

A-13

Pensky-Martens 장치를 이용한 Water+n-Butanol계의 인화점 측정 및 예측 방법

최용찬, 한종근, 김한돌, 신용범, 정세훈, 이문선, 윤준혁, 류정열,
김지용, 이성진*, 하동명
세명대학교 안전공학과, 세명대학교 교양학부*

Prediction Method and Measurement of Flash points for
Water+n-Butanol System by Using Pensky-Martens Apparatus

Y.C. Choi, J.C. Han, H.D. Kim, Y.B. Shin, S.H. Jeong, M.S. Lee,

J.H. Yoon, J.Y. Yoo, J.Y. Kim, S.J. Lee*, D.M. Ha

Dept. of Safety Engineering, Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea

*Dept. of Liberal Arts and Science, Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea

1. 서론

가연성액체의 위험지수는 인화점에 따라 구분된다. 인화점의 구분은 혼합용제와 같은 가연성액체를 안전하게 취급하기 위해서 매우 중요하다. 모든 인화점 거동의 기초는 증기압과 폭발한계이다. 또한, 인화점은 가연성 액체의 구분에 이용된다. 물질들의 안전한 조작, 수송과 저장에 대한 규제는 이 구분에 의존한다. 따라서, 화학산업에서 인화점은 가장 중요하다고 할 수 있다. 인화점의 정확한 지식은 산업 화재의 위험성 평가 및 적절한 예방에 중요하다.¹⁾

최근에 Ha 등²⁾은 RSM(response surface methodology)을 이용하여 가연성 3성분계에 대한 인화점 추산 모델을 전개하였으며, Hanley³⁾는 다성분계 밀폐계 인화점 계산에 대한 모델을 제시하였다. Ha 등⁸⁾은 2성분계 가연성 액체 혼합물의 하부 및 상부 인화점을 측정 및 추산하였으며, Mitchell 등⁵⁾은 산업현장에서 많이 사용하는 아민계의 인화점을 측정하였고, Jones 등⁶⁾과 Godefroy 등⁷⁾은 Formic Acid에 대해 기존 인화점 측정치의 신뢰도를 평가와 순수물질의 인화점 예측 방법을 연구하였다.

본 연구에서는 가연성에 난연성을 첨부한 Water+n-Butanol의 혼합용제에 대해 Pensky-Martens 밀폐식 인화점 측정 장치를 이용하여 하부인화점을 측정하였고, 측정값을 혼합액체열역학이론을 이용한 이론값과 비교 검토하였다. 여기서, 얻은 자료를 고정 상에서 화재 및 폭발을 방지할 수 있는 기초 자료로 제공하고자 하며, 앞으로 가연성 혼합물의 인화점을 예측하는 방법으로 활용하고, 실험에서 얻고자 하는 자료에 도움을 주고자 한다.

2. 가연성과 난연성 혼합용제의 인화점 예측

가연성혼합물을 이상용액(ideal solution)으로 적용한 경우 Raoult의 법칙을 이용하여 인화점을 예측할 수 있으나, 비이상성용액(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.⁸⁾

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

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

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.

$$\ln p_i = \ln(p_{i0}^0 a_i) + \left[\frac{\Delta H_i}{R} \right] \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right] \quad (6)$$

여기서 p_{i0}^0 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.

$$p_i = p_{i0}^0 \quad (7)$$

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.

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

여기서, α_i 는 γx_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

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

증발엔탈피가 온도의 함수이므로 온도변화에 따른 증발엔탈피 계산은 Watson 식을 이용한다.⁹⁾

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

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

비이상성용액으로 간주할 경우 활동도계수(activity coefficient)를 추산하는 식으로는 van Laar식, Wilson식, UNIFAC법 등이 있다.⁸⁾

이와 같이 Modified Raoult의 법칙, Dalton의 법칙, Le Chatelier의 법칙 그리고 활동도계수 추산식 등을 사용하여 가연성물질의 인화점들을 예측할 수 있다.

3. 실험

3.1 실험장치 및 재료

본 실험에 사용된 실험장치는 Pensky-Martens Closed Cup(ASTM-D93)장치를 사용하였다. 본 장치는 몸체부, Test Cup 장치부, 교반부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다.

몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기, 투구판 등으로 구성되어 있으며, Test Cup 장치부의 Test Cup은 용량이 100ml 정도이며, 재질은 열전도도가 높은 구리로 되어

있고, Test Cup Handle, 온도계 삽입구, Test Cup 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 교반부는 교반기, 굴곡축, 140~150회/min을 교반하는 전동기로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염접근장치(Flame Exposure Device), 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전 밸브 등으로 구성 되어 있다. 본 실험에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 노말프로판올과 프로피오닉에시드를 대상으로 하였다. 노말프로판올과 프로피오닉에시드는 순정화학(純正化學)주식회사(99%)의 시약을 사용하였다. 이들 시약을 각각 다른 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였다.

3.2 실험방법

본 연구에서의 실험 방법은 ASTM-D93(Pensky-Martens Closed Cup) 규정에 맞추어 실험하였다.

- 1) 시약을 각각 실험하고자 하는 몰비(mole fraction)로 혼합하였다.
- 2) Test Cup에 시료(혼합용제)를 65ml넣고, Test Cup 상부를 닫은 후 온도계와 교반기를 삽입한 후 냉매를 이용하여 시료의 온도를 내렸다.
- 3) Test Cup을 가열공조기 안에 넣고 고정 시킨 후 교반기를 굴곡축과 연결하였다.
- 4) 시료를 140~150회/min로 교반하였고, 5~6°C/min로 가열하였다.
- 5) 시료의 온도가 1°C상승할 때마다 개폐기 손잡이를 이용하여 Test Cup안에 발화원을 접근 시켰다. 불꽃이 발생하는 온도를 인화점으로 하였으며, 동일한 실험을 반복하였을 때 인화점 판정에 있어서의 재현성은 좋은 결과를 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Water+n-Butanol계의 인화점 실험자료가 이상용액과 비이상용액의 성질 가운데 어느 용액의 성질을 지니고 있는지 살펴보기 위해서 이상용액으로 가정한 경우 Raoult의 법칙을 적용하였고, 비이상용액인 경우에는 활동도계수를 이용한 예측식을 사용하였다. 실험자료의 신뢰성 고찰을 위해 비이상용액인 경우 활동도계수의 계산이 필요하며, 이 계산을 위해 기액평형자료가 있어야 한다. Water+n-Butanol계의 기액평형자료는 DECHEMA 문헌¹⁰⁾에서 얻었으며, Van Laar식과 Wilson 식을 이용하여 활동도계수를 계산한 후 인화점을 예측하였다.

Table 1에 인화점 계산에 필요한 각 순수물질의 Antoine 상수, 폭발한계를 나타내었다.

Table 1. Antoine constants of water and n-butanol

Components \ Properties	A	B	C
Water	8.07131	1730.63	233.426
n-Butanol	7.838	1558.19	196.881

Table 2에서는 실험값과 이론식(Raoult식 및 van Laar식)에 의한 예측값을 비교하여 나타내었고, 실험값과 예측값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.D.(average absolute deviation)와 A.A.P.E.(average absolute percent error), 표준편차, 결정계수(r^2)를 사용하였다.

Table 2. Comparison of experimental and calculated lower flash points by Raoult,s law, van Laar and Wilson equations for water(X_1)+n-butanol(X_2) system

Mole fraction		Flash point (°C)			
X_1	X_2	Exp.	Raoult	van Laar	Wilson
0.974	0.026	31	113.41	32.29	38.87
0.944	0.056	38	92.58	28.79	37.71
0.911	0.089	32	81.05	29.18	37.38
0.867	0.133	33	71.63	31.01	37.14
0.805	0.195	26	63.11	33.63	36.88
0.736	0.264	32	56.66	35.73	36.59
0.648	0.352	38	50.76	37.15	36.21
0.515	0.485	36	44.42	37.39	35.54
0.312	0.688	31	37.79	35.48	34.23
0.000	1.000	31	31	31	31
A.A.P.E.		-	97.85	10.49	12.81
A.A.D.		-	31.44	3.34	3.86

Table 2에서 살펴본 것과 같이 water+n-butanol계에서 하부인화점의 경우에는 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 A.A.P.E.는 97.85%이고, 평균온도 차이는 31.44°C(A.A.D.)로써 실험값과 계산값이 큰 차이를 보이는 반면 비이상성용액의 이론을 적용한 van Laar 식에 의한 실험값과 계산값의 A.A.P.E.는 10.49%이고, 평균온도 차이는 3.34°C(A.A.D.)로써 나타났고, Wilson 식에 의한 실험값과 계산값의 A.A.P.E.는 12.81%이고, 평균온도 차이는 3.86°C로써 실험값과 일치하고 있다.

이 계 또한 이상성용액에 적용한 계산값과 비이상성용액에 적용한 계산값은 이상성용액에 적용한 계산값이 더 일치 하였고, 비이상성용액에 적용한 식 중에서는 Wilson식보다 van Laar에 의해 계산된 예측값이 실험값에 더 일치하는 것으로 나타났다. Water+n-butanol 계에서 하부인화점의 경우에는 물의 몰조성 0.6까지는 혼합용액상태이며 0.6이상에서는 혼합되지 않은 상태로 존재하여 인화점이 떨어지는 것을 알 수 있다. 이는 물보다 밀도가 낮은 n-butanol이 water위에 존재하므로 일어나는 현상이다. 이와 같이 현상은 water+n-butanol계를 취급하는 공정에서 화재 및 폭발을 방지하는 중요한 자료로 이용될 것이라 사료된다.

앞으로 본 연구에서 제시한 방법론이 산업현장에서 다양하게 사용되고 있는 여러 혼합 용제의 인화점 예측이 가능하여 졌으므로 공정의 안전 확보에 이용되기를 기대한다.

5. 결론

가연성과 난연성 혼합용액인 water+n-butanol계에 대해 Pensky-Martens Closed Cup (ASTM-D93)를 이용한 인화점 측정값과 액체 혼합열역학 개념(용액론)에 의한 계산값을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Water+n-butanol계에서 하부인화점의 경우에는 Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험값의 평균온도 차이가 31.44°C이며, van Laar식에 의한 온도 차이는 3.34°C를 보였고, Wilson 식에 의한 온도차이는 3.86°C이었다.

(2) Water+n-butanol계에서 하부인화점의 경우에는 물의 몰조성 0.6까지는 혼합용액상태이며 0.6이상에서는 혼합되지 않은 상태로 존재하여 인화점이 떨어지는 것을 알 수 있다.

(3) 난연성과 가연성의 2성분계 혼합물에 대한 인화점 예측 모델을 전개하였다.

참고문헌

1. E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall(1990).
2. D.M. Ha and M.G. Kim : "Prediction of Flash Point for the Flammable Ternary System", J. of the Korean Institute of Chemical Engineering, Vol. 12, No. 3, pp. 76-82 (1997).
3. B.F. Hanley, "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Flash Points Multicomponent Mixtures", Process Safety Progress, Vol. 17, No. 2, pp. 86-97(1998).
4. D.M. Ha, Y.S. Mok, and J.W. Choi, "Flash Points of a Flammable Liquid Mixture of Binary System", HWAHAK KONGHAK, Vol. 37, No. 2, pp. 146-150(1999).
5. J.W. Mitchell, M.S. Vratsanos, B.F. Hanley, and V.S. Parekh, "Experimental Flash Points of Industrial Amines", J. Chem. and Eng. Data, Vol.44, pp. 209-211(1999).
6. J.C. Jones and J. Godefroy, "A Reappraisal of the Flash Point of Formic Acid", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 15, pp. 245-247(2002).
7. J. Godefroy and J.C. Jones, "A Reappraisal of the Flash Point of Formic Acid", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 15, pp. 241-243(2002).
8. J.M. Smith and H.C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill(1987).
9. R.C. Reid, J.M. Prausnitz and B.E. Poling : "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill(1988).
10. J. Gmehling, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 1~Part 7", Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen(DECHEMA) (1980).