

이성분계 혼합물의 최소인화점 현상의 측정 The Measurement of Minimum Flash Point Behaviour (MFPB) for Binary Mixtures

홍순강 · 윤명오 · 이성진* · 하동명**†

Soon-Kang Hong · Myung-O Yoon · Sung-Jin Lee* · Dong-Myeong Ha**†

서울시립대학교 대학원 재난과학과, *세명대학교 임상병리학과, **세명대학교 보건안전공학과
(2011. 4. 12. 접수/2011. 6. 10. 채택)

요 약

인화점은 화학물질의 연소성의 중요한 지표이다. 최소인화점 현상은 혼합물의 인화점이 개별 성분의 인화점보다 작은 값을 보이는 현상을 의미한다. 이 현상에 대한 정보를 인지하는 것은 매우 중요하다. 혼합물의 특정 조성에서 매우 낮은 인화점을 가질 때 위험한 상황이 발생할 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 최소인화점 현상을 보이는 n-butanol + n-decane 계와 n-octane + n-propanol 계의 인화점을 Tag 개방식장치(ASM D1310-86)를 이용하여 측정하였다. 실험값은 Raoult의 법칙, van Laar 모델식과 Wilson 모델식에 의해 계산된 값들과 비교되었다. 그 결과, van Laar 모델식과 Wilson 모델식에 의한 예측값이 Raoult의 법칙에 의한 예측값보다 실험값에 더욱 근접하였다. 이는 n-butanol + n-decane 계와 n-octane + n-propanol 계와 같은 비이상 용액의 활동도 계수값을, van Laar 및 Wilson 모델식이 Raoult의 법칙보다 정확하게 계산하기 때문이다. 또한, Wilson 모델식의 실험값에 대한 모사성이 van Laar 모델식의 그것보다 우수하였다.

ABSTRACT

The flash point is an important indicator of the flammability of a chemical. The minimum flash point behaviour (MFPB) is exhibited when the flash point of a mixture is below the flash points of the individual components. The identification of this behaviour is critical, because a hazardous situation results from taking the lowest component flash point value as the mixture flash point. In this study, the flash points for the n-butanol + n-decane and n-octane + n-propanol systems which exhibit MFPB, were measured by Tag open-cup apparatus. The experimental data were compared with the values calculated by the Raoult's law, the van Laar equation and the Wilson equation. The calculated values based on the van Laar and Wilson equations were found to be better than those based on the Raoult's law. It was concluded that the van Laar and Wilson equations were more effective than the Raoult's law at describing the activity coefficients for non-ideal solution such as the n-butanol + n-decane and n-octane + n-propanol systems. The predictive curve of the flash point prediction model based on the Wilson equation described the experimentally-derived data more effectively than was the case when the prediction model was based upon the van Laar equation.

Key words : Flash point, Tag open-cup apparatus, n-Butanol + n-Decane, n-Octane + n-Propanol, van Laar Equation, Wilson Equation

1. 서 론

인화점은 화학물질의 인화성 지표이다. 인화점은 가연성 물질의 화재와 폭발 가능성을 분석하기 위해 활

용되는 중요한 물성치이므로, 가연성 물질의 안전취급을 위해서 인화점에 대한 정확한 정보를 파악하는 것은 매우 중요하다.¹⁾

최소인화점 현상은 혼합물의 인화점이 개별 성분의 인화점보다 작은 값을 보이는 현상을 의미한다. 이 현상에 대한 정보를 인지하는 것은 매우 중요하다. 혼합

† E-mail: hadm@semyung.ac.kr

물의 특정 조성에서 개별 성분의 인화점보다 낮은 인화점을 가질 때 위험한 상황이 발생할 수 있기 때문이다.²⁾

인화점 측정 장치는 크게 두개의 종류로 분류할 수 있다. 하나는 밀폐식 장치이며, 다른 하나는 개방식 장치이다. 밀폐식 장치로는 Tag(ASM D56), Setaflash(ASM D3278), Small Scale(ASM D3828) 및 Pensky-Martens(ASM D93) 등이 있다. 개방식 장치로는 Tag(ASM D1310) 및 Cleveland(ASM D92) 등이 있으며,³⁾ 본 연구에서는 Tag 개방식 장치를 활용하였다.

혼합물의 인화점을 예측하기 위한 연구는 지속되어 왔다. Affens 등⁴⁾은 이성분계 혼합물의 액상을 이상 용액으로 가정하여 인화점을 계산하였고, Gmehling 등⁵⁾은 가연성 혼합물의 인화점을 UNIFAC 식을 활용하여 예측하였다. Liaw 등⁶⁾은 활동도계수 모델식을 이용하여 비이상성 이성분계 혼합물의 인화점을 효과적으로 예측할 수 있는 모델을 제안하였으며, Ha 등^{7,8)}은 활동도계수 모델식의 이성분계 파라미터를 최적화시키는 방법을 이용하여 인화점을 계산하는 모델식을 제시하였다.

본 연구에서는 최소인화점 현상을 보이는 n-Butanol + n-Decane 계와 n-Octane + n-Propanol 계에 대해 Tag 개방식 장치를 이용하여 하부인화점을 측정하였고, 측정값을 Raoult의 법칙, van Laar 식과 Wilson 식⁹⁾을 토대로 계산된 값과 비교하였다. 본 연구에서 얻은 자료는 가연성 혼합물을 취급하는 공정에서 화재의 위험성을 감소시킬 수 있는 자료로 제공하고자 하며, 이성분계 혼합물의 인화점을 계산하는 방법으로 활용되기를 기대한다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에 사용된 Tag 개방식 장치는 Koehler사 제품으로서, 시료컵(Sample Cup), 온도조절기(Temperature Controller), 물탕온조(Water Bath), 시험염 발생 장치(Test Flame Device), 온도계(Thermometer), 배수로(Overflow Path) 등으로 구성되어 있다. 부속 장치로는 시료컵의 시료 수위를 조절할 수 있는 레벨 게이지(Level Gauge)가 있다.

2.2 실험재료

본 실험에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 n-Butanol, n-Decane, n-Octane 그리고 n-Propanol 등을 대상으로 실험하였다. n-Butanol(99.0%)는 Junsei 회사, n-Decane(99.0%)는 Acros 회사, n-Octane(99.0%)는 Lancaster 회사, n-Propanol(99.0%)는 Samchun 회사의

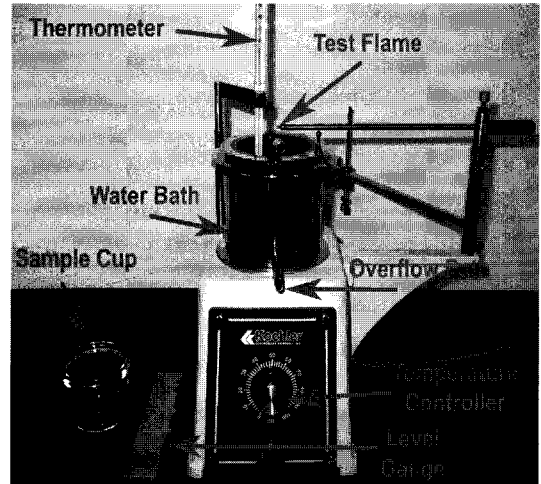


Figure 1. The basic system configuration of the Tag open-cup tester.

제품으로 이 시약들은 별도의 정제 과정을 거치지 않고 사용하였다. n-Butanol + n-Decane 계와 n-Octane + n-Propanol 계를 실험 시스템으로 선정하였고, 각 성분들을 다른 몰비(Mole Fraction)로 혼합하여 실험하였다.

2.3 실험과정

본 연구에서의 실험은 ASTM D1310-86의 규정에 따라 진행했으며, 그 절차는 다음과 같다.

- 1) 시료를 각각 실험하고자 하는 몰비로 혼합하였다.
- 2) 혼합시료(70 ml)를 시료컵에 넣고, 예측 인화점보다 약 20 °C 낮은 온도부터 가열하였다.
- 3) 온도는 적절한 속도로 상승되도록 조절하였다.
- 4) 온도가 조금씩 상승할 때마다 시험염을 가연성 액체 표면에 1초 동안 접근시켰다.
- 5) 불꽃이 발생하는 최초의 온도를 하부 인화점으로 결정하였다.

3. 가연성 이성분계 혼합물의 인화점 계산

가연성 이성분계 혼합물이 기-액 상평형 상태에 놓여 있다고 가정하면, 다음과 같은 Le Chatelier의 법칙¹⁰⁾이 적용된다.

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

여기서, i 는 혼합물 속의 특성성분이며, y 는 기상 물분율, LFL 는 인화하한계를 의미한다. 또한, LFL_i 는 인화

점에서의 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 성분이 기-액 상평형 상태에 놓여 있다면, 다음과 같은 식이 성립한다.

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (3)$$

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

여기서, Φ 는 퓨가서티 계수, γ 는 활동도계수, f 는 퓨가서티이다.

한편, 낮은 압력 조건 하에서 기상은 이상기체에 가까운 행동을 보인다. 따라서 퓨가서티 계수값은 다음과 같다고 가정할 수 있다.

$$\Phi_i = 1 \quad (4)$$

또한, 낮은 압력 조건 하에서 액상 상태의 순수성분 i 는 다음과 같이 표현될 수 있다.

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

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.

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

여기서, 액상 몰분율은 x 는 실험 조건에서 구해진다. 그리고 순수 성분의 압력은 다음과 같은 Antoine 식⁹⁾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 섭씨온도($^{\circ}C$)이다. 또한, Antoine 상수인 A, B 및 C 는 문헌¹¹⁾으로부터 얻을 수 있으며, 본 연구에서 사용된

Table 1. The Antoine Coefficients of the Components

Components	Coefficients		
	A	B	C
n-Butanol	7.8380	1558.190	196.881
n-Decane	7.4400	1843.120	230.220
n-Octane	6.9314	1358.800	209.855
n-Propanol	7.7442	1437.686	198.463

시약들의 정보는 다음의 Table 1에 정리하였다.

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

또한, 본 연구에서는 활동도계수(γ)를 계산하기 위해서 van Laar 및 Wilson 식을 활용하였으며, 다음의 식 (10)과 식 (11)에 각각 제시한다.

van Laar 식 :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \\ \ln \gamma_2 &= A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \end{aligned} \quad (10)$$

Wilson 식 :

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) \\ &+ x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_1} \right) \\ \ln \gamma_2 &= -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) \\ &+ x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_1} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

여기서 Λ 는 다음과 같다.

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} e^{-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT}} \quad (12)$$

van Laar 식 및 Wilson 식의 이성분계 파라미터는 문헌¹¹⁾으로부터 구할 수 있으며, 본 실험 시스템의 이

Table 2. The Binary Parameters of the van Laar and Wilson Equations for each Binary Systems

Parameters	van Laar		Wilson	
	A_{12}	A_{21}	A_{12}	A_{21}
n-Butanol(1) + n-Decane(2)	1.4709	1.9045	1235.9684	500.0222
n-Octane(1) + n-Propanol(2)	1.9060	1.3754	516.4849	1117.6745

성분계 파라미터는 다음의 Table 2에 제시한다.

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

또한, 혼합물의 액상이 이상용액이라고 가정한다면, Raoult의 법칙이 적용되어 활동도계수(γ_i)는 1이 되고, 식 (8)은 다음과 같이 정리된다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (13)$$

따라서, 식 (13)을 만족하는 온도를 계산함으로써 Raoult의 법칙에 기반한 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 예측할 수 있다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 n-Butanol + n-Decane 계와 n-Octane +

Table 3. Experimental and Predictive Flash Points of n-Butanol + n-Decane System

Mole fractions (n-Butanol : n-Decane)	Exp. [°C]	Raoult's Law	van Laar	Wilson
1.000 : 0.000	42.5	-	-	-
0.948 : 0.052	39.0	42.89	40.97	40.40
0.702 : 0.298	37.0	44.96	39.60	38.93
0.489 : 0.511	36.0	47.08	39.82	39.10
0.213 : 0.787	41.5	50.52	42.07	40.58
0.109 : 0.891	44.5	52.10	45.19	43.02
0.000 : 1.000	54.0	-	-	-
A.A.D.	-	7.91	1.93	1.77

Table 4. Experimental and Predictive Flash points of n-Octane + n-Propanol System

Mole fractions (n-Octane : n-Propanol)	Exp. [°C]	Raoult's Law	van Laar	Wilson
1.000 : 0.000	19.5	-	-	-
0.906 : 0.094	18.0	20.23	18.19	17.05
0.716 : 0.284	16.0	21.77	17.37	16.15
0.501 : 0.499	15.5	23.63	17.53	16.27
0.300 : 0.700	14.5	25.49	18.03	16.76
0.095 : 0.905	19.5	27.52	20.91	19.33
0.000 : 1.000	28.5	-	-	-
A.A.D.	-	7.03	1.71	0.86

n-Propanol 계의 하부 인화점을 Tag 개방식 장치를 이용해 측정하였으며, Raoult의 법칙, van Laar 식과 Wilson 식을 활용하여 하부인화점을 계산하였다. 그 결과를 Table 3과 Table 4에 제시하였다. 또한, 실험값과 계산값을 비교한 결과를 보다 쉽게 볼 수 있도록 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다.

Table과 Figure에서 알 수 있듯이, 본 실험에서 선정된 이성분계는 최소인화점현상(MFPB)을 보였다. 즉,

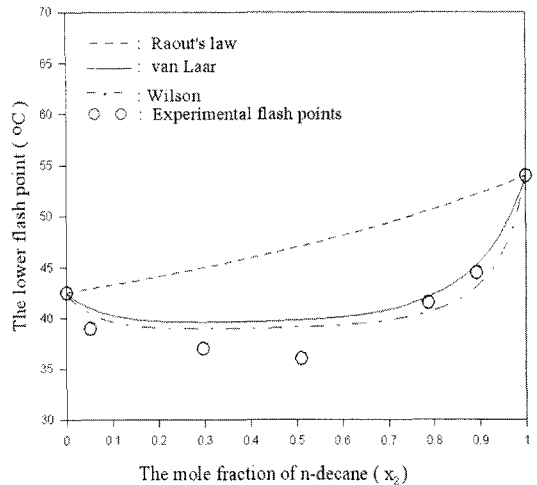


Figure 2. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the n-butanol(1) + n-decane(2) system.

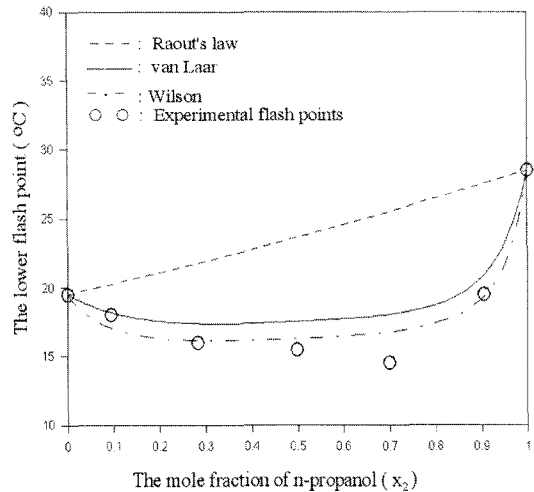


Figure 3. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the n-octane(1) + n-propanol(2) system.

이성분계 혼합물의 인화점이 개별 성분의 인화점 보다 작은 값을 보이는 영역이 발견되었다. 이는 산업 현장에서 이를 취급할 때 세심한 주의가 필요함을 말해 준다.

Table에서는 실험값과 계산값의 차이를 비교하였으며, 이는 A.A.D.(Average Absolute Deviation)를 이용해 나타내었다.⁽²⁾

$$\text{A.A.D.} = \frac{\sum_{i=1}^N |T_i^{\text{exp}} - T_i^{\text{cal}}|}{N} \quad (14)$$

여기서, T_i^{exp} 는 실험을 통해 측정된 하부인화점이고, T_i^{cal} 는 계산된 하부인화점이다. 그리고 N 은 실험값의 개수이다.

Table 3에서 살펴보면, n-Butanol + n-Decane 계에서 Raoult의 법칙에 의한 실험값과 계산값의 평균온도 차이는 7.91 °C(A.A.D.)이고, van Laar 식에 의한 실험값과 계산값의 평균온도 차이는 1.93 °C, Wilson 식에 의한 실험값과 계산값의 평균온도 차이는 1.77 °C이다. Table 4를 살펴보면, n-Octane + n-Propanol 계에서 Raoult의 법칙에 의한 실험값과 계산값의 평균온도 차이는 7.03 °C(A.A.D.)이고, van Laar 식에 의한 실험값과 계산값의 평균온도 차이는 1.71 °C, Wilson 식에 의한 실험값과 계산값의 평균온도 차이는 0.86 °C이다. A.A.D.에서 알 수 있듯이, Raoult의 법칙에 의한 실험값과 계산값과 상당한 차이가 있었다. 이는 혼합물의 액상을 이상용액으로 가정한 Raoult의 법칙이 본 실험 시스템에 적용될 수 없음을 말해 준다.

활동도 계수 모델식인 van Laar 식과 Wilson 식에 의한 계산값은 이상용액 모델인 라울의 법칙에 의한 계산값 보다 실험값에 더욱 근사하였다. 또한, Wilson 식의 실험값에 대한 모사성이 van Laar 식의 그것보다 우수함을 확인하였다.

따라서, 본 연구에서 제시한 계산 방법을 통해 여러 가연성 이성분계 혼합물의 하부인화점 예측이 가능해졌다. 이와 같은 계산 방법이 산업현장의 안전을 위한 자료로 활용되기를 기대한다.

5. 결 론

n-Butanol + n-Decane 계와 n-Octane + n-Propanol 계에 대해 Tag 개방식 장치를 이용하여 하부인화점을 측정하였고, Raoult의 법칙, van Laar 식과 Wilson 식에 의해 하부인화점을 계산하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) n-Butanol + n-Decane 계에서 Raoult의 법칙에 의한 실험값과 계산값의 평균온도 차이는 7.91 °C(A.A.D.)이었고, van Laar 식에 의한 실험값과 계산값의 평균

온도 차이는 1.93 °C, Wilson 식에 의한 실험값과 계산값의 평균온도 차이는 1.77 °C이었다.

(2) n-Octane + n-Propanol 계에서 Raoult의 법칙에 의한 실험값과 계산값의 평균온도 차이는 7.03 °C이었고, van Laar 식에 의한 실험값과 계산값의 평균온도 차이는 1.71, Wilson 식에 의한 실험값과 계산값의 평균온도 차이는 0.86 °C이었다.

(3) 활동도 계수 모델식인 van Laar 식과 Wilson 식에 의한 계산값은 이상용액 모델인 라울의 법칙에 의한 계산값보다 실험값에 더욱 근사하였다. 또한, Wilson 식의 실험값에 대한 모사성이 van Laar 식의 그것보다 우수함을 확인하였다.

(4) 본 실험에서 선정된 2개의 이성분계는 최소인화점 현상을 보였다. 이를 취급하는 공정에서는 세심한 주의가 필요하다.

참고문헌

1. D.A. Crowl and J.F. Louver, "Chemical Process Safety Fundamentals with Applications", Prentice-Hall(1990).
2. M. Vidal, W.J. Rogers, and M.S. Mannan, "Prediction of Minimum Flash Behaviour for Binary Mixtures", Process Safety and Environmental Protection, Vol.84, pp.1-9(2006).
3. R.C. Lance, A.J. Barnard, and J.E. Hooymanm, "Measurement of Flash Points: Apparatus, Methodology, Applications", J. of Hazardous Materials, Vol.3, pp.107-119(1979).
4. W.A. Affens and G.W. McLaren, "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", J. of Chem. Ind. Eng. Chem. & Eng. Data, Vol.17, No.4, pp.482-488(1972).
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. 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).
7. S.J. Lee and D.M. Ha, "The Estimation of Lower Flash Point for n-Pentanol + n-Propionic Acid and n-Pentanol + n-Butyric Acid Systems Using Optimization Method", J. of the Korean Institute of Gas, Vol.11, No.4, pp.73-78(2007).
8. D.M. Ha and S.J. Lee, "Estimation of the Flash Points for n-Propanol+Formic acid System Using the Binary Parameters Optimization Method", J. of Korean Institute of Fire & Eng., Vol.22, No.4,

- pp.65-69(2008).
9. C.R. Reid, J.M. Prausnitz, and P.E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th Ed., McGraw-Hill, New York(1998).
 10. H. Le Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability Limits", Ann. Minnes, Vol.19, p.388 (1891).
 11. J. Gmehing, U. Onken, and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", 1, Part1-Part7, DECHEMA(1980).
 12. D.M. Ha and S.J. Lee, "The Measurement and Estimation of Lower Flash Points for the n-Propanol + Acetic acid and n-Propanol + n-Propionic acid Systems", J. of the Korean Society of Safety, Vol.22, No.4, pp.37-42(2007).