

클리브랜드 개방식 장치를 이용한 이성분계 하부인화점 측정 및 계산

이성진[†] · 하동명^{*}

세명대학교 임상병리학과 · *세명대학교 보건안전공학과

(2008. 7. 15. 접수 / 2008. 9. 12. 채택)

The Measurement and Calculation of the Lower Flash Points using of Binary Systems Using Cleveland Open Cup Tester

Sungjin Lee[†] · Dong-Myeong Ha^{*}

Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University

^{*}Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

(Received July 15, 2008 / Accepted September 12, 2008)

Abstract : The lower flash points for the flammable binary systems, 2-propanol+formic acid and 2-propanol+n-butyric acid, were measured by Cleveland open cup tester. The optimization method using van Laar equation and the Raoult's law were used to estimate the lower flash points and were compared with experimentally-derived data. The calculated values based on the optimization method were found to be better than those based on the Raoult's law.

Key Words : flash point, cleveland open cup apparatus, 2-Propanol+formic acid system, van Laar equation, optimization method

1. 서론

인화점은 가연성 액체의 표면 근처에서 인화가 발생하는 데 필요한 증기가 발산되는 액체의 최저 온도이다. 인화점은 하부인화점(lower flash point)과 상부인화점(upper flash point)으로 분류하고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다¹⁾.

일반적으로 인화점이 낮을수록 화재 위험성은 그만큼 커진다. 따라서 가연성 물질의 안전한 보관 및 취급을 위해서 인화점은 매우 중요한 정보이다. 가연성 순수 물질의 인화점은 관련 문헌에 충분히 제시되어 있으나, 가연성 혼합물에 대한 인화점은 비교적 적은 것이 사실이다.

인화점 측정 장치는 크게 밀폐식 장치와 개방식 장치로 분류할 수 있으며²⁾, 개방식 장치에 의한 인화점 측정치가 밀폐식 장치에 의한 것 보다 높은 것으로 보고되어 있다³⁾.

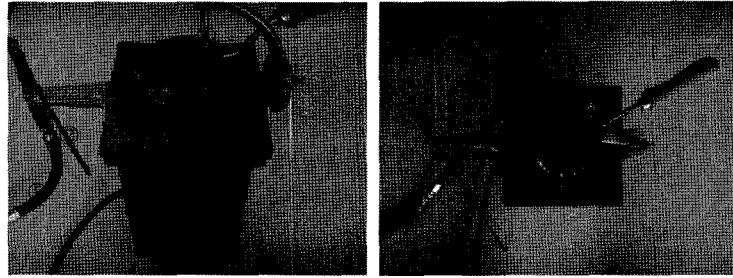
다성분계 혼합물의 인화점을 예측하기 위한 연구가 진행되어 왔다. White 등⁴⁾은 이성분계 탄화수소 혼합물의 인화점을 Raoult의 법칙을 이용하여 예측

하였고, Gmehling 등⁵⁾은 삼성분계 가연성 혼합물의 인화점을 UNIFAC 모델식을 이용하여 예측하였다. Ha 등⁶⁾은 RSM(response surface methodology)을 이용하여 가연성 삼성분계 혼합물의 인화점을 예측하였고, Liaw 등^{7,8)}은 이성분계 및 삼성분계 가연성 혼합물의 인화점 예측 모델식을 제시하였다. Ha 등⁹⁾은 이성분계 가연성 혼합물의 하부 및 상부 인화점을 예측하였고, 최근 Lee와 Ha¹⁰⁾는 팬스키마틴 밀폐식 장치를 이용하여 난연성 물질이 포함된 이성분계 혼합물의 인화점을 활동도계수 모델식을 이용해 예측하였다.

기존 인화점 예측 모델의 한계는, 기-액 상평형 데이터(VLE data)에 의해 얻어진 이성분계 파라미터가 없을 시 활동도계수 모델식을 활용한 예측이 불가능하다는 점이다. 이를 극복하기 위해 활동도계수를 얻기 위한 최적화 기법이 필요하다.

본 연구에서는 가연성 혼합물인 2-propanol+formic acid계 및 2-propanol+n-butyric acid계에 대해 클리브랜드 개방식 장치를 이용하여 하부 인화점을 측정 후 이를 Raoult의 법칙을 활용한 계산값과 비교하였다. 또한, 실험값을 토대로 최적화 기법을 활용하여 인화점을 계산하였으며, 이를 Raoult의 법

[†] To whom correspondence should be addressed.
pappi68@hanmail.net



① A thermometer ② A test flame applicator ③ A test cup ④ A heating plate
 ⑤ A hose to a gas source ⑥ A heater inside ⑦ A current Regulator

Fig. 1. Photograph of Cleveland open cup apparatus.

칙과 비교 검토하였다.

본 연구에서 얻은 결과를 화재 및 폭발을 방지하는 기초 자료로 제공하고자 하며, 기-액 상평형(vapor-liquid equilibrium) 자료가 없는 가연성 혼합물의 인화점을 예측하는 방법으로 활용되기를 기대한다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 연구에서는 클리브랜드 개방식(Cleveland open cup)장치를 사용하였고, 그 자세한 묘사는 Fig. 1에 나타내었다. 본 장치는 몸체부, 시료컵(test cup) 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다.

몸체부는 가열장치, 전원 개폐기, 전열 조절기 등으로 구성되어 있으며, 시료컵(test cup)장치부의 시료컵은 용량이 80mL 정도이며, 재질은 열전도도가 높은 구리로 되어 있고, 시료컵 조절기(test cup handle), 온도계 삽입구 등으로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염접근장치(test flame applicator), 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전밸브 등으로 구성 되어 있다.

2.2. 실험시료

본 연구에서 사용된 시료는 산업 현장에서 널리 사용되고 있는 2-Propanol(99.5%), formic acid(99.0%)와 n-butyric acid(99.5%)로 Acros 회사 제품을 사용하였다. 이들 시약을 각각 다른 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였으며, 별도의 정제과정은 거치지 않았다.

2.3. 실험방법

본 연구에서의 실험은 ASTM D92¹¹⁾ 규정에 따라

다음과 같은 순서로 진행되었다.

- 1) 시약을 각각 실험하고자 하는 몰비(mole fraction)로 혼합하였다.
- 2) 시료컵의 표시선까지 80mL의 시료(혼합용제)를 채우고, 시약 표면의 기포를 제거했다.
- 3) 시험불꽃을 점화하고 화염의 크기를 직경 4mm가 되도록 조정했다.
- 4) 시약에 대한 승온속도는 60°C/min.으로 설정하고, 시험불꽃을 시료컵의 중심을 횡단하여 통과시켰다.
- 5) 제 4)번의 방법에 의하여 인화되지 않는 경우에는, 시약의 온도가 상승할 때 마다 시험불꽃을 시료컵의 중심을 횡단하여 일직선으로 1초간 통과시키는 조작을 인화할 때 까지 반복하였다.
- 6) 제 5)번의 방법에 의하여 인화된 가장 낮은 온도를 인화점으로 결정하였다.

3. Raoult의 법칙을 활용한 가연성 혼합물의 하부 인화점 예측

우선 이성분계 가연성 혼합물이 기-액 상평형 상태에 놓여 있다고 가정한다. 그러면, 다음과 같은 르샤틀리에 법칙¹²⁾이 적용된다.

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

여기서, i 는 혼합물 속의 단일성분 i 를 의미하며, y 는 기상 몰분율을 의미한다. 또한, LFL_i 는 하부인화한계를 의미한다. 또한, LFL_i 은 인화점에서의 포화증기압인 $P_{i,fp}^{sat}$ 와 기-액 상평형 상태에서의 전체 압력인 P 에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$LFL_i = \frac{P_i^{sat}}{P} \quad (2)$$

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

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3)$$

여기서, Φ_i 는 퓨가서티 계수, x_i 는 액상 물분율, γ_i 는 활동도 계수, f_i 는 퓨가서티를 의미한다.

한편, 고압이 아닌 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 i의 퓨가서티는 다음과 같이 표현된다.

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

여기서, P_i^{sat} 는 온도 T에서의 증기압이다. 따라서, 식 (3)에 식 (4)와 식 (5)를 삽입하여 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 삽입하여 정리하면 다음과 같은 수식이 성립한다.

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

여기서, x_i 는 실험으로부터 얻어진다. 그리고, 순수성분의 압력은 다음과 같은 Antoine 식¹³⁾으로부터 계산할 수 있다.

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

여기서 A, B 및 C는 Antoine 상수이며 T의 단위는

섭씨온도(°C)이다. 또한, Antoine 상수인 A, B 및 C는 문헌¹³⁾으로부터 얻을 수 있으며, Table 1에 정리해 제시하였다.

Table 1. The Antoine coefficients of the components

Coefficients Components	A	B	C
2-Propanol	8.8783	2010.33	252.636
Formic acid	6.9446	1295.26	218.000
n-Butyric acid	7.7399	1764.68	199.892

인화점에서의 순수성분 i의 증기압($P_{i,fp}^{sat}$)은 순수성분 i의 인화점($T_{i,fp}$)을 식 (9)에 대입함으로써 구할 수 있다. 또한, Raoult의 법칙을 적용하면 활동도계수(γ_i) 값은 1이 되므로 식 (8)은 다음의 식 (10)으로 표현된다.

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

이상과 같이 식 (10)을 만족하는 온도를 계산함으로써 Raoult의 법칙을 활용한 이성분계 가연성 혼합물의 인화점을 예측할 수 있다¹⁴⁾.

4. 최적화 기법을 활용한 이성분계 가연성 혼합물의 인화점 계산

이성분계 가연성 혼합물의 하부 인화점을, 최적화 기법을 활용하여 예측하기 위해서 다음과 같은 목적함수(F)를 설정하였다.

$$F = \sum_{j=1}^N ABS(T_{j,exp}^f - T_{j,cal}^f) \quad (11)$$

여기서, N은 실험값의 갯수이며, ABS는 절대값을 나타낸다. 또한, $T_{j,exp}^f$ 는 측정된 하부 인화점이며, $T_{j,cal}^f$ 는 추산된 하부 인화점이다.

$T_{j,cal}^f$ 은 식 (8)을 만족시키는 온도를 계산함으로써 얻어지며, 식 (8)의 각 성분의 활동도 계수는 다음과 같은 van Laar 식¹³⁾으로부터 구해진다.

van Laar 식 :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \\ \ln \gamma_2 &= A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \end{aligned} \quad (12)$$

Table 2. The optimized binary parameters of the van Laar equations for each binary system

Systems	Parameters	van Laar	
		A ₁₂	A ₂₁
2-Propanol(1)+Formic acid(2)		-6.01544	0.25988
2-Propanol(1)+n-Butyric acid(2)		-0.08726	-25.53039

van Laar 식에서 두개의 이성분계 파라미터, A₁₂, A₂₁의 초기값을 설정하였고, 최적화 기법인 SIMPLEX 방법¹⁵⁾으로 일정한 증분 씩 초기 파라미터에 더하거나 감해서 그때 마다 식 (8)을 만족하는 하부 인화점을 계산하여 목적함수(F)를 최소화시키는 이성분계 파라미터 값을 결정하였다. 그 결과를 다음의 Table 2에 제시하였다.

5. 결과 및 고찰

본 연구에서는 2-propanol+formic acid계 및 2-propanol+n-butyric acid 계의 하부 인화점을 클리브랜드 개방식 장치를 이용해 측정하였으며, Raoult의 법칙과 최적화 기법을 활용하여 하부 인화점을 계산하였다. 그 결과를 Table 3과 Table 4에 제시하였다.

Table 3과 Table 4에서는 실험값과 계산값을 비교하여 나타내었고, 실험값과 계산값의 차이는 A.A.D. (average absolute deviation)¹⁶⁾를 이용해 나타내었다.

$$A.A.D. = \frac{\sum_{i=1}^N |T_i^{exp} - T_i^{cal}|}{N} \quad (13)$$

여기서, T^{exp}는 측정된 하부 인화점이고, T^{cal}는 계산된 하부 인화점이다. 그리고 N은 실험값의 개수이다.

또한, 실험값과 계산값을 비교한 결과를 보다 쉽게 볼 수 있도록 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

Table 3에서 알 수 있듯이, 2-propanol+formic acid 계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 2.47°C(A.A.D.)이었고, 최적화 기법을 활용한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.15°C(A.A.D.)이었다.

또한, Table 4를 살펴보면, 2-propanol+n-butyric acid계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.40°C(A.A.D.)이었고, 최적화 기법을 활용한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 0.80°C(A.A.D.)이었다.

A.A.D.에서 알 수 있듯이, Raoult의 법칙에 의한 예측값 보다 최적화 기법을 활용한 예측값이 실험

값에 근사하였다. 이는 이상용액이 아닌 실제 혼합물의 인화점 예측에는 Raoult의 법칙을 적용하는데 한계가 있음을 말해 준다.

Table 3. Experimental and predictive flash points of 2-propanol+formic acid system

Mole Fractions (2-propanol:formic acid)	Exp.	Raoult's law	Optimization method
1.000 : 0.000	22.0	-	-
0.902 : 0.098	25.0	23.25	23.12
0.703 : 0.297	26.0	26.22	25.77
0.494 : 0.506	31.0	30.25	29.33
0.299 : 0.701	32.0	35.50	33.99
0.101 : 0.899	38.0	44.13	38.00
0.000 : 1.000	52.0	-	-
A.A.D.	-	2.47	1.15

Table 4. Experimental and predictive flash points of 2-propanol+n-butyric acid system

Mole Fractions (2-propanol:n-butyric acid)	Exp.	Raoult's law	Optimization method
1.000 : 0.000	22.0	-	-
0.901 : 0.099	25.0	23.65	25.00
0.702 : 0.298	30.0	27.63	29.07
0.504 : 0.496	34.0	32.97	34.42
0.305 : 0.695	40.0	40.98	42.40
0.091 : 0.909	59.0	57.74	58.77
0.000 : 1.000	73.5	-	-
A.A.D.	-	1.40	0.80

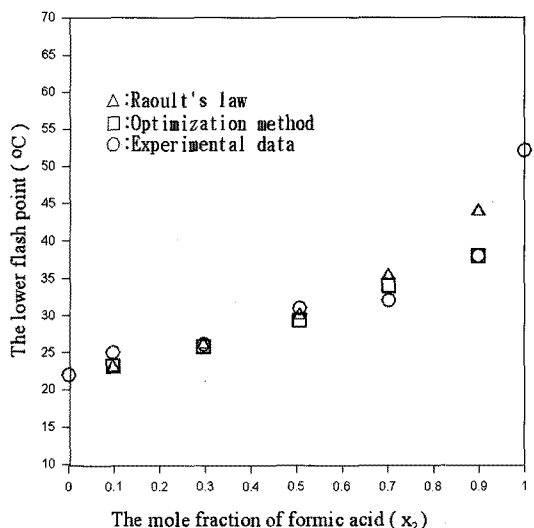


Fig. 2. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the 2-propanol(1)+formic acid(2) system.

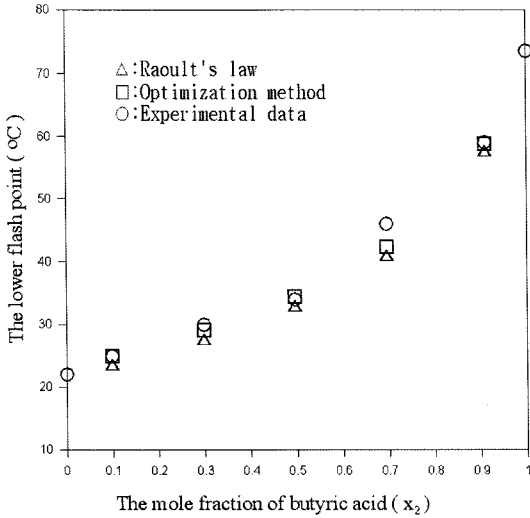


Fig. 3. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the 2-propanol(1)+n-butyric acid(2) system.

특히, 본 연구의 2-propanol+formic acid계 및 2-propanol+n-butyric acid 계는 기-액 상평형 실험 자료가 없으므로 이성분계 파라미터를 문헌을 통해 확보할 수 없다. 이는 본 연구에서 제시한 최적화 기법을 활용하지 않고서는 식 (8)을 만족시키는 하부 인화점을 계산할 수 없음을 의미한다.

따라서, 본 연구에서 제시한 최적화 기법을 활용한 예측 방법을 통해서 기-액 상평형 실험 자료가 없는 여러 가연성 혼합 용제의 하부 인화점 예측이 가능해 졌다. 이와 같은 예측 방법론이 산업현장의 안전 확보 자료로 활용되기를 기대한다.

6. 결론

2-Propanol+formic acid계와 2-propanol+n-butyric acid 계의 하부 인화점을 클리브랜드 개방식 장치를 활용하여 측정하였고, Raoult의 법칙과 최적화 기법을 통해 얻은 활동도 계수를 이용하여 하부 인화점을 예측한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 2-Propanol+formic acid계에서, Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 2.47°C (A.A.D.)이었고, 최적화 기법을 활용한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.15°C (A.A.D.)이었다.

2) 2-Propanol+n-butyric acid계에서, Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.40°C (A.A.D.)이었고, 최적화 기법을 활용한 계산값과 실험값의

평균온도 차이는 0.80°C (A.A.D.)이었다.

3) A.A.D.를 비교해 본 결과, Raoult의 법칙에 의한 예측값 보다 최적화 기법을 활용한 예측값이 실험값에 상당히 근사하였다.

4) 본 연구에서 제시한 최적화 기법을 활용함으로써 기-액 상평형 실험자료가 없는 여러 가연성 혼합 용제의 하부 인화점 예측이 가능해 졌다.

참고문헌

- 1) E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Material", 2nd ed., Prentice-Hall, 1990.
- 2) D.M. Ha, S.J. Lee, Y.C. Choi and H.J. Oh, "Measurement of Flash Points of Binary Systems by Using Closed Cup Tester", HWAHAK KONGHAK, Vol. 41, No. 2, pp. 186~191, 2003.
- 3) H.J. Liaw and Y.Y. Chiu, "The Prediction of the Flash Point for Binary Aqueous-Organic Solution", J. of Hazardous Material, Vol. A101, pp. 83~106, 2003.
- 4) D. White, C.L. Beyler, C. Fulper and J. Jeonard, Fire Safety J., Vol. 28, pp. 1~31, 1997.
- 5) J. Gmehling and P. Rasmussen, "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 21, No. 2, pp. 186~188, 1982.
- 6) D.M. Ha and M.G. Kim, "Prediction of Flash Point for the Flammable Ternary System", J. of the KOSOS, Vol. 12, No. 3, pp. 76~82, 1997.
- 7) H.J. Liaw, C.L. Tang and J.S. Lai, "A Model for Predicting the Flash Point of Ternary Flammable Solution of Liquid", Combustion and Flame, Vol. 138, pp. 308~319, 2004.
- 8) H.J. Liaw and Y.Y. Chiu, "A General Model for Predicting the Flash Point of Miscible Mixtures", J. of Hazardous Material, Vol. 137, pp. 38~46, 2006.
- 9) D.M. Ha, Y.S. Mok and J.W. Choi, "Flash Points of a Flammable Liquid Mixture of Binary System", Hwahak Konghak, Vol. 37, No. 2, pp. 146~150, 1999.
- 10) S.J. Lee and D.M. Ha, "The Lower Flash Points of Binary Systems Containing Non-Flammable Component", Korean J. Chem. Eng., Vol. 20, No. 5, 799~802, 2003.
- 11) D.M. Ha and S.J. Lee, "The Measurement and Estimation of Lower Flash Points for n-Propanol+Acetic acid and n-Propanol+n-Propionic Systems", J. of the KOSOS, Vol. 22, No. 4, pp. 37~42, 2007.
- 12) Le Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability limits", Ann. Minnes, Vol. 19, 388, 1891.

- 13) C.R. Reid, J.M. Prausnitz and B.E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition., McGraw-Hill, New York, 102, 1998.
- 14) 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, Vol. 15, pp. 429~438, 2002.
- 15) J.L. Kuester and J.H. Mize, "Optimization Techniques with Fortran", McGraw-Hill, New York, 1973.
- 16) D.M. Ha, "A Study on Explosive Limits of Flammable Materials", J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 16, No. 4, pp. 103~108, 2001.