

p-Xylene의 농도 변화에 따른 폭발압력과 폭발압력상승속도의 실험적 연구

유삼열¹, 최유정², 정필훈³, 최재욱^{2*}

¹부경대학교 건축·소방공학부, ²부경대학교 소방공학과, ³송실사이버대학교 산업안전공학과

Experimental Study on Explosive Pressure and Explosive Pressure Rise Rates according to Change in the Concentration of p-Xylene

Sam-Yeol Yoo¹, Yu-Jung Choi², Phil-Hoon Jeong³, Jae-Wook Choi^{2*}

¹Division of Architectural and Fire Protection Engineering, Pukyong National University

²Department of Fire Protection Engineering, Pukyong National University

³Department of Industrial Safety Engineering, Korea Soongsil Cyber University

요약 p-Xylene은 석유화학업계에서 합성원료, 페인트, 도료, 페트병, 폴리에스터 섬유 등을 제조하는 원료 및 용제로 사용되고 있다. 하지만 위험물안전관리법 시행령에 따르면 p-Xylene은 제 4류 위험물 중 제 2 석유류로서 인화점이 낮아 점화원이 있는 경우 화재나 폭발의 위험이 있어 제조, 유통, 보관 시에 주의하여야 한다. 폭발은 급격하게 진행되는 화학반응을 통해 반응에 관여하는 물질이 부피를 확장 시키고 빛, 소리, 충격 압력을 동반하는 반응으로서 농도, 온도, 압력, 산소 및 착화원 등에 따라서 폭발범위가 달라지므로 이를 파악할 필요가 있다. 따라서 본 연구는 p-Xylene의 비점 부근인 150 °C에서 압력이 1.0 kg/cm².G일 때 p-Xylene의 농도 변화에 따른 폭발압력 및 폭발압력상승속도를 구하였다. p-Xylene의 농도가 1.55%에서 2.35%로 증가할수록 최대 폭발압력은 5.66 kg/cm².G에서 6.63 kg/cm².G로 증가하였으며, 최대 폭발압력상승속도는 124.39 kg/cm².G·s에서 196.41 kg/cm².G·s로 증가하였다. 또한 가연성 혼합기체가 착화되기 위해 필요한 최소한의 에너지는 p-Xylene의 농도가 1.55%에서 2.35%로 증가할수록 1.44 mJ에서 0.24 mJ로 낮아지는 경향을 확인하였다.

Abstract P-xylene is used as raw material and solvent for manufacturing various products in the petrochemical industry. According to the Safety Control of Dangerous Substances Act, p-xylene is categorized as one of the Class 4 dangerous substances. Due to its low flash point, there is a risk of fire or explosion from p-xylene in the presence of ignition sources. In an explosion, the material involved expands in volume through a rapidly progressing chemical reaction and is accompanied by light, sound, and impact pressure. Since an explosion range varies depending on the concentration, temperature, pressure, oxygen, and ignition sources, it is necessary to understand these factors. This study was undertaken to measure the explosion pressure and its rise rate according to changes in the p-xylene concentration when the pressure was 1.0 kg/cm².G at 150°C, which is near the boiling point of p-xylene. As the p-xylene concentration increased from 1.55% to 2.35%, the maximum explosion pressure increased from 5.66 kg/cm².G to 6.63 kg/cm².G, and the maximum explosion pressure rise rate increased from 124.39 kg/cm².G·s to 196.41 kg/cm².G·s. Furthermore, the minimum energy required for the combustible gas mixture to ignite decreased from 1.44 mJ to 0.24 mJ with an increasing concentration of p-xylene.

Keywords : P-Xylene, Explosion Pressure, Explosion Pressure Rise Rate, Minimum Ignition Energy, Concentration

*Corresponding Author : Jae-Wook Choi(Pukyong National Univ.)

email: jwchoi@pknu.ac.kr

Received August 3, 2022

Accepted November 4, 2022

Revised September 6, 2022

Published November 30, 2022

1. 서론

국내 석유화학산업의 발달은 국민들의 경제 발전에 크게 기여하고 있으며, 석유 사용량의 증가로 인하여 석유 부산물은 연간 100만 톤 이상 발생된다. 석유 부산물은 인화성 액체 등을 포함하는 방향족 탄화수소 물질로서 화재나 폭발의 위험성을 내포하고 있다[1]. 또한 한국석유화학협회에 따르면 2021년 기준으로 석유화학 정제공정 중 BTX 생산되는 양의 경우 벤젠은 7,856,000 Metric Tons per Annum(MTA), 자일렌은 3,482,000 MTA, 톨루엔은 2,720,000 MTA를 생산하여 화학산업의 기초재료로 사용된다[2].

그중 Xylene은 석유화학업계에서 합성원료, 페인트, 도료, 페트병, 폴리에스터 섬유 등의 용제 및 촉매로 사용되고 있다[3,4]. 하지만 위험물안전관리법 시행령에 따르면 Xylene은 제 4류 위험물 중 제 2 석유류로서 인화점이 낮아 점화원이 있는 경우 화재나 폭발의 위험이 있어 제조, 유통, 보관 시에 주의하여야 한다.

폭발은 급격하게 진행되는 화학반응을 통해 반응에 관여하는 물질이 부피를 확장함과 동시에 빛, 소리, 충격 압력을 동반하는 반응으로 정의한다. 또한 폭발에 영향을 주는 인자로는 농도, 온도, 압력, 산소, 착화원 등에 따라서 폭발범위가 달라지므로 이를 파악할 필요가 있다[5]. 또한 화재 및 폭발 사고는 건물과 설비의 파괴뿐만 아니라 사업장의 근로자 및 인근 주민의 인명 피해까지 초래하는 중대한 재해를 발생하므로 사고를 방지하기 위해서 폭발에 관한 연구들이 보고되고 있다.

폭발에 관한 연구는 국내에서는 Choi 등[6]은 프로필렌을 사용하여 온도가 200 ℃일 때 압력변화에 따른 폭발범위 및 폭발압력상승속도를 측정하였으며, Lee 등[7]은 Ethylbenzene과 Xylene의 혼합비율에 따른 인화점을 측정하였으며, Le Chetelier 법칙을 통하여 폭발한계를 예측하였다. 또한 Kim 등[8]은 옥탄가의 변화에 따른 가솔린의 폭발범위와 최소산소농도를 측정하여 가솔린의 위험성을 평가하였다.

국외에서는 Chang 등[9]은 수소와 공기 혼합물에 대한 폭발압력과 폭발압력속도를 측정하여 수소의 폭발거동이 점화 지연시간에 영향을 대한 연구를 하였으며, Fu 등[10]은 구형 모양의 폭발용기를 사용하여 벤젠, 톨루엔, 자일렌에 수증기가 첨가되었을 때 폭발범위와 화염 색상에 관한 연구하였다. 이처럼 폭발에 관한 연구는 계속 진행되고 있으나, 폭발의 경우 농도, 온도, 압력 등 다양한 요인에 의해 폭발압력 및 폭발압력상승속도에 영향

을 미치므로 이에 관한 연구가 지속적으로 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 산업현장에서 공정 운전 온도인 150 ℃에서 농도변화에 따른 폭발압력과 폭발압력상승속도를 측정함으로써 p-Xylene을 저장 및 취급에 대한 위험성을 예측할 수 있다. 또한 최소점화에너지를 측정하여 화재·폭발 사고를 예방할 수 있는 공정 안전을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 이론적 배경

혼합기체의 각 성분을 이상기체라고 가정한다면 다음과 같이 이상기체 상태방정식에 혼합기체를 적용할 수 있다.

$$PV = n_t RT \quad (1)$$

위의 식에서 온도 T에 부피가 V인 폭발용기 속 혼합기체 몰수는 $n_t = n_1 + \dots + n_n$ 이 되고, 압력 P에 대하여 다음과 같이 식을 구할 수 있다.

$$(n_1 + \dots + n_n) \frac{RT}{V} = n_t \frac{RT}{V} = P \quad (2)$$

Dalton의 분압법칙은 일정온도에서 각 기체성분의 부분압력의 합은 혼합기체의 전체압력과 같다는 것으로 몰분율과 전체압력을 알면 모든 기체 혼합물 속에 들어 있는 각각의 기체의 몰분율과 분압을 파악할 수 있다 [11-13].

3. 실험장치 및 방법

3.1 실험시료

Xylene의 분자량은 106.17로 분자식은 C_8H_{10} 이고, 시성식은 $C_6H_4(CH_3)_2$ 이다. Xylene은 벤젠고리에 2개의 메틸기가 결합해 있는 방향족 탄화수소로서 크실렌 또는 디메틸벤젠으로 불린다. Xylene은 달콤한 냄새가 나고 가연성의 무색액체로 물에 녹지 않으나 벤젠, 에테르 등 유기용매와는 잘 혼합되는 특징이 있다[14]. Xylene은 벤젠고리에 결합되어 있는 메틸기의 위치에 따라

ortho-Xylene(o-Xylene), meta-Xylene(m-Xylene), para-Xylene(p-Xylene)으로 3개의 이성질체가 존재하며, 분자구조로 인한 이성질체는 물성이 다르게 나타난다[15,16]. p-Xylene은 합성섬유나 합성수지의 원료인 테레프탈산의 원료로 사용되며 테레프탈산은 섬유, 인쇄 산업, 자동차 부품의 원료 및 PET병의 원료로 사용된다. 따라서 본 연구에 사용된 시료는 대정화학(Daejung Chemicals & Metals co.,ltd)에서 제조된 순도가 99.9%이고, 비중이 0.866인 p-Xylene을 사용하였다.

3.2 실험장치

본 실험에서 사용한 실험장치는 Fig. 1로서 폭발용기의 재질은 SUS 304를 사용하였으며, 점화플러그와 유사한 전극을 이용하여 용기 내부에 점화에너지를 공급하게 하였다. 실험장치 내부는 용적이 1.1 l 이고, PGM 100KD(Kyowa社) 압력센서와 Chromel-Alumel Thermocouple (O.D1.0 mm)의 열전대 온도계를 사용하여 용기 내부 온도와 압력측정을 측정하였다. 폭발용기 내의 공기 및 가스 배출은 진공펌프로 배출하고, 폭발용기의 가열 전기로(0~800 ℃)의 온도, 압력은 측정프로그램에 의하여 확인할 수 있도록 제작하였다.

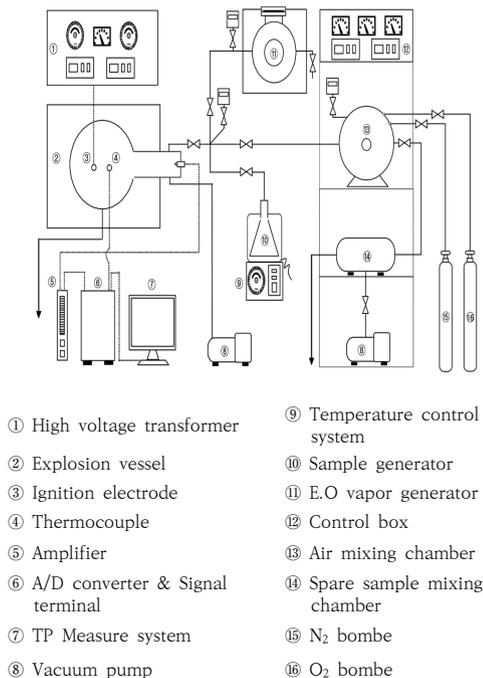


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for explosion measurement.

최소점화에너지는 가연성 물질이 점화될 때 필요한 최소한의 에너지를 측정하는 장치로서, Fig. 2와 같다. 모델 Tektronix TDS 3014의 Oscilloscope를 사용하였으며, 방전전가식 방법에 의해 최대 25 kV까지 측정이 가능한 장치를 사용하였다.

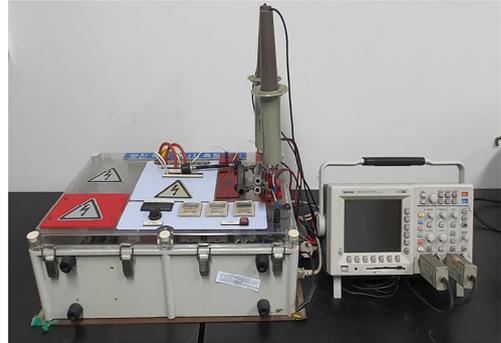


Fig. 2. The picture of experimental apparatus for minimum ignition energy explosion measurement.

3.3 실험방법

3.3.1 폭발압력 및 폭발압력상승속도

폭발압력을 측정하기 위하여 ASTM E918-83[17]을 기반으로 다음과 같은 순서로 실험을 진행하였다.

- (1) 전기로의 온도를 150 ℃로 설정 후 폭발용기 내부를 진공펌프를 이용해 -1.0 kg/cm².G로 만든다.
- (2) 돌턴의 분압 법칙을 사용하여 계산한 가스의 양을 주입한다.
- (3) 가스의 혼합이 완료되면 점화플러그에 에너지를 가하여 Amplifier를 통해 Oscilloscope에 기록된 파형을 통해 폭발의 유무를 확인한다.
- (4) 10회 이상 반복 실험을 하여 1회 이상 폭발 시 폭발로 간주하였으며, 1회의 실험이 종료되면 (1)~(4)의 과정을 반복하여 폭발압력과 폭발압력상승속도를 구하였다.

3.3.2 최소점화에너지

폭발이 발생하는 p-Xylene의 최소점화에너지를 측정하기 위하여 Oscilloscope에 기록된 파형을 컴퓨터로 읽어 수치화한 후 다음의 식을 이용하여 최소점화에너지를 구하였다.

$$W = \int IV dt \quad (3)$$

W : Minimum ignition energy
 I : Discharge current
 V : Discharge voltage

4. 실험결과 및 고찰

폭발용기의 내부온도를 150 °C로 설정한 것은 p-Xylene의 끓는점이 138 °C로서 비점 부근에서 실험을 하였다. 압력은 1.0 kg/cm².G인 환경에서 p-Xylene의 농도가 1.55%~2.35%의 범위에서 최소점화에너지, 폭발압력, 폭발압력상승속도를 실험을 통하여 구하였다.

4.1 폭발압력

Fig. 3은 산소농도 21%에서 p-Xylene의 농도에 따른 폭발압력을 나타낸 것으로서 p-Xylene의 농도가 1.55%일 때의 최대 폭발압력은 5.66 kg/cm².G로 나타났으며, 1.75%일 때 최대 폭발압력은 6.45 kg/cm².G로 나타났다. 또한 농도가 2.15%일 때 최대 폭발압력은 6.58 kg/cm².G로 나타났으며, 2.35%일 때 최대 폭발압력은 6.63 kg/cm².G로 나타났다.

폭발은 온도, 압력, 농도, 촉매 등 다양한 반응 인자에

따라 폭발한계 및 폭발압력에 영향을 미친다. p-Xylene의 농도가 1.55%에서 2.35%로 증가할수록 최대 폭발압력은 점차적으로 상승하였다. 이는 농도가 증가할수록 단위부피 속에 존재하는 반응물질의 입자수가 많아지게 된다. 이로 인해 입자들 사이의 충돌횟수가 증가하여 반응속도가 빨라지게 되고 폭발압력이 상승한 것으로 사료된다.

4.2 폭발압력상승속도

Fig. 4는 p-Xylene의 폭발압력이 발생된 것을 시간의 변화에 따른 압력의 순간 변화율(dp/dt)을 폭발압력상승속도로 결정하였다. (a)~(f)에서 p-Xylene의 농도가 1.55%에서 2.35%일 때 농도의 변화에 따른 시간과 폭발압력상승속도를 각각 나타낸 결과, 동일한 압력에서 p-Xylene의 농도가 1.55%에서 2.35%로 증가할수록 최대 폭발압력상승속도가 124.39 kg/cm².s.G에서 196.41 kg/cm².s.G로 증가하였다.

폭발압력상승속도는 폭발압력과 동일하게 p-Xylene의 농도가 상승할수록 분자의 유효충돌 횟수가 증가하게 되고, 화학적 반응의 가속화로 인하여 화염의 전달이 용이함으로 인하여 폭발압력상승속도가 상승한 것으로 사료된다.

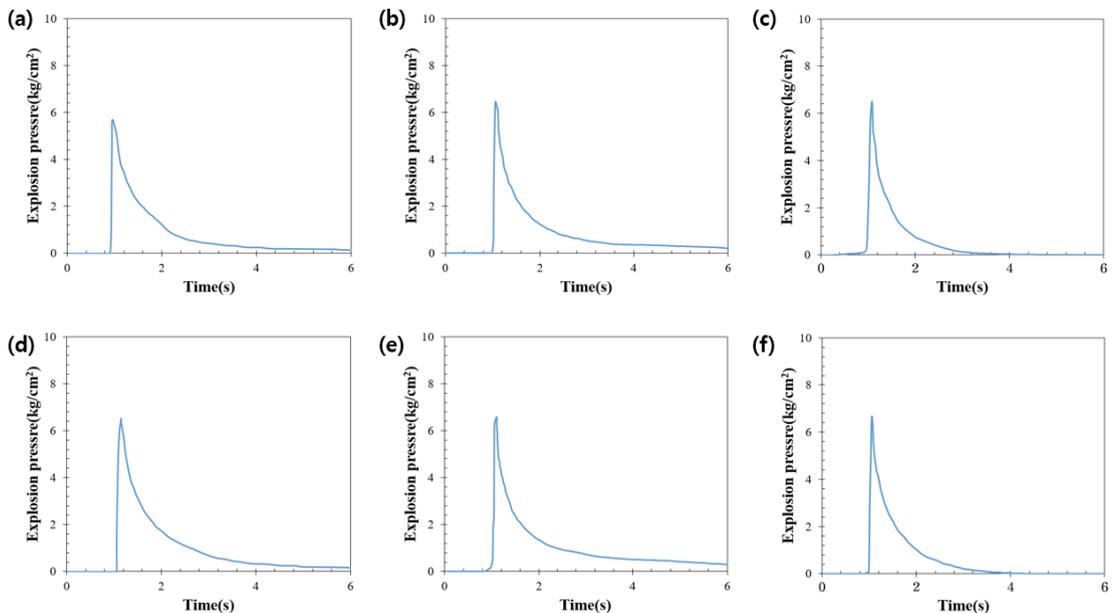


Fig. 3. Relation between time and explosion pressure at 150 °C and 1.0 bar. (a) 1.55%, (b) 1.75%, (c) 1.95%, (d) 2.05%, (e) 2.15%, (f) 2.35%.

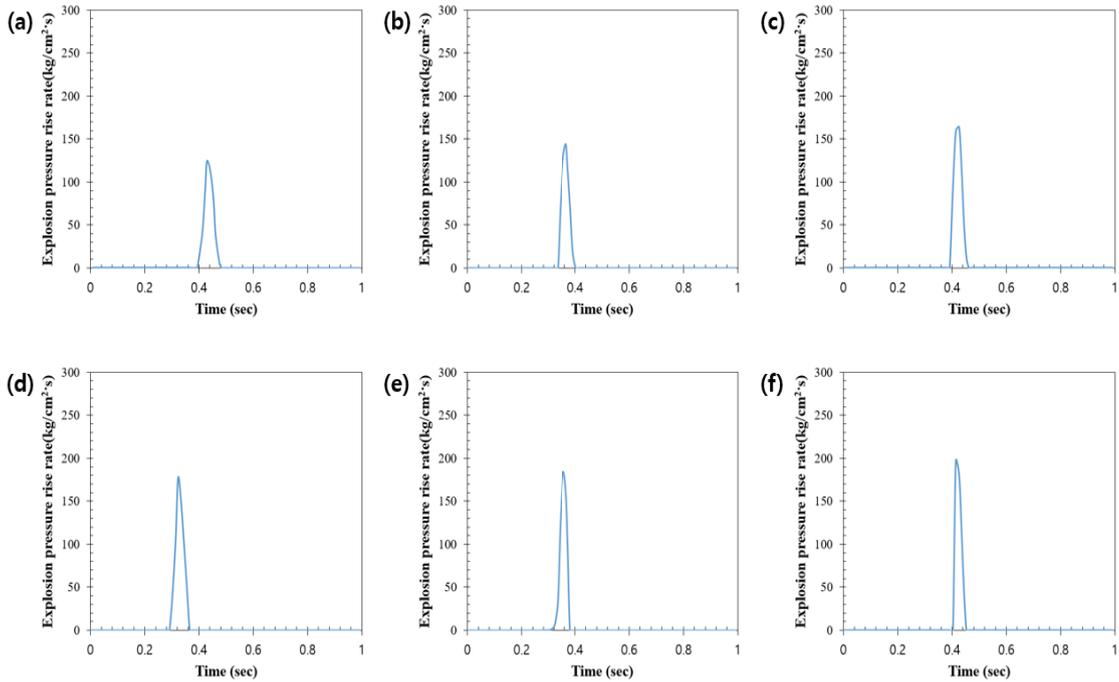


Fig. 4. Relation between time and explosion pressure rise rate at 150 °C and 1.0 bar.
 (a) 1.55%, (b) 1.75%, (c) 1.95%, (d) 2.05%, (e) 2.15%, (f) 2.35%.

4.3 최소점화에너지

Fig. 5는 p-Xylene 1.55%에서 2.35%로 농도 변화에 따른 최소점화에너지의 변화를 나타낸 것으로서, 농도가 1.55%일 때 최소점화에너지는 1.44 mJ로 측정되었으며, 2.35%일 때에는 0.24 mJ로 측정되었다.

최소점화에너지는 가연성 혼합기체를 착화시키기 위해

필요한 최소한의 에너지로 정의되며, 가스의 종류, 농도, 압력에 따라 달라진다. p-Xylene의 농도가 상승할수록 최소점화에너지가 낮아졌으며, 이는 p-Xylene의 농도가 상승할수록 이론 혼합기 농도의 부근에서는 더 적은 에너지로도 폭발이 발생할 수 있으므로 농도가 증가할수록 위험성이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

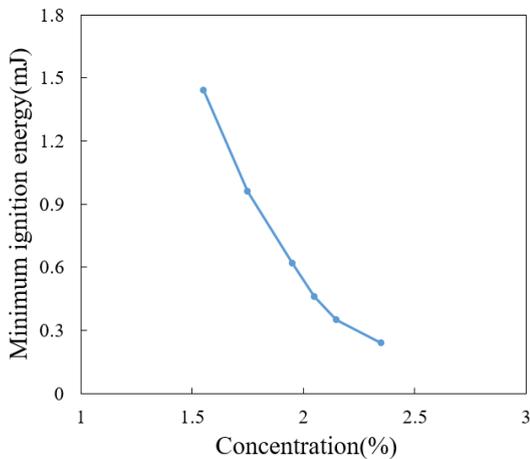


Fig. 5. Variation of MIE with p-xylene concentration.

5. 결론

p-Xylene의 발화 특성을 파악하기 위하여 온도 150 °C, 압력이 1.0 kg/cm².G에서 산소농도 21%일 경우 p-Xylene의 농도변화에 따른 폭발압력 및 폭발압력상승속도를 측정하였으며, 가연성 혼합기체가 점화하기 위해 필요한 최소한의 점화에너지를 측정함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) p-Xylene의 농도가 1.55%에서 2.35%로 증가할수록 최대 폭발압력은 5.66 kg/cm².G에서 6.63 kg/cm².G로 증가하였다.
- 2) p-Xylene의 농도가 1.55%에서 2.35%로 증가할수록 최대 폭발압력상승속도는 124.39 kg/cm².

G·s에서 196.41 kg/cm²·G로 증가하였다.

- 3) 최소점화에너지는 p-Xylene의 농도가 1.55%에서 1.44 mJ를 구하였으며, 2.35%의 농도에서는 0.24 mJ로서 p-Xylene의 농도가 증가할수록 최소점화 에너지는 낮아지는 경향을 나타내었다.

References

- [1] H. G. Kim and Y. S. Lee, "A Study on Fire Explosion Characteristics via Physico-chemical Analysis of Petroleum", Appl. Chem. Eng., Vol.30, No.5, pp.556-561, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.14478/ace.2019.1061>
- [2] Korea Petrochemical Industry Association, <https://www.kpia.or.kr/petrochemical-industry/petrochemical-complex>
- [3] United States Environmental Protection Agency, "Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Xylene", EPA-454/R-93-048, Triangle park, North Carolina, p.5, 1994.
- [4] L. Fishbein, "Chemicals Used in the Rubber Industry", Springer, Berlin/Heidelberg, pp.45-95, 1990.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-540-46211-8_2
- [5] H. P. Lee and Y. J. Park, "Combustion engineering", Hwasumok, pp.256-263, 2015.
- [6] Y. J. Choi and J. W. Choi, "Experimental Study on the Changes in the Oxygen Concentration and the Pressure at Temperature of 200 °C for the Assessment of the Risks of Fire and Explosion of Propylene", Korean Chem. Eng. Res., Vol.58, No.3, pp.356-361, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.9713/kcer.2020.58.3.356>
- [7] J. H. Lee and D. M. Ha, "A Study on the Flash Point, Autoignition Temperature and Explosion Limits of Ethylbenzene and Xylenes System of Industrial Thinner", Korean Journal of Hazardous Materials, Vol.8, No.2, pp.61-66, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.31333/kihm.2020.8.2.61>
- [8] W. K. Kim, J. H. Kim, J. W. Ryu and J. W. Choi, "The Measurement of the Explosion Limit and the Minimum Oxygen Concentration of Gasoline According to Variation in Octane Number", Korean Chem. Eng. Res., Vol.55, No.5, pp.618-622, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.9713/kcer.2017.55.5.618>
- [9] X. Chang, C. Bai, B. Zhang and B. Sun, "The effect of ignition delay time on the explosion behavior in non-uniform hydrogen-air mixtures", International Journal of Hydrogen Energy, Vol.47, pp.9810-9818, 2022.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.026>
- [10] W. Fu, K. Zhang and J. Wu, "Flammability limits of benzene, toluene, xylenes from 373 K to 473 K and flame-retardant effect of steam on benzene series", Process Safety and Environmental Protection, Vol.137, pp.328-339, 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.02.027>
- [11] W. K. Kim, J. H. Kim and J. W. Choi, "Explosion Risk of 2-Ethylhexanoic Acid", Fire Sci. Eng., Vol.29, No.6, pp.20-25, 2015.
DOI: <https://doi.org/10.7731/KIFSE.2015.29.6.020>
- [12] J. W. Choi, I. S. Lee and S. T. Park, "The Expulsion Characteristics City Gas on the Change of Oxygen Concentration and Presssure", Journal of the Korean institute of gas, Vol.9, No.1, 2005.
- [13] J. W. Choi, D. H. Lee, T. G. Kim, W. C. Min, W. S. Lim and B. S. Choi, "A Study on the Explosion Phenomenon and Flame Propagation of LP Gas", Journal of the Korean institute of gas, Vol.11, No.2, 2007.
- [14] Doosan Encyclopedia, <http://www.doopedia.co.kr>
- [15] J. M. Stellman, "Encyclopaedia of Occupational Health and Safety", 4th Edition, International Labour Office, Geneva, p.279, 1998.
- [16] International Chemical Safety Cards(ICSC).
- [17] ASTM E918-83, Standard Practice for Determining Limits of Flammability of Chemicals at Elevated Temperature and Pressure, PA: ASTM International, 2011.

유 삼 열(Sam-Yeol Yoo)

[정회원]



- 2007년 8월 : 부경대학교 안전공학과 (공학석사)
- 2020년 8월 : 부경대학교 소방공학과 (박사 수료)
- 2008년 9월 ~ 현재 : 한국소방안전원 (전임교수)

<관심분야>

위험물질, 화재폭발

최 유 정(Yu-Jung Choi)

[정회원]



- 2017년 2월 : 부경대학교 일반대학원 소방공학과 (공학석사)
- 2021년 2월 : 부경대학교 일반대학원 소방공학과 (공학박사)
- 2018년 9월 ~ 현재 : 부경대학교 소방공학과 시간강사

<관심분야>

자연발화, 화재폭발, 가스안전

정 필 훈(Phil-Hoon Jeong)

[정회원]



- 2007년 2월 : 부경대학교 일반대학원 안전공학과 (공학석사)
- 2017년 2월 : 부경대학교 일반대학원 안전공학과 (공학박사)
- 2017년 2월 ~ 2021년 2월 : 부산경상대학교 소방안전과 전임교수
- 2021년 3월 ~ 현재 : 송실사이버대학교 산업안전공학과 전임교수

<관심분야>

산업안전, 연구실안전, 소방안전

최 재 욱(Jae-Wook Choi)

[정회원]



- 1989년 2월 : 동아대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1994년 2월 : 동아대학교 화학공학과 (공학박사)
- 1999년 1월 ~ 2000년 1월 : 일본 산업안전연구소 객원교수
- 1997년 3월 ~ 현재 : 부경대학교 소방공학과 교수

<관심분야>

위험물질, 가스안전, 화재폭발