

가연성물질의 인화점에 관한 연구  
-용액론에 의한 3성분계의 인화점 예측을 중심으로-  
A Study on Flash Points of a Flammable Substances  
- Focused on Prediction of Flash Points in Ternary System  
by Solution Theory -

하동명<sup>†</sup> · 이수경\*

Dong-Myeong Ha<sup>†</sup> · Su-Kyung Lee\*

세명대학교 안전공학과

\*서울산업대학교 안전공학과

(2001. 07. 04 접수/2001. 08. 21 채택)

요 약

인화점은 가연성물질의 화재 및 폭발의 잠재위험성을 결정하는 데 가장 중요한 기초적인 특성치 가운데 하나이다. 인화점의 구분은 혼합용제를 구성하는 가연성액체를 안전하게 취급하기 위해서 매우 중요하다. 모든 인화점 거동의 기초는 증기압과 폭발한계이다. 가연성혼합용제의 인화점은 라울의 법칙, 달톤의 법칙, 르샤틀리에 법칙 그리고 활동도계수 모델을 사용함으로써 계산할 수 있다. 본 연구에서는 가연성 3성분계의 하부인화점의 문헌값을 라울의 법칙과 MRSM 모델을 의해 계산된 값과 비교하였다. 3성분계의 하부인화점의 자료는 라울의 법칙과 MRSM 모델에 의해 예측된 값과 거의 일치하였다. 제시한 방법론에 의해 가연성혼합용제의 인화점 실험자료의 신뢰도를 평가하는 것이 가능하다.

ABSTRACT

The flash points are one of the most important fundamental properties used to determine the potential for fire and explosion hazards of flammable substances. A classification of the flash points is important for the safe handling of flammable liquids which constitute the solvent mixtures. Basic to all flash points behavior are vapor pressure and explosive limits(lower explosive limit and upper explosive limit). The flash points of flammable solvent mixtures can be calculated with the appropriate use of the fundamental laws of Raoult, Dalton, Le Chatelier and activity coefficient models. In this study, the reference values of lower flash points were compared with the calculated values by using Raoult's law and MRSM(modified response surface methodology) model. The lower flash points were in agreement with the predicted by Raoult's law and MRSM model. By means of this methodology, it is possible to evaluate reliability of experimental data of the flash points of the flammable mixtures.

**Keywords** : Flash point, Flammables mixtures, Vapor pressure, Explosive limit, Le Chatelier

1. 서 론

화학산업의 공정설계에서는 온도, 압력, 농도 등에 대한 운전 범위와 반응물, 중간생성물, 생성물 및 부산물에 대한 물리적 및 화학적 특성, 화재 및 폭발 특성 그리고 독성 등을 파악하는 것이 무엇보다 중요하다.

가연성물질의 처리, 수송, 저장에 있어 설비의 결함 및 취급 부주의 등으로 인하여 화재 및 폭발이 발생할 수 있다. 따라서 가연성물질의 안전한 취급을 위해서는 이들 물질의 중요한 화재안전특성들(fire safety properties) 가운데 하나인 인화점(flash point)에 대한 지식을 필요로 한다.

인화점은 가연성액체의 액면 근처에서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의된다. 인화점은 하부인화점(lower flash point)과 상부인화점

<sup>†</sup>E-mail: hadm@venus.semyung.ac.kr(www.chollian.net/~hadm)

(upper flash point)으로 나뉘며, 일반적으로 인화점이 라 하면 하부인화점을 말한다.<sup>1)</sup>

화학산업에서 취급하는 화학물질은 순수물질로 사용되는 경우보다는 혼합물질로 사용되는 경우가 대부분이다. 취급하는 물질에 대해 그 자체의 위험성 시험을 거쳐 평가되고 이를 바탕으로 작성하는 것이 원칙으로 하고 있다. 그러나 현실적으로 유해 위험성, 안전성 등의 실험의 여러 제약과 이론적 접근의 어려움으로 그 다지 연구가 되지 않고 있으며, 특히 화재안전의 중요성을 감안한다면 순수물질에 비해 혼합물질의 연구는 초기 수준이라고 할 수 있다.

가연성물질의 화재안전특성치 예측은 다양한 변수에 의해 영향을 받기 때문에 완전한 이론이란 있을 수 없다. 따라서 실제로는 이론을 근거로 실험 자료를 이용하여 경험적 변수를 보강한 후 어느 정도 예측이 가능하도록 하고 있다. 완전하지 않은 예측식을 사용하기 보다는 실험에 의해 확인하는 것이 바람직하나, 부득이 하게 실험하기 어려운 가연성물질인 경우 예측식을 사용하여 안전을 확보할 수밖에 없다. 특히 최근에는 이론 및 모델 계산(model calculation)을 이용하여 가연성물질의 위험성 예측이 활발히 진행되고 있다.<sup>2,3)</sup> 실제와 가까운 경험식을 사용하는 것은 실험에 소요되는 시간, 노력 및 경비를 줄일 수 있으며, 또한 중요한 것은 상황에 따라 제한된 실험을 할 수밖에 없는 경우 실험에서 얻어진 측정 결과의 신뢰성 고찰을 뒷받침해 준다.

본 연구에서는 n-Heptane-n-Octane-n-Undecane계의 하부인화점 문헌자료<sup>4)</sup>의 신뢰성을 살펴보기 위해서 이상용액개념에 의한 이론값과 실험값을 비교 검토하였다. 또한 혼합용액의 물리적특성인 끓는점 및 공비점을 추산하는 식인 MRSM(modified response surface methodology) 모델<sup>5,6)</sup>을 이용하여 가연성 3성분계 혼합물에 대한 인화점 추산이 가능한지를 기존의 추산식과 비교 검토해 보았다. 제시된 방법론을 이용하여 여러 가연성혼합용제의 실험자료의 연고자 하는데 도움을 주고, 실험에서조차 얻기 어려운 혼합물의 인화점을 예측 할 수 있는 방법으로 사용하고, 또 화재 및 폭발을 방지하는 기초 이론과 자료로도 이용할 수 있게 하는데 그 목적이 있다.

## 2. 인화점과 폭발한계의 관계

인화점은 산업에서 취급하는 물질의 화재 및 폭발의 잠재적 위험성을 결정하는데 사용되는 가장 중요한 물리적 성질의 하나이다. 인화점은 화재안전과 수송에 있

어 가연성 액체의 구분에 대해 국가나 산업현장에서 실질적으로 이용되고 있다. 따라서 인화점에 대한 정확한 지식은 산업화재의 방호를 위해서는 매우 중요하다.

인화점은 공기중에 액체를 가열할 때 액체 표면에 증기가 발생하여 그 증기가 착화원에 접근할 경우 인화되는 액체의 최저온도를 말한다. 바꾸어 말하면 인화점은 가연성물질의 증기압이 폭발하한계(LEL, lower explosive limit)에서 농도와 같을 때의 온도를 하부인화점이라 하고, 폭발상한계(UEL, upper explosive limit)와 증기압이 만나는 점을 상부인화점이라 한다. 이에 관한 관계 설명은 이미 문헌<sup>7)</sup>에서 나타내었으므로 여기에서는 생략하도록 한다.

## 3. 가연성 혼합용제의 인화점 예측 이론 및 방법

일반적으로 가연성혼합용제의 인화점을 예측할 경우 이상용액(ideal solution)의 개념을 근거로 한 경우 Raoult의 법칙을 이용하여 인화점을 예측할 수 있으며, 비이상용액(non-ideal solution)에 대해서는 활동도계수(activity coefficient)를 계산한 후 이를 사용하여 예측이 가능하다.

지금까지 가연성혼합용제의 인화점 연구를 살펴보면, Thorne<sup>8)</sup>은 가연성과 난연성 혼합물의 인화점 추산을 Clausius-Clapeyron식과 van Laar 식으로부터 활동도계수를 계산하고, 이를 이용하여 인화점을 추산한 바 있다. Gmehling 등<sup>9)</sup>은 가연성 3성분계에 대해 그룹기여법(group contribution method)인 UNIFAC법을 이용하여 활동도계수를 계산하고, 이를 사용하여 인화점을 예측하여 문헌값과 비교하였다. Nakano<sup>10)</sup>는 에멀젼(emulsion)화 혼합연료의 인화점을 연구한 바 있다. 최근에는 Mok 등<sup>11)</sup>에 의한 2성분계 인화점 측정에 관한 연구, Ha 등<sup>7)</sup>에 의한 가연성 2성분계에 대한 인화점 연구 등을 들 수 있다. 이들 연구의 대부분은 2성분계에 국한되었으며, 폭발한계의 온도의존성 및 증기압 등의 이용에 있어 한정된 조건에서 연구가 이루어졌다.

본 연구에서는 문헌에서 얻은 가연성 3성분계 인화점 자료의 신뢰성을 살펴보기 위해서 먼저 순수가연성 물질에 대한 하부인화점을 폭발하한계와 증기압이 만나는 점에서 예측할 수 있다.

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

여기서  $P_i^s$ 는 포화증기압,  $L_i$ 는 폭발하한계이다.

순수성분의 인화점 예측 이론을 근거로 하여, Le Chatelier 법칙을 이용하여 2성분계 이상 다성분계의 인화점의 예측 경우 각 물질의 분압과 폭발한계값의 관계로 다음과 같이 나타내었다.

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

여기서  $P_i$ 는 부분압이다.

그러나 보다 정확한 인화점 예측을 위해서는 일반적으로 25°C에서 제시되어 있는 폭발한계 값을 사용할 수 없으므로 폭발한계의 온도의존식이 필요하다. 따라서 식 (2)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{L_i(t)} = 1 \quad (3)$$

이상용액인 경우 Raoult의 법칙에 의해 부분압은 조성과 증기압의 관계로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

한편 비이상용액의 개념을 도입한 경우  $P_i$ 는 보정계수인 활동도계수( $\gamma_i$ )를 이용한 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^s \quad (5)$$

또한 식 (4)와 (5)에 의한 혼합용제의 하부인화점을 예측하기 위한 증기압 계산식은 널리 사용되는 Antoine 식<sup>12)</sup>을 이용하였다.

$$\log P_i^s = A - \frac{B}{t + C} \quad (6)$$

여기서  $t$ 는 온도이고, A, B 그리고 C는 각 물질의 상수이다.

인화점을 예측하기 위해서는 식 (3)에서도 알 수 있듯이, 증기압에 대한 자료뿐만 아니라 폭발한계(연소한계)에 대한 지식도 필요하다. 폭발한계란 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 범위를 말하며, 폭발한계

는 폭발하한계와 상한계로 나누어지며 이들은 온도, 압력, 산소의 농도, 불활성가스의 영향을 받는다. 일반적으로 폭발한계의 자료로는 1기압, 25°C에서 가연성물질의 부피비로 제시되고 있다.

폭발한계는 압력이 일정할 경우 온도가 증가하면 폭발범위가 변하므로 이에 관한 경험식으로 Zabetakis<sup>13)</sup>는 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_i(25) - 0.182(t - 25)/\Delta H_{ci} \quad (7)$$

여기서  $L_i(25)$ 는 1기압, 25°C에서의 폭발하한계,  $L_i(t)$ 는 온도변화에 따른 폭발하한계 그리고  $\Delta H_{ci}$ 는 연소열이다.

또한 최근에 Ha<sup>14,15)</sup>는 알코올류 및 파라핀족탄화수소의 폭발한계의 온도의존성 연구를 한 바 있었으며, 파라핀족탄화수소인 경우 각 물질에 대한 폭발한계의 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다.

$$\text{n-Heptane: } L_i(t) = L_i(25)[0.96 - 5.164 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (8)$$

$$\text{n-Octane: } L_i(t) = L_i(25)[0.986 - 5.796 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (9)$$

$$\text{n-Undecane: } L_i(t) = L_i(25)[1 - 8.5 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (10)$$

이와같이 Raoult의 법칙, Dalton의 법칙, Le Chatelier의 법칙, 활동도계수 추산식 그리고 폭발한계의 온도의존식을 사용하여 인화점들을 예측이 가능하다.

#### 4. 용액론에 의한 인화점 예측

그동안 가연성혼합용제에 대해 인화점 연구는 실험 측정 결과를 제시하는데 국한하였으나, 본 연구에서는 문헌에서 얻어진 실험자료와 이론식에서 얻어진 추산값을 비교 검토하므로 제시된 실험 자료의 신뢰성을 고찰하여, 이를 근거로 가연성혼합물의 인화점 연구에 필요한 자료로 제공하고자 한다.

비이상용액의 개념에 의한 혼합물 인화점 예측 경우 기액평형자료가 있어야 하며 이 자료를 이용하여 활동

Table 1. Antoine constants, explosive limits and heats of combustion for pure substances

Properties Components	A	B	C	LFL [Vol%]	UFL [Vol%]	$\Delta H_{ci}$ [kJ/mol]
n-Heptane	6.89386	1264.37	216.640	1.1	7.0	4853.5
n-Octane	6.93142	1358.80	209.855	0.98	6.5	5512.0
n-Undecane	6.97220	1569.57	187.70	0.64	5.0	7487.4

**Table 2.** Comparison of experimental and estimated flash points by using Raoult's law for n-heptane( $X_1$ )-n-octane ( $X_2$ )-n-undecane( $X_3$ ) system

Mole fraction			Flash point (°C)		
$X_1$	$X_2$	$X_3$	Exptl. <sup>4)</sup>	Zabetakis	Ha
1	0	0	-1.11	-4.89	-5.28
0	1	0	15.56	14.41	14.28
0	0	1	60	62.02	61.50
0.33	0.33	0.34	10	8.83	8.40
0.25	0.15	0.6	14	15.16	14.62
0.2	0.2	0.6	16	17.27	16.75
0.05	0.05	0.9	37	40.29	39.61
Average absolute deviations (A.A.D.)			-	1.98	1.79

도계수를 계산할 수 있다. 그러나 n-Heptane-n-Octane-n-Undecane 계의 경우 기액평형자료가 없으므로 Raoult 식을 이용하여 인화점을 예측하는데 사용하였다. Table 1에는 인화점 계산을 위해 필요한 각 순수 물질의 Antoine 상수,<sup>16)</sup> 폭발한계<sup>17)</sup> 그리고 연소열<sup>18)</sup>을 나타내었다.

문헌값과 이론식에 예측값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.D.(average absolute deviation)를 사용하였다.

$$A.A.D. = \sum \frac{|t_{pred.} - t_{exp.}|}{N} \quad (11)$$

여기서  $t_{pred.}$ 는 예측식에 의해 추산값,  $t_{exp.}$ 는 문헌에 제시된 실험값 그리고 N는 자료 수이다.

Table 2에서는 용액론을 이용하여 인화점을 예측할 때 온도의존식을 Zabetakis 식<sup>11)</sup>과 Ha 식<sup>13)</sup>을 각각 이용하여 인화점을 예측한 예측값과 문헌값<sup>4)</sup>을 비교하여 나타내었다.

n-Heptane-n-Octane-n-Undecane계의 경우 Raoult의 법칙과 Zabetakis의 폭발한계 온도의존식을 이용하여 인화점을 예측한 예측값과 문헌값의 차이가 평균 1.98°C였으며, Raoult의 법칙과 Ha의 폭발한계 온도의존식을 이용하여 인화점을 예측한 예측값과 문헌값의 차이는 1.79°C로 나타났다.

인화점 예측을 위해 도입한 예측식에 있어  $L_i(t)$ 에 사용된  $L_i(25)$ 에 강하게 의존하므로  $L_i(25)$  값에 따라 계산 결과가 크게 영향을 받으므로 정확한 값의 선정이 필요하며, 본 연구를 통해 폭발한계의 온도의존식들 사용에 따라 인화점 예측에 영향이 있는 것으로 밝혀짐에 따라 지금까지 탄화수소에 사용되는 Zabetakis 식을 모든 물질에 적용하여 왔으나, 이에 대한 고찰도 필요하다고 사료된다. 또한 증기압 계산식인 Antoine

식의 사용에 있어서 적용온도 범위를 벗어난 범위에서 얻어진 실험자료인 경우 역시 계산 결과에 약간의 영향이 있다.

따라서 인화성 혼합용제의 위험성을 보다 정확히 예측하기 위해서는 Raoult의 법칙에 의한 인화점 연구뿐만 아니라 활동도계수 추산식에 대한 연구 등이 필요하고, 또한 증기식인 Antoine식 이외의 다른식에 대한 연구뿐만 아니라 폭발한계의 온도의존식에 대한 연구도 계속 이루어져야 할 것으로 본다.

3성분계 인화성혼합용액의 인화점 실험자료의 신뢰성 평가가 시도됨으로써 앞으로 산업 현장에서 많이 사용되고 있는 혼합용제의 위험성 평가가 사료된다. 또한 본 연구에서 인용된 3성분계 혼합용제의 자료는 산업현장에서 안전성을 확보하는 데 기초 자료로 이용하며, 제시한 방법론에 의해 실험에서조차 찾기 어려운 산업현장에서 취급하는 수많은 인화성혼합용제의 위험성 판정 기준인 인화점들을 예측할 수 있는 방법으로 이용되기를 기대한다.

## 5. MRSM모델과 Computer Plotting 의한 인화점 추산

### 5.1 MRSM 모델에 의한 인화점 예측

앞 절에서도 설명하였지만 가연성 액체혼합물의 인화점은 액체혼합열역학의 개념을 이용하여 예측이 가능하였다. 본 절에서는 혼합용액의 특성인 끓는점 및 공비점을 추산하는 식인 MRSM 모델<sup>3,4)</sup>을 이용하여 가연성액체혼합물의 인화점을 예측이 가능한지를 시도하여 기존의 추산 방법과 비교 검토하고자 한다.

다중회귀분석이란 독립변수와 종속변수간의 관련성을 수학적 모형(모델)을 이용하여 측정된 변수들의 자료로부터 추정하고 분석하는 통계적인 방법으로 추정된 모델을 사용하여 필요한 예측을 하거나 관심있는 통계적 추정과 검정을 실시한다. 이 방법에 대해서는 이미 여러 문헌을 통하여 소개하였으므로 여기서는 간략히 나타내기로 한다.

제시한 모델을 다항식의 일반적인 형태로 표시하면 다음과 같은데,

$$Y = a + bx + cx^2 + dx^3 + ex^4 + \dots + px^p + \dots \quad (12)$$

여기서 각 매개변수 a, b, c, d, e, ...을 추산하기 위한 방법으로 최소화(minimization) 방법을 이용하였다. 이 방법은 sum of square of deviation(S.S.D.)을 구하기 위해 각 매개변수를 편미분하여 이를 영(zero)으

**Table 3.** Comparison of experimental and estimated flash points by using several correlations for n-heptane( $X_1$ )-n-octane( $X_2$ )-n-undecane( $X_3$ ) system

Mole fraction			Flash point (°C)		
$X_1$	$X_2$	$X_3$	Exptl. <sup>4)</sup>	Raoult	MRSM model
1	0	0	-1.11	-5.28	-1.11
0	1	0	15.56	14.28	15.56
0	0	1	60	61.50	57.03
0.33	0.33	0.34	10	8.40	10.82
0.25	0.15	0.6	14	14.62	14.00
0.2	0.2	0.6	16	16.75	13.49
0.05	0.05	0.9	37	39.61	41.66
Average absolute deviation (A.A.D)			-	1.79	1.57

로 두어서 얻어지는 정규식(normal equation)의 해를 구하면 된다.

가연성 액체혼합물의 인화점을 추산하는 MRSM 모델을 이용하여 다중회귀분석을 통해 다음과 같은 최적

화된 추산식을 얻었다.

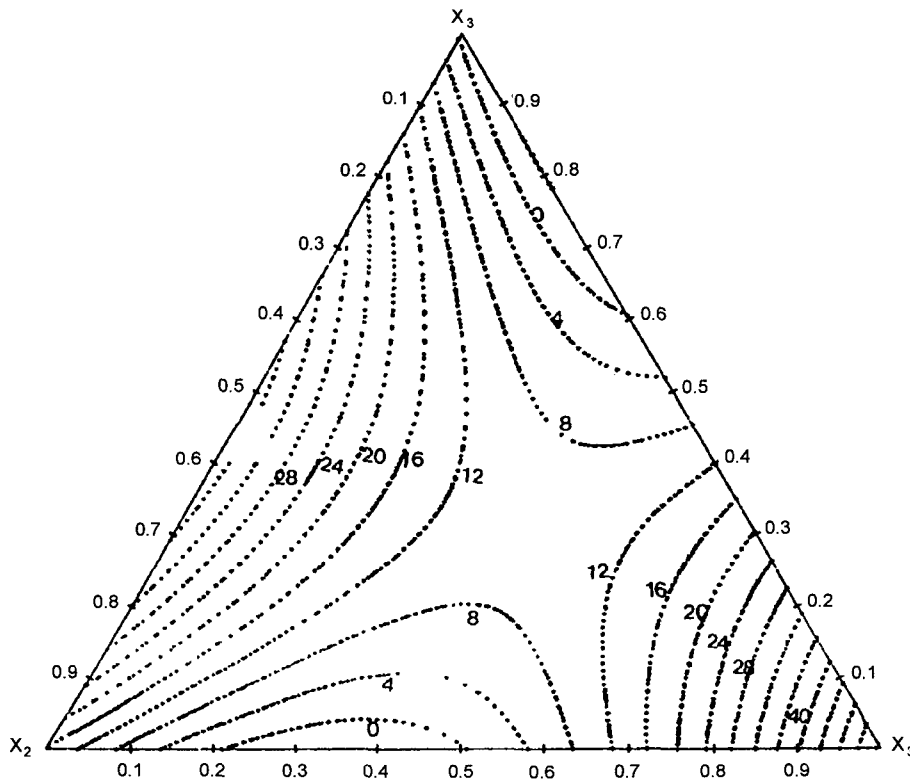
MRSM 모델 \*

$$T_{fm} = -1.11x_1 + 15.56x_2 + 57.03x_3 + 122.261x_1x_2 - 91.281x_1x_3 - 146.312x_2x_3 \quad (13)$$

여기서  $T_{fm}$ 은 가연성 액체 혼합물의 인화점이며  $x_1$ ,  $x_2$ , 및  $x_3$ 은 각 순수물질의 조성이다.

n-Heptane-n-Octane-n-Undecane계를 이용하여 MRSM 모델들에 의한 인화점 추산값을 실험값과 비교하고자 한다. Table 3에서 n-Heptane-n-Octane-n-Undecane계의 경우 MRSM모델에 의한 인화점의 추산값과 실험값의 차이가 A.A.D로 1.57°C의 값을 나타내고 있으므로 Raoult 식에 의한 결과 보다 개선된 결과를 보이고 있으므로 본 연구에서 제시한 예측식에 의한 인화점 예측이 가능함을 역시 보여주고 있다.

가연성 3성분계자료인 n-Heptane-n-Octane-n-Undecane계를 이용하여 이론적인 Raoult의 법칙에 의한 인화점 예측도 가능하다고 할 수 있으며, MRSM 모델에 의한 인화점 역시 예측할 가능하였다.



**Fig. 1.** Isotherms of flash points of n-heptane( $X_1$ )-n-octane( $X_2$ )-n-undecane( $X_3$ ) system by using MRSM model.

따라서 MRSM모델에 의해 혼합용액의 끓는점 및 공비점 추산뿐만 아니라 인화점의 추산도 가능함을 제시하였다. 하나의 3성분계로서 이 방법론의 타당성을 검증할 수 없으나 MRSM 모델에 의해 추산 가능성을 제시함으로써 보다 많은 연구가 이루어져야 할 것으로 본다.

### 5.2 Computer Plotting에 의한 인화점 추산

가연성 액체 혼합물의 인화점을 추산식인 MRSM 모델을 이용하여 조성 변화에 따른 인화점 등온선을 Computer Plotting에 의해 도시하였다. 여기에 사용된 알고리즘은 Newton-Raphson법으로 다음과 같다.<sup>5,6)</sup>

$$x_{n+1} = x_n - FT(x_i)/FT'(x_i) \quad (14)$$

$$FT(x_i) = \sum T_i x_i + \sum \sum A_{ij} x_i x_j - T = 0 \quad (15)$$

여기서  $FT(x_i)$ 는 3성분계 MRSM모델에서 표현하고자 하는 임의의 온도  $T$ 와의 차이이며,  $FT'(x_i)$ 는  $FT(x_i)$ 를 조성에 대하여 편미분했을 때의 값이다.  $FT(x_i)$ 를 표현하는 식은  $\sum x_i = 1$ 을 이용하여  $x_i = 1 - x_j - x_k$  ( $i, j$  및  $k$ 는 1, 2 및 3)로 놓고 MRSM 모델에 대입하여 두 성분( $x_j, x_k$ )만으로 된 식과 3성분( $x_i, x_j$  및  $x_k$ )의 모든 성분을 고려한 식을 생각할 수 있다. 위 두 가지 방법은 동일하며, MRSM 모델의 경우는 후자의 방법으로 계산하였다.

계산과정을 간단히 소개하면 다음과 같다. 식 (15)를 만족시키는 조성과 온도의 계산은 임의의 한 조성을 일정한 간격(여기서는 0.01)으로 변환시키면서 식 (14)를 Newton-Raphson법에 의해  $FT(x_i)$ 의 절대값이 설정한 허용오차(여기서는 0.00001) 범위 내에 있을 때 조성이 온도  $T$ 를 만족하는 조성이 된다. 위와 같은 방법을 3성분계를 구성하는 각 조성에 대해 모두 적용하여, 등온선의 형태에 따라 임의의 조성에서 발산이나 진동에 의한 계산상의 문제점을 보완하였다.

n-Heptane-n-Octane-n-Undecane계의 혼합물의 조성 과 온도범위내에서 계산된 온도와 조성값을 이용하여 혼합물의 인화점 등온선을 도시하여 Fig. 1에 나타내었다. 혼합물의 전 조성에서 시각적으로 인화점 분포를 쉽게 알 수 있다. Computer Plotting에 의한 인화점 등온선 분포 역시 문헌값과 거의 일치함을 알 수 있으므로 다른 혼합 조성에서도 쉽게 인화점을 예측할 수 있다. 앞으로 MRSM 모델을 이용하여 다른 가연성 3성분계 혼합물들에 대한 인화점 연구뿐만 아니라 다른 화재 및 폭발 특성치인 폭발한계(explosive limits) 및 자연발화점(AIT, auto-ignition temperature) 등의 연구에 이용되기를 기대한다.

## 6. 결 론

3성분계 가연성혼합물의 인화점 예측을 위해 n-Heptane-n-Octane-n-Undecane계에 대해 이론식인 Raoult의 법칙, Dalton의 법칙, Le Chatelier의 법칙을 이용한 계산값을 실험값과 비교 검토하였다. 또한 혼합용액의 특성인 끓는점 및 공비점(azeotropic point)을 추산하는 MRSM모델을 이용하여 인화점을 예측하여 얻은 결과를 문헌값과 비교 검토하여 다음과 같은 종합적인 결론을 얻었다.

1. 가연성 액체혼합물을 이상용액의 개념을 도입하여 인화점을 추산한 결과 실험값과 추산값의 차이는 1.79°C로서 문헌값과 거의 일치하였다.
2. MRSM 모델에 의해 3성분계 가연성 액체혼합물에 대한 인화점 추산한 결과 실험값과 문헌값의 차이는 1.57°C로서 예측이 가능함을 알 수 있었으며, 추산식은 다음과 같다.

$$T_{im} = -1.11x_1 + 15.56x_2 + 57.03x_3 + 122.261x_1x_2 - 91.281x_1x_3 - 146.312x_2x_3$$

3. 제시한 추산식을 사용하여 Computer Graphics에 의해 3성분계 인화점 등온선 분포를 나타낼 수 있으므로 이 분포에 의해 여러 다른 조성에서의 인화점들도 시각적으로 쉽게 예측할 수 있다.
4. 제시된 방법론에 의해 가연성혼합물의 실험자료를 평가할 수 있을 것이다.

## 참고문헌

1. Lee, S.K. and Ha, D.M., "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul(1997).
2. Hshieh, F.Y., "Correlation of Closed-Cup Flash Points with Normal Boiling Points for Silicone and General Organic Compounds", Fire and Materials, Vol. 21, pp.277-282(1997).
3. Hanley, B., "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Cup Flash Points for Multicomponent Mixtures", Process Safety Progress, Vol. 17, No. 2, pp.86-97(1998).
4. Affens, W.A. and McLaren, G.W., "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", J. of Chem. Eng. Data, Vol. 17, No. 4, pp. 482-488(1972).
5. Kim, M.G., Ha, D.M. and Park, J.C., "Modified Response Surface Methodology(MRSM) for Phase Equilibria-Application", Korean J. Chem. Eng., Vol. 12, No. 1, pp. 39-47(1995).

6. Ha, D.M. and Kim, M.G., "Prediction of Flash Points for the Flammable Ternary System", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 12, No. 3, pp. 76-82(1997).
7. Ha, D.M., Mok, Y.S. and Choi, J.W., "A Study on Flash Points of Flammable Substances-Pure Substances and a Mixture of Binary System-", J. of the Korean Institute of Fire Science & Engineering, Vol. 13, No. 1, pp. 11-19(1999).
8. Thorne, P.F., "Flash Points of Mixtures of Flammable and Non-flammable Liquids", Fire and Materials, Vol. 1, pp. 134-140(1977).
9. Gmehling, J. and Rassmussen, P., "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 21, No. 2, 186-188 (1982).
10. Nakano, Y., "Estimation of Flash Point of Emulsified Fuels", J. of Japan Society for Safety Engineering, Vol. 29, No. 2, pp. 77-88(1990).
11. Mok, Y.S., Choi, J.W., Kim, Y.I., Choi, I.G. and Ha, D.M., "Study on the Flash Point Determination of 2-Propanol-Toluene Mixture", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 12, No. 3, pp. 114-119(1997).
12. Smith, J.M. and Van Ness, H.C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill(1987).
13. Zabetakis, M.G., "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", US Bureau of Mines, Bulletin 627(1965).
14. Ha, D.M., "A Study on Flash Points of Flammable Materials-Prediction of Explosive Properties and Temperature Dependence of Explosive Limits for Alcohols", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 14, No. 1, pp. 93-99(1999).
15. Ha, D.M., "Prediction of Temperature Dependence of Lower Explosive Limits for Paraffinic Hydrocarbons", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 15, No. 3, pp.71-77 (2000).
16. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 1 ~Part 7", Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen(DECHEMA)(1980).
17. 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).
18. Lide, D.R., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 75th ed., CRC Press(1994).