

가연성 이성분계 혼합물의 최소인화점 현상 측정 및 예측

하동명 · 이성진* · 홍순강** · 윤명오**

세명대학교 보건안전공학과, *세명대학교 임상병리학과,
초당대학교 소방행정학과, *서울시립대학교 재난과학과

The Measurement and Estimation of Minimum Flash Point Behavior for the Flammable Binary Mixture

Dong-Myeong Ha · Sungjin Lee* · Sun Kang Hong** · Myung-O Yoon***

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

*Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University

**Department of Fire Service Administration, Chodang University

***Department of Disaster Science, University of Seoul

1. 서 론

인화점은 가연성 액체의 액면 근처에서 인화시 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저 온도로 정의한다. 인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로는 하부인화점을 인화점이라 한다[1,2].

인화점을 측정 장치는 크게 두가지로 나뉜다. 하나는 밀폐식 장치이며, 다른 하나는 개방식 장치이다. 밀폐식 장치로는 Tag, Setflash, Small Scale 및 Pensky-Martens 밀폐식 장치 등이 있다. 개방식 장치로는 Tag 및 Cleveland 개방식 장치 등이 있다[3].

인화점을 예측하기 위한 많은 연구가 있었다. Satyanarayana[4]은 끓는점과 비중을 유기 화합물의 인화점과 상호연관시킨 예측 모델식을 제시하였으며, Patil[5]과 Hshieh[6]는 유기 화합물의 인화점을 끓는점과 상호연관시킨 모델식을 제시하였다. 단, 이들의 모델식은 순수 물질의 인화점 예측에 한해 적용될 수 있으며, 이성분계 혼합물의 인화점 예측에는 사용될 수 없다. Affens 등[7]은 이성분계 혼합물의 액상을 이상 용액이라고 가정한 모델식을 제안하였다. 그러나, 이들의 모델식은 비이상성 혼합물에는 적용할 수 없다. Ha 등은[8, 9, 10]는 비가연성 물질인 물이 포함된 이성분계 혼합물과 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 활동도 계수 모델식을 활용하여 예측하였다.

본 연구에서는 최소인화점현상(minimum flash point behavior)을 보이는 n-octane+n-propanol 계에 대해 Tag 개방식 장치를 이용하여 인화점을 측정하였고, 측정값을 Raoult의 법칙과 van Laar 모델식[11]을 토대로 계산된 값과 비교하였다.

2. 이성분계 가연성 혼합물의 인화점 계산

이성분계 가연성 혼합물이 기-액 상평형 상태에 놓여 있다고 가정한다. 그러면, 다음과 같은 Le Chatelier의 법칙[14]이 적용된다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{y_i}{LFL_i} = 1 \quad (1)$$

여기서, i 는 혼합물 속의 단일성분 i , y 는 기상 몰분율, LFL 는 연소하한계를 의미한다. 또한, LFL_i 는 인화점에서의 포화증기압인 $P_{i,fp}^{sat}$ 와 기-액 상평형 상태에서의 전체압력인 P 에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (2)$$

온도 T 및 압력 P 의 조건 하에서 혼합물 속의 성분 i 가 기-액 상평형 상태에 놓여 있다면, 다음과 같은 수식이 성립한다.

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (3)$$

여기서, Φ 는 퓨가서티 계수, γ 는 활동도계수, f 는 퓨가서티이다.

한편, 낮은 압력 조건 하에서 기상은 이상기체에 가까운 행동을 보인다. 따라서, 퓨가서티 계수는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\Phi_i = 1 \quad (4)$$

또한, 액상상태의 순수성분 i 는 다음과 같이 표현된다.

$$f_i \cong P_i^{sat} \quad (5)$$

여기서, P_i^{sat} 는 온도 T 에서의 성분 i 의 증기압이다. 따라서, 식 (3)에 식 (4)와 (5)를 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (6)$$

혹은

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (7)$$

식 (1)에 식 (2)와 식 (7)을 대입하여 정리하면 다음과 같은 수식이 성립한다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (8)$$

여기서, χ 는 실험으로부터 얻어진다. 그리고, 순수 성분의 압력은 다음과 같은 Antoine 식[11]으로부터 계산할 수 있다.

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (9)$$

여기서 A , B 및 C 는 Antoine 상수이며 T 의 단위는 섭씨온도(°C)이다. 또한, Antoine 상수인 A , B 및 C 는 문헌[11]으로부터 얻을 수 있다.

인화점에서의 순수성분 i 의 증기압($P_{i,fp}^{sat}$)은 순수성분 i 의 인화점($T_{i,fp}$)을 식 (9)에 대입함으로써 구할 수 있다. 또한, 본 연구에서는 활동도계수(γ)를 계산하기 위해서 van Laar을 활용하였다.

이상과 같이 식 (8)을 만족하는 온도를 계산함으로써 활동도계수 모델식을 활용한 이성분계 가연성 혼합물의 인화점을 예측할 수 있다[16].

또한, 혼합물의 액상이 이상용액이라고 가정한다면, Raoult의 법칙이 적용되어 활동도계수(γ_i)는 1이 되고, 식 (8)은 다음과 같이 정리된다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (10)$$

따라서, 식 (12)을 만족하는 온도를 계산함으로써 Raoult의 법칙에 기반한 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 예측할 수 있다[16].

3. 실험

본 실험에서는 Tag 개방식 장치를 이용하여 하부인화점을 측정하였다. 실험방법은 ASTM D1310-86의 규정에 따라 진행했으며[12, 13], 그 절차는 다음과 같다.

- 1) 시약을 각각 실험하고자 하는 몰비(mole fraction)로 혼합하였다.
- 2) 혼합물 시료 70ml를 시료컵에 넣고, 예측 인화점보다 약 20°C 낮은 온도부터 가열하였다.
- 3) 온도는 1±0.25°C/min 의 속도로 상승되도록 조절하였다.
- 4) 온도가 조금씩 상승할 때 마다 시험염을 가연성 액체 표면에 1초 동안 접근시켰다.
- 5) 불꽃이 발생하는 최초의 온도를 하부 인화점으로 결정하였다.
- 6) 이와같은 과정을 여러번 반복하여 최적값을 선정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 측정값과 계산값의 비교

본 연구에서는 n-octane+n-propanol 계의 하부 인화점을 Tag 개방식 장치를 이용해 측정하였으며, Raoult의 법칙과 van Laar 식을 활용하여 하부 인화점을 계산하였다. 그 결과를 다음의 Fig. 1 에 제시하였다. 그림에서 알 수 있듯이, Raoult의 법칙에 기초한 계산값은 실험값과 상당한 오차가 있었다. 이는 비이상 용액 성질을 가진 이성분계 혼합물의 인화점 예측에는 Raoult의 법칙을 적용하는데 한계가 있음을 제시해 준다. 반면, 활동도계수 모델식인 van Laar 식에 의한 계산값은 이상용액 모델인 라울의 법칙에 의한 예측값 보다 실험값에 더욱 근사함을 확인하였다.

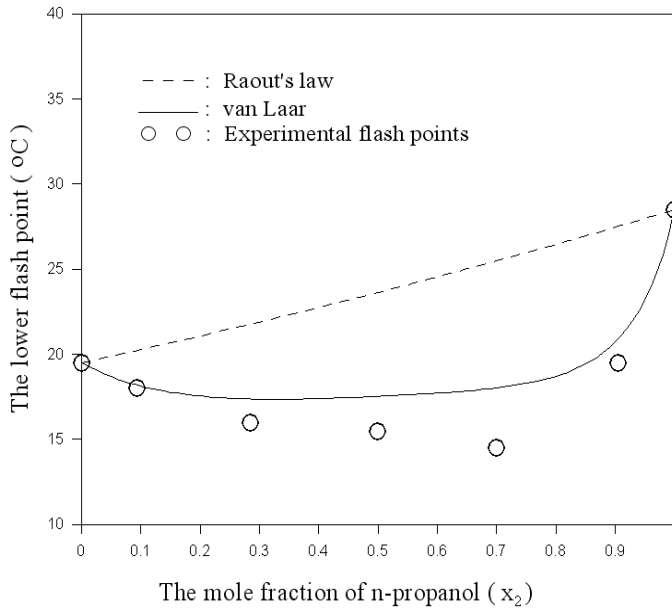


Fig. 1. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for n-octane(x_1)+ n-propanol(x_2) system

4.2. 최소 인화점 현상

그림을 살펴보면, 이성분계 혼합물의 인화점이 순수 물질의 인화점 보다 낮은 영역이 발견된다. 이와 같은 현상을 최소 인화점 현상(minimum flash point behavior)이라 부른다 [18].

이는 n-octane+n-propanol 계를 취급할 때 세심한 주의가 필요함을 말해 준다. n-octane과 n-propanol을 혼합시키면, 혼합물의 인화점이 n-octane의 인화점 보다 작은 값을 갖는 영역이 있음을 말해 준다. 즉, 화재 발생의 가능성이 더욱 높아지므로 취급할 때 특별한 주의가 필요하다.

참 고 문 헌

- [1] E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Material", 2nd ed., Prentice-Hall, (1990)
- [2] S.K. Lee, and D.M. Ha, "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Dong-hwagisul Press, Seoul, (1997)
- [3] D.M. Ha, S.J. Lee and Y.H. Song, " Measurement of Fire Point and Flash Point for Alcohols Using Tag Open-Cup Apparatus", J. of the KOSOS, 19(4), 69-73, (2004)
- [4] K. Satyanarayana and M.C. Katati, "Note : Correlation of Flash Points", Fire and Materials, 15, 97-102, (1991)
- [5] G.S. Patil, "Estimation of Flash Point", Fire and Materials, 12, 127-132, (1988)
- [6] K. Satyanarayana and M.C. Katati, "Note : Correlation of Flash Points", Fire and Materials, 21, 277-282, (1997)

- [7] W.A. Affens and G.W. McLaren, "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", *J. of Chem. Ind. Eng. Chem. & Eng. Data*, 17(4), 482-488, (1972).
- [8] S.J. Lee and D.M. Ha, "The Lower Flash Points of Binary Systems Containing Non-Flammable Component", *Korean J. Chem. Eng.*, 20(5), 799-802, (2003)
- [9] D.M. Ha and S.J. Lee, "The Measurement and Prediction of the Flash Points for the Water+2-Propanol System Using Open-Cup Apparatus", *J. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng.*, 21(2), 48-53, (2007)
- [10] D.M. Ha and S.J. Lee, "Measurement and Estimation of the Lower Flash Points for the Flammable Binary Systems Using a Tag Open-Cup Tester", *Korean J. Chem. Eng.*, 24(4), 551-555, (2007)
- [11] Reid, C.R., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition., McGraw-Hill, New York, 102, (1998)
- [12] D.M. Ha, "Measurement and Prediction of the Lower Flash Point for n-Propanol+n-Decane System Using the Tag Open-Cup Tester", *J. of the Korean Society of Safety*, 20(2), 162-168, (2005).
- [13] D.M. Ha, S.J. Lee and Y.H. Song, "Measurement and Prediction of the Flash Point for the Flammable Binary Mixtures using Tag Open-Cup Apparatus", *Korean Chem. Eng. Res.*, 43(1), 181-185, (2005).
- [14] Le Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability limits", *Ann. Minmes*, 19, 388-392, (1891)
- [15] J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data 1, Part1-Part7, DECHEMA, (1980).
- [16] H.J. Liaw, Y.H. Lee, C.L. Tang, H.H. Liu and J.H. Liu, "A Mathematical Model for Predicting the Flash Point of Binary Solutions", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, 15, 429-438, (2002).
- [17] D.M. Ha, "A Study on Explosive Limits of Flammable Materials", *J. of the Korean Institute for Industrial Safety*, 16(4), 103-108, (2001)
- [18] M. Vidal, W.J. Rogers and M.S. Mannan, "Prediction of Minimum Flash Point Behaviour for Binary Mixtures", *Process Safety and Environmental Protection*, 84, 1-9, (2006).