

노말프로판올-물 계의 인화점 측정

하동명, 최용찬, 이성진*
세명대학교 안전공학과, 세명대학교 교양학부*

Measurement of Flash Points of n-Propanol-Water System

Dong-Myeong Ha, Yong-Chan Choi and Sungjin Lee*
Dept. of Safety Engineering, Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea
School of Liberal Arts, Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea*

1. 서론

인화점은 산업현장에서 사용되는 물질의 화재 및 폭발의 잠재적 위험성을 결정하는데 사용되는 중요한 연소 특성치 가운데 하나이다. 인화점은 안전과 수송 등의 규제를 위해 가연성물질의 구분에 대해 정부나 산업에서 안전, 환경 및 보건의 모든 조직에서 실질적으로 사용되고 있다. 공정 상에서 가연성물질의 생산, 처리, 수송, 저장할 때 취급 부주의로 화재 및 폭발이 야기될 수 있다. 따라서 가연성물질의 안전한 취급을 위해서는 이들 물질의 중요한 기초적인 안전특성 자료인 인화점(flash point)에 대한 지식을 필요로 한다.

인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로써, 가연성액체의 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 인화점에는 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다[1]. 인화점 측정 방법으로는 ASTM D56의 Tag 밀폐식[2], ASTM D1310의 Tag 개방식[2], ASTM D92의 Cleveland 개방식[3], ASTM D93 Pensky-Martens 밀폐식[4], ASTM D3278 Setafash 밀폐식[5], ASTM D 3828의 Small Scale 밀폐식[6] 등이 있다. 또한 柳生昭三[7]이 고안한 밀폐식 인화점 측정 장치가 있다. 이 가운데 ASTM D93 Pensky-Martens 밀폐식은 인화점이 396°C이하의 가연성액체 혹은 유화제 등에 이용되고 있다.

그 동안 순수물질 및 혼합물의 인화점에 관한 이론적 혹은 실험적 연구는 꾸준히 진행되고 있으나, 혼합물 가운데 가연성물질에 난연성물질을 첨가한 혼합물의 인화점 연구는 많지 않은 편이다. 산업 현장에서는 안전을 확보하기 위해 취급하는 가연성물질에 난연성물질을 첨가하는 경우가 있다. 본 연구에서는 가연성물질인 노말프로판올(n-propanol)과 난연성물질인 물(water)의 혼합물에 대해 Pensky-Martens 밀폐식에 의해 하부인화점을 측정하였다. 또한 2성분계 인화점 예측모델을 전개하고, 실험자료의 타당성을 검토하기 위해서 액체 혼합물 열역학(liquid mixture thermodynamics) 이론에 의한 계산식의 결과를 실험값과 비교하였다.

2. 가연성혼합용액의 인화점 예측

가연성혼합물을 이상용액(ideal solution)으로 적용한 경우 Raoult의 법칙을 이용하여 인

화점을 예측할 수 있으나, 비이상용액(nonideal solution)에 대해서는 활동도계수(activity coefficient)를 추산한 후 이를 이용하여 인화점 예측이 가능하다.

밀폐계 인화점 측정에 있어 기-액평형이라고 가정하면, Raoult의 법칙과 Modified Raoult의 법칙이 필요하다. 부분압은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$p_i = p_i^0 x_i \quad (1)$$

$$p_i = p_i^0 \alpha_i = p_i^0 \gamma_i x_i \quad (2)$$

본 연구에서는 얻어진 2성분계 혼합물의 인화점의 실험 자료를 이론식과 비교하기 위해, 먼저 기-액 평형으로 가정하여 Clausius-Clapeyron 식으로 2성분계에 적용하면 다음과 같이 표현된다[8].

$$d \left(\frac{\ln p_i}{dT} \right) = \frac{\Delta H_i}{(RT^2)} \quad (3)$$

식 (3)을 적분하면,

$$\ln \left(\frac{p_i}{p_i^0} \right) = \left[\frac{\Delta H_i}{R} \right] \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (4)$$

이를 다시 전개하여,

$$\ln p_i = \ln(p_{i0}) + \left[\frac{\Delta H_i}{R} \right] \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (5)$$

식 (2)를 식 (5)에 대입하면 다음과 같다.

$$\ln p_i = \ln(p_{i0} \alpha_i) + \left[\frac{\Delta H_i}{R} \right] \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (6)$$

여기서 p_{i0} 는 i 구성물의 증기압, T_0 는 순수물질의 인화점, T 는 혼합물의 인화점이 된다. 액상이 주위의 열에 의해 증기가 발생될 때 첨가제가 없이 플래시(flash)가 폭발하한계에서 발생되었다고 하다면, 부분압과 순수물질의 증기압은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$p_i = p_{i0} \quad (7)$$

식 (7)을 식 (6)에 대입하여 다시 정리하면

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \left(\frac{R}{\Delta H_i} \right) (\ln \alpha_i) \quad (8)$$

식(8)를 인화점 예측 이론에 도입하면 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{1}{T^L} = \frac{1}{T_0^L} + \left(\frac{R}{\Delta H_i} \right) (\ln \gamma_i x_i) \quad (9)$$

여기서, α_i 는 $\gamma_i x_i$ 이고, T^L 은 혼합물의 인화점, T_0^L 은 순수가연성물질의 인화점, ΔH_i 는 혼합조성에서 예측 인화점의 증발엔탈피이다.

이상용액일 경우 식 (9)는 다음과 같고,

$$\frac{1}{T^L} = \frac{1}{T_0^L} + \left(\frac{R}{\Delta H_i} \right) (\ln x_i) \quad (10)$$

비이상용액일 경우

$$\frac{1}{T^L} = \frac{1}{T_0^L} + \left(\frac{R}{\Delta H_i} \right) (\ln \gamma_i x_i) \quad (11)$$

증발엔탈피가 온도의 함수이므로 온도변화에 따른 증발엔탈피 계산은 Watson 식을 이용한다.

$$H_{v2} = H_{v1} \left(\frac{1 - T_{r2}}{1 - T_{r1}} \right)^n \quad (12)$$

여기서 n 은 0.375 혹은 0.38이고, T_r 은 T_b/T_c 이다.

이성분계 혼합용제에서 활동도 계수를 이용하여 인화점을 예측할 경우 van Laar식에 의한 활동도계수 추산식을 사용하였다[9].

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{12}x_2}{A_{12}x_1 + A_{12}x_2} \right)^2 \quad (13)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{12}x_2} \right)^2 \quad (14)$$

본 연구에서는 1-Propanol-Water계의 인화점을 측정하고, 여기서 얻어진 실험자료와 이상용액 개념인 Raoult식과 비이상용액에 활동도계수식인 van Laar식을 이용한 추산값을 비교하여 실험자료의 타당성을 검토하고자 한다.

3. 실험

본 실험에 사용된 실험장치는 Pensky-Martens Closed Cup(ASTM-D93)장치로서 용매 형태의 왁스들과 현탁액, 윤활류, 연료의 평가에 주로 사용된다. 그것은 교반기와 함께 제공되고, 다양한 액체의 인화점 측정을 할 수 있는 특징을 가지고 있다. 본 연구에서의 실험 절차는 다음과 같다.

- 1) 시료컵에 규정된 시료(혼합물)을 65ml 넣고, 가열 공조기 안에 장착
- 2) 스위치를 on으로 하고, 가열 속도는 5~6°C/min으로 하며, 교반기는 140~150회/min으로 한다.
- 3) 시험 온도가 되면 Flame관에 붙은 화염 조정나사를 조절하여 화염의 크기를 조절한다.
- 4) 밀폐계 안의 시료(혼합물) 증기에 Flash가 일어날 때까지 1°C 상승 시마다 반복 측정한다.

본 실험에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 노말프로판올과 물을 대상으로 하였으며, 각 시료는 순정화학(純正化學)주식회사의 시약 순도 99% 이상을 사용하였고, ASTM 규정에 맞추어 실험하였다. 이들 시약을 각각 몰비(mole fraction)로 혼합용제를 제조하여 실험에 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

이상용액으로 가정한 경우 Raoult의 법칙을 적용하였으며, 비이상성용액의 개념에 적용하는 경우에는 비이상성용의 성질을 표현하는 활동도계수에 대한 추산식들 가운데 van Laar식을 이용하여 활동도계수를 계산한 다음 인화점을 추산하여 실험자료와 비교하였다. van Laar을 적용하기 위해서는 기액평형자료가 반드시 있어야 한다.

Table 1에서는 실험값과, 이론적인 Raoult식과 van Laar식에 의한 추산값을 비교하여 나타내었는데, 실험값과 추산값의 차이의 정도를 알기 위해 통계학에서 사용하는 A.A.D. (average absolute deviation)를 이용하였다[10].

$$A.A.D. = \sum \frac{|T_{est.} - T_{exp.}|}{N} \quad (15)$$

여기서 $T_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 인화점이고, $T_{exp.}$ 는 문헌에 의한 인화점이며, 그리고

N은 자료수이다.

Table 1. Comparison of experimental and calculated lower flash points by Raoult's law and van Laar equation for Water(X_1)-1-Propanol(X_2) system

Mole fraction		Flash point (°C)		
X_1	X_2	Exp.	Raoult	van Laar
0.97	0.03	37	95	37.63
0.93	0.07	30	76.68	31.04
0.84	0.16	28	56.66	27.69
0.70	0.30	27	43.21	27.74
0.46	0.54	26	32.02	26.83
0.30	0.70	23	27.20	25.13
0.17	0.83	23	24.16	23.39
0.00	1	21	21	21
A.A.D		-	20.12	0.76

1-Propanol-Water계에서 하부인화점의 경우에는 Raoult의 법칙에 잘 따르고 있다. 한편 상부인화점에서는 실험값과 Raoult식에 의한 추산값의 평균온도 차이가 20.12°C이며, 비 이상용액의 이론을 적용한 van Laar식에 의한 결과는 0.76°C로써 문헌값과 거의 일치함을 보여주고 있다. 또한 노말프로판올의 인화점이 21°C로 측정되었는데, 여러 문헌의 값과도 일치하였다. 인화점 예측에 도입한 이론에 의한 계산 결과는 증발엔탈피에 의존하므로 이 의존성이 계산 결과에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Lee, S.K. and Ha, D.M.: "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul(1997).
2. American Society for Testing Materials: Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01(1999).
3. American Society for Testing Materials: Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01(1999).
4. American Society for Testing Materials: Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01(1999).
5. American Society for Testing Materials: Annual Book of ASTM Standards, Vol. 06.01(1999).
6. American Society for Testing Materials: Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.02(1999).
7. 柳生昭三: 安全工學, 24(3), 152(1985).
8. Smith, J.M. and Van Ness, H.C.: "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill(1987).
9. Gmehling, J., Onken, U. and Alt, W.: "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 1~Part 7", DECHEMA(1980).
10. Ha, D.M. : J. of the Korean Institute for Industrial Safety, 16(4), 130(2001).