論文 12-3-16

2-프로판올과 톨루엔 혼합물질의 인화점 측정에 관한 연구

Study on the Flash Point Determination of 2-Propanol-Toluene Mixtures

목연수*·최재욱*·김영일**·최일곤***·하동명****
Y. S. Mook · J. W. Choi · Y. I. Kim · I. G. Choi · D. M. Ha
(1997년 6월 23일 접수, 1997년 9월 5일 채택)

ABSTRACT

The lower flash points and upper flash points of 2-propanol and toluene mixtures were determined by air-blowing method instead of Tag-closed flash point tester.

The relations between the flash points and the composition of the mixtures are as follows;

$T_{F.L}=4.3182+6.0909X_1$

$T_{F.U}=39.3636-2.9091X_1$

As results, the experimental data and the estimated values from the relations are considerably agreed, and we could plotted the relative diagram between flash points and the explosive range.

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 유기용제를 사용하는 횟수가 증가하고, 유기용제의 종류도 다양화 됨과 동시에 혼합용제의 사용도 증가하고 있다. 이들 유기용제는 대부분 인화성 액체이므로 항상 화재·폭발 사고의 잠재 위험성을 내포하고 있으며, 실제로 페인트 제조, 접착제의 제조산업 및 이들 제품을 사용하는 산업현장에서 화재·폭발 사고는 빈번히 발생하고 있으므로, 사고예방을 위해서는 유기용제 증기에 대한 위험성의 파악이 대단히 중요하다.

화재 및 폭발 위험성을 나타내는 지표로서 인화점이 사용되고 있으며, 인화점은 가연성 액체의 액면 가까이에서 인화하는데 필요한 농도의 증기를 발산하는 최저온도로서 정의한다. 인화점에는

* 부경대학교 안전공학과
** 쌍용정유(주) 울산공장
*** 동광화학(주)
**** 세명대학교 산업안전공학과

하부인화점과 상부인화점이 존재하며 일반적으로 인화점이라고 부르는 것은 하부인화점에 해당하고, 상부인화점은 증기의 포화농도가 폭발상한계에 상당하는 액체의 온도로서 정의한다[1].

인화점을 측정하는 방법으로는 KSM2010에 규정되어 있으며[2], 인화점이 95℃이하인 경우는 주로 Tag밀폐식이 사용되고 있다. 그러나 이들 시험법으로는 상부인화점을 측정할 수가 없다. K. Hasegawa와 M. Hirata[3]는 점성액체의 인화점 측정에 관한 연구에서 Tag밀폐식 시험장치의 측정오차에 대한 문제점을 지적하고 있다. 上原陽一[4]은 가연성 액체 인화온도의 측정기에 따른 비교연구를 하여 시험기에 따라서 다소 다른 값을 나타낸다고 보고 하였다.

柳生昭三[5]은 Tag밀폐식 인화점 측정에서는 인화점 시험기의 증기농도가 지시온도에 있어서의 포화농도에 도달하지 않는다는 것, 용기 중에 균일농도가 되지 않는 다는 것, 시험불꽃의 위치가 용기의 상부에 있으므로 화염이 하방전파로 된다는 등의 원인으로 실제의 하부인화점과의 사이에 오차가 발생한다고 지적하였다. 이 때문에 유통법의 인화점 측정장치를 사용하는 것이 가연성 액체의 기액(氣液)평형상태를 만족시키는 하부인화점과 상부인화점을 얻을 수 있다고 보고하고 있으며, 이 방법은 증발관에 건조공기를 유통시키기 때문에 유통법이라고 부른다. 유통법에 의한 단일성분의 인화점 측정 자료는 많으나, 혼합물에 대한 측정자료는 거의 없는 실정이다[6].

따라서 본 연구에서는 석유화학공업분야에서 용제로써 많이 사용되는 2-프로판올과 톨루엔의 혼합물에대한 인화점을 유통법에 의하여 혼합조성에 따른 하부인화점과 상부인화점을 구하여, 실험값을 이용한 그 추산식을 구하고 이들 값과 실험값을 통계학에서 이용하는 A.A.D 방법으로 비교하였다[7]. 또한 조성변화에 따른 인화점의 관계성을 밝히고 인화점으로 부터 폭발한계를 구하는 관계선도를 제시하여 혼합유기용제의 화재·폭발 방지를 위한 예방대책을 수립하는데 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 단일 성분의 인화점과 폭발한계

일반적으로 인화성액체는 그 온도에 상당하는 일정한 증기압을 가지고 있으므로 액면 부근에서는 증기압에 상당하는 증기농도가 존재한다. 액체를 가열할 때에 액면부근의 증기농도가 바로 그 증기의 폭발하한에 도달 하였을 때의 온도가 인화점(하부인화점)이다.

그러므로 인화성 액체의 증기압 곡선과 폭발하한 및 폭발상한이 주어져 있으면 하부인화점과 상부인화점은 이들의 값으로 부터 구할 수 있으며, 하부인화점과 상부인화점을 측정하여 구하여지면 역으로 인화성액체의 폭발하한과 폭발상한을 구할 수 있다.

기액(氣液)평형상태의 단일성분계에 있어서 Clausius-Clapeyron식은 다음과 같이 성립된다.

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\lambda_T}{RT^2} \quad \cdots\cdots (1)$$

식(1)을 적분하면 식(2) 또는 식(3)이 얻어진다.

$$\ln P = A - \frac{\lambda_T}{RT} \quad \cdots\cdots (2)$$

$$\log P = a - \frac{b}{T} \quad \cdots\cdots (3)$$

따라서 증기압 P의 대수와 절대온도 T의 역수와는 서로 직선의 관계가 성립한다.

인화성 액체의 폭발하한을 L_1(%), 상한을 L_2(%)라 하고 이에 상당하는 증기의 분압을 각각 P_1(mmHg), P_2(mmHg)라 하면 다음의 관계식이 성립한다.

$$P_1 = 7.6L_1,\ P_2 = 7.6L_2 \quad \cdots\cdots (4)$$

P_1의 증기압에 해당하는 온도 t_1(℃)을 하부인화점, P_2의 증기압에 해당하는 t_2(℃)를 상부인화점이라고 한다.

이상의 관계로부터 먼저 유통법에 의해 하부인화점과 상부인화점을 측정하고, 이미 알고 있는 증기압-온도의 자료들로 부터 증기압-온도선도를 그려서 인화점에 해당하는 증기압을 구하여 식(4)로 부터 폭발하한과 폭발상한을 구할 수 있다.

2.2 혼합용액의 인화점과 폭발한계

2성분계 혼합용액에 있어서도 용액과 증기상이 평형에 있을 때는 단일성분계의 Clausius-Clapeyron식이 정압 및 정조성 하에서 성립한다.

2성분계 혼합용액이 이상용액(ideal solution)이면 Raoult의 법칙이 성립하므로 전압(全壓)은 식

(5), (6)으로 부터 구할 수 있다.

$P_A = X_A P°_A$, $P_B = X_B P°_B$ ····· (5)

$P_t = P_A + P_B = X_A P°_A + X_B P°_B$ ····· (6)

식(6)에서 구한 전압 P_t를 식(3)에 대입하면 2성분계 혼합용액의 전압 P의 대수와 절대온도 T의 역수와는 직선의 관계가 성립한다.

이상의 이론을 바탕으로 혼합용액의 증기압-온도자료로 부터 식(6)에 따라 각 조성에 대한 증기압-온도선도를 작도하고 이상용액인 혼합용액에 대하여 유통법에 의해 하부인화점과 상부인화점을 측정한다.

하부인화점 및 상부인화점에 해당하는 증기압을 찾아서 식(4)에 의해 하부인화점과 상부인화점에 해당하는 폭발하한과 폭발상한을 구한다.

3. 실 험

3.1 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 냉동장치, 항온조, 폭발통(연소통) 등으로 구성되어 있다.

냉동장치는 항온조내의 온도를 −35℃까지 냉각시킬 수 있는 냉동기로서 냉매는 R-502를 사용하였고, 압축냉각된 R-502의 냉매의 유량을 조절하여 냉각관내의 압력을 조절함으로써 임의의 저온을 유지할 수 있도록 하였다.

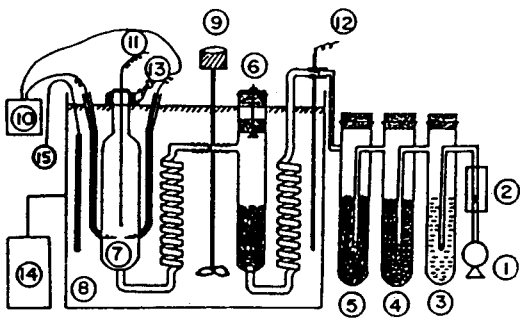

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

항온조는 35cm×25cm×35cm의 크기로서 내부에 냉각용 코일과 전열기를 설치하고, 완전한 단열이 되도록 제작하였으며, 액매(液媒)로는 50%의 에틸렌글리콜 수용액을 사용하였다. 항온조 내의 가열은 2kw의 밀폐형 전열기를 사용하였고, 온도의 조절은 비례전류제어방식으로 하였다.

폭발통은 혼합용제와의 접촉면적을 최대로 하기 위해 스테인레스 거즈로 충전된 포화기를 통과한 포화증기를 항온조에서 등온시키고, 99.999%-Pt 전극간에 아크방전을 일으켜 폭발이 일어나도록 하였다. 특히 고온하에서는 폭발통의 끝부분이 가열액매(加熱液媒)로 부터 대기중에 노출하고 있기 때문에, 관내의 냉각을 방지할 필요가 있다. 이를 위해 내경 5.0cm인 폭발통의 상부 약 1/4을 2.6cm로 좁히고, 액매(液媒)에서의 노출된 높이를 2.0cm이하로 제한하였으며, 이 부분을 피복된 전열선으로 항온조와 동일한 온도로 조정하여 주어진 온도에서 포화온도를 나타내는 혼합가스를 얻을 수 있도록 하였다.

3.2 실험재료 및 실험방법

본 실험에서는 석유화학공업에서 널리 사용되고 있는 2-프로판올과 톨루엔을 대상으로 하였으며, 각 시료는 純正化學(株)의 시약 1급을 사용하였다. 이들 시약을 각각의 몰(mole)비로 혼합용제를 제조하여 실험에 사용하였다.

실험은 항온조를 설정한 온도에 이르게 한 후 장치를 항온조의 액매중에 설치하고, 송풍기로 부터 나온 공기를 건조기를 통과시켜 건조공기로 한 후 외부에 있는 증발관의 시료 액체중에 250~300ml/min의 량으로 blowing시켜 건조공기중에 증기를 예비포화시킨다. 이 증기를 더욱 정확히 포화시키기 위해 항온조내의 포화기를 통과시킨다.

이 조작을 15~20분 계속하면 연소관내에는 항온조의 설정온도에 해당하는 포화증기농도의 혼합가스로 채워진다. 여기서 공기의 blowing을 중지하고 고압변압기로 부터 Pt전극간에 아크방전을 시킨다. 이 때 혼합가스가 폭발범위(연소범위)내에 있으면 화염이 폭발통내로 상승하고, 폭발이 격렬한 경우에는 폭음과 함께 폭발통의 실리콘 마개가 튀어 오르게 된다. 폭발한계 부근에 있어서의 화염전파의 판별은 화염이 최소로 되기 때문에

육안관찰과 폭발통 내에 삽입한 열전대에 의한 온도변화에 의해 행하였다.

폭발한계 부근에서 항온조의 온도를 1℃폭으로 변화시켜, 동일한 방법으로 실험조작을 반복하여 행한다. 이렇게하여 얻어진 화염전파 유무의 한계에 해당하는 항온조의 온도를 시료의 인화점으로 하였으며, 동일한 실험을 반복하였을 때, 인화점 판정에 있어서의 재현성은 좋은 결과를 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

4.1 혼합용제의 인화점

2-프로판올과 톨루엔의 혼합용제는 석유화학공업분야에서 용제로 사용되고 있으며, 사용 용도에 따라 혼합비도 다르므로 본 연구에서도 몰비의 변화에 따른 인화점을 각각 측정하였다.

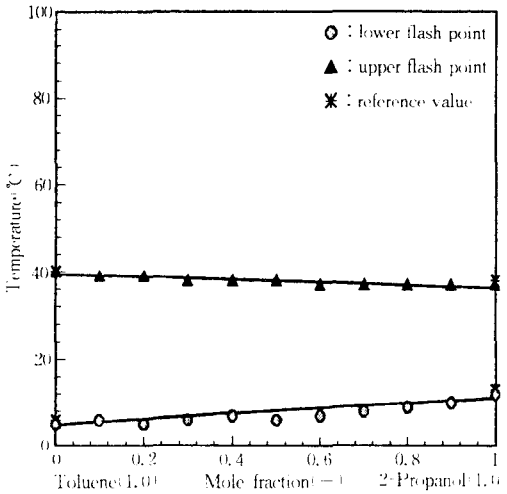

Fig. 2 Lower flash points and upper flash points of 2-propanol and toluene mixture

Fig. 2는 혼합용제의 조성에 따른 하부인화점과 상부인화점의 측정결과를 나타내었으며 순수물질에 대한 sigma safety data에 수록된 하부인화점[8]과 柳生昭三이 측정한 상부인화점[10]도 동시에 나타내었다. 조성에 따른 하부인화점은 2-프로판올의 량이 증가할수록 선형적으로 상승하는 관계를 알 수 있으며, 상부인화점은 두물질의 상부인화점의 차이가 크지 않지만 톨루엔이 증가할수록 약간 상승하는 경향을 나타내고 있다. 이들 결과로 부터 최소자승법(least square method)으로 구한 혼합물의 조성과 하부인화점의 관계식은 식(7)과 같고, 상부인화점과 조성의 관계식은 식(8)과 같다.

$$T_{F.P}=4.3182+6.0909X_1 \quad \cdots\cdots (7)$$

$$T_{F.P}=39.3636-2.9091X_1 \quad \cdots\cdots (8)$$

실험값과 실험값을 이용한 추산식에 의한 추산값을 비교하기 위해서 통계학에서 많이 이용하는 A. A. D(average absolute deviation)을 사용하였으며 이를 구하는 식은 다음과 같다.

$$A.A.D=\Sigma \mid Test.-Texp. \mid / N \quad \cdots\cdots (9)$$

여기서 Test.는 추산된 인화점과 Texp.는 실험값이고, N는 자료(data) 수이다.

Table 1 Comparison between experimental and estimated values of the lower flash point in 2-Propanol(X_1)-Toluene(X_2) system

No	X_1	X_2	$T_{exp.}$	$T_{est.}$
1	0.00	1.00	5.00	4.32
2	0.10	0.90	6.00	4.93
3	0.20	0.80	5.00	5.54
4	0.30	0.70	6.00	6.15
5	0.40	0.60	7.00	6.75
6	0.50	0.50	6.00	7.36
7	0.60	0.40	7.00	7.97
8	0.70	0.30	8.00	8.58
9	0.80	0.20	9.00	9.19
10	0.90	0.10	10.00	9.80
11	1.00	0.00	12.00	10.41
Average absolute deviation : 0.69				

Table 2 Comparison between experimental and estimated values of the upper flash point in 2-Propanol(X_1)-Toluene(X_2) system

No	X_1	X_2	$T_{exp.}$	$T_{est.}$
1	0.00	1.00	40.00	39.36
2	0.10	0.90	39.00	39.07
3	0.20	0.80	39.00	38.78
4	0.30	0.70	38.00	38.49
5	0.40	0.60	38.00	38.20
6	0.50	0.50	38.00	37.91
7	0.60	0.40	37.00	37.62
8	0.70	0.30	37.00	37.33
9	0.80	0.20	37.00	37.04
10	0.90	0.10	37.00	36.75
11	1.00	0.00	37.00	36.45
Average absolute deviation : 0.32				

유통법에 의한 하부인화점과 상부인화점의 실험값과 추산식에 의한 추산값을 비교하여 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

Table 1과 2에서 실험값과 추산식에 의한 추산값이 하부인화점에서는 평균 0.69℃이고, 상부인화점에서는 0.32℃의 차이로서 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

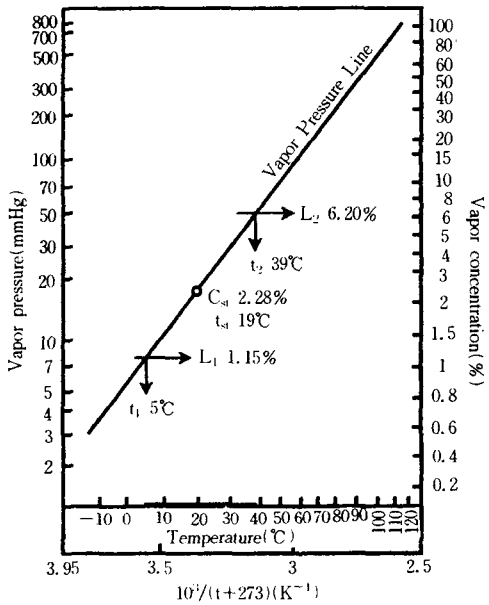

Fig. 3 Relative diagram between flash point and explosive limit for toluene

5. 결 론

석유화학공업분야에서 유기용제로 많이 사용되고 있는 2-프로판올과 톨루엔 혼합물의 조성에 따른 하부인화점과 상부인화점을 유통법으로 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

4.2 인화점과 폭발한계 관계선도

각 조성의 하부인화점과 상부인화점으로 부터 구한 각각의 폭발하한, 폭발상한, 폭발온도 범위, 폭발조성 영역 및 화학양론조성에 대응하는 온도 등을 표시한 인화점-폭발한계 관계선도를 그릴 수 있었으며, 이 선도는 증기압선이 직선으로 표시되는 선도를 사용하여 종축에 증기압을 대수 눈금으로 취하고 횡축에 온도 눈금을 취한 선도이다. 본 연구에서는 대표적 물질인 순수 톨루엔에 대한 인화점과 폭발한계 관계선도를 Fig. 3에 나타내었다.

증기농도의 눈금은 대기압을 760mmHg로 하고, 용제의 증기압과의 비로서 구하였다.

하부인화점 t_1과 상부인화점 t_2 사이에 있는 온도영역을 폭발온도범위(explosive temperature range)라 하고 온도 눈금상에 굵은 선으로 나타낸다. 또한 각 인화점으로 부터 구한 폭발하한 L_1과 폭발상한 L_2 사이의 조성영역을 폭발조성영역(explosive concentration range)이라고 하며 증기 농도 눈금상에 굵은선으로 나타낸다. 더욱이 증기압 선상에도 이들의 수치를 기입하여 인화점과 폭발한계의 관계가 상호간에 직접 대비 또는 변환될 수 있도록 되어 있다.

1) 2-프로판올과 톨루엔 혼합용제의 각 조성에 따른 하부인화점과 상부 인화점의 상관관계식을 다음과 같이 구하였다.

$T_{F.L}=4.3182+6.0909X_1$

$T_{F.U}=39.3636-2.9091X_1$

2) 각 혼합용제에 대하여 측정하여 얻은 하부인화점과 상부인화점의 A.A.D는 각각 0.69℃, 0.32℃로서 실험값과 추산값이 거의 일치하였다.

3) 각 혼합용제에 대해 측정하여 얻은 하부인화점과 상부인화점을 사용하여, 그 혼합용제의 증기압선으로부터 인화점과 폭발한계의 관계선도를 작성할 수 있었다.

기 호 설 명

A, a, b : constant [−]

L_1 : lower explosion limit [vol %]

L_2 : upper explosion limit [vol %]

P : saturated vapor pressure of flammable liquid partial

P_1 : vapor pressure equivalent to lower explosion limit

P_2 : partial vapor pressure equivalent to upper explosion limit

P_A : partial vapor pressure of A component in equilibrium with mixture solution

P_B : partial vapor pressure of B component in

equilibrium with mixture solution

P°_A : vapor pressure of the pure solvent A [mmHg]

P°_B : vapor pressure of the pure solvent B [mmHg]

R : gas constant [cal/mole. K]

T : absolute temperature [K]

$T_{F.L}$: Lower flash point temperature [℃]

$T_{F.U}$: Upper flash point temperature [℃]

t_1 : lower flash point [℃]

t_2 : upper flash point [℃]

x_1 : mole fraction of 2-propanol solution [−]

x_B : mole fraction of toluene solution [−]

x_A : mole fraction of A component in mixture solution [−]

x_B : mole fraction of B component in mixture solution [−]

λ_T : heat of vaporization [cal/mol]

참 고 문 헌

1) 金 鴻, 睦演洙, 李謹悟, 鄭國三, 防火工學, 東和技術, pp. 58～60, 1993.

2) Korean standard, "Testing Methods for Flash Point of Crude Oil and Petroleum Products", KSM 2010.

3) K. Hasegawa and M. Hirata, "The Study of Flash point Measurements of Viscous Flammable Liguids", JSSE, Vol. 26, No. 3, pp. 139～147, 1987.

4) 上原陽 一, "可燃性液體の引火点の推算方法", 安全工學, Vol. 11, No. 1, pp. 33～35, 1972.

5) 柳生昭三, "引火温度-爆發限界關係線圖", 安全工學, Vol. 24, No. 3, pp. 152～158, 1985.

6) 柳生昭三, "引火温度-爆發限界關係線圖 (2)～(12)", 安全工學, Vol. 24, No. 5, pp. 210～215, 1985～Vol. 26, No. 5, pp. 299～305, 1987.

7) 하동명, 한국산업안전학회지, Vol. 8, No. 3, pp. 50～55, 1993.

8) R. E. Lenga, The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety data, Sigma Chemical Co., and Aldrich Chemical Co., pp. 1129～1130, 1993.