



Tag 개방식 장치를 이용한 이성분계 혼합물의 최소인화점 현상의 측정 및 예측

†하동명 · 이성진*

세명대학교 보건안전공학과, *세명대학교 임상병리학과
(2008년 8월 5일 접수, 2008년 9월 5일 수정, 2008년 9월 5일 채택)

The Measurement and Estimation of Minimum Flash Point Behavior for Binary Mixtures Using Tag Open-Cup Tester

†Dong-Myeong Ha · Sungjin Lee*

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

*Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University

(Received 5. August. 2008, Revised 5. September. 2008, Accepted 5. September. 2008)

요 약

본 연구에서는 ethylbenzene + n-butanol 및 ethylbenzene + n-hexanol 계의 인화점을 Tag 개방식 장치 (ASTM D1310-86)를 이용하여 측정하였다. 이성분계 혼합물은 “최소인화점 현상”(minimum flash point behavior)을 보였다. 실험값은 Raoult의 법칙, UNIQUAC 모델식과 NRTL 모델식에 의해 계산된 값들과 비교 하였다. 그 결과, UNIQUAC 모델식과 NRTL 모델식에 의한 예측값이 Raoult의 법칙에 의한 예측값보다 실험값에 더욱 근접하였다. 이는 ethylbenzene + n-butanol 및 ethylbenzene + n-hexanol 계와 같은 비 이상 용액의 활동도 계수값을, UNIQUAC 및 NRTL 모델식이 Raoult의 법칙보다 정확하게 계산하기 때문이다. 또한, NRTL 모델식의 실험값에 대한 모사성이 UNIQUAC 모델식의 그것 보다 우수하였다.

Abstract – The flash points for the systems, ethylbenzene + n-butanol and ethylbenzene + n-hexanol, were measured by using Tag open-cup tester (ASTM D1310-86). These binary mixtures exhibited MFPB (minimum flash point behavior), which leads to the minimum on the flash point vs composition curve. The experimental data were compared with the values calculated by the Raoult's law, the UNIQUAC equation and the NRTL equation. The calculated values based on the UNIQUAC and NRTL equations were found to be better than those based on the Raoult's law. It was concluded that the UNIQUAC and NRTL equations were more effective than the Raoult' law at describing the activity coefficients for non-ideal solution such as the ethylbenzene+n-butanol and ethylbenzene + n-hexanol systems. And the predictive curve of the flash point prediction model based on the NRTL equation described the experimentally-derived data more effectively than was the case when the prediction model was based upon the UNIQUAC equation.

Key words : flash point, tag open-cup tester, ethylbenzene + n-butanol system, UNIQUAC equation, minimum flash point behavior (MFPB)

I. 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].

인화점은 가연성 물질의 화재 및 폭발 가능성을 판

단하기 위해 활용되는 중요한 연소 특성치이다. 가연성 물질의 생산, 처리, 수송 및 저장은 현대 산업 사회에서 지속적으로 발생하고 있으며, 취급 부주의로 인한 화재 및 폭발 가능성은 더욱 높아져가고 있다. 따라서, 가연성 물질의 안전한 취급을 위해 인화점에 대한 정확한 정보는 매우 중요하다.

인화점을 측정 장치는 크게 두가지로 나뉜다. 하나는 밀폐식 장치이며, 다른 하나는 개방식 장치이다. 밀폐식 장치로는 Tag, Setflash, Small Scale 및 Pensky-

†주저자: hadm@semyung.ac.kr

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 유기화합물의 인화점과 상호연관시킨 예측 모델식을 제시하였으며, Patil[5]과 Hshieh[6]는 유기화합물의 인화점을 끓는점과 상호연관시킨 모델식을 제시하였다. 단, 이들의 모델식은 순수 물질의 인화점 예측에 한해 적용될 수 있으며, 다성분계 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[8-10]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 ethylbenzene + n-butanol 및 ethylbenzene + n-hexanol 계에 대해 Tag 개방식 장치를 이용하여 인화점을 측정하였고, 측정값을 Raoult의 법칙, UNIQUAC(universal quasi chemical) 모델식과 NRTL(non random two liquids) 모델식[11]을 토대로 계산된 값과 비교하였다. 본 연구에서 얻은 자료는 최소인화점 현상을 보이는 가연성 혼합물을 취급하는 공정에서 화재 및 폭발을 방지하는 기초 자료로 제공하고자 하며, 인화점을 예측하는 방법론으로 활용되기를 기대한다.

II. 실험

2.1. 실험 장치 및 방법

본 실험에 사용된 Tag 개방식 장치는 시료컵(sample cup), 온도조절기(temperature controller), 물항온조

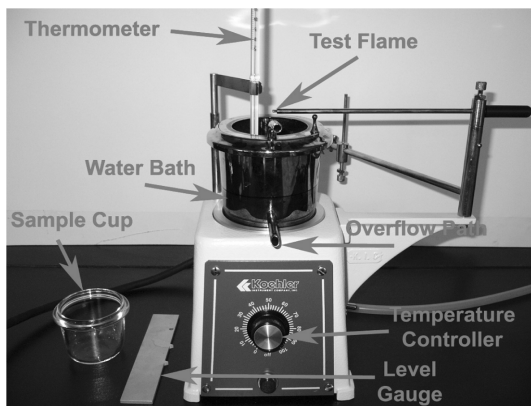


Fig. 1. Experimental apparatus.

(water bath), 시험염 발생 장치(test flame device), 온도계(thermometer), 배수로(overflow path) 등으로 구성되어 있으며, 부가 장치로는 시료컵의 시료 수위를 조절할 수 있는 레벨 게이지(level gauge)가 있다.

본 연구에서의 실험은 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 70 ml를 시료컵에 넣고, 예측 인화점보다 약 20°C 낮은 온도부터 가열하였다.
- 3) 온도는 1±0.25°C/min의 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.

2.2. 실험재료

본 실험에서는 산업 현장에서 널리 사용되고 있는 ethylbenzene, n-butanol 그리고 n-hexanol 등을 대상으로 실험하였다. ethylbenzene(99.8%)는 한국 Samchun 회사, n-butanol(99.0%)는 일본 Junsei 회사, hexanol(99.0%)는 일본 Yakuri 회사의 제품을 사용하였다. 이들 시약을 각각 다른 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였으며, 별도의 정제 과정은 거치지 않았다.

III. 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_i 는 기상 몰분율, LFL_i 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 수

식이 성립한다.

$$y_i \phi P = x_i \gamma f_i \quad (3)$$

($i = 1, 2, \dots, N$)

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.

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

여기서, x 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 섭씨 온도($^{\circ}C$)이다. 또한, Antoine 상수인 A, B 및 C 는 문헌[11]으로부터 얻을 수 있으며, Table 1에 정리해 제시한다.

Table 1. The Antoine coefficients of the components.

Components	Coefficients		
	A	B	C
Ethylbenzene	6.9658	1429.55	213.767
n-Butanol	7.838	1558.19	196.881
n-Hexanol	7.9059	1819.57	205.086

인화점에서의 순수성분 i 의 증기압($P_{i,jp}^{sat}$)은 순수성분 i 의 인화점($T_{i,jp}$)을 식 (9)에 대입함으로써 구할 수 있다.

또한, 본 연구에서는 활동도계수(γ)를 계산하기 위해서 UNIQUAC 식 및 NRTL 식[11]을 활용하였으며, 다음의 식 (10)과 식 (11)에 각각 제시한다.

UNIQUAC 식 :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i^*} + l_i - \frac{\phi_i^*}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j - q_i' \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta_j' \tau_{ji} \right) + q_i' - q_i' \sum_{j=1}^m \frac{\theta_j' \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta_k' \tau_{kj}} \quad (10)$$

여기에서,

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ij}}{RT}$$

$$l_j = \frac{z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1), \quad Z = 0$$

NRTL 식 :

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^m \tau_{ji} G_{ij} x_j}{\sum_{l=1}^m G_{il} x_l} + \sum_{j=1}^m \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{r=1}^m x_r \tau_{rj} G_{rj}}{\sum_{l=1}^m G_{lj} x_l} \right) \quad (11)$$

여기에서,

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ij}}{RT}$$

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (\alpha_{ij} = \alpha_{ji})$$

UNIQUAC 식 및 NRTL 식의 이성분계 파라미터는 관련 문헌[15]으로부터 구했으며, 다음의 Table 2에 제시한다.

$$\text{UNIQUAC} : A_{12} = g_{12} - g_{11}, \quad A_{21} = g_{21} - g_{22}$$

$$\text{NRTL} : A_{12} = g_{12} - g_{11}, \quad A_{21} = g_{21} - g_{22} \quad (\text{cal/mol})$$

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

또한, 혼합물의 액상이 이상용액이라고 가정한다면,

Table 2. The binary parameters of UNIQUAC and NRTL equations for each binary system.

Systems	UNIQUAC		NRTL		
	A ₁₂	A ₂₁	A ₁₂	A ₂₁	α ₁₂
Ethylbenzene (1) + n-Butanol (2)	279.891	-50.238	468.612	373.342	0.2956
Ethylbenzene (1) + n-Hexanol (2)	177.520	-37.906	691.889	-4.347	0.2973

Raoult의 법칙이 적용되어 활동도계수(γ)는 1이 되고, 식 (8)은 다음과 같이 정리된다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (12)$$

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

IV. 결과 및 고찰

4.1. 측정값과 계산값의 비교

본 연구에서는 ethylbenzene + n-butanol 및 ethylbenzene + n-hexanol 계의 하부 인화점을 Tag 개방식 장치를 이용해 측정하였으며, Raoult의 법칙, UNIQUAC 식과 NRTL 식을 활용하여 하부 인화점을 계산하였다. 그 결과를 Table 3과 Table 4에 제시하였다.

실험값과 계산값의 차이는 아래와 같은 A.A.D. (average absolute deviation)[17]를 이용해 나타내었다.

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

여기서, T_i^{exp}는 측정된 하부 인화점이고, T_i^{cal}는 계산된

Table 3. Experimental flash points and flash point predictions of ethylbenzen (x₁) + n-butanol (x₂) systems.

Mole fraction (x ₁ :x ₂)	Exp. (°C)	Raoult's law	UNIQUAC	NRTL
1.000 : 0.000	30.5	-	-	-
0.901 : 0.099	26.5	31.50	29.87	29.82
0.713 : 0.287	27.5	33.51	29.93	29.83
0.506 : 0.494	28.0	35.90	30.68	30.54
0.305 : 0.695	29.5	38.39	32.31	32.07
0.100 : 0.900	34.0	41.11	36.95	36.67
0.000 : 1.000	42.5	-	-	-
A.A.D.	-	6.98	2.85	2.69

하부 인화점이다. 그리고 N은 실험값의 개수이다.

Table 3을 살펴보면, ethylbenzene + n-butanol 계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 6.98°C(A.A.D.)이었고, UNIQUAC 식과 NRTL 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 각각 2.85°C(A.A.D.), 2.69°C(A.A.D.)이었다.

Table 4를 살펴보면, ethylbenzene + n-hexanol 계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 7.11°C(A.A.D.)이었고, UNIQUAC 식과 NRTL 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 각각 3.01°C(A.A.D.), 2.89°C(A.A.D.)이었다.

A.A.D.에서 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.

활동도 계수 모델식인 UNIQUAC 식과 NRTL 식에 의한 계산값은 이상용액 모델인 라울의 법칙에 의한 예측값 보다 실험값에 더욱 근사함을 확인하였다. 또한, NRTL 모델식의 실험값에 대한 모사성이 UNIQUAC 모델식의 그것 보다 우수함을 확인하였다.

4.2. 최소 인화점 현상

Table 3을 Fig. 2로, Table 4를 Fig. 3으로 나타내었다.

Table 4. Experimental flash points and flash point predictions of ethylbenzene (x₁) + n-hexanol (x₂) systems.

Mole fraction (x ₁ :x ₂)	Exp. (°C)	Raoult's law	UNIQUAC	NRTL
1.000 : 0.000	30.5	-	-	-
0.904 : 0.096	29.5	31.98	31.56	31.53
0.703 : 0.297	30.5	36.16	33.90	33.79
0.499 : 0.501	31.0	41.36	36.63	36.45
0.298 : 0.702	40.5	48.46	41.42	41.24
0.089 : 0.911	49.5	58.57	52.52	52.43
0.000 : 1.000	65.5	-	-	-
A.A.D.	-	7.11	3.01	2.89

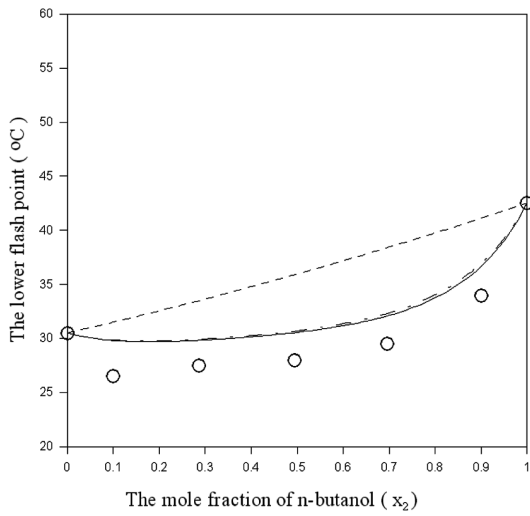


Fig. 2. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the ethylbenzene (x_1) + n-butanol (x_2) system : calculated values based on the Raoult's law (- - -) : calculated values based on UNIQAC equation (- · - · -) : calculated values based on NRTL equation (—) : experimental lower flash points by this work (○).

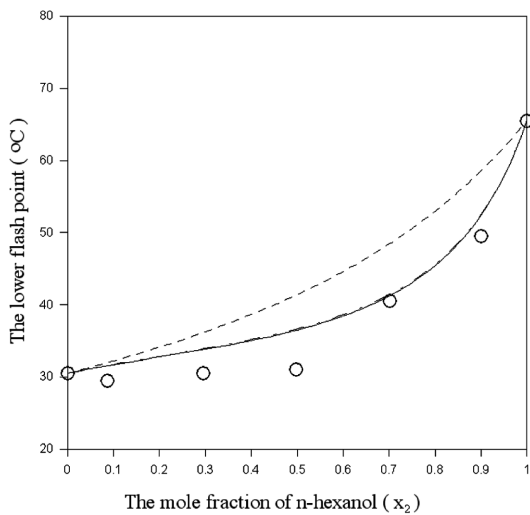


Fig. 3. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the ethylbenzene (x_1) + n-hexanol (x_2) system : calculated values based on the Raoult's law (- - -) : calculated values based on UNIQAC equation (- · - · -) : calculated values based on NRTL equation (—) : experimental lower flash points by this work (○).

두 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].

Ethylbenzene + n-butanol 계의 경우는 넓은 영역에서 최소 인화점 현상이 발생했고, ethylbenzene + n-hexanol 계의 경우는 매우 좁은 영역에서 발생했다.

이는 ethylbenzene을 취급할 때 세심한 주의가 필요함을 말해 준다. 소량의 n-butanol과 n-hexanol이 ethylbenzene에 첨가되면, 혼합물의 인화점이 ethylbenzene의 인화점 보다 작은 값을 갖게 된다. 즉, 화재 발생의 가능성이 더욱 높아지므로 취급할 때 특별한 주의가 필요하다.

V. 결 론

Ethylbenzene + n-butanol 및 ethylbenzene + n-hexanol 계에 대해 Tag 개방식 장치를 이용하여 하부 인화점을 측정하고, Raoult의 법칙, UNIQAC 식과 NRTL 식을 활용한 예측값을 확보하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Ethylbenzene + n-butanol 계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 6.98°C (A.A.D.)이었고, UNIQAC 식과 NRTL 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 각각 2.85°C , 2.69°C 이었다.

(2) Ethylbenzene + n-hexanol 계에서 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 7.11°C 이었고, UNIQAC 식과 NRTL 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 각각 3.01°C , 2.89°C 이었다.

(3) A.A.D.를 비교해 본 결과, 활동도 계수 모델적인 UNIQAC 식과 NRTL 식에 의한 계산값이 라울의 법칙에 의한 계산값 보다 실험값에 더욱 접근하였다. 또한, NRTL 식의 실험값에 대한 모사성이 UNIQAC 식 보다 우수하였다.

(4) Ethylbenzene + n-butanol 계의 경우는 넓은 영역에서 최소 인화점 현상(MFPB)이 발생했고, ethylbenzene + n-hexanol 계의 경우는 매우 좁은 영역에서 발생했다.

참고문헌

- [1] Meyer, E. "Chemistry of Hazardous Material", 2nd ed., Prentice-Hall, (1990)
- [2] Lee S.K. and D.M. Ha, "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Dong-hwagisul Press, Seoul, (1997)
- [3] Ha, D.M., 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] Satyanarayana, K. and Katati, M.C. “Note : Correlation of Flash Points”, *Fire and Materials*, **15**, 97-102, (1991)
- [5] Patil, G.S. “Estimation of Flash Point”, *Fire and Materials*, **12**, 127-132, (1988)
- [6] Satyanarayana, K. and Katati, M.C. “Note : Correlation of Flash Points”, *Fire and Materials*, **21**, 277-282, (1997)
- [7] Affens W.A. 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] Lee, S.J. and Ha, D.M. “The Lower Flash Points of Binary Systems Containing Non-Flammable Component”, *Korean J. Chem. Eng.*, **20**(5), 799-802, (2003)
- [9] Ha, D.M. 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] Ha, D.M. 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., J.M. Prausnitz and B.E. Poling, “The Properties of Gases and Liquids”, 4th Edition., McGraw-Hill, New York, 102, (1998)
- [12] Ha, D.M. “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] Ha, D.M., 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. Minnes*, **19**, 388-392, (1891)
- [15] Gmehing, J., U. Onken and W. Arlt, “Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection”, 1, Part1-Part7, DECHEMA, (1980)
- [16] Liaw, H.J., 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] Ha, D.M. “A Study on Explosive Limits of Flammable Materials”, *J. of the Korean Institute for Industrial Safety*, **16**(4), 103-108, (2001)
- [18] Vidal, M., 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)