

브로모벤젠의 연소특성치의 측정 및 예측

하동명

세명대학교 보건안전공학과

The Prediction and Measurement of Combustible Properties for Bromobenzene

Dong-Myeong Ha

Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

(Received May 12, 2015; Revised July 24, 2015; Accepted July 27, 2015)

요 약

공정의 안전을 위해서 취급물질의 정확한 연소특성치의 사용은 매우 중요하다. 화학산업에서 다양하게 사용되고 있는 브로모벤젠의 안전한 취급을 위해서 인화점과 최소자연발화온도를 측정하였다. 폭발한계는 실험에서 얻어진 하부인화점을 이용하여 계산하였다. Setaflash 밀폐식은 44 °C, Pensky-Martens 밀폐식에서는 50 °C 그리고 Tag 개방식에서는 56 °C, Cleveland 개방식에서는 64 °C로 측정되었다. ASTM E659 장치에 의한 최소자연발화온도는 573 °C로 측정되었다. 측정된 하부인화점 44 °C에 의한 폭발한계는 1.63 Vol%로 계산되었다. 폭발한계는 측정된 인화점이나 문헌에 제시된 인화점을 이용하여 예측 가능함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The usage of the correct combustion characteristics of the treated substance for the safety of the process is critical. For the safe handling of bromobenzene being used in various ways in the chemical industry, the flash point and the autoignition temperature (AIT) of bromobenzene was experimented. And, the lower explosion limit of bromobenzene was calculated by using the lower flash point obtained in the experiment. The flash points of bromobenzene by using the Setaflash and Pensky-Martens closed-cup testers measured 44 °C and 50 °C, respectively. The flash points of bromobenzene by using the Tag and Cleveland automatic open cup testers are measured 56 °C and 64 °C. The AIT of bromobenzene by ASTM 659E tester was measured as 573 °C. The lower explosion limit by the measured flash point 44 °C was calculated as 1.63 Vol%. It was possible to predict lower explosion limit by using the experimental flash point or flash point in the literature.

Keywords : Bromobenzene, Flash point, Lower Explosion limit, Autoignition temperature (AIT), ASTM E659

1. 서 론

위험물질을 취급하는 공정에서 일단 사고가 발생되면 중대 재해로 전개되는 경우가 많다. 따라서 현장 기술자들은 공정에서 화재 및 폭발의 재해를 방지하기 위하여 취급물질의 연소 특성치뿐만 아니라 재해를 줄이기 위한 절차의 개념을 정확히 이해해야 한다. 취급물질의 화재 및 폭발을 예방하기 위해서는 인화점, 폭발한계, 최소자연발화온도, 연소열, 최소점화에너지, 최소산소농도 등의 연소특성치들을 정확히 파악해야 한다⁽¹⁾.

인화점은 액체의 화재 및 폭발 위험을 특정 짓는데 이용되는 중요한 지표이다. 인화점은 하부인화점과 상부인화점

으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다. 인화점은 가연성액체의 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 폭발한계는 가연성물질(가스 및 증기)을 다루는 공정 설계 시 고려해야 할 중요한 변수로써, 발화원이 존재할 때 가연성 가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다. 특히 폭발한계는 초기 온도, 초기 압력, 불활성가스의 농도, 화염전파 방향, 장치의 표준상태, 물리적 상태 등에 영향을 받으므로 문헌에 따라 다른 값들이 제시되고 있다. 또한 폭발한계를 실험하기 어려운 물질의 경우는 인화점을 사용하여 예측이 가능하다. 자연발화(Autoignition 혹은 Spontaneous Ignition)는 가연

성 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⁽²⁾.

브로모벤젠(Bromobenzene)은 에테르 안에서 마그네슘과 반응하여 그리나르 시약을 생성하고, 또 금속 리튬과 반응해서 아릴리튬을 생성한다. 브로모벤젠은 에테르, 에탄올, 벤젠 등의 유기용매에는 녹지만, 물에는 용해되지 않은 물질로서, 산업현장에서는 의약품제조, 유기합성의 원료, 자동차연료 첨가제, 용매 등으로 다양하게 사용되고 있다. 그러나 브로모벤젠의 연소특성치는 문헌에 따라 다양하게 제시되고 있다. 따라서 이를 취급하는 공정의 안전을 확보하기 위해서는 이론적 및 실험적 고찰이 필요하다.

본 연구에서는 브로모벤젠의 인화점과 최소자연발화온도를 측정하여 기존의 문헌들과 비교하였고, 폭발한계에 대해서는 여러 문헌에 제시된 자료의 타당성을 검토하기 위해 본 연구에서 측정된 인화점을 이용하여 계산하였다. 그리고 계산된 폭발한계를 문헌들과 비교 검토하였다. 본 연구에서 제시된 브로모벤젠의 실험자료와 예측방법론은 이를 취급하는 공정에서 안전을 확보하는 지침 마련과 MSDS의 적정성 연구에 도움을 주고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 브로모벤젠의 물리적 및 연소특성

2.1.1 브로모벤젠의 물리적 특성

브로모벤젠의 제조공정 중 폐수에 의해 배출되기도 하고, 증기를 흡입 시 신체에 큰 영향을 주는 물질 연소특성 뿐만 아니라 유독성을 지닌 물질이다. 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 특

Table 1. Physical Properties of Bromobenzene

Component	Bromobenzene
Properties	
CAS number	108-86-1
Molecular formula	C ₆ H ₅ Br
Boiling point	156.01 °C
Melting point	-30.6 °C
Vapor pressure	4.18 mmHg (at 25 °C)
Viscosity	1.074 mPa · s (at 25 °C)
Solubility (water)	46 mmg/L (at 30 °C)
Critical temperature	396.85 °C
Critical pressure	4.52 Mpa
Vapor density (air = 1)	5.41
Specipic gravity (water = 1)	1.4952 (at 20 °C)

성치를 제공하고 있다. Table 1에 브로모벤젠의 물리적 특성을 요약하여 나타내었다^(3,4).

2.1.2 브로모벤젠의 연소특성

브로모벤젠은 위험물안전관리법 제 4류위험물의 제 2석 유류(수용성액체, 지정수량 1000 L)이고, 산업안전보건법은 규정하고 있지 않으나, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals(GHS)의 인화성액체 분류기준에서는 Category 3(인화점 23~60 °C)에 해당하는 물질이다. NFPA에서는 건강위험성 1, 화재위험성 2로 규정하고 있다.

브로모벤젠의 증기는 점화원에 발화될 수 있고, 인화성 액체 및 증기는 격렬하게 중합반응하여 화재와 폭발을 일으킬 수 있다. 인화점이나 그 이상에서 폭발성 혼합물을 형성할 수 있고, 가열시 용기가 폭발할 수 있다. 연소하는 동안 열분해 또는 연소에 의해 자극적이고 매우 유독한 가스가 발생될 수 있다. 인화점이나 그 이상에서 폭발성 혼합물을 형성할 수 있다. 피해야 할 발화원은 열, 스파크, 화염, 고열 등이며, 증기는 공기보다 무거우므로 누출 시 원거리의 발화원으로 부터 점화되어 순식간에 확산될 수 있다.

소화약제로는 알코올 포말, 이산화탄소 또는 물분무를 사용하고, 질식소화 시 건조한 모래 또는 흙을 사용할 수 있다. 저장 및 보관방법은 차고 건조하며 통풍이 잘되는 곳에 저장해야 한다.

2.2 브로모벤젠의 연소특성치 분석

브로모벤젠의 화재 및 폭발 특성치 분석을 위해서 KOSHA MSDS와 문헌들에서 제시하고 있는 연소특성치들을 정리하여 Table 2에 나타내었다⁽⁵⁻¹⁰⁾.

일반적으로 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.

인화점은 하부인화점(Lower flash point)과 상부인화점

Table 2. Comparison of Explosion Limit, Flash Point and AIT of Bromobenzene by Several References

References	LEL-UEL (Vol%)	Flash point (°C)	AIT (°C)
KOSHA MSDS ⁽⁵⁾	6.0-36.5	51	566
NFPA ⁽⁶⁾	-	51	565
Sigma ⁽⁷⁾	6.0-36.5	51	566
Ignition ⁽⁸⁾	1.5-9.1	51	595
Lange ⁽⁴⁾	-	51	566
Stephenson ⁽⁹⁾	-	51 (CC), 65 (OC)	-

(Upper flash point)으로 구분한다. 인화점을 측정하는 방법은 밀폐식(Closed-cup, CC)과 개방식(Open cup, OC)이 있다. 밀폐식은 Setaflash와 Pensky-Martens방식이 있으며, 개방식은 Tag와 Cleveland방식 등을 들 수 있다.

자연발화온도는 다른 곳에 아무런 화원을 주지 않고 공기 속의 상온에서 주위로부터 발생하는 열로부터 가연물이 자발적으로 점화되는 온도를 말한다. 자연발화온도는 연료의 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 지연시간 등 많은 인자에 의존한다.

Table 2에 알 수 있듯이 브로모벤젠의 폭발하한계에 대해 KOSHA MSDS와 Sigma에서는 6.0 Vol%와 36.5 Vol%, Ignition에서는 1.5 Vol%와 9.1 Vol%를 제시하고 있으며, 문헌에 따라 폭발하한계는 약 4.5 Vol%의 차이를, 폭발상한계는 약 27 Vol%의 차이를 보이고 있다. 특히 화재 및 폭발 사고를 예방하기 널리 사용되고 있는 폭발하한계의 적정성에 대한 연구가 필요하다. 브로모벤젠의 인화점은 모든 문헌에서 밀폐식 51 °C로 제시하고 있는데, 이는 한 문헌에서 이용된 것으로 사료되므로 이에 대한 고찰이 필요하고, AIT는 문헌에 따라 약 30 °C의 정도를 보이고 있다. 따라서 브로모벤젠 취급하는 공정의 안전을 위해서는 정확한 연소특성치 파악이 필요하다.

3. 실험재료 및 측정장치

3.1 재료

본 연구에서 사용한 브로모벤젠(Junsei, 99%)은 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

3.2 인화점 측정

인화점은 여러 매개변수에 의해 영향을 받으며, 주요 변수로는 용기 형태, 시료량, 발화원, 온도 조절기, 주위 압력, 시료의 균일성, 실험자, 자료의 편차 등이 있다.

본 연구에서 Pensky-Martens와 Setaflash 밀폐식 그리고 Tag와 Cleveland 개방식 인화점 장치를 사용하였다⁽¹⁰⁾.

Pensky-Martens 밀폐식 장치는 몸체부, Test Cup 장치

부, 교반부, 화염 공급부로 나눌 수 있다. Test Cup 장치부의 Cup의 재질은 열전도도가 높은 구리로 되어 있고, Test Cup Handle, 온도계 삽입구, Test Cup 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다.

Setaflash 밀폐식 장치는 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다. 몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기 등으로 구성되어 있다. 시료 장치부는 시료컵, 온도계 삽입구, 시료컵 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염 접근장치, 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전밸브 등으로 구성되어 있다.

Tag 개방식 장치는 가연성 액체의 인화점 및 연소점 측정이 가능한 장치로, 시료컵, 승온 다이얼, 수조, 시험염 발생장치 등으로 구성되어 있으며, 부가장치로는 시료컵의 시료 수위를 조절할 수 있는 레벨수준 유지장치가 있다.

Cleveland 개방식 장치는 인화점 및 연소점을 측정하는 장치로, 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다. 시료 장치부의 시료컵, 시료컵 조절기, 온도계 삽입구, 시료컵 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염 접근장치, 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전밸브 등으로 구성되어 있다.

각 인화점 측정장치들의 용기 특성 및 시험방법을 요약하여 Table 3에 나타내었다.

3.3 자연발화온도 측정

자연발화점 측정은 ASTM E659 장치를 사용하였으며, 장치는 크게 로, 온도 조절기, 열전대, 플라스크, 주사기, 거울, 에어건 등으로 구성되어 있으며, Figure 1은 장치 사진이다⁽¹¹⁾.

실험 방법은 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열하고, 설정온도에 도달하면 플라스크 내부에 주사기로 시료를 0.1 ml를 넣었다. 그리고 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 다시 온도를 설정한 후 10분 전에 발화가 일어나면 설정 온도 보다 30 °C 낮게 설정하고 3~5 °C 혹은 10 °C씩 증가시키면서 측정하였고, 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록하였다.

Table 3. Comparison of Several Flash Point Test Methods

Test methods	Test vessel diameter (cm)	Test vessel depth (cm)	Test vessel volume (ml)	Heating method
ASTM D3278 Setaflash closed-cup	5.0	1.0	2 or 4	Sample cup is electrically heated or chilled and sample temperature is kept constant
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 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



Figure 1. Autoignition temperature apparatus.

4. 결과 및 고찰

4.1 브로모벤젠의 인화점에 의한 폭발한계 비교

Table 2에 제시된 브로모벤젠의 폭발한계 자료를 검증하기 위해 Antoine 식을 사용하여 폭발한계를 계산하였는데, 사용된 Antoine 식은 다음과 같다⁽⁴⁾.

$$\log P^f = 8.68064 - \frac{1438.817}{(t + 205.441)} \quad (1)$$

여기서, P^f 는 증기압(mmHg)이고, t 는 온도(°C)이다.

식(1)을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는데, Setaflash와 Pensky-Martens의 밀폐식, Tag와 Cleveland의 개방식에 의해 얻어진 인화점을 이용하여 예측된 폭발한계 결과를 Table 4에 나타내었다.

브로모벤젠의 하부인화점의 경우, 밀폐식인 Setaflash에서는 44 °C, Pensky-Martens에서는 50 °C, 개방식인 Tag에서는 56 °C와 Cleveland에서는 64 °C로 측정되었다. 본 연구에서 Setaflash 장치에 의해 측정된 하부인화점 44 °C는 Table 2에 제시된 기존의 값들보다는 약 7 °C 정도 낮게 측정되었다.

본 실험에서 얻은 하부인화점을 이용하여 폭발한계를 예측하였다. Setaflash 밀폐식의 하부인화점 44 °C를 식(1)에 적용한 결과 폭발한계는 1.63 Vol%로 계산되었다. 계산된 폭발한계 1.63 Vol%는 Ignition의 1.5 Vol%보다 약 0.13 Vol%보다 높게 계산되었으나, KOHSA MSDS의

Table 4. Comparison of Estimated Lower Explosion Limits (LEL) by Experimental Lower Flash Points for Bromobenzene

Testers	Experimental flash points (°C)	Estimated LEL by lower flash points (Vol%)
Setaflash	44	1.63
Pensky-Martens	50	2.22
Tag	56	2.99
Cleveland	64	4.36

6.0 Vol%보다는 약 4.6 Vol% 낮게 계산되었으므로 Ignition의 자료를 사용하는 것이 타당하다고 본다. 따라서 본 연구에서 인화점을 이용한 폭발한계 예측값을 공정에 적용하는 방안과 인화점에 의한 폭발한계 연구의 활용에 가능하다고 본다.

4.2 브로모벤젠의 자연발화온도 고찰

본 실험에서는 기존의 자료를 근거로 530 °C에서 실험한 결과 비발화가 되어, 다시 이 보다 높은 560 °C에서도 역시 비발화되어 다시 30 °C를 높인 590 °C에서 실험한 결과 4.66 s에서 발화되었다. 다시 20 °C 낮춘 570 °C에서 비발화되어 이를 기점으로 2~5 °C 상승시켜 실험한 결과 573 °C, 9.22 s에서 최소자연발화온도를 찾을 수 있었다. 최소자연발화온도를 시작으로 575 °C에서는 7.47 s, 580 °C에서는 5.86 s, 600 °C에서는 3.94 s, 610 °C에서는 3.16 s, 620 °C에서는 2.94 s, 630 °C에서는 2.12 s, 그리고 640 °C에서는 1.64 s에서 발화하였다. 브로모벤젠의 자연발화온도와 발화 지연시간의 관계를 실험한 결과를 Table 5에 나타내었다.

본 연구에서 측정된 브로모벤젠의 최소자연발화온도 573 °C는 Table 2에 제시된 기존의 문헌값 566~595 °C 가운데 낮은 값과 비슷한 결과로서 약 570 °C 사용하여 이를 취급하는 공정의 방호시스템 구축에 적용하는 것이 타당하다고 본다.

Table 5에 제시된 자연발화온도와 발화지연시간의 실험 자료를 Arrhenius 형태 식으로 최적화한 결과 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$\ln \tau = -18.81 + 17651 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

식(2)을 $\log \tau$ 와 $(1/T)$ 의 관계로 다시 표현하면 다음과 같다.

$$\log \tau = -8.17 + 7665.75 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

식(3)에 의한 예측된 발화지연시간들을 실험값과 비교하

Table 5. Comparison of Experimental and Calculated Ignition Delay Time by the AIT for Bromobenzene

No.	T [K]	τ_{exp} [s]	$\ln \tau_{exp}$	τ_{est} (Eq. 3)
1	846	9.22	2.22138	7.80
2	848	7.47	2.01089	7.42
3	853	5.86	1.76815	6.57
4	863	4.66	1.53902	5.17
5	873	3.94	1.37118	4.09
6	883	3.16	1.15057	3.25
7	893	2.94	1.07841	2.60
8	903	2.12	0.75142	2.09
9	913	1.64	0.49470	1.69
A.A.D.		-	-	0.37

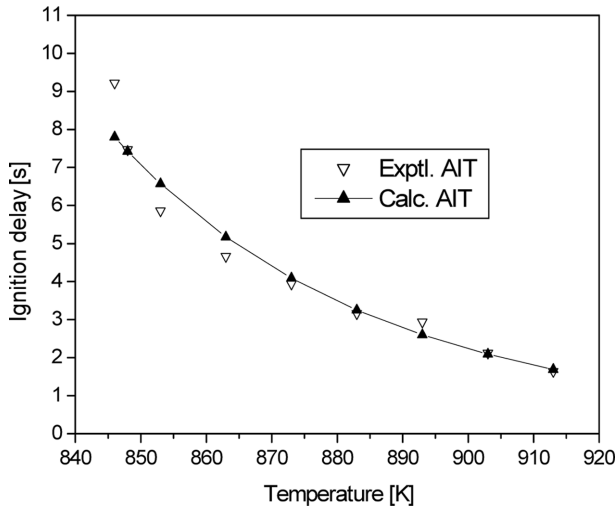


Figure 2. A comparison between the experimental and calculated delay times for bromobenzene.

여 Table 5와 Figure 2에 나타내었다. 예측값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 Average Absolute Deviation (A.A.D.)과 결정계수(r^2)를 사용하였다⁽¹¹⁾.

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

$$r^2 = \left(\frac{SSR}{SST} \right) \quad (5)$$

여기서 $\tau_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 발화지연시간이고, $\tau_{exp.}$ 는 실험값이며, N은 자료수, 은 결정계수, SSR은 회귀에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Regression), SST는 SSR과 잔차에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Residual Error)의 합이다.

식(3)에 의한 예측값과 실험값 사이의 평균절대오차는 0.37 s, 결정계수(r^2)는 0.94로서 실험값은 계산값과 모사성이 크다.

활성화에너지(E)의 계산은 Semenov⁽¹²⁾가 제시한 식(6)을 이용하면 가능하다.

$$\log \tau = \frac{52.55E}{T} + B \quad (6)$$

식(3)을 식(6)에 대입하여 계산된 활성화에너지는 145.86 kJ/mol이다.

5. 결 론

본 연구에서는 브로모벤젠의 연소특성치들 가운데 인화점과 최소자연발화온도(AIT)를 측정하여 기존 문헌들과 비교하였고, 또한 측정된 인화점을 이용하여 폭발한계를 계산한 결과를 문헌에 제시된 값들과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Setaflash 밀폐식에 의한 인화점은 44 °C, Pensky-Marten 밀폐식은 50 °C, Tag 개방식은 56 °C 그리고 Cleveland 개방식은 64 °C로 측정되었다.

2) Setaflash 장치에 의한 하부인화점 44 °C를 이용하여 계산된 폭발한계는 1.63 Vol%로서, 문헌들에 제시된 1.5 Vol%와 6 Vol% 가운데 낮은 값인 1.5 Vol%와 비슷한 결과를 보였다.

3) 본 연구에서 측정된 브로모벤젠의 최소자연발화온도 573 °C는 기존의 문헌값인 566 °C~595 °C에서 적은 값인 566 °C와 비슷한 결과로서 약 570 °C 사용하는 것이 타당하다.

4) 브로모벤젠의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계는 다음과 같다.

$$\ln \tau = -18.81 + 17651 \left(\frac{1}{T} \right)$$

5) Semenov식을 이용한 브로모벤젠의 활성화에너지(E)는 145.86 kJ/mol로 계산되었다.

References

1. F. P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries", Vol. 2, 2nd ed., Butterworth-Heinemann (1996).
2. SFPE, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", 2nd ed., Society of Fire Protection Engineers (1995).
3. D. R. Lide, "Handbook Chemistry and Physics", 76th ed., CRC Press (1996).
4. J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 14th ed. McGraw-Hill (1992).
5. KOSHA, /www.kosha.or.kr/msds/.
6. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA (1991).
7. 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).
8. V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE (2003).
9. R. M. Stephson, "Flash Points of Organic and Organometallic Compounds", Elsevier Science Publishing Co. Inc. (1987).
10. D. M. Ha, "The Measurement of Combustible Characteristics of n-Undecane", J. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 27, No. 2, pp. 11-17 (2013).
11. D. M. Ha, "Risk Assessment by means of Measurement of Combustible Characteristics for n-Noanol", J. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 26, No. 2, pp. 84-89 (2012).
12. N. N. Semenov, "Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Vol. 2", Princeton University Press, Princeton, N.J. (1959).