

## 가연성 2성분계 혼합물의 인화점

하동명, 목연수\*, 최재욱\*, 강호정\*\*

세명대학교 산업안전공학과, 부경대학교 안전공학과\*, 부산시 소방본부\*\*

### 1. 서론

공정상에서 가연성물질의 생산, 처리, 수송, 저장할 때 취급을 잘못함으로써 화재, 폭발 및 유해물질의 누출을 야기시킬 수 있다. 따라서 가연성물질의 안전한 취급을 위해서는 이들 물질의 중요한 기초적인 안전특성(safety property) 자료인 인화점(flash point)에 대한 지식을 필요로 하고 있다. 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<sup>1)</sup>.

인화점을 측정하는 방법으로는 Abel방식, Tag방식, Pensky-Martens방식, Cleveland개방식, Setaflash방식 등이 있으며, 일반적으로 인화점이 80℃ 이하인 경우에는 Tag밀폐식이 사용되고 있으며, 80℃ 이상인 경우에는 Cleveland개방식이 사용되고 있다<sup>2)</sup>. 柳生昭三<sup>3)</sup>은 Tag밀폐식 인화점 측정에 있어서는 인화점 시험기의 증기농도가 지시온도에 있어서의 포화농도에 도달하지 않는다는 것, 용기중에 균일농도가 되지 않는다는 것, 시험불꽃의 위치가 용기의 상부에 있으므로 화염이 하양전파로 된다는 등의 원인으로 실제의 하부인화점과의 사이에 오차가 발생한다고 지적하였다. 이 때문에 유통법의 인화점 측정 장치를 사용하는 것이 가연성액체의 기액평형(vapor-liquid equilibrium) 상태를 만족시키는 하부인화점과 상부인화점을 얻을 수 있다고 보고되고 있으며, 이 방법은 증발관의 건조 증기를 유통시키기 때문에 유통법이라고 한다.

본 연구에서는 산업 현장에서 많이 취급하는 혼합용제인 메칠에칠케톤과 톨루엔의 인화점을 유통법에 의해 하부인화점과 상부인화점을 측정하고, 이 실험자료의 타당성을 검토하기 위해서 이상용액과 비이상용액 개념에 의해 이론 계산식에 의한 이론값과 측정된 실험값을 비교하였다.

### 2. 폭발한계와 증기압 관계에 의한 인화점

가연성혼합물을 이상용액(ideal solution)이라고 가정하면 Raoult의 법칙

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

본 연구에서는 얻어진 실험자료의 타당성을 살펴보기 위해 먼저 이상용액으로 간주하여 폭발한계와 증기압의 관계를 이용하여 인화점을 예측할 경우 다음과 같은 식에 의해 예측할 수 있다.

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

이들이 혼합물인 경우 Le Chatelier식에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{L_i} = 1 \quad (2)$$

여기서  $P_i$ 는 이상용액인 경우 Raoult의 법칙<sup>4)</sup>에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있고,

$$P_i = x_i P_i^s \quad (3)$$

비이상성용액의 개념을 도입한 경우 보정계수인 활동도계수를 이용한 식으로 다음과 같이 표현된다.

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

한편 인화점 계산에 필요한 증기압 계산식으로는 널리 사용되는 Antoine 식<sup>4)</sup>이 있으며, 이는 다음과 같다.

$$\log P^{sat} = A - \frac{B}{t+C} \quad (5)$$

여기서 압력은 mmHg이고, 온도는 °C이며, A, B 그리고 C는 상수이다.

인화점을 예측하기 위해서는 증기압에 대한 지식 뿐만 아니라 폭발한계(연소한계)에 대한 지식이 필요로 하고 있다. 폭발한계(explosive limits)란 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 범위를 말한다. 이 폭발한계는 폭발상한계와 하한계로 나누어지며 이들은 온도, 압력, 산소의 농도, 불활성가스의 영향을 받는다. 일반

적으로 폭발한계의 자료로는 1기압, 298K에서 가연성물질의 부피퍼센트 (volume percent)와 부피비(volume fraction)로서 제시되고 있다.

폭발한계는 압력이 일정할 경우 온도가 증가하면 폭발범위가 변하는데 Zabetakis<sup>5)</sup>는 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L_i(25) - 0.182(t - 25)/\Delta H_{ci} \quad (6)$$

가연성혼합용제를 비이상성용액으로 간주한 경우 활동도계수를 추산하는 식으로는 van Laar식과 Wilson식 그리고 실험값 없이 추산할 수 있는 UNIFAC법 등이 있다.

이성분계 혼합용제에 적용할 경우 van Laar식에 의한 활동도계수 추산식은 다음과 같고,

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left( \frac{A_{12}x_2}{A_{12}x_1 + A_{12}x_2} \right)^2 \quad (7)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left( \frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{12}x_2} \right)^2 \quad (8)$$

여기서  $A_{12}$ 와  $A_{21}$ 는 van Laar 상수로써, 기액평형 자료<sup>6)</sup>가 있는 경우에는 이들 값들이 문헌에 제시되고 있다.

본 연구에서는 M.E.K.(methylethylketone)-toluene 계의 인화점을 측정하고, 여기서 얻어진 실험자료와 이상용액 개념인 Raoult식과 비이상용액에 활동도계수식인 van Laar식을 이용한 추산값을 비교하여 실험자료의 타당성을 검토하고자 한다. 이 계산을 위해서 필요한 각 순수물질의 Antoine상수, 폭발한계<sup>7)</sup> 그리고 연소열<sup>8)</sup>을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Antoine constants, flammability limits and heats of combustion for M.E.K.(methylethylketone) and toluene

| Properties<br>Components | A       | B       | C       | LFL | UFL | $\Delta H_{ci}$ |
|--------------------------|---------|---------|---------|-----|-----|-----------------|
| M.E.K.                   | 7.06356 | 1261.34 | 221.969 | 2   | 11  | 2478.7          |
| Toluene                  | 6.95087 | 1342.31 | 219.187 | 1   | 7   | 3948.3          |

### 3. 실험

본 실험에 사용된 실험장치는 냉동장치, 항온조, 폭발통(연소통) 등으로

구성되어있다. 냉동장치는 항온조내의 온도를  $-35^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각시킬 수 있는 냉동기로서 냉매는 R-502를 사용하였고, 압축 냉각된 R-502의 냉매의 유량을 조절하여 냉각관 내의 압력을 조절함으로써 임의의 저온을 유지할 수 있도록 하였다.

항온조는  $35\text{cm} \times 35\text{cm} \times 35\text{cm}$ 의 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 비례 전류제어 방식으로 하였다.

폭발통은 혼합용제와의 접촉 면적을 최대로 하기 위해 스테인레스 거즈로 충전된 포화기를 통과한 포화증기를 항온조에서 등온시키고, 99.999%-Pt 전극간에 아크방전을 일으켜 폭발이 일어나도록 하였다. 특히 고온하에서는 폭발통의 끝부분이 가열액매로 부터 대기중에 노출하고 있기 때문에, 관내의 냉각을 방지할 필요가 있다. 이를 위해 내경 5.0cm인 폭발통 상부 약 1/4을 2.6cm로 좁히고, 액매에서의 노출된 높이를 2.0cm이하로 제한하였으며, 이 부분을 피복된 전열선으로 항온조와 동일한 온도로 조정하여 주어진 온도에서 포화온도를 나타내는 혼합가스를 얻을수 있도록 하였다.

본 실험에서는 석유화학공업에서 널리 사용되고 있는 메틸에틸케톤과 톨루엔을 대상으로 하였으며, 각 시료는 순정화학(純正化學)주식회사의 시약 1급을 사용하였다. 이들 시약을 각각 몰비(mole fraction)로 혼합용제를 제조하여 실험에 사용하였다.

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

이 조작을 15~20분 계속하면 연소관내에는 항온조의 설정온도에 해당하는 포화증기의 혼합가스로 채워진다. 여기서 공기의 blowing을 중지하고 고압변압기로부터 Pt전극간에 아크방전을 시킨다. 이때 혼합가스가 폭발범위(연소범위)내에 있으면 화염이 폭발통내에 상승하고, 폭발이 격렬할 경우에는 폭음과 함께 폭발통의 실리콘 마개가 튀어 오르게 된다. 폭발한계 부근에 있어서의 화염전파의 판별은 화염이 최소로 되기 때문에 육안관찰과 폭발통내에 삽입한 열전대에 의한 온도 변화에 의해 행하였다.

폭발한계부근에서 항온조의 온도를  $1^{\circ}\text{C}$ 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

제시된 실험 자료의 타당성을 검토하기 위해 이 가연성 혼합용액이 이상용액과 비이상용액의 성질 가운데 어디에 가까운 용액의 성질을 지니고 있는지를 살펴보고자 한다. 이상용액으로 가정한 경우 Raoult의 법칙을 적용하였으며, 비이상용액의 개념에 적용하는 경우에는 비이상용액의 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 1과 2에서는 실험값과, 이론식인 Raoult식과 van Laar식에 의한 추산값을 비교하여 나타내었는데, 실험값과 추산값의 차이의 정도를 알기 위해 통계학에서 많이 사용하는 A.A.D.(average absolute deviation)를 사용하였다<sup>9,10</sup>.

$$A.A.D. = \sum \frac{|T_{est.} - T_{exp.}|}{N} \quad (9)$$

여기서  $T_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 인화점이고,  $T_{exp.}$ 는 실험에 의한 인화점이며, 그리고  $N$ 은 자료수이다.

Table 2. Comparison of experimental and calculated lower flash points by Raoult's law and van Laar equation for M.E.K.-toluene system

| Mole fraction |      | Flash point (°C) |        |          |
|---------------|------|------------------|--------|----------|
| X(1)          | X(2) | exp.             | Raoult | van Laar |
| 0.0           | 1.0  | 5.0              | 1.98   | 1.98     |
| 0.1           | 0.9  | 6.0              | 0.79   | 0.01     |
| 0.2           | 0.8  | 3.0              | -0.33  | -1.60    |
| 0.3           | 0.7  | 2.0              | -1.39  | -2.90    |
| 0.4           | 0.6  | 1.0              | -2.40  | -3.97    |
| 0.5           | 0.5  | 0                | -3.35  | -4.86    |
| 0.6           | 0.4  | -1.0             | -4.26  | -5.61    |
| 0.7           | 0.3  | -2.0             | -5.13  | -6.23    |
| 0.8           | 0.2  | -3.0             | -5.95  | -6.74    |
| 0.9           | 0.1  | -4.0             | -6.74  | -7.17    |
| 1.0           | 0.0  | -5.0             | -7.49  | -7.49    |
| A.A.D         |      | -                | 3.30   | 4.24     |

M.E.K.-Toluene계에서 하부인화점의 경우에는 실험값과 Raoult식에 의한 추산값의 평균온도 차이가 3.3°C이며, 비이상성용액의 개념에 의한 van Laar식에 의한 온도 차이는 4.24°C로써 Raoult의 법칙에 잘 따르고 있다. 한편 상부인화점에서는 실험값과 Raoult식에 의한 추산값의 평균온도 차이가 1.28°C이며, van Laar식에 의해서는 1.16°C로써 van Laar식에 더 일치함을 보여주고 있다. 우리가 제시한 실험자료는 지금까지 제시된 다른 실험자료들과의 비교에서 실험값과 이론값의 차이에서 훨씬 작은 값을 보여주고 있음을 알 수 있다.

가연성혼합용액의 인화점 측정에 의한 실험자료의 신뢰성 평가가 본 연구에서 처음 시도되었으므로 앞으로 산업 현장에서 많이 사용되고 있는 혼합용제 인화점의 실험자료에 대해서도 이 방법론이 이용되기를 기대하며, 제시한 2성분계혼합용제의 자료는 산업현장에서 안전성을 확보하는데 기초적인 자료로 이용되기를 기대한다.

#### 감사

본 연구는 1997년도 세명대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행된 연구이므로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Meyer, E., "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall, 1990.
2. 이수경, 하동명, "최신화학안전공학", 동화기술, 1997.
3. 柳生昭三, 安全工學, Vol. 24, No.3, pp.152~158, 1985.
4. Smith, J.M. and Van Ness, H.C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill, 1987.
5. Zabetakis, M.G., U. S. Bureau of Mines Bulletin 627, U. S. Dept. of Interior, Washington, D.C., 1965.
6. Gmehling, J., Onken, U. and Alt, W., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", Vol. 1, Part 1~part 7, DECHEMA, 1980.
7. Lenga R.E. and Votoupal K.L., "The Sigma-Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Vol. I ~Vol. III", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., 1993.
8. Lide, D. R., "CRC Handbook Chemistry and Physics", 75th ed., CRC Press Inc., 1994.
9. 하동명, 김문갑, 화학공학이론과 응용, 한국화학공학회, Vol. 2, No. 1, pp. 545~548, 1996.
10. 목연수, 최재욱, 김영일, 최일곤, 하동명, 한국산업안전학회지, Vol. 12, No. 3, pp. 47~52, 1997.