

# Tag 개방계 장치를 이용한 가연성물질의 혼합물의 인화점

하동명 · 한종근\* · 이성진\*\* · 송영호\*\*\* · 정국삼\*\*\*

세명대학교 안전공학과 · \*세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과

\*\* 세명대학교 교양학부 · \*\*\*충북대학교 안전공학과

## 1. 서 론

가연성 액체의 인화점(Flash point)은 pilot flame이 액체 표면에 접촉하였을 때 화염이 발생하는 액체의 온도를 말한다. 이 인화점은 밀폐식 인화점 시험기(closed cup flash point tester) 또는 개방식 인화점 시험기(open cup flash point tester)로 측정하여 결정한다<sup>1)</sup>. 또 순수 유기 화합물 및 혼합물의 경우 인화점은 증기의 농도가 연소하한계(lower flammability limit, LFL)에 해당될 때의 온도인 것을 이용하여 계산에 의해 예측하는 것이 가능하다. 이에 반하여 연소점(fire point)은 가연성 액체 표면에 pilot flame을 접촉시켰을 때 5초간 발염연소를 지속하는 액체의 온도를 말한다<sup>2)</sup>. 인화점은 밀폐계 인화점 시험기(closed-cup flash point tester) 또는 개방계 인화점 시험기(open-cup flash point tester)로 측정하며, 장치로는 ASTM에서 승인한 Tag, Cleveland, Pensky-Martens, Setaflash 등이 널리 사용되고 있다.<sup>3)</sup>

연소점(fire point)은 가연성 액체 표면에 시험염(pilot flame)을 접촉시켰을 때 5초간 발염연소를 지속하는 액체의 온도를 말한다. 인화점은 여러 문헌에서 소개가 되고 있지만, 연소점은 연소의 지속성(sustenance)을 나타내는 중요한 자료임에도 불구하고 관련 문헌은 소수에 불과하다.

본 연구에서는 가연성 물질인 n-propanol+n-propionic acid계 혼합물에 대해 Tag식 개방계 장치를 이용하여 개방계 인화점을 측정하였고, 이를 라울의 법칙과 van Laar모델식을 이용한 계산값과 비교 검토하였다. 여기서, 얻은 자료를 화재 및 폭발을 방지하는 기초 자료로 제공하고자 하며, 가연성 혼합물의 인화점을 예측하는 방법으로 활용되기를 기대한다.

## 2. 가연성 혼합용제의 Tag식 개방계 인화점 예측

가연성 혼합용제의 Tag식 개방계 인화점은 이상용액(ideal solution)인 경우 Raoult의 법칙을 이용하여 예측하고, 비이상용액(non-ideal solution)에 대해서는 활동도계수(activity coefficient) 모델을 이용하여 예측할 수 있다.

우선, 가연성 물질의 인화지표를 다음과 같이 정의된다<sup>4)</sup>.

$$I_i = \frac{1}{PF_i M_i^{1.25}} \quad (1)$$

여기서,  $I_i$  는  $i$ 성분의 인화지표,  $M_i$ 는  $i$ 성분의 분자량,  $PF_i$ 는 개방계 인화점에서의  $i$ 성분의 증기압이다.

또한, 가연성 혼합용제의 개방계 인화점은 다음과 같은 수식을 만족시키는 온도로 정의된다.

$$\sum_{i=1}^N I_i x_i P_i \gamma_i M_i^{1.25} = 1 \quad (2)$$

여기서,  $N$  은 성분수,  $x_i$ 는  $i$ 성분의 몰분율,  $P_i$ 는 각 온도에서의  $i$ 성분의 증기압,  $\gamma_i$ 는  $i$ 성분의 활동도계수,  $M_i$ 는 평균분자량이다.

따라서, 식(1)을 식(2)에 대입하여 정리하면, 다음과 같다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i P_i \gamma_i M_i^{1.25}}{PF_i M_i^{1.25}} = 1 \quad (3)$$

따라서, 개방계 인화점을 구하기 위해서는 식 (3)을 만족시키는 온도를 시행오차법으로 계산하면 된다. 한편, 식 (3)의  $P_i$ 를 계산하기 위해서 본 연구에서는 Antoine식을 이용하였다<sup>5)</sup>.

비이상용액으로 가정한 경우, van Laar식<sup>6)</sup> 이용하여 활동도계수를 계산하였으며, 이성분계 혼합물에 적용시키면 다음과 같다.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left( \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (4)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left( \frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (5)$$

여기서  $A_{12}$ 와  $A_{21}$ 는 상호작용 파라미터로서, 이들은 관련 문헌에서 찾을 수 있다<sup>7)</sup>. 한편, 이상용액으로 가정한 경우에는 라울의 법칙을 적용하였다.

### 3. 실험

#### 3.1 실험장치

본 장치는 가연성 혼합물의 개방계 인화점 측정이 가능한 장치로서 많이 사용되고 있으며, 실험절차는 ASTM D 1310-86(Standard Test Method for Flash Point and Fire Point of Liquids by Tag Open-cup Apparatus)에 규정되어 있다.

#### 3.2 실험시약

본 실험에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 n-propanol, n-butanol 과 n-propionic acid를 대상으로 하였다. n-Propanol은 Carlo Erba사(99.5%), n-butanol은 Junsei사(99%)의 시약을 사용하였고, n-propionic acid는 Acros사(99%)의 시약을 사용하였으며, 각 시약은 별도의 정제과정을 거치지 않았다.

#### 3.3 실험방법

실험방법은 ASTM D 1310-86의 규격에 따라 실험하였으며, 그 절차는 다음과 같다.

- 1) 시약을 각각 실험하고자 하는 몰비(mole fraction)로 혼합하였다.
- 2) 시료 70ml를 시료컵에 넣고, 예측 인화점보다 약 20℃ 낮은 온도부터 가열하였다.
- 3) 승온속도를  $1 \pm 0.25^\circ\text{C}/\text{min}$  가 되도록 조절하였다.
- 4) 온도가 0.5℃ 증가할 때마다 시험염을 가연성 액체 표면에 1초 동안 접근시켰다.
- 5) 불꽃이 발생하는 온도를 인화점으로 하였으며, 동일한 실험을 반복하였을 때 인화점 판정에 있어서의 재현성은 좋은 결과를 나타내었다.

### 4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 실험에서 얻어진 측정값과 이론식에서 얻어진 추산값을 비교 검토하였다.

n-Propanol+n-propionic acid계의 개방계 인화점 실험자료가 이상용액과 비이상 용액의 성질 가운데 어느 용액의 성질을 지니고 있는지 살펴보기 위해서 이상용액으로 가정할 경우 Raoult의 법칙을 적용하였고, 비이상 용액인 경우에는 활동도계수를 이용한 예측식을 사용하였다.

실험자료의 신뢰성 고찰을 위해 비이상 용액인 경우 활동도계수의 계산이 필요하며, 이 계산을 위해 기액평형 자료가 있어야 한다. n-Propanol+n-propionic acid계의 기액평형 자료는 DECHEMA 문헌<sup>7)</sup>에서 얻었으며, van Laar식을 이용하여 활동도계수를 계산한 후 인화점을 예측하였다. Table 1에는 인화점 계산에 필요한 각 순수물질의

Antoine 상수를 나타내었다<sup>7,8)</sup>.

Table 1. Antoine constants for n-propanol and n-propionic acid

Properties Components	A	B	C
n-Propanol	7.84767	1499.21	204.64
n-Propionic acid	7.99064	1929.300	236.430

Table 2에서는 실험값과 이론식(Raoult식 및 van Laar식)에 의한 예측값을 비교하여 나타내었고, 실험값과 예측값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.P.E.(average absolute percent error)와 A.A.D.(average absolute deviation)를 사용하였고, 또한 통계 분석을 위해 표준편차와 표본결정계수를 사용하였다<sup>9,10)</sup>.

실험값과 Raoult식 및 van Laar식에 의한 예측값을 비교한 결과를 보다 쉽게 볼 수 있도록 Figure 1에 나타내었다.

Table 2. Comparison of the experimental and calculated flash points for n-propanol( $X_1$ )+n-propionic acid( $X_2$ ) system

Mole fraction		Flash point (°C)		
$X_1$	$X_2$	Exp.	Raoult	van Laar
0.100	0.000	28.5	25.99	25.99
0.916	0.084	30.0	27.17	27.25
0.813	0.187	30.5	28.76	29.02
0.710	0.290	34.5	30.56	31.06
0.509	0.491	36.5	34.90	36.00
0.306	0.694	42.5	41.17	42.83
0.081	0.919	53.0	53.55	54.87
0.000	1.000	59.0	61.86	61.86
A.A.P.E.		-	6.12	5.41
A.A.D.		-	2.18	1.96

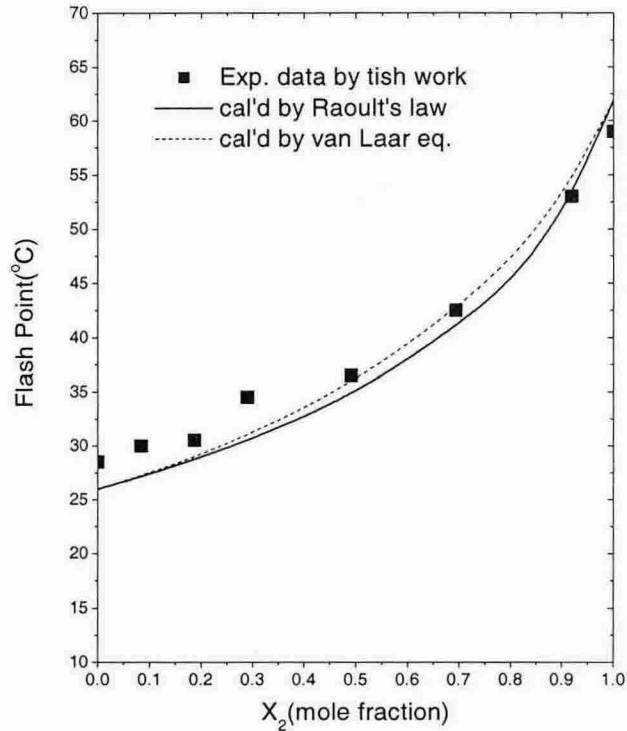


Figure 1. Comparison of the experimental and predicted flash points for n-propanol( $X_1$ )+n-propionic acid( $X_2$ ) system.

n-Propanol+n-propionic acid계에서 개방계 인화점의 경우, Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 6.12%이고, 평균온도 차이가 2.18°C이며, 표준편차가 2.56°C 그리고 결정계수( $r^2$ )는 0.95로 나타났다. van Laar식에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 5.41%이고, 평균온도 차이가 1.96°C이며, 표준편차가 2.38°C 그리고 결정계수( $r^2$ )는 0.96로 나타났다. 따라서 이 계의 경우에는, van Laar식에 의해 계산된 값이 Raoult의 법칙에 의해 계산된 값보다 실험값에 더욱 근사하였다.

앞으로 본 연구에서 제시한 방법론이 산업현장에서 취급하는 수많은 인화성 혼합용제의 개방계 인화점들을 예측할 수 있는 방법으로 활용되기를 기대한다.

### 참고문헌

- 1) Meyer, E., "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall Inc., New Jersey, NJ, 1990.

- 2) Lee, S.K. and Ha, D.M., "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Publisher, Seoul, 1997.
- 3) Lance, R.C., Barnard, A.J., and Hooyman, J.E., "Measurement of Flash Points : Apparatus, Methodology, Applications", J. of Hazardous Materials, Vol. 3, pp. 107-119, 1979.
- 4) Walsham, J.G., "Prediction of Flash Points for Solvent Mixtures", Advan. Chem. Ser. Publ 73 Ser. 124, American Chemical Society, Washington, DC, pp. 56-59, 1973.
- 5) Smith, J.M. and Van Ness, H.C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY, 1987.
- 6) Reid, C.R., Prausnitz, J.M. and Poling, B.E. , "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY, 1988.
- 7) Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1,Part 1~Part 7", Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen (DECHEMA), 1980.
- 8) Dean, J.A., Lange's Handbook of Chemistry, 15th ed., McGraw-Hill, 1999.
- 9) Kim, M.G., Ha, D.M. and Park, J.C. "Modified Response Surface Methodology(MRSM) for Phase Equilibrium - Application", Korean J. Chem. Eng., Vol. 12, No. 1, pp. 39-47, 1995.
- 10) Kleinbaum, D.G., Kupper, L.L. and Muller, K.E., "Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods", 2nd ed., PWS-KENT Publishing Company, Boston, 1988.