

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

• 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건 을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer 🖃





工學博士 學位論文

P-Xylene과 프탈산염의 화재·폭발 위험성 평가에 대한 연구



2023年 2月

釜慶大學校大學院

建築・消防工學部 消防工學 專攻

劉三烈

工學博士 學位論文

P-Xylene과 프탈산염의 화재·폭발 위험성 평가에 대한 연구

指導教授:崔 載 旭

이 論文을 工學博士 學位論文으로 提出함

2023年 2月

釜 慶 大 學 校 大 學 院

建築・消防工學部 消防工學 專攻

劉三烈

劉三烈의 工學博士 學位論文을 認准함

2023年 2月 17日



목 차

1. 서 론	• 1
2. 이론적 배경	. 7
2-1. 기체 혼합물의 상태방정식	. 7
2-2. Dalton의 압력 가산법칙 ·······	. 9
3. 실험장치 및 실험방법	11
3-1. 실험시료	11
3-2. 실험장치	14
3-2-1. 소형압력용기	14
3-2-2. 폭발압력 및 폭발압력상승속도	17
3-2-3. 최소 점화에너지	20
3-3. 실험방법	22
3-3-1. 소형압력용기	22
3-3-2. 폭발압력 및 폭발 압력상승속도	23
3-3-3. 최소점화에너지	24
4. 실험결과 및 고찰	25
4-1. 소형압력용기	25
4-2. 폭발압력 및 폭발압력상승속도	34

4-2-1. 농도 1.55%일 경우	34
4-2-2. 농도 1.66%일 경우	37
4-2-3. 농도 1.70%일 경우	40
4-2-4. 농도 1.73%일 경우	43
4-2-5. 농도 1.75%일 경우	46
4-2-6. 농도 1.95%일 경우	49
4-2-7. 농도 2.05%일 경우	52
4-2-8. 농도 2.10%일 경우	55
4-2-9. 농도 2.15%일 경우	58
4-2-10. 농도 2.35%일 경우	61
4-2-11. 농도 2.45%일 경우	64
4-2-12. 농도 2.80%일 경우	67
4-2-13. 농도 2.86%일 경우	70
4-3. 전류값의 변화에 따른 점화에너지	73
4-4. P-Xylene의 농도변화에 대한 최소 점화에너지	75
결 론	77
Nomenclature & Greek Letters	79
참고 문헌	80

5.



List of Figures

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for mini
closed pressure vessel tester 16
Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for explosion
measurement
Fig. 3. Variation of gauge pressure & temperature for air by mini
closed pressure vessel test 28
Fig. 4. Variation of gauge pressure & temperature for Dinonyl
phthalate by mini closed pressure vessel test 29
Fig. 5. Variation of gauge pressure & temperature for Dipentyl
phthalate by mini closed pressure vessel test 30
Fig. 6. Variation of gauge pressure & temperature for Diallyl iso-
phthalate by mini closed pressure vessel test 31
Fig. 7. Variation of time & temperature for blank, Dinonyl phtha-
late, Dipentyl phthalate and Diallyl isophthalate by mini
closed pressure vessel test
Fig. 8. Variation of time & pressure for blank, Dinonyl phthalate,
Dipentyl phthalate and Diallyl isophthalate by mini closed

pressure vessel test
Fig. 9. Relationship between time and explosion pressure at con-
centration of 1.55% 35
Fig. 10. Relationship between time and explosion pressure rise rate
at concentration of 1.55%
Fig. 11. Relationship between time and explosion pressure at con-
centration of 1.66%
Fig. 12. Relationship between time and explosion pressure rise rate
at concentration of 1.66%
Fig. 13. Relationship between time and explosion pressure at con-
centration of 1.70% 41
Fig. 14. Relationship between time and explosion pressure rise rate
at concentration of 1.70% 42
Fig. 15. Relationship between time and explosion pressure at con-
centration of 1.73% 44
Fig. 16. Relationship between time and explosion pressure rise rate
at concentration of 1.73% 45
Fig. 17. Relationship between time and explosion pressure at con-

centration of 1.75% ······ 47
Fig. 18. Relationship between time and explosion pressure rise rate
at concentration of 1.75% 48
Fig. 19. Relationship between time and explosion pressure at con-
centration of 1.95% 50
Fig. 20. Relationship between time and explosion pressure rise rate
at concentration of 1.95% 51
Fig. 21. Relationship between time and explosion pressure at con-
centration of 2.05% 53
Fig. 22. Relationship between time and explosion pressure rise rate
at concentration of 2.05% 54
Fig. 23. Relationship between time and explosion pressure at con-
centration of 2.10% ······ 56
Fig. 24. Relationship between time and explosion pressure rise rate
at concentration of 2.10% 57
Fig. 25. Relationship between time and explosion pressure at con-
centration of 2.15% 59
Fig. 26. Relationship between time and explosion pressure rise rate

		at concentration of 2.15% 60
Fig.	27.	Relationship between time and explosion pressure at con-
		centration of 2.35% — 62
Fig.	28.	Relationship between time and explosion pressure rise rate
		at concentration of 2.35% 63
Fig.	29.	Relationship between time and explosion pressure at con-
		centration of 2.45% 65
Fig.	30.	Relationship between time and explosion pressure rise rate
		at concentration of 2.45% 66
Fig.	31.	Relationship between time and explosion pressure at con-
		centration of 2.80% 68
Fig.	32.	Relationship between time and explosion pressure rise rate
		at concentration of 2.80% 69
Fig.	33.	Relationship between time and explosion pressure at con-
		centration of 2.86% 71
Fig.	34.	Relationship between time and explosion pressure rise rate
		at concentration of 2.86% 72
Fig.	35.	Relationship between current and energy at oscilloscope

waves						74		
Fig.	36.	Variation	of MIE	with	p-xvlene	concentration		76



List of Tables

Table 1.	Characteristics of phthalate	12
Table 2.	Characteristic of p-xylene	13



List of Photos

Photo 1. The picture of experimental apparatus for mini cu	ıp pressure
vessel tester ······	15
Photo 2. The picture of experimental apparatus for vapor	r explosion
tester ·····	18
Photo 3. The picture of experimental apparatus for minimum	ım ignition
energy tester ·······	21
TH OF III	

1. 서 론

화학공업의 발달로 인해 매년 다양한 유기화합물이 생성되고 있으며, 유기화합물의 제조과정을 통해서 산업의 원재료나 다양한 생활용품 등 인간의 생활에 있어서 필요한 제품이 생산되고 있다. 또한 국내 석유화 학 산업의 발달로 국민의 경제 발전에 이바지하고 있으며, 석유 사용량 의 증가로 인하여 석유화학 공정상의 부산물은 연간 100만톤 이상이 발 생하고 있다¹⁻³⁾.

그러나, 유기화합물의 경우 제조과정이 매우 복잡하고, 가연성 물질을 대량으로 취급하거나 수송 및 저장하는 과정에서 가연성 물질에 대한특성을 정확히 파악하지 못하여 화재 및 폭발 사고가 자주 발생하고 있다. 또한 2022년 1월부터 시행되는 중대재해 처벌 등에 관한 법률이 시행됨으로 인해 사업주나 관리자들의 안전보건에 관심이 증가하고 있으며, 가연성 물질에 대한 유해·위험 요인을 정확히 파악하고 제거하기위하여 해당 사업장에서 취급하는 물질에 대한 물성치를 파악하는 것이매우 중요하다⁴⁻⁶⁾.

2021년 기준 한국석유화학협회에서 제공하는 자료에 따르면 석유 정제공정을 통하여 기초원료인 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, BTX 등 다양

한 원료를 생산한다.

BTX는 방향족 화합물인 벤젠(Benzene), 톨루엔(Toluene), 자일렌(Xylene)을 부르는 약칭으로서 2020년 기준으로 국내 수요를 조사해 본결과 벤젠의 경우 3,845천톤이 사용되었으며, 톨루엔은 2,099천톤, 자일렌은 3,767천톤이 사용되었다⁷⁾.

그중 자일렌은 벤젠 다음으로 석유화학 산업에서 널리 사용되고 있으며, 화학합성제, 피혁공업 및 합성섬유 이외에도 페인트, 페트병, 접착제, 세척제, 잉크 등 다양한 용제로 사용되고 있다. 하지만, 자일렌은 위험물안전관리법에 따르면 제4류 위험물 중 제2석유류로서 다른 가연성물질에 비해 인화점이 낮아 연소하기 쉬운 특징을 가지고 있으며, 점화원이 있는 경우 화재·폭발의 위험이 있으므로 제조, 보관, 유통 시에 주의하여야 한다⁸⁻¹⁰⁾.

또한, 유기화합물 중 프탈산염에 속하는 Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate 및 Diallyl isophthalate는 플라스틱을 부드럽게 하기 위한 용도로 사용되는 화학첨가제로서 아이들 장난감, 비닐봉투, 염료 등에 사용된다. 프탈산염은 물질 자체는 타지 않으나, 점화원으로 인하여 화재가 발생될 경우 열분해를 통해 독성 또는 부식성 가스를 발생시켜 위험성이증가하게 된다. 또한 프탈산염은 환경오염의 원인이나 내분비계에 교란

을 일으켜 인체에 유해성을 가지고 있어 사용 시 주의가 필요하다¹¹⁻¹³⁾. 또한 유해성에 관한 연구는 지속되고 있지만 화재나 폭발의 위험성이 낮다는 이유로 연구가 이루어지고 있지 않은 실정이며 프탈산염 또한 사업장의 가공 공정에서 작은 점화원에 의해 화재나 폭발로 이어질 수 있다.

폭발은 가연성 가스와 조연성 가스의 혼합된 가연성 혼합기가 형성되었을 때 무조건 발생하는 것은 아니며, 에너지 조건과 가연성 가스의 농도가 충족하였을 때 발생한다. 또한 폭발압력과 폭발 압력상승속도를 통하여 폭발이 얼마나 강력하고 위험한지를 나타내는지 측정할 수 있다.

폭발에 영향을 주는 요인으로는 가연물, 온도, 압력, 점화원의 종류, 산소의 양, 용기의 크기와 모양 등 다양한 요인에 의해 폭발에 영향을 미친다 14-16).

폭발압력과 폭발 압력상승속도를 측정하기 위하여 구형 또는 원통형의 용기에 혼합가스를 넣은 후 점화하여 화염이 용기 내부 전체에 퍼지는 조 성을 결정하는 방법을 사용하였다^{17,18)}.

또한 액체의 온도 변화에 따른 위험성을 파악하기 위하여 밀폐된 조건에서 가열된 물질의 분해거동을 측정하기 위하여 Mini Closed Pressure Vessel Test(MCPVT), Dutch Pressure Vessel Test(DPVT) 및 United States Pressure Vessel Test(USPVT)가 사용된다. DPVT와 USPVT는

분해곡선의 분해개시온도가 비점에 가까운 경우 또는 시료 용기 내부에 있는 시료가 증류되어 용기의 냉각 부분에서 응축되는 경우에는 정확도가 떨어지며, 재현성이 좋지 못하는 단점이 있다. 이로 인하여 DPVT와 USPVT의 단점을 개선한 시험방법인 MCPVT가 고안되었다. MCPVT는 전기히터, 압력용기에서 사용할 수 있으며, 6 ml인 얇은 유리관을 시료 용기로 사용하여 소형화 시험이 가능한 장점이 있다¹⁹⁻²²⁾.

폭발에 관련된 연구사례로 국내에서는 Choi 등²³⁾은 프로필렌의 폭발 위험성을 파악하기 위하여 온도, 압력, 불활성기체(질소, 이산화탄소)의 첨가량에 따른 폭발압력 및 폭발 압력상승속도를 측정하였으며, Kim²⁴⁾은 옥탄가에 따라 일반 가솔린과 고급 가솔린의 최소산소농도 및 폭발 한계를 측정하여 가솔린의 발화 특성을 파악하였다. 또한 Lee 등²⁵⁾은 Xylene과 Ethylbenzene의 혼합비율에 따른 Le Chetelier 법칙을 통하여 폭발 하한계를 예측하였으며, 인화점을 측정하였다.

외국에서는 Fu 등²⁶⁾은 구형 모양인 폭발용기에 벤젠, 톨루엔, 자일렌에 불활성 기체인 수증기를 첨가하여 폭발범위 및 화염의 색상 변화를 관찰하였으며, Chang 등²⁷⁾은 수소-공기 혼합물의 폭발압력 및 폭발 압력상승속도를 측정하여 수소의 폭발거동에 따른 지연시간에 관한 연구를 하였다.

MCPVT와 관련된 연구사례로 국내에서는 Jung 등²⁸⁾은 Methyl Ethyl Ketone Peroxide의 위험성을 평가하기 위하여 MCPVT 실험 방법을 이용하여 황산의 농도에 따른 분해거동을 측정하였으며, Kwon 등²⁹⁾은 리튬전지의 화재 및 폭발 발생 가능성을 제시하기 위하여 열적 반응성을 측정하는 DSC(Differential Scanning Calorimeter)와 MCPVT를 실험방법을 사용하여 리튬전지의 위험성을 파악하였다.

외국에서는 Wang 등³⁰⁾은 MCPVT를 이용하여 2,5-dimethylfuran의열 산화반응을 시간에 따른 압력과 온도를 측정하였으며, Yu 등³¹⁾은 시나몬 알데히드 산화반응의 안정성과 위험도를 MCPVT를 사용하여 측정하였다.

그러나 폭발에 관한 연구가 계속 진행되고 있음에도 불구하고 폭발의 경우에는 온도, 압력, 농도 등 다양한 요인에 의해 위험성 지표인 폭발 압력이나 폭발 압력상승속도에 영향을 미쳐 인적 및 물적 피해를 증가시키므로 이에 관한 연구가 지속적으로 필요하다^{32,33)}.

따라서 본 연구에서는 Xylene 중 가장 많이 사용되는 p-Xylene의 농도에 따라 온도가 150 ℃이며, 압력이 1.0 bar에서 폭발압력과 폭발압력상승속도 를 측정하고, 또한 농도 변화에 따른 최소점화에너지(Minimum ignition energy)를 측정하였다.

프탈산염 중 Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate 및 Diallyl isophthalate의 분해거동을 파악하기 위하여 MCPVT를 이용하여 프탈산염의 분해 특성을 파악함으로써 p-Xylene과 프탈산염을 사용하는 사업장의 화재 및 폭발 사고를 예방하기 위한 자료를 제공하고자 한다.



2. 이론적 배경

2-1. 기체 혼합물의 상태방정식³⁴⁾

이상기체는 계를 구성하는 입자의 부피가 거의 0에 가깝고, 입자 간의 상호작용이 거의 없어 분자들 간의 충돌이 완전탄성인 기체를 의미한다. 이때 이상기체 상태방정식은 이러한 기체의 상태량과의 관계로 정의한다.

이상기체 상태방정식은 압력 P, 비체적 v, 온도 T, 기체상수를 R로 정의하였을 때 식 $(1)\sim(3)$ 과 같이 나타낼 수 있다. 이때 R은 일반기체 상수인 R_v 를 몰 질량 M으로 나눠주면 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$Pv = RT \tag{1}$$

$$v = \frac{1}{\rho} \tag{2}$$

$$P = \rho RT$$

$$= \frac{mRT}{V}$$

$$=\frac{mR_uT}{VM}\tag{3}$$

$$PV = nR_u T \tag{4}$$



2-2. Dalton의 압력 가산법칙³⁵⁻³⁹⁾

Dalton의 압력 가산법칙은 일정한 온도와 부피를 가지는 용기 내부에 두 가지 이상의 종류가 다른 기체가 혼합되어 있을 때 각각의 기체의 부분압력의 합은 혼합된 기체의 전체압력과 같다는 것으로 정의한다.

몰분율은 각 성분의 몰수와 전체 성분의 총 몰수의 비를 뜻하며, 각 성분의 몰수와 각 성분의 부분압력은 비례한다. 몰분율은 x_i , 기체 성분의 각 몰수는 n_i 라고 할 때, x_i 는 n_i 를 n_t 로 나눈 값으로써 정리하면 식 $(5)\sim(6)$ 과 같다.

$$x_i = \frac{n_i}{n_t}$$

$$n_t = n_1 + n_2 + n_3 + \cdots$$
(5)

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i = 1$$
(6)

이때 이상기체 상태방정식을 사용하면 식 (7)을 구할 수 있으며, 식 (7)을 이용하여 혼합기체의 압력을 구할 수 있다.

$$P = \frac{n_t R_u T}{V} \tag{7}$$

혼합기체를 이루는 각각의 부분압력을 구하면 식 (8)과 같이 나타내며. 식 (8)에 식 (7)을 적용시키면 식 (9)와 같이 정리된다.

$$P_{1} = \frac{n_{1}R_{u}T}{V}, P_{2} = \frac{n_{2}R_{u}T}{V}, P_{3} = \frac{n_{3}R_{u}T}{V}$$

$$P_{1} + P_{2} + P_{3} = (n_{1} + n_{2} + n_{3})\frac{R_{u}T}{V}$$

$$= n_{t}\frac{R_{u}T}{V}$$

$$= P$$

$$(9)$$

식 (8)을 식 (7)로 나눠 식 (5)에 적용하면 식 (10)과 같이 정리된다.

$$\frac{P_1}{P} = \frac{n_1}{n_t} = x_1 \tag{10}$$

3. 실험장치 및 실험방법

3-1. 실험시료

본 실험에서 사용된 프탈산염은 Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate, Diallyl isophthalate로서 Table 1은 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet)에 따른 3가지의 프탈산염 특성을 나타내었다. 본 실험에 사용된 시료의 양은 Dinonyl phthalate는 1.0013±0.0001 g을 사용하였으며, Dipentyl phthalate는 1.0026±0.0001 g, Diallyl isophthalate은 1.0022±0.0001 g을 사용하였다.

또한, P-Xylene은 대정화금(Daejung Chemicals & Metals co.,ltd)에서 제조된 순도 99.9%이며, 비중이 0.866인 제품을 사용하였으며, Table 2는 물질안전보건자료에 나타낸 p-Xylene의 특성치를 나타내었다.

 $\textbf{Table 1.} \ \ \text{Characteristics of Phthalate}^{11-13)}$

Chemical name	Dinonyl phthalate	Dipentyl phthalate	Diallyl isophthalate
Molecular formula	Coc H 49()4		C ₁₄ H ₁₄ O ₄
CAS NO.	84-76-4	131-18-0	1087-21-4
Formular weight	418.62	306.4	246.26
Flash point	215 °C	110 °C	163 °C
Boiling point	413 °C	342 °C	177 °C
Specific gravity 0.972(H ₂ O= 1)		1.026(H ₂ O= 1)	1.125(H ₂ O= 1)
Vapor density	14.45(air=1)	10.50(air=1)	8.50(air=1)

Table 2. Characteristics of p-Xylene⁴⁰⁾

Molecular formula	C_8H_{10}	
CAS NO.	106-42-3	
Formular weight	106.17	
Flash point	25 ℃	
Boiling point	138 ℃	
Specific gravity	0.86(H ₂ O=1)	
Vapor density	3.7(air=l)	

3-2. 실험장치

3-2-1. 소형압력용기⁴¹⁾

프탈산염의 분해폭발 위험성을 평가하기 위하여 UN 위험물 운송 전문가 위원회에서 권고하는 Orange book에 수록된 시험방법, 위험물 분류 등을 권고사항으로 규정하는 MCPVT를 사용하였으며, Photo 1에나타내었으며, 개략도는 Fig. 1과 같다.

소형압력용기는 외형이 73×63 mm이고, 용기의 내부는 밀폐형의 구조 로서 Φ14 mm×20 mm의 내용적을 가진 STS 316으로 제작하였다.

고온에서의 압력게이지의 손상을 방지하기 위하여 용기의 중심으로부터 Φ5.5 mm×170 mm에 압력게이지를 부착하였다. 또한 시험용기 내부의 이상폭발 시 안전성 확보를 위하여 파열판을 설치하였다.

온도 변화에 따른 분해거동을 관찰하기 위하여 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D 1.0 mm)를 사용하였으며, 압력센서는 Kyowa제 PGM 100KD를 사용하였다. 또한 전기로는 0~1,000 ℃까지 승온이 가능한 구조로서 소형압력용기가 장착될 수 있도록 제작하였다.



Photo 1. The picture of experimental apparatus for mini closed pressure vessel tester.

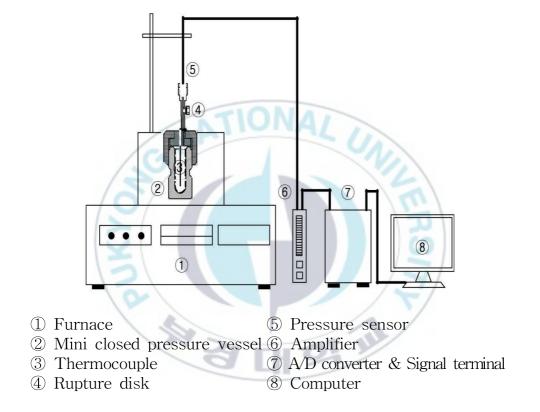


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for mini closed pressure vessel tester.

3-2-2. 폭발압력 및 폭발 압력상승속도⁴²⁾

폭발 실험장치는 용적이 1.1 ℓ로서 용기 내부의 온도와 압력을 확인하기 위하여 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D 1.0 mm)의 열전대와 0~10 bar까지 측정할 수 있는 Copal Electronics에서 제조된 PG-200-103GP-S와 진공압을 확인할 수 있는 PG-200-102VP-S의 0~-1.0 bar 압력계를 설치하였다. 가스의 주입은 정밀 조절 밸브(NV2H-4T)를 사용하여 Dalton의 분압 법칙을 이용하여 계산된 시료의 양만큼 주입하였다. 폭발용기의 재질은 STS 304를 사용하였으며, 0~400 ℃까지 가열이 가능한 전기로를 사용하였으며, 본 실험에 사용된 장치를 Photo 2에 나타내었으며, 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

압력신호를 증폭시키는 Tokyo Sokki Kenkyujo, DA-16A의 증폭기를 사용하였으며, 증폭된 신호를 확인할 수 있도록 Tektronix, TDS 3014(100 MHz, 1.25 GS/s)의 Oscilloscope를 통하여 폭발의 유무를 확인하였다. 또한 시험하고자 하는 가스의 조성을 정밀하게 조정하기 위해서 -1.000 kg/c㎡.G까지 진공이 가능한 (주)우성에서 제작한 TRP-12 Vacuum pump를 사용하여 진공 상태로 만들었다.



Photo 2. The picture of experimental apparatus for vapor explosion tester.

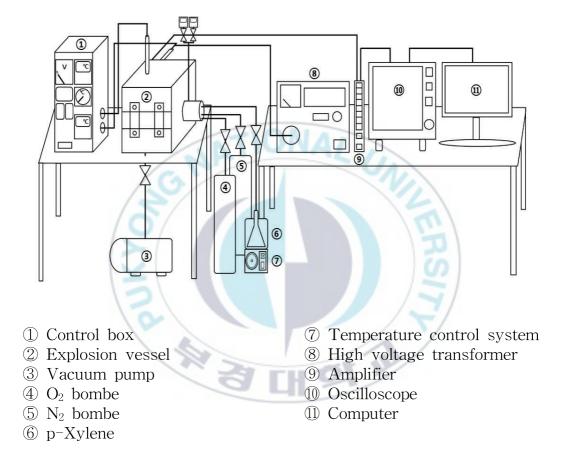


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for explosion measurement.

3-2-3. 최소 점화에너지

최소 점화에너지는 최소한의 에너지를 가하여 가연성 물질이 폭발할수 있는 여부를 판단하기 위한 장치로서 방전전가식 방법을 이용하여 최대 25 kv까지 측정할 수 있다. 또한 Tektronix TDS 3014 모델의 four channel color digital phosphor oscilloscope에 나타난 그림에 의하여 인가된 에너지의 측정이 가능하고, Photo 3에 나타내었다.





Photo 3. The picture of experimental apparatus for minimum ignition energy tester.

3-3. 실험방법

3-3-1. 소형압력용기⁴¹⁾

가연성 물질의 열적 변화에 따른 특성을 파악하기 위하여 소형압력용기 내부에 약 6 ml의 유리시험관을 삽입한 후 온도측정을 위하여 O.D 1 mm 의 열전대를 삽입하였으며, 압력센서를 통하여 압력 거동을 측정하였다. 또한 이때 동판의 패킹을 사용하여 밀폐시킴으로 인하여 온도와 압력에 따른 기밀을 유지하였다.

프탈산염의 시료를 용기 내부에 충전하여 소형압력용기의 온도상승을 위하여 제작된 전기로 내부에 넣고, 승온속도를 약 10 ℃/min로 조정한 후 상온에서 500 ℃까지 측정한 후 데이터를 컴퓨터에 저장하였다.

3-3-2. 폭발압력 및 폭발 압력상승속도⁴³⁾

p-Xylene의 폭발 특성을 파악하기 위하여 ASTM E 918-83의 규정에 따라 실험을 진행하였다.

- 전기로 내부를 온도제어장치를 이용하여 실험하고자 하는 온도인
 150 ℃로 가열한다.
- 2) 진공 상태로 만들기 위하여 진공펌프를 사용하여 -1.0 bar.G로 만든다.
- 3) Dalton의 압력 가산법칙을 이용하여 계산된 분압을 정밀 조절밸브를 통해 가스를 주입한다.
- 4) 점화원으로 고전압장치를 이용하여 폭발을 일으켜 폭발의 발생 유무를 관찰하고 이때 발생된 압력은 증폭기를 통해 Oscilloscope에 기록한다.
- 5) 동일한 농도에서 10회 이상 실험을 반복하여 이 중 1회라도 폭발 시폭발로 간주하였다. 이때의 폭발 중 가장 높은 압력을 최대 폭발압력이라고 정의하며, 폭발압력상승속도는 $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ 를 이용하여 구할 수있다.

3-3-3. 최소점화에너지

동일한 농도에서 10회 이상 실험을 반복하여 이 중 1회라도 폭발 시폭발로 간주한다. 폭발일 발생할 때 최소한의 에너지가 필요하며, 이때 필요한 최소한의 에너지를 최소 점화에너지로 정의한다.

즉, 폭발이 발생되는 경우 점화에너지를 계속 낮추어 폭발이 발생되지 않는 에너지를 찾은 후 폭발이 발생되는 최소 에너지를 최소 점화에너지라고 정의하며, 오실로스코프의 파형을 컴퓨터로 수치화한다. 이때 얻어진 데이터는 식 (11)에 적용시켜 착화에너지를 구하며, w는 착화에너지, I는 방전전류, V는 방전전극의 전압으로 정의한다.

$$W = \int IVdt \tag{11}$$

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 소형압력용기

소형압력용기를 이용하여 열적변화에 따른 위험성을 파악하기 위하여 Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate, Diallyl isophthalate 프탈산염의 온도 상승과 시간의 변화에 따른 압력거동을 나타내었다.

Fig. 3은 공기 중에서의 MCPVT를 실험한 결과로서 Blank로 나타내었으며, 약 505 ℃에서 2.01 kg/cm².G의 압력이 측정되었다.

Fig. 4는 Dinonyl phthalate로서 무게 1.0013±0.0001 g을 시험용기 내에 넣고 시간에 따른 온도의 변화와 압력의 변화를 관찰하였다. 20분 14초에 약 104.5 ℃ 부근에서 압력이 0.5055 kg/c㎡.G이 측정되었다. 29분 38초에서 온도가 약 206.1 ℃에서 1차 압력이 약 1.43 kg/c㎡.G로 나타났으며, 36분 27초에 약 299 ℃에서 2차 압력이 2.34 kg/c㎡.G로 나타났으며, 용기 내의 온도 변화에 대한 최대압력은 약 16.50 kg/c㎡.G로 나타났다.

Fig. 3과 Fig. 4에서 Blank와 시료를 넣은 상태에서 시간의 변화에 대한 온도의 변화를 관찰한 결과 Blank와 Dinonyl phthalate이 유사한 상승곡선을 나타내었으나, 시간에 따른 압력의 변화는 프탈산염의 분해

반응으로 인하여 blank보다 Dinonyl phthalate의 압력 변화 곡선이 크게 상승하는 것으로 나타나는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 Dipentyl phthalate의 시간에 따른 온도와 압력의 변화를 관찰한 결과를 나타낸 것으로서 무게 1.0026±0.0001 g을 사용하였다. 29분 21초에 온도가 약 207.9 ℃에서 약 1.24 kg/c㎡.G의 압력 변화가 나타났으며, 온도 변화에 대한 최대압력을 측정한 결과 약 11.35 kg/c㎡.G를 나타내었다.

Fig. 6은 Diallyl isophthalate의 시간에 따른 온도와 압력의 변화를 관찰한 결과를 나타낸 것으로서 무게 1.0022±0.0001 g을 사용하였다. 30분 06초에 온도 약 205.11 ℃에서 약 1.24 kg/c㎡.G의 압력 변화가 나타났으며, 온도 변화에 대한 최대압력을 측정한 결과 약 10.07 kg/c㎡.G를 나타내었다.

Fig. 7은 Blank와 Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate, Diallyl isophthalate의 MCPVT를 측정한 결과를 시간의 변화에 대한 온도의 변화를 나타낸 것으로서 4가지의 시료가 거의 유사하게 나타났다.

Fig. 8은 Blank와 Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate, Diallyl isophthalate의 MCPVT를 측정한 결과를 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 약 20분 부근에서 Blank의 압력보다 높게 나

타났다. 이는 분자량이 큰 물질일수록 온도의 상승에 따른 발열량이 높아져 압력에 영향을 미치는 것으로 판단된다⁴⁴⁾. 또한 약 30분 부근에서 압력의 변화가 크게 일어나는 것을 확인할 수 있으며, Dinonyl phthalate는 Dipentyl phthalate, Diallyl isophthalate보다 분해압력이 높게 나타났으며, 이는 분자량이 가장 큰 Dinonyl phthalate가 온도의 상승에 따라 탄화물 및 유기물 등이 다른 프탈산염에 비하여 많이 생성되므로 분해압력이 크게 상승하는 것으로 생각된다.



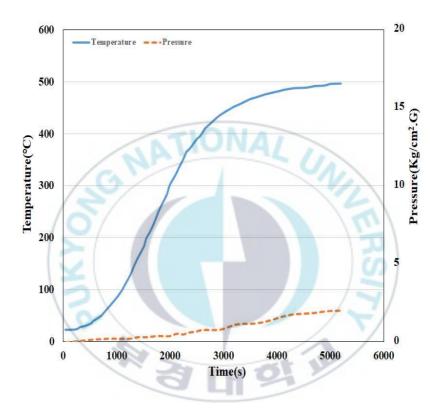


Fig. 3. Variation of gauge pressure and temperature for air by mini closed pressure vessel test.

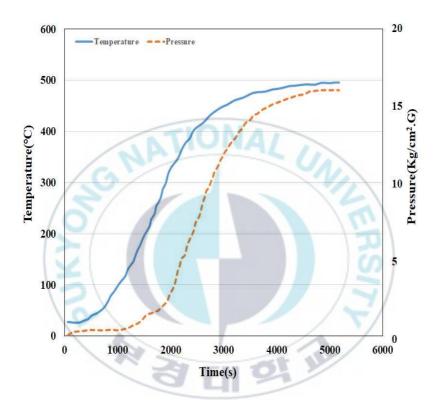


Fig. 4. Variation of gauge pressure and temperature for Dinonyl phthalate by mini closed pressure vessel test.

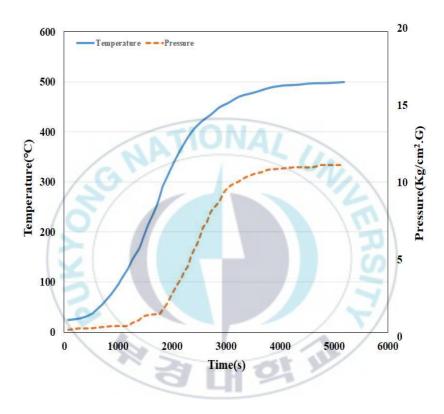


Fig. 5. Variation of gauge pressure and temperature for Dipentyl phthalate by mini closed pressure vessel test.



Fig. 6. Variation of gauge pressure and temperature for Diallyl isophthalate by mini closed pressure vessel test.

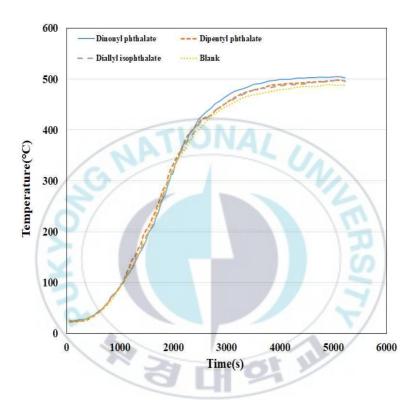


Fig. 7. Variation of time and temperature for blank, Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate and Diallyl isophthalate by mini closed pressure vessel test.

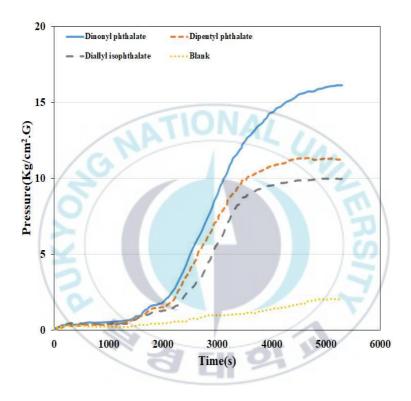


Fig. 8. Variation of time and pressure for blank, Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate and Diallyl isophthalate by mini closed pressure vessel test.

4-2. 폭발압력 및 폭발 압력상승속도

4-2-1 농도 1.55%일 경우

온도는 150 ℃, 압력은 1.0 bar에서 p-Xylene의 농도를 1.55%로 했을 때 p-Xylene의 화재 및 폭발의 위험성을 파악하기 위해서 폭발압력 및폭발 압력상승속도를 측정하였다.

Fig. 9는 p-Xylene의 농도를 1.55%로 했을 때 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 최대 폭발압력은 5.66 kg/cm².G를 나타내었다.

Fig. 10은 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 판단하기 위하여 폭발 압력상승속도를 측정한 것으로서 최대 폭발압력상승속도는 124.39 kg/c㎡.G/s를 구하였다.

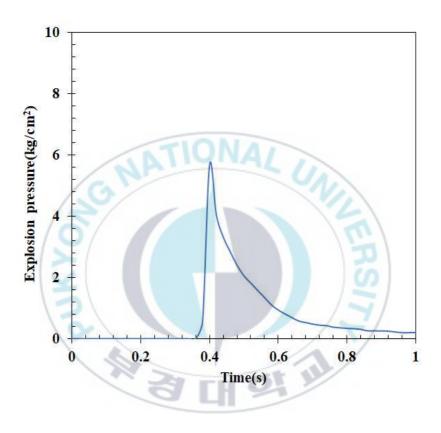


Fig. 9. Relationship between time and explosion pressure at concentration of 1.55%.

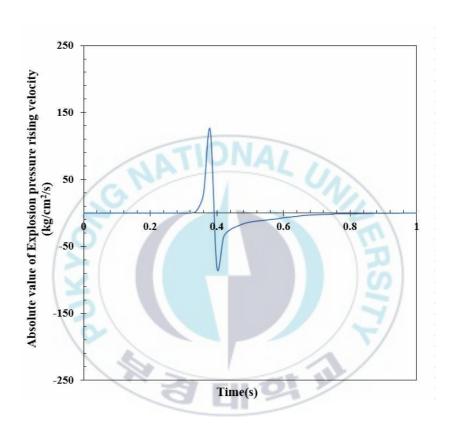


Fig. 10. Relationship between time and explosion pressure rising velocity at concentration of 1.55%.

4-2-2 농도 1.66%일 경우

온도는 150 ℃, 압력은 1.0 bar에서 p-Xylene의 농도를 1.66%로 했을 때 p-Xylene의 화재 및 폭발의 위험성을 파악하기 위해서 폭발압력 및폭발 압력상승속도를 측정하였다.

Fig. 11은 p-Xylene의 농도를 1.66%로 했을 때 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 최대 폭발압력은 5.84 kg/cm².G를 나타내었다.

Fig. 12는 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 판단하기 위하여 폭발 압력상승속도를 측정한 것으로서 최대 폭발 압력상승속도는 162.20 kg/c㎡.G/s를 구하였다.

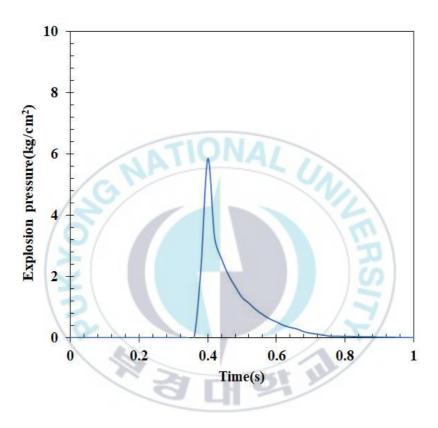


Fig. 11. Relationship between time and explosion pressure at concentration of 1.66%.

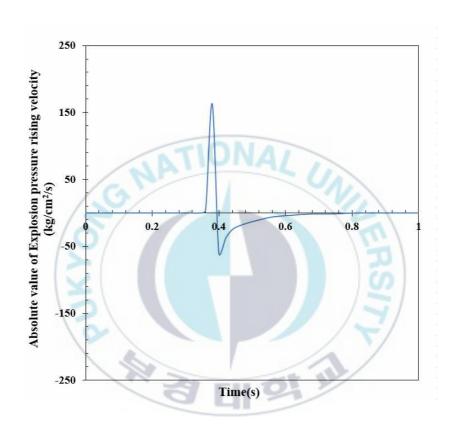


Fig. 12. Relationship between time and explosion pressure rising velocity at concentration of 1.66%.

4-2-3 농도 1.70%일 경우

온도는 150 ℃, 압력은 1.0 bar에서 p-Xylene의 농도를 1.70%로 했을 때 p-Xylene의 화재 및 폭발의 위험성을 파악하기 위해서 폭발압력 및폭발 압력상승속도를 측정하였다.

Fig. 13은 p-Xylene의 농도를 1.70%로 했을 때 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 최대 폭발압력은 5.91 kg/cm².G를 나타내었다.

Fig. 14는 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 판단하기 위하여 폭발 압력상승속도를 측정한 것으로서 최대 폭발 압력상승속도는 169.34 kg/ cm².G/s를 구하였다.

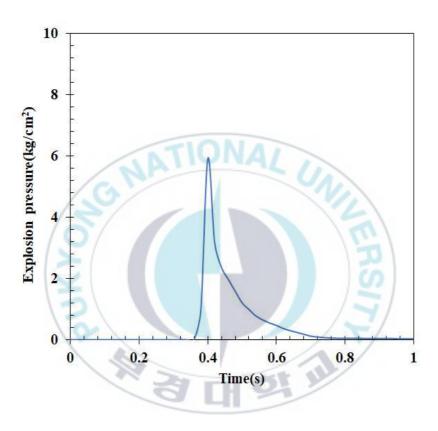


Fig. 13. Relationship between time and explosion pressure at concentration of 1.70%.

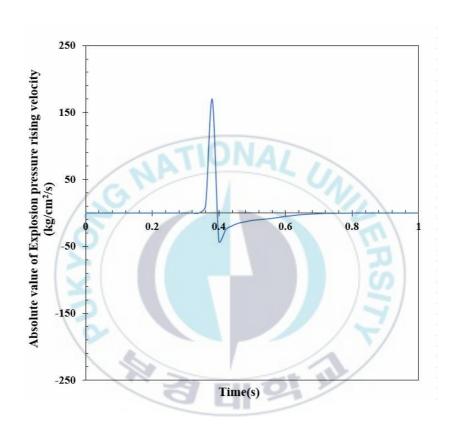


Fig. 14. Relationship between time and explosion pressure rising velocity at concentration of 1.70%.

4-2-4 농도 1.73%일 경우

온도는 150 ℃, 압력은 1.0 bar에서 p-Xylene의 농도를 1.73%로 했을 때 p-Xylene의 화재 및 폭발의 위험성을 파악하기 위해서 폭발압력 및폭발 압력상승속도를 측정하였다.

Fig. 15는 p-Xylene의 농도를 1.73%로 했을 때 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 최대 폭발압력은 5.98 kg/cm².G를 나타내었다.

Fig. 16은 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 판단하기 위하여 폭발 압력상승속도를 측정한 것으로서 최대 폭발 압력상승속도는 156.66 kg/c㎡.G/s를 구하였다.

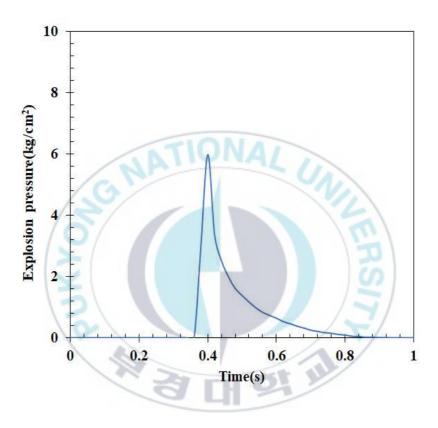


Fig. 15. Relationship between time and explosion pressure at concentration of 1.73%.

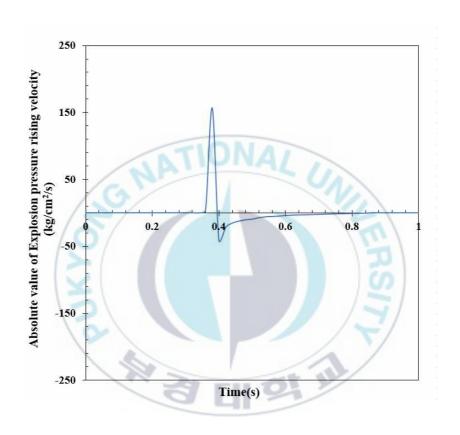


Fig. 16. Relationship between time and explosion pressure rising velocity at concentration of 1.73%.

4-2-5 농도 1.75%일 경우

온도는 150 ℃, 압력은 1.0 bar에서 p-Xylene의 농도를 1.75%로 했을 때 p-Xylene의 화재 및 폭발의 위험성을 파악하기 위해서 폭발압력 및폭발 압력상승속도를 측정하였다.

Fig. 17은 p-Xylene의 농도를 1.75%로 했을 때 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 최대 폭발압력은 6.45 kg/cm².G를 나타내었다.

Fig. 18은 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 판단하기 위하여 폭발 압력상승속도를 측정한 것으로서 최대 폭발 압력상승속도는 144.03 kg/ cm².G/s를 구하였다.

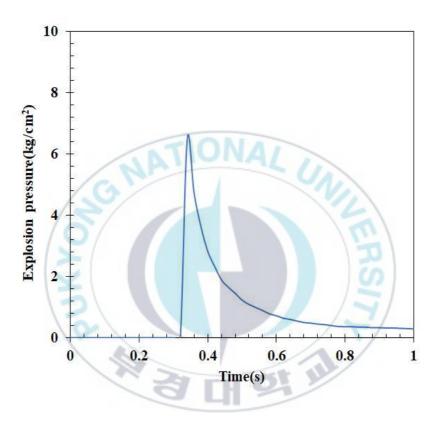


Fig. 17. Relationship between time and explosion pressure at concentration of 1.75%.

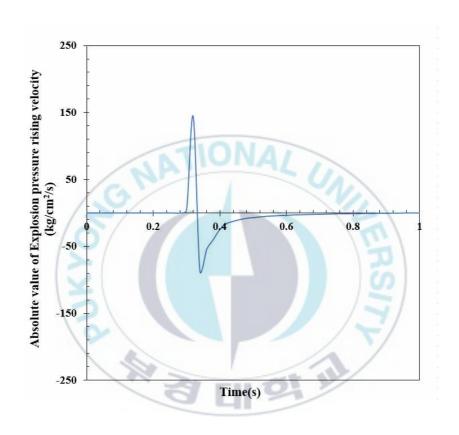


Fig. 18. Relationship between time and explosion pressure rising velocity at concentration of 1.75%.

4-2-6 농도 1.95%일 경우

온도는 150 ℃, 압력은 1.0 bar에서 p-Xylene의 농도를 1.95%로 했을 때 p-Xylene의 화재 및 폭발의 위험성을 파악하기 위해서 폭발압력 및폭발 압력상승속도를 측정하였다.

Fig. 19는 p-Xylene의 농도를 1.95%로 했을 때 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 최대 폭발압력은 6.48 kg/cm².G를 나타내었다.

Fig. 20은 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 판단하기 위하여 폭발 압력상승속도를 측정한 것으로서 최대 폭발 압력상승속도는 163.67 kg/ cm².G/s를 구하였다.

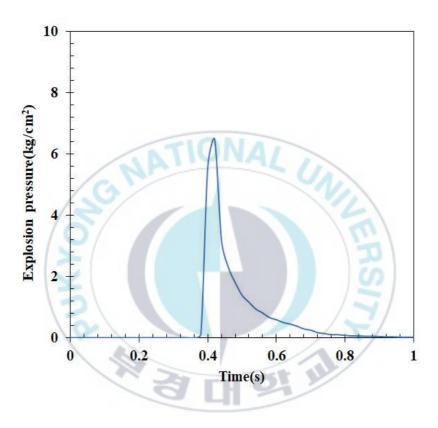


Fig. 19. Relationship between time and explosion pressure at concentration of 1.95%.

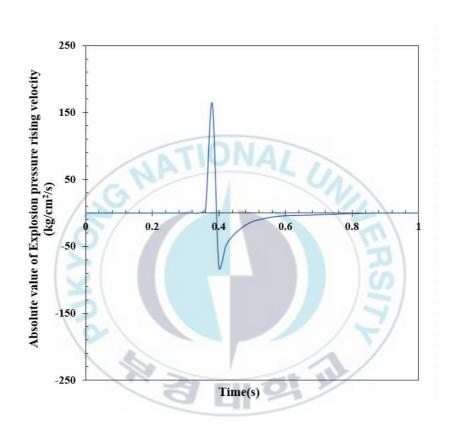


Fig. 20. Relationship between time and explosion pressure rising velocity at concentration of 1.95%.

4-2-7 농도 2.05%일 경우

온도는 150 ℃, 압력은 1.0 bar에서 p-Xylene의 농도를 2.05%로 했을 때 p-Xylene의 화재 및 폭발의 위험성을 파악하기 위해서 폭발압력 및폭발 압력상승속도를 측정하였다.

Fig. 21은 p-Xylene의 농도를 2.05%로 했을 때 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 최대 폭발압력은 6.50 kg/cm².G를 나타내었다.

Fig. 22는 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 판단하기 위하여 폭발 압력상승속도를 측정한 것으로서 최대 폭발 압력상승속도는 176.67 kg/ cm².G/s를 구하였다.

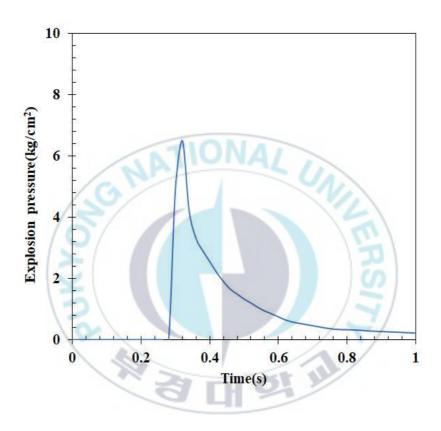


Fig. 21. Relationship between time and explosion pressure at concentration of 2.05%.

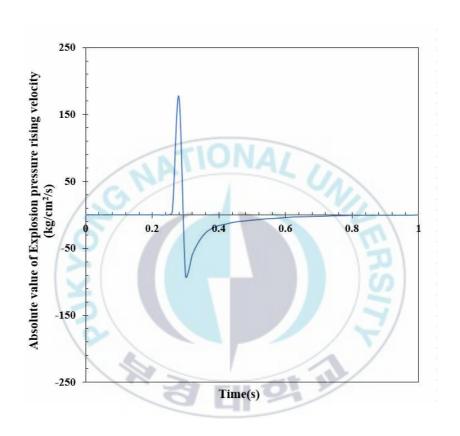


Fig. 22. Relationship between time and explosion pressure rising velocity at concentration of 2.05%.

4-2-8 농도 2.10%일 경우

온도는 150 ℃, 압력은 1.0 bar에서 p-Xylene의 농도를 2.10%로 했을 때 p-Xylene의 화재 및 폭발의 위험성을 파악하기 위해서 폭발압력 및폭발 압력상승속도를 측정하였다.

Fig. 23은 p-Xylene의 농도를 2.10%로 했을 때 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 최대 폭발압력은 6.57 kg/cm².G를 나타내었다.

Fig. 24는 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 판단하기 위하여 폭발 압력상승속도를 측정한 것으로서 최대 폭발 압력상승속도는 177.23 kg/ cm².G/s를 구하였다.

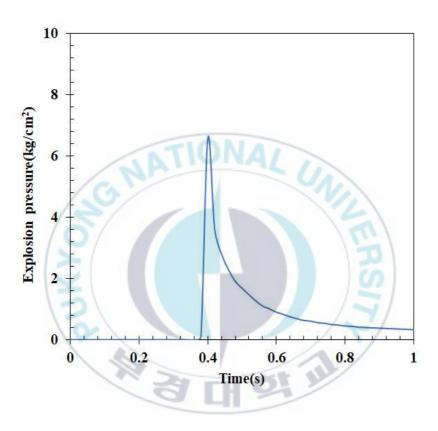


Fig. 23. Relationship between time and explosion pressure at concentration of 2.10%.

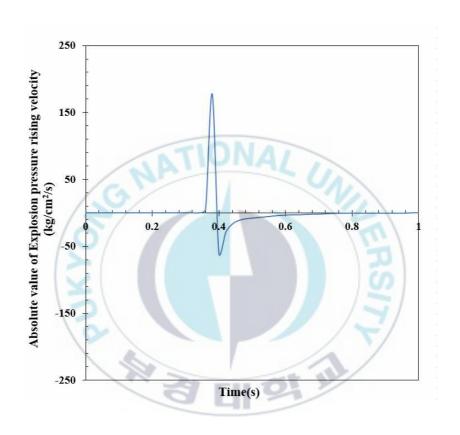


Fig. 24. Relationship between time and explosion pressure rising velocity at concentration of 2.10%.

4-2-9 농도 2.15%일 경우

온도는 150 ℃, 압력은 1.0 bar에서 p-Xylene의 농도를 2.15%로 했을 때 p-Xylene의 화재 및 폭발의 위험성을 파악하기 위해서 폭발압력 및 폭발 압력상승속도를 측정하였다.

Fig. 25는 p-Xylene의 농도를 2.15%로 했을 때 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 최대 폭발압력은 6.58 kg/cm².G를 나타내었다.

Fig. 26은 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 판단하기 위하여 폭발 압력상승속도를 측정한 것으로서 최대 폭발 압력상승속도는 183.31 kg/ cm².G/s를 구하였다.

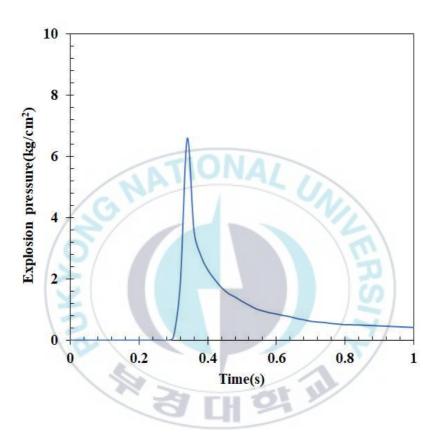


Fig. 25. Relationship between time and explosion pressure at concentration of 2.15%.

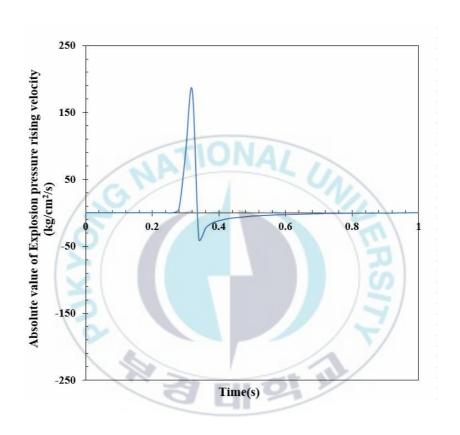


Fig. 26. Relationship between time and explosion pressure rising velocity at concentration of 2.15%.

4-2-10 농도 2.35%일 경우

온도는 150 ℃, 압력은 1.0 bar에서 p-Xylene의 농도를 2.35%로 했을 때 p-Xylene의 화재 및 폭발의 위험성을 파악하기 위해서 폭발압력 및폭발 압력상승속도를 측정하였다.

Fig. 27은 p-Xylene의 농도를 2.35%로 했을 때 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 최대 폭발압력은 6.63 kg/cm².G를 나타내었다.

Fig. 28은 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 판단하기 위하여 폭발 압력상승속도를 측정한 것으로서 최대 폭발 압력상승속도는 196.41 kg/c㎡.G/s를 구하였다.

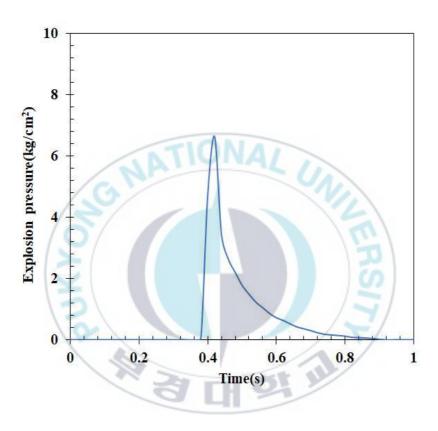


Fig. 27. Relationship between time and explosion pressure at concentration of 2.35%.

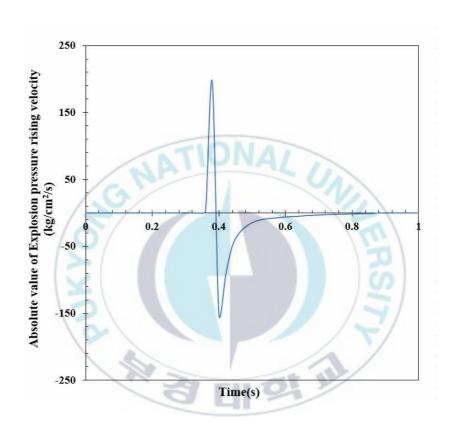


Fig. 28. Relationship between time and explosion pressure rising velocity at concentration of 2.35%.

4-2-11 농도 2.45%일 경우

온도는 150 ℃, 압력은 1.0 bar에서 p-Xylene의 농도를 2.45%로 했을 때 p-Xylene의 화재 및 폭발의 위험성을 파악하기 위해서 폭발압력 및폭발 압력상승속도를 측정하였다.

Fig. 29는 p-Xylene의 농도를 2.45%로 했을 때 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 최대 폭발압력은 6.64 kg/cm².G를 나타내었다.

Fig. 30은 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 판단하기 위하여 폭발 압력상승속도를 측정한 것으로서 최대 폭발 압력상승속도는 169.74 kg/ cm².G/s를 구하였다.

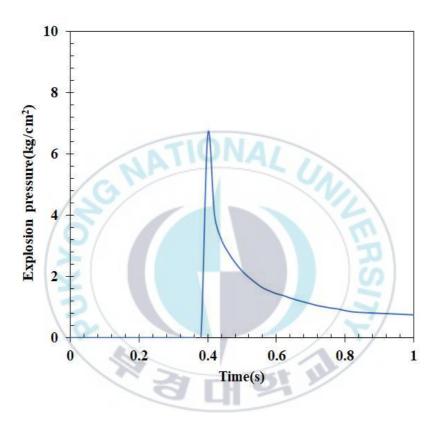


Fig. 29. Relationship between time and explosion pressure at concentration of 2.45%.

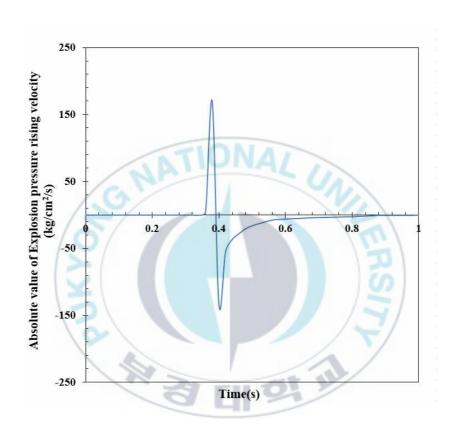


Fig. 30. Relationship between time and explosion pressure rising velocity at concentration of 2.45%.

4-2-12 농도 2.80%일 경우

온도는 150 ℃, 압력은 1.0 bar에서 p-Xylene의 농도를 2.80%로 했을 때 p-Xylene의 화재 및 폭발의 위험성을 파악하기 위해서 폭발압력 및폭발 압력상승속도를 측정하였다.

Fig. 29는 p-Xylene의 농도를 2.80%로 했을 때 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 최대 폭발압력은 7.19 kg/cm².G를 나타내었다.

Fig. 30은 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 판단하기 위하여 폭발 압력상승속도를 측정한 것으로서 최대 폭발 압력상승속도는 174.42 kg/ cm².G/s를 구하였다.

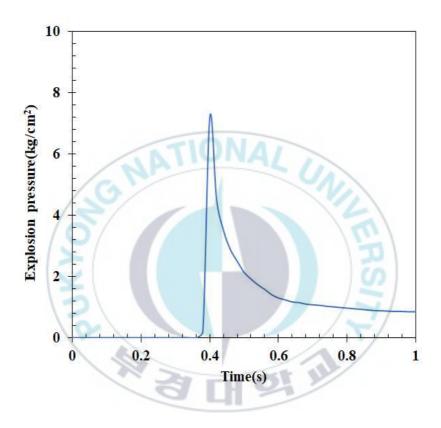


Fig. 31. Relationship between time and explosion pressure at concentration of 2.80%.

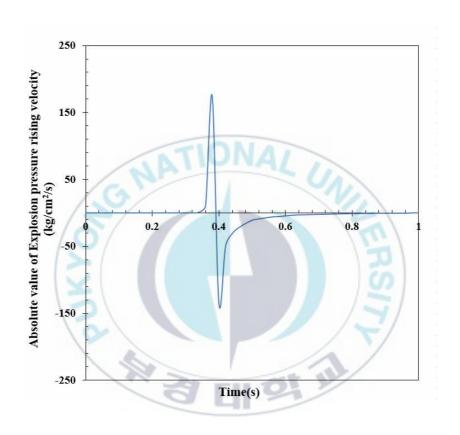


Fig. 32. Relationship between time and explosion pressure rising velocity at concentration of 2.80%.

4-2-13 농도 2.86%일 경우

온도는 150 ℃, 압력은 1.0 bar에서 p-Xylene의 농도를 2.86%로 했을 때 p-Xylene의 화재 및 폭발의 위험성을 파악하기 위해서 폭발압력 및폭발 압력상승속도를 측정하였다.

Fig. 33은 p-Xylene의 농도를 2.86%로 했을 때 시간에 따른 압력의 변화를 나타낸 것으로서 최대 폭발압력은 7.29 kg/cm².G를 나타내었다.

Fig. 34는 시간의 변화에 따른 압력의 변화를 판단하기 위하여 폭발 압력상승속도를 측정한 것으로서 최대 폭발 압력상승속도는 175.72 kg/ cm².G/s를 구하였다.

폭발은 농도, 온도, 압력 등 다양한 인자에 따라 폭발압력 및 압력상 승속도에 영향을 미친다. 최대 폭발압력은 p-Xylene의 농도가 1.55%에서 2.86%로 상승할수록 점차적으로 증가하였다. 농도가 증가할수록 단위 부피 속에 존재하는 입자 수가 많아지게 되고 입자들 사이의 충돌횟수가 증가하여 반응속도가 빨라지게 되어 폭발압력이 증가한 것으로 사료된다.

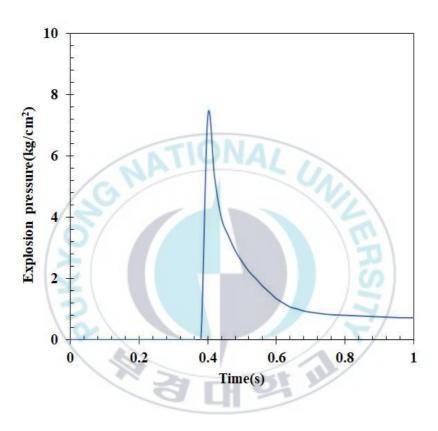


Fig. 33. Relationship between time and explosion pressure at concentration of 2.86%.

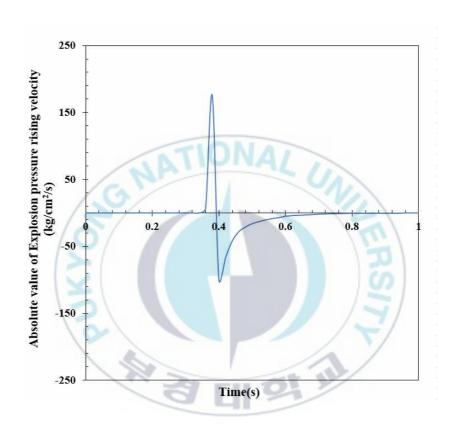


Fig. 34. Relationship between time and explosion pressure rising velocity at concentration of 2.86%.

4-3. 전류값의 변화에 따른 점화에너지

최소 점화에너지는 가연성 혼합기체를 착화시키기 위해 필요한 최소한 의 에너지로 정의되며, 가스의 종류, 농도, 온도, 압력에 따라 달라진다.

Fig. 21은 p-Xylene의 농도를 1.55%일 경우에 전류값의 변화에 따른 점화에너지를 측정하였다. 전류값이 낮아질수록 점화에너지는 낮아지는 것을 알 수 있으며, p-Xylene을 사용하는 공정 운전에 있어서 중요할 것으로 사료된다.



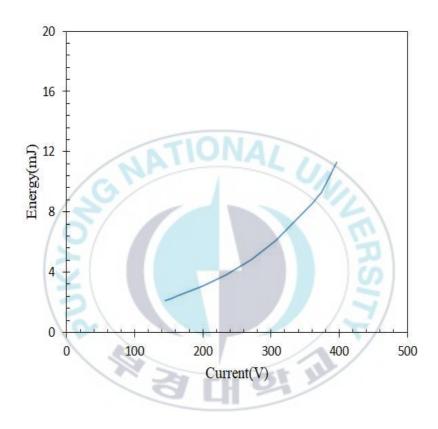


Fig. 35. Relationship between current and energy at oscilloscope waves.

4-4. p-Xylene의 농도변화에 대한 최소 점화에너지

Fig. 22는 p-Xylene의 농도가 1.55%에서 2.86%로 증가할수록 최소점화에너지의 변화를 나타낸 것이다. 최소 점화에너지는 p-Xylene의 농도가 1.55%일 때 1.44 mJ로 측정되었으며, 농도가 2.86%일 때에는 0.24 mJ로 측정되었다.

p-Xylene의 농도가 1.55%에서 2.86%로 증가할수록 최소 점화에너지가 낮아졌다. 이는 p-Xylene의 농도가 증가할수록 화학양론비 부근에서는 더 적은 에너지로도 폭발이 발생할 수 있으므로 가연물의 농도가 증가할수록 위험성이 증가하는 것을 알 수 있다.

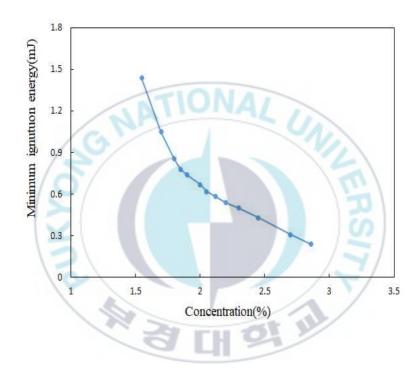


Fig. 36. Variation of MIE with p-xylene concentration.

5. 결 론

Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate 와 Diallyl isophthalate 프탈산염의 폭발 위험성을 평가하기 위하여 MCPVT의 실험방법으로 온도와압력의 시간적 변화에 따른 분해거동을 측정하였으며, p-Xylene의 유증기에 의한 발화 특성을 파악하기 위하여 온도가 150 ℃에서 압력이 1.0 kg/cm².G일 때의 농도변화에 따른 폭발압력과 폭발 압력상승속도를 측정하였으며, 발화가 일어나기 위해 필요한 최소한의 점화에너지를 측정한결과 다음과 같다.

- Dinonyl phthalate는 20분 14초에서 온도가 104.5 ℃로 상승하였으며, 압력이 0.51 kg/c㎡.G로 측정되었고, 용기 내의 최대 폭발압력은 약 16.50 kg/c㎡.G를 나타내었다.
- 2) Dipentyl phthalate는 29분 21초에서 온도가 207.9 ℃로 상승하였으며, 1.24 kg/c㎡.G의 압력이 측정되었고, 이 때의 최대 폭발압력은 11.35 kg/c㎡.G를 나타내었다.
- 3) Diallyl isophthalate의 경우에는 30분 06초에서 온도가 205.11 ℃로

상승하였으며, 폭발압력은 약 1.24 kg/c㎡.G로 측정되었고, 이 때의 최대 폭발압력은 10.07 kg/c㎡.G를 구하였다.

- 4) Dinonyl phthalate, Dipentyl phthalate 및 Diallyl isophthalate는 동일하게 약 30분 경과부터 시간에 따른 압력의 변화가 발생하였으며, Dinonyl phthalate의 최대 분해압력이 가장 높게 나타났다.
- 5) p-Xylene의 농도가 1.55%에서 2.86%로 증가할수록 최대 폭발압력은 5.66 kg/c㎡.G에서 7.29 kg/c㎡.G로 증가하였다.
- 6) 최대 폭발압력상승속도를 측정한 결과 p-Xylene의 농도가 1.55%일 경우 124.39 kg/c㎡.G/s를 구하였으며, 2.86%의 농도에서는 175.72 kg/c㎡.G/s로 증가하는 것으로 나타났다.
- 7) 최소 점화에너지를 측정한 결과 p-Xylene의 농도가 1.55%일 경우 1.44 mJ를 구하였으며, 농도가 2.86%일 경우 0.24 mJ로 나타났다.
- 8) 최소 점화에너지는 p-Xylene의 농도가 증가할수록 낮아지는 것으로 나타났다.

Nomenclature & Greek Letters

v: Specific volume [m³/kg]

P: Absolute pressure [kg/cm².G]

V: Volume [m³]

R : Gas constant $[kPa \cdot m^3/kg \cdot K]$

 R_u : Universal gas constant [kPa·m³/kmol·K]

 Γ : Absolute temperature [K]

n : Number of moles [kmol]

M : Molecular mass [kg/kmol]

n : Mass [kg]

 n_i : Mole of component [mol]

 n_t : Total mole of all components [mol]

 x_i : Mole fraction of component i

 K_q : Gas deflagration index [m·bar/s]

 $\frac{dp}{dt}$: Pressure rise rate [kg/cm².G/s]

 ρ : Density [kg/m³]

참고 문헌

- (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.
- (2) H. C. Parka and M. K. Patel, "Naphtha Storage Fraction and GHG Emissions in the Korean Petrochemical Industry", Energy & Environment, Vol. 29, No. 6, pp. 919–937, 2018.
- (3) K. S. Kim, "A Study on the Reduction Plan of Fall Accident during Regular Maintenance in Chemical Plant", Pukyong National University Department of Safety Engineering, pp. 1–13, 2018.
- (4) D. M. Ha, "Measurement and Prediction of Combustion Properties of di-n-Buthylamin", Journal of Energy Engineering, Vol. 28, No. 4, pp. 42-47, 2019.
- (5) Y. J. Choi and J. W. Choi, "Experimental Study on the Changes in the Oxygen Concentration and the Pressure at Temperature of 200 ℃ for the Assessment of the Risks of Fire and Explosion of Propylene", Korean Chemical Engineering Research, Vol. 58. No. 3, pp. 356–361, 2020.
- (6) S. Y. Yoo, Y. J. Choi, B. L. Lee and J. W. Choi, "A Study on the Degradation Behavior of Phthalates by the Test Method of Small

- Pressure Vessels", Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol. 23, No. 7 pp. 566-571, 2022.
- (7) 한국석유화학협회, 석유화학산업 연간통계자료, http://www.kpia.or.kr/in-dex.php/year_sugub.
- (8) 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.
- (9) L. Fishbein, "Chemicals Used in the Rubber Industry", Springer, Berlin/Heidelberg, pp. 45-95, 1990.
- (10) 류종우, 최재욱, "최신위험물질론" 비전커뮤니케이션, pp.328-330, 2013.
- (11) KOSHA, "Material Safety Data Sheet of Dinonyl Phthalate", http://msds.kosha.or.kr, 2022.
- (12) KOSHA, "Material Safety Data Sheet of Dipentyl Phthalate", http://msds.kosha.or.kr, 2022.
- (13) KOSHA, "Material Safety Data Sheet of Diallyl Isophthalate", http://msds.kosha.or.kr, 2022.
- (14) H. S. Kim, W. K. Kim, Y. J. Choi, J. H. Kim and J. W. Choi, "A Study on the Ignition Characteristics of Gasoline due to Variation in Octane Number", J. of the Korean Society of Safety, Vol. 33, No. 2, 2018.

- (15) 이승훈, "화재과학", 동화기술, pp. 283-291, 2017.
- (16) 이해평, 박영주 "연소공학", 화수목, pp. 256-258, 2015.
- (17) 安全工學協會, "爆發", 海文堂, pp. 27-28, 1983.
- (18) 柳生昭三, "發火溫度の測定データ", 技術ノート, Vol. 11, No. 2, pp. 238-241, 1972.
- (19) Z. Fu, X. Li, H. Koseki and Y. S. Mok, "Evaluation on Thermal Hazard of Methyl Ketone Peroxide by Using Adiabatic Method", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, pp. 389–393, 2003.
- (20) G. E. Kim, "Thermal Decomposition Characteristics of Organic Peroxides", Occupational Safety and Health Research Institute, pp. 9–16, 2001.
- (21) X. Li, Z. Fu, H. Koseki and Y.S. Mok, "Study on the Decomposition of Methyl Ethyl Ketone Peroxide and Assessment SADT of an Accident in Korea", pp.1089–1093, progress in Safety Science and Technology, Vol.III, Neijing Science Press, 2002.
- (22) R. H. Chang, M. H. Yuan, J. M. Tseng, C. M. She and Y. S. Duh, "Thermal Runaway Hazard Analysis on Methyl Ethyl Ketone Peroxide with Incompatible Substances", APSS, pp. 9–13, 2003.

- (23) Y. J. Choi and J. W. Choi, "Experimental Study on the Changes in the Oxygen Concentration and the Pressure at Temperature of 200 ℃ for the Assessment of the Risks of Fire and Explosion of Propylene", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 58, No. 3, pp. 356–361, 2020.
- (24) 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.
- (25) 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.
- (26) 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.
- (27) 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.
- (28) D. K. Jung, J. W. Choi and I. G. Choi, "A Study on the

- Explosion Pressure Behavior of Methyl Ethyl Ketone Peroxide with Addition of Sulfuric Acid", Journal of the Korean Institute of Gas, Vol. 8, No. 25, pp. 50–54, 2004.
- (29) K. G. Kwon, Y. E. Kim and J. S. Ma, "Safety Evaluation for the Risk of Explosion on Lithium Batteries", Korean Institute of Fire Science and Engineering, pp. 371–375, 2011.
- (30) B. Wang, Y. F. Huang, P. F. Wang, X. J. Liu and C. Yu, "Oxidation Characteristics and Explosion Risk of 2, 5-Dimethylfuran at Low Temperature", Fuel, Vol. 302, No. 121110, pp. 1-11, 2021.
- (31) C. Yu, Y. L. Li, M. L, S. Y. Dai and L. Ma, "Characteristics and Hazards of the Cinnamaldehyde Oxidation Process", Royal Society of Chemistry, pp. 19124 19133, 2020.
- (32) H. Groh, "Explosion Protection", Butterworth-Heinemann, pp. 2-5, 2003.
- (33) J. A. Kent, Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology, Springer, pp. 65–69, 2013.
- (34) Y. A. Cengel and J. M. Cimbala, "Fluid Mechanics: Fundamentals and Applications 4 Edition in SI Units", Mc Graw-Hill, New York, pp. 40-42, 2019.
- (35) Y. A. Cengel and M. A. Boles, "Thermodynamics An Engineering Approach 8 Edition", Mc Graw-Hill, New York, pp. 702-705, 2014.

- (36) E. Rathakrishnan and "Fundamentals of Engineering Thermodynamics 2 Edition. Prentice-Hall of India Private Limited", Eastern Economy Edition, New Delhi, pp. 207–209, 2005.
- (37) X. T. Yan and Y. Xu, "Chemical Vapour Deposition: An Integrated Engineering Design for Advanced Materials", 1st ed, Springer, London, pp. 29–31, 2010.
- (38) Y. D. Jo, "A Study on Physicochemical Characteristics of Hydrogen Gas Explosion", J. of the Korean Institute of Gas, Vol. 16, No. 1, pp. 8-14, 2012.
- (39) S. K. Kan, Y. G. Kim and Y. D. Cho, "Safety Evaluation of Gas Facility Ventilation and Explosion by CFD Simulation", The Korean Institute of Gas, p. 76, 2016.
- (40) KOSHA, "Material Safety Data Sheet of p-Xylene", http://msds.kosha.or.kr, 2022.
- (41) T. S. Boo, "A Study on the Combustion Concentration and Explosion Risk of P-Xylene", Pukyong National University Dept. of Fire Protection Engineering, pp. 12–17, 2015.
- (42) 최재욱, "소방화학실험", 화수목, pp. 42-47, 2018.
- (43) American Society for Testing and Materials, "ASTM E918 83: Standard Practice for Determining Limits of Flammability of Chemicals at Elevated Temperature and Pressure", West Conshohocken, PA, 2011.

(44) W. Kwon, J. Y. Kim, K. Y. Lee and E. G. Jeong, "Correlation Between Volume and Pressure of Dichloromethane Using Equation of State", Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers, Vol. 33, No. 3, pp. 141–146, 2021.



A Study on the Risk Assessment of Fire and Explosion of P-Xylene and Phthalate

Sam-Yeol Yoo

Division of Architectural and Fire Protection Engineering /
Major of Fire Protection Engineering, Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

To assess the explosion risk of dinonyl phthalate, dipentyl phthalate and diallyl isophthalate, their decomposition behaviors according to the time-dependent changes in temperature and pressure were measured with the MCPVT method. In order to understand the ignition characteristics of p-Xylene oil mist, the explosion pressure and the explosion pressure rising velocity were measured according to the changes in the concentration at the temperature of 150 $^{\circ}$ C and the pressure of 1.0 kg/cm².G. Furthermore, the minimum ignition

energy required for ignition to occur was also measured. Thus, the results are as follows.

- 1) In case of dinonyl phthalate, temperature rose to 104.5 °C in 20 minutes and 14 seconds, and the pressure was measured to be 0.51 kg/cm².G. In addition, the maximum explosion pressure in the container was approximately 16.50 kg/cm².G.
- 2) In case of dipentyl phthalate, temperature rose to 207.9 °C in 29 minutes and 21 seconds, and the pressure was measured to be 1.24 kg/cm².G. At this point, the maximum explosion pressure was 11.35 kg/cm².G.
- 3) In case of diallyl isophthalate, temperature rose to 205.11 °C in 30 minutes and 6 seconds, and the explosion pressure was measured to be 1.24 kg/cm².G. At this point, the maximum explosion pressure was 10.07 kg/cm².G.
- 4) Dinonyl phthalate, dipentyl phthalate, and diallyl isophthalate equally showed that the time-dependent change in pressure

started at approximately 30 minutes from the beginning, and the maximum decomposition pressure of dinonyl phthalate was the highest.

- 5) As the concentration of p-Xylene increased from 1.55% to 2.86%, the maximum explosion pressure increased from 5.66 kg/cm².G to 7.29 kg/cm².G.
- 6) The maximum explosion pressure rising velocity was measured to be 124.39 kg/cm².G/s at the p-Xylene concentration of 1.55%, and increased to 175.72 kg/cm².G/s at 2.86%.
- 7) The minimum ignition energy was measured to be 1.44 mJ at the p-Xylene concentration of 1.55%, and 0.24 mJ at 2.86%.
- 8) The minimum ignition energy was shown to decrease with the increase in the concentration of p-Xylene.

감사의 글

직장 생활을 하며 배움을 시작한 지가 어제 같은데 벌써 박사과정의 마지막인 논문을 완성할 수 있어 너무 감사한 마음입니다. 부족한 저를 항상 격려와 많은 가르침을 주신 최재욱 지도교수님께 머리 숙여 감사드립니다.

마지막까지 논문의 학문적인 완성도를 위해 많은 가르침과 지도를 해주신 최준호 교수님, 구민성 교수님, 정두균 교수님, 최일곤 교수님께 깊은 감사드립니다. 논문을 작성하며 많은 격려와 조언을 주신 정필훈교수님, 최유정 박사님, 대학원 생활에 많은 도움 준 시윤, 성준이를 비롯한 GLS회원 분들께 감사의 인사를 드립니다. 또한 저의 학위과정 중많은 배려를 해주신 한국소방안전원 임직원분들에게도 감사의 인사를드립니다. 특히 박사과정을 끝마칠 수 있도록 도움 주신 김규석 지부장님 이하 울산지부 직원여러분께도 감사드리며, 신영진 국장님, 박상환국장님, 반주완 교수, 이훈도 교수 많은 배려 감사드립니다.

저를 항상 응원하던 어머니, 장모님, 형과 형수님께 감사의 인사를 드립니다. 마지막으로 박사과정의 마지막까지 항상 저를 믿고 응원해 준

영원한 내편 아내 이은애, 당신 덕분에 내가 마지막까지 최선을 다할 수 있었던 것 같아. 아빠 언제 박사되는 거야? 라고 물어보던 이쁜 딸다영이, 아빠 끝까지 힘내라고 말하던 아들 시준이, 학위과정 동안 모든 걸 저에게 맞춰준 가족에게 진심으로 감사하고 사랑합니다.

마지막으로 지도 교수님께서 말씀하신 학위를 취득하는 것은 날개를 다는 것과 같다고 말씀해 주셨습니다. 더욱 배움을 게을리하지 않고 노력해서 더욱 발전하는 모습으로 앞으로 교수님 은혜에 보답할 수 있도록 노력하겠습니다. 다시 한번 더 최재욱 지도교수님께 머리 숙여 감사드립니다.

 2023년
 1월

 유 삼 열 올림