

이성분계 수용성 액체의 인화점

송영호, 하동명*, 정국삼

충북대학교 안전공학과, *세명대학교 보건안전공학과

Measurement and Prediction of The Flash Point for Binary Aqueous - Organic Solutions

Young-Ho Song, Dong-Myeong Ha*, Kook-Sam Chung

Department of Safety Eng., Chungbuk National University

*Department of Occupational Health and Safety Eng., Semyung University

1. 서론

가연성 액체의 인화점(flash point)은 시험염(pilot flame)이 액체 표면에 접촉하였을 때 화염이 발생하는 액체의 최저온도를 말한다.^{1,2)} 인화점은 여러 산업 현장에서 사용되고 있는 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로서 많이 사용되고 있고, 가연성 액체의 화재 위험성의 등급을 나누는데 중요한 지표이다. 인화점은 크게 하부인화점과 상부인화점으로 구분하고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라고 한다.^{3,4)}

1976년 ASTM(American Society for Testing Materials)에 의해 정의된 인화점은 “실험의 분명한 조건하에 101.3[kPa](1013 [mbar])의 압력에서 보정된 샘플의 증기 상부가 발화원을 통하여 발화되는 가장 낮은 온도”라고 정의하였다.⁵⁾

이 인화점의 측정은 밀폐식 인화점 시험기(closed-cup flash point tester)과 개방식 인화점 시험기(open-cup flash point tester)로 측정하여 결정하며, TAG, Pensky-Martens, Setaflash 등 여러 인화점 시험기에 대한 관련 규격을 ASTM에서는 지정하고 있다.^{6,7)}

최근 국내외의 화학적 폐기물 처리업체에서 누출로 인한 화재 및 환경오염사고가 보고되고 있다. 이는 화학적 폐기물의 고유한 위험성을 숙지하지 않아서 발생되고 있다. 따라서 이러한 화학적 폐기물의 저장 및 취급상의 안전을 확보하기 위해서는 그 물질의 정확한 인화점을 파악하는 것이 중요하다. 또한 잠재적인 화재 위험성을 감소시키기 위한 하나의 대책으로서 수용성 액체의 경우 물을 첨가, 희석하여 인화점을 증가시키는 방법이 효과적인 대책으로서 대두되고 있다.⁸⁾

따라서 본 연구에서는 화학적 폐기물의 저장 및 취급상의 안전성을 확보하기 위한 기초자료로서 제시하고자 대표적인 수용성 액체인 물 - 알코올의 이성분계 수용성 액체를 대상으로 하여 인화점을 측정하였다.

2. 인화점 예측방법

2.1 이상용액

Johnston⁹⁾은 이상용액(ideal solution)의 개념인 Raoult의 법칙을 이용하여 유기 수용

액, 즉 물과 수용성 액체에 대한 인화점을 추산하는 식을 제시하였다. 인화점을 추산하기 위해서는 폭발하한계(lower explosive limit, LEL)와 부분압(partial pressure)의 관계를 이용하였으며 그 식은 다음과 같다.

$$\frac{P_i}{L_i} = 1 \quad (1)$$

$$P_i = x_i P_i^s \quad (2)$$

여기서, P_i 는 평형상태의 증기와 공기혼합물에서 i 성분의 부분압, L_i 는 LEL이고, P_i^s 는 i 성분의 포화증기압이다.

또한 인화점 추산에 필요한 증기압은 Antoine equation을 이용하는데 그 식은 다음과 같다.

$$\log P_i^s = A - \frac{B}{T+C} \quad (3)$$

여기서, P_i^s 는 i 성분의 포화증기압이고 A, B 및 C는 상수이다.

2.2 비이상용액

비이상용액(non-ideal solution)의 경우 좀 더 정확한 인화점을 추산하기 위해서 활동도계수(activity coefficient)가 필요하다. 활동도계수를 추산하는 식은 van Laar식, Wilson식, NRTL식, UNIFAC, UNIQUAC 등이 있다.

따라서 활동도계수를 추산하여 식 (2)에 보정계수의 개념으로 활동도계수(γ_i)를 이용하면 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^s \quad (4)$$

본 연구에서는 물 - 알콜 이성분계 수용성 액체를 이상용액으로 간주하여 인화점을 예측하였다.

3. 실험

3.1 실험재료

본 연구에서 사용한 시료의 종류 및 제조사, 순도 등을 Table 1에 나타내었고, 시료는 모두 별도의 정련과정 및 농도 변화 없이 그대로 사용하였다.

Table 1. Chemicals

Reagents		Maker	Assay[%]
alcohols	methanol	Junsei	99.8
	ethanol	J.T. Baker	99.8

3.2 실험장치

이성분계 수용성 액체의 인화점 측정을 위하여 본 연구에서 이용한 인화점 시험기는 TAG 밀폐식 인화점 시험기(maker : Koehler Instrument Co., USA)를 이용하였고 그 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 이 인화점 시험기는 가연성 액체의 인화점 측정에 가장 많이 사용되는 장치로서, 그 절차도 ASTM D56-05 (Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester)에 규정되어 있다⁶⁾.

장치는 크게 시료컵, 승온 다이얼, 수조, 시험염을 가연성 액체 표면에 가하기 위한 장치 등으로 구성되어 있으며, 부가 장치로서는 시료컵에 시료를 첨가할 때 유량을 조절하도록 하는 유량 게이지(level gauge)가 있다. 또, 수조 상부에는 시험염의 크기를 조정하도록 구 형태의 구조물이 수조에 접합되어 있다.

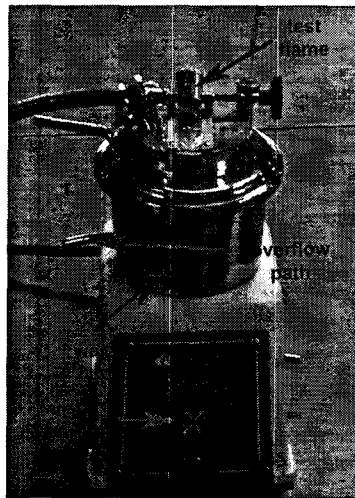


Fig. 1. Photograph of TAG closed cup flash point tester.

3.3 실험방법

실험방법은 ASTM D56-05의 규격에 따라 실험하였으며, 그 절차는 다음과 같다⁶⁾.

- 1) 실내 온도, 기압, 시간, 습도를 기록한다.
- 2) 시료 50[ml]를 유량 게이지를 이용하여 시료컵에 넣고, 수조의 온도와 동일한 온도가 될 때까지 대기한 후 기준 온도(예상 인화점보다 5°C 낮은 온도)를 설정한 다음 실험장치를 가열한다. 인화점이 상온보다 낮은 시료의 경우, 시료와 수조를 냉각시켜 측정하였다.
- 3) 시간 계시기를 이용하여 승온속도를 1[°C/min±6s]가 되도록 승온 다이얼을 이용하여 조절한다.
- 4) 온도 지시값이 기준 온도에 도달하게 되면 0.5[°C] 증가할 때마다 시험염을 가연성 액체 표면에 1초 동안 적용시켜 본다.
- 5) 발화가 일어났을 때의 온도를 기록한다. 모두 3회 측정하여 그 평균값을 결과로서 제시하였다.

4. 결과 및 고찰

알콜류 - 물 이성분계 액체의 인화점 측정 및 예측 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. 시료는 알콜류 중 상대적으로 낮은 인화점을 갖는 메탄올과 에탄올을 선정하였다. 결과를 살펴보면 물의 몰분율이 증가할수록 메탄올과 에탄올의 인화점은 현저히 증가하는 추세를 나타내어 순수한 펜탄올의 인화점과 비슷한 값을 나타내었다. 그러나 여전히 화재 위험성이 높은 상태로 존재하며 따라서 수용액을 만드는 것만으로는 화재 위험성을 대폭 감소시키기는 어려운 것으로 판명되어 발화원의 적절한 관리 등 또 다른 대책이 필요하다고 사료된다. 하지만 순수한 가연성 액체의 인화점이 상온(60℃) 이상인 액체의 경우에는 화재 위험성을 감소

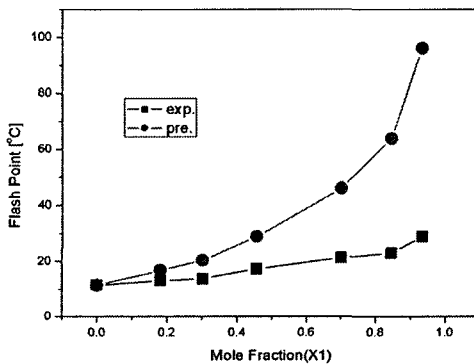


Fig. 2. The result of flash point for water - methanol system.

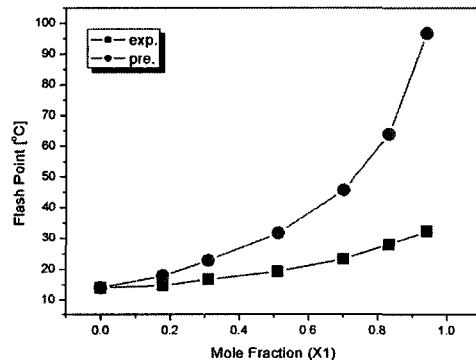


Fig. 3. The result of flash point for water - ethanol system.

시키는데 물을 첨가하는 방법은 효과적일 것으로 사료된다.

물 - 알콜 수용액을 이상용액으로 간주하여 인화점을 예측해 본 결과 물의 몰분율이 낮은 영역에서는 예측값이 비교적 실험값과 비슷한 결과를 나타내었지만 물의 몰분율이 증가할수록 예측값과 실험값의 편차는 점점 커졌다는 알 수 있었다. 이 결과로서 물 - 알콜의 수용성 액체를 이상용액으로 간주할 것이 아니라 비이상용액, 즉 활동도계수를 도입하여 좀 더 정확한 추산을 해야할 것으로 사료된다.

또한 순수한 메탄올 및 에탄올의 인화점의 경우 문헌에서는 각각 11℃ 또는 12℃와 13℃로 제시하고 있었다¹⁰⁾. 본 연구에서는 각각 11.5℃와 14℃로 측정되었는데 비교적 오차가 적은 결과를 나타내었다.

5. 결론

본 연구에서는 화학적 폐기물의 저장 및 취급상의 안전성을 확보하기 위한 기초자료로서 제시하고자 대표적인 수용성 액체인 알콜류 - 물의 이성분계 수용성 액체를 대상으로 하여 인화점을 측정하여 결과로서 제시하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 물의 몰분율이 증가할수록 인화점이 현저히 증가하는 추세를 나타내었다.
2. 그러나 상온의 인화점을 나타내어 여전히 잠재적인 화재 위험성은 상존하였다.

3. 인화점이 상대적으로 높은 수용성의 가연성 액체의 경우 물을 첨가, 희석하게 되면 화재 위험성을 감소시키는데 효과적이다.

6. 참고문헌

1. Y.H. Song, D.M. Ha and S.J. Lee, "Measurement of Fire Point and Flash Point for Alcohols Using Tag Open-Cup Apparatus", J. of The Korean Society of Safety, Vol. 19, No. 4, pp. 69-73(2004).
2. J.C. Jones, "A Means of Calculating the Fire Points of Organic Compounds", J. of Fire Sciences, Vol. 19, pp. 62-68(2003).
3. D.M. Ha, S.J. Lee, Y.C. Choi and H.J. Oh, "Measurement of Flash Points of Binary Systems by Using Closed Cup Tester", HWAHAK KONGHAK, Vol. 41, No. 2, pp. 186-191(2003).
4. R.C. Lance, A.J. Barnard and J.E. Hooymanm, "Measurement of Flash Points : Apparatus, Methodology, Applications", J. of Hazardous Materials, Vol. 3, pp. 107-119(1979).
5. D.H. Kong, D.J. am Ende, S.J. Brenek and N.P. Weston, "Determination of Flash Point in Air and Pure Oxygen Using an Equilibrium Closed Bomb Apparatus", J. of Hazardous Materials, Vol. 97, pp. 155-165(2003).
6. ASTM, "Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester: ASTM D56-05"(2005).
7. ASTM, "Standard Test Method for Flash Point and Fire Point of Liquids by Tag Open-Cup Apparatus: ASTM D1310-01"(2001).
8. H.J. Liaw, Y.Y. Chiu, "The Prediction of the Flash Point for Binary Aqueous-Organic Solutions", J. of Hazardous Materials, Vol. A101, pp. 83-106(2003).
9. J.C. Johnston, "Estimating Flash Point for Organic Aqueous Solution", Chem. Eng., Vol. 81, No. 25, 122(1974).
10. V. Babrauskas, Ignition Handbook, FSP & SFPE(2003).