

순수 가연성액체의 인화점추산
— I. 알코올 —

Estimation of Flash Points of Pure Flammable Liquids
— I. Alcohols —

하 동 명* · 이 수 경** · 김 문 갑***
Dong-Myeong Ha · Su-Kyung Lee · Moon-Gab Kim

ABSTRACT

The flash points of flammable liquids are a fundamental and important property relative to fire and explosion hazards.

A new estimation method, based on statistics(multiple regression analysis), is being developed for the prediction of flash points of pure flammable liquids by means of computer simulation. This method has been applied to alcohol liquids.

The proposed method has proved to be the general method for predicting the flash points of alcohol liquids.

1. 서 론

가연성 액체의 중요한 물리적 특성치인 인화점은 공기 중에서 액체를 가열할 때 가연성 액체표면에서 증기가 발생하여 그 증기에 발화원이 접근하는 경우에 증기에 인화하는 최저의 액체온도를 말하는

데, 이는 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 기준이 되기도 한다. 대부분의 산업—정류, 화학, 페인트, 접착제, 에어로졸, 광택, 화장품 등—에서 취급하는 가연성 액체의 수송 및 저장안전을 목적으로 그 물질들의 인화점에 대한 자료(data)를 필요로 하고 있다. 그러므로 인화점은 가연성 액체를 취급하는 화학공정산업에서 매우 중요하다.

* 경희대학교 화학공학과

** 서울산업대학교 산업안전공학과

*** 경희대학교 화학공학과

가연성 액체의 인화점을 측정하는 경우에는 액면상의 증기의 농도분포를 균일하게 하기 위하여 밀폐용기(closed cup)를 사용하나, 인화점이 높은 액체에는 개방용기(opened cup)가 사용된다.

그동안 화학공업산업에서 취급하는 각 물질의 물성치인 끓는점, 어는점, 임계온도, 임계압력, 분자량, 부피, 비열, 점도, 표면장력, 에너지 등에 대한 연구는 많이 이루어지고 있으나, 산업안전에 있어 취급상 중요한 물성치인 인화점에 대한 연구는 그렇지 않은 실정이다. 최근의 연구로는 Gmehling등¹⁾에 의한 혼합물의 인화점 추산, High등²⁾에 의한 그룹기여법(group contribution method)을 이용한 연소한계의 예측, Nakano³⁾와 Hasegawa등⁴⁾에 의한 인화점 추산 그리파 이와 하⁵⁾등의 혼합물의 인화점 추산에 대한 연구가 있다.

현재까지 탄화수소화합물에 대한 인화점과 표준끓는점(normal boiling point)의 상관관계를 제시한 문헌은 있으나^{6,7)}, 그 외의 물질에 대한 인화점과 끓는점의 상관관계를 제시한 문헌이 별로 없다.

본 연구에서는 탄화수소화합물에 대한 이미 제시된 추산식을 비교 검토하고, 또한 화학산업에서 많이 취급하는 알코올화합물의 인화점이 끓는점과 상관관계가 있는지를 살펴보고, 알코올화합물의 표준끓는점을 이용하여 인화점을 쉽게 예측할 수 있는 추산식(모델)을 제시하고자 한다.

2. 인화점과 끓는점에 의한 가연성액체의 구분

액체의 위험성의 기준으로 자주 이용되고 있는 인화점은 연소하한계와 상한계로 나누고 있는데, 연소하한계는 인화가 발생하는 한계이며, 연소 상한계는 증기가 너무 진한 농도가 되어 인화가 일어나지 않은 한계를 나타낸다. 이 두가지를 구분할 필요가 있을 경우에는 이들을 각각 하부인화점과 상부인화점이라고 부르지만, 단지 인화점이라고 할 때는 하부인화점을 말한다.

일반적으로 취급하는 액체 가운데 가연성 액체를 구분할 경우 방호 목적을 위해 액체와 기체의 임의의 구분은 NFPA(National Fire Protection Association) Standard 321의 "Basic Classification of Flammable and Combustible Liquids"에 근거를 두고 있다⁸⁾. National Fire Code(규정)의 일

부인 NFPA Standard(표준)는 Fig.1에서 나타나고 있듯이 액체의 끓는점과 인화점에 근거를 두고 있는데 이는 Class I, II 그리고 III으로 나누어 구분하고 있다.

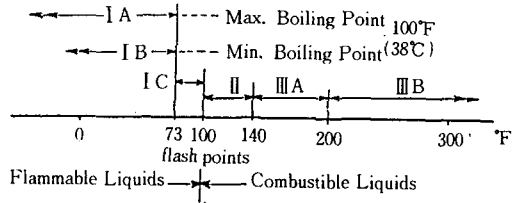


Fig. 1 Classification systems of flammable and combustible liquids by national fire code classification

Class I은 가연성액체(flammable liquids)로서 인화점이 100°F(38°C)이하인 액체를 말하는데 이는 다시 세분하여,

Class I A는 인화점이 73°F(23°C)이하이고 끓는점이 100°F이하인 액체,

Class I B는 인화점이 73°F이하이고 끓는점이 100°F이하인 액체,

Class I C는 인화점이 73°F에서 100°F이하인 액체로 나눈다.

그리고 Class II와 III은 연소성액체(combustible liquids)로서,

Class II는 인화점이 100°F에서 140°F인 액체,

Class II A는 인화점이 140°F에서 200°F인 액체,

Class II B는 인화점이 200°F이상인 액체로 나눈다.

한편 UL(underwriter's laboratory) 분류에 의한

Table 1 Underwriter's Laboratory(UL) classification of some flammable liquids

Relative flammability hazard	Common examples
100	All class I A liquids Hexane, Acetone
90-100	Benzol
60-70	Ethanol, Amyl acetate
30-40	Butanol, Nonane Decane
10-20	Paraffin(lube)oils

상대연소위험도(relative flammability hazard) 구분은 Table 1⁸⁾에 나타내었다.

화학산업에서 많이 취급하는 탄화수소 화합물은 대부분 Class I에 해당되는 물질로서 상대연소 위험도가 대단히 높으며, 또한 화학공정산업에서 많이 취급하는 물질 가운데 하나이며 본 연구에서 연구대상으로 선정한 물질인 알코올화합물 역시 Class I B, I C, 그리고 II에 해당되는 상대연소 위험도가 높은 물질이다.

3. 인화점과 끓는점의 상관관계

화학공정에서 취급하는 많은 물질들의 특성치(끓는점, 임계값, 점도, 표면장력, 비열, 부피, 엔탈피, 활동도계수, 퓨가시티, 깁스에너지…… 등)를 추산하는 식은 많이 연구되고 있으나, 액체의 위험성의 기준이 되며 산업안전에서 중요한 물리적인 특성치인 인화점을 추산하는 식에 대한 연구는 별로 없는 실정이다.

그 가운데 끓는점을 이용하여 인화점을 추산하는 연구로는 탄화수소 화합물들의 표준끓는점을 이용하여 그 물질들의 인화점을 추산하는 근사식 몇가지가 문헌⁶⁾⁷⁾에 나와있는데, 그 식들은 다음과 같다.

$$T_f(^\circ\text{C}) = -73.7 + 0.694T_b(^\circ\text{C})^7 \quad (1)$$

$$T_f(^\circ\text{C}) = -77.7 + 0.682T_b(^\circ\text{C})^7 \quad (2)$$

$$T_f(^\circ\text{C}) = -71.7 + 0.683T_b(^\circ\text{C})^6 \quad (3)$$

여기서 T_f 는 인화점(flash point)이고, T_b 는 표준 끓는점(normal boiling point)이다.

이 식들에 의해 탄화수소 화합물의 인화점을 추산하기 위해 문헌¹⁰⁾¹¹⁾에 있는 51개 탄화수소 화합물의 자료(data)를 이용하였고, 추산식에 의한 추산값과 실험값의 차이를 비교하기 위해 평균편차(mean deviation)를 사용하였으며, 평균편차를 구하는 식은 다음과 같다.

$$\text{M.D. (mean deviation)} = \frac{\sum |T_{\text{cal.}} - T_{\text{exp.}}|}{N} \quad (4)$$

여기서 $T_{\text{cal.}}$ 는 추산식에 의해 계산된 값이고, $T_{\text{exp.}}$ 는 실험값이며, N 은 자료((data)이다.

앞서 제시한 식(1), (2) 및 (3)따라 추산된 계산값과 실험값이 평균 9~10°C의 차이를 보이고 있

다. 지금까지의 문헌에서는 탄화수소 화합물에 대한 인화점과 끓는점의 상관관계에 관한 연구가 이루어졌으나, 본 연구에서는 탄화수소 화합물 외 다른 화합물인 알코올화합물을 선정하여¹⁰⁾¹¹⁾ 인화점과 끓는점이 서로 상관관계가 있는지를 살펴보고자 17개의 알코올화합물들의 자료를 이용하였으며, 이용된 17개의 알코올화합물들에 대한 끓는점과 인화점의 관계를 Fig.2에 도시하였다.

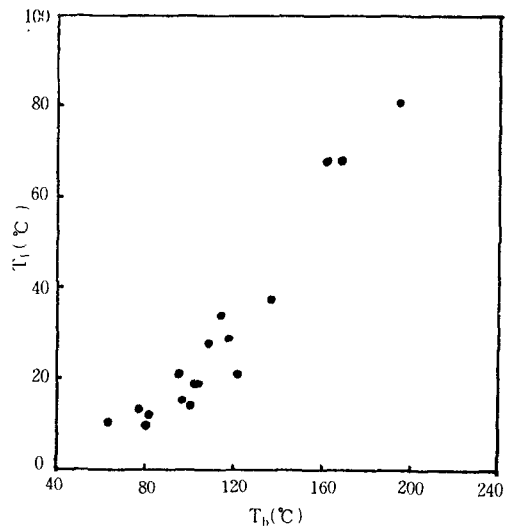


Fig. 2 Correlation between boiling points(T_b) and flash points(T_f) of alcohols

또한 Fig.2에 나타난 끓는점과 인화점의 상관관계에 의해 알코올화합물의 표준끓는점을 이용하여 그 물질의 인화점을 추산할 수 있는 추산식(모델)을 몇가지 정도 제시하고, 이를 통계학적 방법으로 비교 검토하여 인화점을 추산할 수 있는 최적화된 모델을 찾고자 한다.

본 연구에서 알코올화합물들의 끓는점을 이용하여 인화점을 추산하기 위해 제시된 모델들은 다음과 같다.

$$\text{Model 1 : } T_f = a + bT_b \quad (5)$$

$$\text{Model 2 : } T_f = a + bT_b + cT_b^2 \quad (6)$$

$$\text{Model 3 : } T_f = a + bT_b + c/T_b \quad (7)$$

$$\text{Model 4 : } T_f = a + bT_b + c/T_b^2 \quad (8)$$

$$\text{Model 5 : } T_f = a + b/T_b + cT_b^2 \quad (9)$$

4. 결과 및 고찰

알코올화합물에 대한 인화점과 표준끓는점의 상관관계를 고찰하고, 앞서 제시한 새로운 모델들 가운데 최적화된 모델을 찾기 위해 통계학에서 사용하는 다중회귀분석(multiple regression analysis)¹²⁾을 이용하였는데, 다중회귀분석이란 변수들 사이의 함수적인 관련성을 규명하기 위하여 어떤 수학적 모델(model, 모형)을 가정하고, 이 모델을 측정 변수들의 자료로부터 추정하는 통계적인 방법을 말한다.

다중회귀분석에 의해 앞서 제시한 각 모델들의 매개변수(parameter)를 결정하기 위해 수학적 식인 Gauss-Jordan 소거법¹³⁾을 사용하였고, 제시된 모델들 가운데 최적화된 모델을 찾기 위해 통계학에서 많이 이용하는 A.P.E.(average percent error)를 사용하였는데, 이 식은 다음과 같다.

$$A.P.E. = \frac{\sum \left| \frac{T_{cal.} - T_{exp.}}{T_{exp.}} \right|}{N} \times 100 \quad (10)$$

수학적 방법에 의해 얻어진 매개변수값과 통계학적 고찰을 위한 A.P.E.와 평균편차를 Table 2에 나타내었다.

본 연구에서 제시한 방법론에 의해 각 모델에서 얻어진 추산값과 실험값의 차이가 평균 3.6°C~4.5°C로 나타나고 있으므로 알코올화합물 역시 인화점과 끓는점이 서로 상관관계가 있다고 할 수 있겠다. 또한 통계학적인 분석방법인 A.P.E.에 의해 가장 최적화된 모델은 Model 3으로 볼 수 있는데 Model 3은 다음과 같으며,

$$\text{Model 3 : } T_f = -116.4299 + 0.9257T_b + 4284.84 \frac{1}{T_b} \quad (11)$$

Table 2 Summary of average percent errors(A.P.E.) and mean deviations(M.D.) of estimating the flash points by models

Parameters	a	b	c	A.P.E.	M.D.
Model 1	-40.3869	0.61564		24.7382	4.4832
Model 2	-2.5264	-0.02933	0.00249	17.5034	4.0897
Model 3	-116.4299	0.92570	4284.84	14.2439	3.6119
Model 4	-77.6238	0.81604	147607	14.4422	3.6090
Model 5	-10.2318	474.898	0.00251	16.5992	4.0250

Table 3 Comparison between experimental and estimated values for alcohols

No	Compounds	T _b	T _{f(exp)}	T _{f(est)}	% Errors	Deviations
1	methanol	64.6	10	9.71	-2.21	-0.29
2	ethanol	68.3	13	10.79	-17.04	-2.21
3	iso-propanol	82.3	12	11.83	-1.43	-0.17
4	tert-butanol	82.4	10	11.86	18.58	1.86
5	ally alcohol	96.6	21	17.36	-17.34	-3.64
6	propanol	97.2	15	17.64	17.60	2.64
7	2-butanol	99.6	14	18.80	34.28	4.80
8	tert-pentanol	102.0	19	20.01	5.31	1.01
9	3-amyl alcohol	102.0	19	20.01	5.31	5.31
10	iso-butanol	102.0	28	23.23	-17.04	-4.77
11	2-amyl alcohol	113.5	34	26.40	-22.36	7.60
12	1-butanol	117.8	29	29.00	0.00	0.00
13	2-methyl-2-pentanol	121.2	21	31.13	48.28	10.13
14	1-pentanol	137.5	38	42.03	10.58	4.03
15	cyclohexanol	161.2	68	59.38	6.45	-8.62
16	methyl cyclohexanol	168	68	64.60	-4.50	-3.40
17	1-octanol	195.2	81	86.23	6.45	5.23
Average					14.24	3.61

최적화된 모델에 의해 추산된 17개의 알코올화합물에 대한 추산값과 문헌값을 비교하여 Table 3에 나타내었다.

한편 Table 3에 나타내고 있듯이 최적화된 모델을 이용하여 알코올화합물의 인화점을 추산한 결과, 추산값과 문헌값의 온도차이가 평균 3.6°C 정도로 알코올화합물들의 표준끓는점과 여기서 제시한 매개변수값을 이용하여 인화점 추산이 가능하다고 할 수 있겠다.

본 연구에서 제시한 방법론에 의해 얻어진 추산식과 기존에 제시한 추산식을 비교 고찰하기 위하여, 기존에 제시한 탄화수소화합물들의 인화점을 추산하는 근사식들에 의한 추산값과 실험값 사이의 평균편차와 본 연구에서 제시한 최적화된 모델에 의한 알코올화합물들의 평균편차를 비교하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4 Comparison of mean deviations(M. D.) of Eqn. (1), (2), (3) and (11)

Equations	Eqn. (1)	Eqn. (2)	Eqn. (3)	Eqn. (11)
M. D.	9.1816	11.7979	8.94480	3.6119

Table 4에 나타낸 평균편차 비교에 의하면 탄화수소화합물의 인화점 추산식은 각식에 따라 차이는 있지만 평균 8.9°C~11.8°C의 정도를 나타내고 있는데, 이는 기존에 제시한 추산식으로 탄화수소화합물의 인화점을 추산하기에는 무리가 있다고 본다. 그러므로 앞으로 통계학적 및 수학적인 방법에 의해 개선되어야 한다고 사료된다.

한편 탄화수소화합물의 추산식에 의한 추산값과 실험값 사이의 평균편차와 본 연구에서 제시한 알코올화합물들의 평균편차를 비교해 본 결과, 본 연구에서 사용한 방법론에 의해 제시된 식은 타당성이 있다고 보며 앞으로 이와 같은 방법론에 의해 보다 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

또한 가연성 액체 혼합물의 인화점 추산은 더욱 더 어려운 점이 뒤따를 것으로 예측되며 순수물질의 인화점 추산이 어느정도 정확성이 있다면, 앞으로 혼합물 역시 실험에 의한 번거러움을 줄일 수 있는 추산식이 제시되리라 생각한다.

5. 결 론

알코올화합물에 대한 인화점과 끓는점의 상관관계를 살펴보기 위해 제안한 방법론 및 통계학적 분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

알코올화합물의 인화점과 끓는점은 서로 상관관계가 있으며, 알코올화합물의 끓는점을 이용하여 인화점을 추산하는 다음과 같은 추산식을 제시하였다.

$$T_f = -116.4299 + 0.9257T_b + 4284.84 \frac{1}{T_b}$$

이 식에 의해 추산된 추산값과 문헌값의 평균편차는 3.6°C 정도였다.

참 고 문 헌

- Gmehling, J. and Rassmussen, R., I & E C Fundam., 21, 186(1982).
- High, M.S. and Danner, R.P., I & E C Res., 26, 1395, 1987.
- Nakano, Y., J. of Japan Soc. for Safety Eng., 29, 77, 1990.
- Hasegawa, k. and Kashiki, K., J. of Japan Soc. for Safety Eng., 29, 332, 1990.
- 이수경, 엄정호, 하동명, 이성민, 한국산업안전학회지, Vol. 7, No. 3, 53, 1992.
- Factory Mutual Engineering Corporation, Handbook of industrial loss prevention, 2nd. ed., McGraw-Hill, 1967.
- 綜合安全工學研究所編(日本), 火災爆發危險性の測定法, 日刊工業新聞社, 1977.
- Haessler, W.M., Fire fundamentals and control, Marcel Dekker Inc., 1989.
- Ladwing, T.H., Industrial fire prevention and protection, Van Nostrand Reinhold, 1991.
- Bretherick, L., Handbook of reactive chemical hazard, Butterworths, 1979.
- Perry, R.H. and Green, D., Perry's chemical engineer's handbook, 6th. ed., McGraw-Hill 1984.
- 박성현, 회귀분석, 민영사, 1991.
- Kuo, s., Computer applications of numerical methods, Addison-Wesley, 1972.