



## 스티렌의 연소특성치 측정 및 예측

<sup>†</sup>하동명 · 나병균\*

세명대학교 보건안전공학과 · 세명대학교 대학원 소방방재공학과\*  
(2013년 7월 8일 접수, 2013년 8월 19일 수정, 2013년 8월 19일 채택)

### Measurement and Prediction of Combustion Properties of Styrene

<sup>†</sup>Dong-Myeong Ha · Byeong-Gyun Na\*

*Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University, Jecheon  
390-711, Korea*

*\*Dept. of Fire and Disaster Prevention Engineering, Graduate School, Semyung University,  
Jecheon 390-711, Korea*

*(Received July 8, 2013; Revised August 19, 2013; Accepted August 19, 2013)*

#### 요약

스티렌의 안전한 취급을 위해, 폭발한계는 문헌을 통해 고찰하였고, 인화점과 발화지연시간에 의한 발화온도를 측정하였다. 그 결과, 스티렌의 폭발하한계는 0.9 Vol.%, 상한계는 8.0 Vol.%를 추천하고, 밀폐식 장치에 의한 스티렌의 하부인화점은 29℃ ~ 31℃로 측정되었으며, 개방식에서는 32℃ ~ 36℃로 측정되었다. ASTM E659 장치를 사용하여 자연발화온도와 발화지연시간을 측정하였고, 스티렌의 최소자연발화온도는 460℃로 측정되었다.

**Abstract** - For the safe handling of styrene, this study was investigated the explosion limits of styrene in the reference data. The flash points and AITs(auto-ignition temperatures) by ignition delay time were experimented. As a results, the lower and upper explosion limits of styrene recommended 0.9 Vol.% and 8.0 Vol.%, respectively. The lower flash points of styrene by using closed-cup tester were experimented 29℃ ~ 31℃. The lower flash points of styrene by using open cup tester were experimented 32℃ ~ 36℃. This study measured relationship between the AITs and the ignition delay times by using ASTM E659 tester for styrene. The experimental AIT of styrene was 460℃.

**Key words** : styrene, flash point tester, explosion limit, autoignition temperature(AIT), ASTM E659

#### 1. 서론

화재 및 폭발 파라미터(Fire and Explosion Parameters)로 공기 중에서의 폭발하한계와 상한계, 인화점, 최소발화온도, 연소열 등의 자료가 제시되고 있다[1].

인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 나누고

있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다. 인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로써, 가연성액체의 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다 [2].

폭발한계는 가연성물질(가스 및 증기)을 다루는 공정 설계 시 고려해야 할 중요한 변수로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다. 특히 폭발한계는 초기 온도, 초기 압력, 불활성가스의 농도, 화염전파 방향, 장치의 표준상태,

<sup>†</sup>Corresponding author:hadm@semyung.ac.kr

Copyright © 2013 by The Korean Institute of Gas

물리적 상태 등에 따라 다른 값을 가지므로 문헌 자료 역시 다양하게 제시되고 있다. 또한 폭발한계를 실험하기 어려운 경우는 인화점을 사용하여 예측이 가능하다[2].

자연발화(Autoignition 혹은 Spontaneous Ignition)는 가연성 혼합기체에 열 등의 형태로 에너지가 주어졌을 때 스스로 타기 시작하는 산화현상으로, 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화할 수 있는 최저온도를 최소자연발화온도(Autoignition Temperature, AIT)라고 한다. AIT는 증기의 농도, 증기의 부피, 계의 압력, 실험 개시온도, 촉매, 발화지연 시간 등에 영향을 받는다[3].

스티렌은 벤젠 고리에서 수소 1개를 비닐기로 치환한 구조를 가지고 있으며, 상온에서 액체 상태이며 무색이고, 극성이 없기 때문에 물에는 거의 녹지 않으나, 에테르나 알코올 용매에는 잘 녹으며, 스티렌뷰타다이엔고무와 폴리에스터의 원료, 도료와 건성유 등에도 사용되고 있는 화학산업에서 중요한 물질이다.

본 연구에서는 스티렌(Styrene)의 인화점과 자연발화온도를 측정하여 기존의 자료들과 비교 고찰하였다. 측정된 인화점을 이용하여 폭발한계를 예측하여 기존자료에 비교 고찰하였다. 본 연구에서 제시된 스티렌의 자료를 활용하여 이를 사용하는 공정에서 보다 정확한 안전을 확보하는데 목적이 있다.

## II. 스티렌의 물리적 및 연소 특성

### 1. 스티렌의 물리적 특성

각 국에서는 사업장에서 취급하는 유해·위험물질에 대한 안전한 취급, 처리, 수송 및 보관을 위해 MSDS 자료를 제공하고 있다. 그리고 많은 단체에서 발간한 자료와 논문들에서도 물리적 특성치를 제공하고 있다. 스티렌의 물리적 특성은 요약하여 Table 1에 나타내었다[4].

### 2. 스티렌의 연소특성

스티렌은 위험물안전관리법에서는 제 4류위험물의 제 2석유류이며, 산업안전보건법에서는 작업환경측정물질, 관리대상유해물질, 노출기준 설정물질 등으로 규정하고 있다.

스티렌은 화재 및 폭발의 위험이 크고, 증기는 공기보다 무거우며, 증기 또는 가스는 원거리의 발화원으로부터 점화되어 순식간에 확산될 수 있다. 특히 연소시 열분해 생성물로 탄소 산화물이 발생할 수 있다.

피해야할 조건은 발화원은 열, 스파크, 불꽃 기타

**Table 1.** Physical properties of styrene

Properties	Component	Styrene
CAS number		100-42-5
Molecular formula		C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>
Boiling point		146°C
Melting point		-33°C
Density		0.9074
Vapor pressure		6.4 mmHg at 25°C
Viscosity		0.696 mN·s·m <sup>-2</sup> at 25°C
Solubility(Water)		Very slidy sol.
Critical temperature		363.75 °C
Critical pressure		36.6 atm
Critical volume		347 cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>
Vapor density(Air=1)		3.6
Specipic gravity(Water=1)		0.9

점화원의 접촉을 피해야 한다. 그리고 강산화제(과산화물, 염소산염), 강산 등과 반응하므로 접촉을 피한다. 소화약제로는 입자상분말 소화약제, 이산화탄소, 물, 일반적인 포말 등을 사용하거나 미세한 물분무로 살수할 수 있다. 저장방법은 서늘하고 환기가 잘되는 곳에 보관. 물리적 충격은 피하고, 밀폐용기에 보관한다.

## III. 스티렌의 화재 및 폭발 특성치 분석

### 1. 화염전파 방향에 따른 폭발한계

폭발한계는 점화원의 위치에 따라 값이 달라지는데, 일반적으로 폭발범위는 점화시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파에서 폭발하한계(LEL, Lower Explosion Limit)는 낮고, 폭발상한계(UEL, Upper Explosion Limit)는 높아져서 폭발범위는 넓어진다[3].

스티렌의 폭발하한계와 상한계에 대해 화염전파 방향에 의한 폭발한계의 여러 값들과 구형폭발장치를 이용한 측정값들을 비교하여 Table 2에 나타내었다. 스티렌의 폭발한계에 대해 NFPA에서는 폭발하한계 0.9 Vol.%, 폭발상한계 6.8 Vol.%를 제시하고 있다. 그러나 대부분의 문헌에서는 폭발하한계는 1.1 Vol.%, 상한계는 6.1 Vol.%를 제시하고 있다.

**Table 2.** Comparison of explosion limits of styrene in air by several references

References	Tube[cm or L]		Explosion Limits [vol%]	
	Diameter	Length	Lower	Upper
NFPA[5]	-	-	0.9	6.8
Sigma[6]	-	-	1.1	6.1
Ignition[7]	-	-	1.1	6.1
SAX[8]	-	-	1.1	6.1
柳生[9]	2.5	30	1.1	6.1(65.2℃)
	-	-	1.1	8.0

**Table 3.** The flash points of several reported data for styrene

Compound	Flash points [℃]					
	NFPA[5]	Sigma[6]	Ignition[7]	SAX[8]	Nabert[10]	Kirk-Othmer[11]
Styrene	31	31.1	31	31	32	34.4(O.C.)

**Table 4.** The autoignition temperature of several reported data for styrene

Compound	AITs[℃]						
	NFPA[5]	Sigma[6]	Ignition[7]	SAX[8]	Scott[12]	Hilado[13]	Sheldon[14]
Styrene	490	490	490	490	490	490	490

**2. 스티렌의 인화점**

인화점을 결정하는데 사용되는 측정 방법은 몇 가지 있다. 가장 일반적으로 사용되는 측정법은 밀폐식(Closed-cup, C.C.)과 개방식(Open cup, O.C.)이 있다. 밀폐식은 Pensky-Martens 방식과 Setaflash 방식이 있으며, 개방식은 Tag 방식과 Cleveland 방식 등을 들 수 있다. Table 3에 스티렌의 하부인화점을 정리하였다. 대부분의 문헌에서 31℃로 제시하고 있으며, Kirk-Othmer에서는 개방식(O.C.) 장치의 측정값으로 34℃로 제시되고 있다.

**3. 스티렌의 최소자연발화온도**

자연발화온도는 다른 곳에 아무런 화원을 주지 않고 공기 속의 상온에서 주위로부터 발생하는 열로부터 가연물이 자발적으로 점화되는 온도를 말한다. 스티렌에 대해 NFPA를 비롯하여 여러 문헌 등에서 제시되고 있는 최소자연발화온도를 정리하여 Table 4에 나타내었다. 스티렌의 최소자연발화온도는 모든 문헌에서 동일하게 490℃로 제시되고 있다.

**IV. 실험장치 및 재료**

**1. 실험재료**

본 연구에서 사용한 스티렌은 Kanto사(순도 99%)의 시료로서 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용한다.

**2. 실험장치**

**2.1. 인화점 측정 장치**

인화점 측정은 여러 매개변수(Parameter)에 의해 영향을 받는다. 영향을 주는 변수로는 용기형태, 시료량, 발화원, 온도조절기, 주위압력, 시료의 균일성, 실험자, 자료의 편차 등이 있다.

본 연구에서 사용된 장치인 Pensky-Martens과 Setaflash 밀폐식 그리고 Tag와 Cleveland 개방식의 구성 요소를 간략히 소개한다[15].

Pensky-Martens 밀폐식 장치는 몸체부, Test Cup 장치부, 교반부, 화염 공급부로 나눌 수 있다. 몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기, 투구판 등으로 구성되어 있다. 교반부는 교반기, 굴곡축, 140~150회/min을 교반하는 전동기로 구성되어 있다.

Table 5. Comparison of several flash point test methods

Test methods	Test vessel diameter(cm)	Test vessel depth(cm)	Test vessel volume(ml)	Heating method
ASTM D93 Pensky-Martens closed-cup	5.085	5.6	100	For ordinary liquids, the temperature of the specimen is increased at 5-6°C/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°C/min.
ASTM D92 Cleveland open cup	6.4	3.4	80	The temperature of the specimen is increased at 5-6°C/min

Setaflash 밀폐식 장치는 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다. 몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기 등으로 구성되어 있다.

Tag 개방식 장치는 가연성 액체의 인화점 및 연소점 측정이 가능한 장치로서, 구성은 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 장치로서, 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다.

각 인화점 측정 장치들의 용기 특성 및 시험 방법을 요약하여 Table 5에 나타내었다.

## 2.2. 자연발화온도 측정장치(ASTM E659)

본 실험에서는 액체 화학물질의 자연발화점 측정 장치로서 ASTM E659 장치를 사용하여 자연발화온도를 측정하였으며, 장치는 로, 온도조절기, 열전대, 시험플라스크, 주사기, 거울, 에어건 등으로 구성되어 있다[15].

실험 방법은 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열하고, 설정온도에 도달하면 플라스크 내부에 주사기로 시료를 0.1 ml를 넣는다. 그리고 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 다시 온도를 설정한 후 10분전에 발화가 일어나면 설정 온도보다 3 0°C 낮게 설정하고 3~5°C 혹은 10°C씩 증가시키면서 측정하며, 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다.

## V. 결과 및 고찰

### 1. 측정된 인화점에 의한 폭발한계의 비교

스티렌의 폭발한계 자료를 검토한 결과 실험장치의 크기나 모양 그리고 화염전파방향에 따라 달라진다는 사실은 Table 2에서 알 수 있었다. 그 동안 공정에서 안전을 위해 폭발하한계의 자료를 인용하고 있는데 하한계는 1.1 Vol.%와 상한계는 6.1 Vol.%를 많이 인용하였다.

스티렌의 폭발한계의 자료를 검증하기 위해 다음과 같은 Antoine 식을 사용하여 폭발하한계와 상한계를 계산하였다[16].

$$\log P^f = 7.50233 - \frac{1813.81}{(t + 243.662)} \quad (1)$$

여기서,  $P^f$ 는 증기압(mmHg)이고,  $t$ 는 온도(°C)이다.

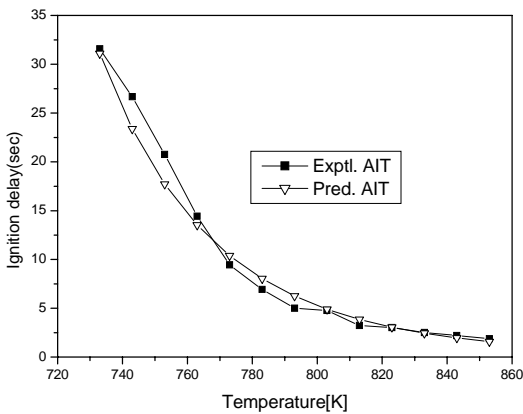
식 (1)을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는데, Pensky-Martens과 Setaflash 밀폐식, Tag와 Cleveland 개방식에 의해 얻어진 인화점을 이용하여 폭발하한계와 상한계의 계산 결과를 Table 6에 나타내었다.

스티렌의 하부인화점 측정에서 밀폐식은 29 °C와 31.5 °C로, 개방식에서는 32 °C와 36 °C로 측정되었다. 기존 자료는 밀폐식의 경우 31~32 °C, 개방식은 약 34 °C이다. 본 실험의 Setaflash 장치는 기존 값보다 약 2°C 정도 낮은 29°C로 측정되었고, Pensky-Martens 장치에 의한 측정값은 기존 자료와 동일한 결과를 얻었다. 최근에 널리 사용되고 있는 기액평형 상태에서 측정할 수 있는 Setaflash 장치는 기존 값보다 약간 낮게 측정된 것으로 판단된다.

본 실험에서 얻은 하부인화점을 적용하는 경우 폭발하한계(LEL)를 예측한 결과, Setaflash 밀폐식에서

**Table 6.** Comparison of estimated explosiom limits by experimental lower flash point for styrene

Testers	Experimental (°C)		Estimated(LEL or UEL)(Vol.%)	
	Lower flash points	Upper flash points	LEL by Lower flash points	UEL by Upper flash points
Setaflash	29	64.5	0.89	5.2
Pensky-Martens	31.5	-	1.02	-
Tag	32	-	1.05	-
Cleveland	36	-	1.3	-



**Fig. 1.** A comparison between the experimental and calculated delay times for styrene.

얻은 실험값 29 °C는 0.89 Vol.%로 계산되었는데, 이는 NFPA에서 제시한 0.9 Vol.%와 비슷한 결과를 보이고 있다. Tag 개방식에서 얻은 32 °C는 1.05 Vol.%로 예측되었다. 상부인화점을 적용하는 경우 폭발상한계(UEL)를 예측한 결과, Setaflash 밀폐식에서 얻은 실험값 64.5 °C는 5.2 Vol.%로 계산되었다. 기존 문헌에서 제시한 스티렌의 LEL 1.1 Vol%보다는 공정 안전을 위해서는 0.9 Vol%를 적용하는 것을 고려해야 한다.

## 2. 스티렌의 자연발화온도 고찰

스티렌의 기존 AIT를 근거로 초기설정 온도 480 °C에서 실험한 결과 20.75sec에서는 발화가 일어나서, 초기온도보다 30°C 낮게 450°C에서 다시 실험한 결과 발화가 일어나지 않았다. 따라서 1°C~2°C 상승시킨 460 °C에서 최소자연발화온도를 찾을 수 있었다. 이때 발화지연시간은 31.58 sec 였다. 이를 기점으로 5°C 혹은 10°C 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정 한 결과 500°C에서는 9.45 sec, 530 °C에서는 4.77sec,

560 °C에서는 2.51sec 그리고 580 °C에서는 1.88sec에서 발화하였다. 본 연구에서 측정된 스티렌의 AIT는 460°C로서 기존의 자료 보다 약 30°C 정도 낮게 측정되었다.

제시한 실험 자료를 선형식인 Arrhenius 형태 식과 비선형 형태 식을 이용한 최적화된 식은 다음과 같다.

$$\ln\tau = -17.76 + 15536.75\left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

식 (2)를 logτ와  $\left(\frac{1}{T}\right)$ 의 관계로 다시 표현하면 다음과 같다.

$$\log\tau = -7.71 + 6747.54\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

식 (3)에 의한 예측된 발화지연시간들을 실험값과 비교하여 Table 7와 Fig. 1에 나타내었다. 추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.D.(Average Absolute Deviation)을 사용하였다[17].

$$A.A.D. = \sum \frac{|\tau_{est.} - \tau_{exp.}|}{N} \quad (4)$$

여기서 τ<sub>est.</sub>는 추산식에 의해 추산된 발화지연시간이고, τ<sub>exp.</sub>는 실험값이며, 그리고 N은 자료수이다.

식 (2)에 의한 예측값과 실험값 사이의 평균절대 오차는 0.93초이며, 결정계수(r<sup>2</sup>)는 0.98로서 실험값과 일치하고 있다. 일반적으로 Semenov가 제시한 식 (5)를 이용하면 활성화에너지(E, Activation Energy)를 얻을 수 있다[18].

$$\log\tau = \frac{52.55E}{T} + B \quad (5)$$

**Table 7.** Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for styrene

No.	T[K]	$\tau$ exp.[s]	$\ln \tau$ exp.	$\tau$ est..(Eq. 2)
1	733	31.58	3.4525	31.10
2	743	26.27	3.2684	23.38
3	753	20.75	3.0325	17.71
4	763	14.43	2.6693	13.52
5	773	9.45	2.2460	10.39
6	783	6.93	1.9359	8.03
7	793	5.01	1.6114	6.26
8	803	4.77	1.5623	4.90
9	813	3.23	1.1725	3.86
10	823	3.03	1.1086	3.06
11	833	2.51	0.9203	2.44
12	843	2.21	0.7930	1.96
13	853	1.88	0.6313	1.58
A.A.D.	-	-	-	0.93

식 (3)을 식 (5)에 대입하여 계산된 활성화에너지는 128.4 kJ/mol이다.

$$\log \tau = -7.71 + 6747.54 \left( \frac{1}{T} \right)$$

5) Semenov식에 의한 스티렌의 활성화에너지(E)는 128.4 kJ/mol이었다.

## VI. 결론

본 연구에서는 스티렌의 인화점과 최소자연발화 온도(AIT)를 측정하였고, 폭발한계는 측정된 인화점을 사용하여 예측하였다. 또한 스티렌의 측정된 발화온도와 발화지연 시간을 이용하여 활성화에너지를 계산하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 밀폐식 장치에 의한 스티렌의 하부인화점은 29 °C와 31.5 °C, 개방식에서는 32 °C와 36 °C로 측정되었다. Setaflash 밀폐식의 상부인화점은 64.5 °C로 측정되었다.

2) Setaflash 장치에서 얻은 스티렌의 하부인화점 29 °C와 상부인화점 64.5 °C를 이용하여 폭발한계를 계산한 결과, 폭발하한계는 0.89 Vol.%, 상한계는 5.20 Vol.%로 예측되었다.

3) 측정된 스티렌의 최소자연발화온도는 460 °C로서 기존의 자료보다 30 °C 낮게 측정되었다.

4) 스티렌의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계는 다음과 같다.

## 참고문헌

- [1] Kline, A.A., C.R. Szydluk, T.N. Rogers and M.E. Mullins, "An Overview of Compiling, Critically Evaluating, and Delivering Reliable Property Data AICHE DIPPER Project 911 and 912", Fluid Phase Equilibria, 150-151, 421-428, (1998)
- [2] Drysdale, D., "An Introduction to Fire Dynamics", 2nd ed., John Wiley & Sons, (1998)
- [3] Lees F.P., "Loss Prevention in the Process Industries", Vol. 2, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, (1996)
- [4] Lide, D.R., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 75th ed., CRC Press, (1994)
- [5] NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, (1991)
- [6] Lenga, R.E. 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)
- [7] Babrauskas, V., "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE, (2003)
- [8] Lewis, R.J., "SAX's Dangerous Properties of Industrial Materials", 11th ed., John Wiley & Son, Inc., N.J., (2004)
- [9] 柳生昭三, "蒸氣の爆發限界", 安全工學協會, (1979)
- [10] Nabert, N. and G. Schoen, "Sicherheitstechnische Kennzahlen Brennbarer Gases und Daempfe, 2nd ed., Deutscher Eichverlag GmbH, Brannschweig, West Germany.
- [11] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., John Wiley and Sons Inc., (1978)
- [12] 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)
- [13] Hilado, C.J. and S.W. Clark, "Autoignition Temperature of Organic Chemicals", Chemical Engineering, 4, 75-80, (1972)
- [14] Sheldon, M., "Understanding Auto-ignition Temperature", Fire Engineering J., June, 27-32, (1984)
- [15] Ha, D.M., "The Evaluation of Hazard by Measurement of Combustible Characteristics for n-Tetradecane", Journal of the Korean Society of Safety, 27(5), 70-76, (2012)
- [16] Gmehing, J., U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA, (1980)
- [17] Ha, D.M., "The Investigation of Combustible Hazard by Measurement of Flash Point and Auto-ignition Temperature of n-Dodecane", Journal of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng., 25(2), 120-125, (2011)
- [18] Semenov, N.N., "Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Vol. 2", Princeton University Press, Princeton, N.J., (1959)