 기액평형 상태에서 인화점을 측정할 수 있는 하는 Setaflash 밀폐식이다⁵⁾.

Setaflash 밀폐식 장치는 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다. 몸체부는 가열 공기구, 전원 개폐기, 전원 조절기 등으로 구성되어 있고, 시료 장치부는 4 mL 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

Setaflash 밀폐식 장치에 의한 인화점 측정 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) 2 mL를 시료컵에 넣고 즉시 뚜껑 및 개폐기를 닫는다.
- 3) 시료컵의 온도를 1분간 설정온도로 유지한다.
- 4) 시험염을 점화하고 직경 4 mm가 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 상부인화점 까지 측정한다.

2.3. 시험재료

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

Table 1. Chemicals

Reagents	Companies(nationals)	Assay[%]
n-Octane	Acros(USA)	99.0
n-Nonane	Junsei(Japan)	99.7
n-Decane	Acros(USA)	99.0
o-Xylene	Acros(USA)	99.0
m-Xylene	Acros(USA)	99.0
p-Xylene	Junsei(Japan)	99.7
Toluene	Acros(USA)	99.0
Ethylbenzene	Acros(USA)	99.0

3. 폭발상한계 예측

탄화수소계열인 노말알칸류와 방향족탄화수소류에 대해 상부인화점을 측정하여 폭발상한계를 예측하기 위해 기존의 폭발상한계의 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.

3.1. 양론계수를 이용한 폭발상한계 예측

Jones⁷⁾는 화학양론 계수(C_{st})를 이용한 폭발상한계 추산식을 다음과 같이 제시하였다.

$$UEL = 3.5C_{st} \tag{1}$$

여기서 C_{st} 는 다음과 같이 계산된다.

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

Mullin 등⁸⁾은 다음과 같은 관계식을 제시하였고,

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

Pintar⁹⁾는 폭발상한계 예측에 필요한 보정계수에 대해 다음과 같이 제시하였다.

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

또한 Zabetakis¹⁰⁾는 폭발하한계에 의한 상한계의 예측식은 다음과 같이 제시하였다.

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

최근 Ha⁵⁾는 알코올류에 대한 상부인화점을 측정하였고, 이를 이용하여 폭발상한계를 예측할 수 있는 식을 제시하였다.

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

3.2. 증기압식과 구성 원자 수에 의한 폭발한계 예측

일반적으로 폭발하한계와 상한계를 예측하기 위해서는 하부인화점과 상부인화점에 해당되는 증기압을 알아야 한다. 대표적인 증기압 계산식으로는 Antoine 식 (7)이 널리 사용되고 있다.

$$\log P^f = A - \frac{B}{(t + C)} \quad (7)$$

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

식 (7)에 측정된 하부인화점과 상부인화점을 적용하여 포화증기압을 계산할 수 있고, 계산된 포화증기압을 이용하여 폭발하한계와 상한계를 예측할 수 있다.

또한 Monakhov¹²⁾는 물질을 구성하는 원자들의 수를 이용하여 폭발하한계와 상한계를 예측할 수 있는 식을 제시하였다.

$$LEL = \frac{100}{\alpha\beta + b} \quad (8)$$

$$UEL = \frac{100}{c\beta + d} \quad (9)$$

여기서,

$$\beta = n_c + n_s + \frac{n_h - n_x}{4} - \frac{n_o}{2} \quad (10)$$

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.

3.3. 연소열에 의한 폭발상한계 예측

연소열에 의한 폭발상한계는 연구는 Burgess-Wheeler법칙 기반으로 하고 있다. Hanley¹³⁾는 폭굉 범위(Detonation Limit)를 연구하기 위해 폭발상한계와 연소열의 관계를 다음과 같이 제시하였다.

$$UEL = 54.2\Delta H_c^{-1} \quad (11)$$

4. 상부인화점 측정에 의한 폭발상한계 예측

노말알칸류와 방향족탄화수소류의 상부인화점을 측정하여 폭발상한계를 예측하기 위해서는 증기압을 알아야 하는데, 본 연구에서는 Antoine 식 (12)을 사용하였으며, 상수값을 Table 2 나타내었다.

Table 3에서는 Setaflash 장치에 의해 측정된 노말알칸류와 방향족탄화수소류의 상부인화점을 이용하여 계산된 증기압을 화학양론계수에서 계산된 증기압과의 관계를 나타내었다. 그리고 Fig. 1에서는 측정된 노말알칸류의 탄소 수 증가에 따른 상부인화점의 증가 경향을 쉽게 볼 수 있도록 나타내었다.

Table 2. The Antoine coefficients of the components

Components	A	B	C
n-Octane	6.93142	1358.800	209.855
n-Nonane	6.93442	1429.459	201.820
n-Decane	7.44000	1843.120	230.220
o-Xylene	7.00154	1476.393	213.872
m-Xylene	7.00908	1462.266	215.110
p-Xylene	6.99053	1453.430	215.310
Toluene	6.95087	1342.310	219.187
Ethylbenzene	6.96580	1429.550	213.767

Table 3. Calculated and measured flash point for n-alkanes and aromatic compounds

Compounds	Pressure at stoichiometric (Pa)	Measured upper flash points by using Setaflash(°C)	Pressure at measured upper flash points(Pa)
n-Octane	1674	58	9625=5.75C _{st}
n-Nonane	1497	66	5271=3.52C _{st}
n-Decane	1354	84	5344=3.95C _{st}
o-Xylene	1987	61	5691=2.86C _{st}
m-Xylene	1987	57	5757=2.90C _{st}
p-Xylene	1987	56	5792=2.91C _{st}
Toluene	2316	42	8643=3.74C _{st}
Ethylbenzene	1987	62	8065=4.06C _{st}

Table 3에서 노말알칸류와 방향족탄화수소류에 계산된 화학양론 계수(C_{st})를 평균한 결과, 화학양론계수에 의한 폭발상한계 예측식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$UEL = 3.71C_{st} \quad (12)$$

Fig. 1에서 알 수 있듯이 노말알칸류와 방향족탄화수소류의 경우는 탄소수가 증가함에 따라 상부인화점(UFP, upper flash point)은 선형적 관계를 보이고 있다. 또한 방향족탄화수소의 경우 탄소수가 8개인 자일렌류와 에틸벤젠 56~62°C로 큰 차이를 보이지 않았으며, 탄소수가 7개인 톨루엔은 42°C로 측정되었다.

노말알칸류와 방향족탄화수소류의 탄소수에 의한 상부인화점의 관계를 최적한 결과 다음과 같은 관계식을 얻었다.

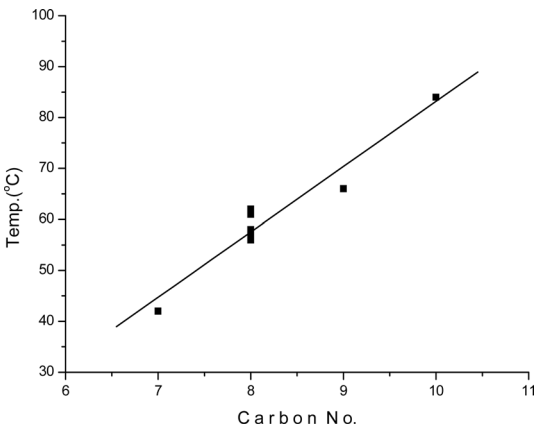


Fig. 1. Experimental upper flash point of n-alkanes and aromatic compounds by using Setaflash closed-cup apparatus.

Table 4. Calculated and measured flash point for n-alkanes and aromatic compounds

Compounds	Measured upper flash points(°C)	Predicted upper flash points by eqn. (13)
n-Octane	58	57.5
n-Nonane	66	70.4
n-Decane	84	83.2
o-Xylene	61	57.5
m-Xylene	57	57.5
p-Xylene	56	57.5
Toluene	42	44.7
Ethylbenzene	62	57.5
A.A.D.	-	2.30

$$UFP(°C) = -45 + 12.82n \quad (13)$$

여기서 UFP는 상부인화점이고, n은 탄소수이다.

Table 4에서는 식 (13)에 의한 상부인화점의 예측값을 측정값과 비교한 결과 평균온도 차이는 약 2.30°C이고, 결정계수(R²)는 0.94로서 측정값과 예측값은 비교적 근사하고 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 식을 활용하여 탄화수소류의 상부인화점을 예측하는 활용이 가능하다고 본다.

Table 5는 본 연구에서 측정된 상부인화점(UFP, upper flash point)과 측정된 인화점을 이용하여 Antoine식에 의해 계산된 폭발상한계, 본 연구에서 제시한 폭발상한계 예측식인 UEL = 3.71C_{st}식에 의해 계산된 값을 나타내었다. 그리고 NFPA⁽¹⁴⁾, SFPE⁽¹⁵⁾, Sigma⁽¹⁶⁾, Ignition Handbook⁽¹⁷⁾, SAX⁽¹⁸⁾ 그리고 Yagyū (柳生)⁽¹⁹⁾의 자료와 비교하여 나타내었다.

Table 5를 살펴보면, Antoine식에 의한 예측값은 문헌값들과 차이를 보이고 있으나, 본 연구에서 제시한 UEL = 3.71C_{st}에 의한 예측값은 톨루엔을 제외하고는 문헌값들과 비교적 근사하고 있다. 노말데칸의 경우는 100°C에서 폭발상한계의 자료를 사용하고 있는데, UEL = 3.71C_{st}에 의한 예측값은 4.96 Vol.%로서 25°C에서는 본 연구에서 제시한 값을 사용하는 것이 공정 확보에 타당하다고 본다.

특히 노말노난의 폭발상한계는 NFPA와 SAX에서는 2.9 Vol.% 탄화수소의 폭발상한계 경향을 벗어나는 값을 제시하고 있다. 본 연구에서 얻은 상부인화점에 의한 폭발상한계를 예측한 결과, Antoine 식은 5.2 Vol%, UEL = 3.71C_{st}식은 5.48 Vol.%로 계산되었다. 본 연구에서 예측된 결과는 탄화수소의 폭발상한계와 비슷한 경향을 보이므로 본 연구에서 제시한 자료를 활용하는 것이 타당하다고 본다.

Table 5. Several reported and calculated UEL(Vol%) by using measured upper flash point for n-alkanes and aromatic compounds

Compounds	UFP (°C)	Calculated UEL by Antoine eqn.	Calculated UEL by UEL = 3.71C _{st}	NFPA	SFPE	Signa	Ignition	SAX	Yagyu
n-Octane	58	9.50	6.13	6.5	-	6.5	6.5	4.7	6.5
n-Nonane	66	5.20	5.48	2.9	-	2.9	5.6	2.9	5.6
n-Decane	84	4.94	4.96	5.4	5.6	2.6	5.6	5.4	5.35 (100°C)
o-Xylene	61	5.61	7.27	6.7	6.4	7.0	6.4	6.0	6.0~6.4
m-Xylene	57	5.68	7.27	7.0	6.4	7.0	6.4	7.0	6.4~7.0
p-Xylene	56	5.72	7.27	7.0	6.6	7.0	6.5	7.0	6.4~7.0
Toluene	42	8.53	8.46	7.1	7.1	7.1	7.0	7.0	4.6~7.0
Ethylbenzene	62	7.96	7.27	6.7	6.7	6.7	6.7	6.8	6.7

또한 노말알칸류와 방향족탄화수소류에 대한 상부인화점 및 폭발상한계 연구는 거의 없는 현실에서 본 연구에서 제시한 방법론 활용한다면 지금까지 제시되지 않고 있는 다른 탄화수류의 상부인화점과 폭발상한계의 연구와 공정 안전에 도움을 줄 것으로 본다.

5. 결론

본 연구에서는 밀폐용기로 기액평형(VLE, Vapor-liquid equilibrium)에서 인화점을 측정하는 Setaflash 장치를 사용하여 노말알칸류와 방향족탄화수소류의 상부인화점을 측정하고, 이를 이용하여 폭발상한계를 예측한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 노말알칸류와 방향족탄화수소류의 측정된 상부인화점에 의해 계산된 화학양론계수(C_{st})를 평균한 결과, 화학양론계수에 의한 폭발상한계의 예측식은 다음과 같다.

$$UEL = 3.71C_{st}$$

2) 노말노난의 폭발상한계를 2.9 Vol.%는 기존 탄화수소류의 폭발상한계 값들과 경향을 벗어나고 있다. 따라서 본 연구에서 제시한 5.20 Vol.%를 활용하는 것이 타당하다.

3) 노말알칸류와 방향족탄화수소류의 탄소수(n)에 대한 상부인화점(UFP)의 관계를 회귀분석한 결과 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$UEL (°C) = -45 + 12.82 n$$

4) 노말알칸류와 방향족탄화수소류의 상부인화점을 이용하여 Antoine식에 의한 폭발상한계의 예측값은 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) 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.
- 3) D.M. Ha, Y.S. Mok and J.W. Choi, "Flash Points of a Flammable Liquid Mixture of Binary System", HWA-HAK KONGHAK, Vol. 37, No. 2, pp. 146~150, 1999.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) ASTM, "Standard Test Method for Flash Point of liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus", ASTM International, PA, 2004.
- 7) G.W. Jones, "Inflammation Limits and Their Practical Application in Hazardous Industrial Operation", Chem. Rev., Vol. 22, No.1, pp. 1~26, 1938.
- 8) B.P. Mullins, "Bubble-points, Flammability-limits and Flash-points of Petroleum Products", Combustion Researches and Reviews, Butterworths, London, 1957.
- 9) A.J. Pintar, "Predicting Lower and Upper Flammability Limits", Proc. Ind. Conf. on Fire Safety, Vol. 28, Product Safety Corp., Sissonville WV, 1999.
- 10) G.M. Zabetakis, "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", US Bureau of Mines,

- Bulletin, 1965.
- 11) J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", 1, Part1-Part7, DECHEMA, 1980.
 - 12) 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.
 - 13) B. Hanley, B., "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Cup Flash Points for Multi-component Mixtures", Process Safety Progress, Vol. 17, No. 2, pp. 86~97, 1998.
 - 14) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
 - 15) A.M. Kanury, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering ; Ignition of Liquid Fuels", 2nd Ed., SFPE, 1995.
 - 16) 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., 1997.
 - 17) V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE, 2003.
 - 18) R.J. Lewis, "SAX's Dongerous Properties of Industrial Materials", 11th ed., John Wiley & Son, Inc., New Jersey, 2004.
 - 19) 柳生昭三, "蒸氣の爆發限界", 安全工學協會, 1979.