

이성분계 용액의 최대인화점 현상의 측정과 예측

하동명 · 이성진*[†]

세명대학교 보건안전공학과, *세명대학교 임상병리학과

The Measurement and Prediction of Maximum Flash Point Behavior for Binary Solution

Dong-Myeong Ha · Sungjin Lee*[†]

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

*Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University

(Received July 15, 2013; Revised October 2, 2013; Accepted October 11, 2013)

요 약

인화점은 액체 용액의 폭발과 화재의 위험성을 특징짓는 가장 중요한 물성치 중 하나이다. 액체 혼합물의 최대인화점은 용액을 구성하는 개별 성분들의 인화점보다 높은 것을 의미한다. 본 연구에서는 2-pentanol+acetic acid 계의 인화점을 Seta flash 밀폐식 장치를 통해 측정하였다. 이 계는 최대인화점 현상을 나타내었다. 또한 인화점은 Raoult의 법칙을 이용하여 예측하였고, van Laar 식과 Wilson 식을 활용한 최적화 기법에 의해서도 예측하였다. 최적화 기법에 의한 예측 방법이 Raoult의 법칙에 의한 예측 방법 보다 측정치를 잘 모사하였다.

ABSTRACT

The flash point is one of the most important physical properties to characterize fire and explosion hazard of liquid solutions. The maximum flash point of liquid mixture is larger than those of the individual components. In this study, the flash points of 2-pentanol+acetic acid system were measured by Seta flash closed cup tester. This system exhibited the maximum flash point behavior. The flash points were estimated by the Raoult's law and the optimization methods using the van Laar and Wilson equations. The calculated values by optimization methods were found to be better than those based on the Raoult's law.

Keywords : Maximum flash point behavior, Seta flash closed cup tester, 2-Pentanol+acetic acid, van Laar, Wilson

1. 서 론

가연성 액체의 표면 근처에서, 가연성 액체가 인화에 필요한 증기를 발산할 때의 가장 낮은 온도를 인화점이라 한다⁽¹⁾. 인화점은 가연성 액체 용액의 화재와 폭발 위험성을 특징짓는 가장 중요한 물성치 중 하나이다. 따라서 산업 현장에서 사용되고 있는 가연성 물질을 안전하게 취급하기 위해서 그 물질의 인화점에 대한 정확한 정보를 아는 것은 매우 중요하다⁽²⁾.

최대인화점 현상(maximum flash point behavior)은 액체 혼합물의 인화점이 개별 성분의 인화점 보다 높은 값을 보이는 것을 의미한다. 이와 같은 현상을 보이는 액체 혼합물은 특정 조성 조건에서 개별 성분에 비해 화재와 폭발 사고의 위험성이 상대적으로 감소한다⁽³⁾. 따라서 이에 대

한 정보를 확보하는 것은 안전 차원에서 매우 중요하다.

인화점 측정 장치는 크게 두가지 형태인 개방식과 밀폐식 측정 장치로 분류할 수 있다. 개방식 측정 장치에는 Tag 개방식(ASTM D1310)과 Cleveland 개방식(ASTM D92) 장치 등이 있으며, 밀폐식 측정 장치로는 Tag 밀폐식(ASTM D56), Seta flash 밀폐식(ASTM D3278), Small Scale 밀폐식(ASTM D3828) 및 Pensky-Martens 밀폐식(ASTM D93) 장치 등이 있다⁽⁴⁾. 본 연구에서는 소량의 액체 용액으로도 인화점을 측정할 수 있는 Seta flash 밀폐식 측정 장치가 사용되었다.

액체 혼합물의 인화점을 효과적으로 예측하기 위한 여러 연구자들이 있었다.

Affens 등⁽⁵⁾은 라울의 법칙을 적용하여 탄화수소 혼합물의 인화점을 예측하는 모델을 개발하였다. White 등⁽⁶⁾은

[†]Corresponding Author, E-Mail: pappi68@hanmail.net
TEL: +82-43-649-1286, FAX: +82-43-649-1537

ISSN: 1738-7167
DOI: <http://dx.doi.org/10.7731/KIFSE.2013.27.5.70>

Affen의 모델을 수정하여 새로운 모델식을 제시하였다. 그러나 이 두 연구 그룹의 모델식들은 비이상성이 강한 액체 혼합물의 인화점을 계산하기 어려운 단점이 있다.

Gmehling 등⁽⁷⁾은 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 UNIFAC 식을 응용한 모델을 제안하였다. 이 모델은 이성분계 파라미터가 확보되어 있지 않은 이성분계 혼합물의 인화점을 계산할 수 있으나, 실험값과 비교할 때 오차가 많이 발생하는 단점이 있다.

Liaw 등⁽⁸⁾은 van Laar 식과 Wilson 식과 같은 활동도계수 모델식을 활용하여 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 효율적으로 예측할 수 있는 모델을 제안하였다. 그러나 이 모델의 단점은 이성분계 파라미터가 확보되어 있지 않은 혼합물의 인화점은 계산할 수 없다는 데 있다.

Ha 등^(9,10)은 활동도계수 모델식의 이성분계 파라미터를 최적화시키는 방법을 이용하여 인화점을 계산하는 모델을 제안하였다. 이 모델은 Liaw 모델의 단점을 극복할 수 있었다.

현재까지 순수 성분의 인화점에 대한 정보는 관련 문헌에 충분히 제시되어 있으나, 가연성 이성분계 혼합물에 대한 인화점 정보는 거의 없는 것이 사실이다. 산업 현장에서 실제로 취급되는 인화성 물질은 혼합물인 경우가 대부분이다. 따라서 혼합물의 인화점을 측정하는 것은 매우 중요하다.

본 연구에서는 최대인화점 현상을 보이는 2-pentanol+acetic acid 계에 대해 Seta flash 밀폐식 측정 장치를 이용하여 인화점을 측정하였다. 또한 측정치를 Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 비교하였고, van Laar 모델식과 Wilson 모델식⁽¹¹⁾을 이용한 최적화 기법을 토대로 계산된 값과 비교하였다. 본 연구에서 얻은 자료는 가연성 혼합물을 취급하는 공정에서 화재와 폭발 사고의 위험성을 감소시킬 수 있는 자료로 제공하고자 하며, 이성분계 혼합물의 인화점을 계산하는 방법으로 활용되기를 기대한다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 연구에서는 2-pentanol+acetic acid 계를 선정하여 인화점 측정 실험을 수행하였다. 2-Pentanol은 Acros 회사에서 구입하였고 순도는 99.0%이었다. Acetic acid는 Kanto 회사에서 구입하였으며 순도는 99.7%이었다. 이 시약들은 별도의 정제 과정을 거치지 않았으며, 각 시약들을 여러 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였다.

2.2 실험장치

본 연구에서 인화점을 측정하기 위해 사용한 장치는, 미국의 Koehler사에서 제작된 K16500 모델인 Seta flash 밀폐식 장치이었다. 이 장치의 기본 구조는 아래의 Figure 1에 제시하였다. 시료컵, 시간조절기, 화염 공급부, 온도계

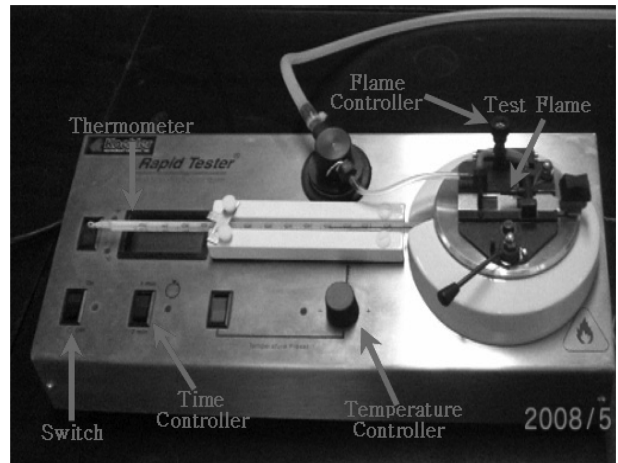


Figure 1. The basic system configuration of the Seta flash closed cup tester.

그리고 온도조절기 등으로 구성되어 있다. 인화점 측정은 ASTM D3278의 규정에 따라 다음과 같은 순서로 진행하였다.

- 1) 2-Pentanol과 acetic acid를 실험하고자 하는 몰비(mole fraction)로 혼합하였다.
- 2) 혼합된 액체용액에서 2 ml를 채취하여 시료컵에 넣고, 예측되는 인화점보다 약 20 °C 정도 낮은 온도부터 가열하였다.
- 3) 온도는 적절한 속도로 상승되도록 조절하였다.
- 4) 온도가 조금씩 상승할 때 마다 시험염을 액체 표면에 1초 동안 접근시켰다.
- 5) 불꽃이 발생하는 최초의 온도를 인화점으로 결정하였다. 위와 같은 과정을 한 조성에서 최소 5번 반복하였으며, 재현성은 높았다.

3. 인화점 예측 방법

3.1 Raoult의 법칙을 이용한 인화점 예측

가연성 이성분계 액체 용액이 기-액 상평형 상태라고 가정한다면, 아래와 같은 르샤틀리에 법칙⁽¹²⁾을 적용할 수 있다.

$$\sum_{i=1}^2 \frac{y_i}{LFL_i} = 1 \tag{1}$$

여기서 i 는 혼합물을 구성하고 있는 성분의 종류를 의미하며, y 는 기체상의 몰분율이며 x 는 액체상의 몰분율을 의미하며, LFL는 하부인화한계를 의미한다.

그리고 LFL _{i} 는 인화점에서의 포화증기압인 $P_{i,fp}^{sat}$ 와 기-액 상평형에서의 전체압력인 P 에 의해 아래와 같이 표현된다.

$$LEL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \tag{2}$$

인화점은 대기압 상태에서 측정한다. 이때 혼합물 속의

Table 1. The Antoine Coefficients of the Components

Components	Coefficients		
	A	B	C
2-Pentanol	8.1351	1739.848	212.13
Acetic acid	7.5596	1644.048	233.524

기체는 이상기체라고 가정할 수 있다. 또한 본 연구의 액체 혼합물은 거의 비압축성 유체이므로, i 성분의 기/액 상 평형 상태는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P} \quad (3)$$

여기서 γ_i 는 성분 i 의 액상 활동도 계수이다.

Liaw 등⁽⁸⁾의 제안에 따라, 식(1)에 식(2)와 식(3)을 삽입하여 정리하면 다음과 같은 식(8)이 성립한다.

$$\frac{x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}}}{P_{1,\text{fp}}^{\text{sat}}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}}{P_{2,\text{fp}}^{\text{sat}}} = 1 \quad (4)$$

순수 성분의 압력을 계산하기 위해서 본 연구에서는 다음과 같은 Antoine 식⁽¹¹⁾을 이용하였다.

$$\log P_i^{\text{sat}} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (5)$$

여기서 A, B 및 C는 Antoine 상수이며 온도(T)의 단위는 섭씨온도(°C)이다.

그리고 2-pentanol과 acetic acid의 Antoine 상수는 문헌⁽¹⁴⁾으로부터 얻었으며, 다음의 Table 1에 제시하였다.

인화점에서의 순수 성분 i 의 증기압($P_{i,\text{fp}}^{\text{sat}}$)은, 순수성분 i 의 인화점($T_{i,\text{fp}}$)을 식(5)에 대입하여 구할 수 있다.

그리고 Raoult의 법칙을 적용하면 활동도계수(γ)는 1이 되므로 식(4)은 다음의 식(6)으로 수정된다.

$$\frac{x_1 P_1^{\text{sat}}}{P_{1,\text{fp}}^{\text{sat}}} + \frac{x_2 P_2^{\text{sat}}}{P_{2,\text{fp}}^{\text{sat}}} = 1 \quad (6)$$

식(6)을 만족하는 온도를 계산함으로써 Raoult의 법칙을 이용한 이성분계 가연성 혼합물의 인화점을 예측할 수 있다⁽¹⁵⁾. 단 이 방법은 액체 혼합물이 이상용액에 가까운 성질을 가질 때 적용할 수 있다.

3.2 최적화 기법을 이용한 인화점 예측

본 연구에서 인화점을 계산하기 위해 다음과 같은 목적 함수(F)를 설정하였다.

$$F = \sum_{j=1}^N |T_{j,\text{exp}}^f - T_{j,\text{cal}}^f| \quad (7)$$

여기서 N은 인화점 측정치의 총 개수이다. 그리고 $T_{j,\text{exp}}^f$ 는 측정된 인화점이며, $T_{j,\text{cal}}^f$ 는 계산된 인화점이다.

식(4)을 만족하는 온도가 $T_{j,\text{cal}}^f$ 이며, 식(4)의 활동도 계수는 아래에 제시된 van Laar 식과 Wilson 식으로부터 구할 수 있다.

van Laar 식:

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (8)$$

Wilson equation:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_1} \right)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21} x_1) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \right) \quad (9)$$

여기서 Λ 는 아래와 같다.

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} e^{-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT}} \quad (10)$$

따라서 Wilson 식의 이성분계 파라미터(A_{12} , A_{21})는 아래와 같이 표현할 수 있다.

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

van Laar식과 Wilson 식의 이성분계 파라미터인 A_{12} , A_{21} 의 초기치를 임의로 결정하였다. 그리고 문헌에 나와 있는 SIMPLEX 방법⁽¹⁶⁾을 활용하여 일정한 값을 초기치에 더하거나 빼주었다. 그 때마다 식(4)를 만족하는 인화점을 계산하였고, 목적함수를 최소화시키는 이성분계 파라미터를 계산하였다. 목적함수가 가장 작은 값이 되었을 때, 계산한 온도를 최적화된 인화점으로 결정하였다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 2-pentanol+acetic acid 계의 인화점을 Seta-flash 밀폐식 장치로 측정하였고, 그 결과를 Table 2에 제시하였다.

또한 Raoult의 법칙을 이용하여 인화점을 계산하였고, van Laar와 Wilson 식과 같은 활동도 계수 모델을 이용한 최적화 기법에 의해서도 인화점을 계산하였다. 그 결과를 Table 2와 Figure 2에 각각 제시하였다. 최적화된 이성분계 파라미터는 Table 3에 제시하였다.

Table 2에 나와있는 A.A.D.(average absolute deviation)⁽¹⁷⁾는 측정치와 계산치 간의 차이를 의미하며 아래의 식(13)과 같다.

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

여기서 T_i^{exp} 는 i 성분의 측정된 인화점이고, T_i^{cal} 는 i 성분의

Table 2. The Experimental and the Calculated Flash Points for the 2-Pentanol(1)+Acetic Acid(2) System

Mole Fractions		Flash points (°C)			
x_1	x_2	Exp.	Raoult's law	van Laar	Wilson
1.000	0.000	32.0	-	-	-
0.899	0.101	34.0	32.45	33.45	33.71
0.700	0.300	37.0	33.42	37.00	37.53
0.500	0.500	40.0	34.55	40.06	40.00
0.300	0.700	41.0	35.89	40.92	40.41
0.100	0.900	38.5	37.53	39.53	39.30
0.000	1.000	38.5	-	-	-
A.A.D.		-	3.33	0.34	0.44

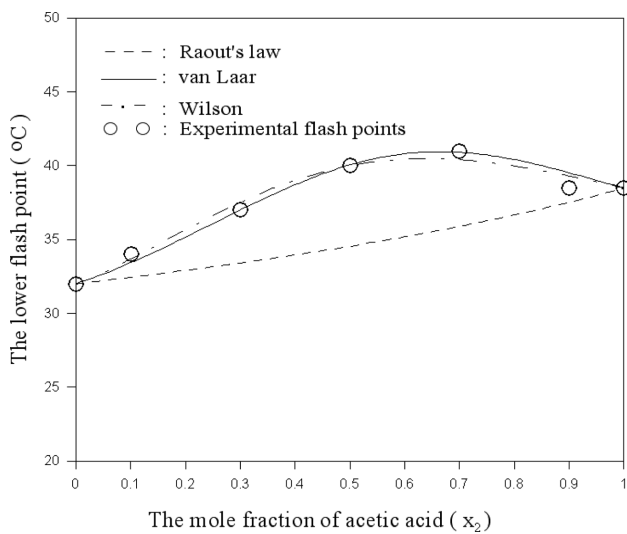


Figure 2. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the 2-pentanol(1)+acetic acid(2) system.

계산된 인화점이다. 그리고 N은 측정된 인화점의 총 개수이다.

Table 2를 보면, 2-pentanol+acetic acid 계에서 Raoult의 법칙을 이용한 계산치와 측정치의 평균온도 차이(A.A.D.)는 3.33 °C이었다. 최적화 기법에서는, van Laar 식을 이용한 경우 계산치와 측정치 간의 평균온도 차이는 0.34 °C이었고, Wilson 식을 이용한 경우 계산치와 측정치 간의 평균온도 차이는 0.44 °C이었다.

A.A.D.에서 알 수 있듯이, Raoult의 법칙을 이용한 계산치는 최적화 기법에 의한 계산치와 비교할 때, 측정치와

많은 차이가 있었다. 그 이유를 고찰하면 다음과 같다.

2-Pentanol과 acetic acid의 분자량은 각각 88.15와 60.05이다. 그리고 두 물질의 주된 작용기는 각각 하이드록시기(-OH)와 카르복시기(-COOH)이다. 즉 두 물질은 분자량의 차이가 큰 편이며, 주된 작용기의 종류도 서로 다르다. 따라서 2-pentanol+acetic acid 계의 액체 혼합물은 비이상성이 크다고 판단된다. Raoult의 법칙을 이용한 방법은 액체 혼합물을 이상용액으로 가정하여 활동도계수를 1로 설정하고 계산한 것이므로 측정치와 많은 차이를 보였다. 한편 최적화 기법은 액체 혼합물의 비이상성을 활동도계수 모델식인 van Laar 식과 Wilson 식을 통해 반영하였으므로, 측정치에 근접한 계산치를 얻을 수 있었다.

따라서 2-pentanol+acetic acid 계와 같이 비이상성이 강한 용액의 인화점은, Raoult의 법칙을 이용하여 계산하는 것 보다 활동도계수 모델식을 활용하여 계산해야 한다는 결론을 내릴 수 있다.

서론에서 언급된 Liaw 모델은 인화점을 계산하기 위해 활동도계수 모델식의 이성분계 파라미터를 필요로 한다. 액/액 상평형 혹은 기/액 상평형 실험 자료가 없는 이성분계 혼합물인 경우, 이성분계 파라미터를 문헌을 통해 확보할 수 없다는 점이 Liaw 모델의 단점이다.

반면 본 연구에서 제시한 최적화 기법은 이성분계 파라미터가 없어도 인화점을 예측할 수 있다. 또한 측정된 인화점을 토대로 얻어진 이성분계 파라미터를 통해, 실험값이 없는 다른 조성의 인화점도 예측할 수 있다.

Figure 2에서 알 수 있듯이, 2-pentanol+acetic acid 계는 최대인화점 현상을 보였다. 이 현상은 액체 혼합물의 인화점이 개별 순수 성분의 인화점 보다 높은 값을 보이는 것을 의미한다. 특히 acetic acid의 몰분율이 0.4에서 1.0 사이 구간에서 순수 성분인 acetic acid의 인화점 보다 혼합물의 인화점이 높았다. 따라서 이 구간에 해당하는 액체 혼합물을 저장하고 취급할 때, 순수 성분에 비해 화재와 폭발의 위험성이 감소하므로⁽³⁾, 공정을 설계할 때 안전계수(safe factor)를 낮춰줄 수 있다. 이런 측면에서 최대인화점 현상을 보이는 혼합물의 정보를 확보하는 것은 매우 중요하다.

5. 결 론

Seta flash 밀폐식 장치를 이용하여 2-pentanol+acetic acid 계의 인화점을 측정하였다. 또한 Raoult의 법칙을 이용하여 인화점을 예측하였고, van Laar 와 Wilson 식과 같

Table 3. The Optimized Binary Parameters of the van Laar and Wilson Equations for 2-Pentanol(1)+Acetic Acid System

Systems	Parameters	van Laar		Wilson	
		A_{12}	A_{21}	A_{12}	A_{12}
2-Pentanol(1)+Acetic acid(2)		-1.1795	-1.4077	-1043.736	439.169

은 활동도 계수 모델을 이용한 최적화 기법에 의해 인화점을 계산하여, 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) Raoult의 법칙을 이용한 계산치와 측정치 간의 평균 온도 차이는 3.33 °C이었다. 최적화 기법에서는, van Laar 식을 이용한 경우 계산치와 측정치의 평균온도 차이는 0.34 °C이었고, Wilson 식을 이용한 경우 계산치와 측정치의 평균온도 차이는 0.44 °C이었다.

(2) A.A.D.에서 알 수 있듯이, Raoult의 법칙에 의한 계산치는 측정치와 큰 차이를 보였다. 따라서 2-pentanol+acetic acid 계와 같은 비이상 용액의 인화점 예측에는 Raoult의 법칙을 적용할 수 없음을 확인하였다.

(3) 2-Pentanol+acetic acid 계는 최대인화점 현상을 나타내었다. Acetic acid의 몰분율이 0.4에서 1.0 사이 구간에서 그와 같은 현상이 발생했다. 따라서 그 구간에서는 화재 및 폭발의 위험성이 상대적으로 감소함을 알 수 있다.

후 기

이 논문은 2012학년도 세명대학교 교내학술연구비 지원에 의한 연구임.

References

1. T. Khalili and A. Z. Moghaddam, "Measurement and Calculation of Flash Point of Binary Aqueous-Organic and Organic-Organic Solutions", *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 312, pp. 101-105 (2006).
2. D. A. Crowl and J. F. Louver, "Chemical Process Safety Fundamentals with Applications", Prentice-Hall (1990).
3. H. J. Liaw and S. C. Lin, "Binary Mixtures Exhibiting Maximum Flash-Point Behavior", *J. of Hazardous Materials*, Vol. 140, pp. 155-164 (2007).
4. 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).
5. 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).
6. D. White, C. L. Beyler and C. Fulper, "Flame Spread on Aviation Fuels", *Fire Safety Journal*, Vol. 28, pp. 1-31 (1997).
7. 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).
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. 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).
10. D. M. Ha and S. J. Lee, "Estimation of the Flash Points for n-Propanol+Formic Acid System Using the Binary Parameters Optimization Method", *Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering*, Vol. 22, No. 4, pp. 65-69 (2008).
11. C. R. Reid, J. M. Prausnitz and P. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th Ed., McGraw-Hill, New York (1998).
12. H. L. Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability Limits", *Ann. Minnes.*, Vol. 19, No. 8, pp. 388-395 (1891).
13. J. Gmehling, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", 1, Part1-Part7, DECHEMA (1980).
15. H. J. Liaw, Y. H. Lee, C. L. Tang, H. H. Hsu 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).
16. J. L. Kuester and J. H. Mize, "Optimization Techniques with Fortran", McGraw-Hill, New York (1973).
17. 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).