

난연성액체에 따른 가연성 액체혼합물의 인화점 추산
 Estimation of Flash Points of Flammable Liquid Mixtures
 with Non-flammable Liquids

李壽庚* 嚴鍾鎬** 河東明*** 李星旻****
 Su-Kyung Lee Jong-HO Uhm Dong-Myeong Ha Sung-Min Lee

ABSTRACT

A general theory is developed which enables closed-cup flash points of mixtures of flammable and non-flammable liquid to be estimated from a knowledge of a certain properties of flammability diagram by thermodynamic method.

The estimated equations is shown the effect of both the flame inhibiting properties of the vapor of the non-flammable component and the relative volatility of that component.

The vapor phase flame inhibition effect results in a even greater elevation of flash points than the relative volatility of that component. Especially in cases of similar vapor phase flame inhibition of the non-flammable component, the relative volatility is affected greater elevation of flash points(extinguishing effect).

I. 序 論

열역학적 특성치 가운데 물리적 특성치인 하부인화점은 연소한계의 하한과 혼합물의 포화증기가 만나는 점에 해당하는 온도이다. 이는 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 말로서, 연소할 수 있는 액체의 상대연소도에 따른 인화성액체를 분류하는데 사용된

다. 이런 연소물질의 안전취급, 전달 및 저장에 대한 규정은 이 분류에 의존한다. 그러므로 인화점은 가연성물질을 포함하는 화학공정설계와 화학산업에 대단히 중요하다.

일반적으로 가연성 가스 및 증기의 위험성 정도는 연소한계(폭발한계), 최소발화 에너지, 발화온도, 화염일주한계, 연소열 및 분해열 등의 값에 따라서 판정할 수 있다. 그런데 가연성 액체의 위험성은 그 인화점에 의해서 대표된다. 인화점이 상온이하인 것은 상온에서 항상 발화원에 의하여 인화될 위험을 안고 있다는 것이다. 그러나 인화점이 높은 가연성 액체라도, 이것이 인화점 이상의 온도로 가열될때는 인화점

* 正會員 : 서울산업대학 산업안전공학과

** 正會員 : 한일개발(주) 도시가스사업부

*** 正會員 : 경희대학교 화학공학과

**** 正會員 : 한양BASF 우레탄(주)

이 상은 이하인것과 같이 항상 인화할 위험이 있는 것이다.

순수한 가연성 액체에 대한 인화점은 일반적으로 문헌에 의해서 얻을 수 있으나 다성분계 액체 혼합물의 인화점은 쉽게 얻을 수가 없다. 최근 다성분계 혼합물에 대한 연구로서 Affen¹⁾에 의해 혼합물의 이론적 인화점 추산연구와 Gmehling등²⁾에 의한 UNIFAC법을 이용한 난연성 액체 혼합물의 인화점 추산에 대한 연구가 있으며, High등³⁾에 의한 상하연소한계의 예측 그리고 Nakano⁴⁾와 Hasegawa⁵⁾등에 의한 인화점 추산에 대한 연구와 Kondo등⁶⁾에 의해 폭발한계의 압력의 존재에 대한 연구가 있다.

본 연구에서는 연소선도의 특성치 연소한계의 하한계, 증기압 및 순수한 액체의 인화점으로부터 가연성과 난연성성분 혼합물의 인화점을 추산하는 이론적 근거를 제시하고자 하며, 이것으로부터 난연성 성분의 증기상 화염억제와 성분들의 상대휘발성에 따른 혼합물의 인화점에 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

II. 理 論

가연성액체 또는 고체에 작은 화염을 접촉시키면서 가열할 때에 발화가 일어나는 현상을 인화라 하며, 인화가 일어나는 최저온도를 인화점이라 한다. 즉 인화점이란 가연성액체의 액면부근에 인화하기에 충분한 노동의 증기를 발생하는 최저온도이다. 따라서 액체혼합물의 인화점에 있어서의 증기농도는 연소범위의 연소하한(Low limit of flammability)에 대응하며 이것을 하부인화점이라고 한다. 온도와 가연성액체의 농도를 좌표로 전형적인 연소선도를 그리면 Fig.1과 같다. 가연성혼합물의 경우 연소한계의 하한과 혼합물의 포화증기가 만나는 점에 해당되는 온도가 하부인화점(T_L)이고 마찬가지로 연소한계의 하한(upper limit)과 혼합물의 포화증기가 만나는 점에 해당하는 온도가 상부인화점(T_U)이다. 일반적으로 상부인화점과 인화점의 차는 대략 30°C내외의 값을 나타낸다.⁷⁾

또한 가연성혼합물의 온도를 계속 증가 시키다보면

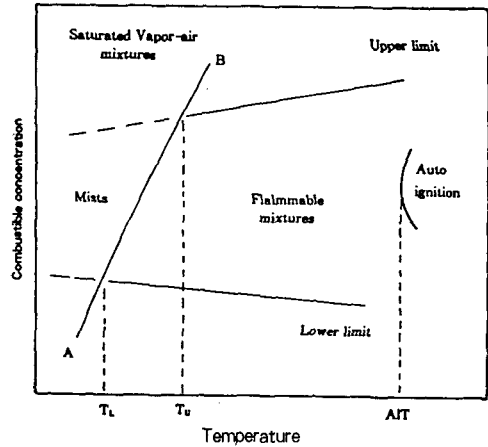


Fig. 1 Typical flammability diagram

점화원이 없이도 자기 스스로 발화가 되는데 이러한 현상을 자기발화(Auto ignition)라고 하고 그때의 온도를 발화온도(AIT, Auto ignition temperature)라고 한다.⁸⁾

2.1 액체혼합물의 인화점 추산

가연성액체에 난연성액체의 첨가로 인한 인화점 영향은 첨가된 난연성액체의 휘발성과 증기상 화염억제 능력에 좌우된다. 증기화염 억제 정도는 증기의 첨가에 의한 연소하한계가 증가하는 속도에 의해서 나타내 진다.

연료농도(y_f)와 첨가물의 농도(y_a)에 따른 연소선도의 주요한 형태는 Fig.2와 같다. 연소한계의 하한계와 상한계는 각각 L과 U로 표시된다. 첨가물 증기의 첨가에 따른 하한계의 증가는 직선으로 나타난다. 첨가물/연료/공기에 대한 연소곡선의 최고점(peakpoint)에서는 어느정도 비선형일지라도 일반적으로 직선으로 보아도 무관하다. 이 선을 Fig.2에서 외삽하면 LL'로 표시된다. 이 선의 기울기 k는 증기상에서 첨가물의 화염억제효과의 척도이다. k값이 증가함에 따라서 화염억제효과는 감소한다. k의 매우높은 값은 첨가물로 인하여 하한계의 값이 거의 증가하지 않음을 의미한다. 반면에 실질적인 증기상 화

염역제효과를 나타내는 첨가물에 의한 하한계의 팔복 할만한 증가는 k가 낮은 값일 때에 야기된다.

난연성가스와 난연성액체의 증기에 대한 k의 값들이 Table 1에 표시하고 있다.⁹⁾

Table 1. Some typical values of k⁹⁾

Additive	Fuel	k
Bromochlorodifluoromethane	N-Hexane	1.8
Bromochloromethane	N-Hexane	9
Carbontetrachloride	N-Hexane	9
Dichlorodifluoromethane	N-Hexane	10

연소선도 Fig.2의 선 LL'의 식은

$$Y_a = k(Y_f - 1) \quad (1)$$

이다.

그런데 일반적으로 혼합용액은 비이상성용액이므로 수정한 Raoult의 법칙을 적용하면 다음과 같은데, 수정한 Raoult의 법칙은¹⁰⁾

$$y_i P_i = x_i p_i^\circ \gamma_i \quad (2)$$

로서, 식(1)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

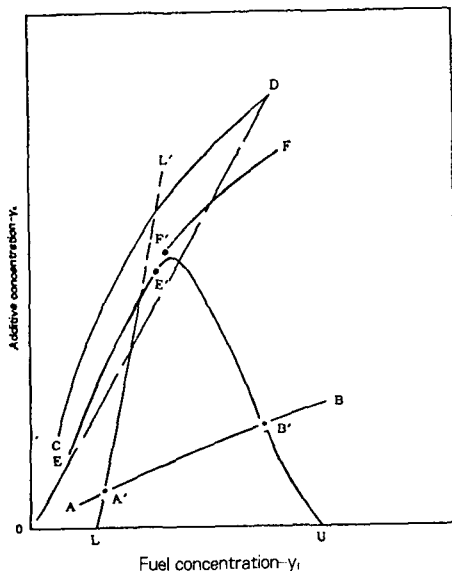


Fig.2 Flammability Diagram

$$\frac{X_a P_a^\circ \gamma_a}{P_T} = k \left(\frac{a_f P_f^\circ}{P_T} - L \right) \quad (3)$$

여기서 $a_i = X_a \gamma_a$

그런데

$$X_a = 1 - X_f$$

$X_f = \frac{a_f}{\gamma_f}$ 을 대입하면

$$a_f = \frac{\gamma_a P_a^\circ + k L P_T}{(\gamma_a / \gamma_f) P_a^\circ + k P_f^\circ} \quad (4)$$

여기서

P_T : 전압 (total pressure, 1 atm)

P_i° : 순수한 액체의 포화증기압

a : 활동도 (activity)

γ : 활동도계수 (activity coefficient)

이상용액에 대하여

$$\gamma_a = \gamma_f = 1$$

따라서

$$x_f = \frac{P_a + k L P_T}{P_a^\circ + k P_f^\circ} \quad (5)$$

실제적인 이상용액과 편차가 없는 혼합용액에 대해서는 $a_f = x_f$ 인데, 즉 이상용액이 되므로 다음과 같이 쓸수있다.

$$a_f = x_f = \frac{P_a^\circ + k L P_T}{P_a^\circ + k P_f^\circ} \quad (6)$$

P_a° 와 P_f° 는 온도의 함수이기 때문에 온도가 결정되면 P_a° 와 P_f° 는 온도와 증기압의 관계로 부터 구해진다. 따라서 식(6)은 액체혼합물의 인화점과 조성사이의 함축적인 관계를 나타내며, 특정한 연료/첨가물/공기 계에 대하여 k, L, T_f 를 알면 특정한 인화점을 가지는 혼합물의 조성을 계산할 수 있다.

첨가물의 휘발성이 낮은 특수한 경우에는 첨가물이 증기상 화염억제 효과를 거의 가지지 않는다는 것을 의미한다. 이때에는 k의 값이 커서 $k L P_T \gg P_a^\circ$, $k P_f^\circ \gg P_a^\circ$ 가 된다.

그러므로 식(6)은

$$a_f = \frac{L P_T}{P_f^\circ}$$

이 된다.

따라서 L의 값은 연소한계가 측정 되어지는 표준 온도에서는 보다는 차라리 인화점에 대하여 사용되어야 한다.

인화점과 조성사이의 관계를 유도하기 위해서 식 (7)를 ln을 취하고 온도로 적분하면 다음의 식이 된다.

$$\frac{d(\ln a_f)}{dT} = - \frac{d(\ln P_f^\circ)}{dT} \quad (8)$$

그런데 Clausius-Clapeyron 식¹⁰⁾의 유용한 근사 형태는

$$\frac{d(\ln P_f^\circ)}{dT} = \frac{\Delta H_f}{RT^2} \quad (9)$$

따라서

$$\frac{d(\ln a_f)}{dT} = - \frac{\Delta H_f}{RT^2} \quad (10)$$

여기서 ΔH_f 는 증발잠열인데 엄밀하게는 온도의 함수이나 온도변화에 대하여서는 상수로 간주할 수 있다.

이를 적분하면

$$\ln \left[\frac{a_1}{a_2} \right] = - \frac{\Delta H_f}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (11)$$

만약 $a_2 = 1$: 순수한 액체연료

$T_2 = T_f$: 순수한 연료의 인화점

$a_1 = a_f$: 어떤 액체혼합물안의 연료의 활동도

$T_1 = T_m$: 어떤 액체혼합물의 인화점

이라면

$$\frac{1}{T_m} = \frac{R}{\Delta H_f} \ln a_f + \frac{1}{T_f} \quad (12)$$

또는

$$\frac{1}{T_m} = 2.303 \frac{R}{\Delta H_f} \log a_f + \frac{1}{T_f} \quad (13)$$

$1/T_m$ 와 $\log a_f$ 도표는 기울기가 $2.303 R/\Delta H_f$ 인 직선이 되고 $a_f=1$ 에서 절편은 순수한 연료의 인화점(T_f)이다.

2.2 연소 선도(Flammability diagram)

앞에서 언급된 이론적 추론에 의해서 액체혼합물의

인화점 측정으로 부터 연소곡선을 만들 수 있다.

Fig.1에서 선 AB는 온도에 따른 조성의 변화를 나타낸다. 여기서 조성은 액체혼합물과 평형상태 (equilibrium state)에 있는 증기의 조성을 의미한다. 따라서 선 AB는 포화 증기압 곡선으로써 간주할 수 있다. 선 AB는 임의로 그려졌으나 실제로는 첨가물 보다 연료의 휘발성이 보다 더 큰 혼합물을 나타낸다. 온도는 A에서 B로 증가하고 액체의 조성은 변하지 않음을 가정한다. 온도가 초기점(A)으로부터 증가함에 따라서 밀폐식(closed cup)인화점은 연소곡선의 한계점 A'에 도달한다. 그러나 온도가 A'으로부터 인화가 전혀 일어나지 않는 B점에 도달할 때 까지의 온도를 인화점으로 볼 수 있다. B점에서는 증기혼합물의 연료농도가 과농해서 화염이 전파할 수 없기 때문에 인화가 되지 않는다. 즉 B'점은 상부인화점이다. AB와 비슷한 많은 곡선들은 다른 조성의 액체혼합물에 해당된다. Fig.2의 윗부분의 곡선들은 난연성액체를 포함한다. 선 CD는 화염 억제제가 너무 많이 포함되어서 인화점이 나타나지 않는 액체혼합물에 해당된다.

그런데 점 D에 해당하는 온도에서 측정 cup안의 증기 혼합물은 밖으로 분출되어 바로 밖에서 공기와 혼합하므로써 증기혼합물은 선 DO를 따라서 희석된다. 이때에 가연성혼합기체가 Cup밖에서 타게되는 "애매한 점화"가 생긴다. 곡선 EF는 중요한 임계 혼합물은 연소곡선위의 점선이 된다. 약간의 온도증가에 따라서 점 F'는 cup외부에서 연소를 일으킨다. 어떤 특정한 계에 대하여 만약에 곡선 EF가 완전한 기울기로 연소곡선에 접근한다면 cup외부에서 혼합물의 인화점에 도달하면 연소가 일어날 것이다. 반면에 만약 곡선 EF가 급격한 기울기로 연소곡선에 접근한다면 cup외부에서의 연소는 일어나지 않을 것이다.

따라서 적절한 많은 액체 혼합물들에 대한 인화점을 측정하므로써 이러한 연소곡선을 그리는 것이 가능하다. 그렇게 하기 위해서는 계에 대한 기-액평형 data를 아는 것이 필수적이다. 연소곡선위의 점들 좌표(y_a, y_i)는 액체 혼합물들의 조성으로 부터 즉시 계

산할 수 있다.

III. 結果 및 考察

조성에 따른 인화점의 이론적 상관관계는 식(6)과 (13)으로 부터 Table 2의 수치를 도입하여 계산에 의해서 구할 수 있다.

3-1 식(13)에 의한 인화점 추산

연료가 n-hexane, n-heptane 및 n-octane의 3연료에 대하여 특정한 첨가물이 첨가되지 않은 일반적인 2성분 혼합물에 대한 인화점은 식 (13)에 의해서 계산된다. 3가지 연료 가운데 n-hexane의 계산 방법을 Table 3에서 보여주고 있다. 여기에 사용된 수치인 T_f , ΔH_f 는 Table 2에서 제시하고 있다. 이러한 자료에 의해서 조성에 따른 혼합물의 인화점의 변화는 Fig.3에서 나타내고 있다.

Table 2. Values of L , T_f and ΔH_f

Fuel	T_f (°C)	L (% v/v)	ΔH_f (J/mol)
n-Hexane	-26	1.2	3.14×10^4
n-Heptane	-4	1.2	3.65×10^4
n-Octane	13	0.95	4.13×10^4

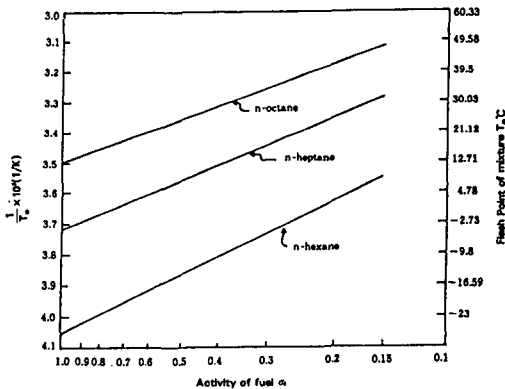


Fig. 3 Flash point/composition correlations for n-hexane, n-heptane and n-octane mixtures from eqn.(13)

Table 3. Method and results of calculation of change of flash points for n-hexane

a_f	$\log a_f$	$2.303 \frac{R}{\Delta H_f} \log a_f$	$\frac{1}{T_m}$
1	0	0	4.04858×10^{-3}
0.9	-0.0457576	-2.79029×10^{-5}	4.02070×10^{-3}
0.8	-0.0969101	-5.90950×10^{-5}	3.98900×10^{-3}
0.7	-0.1549020	-9.44592×10^{-4}	3.95412×10^{-3}
0.6	-0.2218490	-1.35280×10^{-4}	3.91330×10^{-3}
0.5	-0.3010300	-1.83568×10^{-4}	3.86501×10^{-3}
0.4	-0.3979400	-2.42663×10^{-4}	3.80591×10^{-3}
0.3	-0.5228790	-3.18851×10^{-4}	3.72972×10^{-3}
0.2	-0.6989700	-4.26231×10^{-4}	3.62200×10^{-3}
0.15	-0.8239080	-5.02463×10^{-4}	3.54600×10^{-3}

$$\frac{1}{T_m} = 2.303 \frac{R}{\Delta H_f} \log a_f + \frac{1}{T_f}$$

$$2.303 \frac{R}{\Delta H_f} = 2.303 \times \frac{8.3144 \text{ J/mol K}}{3 \times 10^4 \text{ J/mol}} = 6.098 \times 10^{-4} [1/K]$$

$$\frac{1}{T_f} = \frac{1}{-26 + 273} = 4.0485 \times 10^{-3} [1/K]$$

X좌표를 $\log a_f$, Y 좌표를 $1/T_m \times 10^3$ 으로 잡았기 때문에 조성과 혼합물의 인화점과의 관계는 선형으로 나타낸다. 특히 $a_f=1$ 인 경우에는 순수한 연료만이 존재할때의 인화점을 나타내는데 n-hexane, n-heptane 및 n-octane의 인화점은 각각 -26°C, -4°C, 13°C임을 알 수 있으며, a_f 가 0.2일때의 인화점은 각각 3.09°C, 25.45°C 및 42.2°C임을 추산할 수 있다. 또한 연료의 a_f 가 감소함에 따라서 인화점은 증가함을 알 수 있는데 이는 난연성 첨가물이 가연성 혼합물에 많이 첨가되면 될수록 가연성 혼합물이 인화되기 어렵다는 것을 의미한다. 아울러 n-hexane의 기울기가 n-hexane의 기울기가 n-heptane과 n-heptane과 n-octane에 비하여 크다는 사실은 n-hexane에 의대한 난연성 첨가로 인한 화염억제효과

에 의한 소화효과가 상대적으로 큼을 의미한다.

3-2 식(6)에 의한 인화점 추산

n-Hexane에 대한 carbontetrachloride, chlorobromomethane, trichlorofluoromethane 및 bromochloromethane의 첨가물을 첨가한 연료/첨가물 계에 대한 혼합물의 인화점은 식(6)을 이용해서 계산되었다. 계산 하는데 필요한 k와 L은 Table 1과 Table 2에서 도입하였고, 증기압은 널리 사용되는 Antoine식¹⁰⁾으로 부터 계산 하였다. Antoine식은 다음의 형태를 가진다.

$$\ln P_i^\circ = A - \frac{B}{T+C} \quad (14)$$

이 식의 중요한 장점은 많은 물질에 대하여 상수 A, B 및 C의 값을 쉽게 얻을 수 있다. A, B 및 C 값은 Table 4에 나타내고 있다.

Table 4. Constants(a, B and C)of Antoine equation

	A	B	C
n-Hexane	15.8366	2697.55	-48.78
n-Heptane	15.8894	2895.51	-53.97
n-Octane	15.9630	3116.52	-60.39
CCl ₄	15.8742	2808.19	-45.99
Trichlorofluoromethane	15.8516	2401.61	-36.3
Bromochlorodifluoromethane	9.1295	2154.39	-32.89

계산 방법은 먼저 T_m을 정한 다음에 Antoine식에 의해서 연료인 n-hexane의 증기압 P_f^o와 첨가물의 증기압 P_a^o을 구한다. 이 값들과 Table 1의 k와 L을 식(6)에 대입하여 조성 α를 구한다. 이렇게 하여 얻어진 그림이 fig. 4이다. Fig.4에서는 식(13)으로 부터 얻어진 결과를 비교하여 도시 하였다. Fig.4에서 연료 과농 혼합물에 대해서는 2,3 이 곡선 1의 접근함을 보여주고 있다. 사염화 탄소의 휘발성 (b.p. 76.7°C곡선 2)은 chlorobromomethane(b.p. 68°C곡선 3)보다 약간 높다. Chlorobromomethane은 연료인 n-hexane(b.p. 68.7°C)과 휘발성이 거의 같다. 이 두 첨가물의 k값이 9라는 사실은 이것들의

증기상 화염억제 효과가 강하다는 것을 의미한다. 연료 과농(αf)0.4)에서는 곡선 2와 3이 곡선 1에 일치하는 이유는 식(6)의 P_a^o가 k, L, P_f^o에 비해서 매우 작기 때문이다. 연료의 희박영역에서는 첨가물이 증기상 화염 억제 효과를 발휘하기에 충분한 증기압이 형성되었기 때문이다.

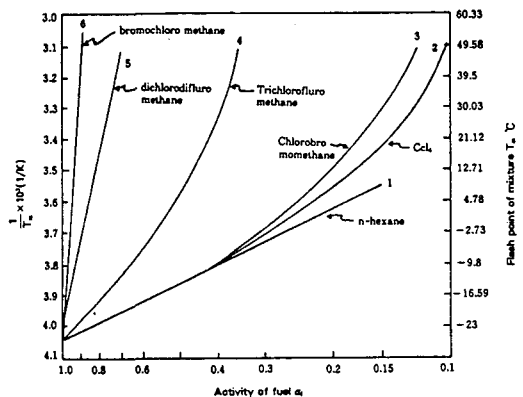


Fig.4 Flash point/composition correlations for mixture of n-hexane with various halogenated hydrocarbons-theoretical precision from eq.(6)

곡선 4와 5는 휘발성이 서로 다른 두 첨가물에 대한 곡선인데 각각은 연료인 n-hexane보다 휘발성이 크다. dichlorodifluoromethane(곡선 5)의 k값 10은 화학적으로 비슷한 trichlorofluoromethane(곡선 4)에 대해서도 10으로 가정할 수 있다.

Dichlorodifluoromethane(b.p. -29.8°C)은 trichlorofluoromethane(b.p. 23.9°C)보다 휘발성이 더 크다. 결과적으로 첨가물이 비슷한 증기상 화염억제 효과를 가지는 경우에는 휘발성이 큰 첨가물을 포함하는 혼합물이 인화점이 급격하게 상승한다. Bromochlorodifluoromethane에 대한 곡선은 6은 k와 휘발성의 상반된 영향을 제시한다. k가 1.8이하의 값은 증기상 화염 억제효과가 상당히 큼을 의미한다. 그러나 bromochlorodifluoromethane(b.p. -4°C)의 휘발성은 dichlorodifluoromethane(b.p. -

29.8°C 곡선 5)보다 작다. 그런데 곡선 6이 곡선 5보다 급격히 인화점이 상승한다는 사실을 휘발성보다는 증기상 화염억제 효과가 인화점상승에 더 지대한 영향을 미침을 알 수 있다.

k의 값 9는 화학적으로 비슷한 n-heptane, n-octane의 값으로 가정한다. n-hexane은 첨가물보다 더 휘발성이 큰데 n-heptane과 n-octane은 첨가물 보다 휘발도가 낮다.

따라서 연료보다 첨가제의 휘발도가 클수록 소화효과가 보다 큼을 알 수 있다. 즉 이 경우에 인화점이 급격하게 상승한다.

IV. 結 論

n-Hexane, n-heptane 및 n-octane의 연료에 대하여 난연성첨가물인 carbon-tetrachloride, Chlorobromomethane, trichlorofluoromethane 및 bromchloromethane를 첨가 했을 경우, 연료의 활동도에 따른 인화점의 변화를 상평형의 개념을 도입하여 이론적으로 해석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 연료의 활동도 a_1 가 감소함에 따라서 인화점은 상승한다.
2. 난연성 첨가물이 가연성 혼합물에 비슷한 증기상 화염억제효과를 가지는 경우에는 휘발성이 큰 첨가물을 포함하는 혼합물의 인화점이 급격하게 상승한다.
3. 난연성 첨가물의 휘발성과 증기상 화염억제효과 중에서 인화점 상승에 더 큰 영향을 미치는 인자는 증기상 화염억제효과 이다.
4. 상대 휘발도(fuel/additive)가 클수록 인화점이

급격하게 상승한다. 즉 소화 효과가 보다 크다.

참고문헌

1. Affens, W.A. and McClaren, G.A., J.Chem. Eng. Data, pp. 17, 482(1972)
2. Gmehling, J. and Rasmussen, P., I & EC Fundam., pp. 21, 186(1982)
3. High, M.S. and Danner, R.P., I & EC Res., pp. 26, 1395(1987)
4. Nakano, Y., J. of Japan Soc. for Safety Eng., pp. 29, 77(1990)
5. Hassegawa, K. and Kashiki, K., J. of Japan Soc. for Safety Eng., pp. 29, 332(1990)
6. Kondo, S., Horiguchi, S., Urano, Y. and Tokuhashi, K., J of Japan, Soc. for Safety Eng., pp. 29, 241(1990)
7. 北川徹三, “化學安全工學”, 日刊工業新聞社 (1971).
8. Haessler, W.H., “Fire Fundamentals and Control”, Marcel Dekker Inc.(1989).
9. Thorne, P.F., fire and Materials,(1976).
10. Smith, J.M. and Van Ness, H.C., “Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics” 4th ed. McGraw-Hill(1987).
11. Reid, R.C., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E., “The Properties of Gases and Liquids”4th ed., McGraw-Hill(1987).