



삼성분계 혼합물인 n-Nonane+n-Decane+n-Dodecane 계의 하부인화점 측정

하동명* · †이성진

*세명대학교 보건안전공학과, 세명대학교 임상병리학과
(2016년 8월 29일 접수, 2016년 11월 3일 수정, 2016년 11월 4일 채택)

Measurement of Lower Flash Point for Ternary Mixture, n-Nonane+n-Decane+n-Dodecane System

Dong-Myeong Ha* · †Sungjin Lee

*Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University, Jecheon
390-711, Korea

Dept. of Clinical Laboratory Science, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea
(Received August 29, 2016; Revised November 3, 2016; Accepted November 4, 2016)

요약

인화점은 액체 용액의 가장 중요한 인화성 지표 중 하나이다. 인화점은, 가연성 증기의 공기 속 농도가 점화가 발생하기에 충분할 때의 온도 중 가장 낮은 온도이다. 본 연구에서는 삼성분계 액체 용액인, n-nonane+n-decane+n-dodecane acid 계의 인화점을 Seta flash 밀폐식 장치를 사용하여 측정하였다. 실험값은 라울의 법칙을 활용한 방법과 실험식에 의한 계산값과 비교되었다. 그 결과 실험식에 의한 계산값이 라울의 법칙에 의한 계산값 보다 측정값을 잘 모사하였다.

Abstract - The flash point is one of the most important indicators of the flammability of liquid solutions. The flash point is the lowest temperature at which there is enough concentration of flammable vapor to form an ignitable mixture with air. In this study the flash points of ternary liquid solutions, n-nonane+n-decane+n-dodecane system, were measured using Seta flash closed cup tester. The measured values were compared with the calculated values using Raoult's law and empirical equation. The calculated data by empirical equation described the measured values more effectively than those calculated by Raoult's law.

Key words : flash point, Seta flash closed cup, n-nonane+n-decane+n-dodecane, Raoult's law, empirical equation

I. 서론

인화점은 가연성 액체의 표면에 시험염을 가했을 때 인화가 발생하는 최저 온도이다[1]. 인화점은 상부 인화점과 하부 인화점으로 분류할 수 있으나, 일반적으로 지칭되는 인화점은 하부인화점을 의미한다[2]. 또한 인화점은 가연성 액체를 수송, 저장, 처

리하는 데 있어서 그 위험성 수준을 판단하는 데 중요한 변수이기도 하다[3].

유엔의 권고[4]에 따라, 우리나라는 2008년부터 위험물의 국제분류기준(GHS, Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals)를 도입하였다. 또한 그에 맞게 안전 관련 법안을 고치고 있는 중이다[5]. GHS에 의하면, 인화점은 가연성 액체의 위험성 분류에 있어서 매우 중요한 기준이 된다.

단일 성분으로 이루어진 가연성 액체의 인화점은

†Corresponding author:pappi68@hanmail.net
Copyright © 2016 by The Korean Institute of Gas

MSDS, Merck index 등과 같은 문헌 자료에서 쉽게 확인할 수 있다. 그러나 가연성 액체 혼합물의 인화점 자료는 매우 부족한 상황이다. 특히 가연성 삼성분계 액체 혼합물의 인화점 정도는 거의 찾아볼 수 없다. 따라서 본 연구에서는 삼성분계 액체 혼합물의 인화점 정도를 제공하고자 했다.

인화점을 실험적으로 결정하는 많은 종류의 측정 장치들이 있다. 개방식과 밀폐식 인화점 측정 장치 등이 그것이다[6]. 본 연구에서는 밀폐식 장치의 일종인 Seta flash 밀폐식 장치를 사용하였다. 이 장치는 작은 량의 액체로 인화점을 측정할 수 있으므로 비용을 줄일 수 있는 장점이 있다.

비용이 상대적으로 많이 발생하는 실험에 대한 대안으로 많은 연구자들은 인화점을 효과적으로 계산할 수 있는 방법들을 개발해 왔다.

순수 물질의 인화점을 계산하기 위해서 Satyana-rayana 등[7]은 증기압과 인화점을 상호 연관시킨 모델을 제안하였다. 그러나 이 모델은 액체 혼합물의 인화점을 계산할 수 없다는 한계가 있었다.

다성분계 탄화수소 혼합물의 인화점을 계산하기 위해서 Wickey 등[8]은 실험식을 개발하였다. 그들의 방법은 이상 용액에 가까운 혼합물의 인화점 계산에는 적용할 수 있으나, 성분 간 성질 차이가 큰 비이상 용액의 인화점 계산하는 적용할 수 없다는 한계가 있었다.

White 등[9]은 항공 연료 혼합물의 인화점을 계산하기 위한 모델을 제안하였다. 이 방법은 항공 연료 혼합물을 이상 용액으로 가정하여 개발한 것으로, 비이상 용액의 인화점 계산으로의 확장성에는 한계가 있었다.

Liaw 등[10]은 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 계산하기 위한 모델을 제안하였다. 앞서 언급한 Wickey와 White의 모델의 한계를 극복하기 위하여, 그들은 활동도 계수 식을 이용하여 액상의 비이상성을 인화점 계산 모델에 반영하였다. 또한 인화점 계산을 위해 필요한 활동도 계수 식의 이성분계 파라미터는 기-액 혹은 액-액 상평형 데이터에 의해 이미 구해진 문헌 자료를 이용하였다. 따라서 이 모델은 상평형 데이터가 없는 가연성 이성분계 혼합물의 인화점 계산에 적용할 수 없다는 한계가 있다.

Ha 등[11]은 최적화 기법을 이용하여 가연성 이성분계 혼합물의 인화점을 계산하는 방법을 제시하였다. 그들은 인화점 측정값과 van Laar 식[12]의 이성분계 파라미터를 상호 연관시킨 인화점 예측방법을 제안하였으며, 이 방법은 상평형 데이터가 없는 경우에도 인화점을 계산할 수 있다는 장점이 있다.

Cheng 등[13]은 가연성 삼성분계 인화점을 예측

하는 모델을 제안하였다. 이 방법은 인화점 측정값과, 정상 끓는점, 표준 증발엔탈피, 탄소수 등을 상호 연관시킨 실험식을 이용하는 것이다. 이 모델의 문제점은, 삼성분계 혼합물의 인화점 측정값 혹은 정상 끓는점 등의 정보가 없는 경우에 적용할 수 없다는 데에 있다.

산업 현장의 액체는 혼합물인 형태로 대부분 취급된다. 따라서 혼합물의 인화점 정보를 정확히 아는 것은 안전 측면에서 매우 중요하다.

이에 본 논문에서는 가연성 삼성분계 혼합물인 n-nonane+n-decane+n-dodecane 계를 선정하여, 인화점을 측정하였다. 이들은 가솔린과 같은 화석 연료의 주된 구성 성분들이다.

라울의 법칙을 이용하여 인화점을 계산하여 그것과 인화점 측정값과 비교하였다. 또한 인화점 측정값과 액상 물분율을 상호 연관시켜 얻어진 실험식을 통해 인화점을 계산하였고, 그것과 인화점 측정값을 비교하였다.

II. 인화점 측정

Alfa Aesar 사의 n-Nonane, n-decane과 n-dodecane을 인화점 측정에 사용하였으며, 그 순도는 각각 99.0%였다. 또한 별도의 정제 과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다.

Seta-flash 밀폐식 장치(Koehler 회사, 미국)를 측정 장치로 사용했다. 이 장치는 시료컵(용량 2ml), 시간 조절기, 화염 조절기, 시험염 공급부, 온도계 그리고 온도 조절기 등으로 구성되어 있으며, 그 기본 구조도는 Fig. 1에 제시하였다.

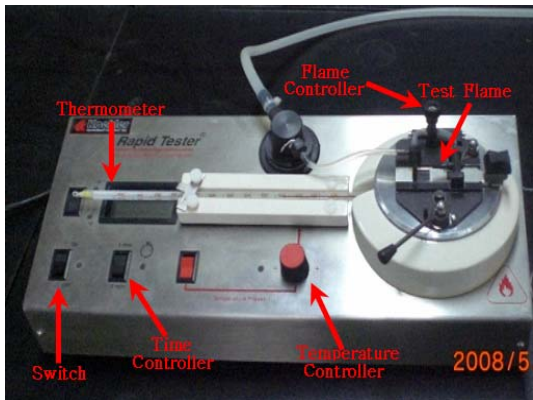


Fig. 1. The basic system configuration of the Seta-flash closed cup tester.

각각 다른 물질들로 시약들을 혼합하여 ASTM D3278[14,15]의 규정에 따라 인화점을 측정하였다.

III. 인화점 계산

3.1. 라울의 법칙에 의한 인화점 계산

가연성 삼성분계 혼합물의 기상을 이상 기체로, 액상을 이상 용액으로 가정하면, 기-액 상평형 상태에 있는 i 성분은 다음과 같은 라울의 법칙을 적용하여 표현할 수 있다.

$$y_i = \frac{x_i P_i^{sat}}{P} \quad (1)$$

르샤틀리에의 법칙[16]에 의해 기-액 상평형 상태인 가연성 삼성분계 혼합물의 i 성분의 기상 물분율 (y_i)과 하부인화한계(LFL_i)은 다음과 같이 표현된다[17].

$$\sum_{i=1}^3 \frac{y_i}{LFL_i} = 1 \quad (2)$$

또한 LFL_i 는 다음의 관계식을 따른다.

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (3)$$

여기서 $P_{i,fp}^{sat}$ 는 i 성분의 인화점에서의 포화증기압, P 는 전체압력이다.

Liaw 등은 식 (2)에 식 (1)과 식 (3)에 대입하여 다음의 식을 제안하였다[18].

$$\frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} + \frac{x_3 P_3^{sat}}{P_{3,fp}^{sat}} = 1 \quad (4)$$

한편 식 (4)의 $P_{i,fp}^{sat}$ 와 P_i^{sat} 는 다음의 Antoine 식 [12]을 이용해 계산할 수 있다.

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

여기서 A_i , B_i 및 C_i 는 i 성분의 Antoine 상수이며, T 의 단위는 섭씨온도(°C)이며, P_i^{sat} 의 단위는 mmHg이다. 또한 Antoine 상수는 문헌 자료[19]에

Table 1. The Antoine coefficients of each component

Components	A	B	C
n-Nonane	6.9389	1431.82	202.11
n-Decane	6.9436	1495.17	193.858
n-Dodecane	6.9829	1627.714	180.521

서 얻었으며, Table 1에 제시하였다.

식 (4)를 만족시키는 온도를 찾고, 그것을 라울의 법칙에 의한 삼성분계 가연성 혼합물의 인화점 계산값으로 결정하였다.

3.2. 실험식에 의한 인화점 예측

본 연구에서는 다음과 같은 실험식[20]을 이용하여 인화점을 계산하였다.

$$T_f = a + bx_1 + cx_2 + dx_1^2 + ex_2^2 + fx_1x_2 \quad (6)$$

여기서 T_f (°C)는 삼성분계 가연성 혼합물의 인화점이며, x_1 와 x_2 는 성분의 액상 물분율이다. 또한 a, b, c, d, e, f 는 매개변수들이다.

측정한 인화점과 식 (6)에 의해 계산된 인화점 간 차이를 최소화시키는 매개변수들을 구했으며, 그 때의 식 (6)의 T_f 를 실험식에 의한 인화점으로 결정하였다.

IV. 결과 및 고찰

Seta flash 밀폐식 장치에 의해 측정된 n-nonane+n-decane+n-dodecane 계의 인화점을 Table 2에 제시하였다. 성분 i 의 액상 물분율은 x_i 로 표현했다.

Table 2에서 제시된 AAE(average absolute error)[21]는 인화점 측정값과 계산값 간의 차이를 나타내는 척도이며 다음의 식으로 나타낼 수 있다.

$$AAE = \sum_{j=1}^N \frac{|T_j^{exp} - T_j^{cal}|}{N} \quad (7)$$

여기서 N 은 측정된 인화점의 총 개수이며, T_j^{exp} 는 측정된 인화점이고, T_j^{cal} 는 계산된 인화점이다. 라울의 법칙을 활용하여 계산한 인화점을 Table 2에 제시하였다. 계산값과 측정값 간의 AAE는 1.03 °C

Table 2. The experimental and the calculated flash points for n-nonane(1)+n-decane(2)+n-Dodecane system

Mole Fractions			Flash points (°C)		
x1	x2	x3	Exp.	Raoult's law	Empirical
1.00	0.00	0.00	31.0	-	31.21
0.00	1.00	0.00	46.0	-	46.14
0.00	0.00	1.00	83.0	-	81.99
0.20	0.70	0.10	43.0	43.15	43.31
0.20	0.50	0.30	46.0	46.01	44.54
0.20	0.30	0.50	48.0	49.54	48.62
0.20	0.10	0.70	53.0	54.15	55.55
0.30	0.50	0.20	42.0	42.45	41.44
0.30	0.20	0.50	45.0	46.84	45.23
0.50	0.40	0.10	37.0	37.93	37.93
0.50	0.10	0.40	39.0	41.08	37.09
0.70	0.20	0.10	34.0	35.12	33.96
AAE				1.03	0.68

이었다. 또한 라울의 법칙에 의한 인화점 계산값과 측정값 간의 관계를 그림으로 나타내어 Fig. 2에 제시하였다. 그림과 AAE에서 알 수 있듯이, 라울의 법칙에 의한 계산이 실험값을 비교적 잘 모사하고 있음을 알 수 있다.

라울의 법칙에서는 액상 혼합물을 이상용액으로 가정한다. n-Nonane, n-decane과 n-dodecane은 탄소와 탄소 간 결합이 단일결합인 알케인 작용기를 가진 탄화수소 화합물들이다. 또한 탄소수는 9개, 10개, 12개이다. 즉 작용기가 같으며 입자 크기가 비슷하므로, 서로 간 인력 차이가 크지 않다. 따라서 이 물질들의 혼합물은 이상 용액에 가까우므로, 라울의 법칙을 적용한 계산값이 실험값에 근접할 수 있었다.

n-Nonane+n-decane+n-dodecane 계의 실험식은 다음과 같이 결정되었다.

$$T_f = 81.99 - 124.22x_1 - 71.51x_2 + 73.44x_1^2 + 35.66x_2^2 + 112.96x_1x_2 \quad (8)$$

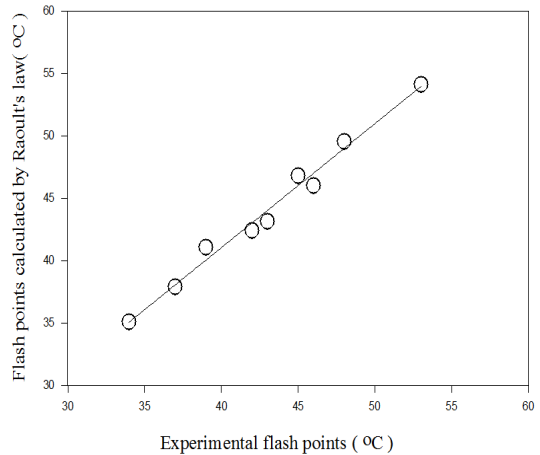


Fig. 2. Comparison of the calculated flash points by Raoult's law with the experimental flash points.

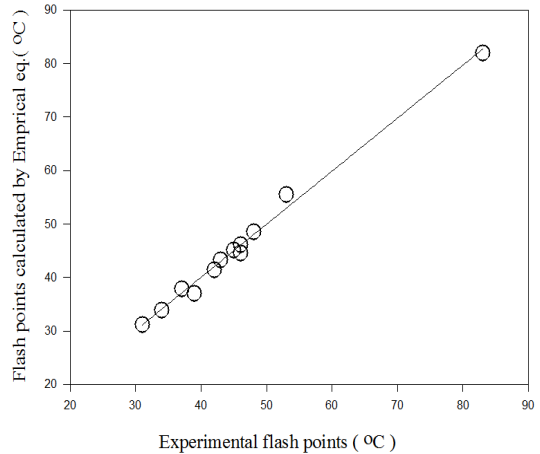


Fig. 3. Comparison of the calculated flash points by empirical equation with the experimental flash points.

$$r = 0.996, F = 153.67, P < 0.0001 \quad (9)$$

여기서 r 은 상관계수, F 은 F 검정값, P 는 식 (8)의 유의확률이다.

r 은 "1"에 거의 근접했으며, F 는 충분히 크며, P 는 0.05보다 충분히 작으므로, 식 (8)은 통계적으로 유효한 실험식이라 할 수 있다.

식 (8)의 실험식에 의해 인화점을 계산한 결과를 Table 2에 제시하였다. 측정치와 계산치 간의 AAE

는 0.68°C이었다. 또한 실험식에 의한 인화점 계산값과 측정값 간의 관계를 그림으로 표현하여 Fig. 3에 제시하였다. AAE와 그림에서 확인할 수 있듯이, 실험식에 의한 계산값과 실험값이 비교적 일치하고 있음을 알 수 있다.

라울의 법칙을 이용한 계산법과 실험식에 의한 계산법을 비교할 때, AAE에 의하면 실험식에 의한 계산값이 라울의 법칙을 활용한 계산값 보다 비교적 실험값을 잘 모사함을 확인 할 수 있다.

V. 결론

Seta flash 밀폐식 장치에 의해 삼성분계 혼합물인 n-nonane+n-decane+n-dodecane의 인화점을 측정하였다.

라울의 법칙을 이용한 방법과 실험식에 의해 인화점을 계산했으며, 그 결과들을 측정값과 비교하였다. AAE 에서 알 수 있듯이, 실험식에 의한 계산값이 라울의 법칙을 활용한 계산값 보다 비교적 실험값을 잘 모사함을 확인하였다.

본 연구의 인화점 측정값과 계산 방법이 다양한 종류의 삼성분계 가연성 액체 혼합물의 인화점 연구에 활용되기를 기대한다.

REFERENCES

- [1] Kong, D., am Ende, D.J., Brenek, S.J., and Weston, N.P., "Determination of Flash Point in Air and Pure Oxygen Using an Equilibrium Closed Bomb Apparatus", *J. of Hazardous Materials*, **A102**, 155-165, (2003)
- [2] Moghammad, H.K., Moghammad, J., Moghammad, K, Akram, K., Zahra, K. Ahmad, Z., and Saeedeh, R., "A Simple and Reliable Method for Prediction of Flash Point of Alcohols Based on Their Elemental Composition and Structural Parameters", *Process Safety and Environmental Protection*, **102**, 1-8, (2016)
- [3] Moghadam, A.Z., Rafiei, A., and Khalili, T., "Assessing Prediction Models on Calculating the Flash Point of Organic Acid, Ketone and Alcohol Mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, **316**, 117-121, (2012)
- [4] Liaw, H.J., Gerbaud V., and Li, Y.H., , "Prediction of Miscible Mixtures Flash-Point from UNIFAC Group Contribution Methods", *Fluid Phase Equilibria*, **300**, 70-82, (2011)
- [5] Ha, D.M. and Lee, S.J., "Experimental Determination of Closed Cup Flash Point of Binary Flammable Solutions, 2-Propanol+Propionic acid and n-Hexanol+Formic Acid Solutions", *KIGAS*, **19**(3), 18-24, (2015)
- [6] Phoon, L.Y., Mustaffa, A.A., Hashim, H., and Mat, R., "A Review of Flash Point Prediction Models for Flammable Liquid Mixtures", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 12523-12565, (2014)
- [7] Satyanarayana, K. and RMustaffa, A.A., Hashim, H., and Mat, Rao, P.G., "Improved Equation to Estimate Flash Points of Organic Compounds", *J. Hazard. Mater.*, **32**(1), 81-85, (1992)
- [8] Whckey, R., and Chittenden, D., "Flash Points of Blend Correlated", *Hydrocarbon Process*, **42**(6), 157-158, (1963)
- [9] White, D. and Beyler, C.L., "Flame Spread on Aviation Fuels", *Fire Saf. J.*, **28**(1), 1-31, (1997)
- [10] Liaw, H.J., Chen, C.T., Cheng, C.C., and Yang, Y.T., "A Mathematical Model for Predicting the Flash Point of Binary Solution", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, **15**, 429-438, (2002)
- [11] Ha, D.M. and Lee, S.J., "The Estimation of Lower Flash Point for n-Pentanol+n-Propionic Acid and n-Pentanol+n-Butyric Acid Systems Using Optimization Method", *KIGAS*, **11**(4), 73-78, (2007)
- [12] Reid, C.R., Prausnitz, J.M., and Poling, B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th Edition., McGraw-Hill, New York, (1998)
- [13] Cheng, J., Pan, Y., Song, X., Jiang, J., Li, G., Ding, L., and Chang, H., "A New Method for the Prediction of Flash Points for Ternary miscible mixtures", *Process Safety and Environmental Protection*, **95**, 102-113, (2015)
- [14] Ha, D.M., and Lee, S.J., "The Flash Point Measurement for Binary Flammable Mixture", *KIGAS*, **18**(5), 60-65, (2014)
- [15] American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. **06.01**, (1999)
- [16] Le Chatelier, "Esimation of Firedamp by Flammability limits", *Ann. Minnes*, **19**, 388-392, (1891)
- [17] Liaw, H.J., Chen, C.T., Cheng, C.C., and Yang, Y.T., "A Mathematical Model for Predicting

- the Flash Point of Binary Solution", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, **15**, 429-438, (2002)
- [18] Liaw, H.J., Tang, C.L., and Lai, J.S., "A Model for Predicting the Flash Point of Ternary Flammable Solutions of Liquid", *Combust Flame*, **138**, 308-319, (2004)
- [19] Gmehing, J., Onken, U., and Arlt, W., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, **1**, Part1-Part7, DECHEMA, (1980)
- [20] Hristova, M., Damgaliew, D., and Hristov, J., "Straightforward Dimensionless Experimental Formulae for Flash Point of Binary Mixtures of Two Flammable Components", *Thermal Science*, **16**(4), 969-985, (2012)
- [21] Lim, J., Jang, S., Kim, H, Cho, H.K., and Shin, M.S., "Solubility of Triclocarban in Pure Alkanols at Different Temperatures", *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(1), 181-186, (2013)