

A-1

용액론에 의한 3성분계 인화성용액의 인화점 추산

하동명, 이수경*, 이현호**

세명대학교 산업안전공학과, 서울산업대학교 안전공학과*, 한국소방안전협회**

Estimation of Flash Points of Combustible Mixture of Ternary System
by Means of Solution Theory

Dong-Myeong Ha, Su-Kyung Lee* and Hyun-Ho Lee**

Dept. of Industrial Safety Eng., Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea

Dept. of Safety Eng., Seoul National Univ. of Technology, Seoul 139-743, Korea*

Korea fire Safety Association, Seoul 150-038, Korea**

1. 서론

MSDS(Material Safety Data Sheets) 항목 가운데 화재폭발대처방법(fire-fighting measures)의 여러 특성 중 하나인 인화점은 가연성액체의 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의된다. 인화점에는 하부인화점(lower flash point)과 상부인화점(upper flash point)으로 나뉘며, 일반적으로 인화점이라 하면 하부인화점을 말한다¹⁾.

화학물질은 순수물질(단일물질)로 사용되는 경우보다는 몇가지 순수물질이 섞인 혼합물질로 사용되는 경우가 대부분이다. MSDS제도가 의도하는 것은 화학물질을 안전하게 취급함으로써 사고를 예방하는 것이다. 이러한 목적을 달성하기 위해서 MSDS는 혼합물 자체의 위험성 시험(실험)을 거쳐 평가되고 이를 바탕으로 작성하는 것이 원칙이다. 그러나 현실적으로 유해 위험성, 안전성 등의 제약 때문에 종합적 시험을 거쳐 정확하게 평가된 경우는 그리 많지 않으며, 특히 우리나라에서는 이에 대한 연구가 역시 같은 상태이다. 따라서 수많은 혼합용제를 사용하고 있는 대부분의 화학산업 현장에서는 이들 각각의 인화성혼합용제의 위험성을 판정하기는 그만큼 어려움이 있다.

본 연구에서는 가연성혼합용제인 n-heptane-n-octane-n-undecane계 하부인화점의 문헌에 제시된 실험자료²⁾의 신뢰성을 살펴보기 위해서 이상용액개념에 의한 이론값과 실험값을 비교 검토하였다. 또한 혼합용액의 물리적특성인 끓는점 및 공비점을 추산하는 식인 RSM(response surface methodology) 모델³⁾과 MRSM(modified RSM)-1 모델⁴⁾을 이용하여 가연성 3성분계 혼합물에 대한 인화점 추산이 가능한지를 기존의 추산식과 비교 검토해 보았다. 제시된 방법론을 여러 혼합용제의 실험자료의 신뢰성을 검증하는 새로운 방법으로 사용하고, 또 화재 및 폭발을 방지하는 기초 이론과 자료로도 이용하는 데 목적이 있다.

2. 가연성 혼합용제의 인화점 예측 이론 및 방법

가연성혼합용제의 인화점을 예측할 경우 이상용액(ideal solution)인 경우 Le Chatelier법칙에 Raoult 식을 이용하여 인화점을 예측할 수 있으며, 비이상용액(non-ideal solution)에 대해서는 활동도계수(activity coefficient)를 계산한 후 이

를 사용하여 예측이 가능하다.

지금까지 가연성혼합용제의 인화점 연구를 살펴보면, Johnston⁵⁾은 이상용액의 개념인 Raoult의 법칙을 이용하여 유기수용액(물과 에탄올)에 대한 인화점을 추산하는 식을 제시하였다. Gmehling 등⁶⁾은 가연성 3성분계 혼합물의 인화점 추산을 위하여 비이상성용액의 개념을 이용하였으며, 인화점 추산에 필요한 활동도 계수를 계산하기 위해 그룹기여법(group contribution method)인 UNIFAC법을 도입하여 실험값없이 인화점을 예측하는 식을 제시하였다. 최근에는 하 등⁷⁾에 의해 2성분계 가연성 혼합용액의 하부인화점과 상부인화점의 실험 및 예측을 연구한 바 있다.

본 연구에서는 가연성 3성분계 인화점자료의 신뢰성을 살펴보기 위해서 먼저 순수가연성물질에 대한 하부인화점은 폭발하한계와 증기압이 만나는 점에서 예측할 수 있다.

$$\frac{P_i^s}{L_i(t)} = 1 \quad (1)$$

여기서 P_i^s 는 포화증기압, L_i 는 폭발하한계이다.

순수성분의 인화점 예측 이론을 근거로 하여 Le Chatelier는 2성분계이상 다성분계의 인화점의 예측 경우 각 물질의 분압과 폭발한계값의 관계로 다음과 같이 나타내었다.

$$\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{L_i(t)} = 1 \quad (2)$$

여기서 P_i 는 부분압이다. 이상용액인 경우 Raoult의 법칙에 의해 부분압은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_i = x_i P_i^s \quad (3)$$

한편 비이상성용액의 개념을 도입한 경우 P_i 는 보정계수인 활동도계수(γ_i)를 이용한 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^s \quad (4)$$

또한 식 (1)과 (2)에 의한 혼합용제의 하부인화점과 상부인화점을 예측하기 위한 증기압 계산식은 널리 사용되는 Antoine식을 이용하였다.

$$\log P^s = A - \frac{B}{t + C} \quad (5)$$

여기서 t 는 온도이고, A, B 그리고 C는 각 물질의 상수이다.

인화점을 예측하기 위해서는 증기압에 대한 자료뿐만 아니라 폭발한계(연소한계)에 대한 지식도 필요하다. 폭발한계는 폭발하한계와 상한계로 나누어지며 이들은 온도, 압력, 산소의 농도, 불활성가스의 영향을 받는다. 일반적으로 폭발한계의 자료로는 1기압, 25°C에서 가연성물질의 부피퍼센트(volume percent)와 부피비(volume fraction)로 제시되고 있다.

폭발한계는 압력이 일정할 경우 온도가 증가하면 폭발범위가 변하므로 이에 관한 경험식으로 Zabetakis⁸⁾는 다음과 같이 제시하였다.

$$L_i(t) = L_{25} - 0.182(t - 25) / \Delta H_{ci} \quad (6)$$

여기서 L_{25} 는 1기압, 25°C에서의 폭발하한계, $L_i(t)$ 는 온도변화에 따른 폭발하한계 그리고 ΔH_{ci} 는 연소열이다.

또한 최근에는 하⁹⁾에 의해서도 파라핀족탄화수소의 폭발한계의 온도의존성을

연구한 바 있다. 파라핀족탄화수소인 경우 각 물질에 대한 폭발한계의 온도의존식을 나타내면 다음과 같다.

n-Heptane:

$$L_i(t) = L_{25}[0.96 - 5.164 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (7)$$

n-Octane:

$$L_i(t) = L_{25}[0.99 - 5.796 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (8)$$

n-Undecane:

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 8.5 \times 10^{-4}(t-25)] \quad (9)$$

이와같이 Raoult의 법칙, Dalton의 법칙, Le Chatelier의 법칙, 폭발한계의 온도의존식 그리고 활동도계수추산식을 사용하여 인화점들을 예측할 수 있다.

3. 용액론에 의한 인화점 예측

그동안 우리의 연구는 가연성혼합용제에 대해 인화점을 측정하여 그 자료의 제시하는데 국한하였으나, 본 연구에서는 문헌에서 얻어진 실험자료와 이론식에서 얻어진 추산값을 비교 검토하므로 제시된 실험 자료의 신뢰성 고찰하고자 한다.

실험자료의 신뢰성을 살펴보기 위해서는 비이상용액의 개념을 적용할 경우 기액평형자료를 이용하여 활동도계수를 계산한 후 인화점을 추산할 수 있다. 그러나 n-heptane-n-octane-n-undecane계의 경우 기액평형자료가 없으므로 Raoult식을 이용하여 인화점을 예측하였다. Table 1에는 인화점 계산을 위해 필요한 각 순수물질의 Antoine 상수¹⁰⁾, 폭발한계¹¹⁾ 그리고 연소열¹²⁾을 나타내었다.

Table 1. Antoine constants, lower explosive limits and heats of combustion for pure substances

Properties Components	A	B	C	LEL (Vol%)	ΔH_{ci}
n-Heptane	6.89386	1264.37	216.640	1.1	4853.5
n-Octane	6.93142	1358.80	209.855	0.98	5512.0
n-Undecane	6.97220	1569.57	187.70	0.64	7487.4

실험값과 예측값의 차이의 정도는 A.A.D.(average absolute deviation)를 사용하였다^{3,4,7)}.

$$A.A.D. = \sum \frac{|t_{pred.} - t_{exp.}|}{N} \quad (10)$$

여기서 $t_{pred.}$ 는 예측식에 의해 추산값, $t_{exp.}$ 는 문헌에 제시된 실험값 그리고 N 는 자료 수이다.

Table 2에서는 Zabetakis의 폭발한계 온도의존식을 이용하여 Raoult의 법칙에 의한 인화점의 예측값은 문헌값과 비교하였을 때 차이가 A.A.D.로 1.98℃를 나타내었다. Table 3에서는 Ha의 폭발한계 온도의존식을 사용한 경우 A.A.D.가 1.79로서, Hatir에 의해 계산된 이론값이 Zabetakis 식을 이용하여 계산한 이론값보다 실험값과 조금 더 일치하고 있다.

Table 2. Comparison of experimental and estimated flash points by using Raoult and Zabetakis equation for n-heptane(X_1)-n-octane(X_2)-n-undecane(X_3) system

Mole fractions			Flash points(°C)	
X_1	X_2	X_3	Exptl.	Raoult
1	0	0	-1.11	-4.89
0	1	0	15.56	14.41
0	0	1	60	62.02
0.33	0.33	0.34	10	8.83
0.25	0.15	0.6	14	15.16
0.2	0.2	0.6	16	17.27
0.05	0.05	0.9	37	40.29
Average absolute deviations(A.A.D.)			-	1.98

Table 3. Comparison of experimental and estimated flash points by using Raoult and Ha equation for n-heptane(X_1)-n-octane(X_2)-n-undecane(X_3)system

Mole fractions			Flash points(°C)	
X_1	X_2	X_3	Exptl.	Raoult
1	0	0	-1.11	-5.28
0	1	0	15.56	14.28
0	0	1	60	61.50
0.33	0.33	0.34	10	8.40
0.25	0.15	0.6	14	14.62
0.2	0.2	0.6	16	16.75
0.05	0.05	0.9	37	39.61
Average absolute deviations(A.A.D.)			-	1.79

인화점 예측을 위해 도입한 이론식에서의 온도변화에 따른 폭발한계 계산식인 $L_i(t)$ 는 L_{25} 에 강하게 의존하므로 L_{25} 값에 따라 계산 결과가 크게 영향을 받으며, L_{25} 값 역시 문헌에서 얻어진 값이므로 정확한 값의 사용에 따라 영향이 있을 것으로 본다. 또한 Antoine식의 사용에 있어서 적용온도 범위를 벗어난 범위에서 얻어진 실험자료인 경우 이 역시 계산 결과에 약간의 영향이 있는 것으로 사료된다.

4. RSM모델과 MRSMM모델에 의한 인화점 추산

가연성 액체혼합물의 인화점을 예측할 수 있는 기존의 추산식으로는 이상용액 개념을 도입하여 Raoult의 법칙을 이용한 추산 방법과 비이상용액으로 간주하여 활동도계수에 의해 추산하는 인화점 추산 방법 등이 있다. 이외에 다른 방법으로 혼합용액의 특성인 끓는점 및 공비점을 추산하는 식인 RSM 모델, MRSMM 모델, 그리고 MRSMM-1 모델을 이용하여 가연성 액체혼합물의 인화점을 추산이 가능한지를 시도하여 기존의 추산 방법과 비교 검토하고자 한다. 특히 MRSMM-1 모델은 혼합용액의 특성을 실험값없이 추산하는 방식으로 제시된 방법이다.

제시한 여러 개의 RSM 모델 가운데 최적화된 RSM 모델과 MRSMM 모델의 인화점 추산식은 다음과 같다.

RSM-3 모델 :

$$T_{fm} = 60 - 161.921x_1 - 416.407x_2 + 100.822x_1^2 + 3771.967x_2^2 + 2085.328x_1x_2 - 3832.81x_1^2x_2 \quad (11)$$

MRSM 모델 :

$$T_{fm} = -1.11x_1 + 15.56x_2 + 57.03x_3 + 122.261x_1x_2 - 91.281x_1x_3 - 146.312x_2x_3 \quad (12)$$

MRSM모델에 의한 인화점의 추산값과 실험값의 차이가 A.A.D.로 1.57°C의 값을 나타내고 있으므로 Raoult 식에 의한 결과 보다 개선되었으므로 이 모델에 의한 추산의 가능성을 어느 정도 보여 주고 있으나, RSM-3 모델은 A.A.D.가 0.026으로 가장 최적화된 예측식을 얻었다.

3성분계인 n-heptane-n-octane-n-undecane계를 이용하여 이론적인 Raoult의 법칙에 의한 인화점 예측도 가능하다고 할 수 있으나, RSM 모델 및 MRSM 모델들에 의한 인화점 역시 보다 정확히 예측할 수 있다. 특히 RSM-3모델은 추산값과 실험값이 정확히 일치하고 있다. 따라서 RSM모델, MRSM모델 그리고 MRSM-1모델에 의해 혼합용액의 특성치 추산뿐만 아니라 인화점 추산도 가능함을 제시하였다.

5. Computer Plotting에 의한 인화점 추산

가연성 액체 혼합물의 인화점을 추산적인 RSM 모델과 MRSM 모델을 이용하여 조성 변화에 따른 인화점 등온선을 computer graphics에 의해 도시하였고, 여기에 사용된 알고리즘은 Newton-Raphson법으로 다음과 같다.

$$x_{n+1} = x_n - FT(x_i)/FT'(x_i) \quad (13)$$

$$FT(x_i) = \sum T_i x_i + \sum \sum A_{ij} x_i x_j + \sum \sum B_{ijk} x_i x_j (x_i - x_j) - T = 0 \quad (14)$$

여기서 FT(x_i)는 3성분계 MRSM-1모델에서 표현하고자 하는 임의의 온도 T와의 차이이며, FT'(x_i)는 FT(x_i)를 조성에 대하여 편미분했을 때의 값이다. FT(x_i)를 표현하는 식은 $\sum x_i = 1$ 을 이용하여 $x_i = 1 - x_j - x_k$ (i, j 및 k는 1, 2 및 3)로 놓고 MRSM-1 모델에 대입하여 두 성분(x_j, x_k)만으로 된 식과 3성분(x_i, x_j 및 x_k)의 모든 성분을 고려한 식을 생각할 수 있다. 위 두 가지 방법은 동일하며, 본 연구에서는 RSM 모델의 경우는 전자를, MRSM 모델의 경우는 후자의 방법으로 계산하였다.

가연성 3성분계 액체혼합물의 조성과 온도범위내에서 계산된 온도와 조성값을 이용하여 plotter(Roland Dxy-1350)를 사용하여 혼합물의 인화점 등온선을 도시하였다.

실험값과 추산값의 차이가 가장적인 최적화된 모델인 RSM-3 모델의 인화점 등온선을 작도한 결과 인화점 추산을 시각적으로 어느정도 가능하나 등온선분포가 균일하지 않게 나타나는 부분이 있으므로 일부 조성에서의 추산이 어렵다고 본다. MRSM 모델들이 RSM-3 모델에 비해 추산값이 실험값과 약간의 차이는 있으나 이들 모델에 의해 전 조성에 대해 인화점 분포를 시각적으로 관찰하는 것이 바람직하다고 사려된다.

최적화된 모델을 이용하여 computer plotting에 의한 인화점 등온선 분포 역시 문헌값과 거의 일치함을 알 수 있으므로 다른 혼합 조성에서도 쉽게 인화점을 예측할 수 있다.

6. 결론

3성분계 가연성액체혼합물의 인화점 예측에 대해 다음과 같은 종합적인 결론을 얻었다.

- (1) 가연성 액체혼합물을 이상용액의 개념을 도입하여 인화점을 추산한 결과 실험값과 추산값의 차이는 1.79℃로 큰 차이를 보이지 않으나, 이상용액의 개념에 의한 추산은 약간의 무리가 있다.
- (2) RSM 모델에 의해 3성분계 가연성 액체혼합물에 대한 인화점 추산이 가능함을 알 수 있었으며, 추산식은 다음과 같다.

$$T_{fm} = 60 - 161.921x_1 - 416.407x_2 + 100.822x_1^2 + 3771.967x_2^2 + 2085.328x_1x_2 - 3832.81x_1^2x_2$$

- (3) 제시된 방법론에 의해 실험자료를 평가할 수 있는 방도가 모색되었다.

참고 문헌

1. 이수경, 하동명, "최신 화공안전공학", 동화기술(1997).
2. W.A. Affens and G.W. McLaren, "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", J. of Chem. Eng. Data, Vol. 17, No. 4, 482(1972).
3. D.M. Ha and J.C. Park, "The Representation of Ternary Systems by the Estimation of Group-Group Interaction Parameters for MRSM-1 Model", HWAHAK KONGHAK, Vol. 29, No. 3, 284(1991).
4. M.G. Kim, D.M. Ha and J.C. Park, "Modified Response Surface Methodology (MRSM) for Phase Equilibrium-Application", Korean J. Chem. Eng., Vol. 12, No. 1, 39(1995).
5. J.C. Johnston, "Estimating Flash Point for Organic Aqueous Solution", Chem. Eng., Vol. 81, No. 25, 122(1974).
6. J. Gmehling and P. Rassmussen, "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC", Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 21, No. 2, 186(1982).
7. 하동명, 목연수, 최재욱, "2성분계 가연성액체 혼합물의 인화점", 한국화학회지, Vol. 37, No. 2, 146(1999).
8. M.G. Zabetakis, "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", US Bureau of Mines, Bulletin 627(1965).
9. 하동명, 이수경, "파라핀족탄화수소의 폭발한계의 온도의존성", 한국화학공학회 춘계학술발표회, 화학공학의 이론과 응용, Vol. 5, No.1, 429(1999).
10. J. Gmehling, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 1~Part 7", Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen(DECHEMA)(1980).
11. R.E. Lenga and K.L. Votoupal, "The Sigma-Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Vol. I ~ Vol. III", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc.(1993).
12. D.R. Lide, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 75th ed., CRC Press(1994).