

## 가연성 2성분계 혼합물의 인화점 측정 및 예측

윤희승\*, 하동명\*\*

현대개발산업(주)\*, 세명대학교 산업안전공학과\*\*

### Prediction and Measurement of Flash Points of Flammable Binary Mixtures

Hee-Seung Yoon\* and Dong-Myeong Ha\*\*

Industrial of Development Hyundai, Taegu 702-852, Korea\*

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

#### 1. 서론

공정상에서 가연성물질의 생산, 처리, 수송, 저장 시 취급 부주의로 화재, 폭발 및 유해물질의 누출이 야기될 수 있다. 따라서 가연성물질의 안전한 취급을 위해서는 이들 물질의 기초적 안전특성(safety property) 자료인 인화점(flash point)에 대한 지식이 필요하다. 인화점은 가연성액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로, 가연성액체 액면 가까이 에서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의된다. 인화점은 하부인화점(lower flash point)과 상부인화점(upper flash point)으로 나뉘며, 일반적으로 인화점이란 하부인화점을 말한다<sup>1)</sup>.

인화점 측정 방법으로는 Abel방식, Tag방식, Pensky-Martens방식, Cleveland개방식 그리고 Setafash방식 등이 있으며, 일반적으로 인화점이 80℃ 이하인 경우에는 Tag밀폐식을, 80℃ 이상인 경우에는 Cleveland개방식을 사용하고 있다.

화학물질은 순수물질로 사용되는 경우보다는 몇 가지 순수물질이 섞인 혼합물질로 사용되는 경우가 대부분이다. 물질안전보건자료(MSDS)제도가 의도하는 것은 화학물질을 안전하게 취급하고, 물질들의 기초적 안전특성 자료들을 숙지하여 사고를 미연에 예방하는 것이다. 이러한 목적을 달성하기 위해서 물질안전보건자료는 혼합물 자체의 위험성 시험을 거쳐 평가되고 이를 바탕으로 작성하는 것이 원칙이다. 그러나, 현실적으로 유해위험성, 안전성 등의 제약 때문에 장기적이고 종합적 시험을 거쳐 정확하게 평가된 경우는 전세계적으로 그리 많지 않으며, 우리 나라에서도 이에 대한 연구는 마찬가지로 상태이다. 따라서 대부분의 화학산업에서 사용되어지고 있는 수많은 가연성혼합물의 위험성을 판정하기는 그만큼 어려움이 있다.

본 연구에서는 석유화학산업 등에서 혼합용제로 사용되어지는 가연성 2성분계 혼합물인 노말부탄올과 파라크실렌의 인화점을 Cleveland 개방식에 의해 측정하고, 실험자료의 신뢰성을 살펴보기 위해서 실험에서 얻어진 실험값과 용액열역학 개념인 이상용액과 비이상용액 개념에 의한 이론값을 비교 검토하였다.

#### 2. 가연성 2성분계의 인화점예측

가연성액체의 인화점은 Raoult의 법칙, Dalton의 법칙, Le Chatelier의 법칙 등을 이용하면 예측이 가능하다.

지금까지 가연성액체의 인화점 연구를 살펴보면, Johnston<sup>2)</sup>은 이상용액의 개념이라울의 법칙을 이용하여 물과 에탄올에 대한 인화점을 추산하는 식을 제시하였다. Thorne<sup>3)</sup>은 가연성물질과 난연물질로 이루어진 혼합물의 인화점 추산을 van Laar식과 Clausius-Clapeyron식으로부터 활동도계수(activity coefficient)를 계산하고 이를 이용하여 인화점을 추산한 바 있다. Nakano<sup>4)</sup>는 에멀전화된 연료의 인화점 연구로 활동도계수를 UNIFAC법을 이용하여 계산한 후 증기압을 계산하여 인화점을 추산하였고, 하 등<sup>5)</sup>은 computer plotting을 이용하여 가연성 3성분계의 인화점을 예측하였다.

용액론에 의해 인화점을 예측하는 경우 가연성액체 혼합물을 이상용액(ideal solution)이라고 가정하면 Raoult의 법칙을 이용하여 인화점을 예측할 수 있으나, 비이상용액(nonideal solution)에 대해서는 활동도계수를 추산한 후 이를 이용하여 인화점 예측이 가능하다.

본 연구에서는 얻어진 실험자료의 타당성을 살펴보기 위해 먼저 이상용액으로 간주하여 폭발한계와 증기압의 관계를 이용하여 인화점을 예측할 경우 다음과 같은 식에 의해 예측할 수 있다.

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

혼합물인 경우 Le Chatelier식에 의해 다음과 같이 표현된다.

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

여기서  $P_i^s$ 는 이상용액인 경우 Raoult의 법칙에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

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

비이상용액의 개념을 도입한 경우 보정계수인 활동도계수를 이용하여 부분압을 계산하는 식은 다음과 같이 표현된다.

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

한편, 인화점 계산에 필요한 증기압 계산식으로는 널리 사용되는 Antoine식을 사용하였으며, 이는 다음과 같다.

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

여기서 압력은 mmHg이고, 온도는 °C이며, A, B 그리고 C는 상수이다.

인화점을 예측하기 위해서는 증기압에 대한 지식뿐만 아니라 폭발한계에 대한 지식이 필요로 하고 있다. 폭발한계는 온도, 압력, 산소의 농도, 불활성 가스의 영향을 받는다. 폭발한계는 압력이 일정할 경우, 온도가 증가하면 폭발범위가 변하는데,

Zabetakis<sup>9)</sup>는 탄화수소화합물의 경우 다폭발한계의 온도의존식을 다음과 같은 식을 제시하였다.

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

또한, 알콜류의 경우에 Ha<sup>7)</sup>는 다음과 같은 식을 제시하였다.

$$L_i(t) = L(25)[1 - 9.5 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (7)$$

본 연구에서 가연성혼합물의 인화점 계산을 위해 온도의존성 식은 파라크실렌의 경우 Zabetakis식을, 노말부탄올의 경우 Ha식을 이용하였다.

비이상성 용액개념을 적용할 경우 van Laar식에 의한 활동도계수를 사용하였다.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left( \frac{A_{12}x_2}{A_{12}x_1 + A_{12}x_2} \right)^2 \quad (8)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{12} \left( \frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{12}x_2} \right)^2 \quad (9)$$

본 연구에서는 노말부탄올과 파라크실렌계의 인화점을 측정하고, 여기서 얻어진 실험자료와 이상용액 개념인 Raoult식과 비이상용액에 활동도계수인 van Laar식을 이용한 추산값을 비교하고, 실험자료의 타당성을 결정하고자 하였다. 이 계산을 위해 필요한 각 순수물질의 Antoine 상수<sup>8)</sup>, 폭발한계<sup>9)</sup> 그리고 연소열<sup>10)</sup>을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Antoine constants, explosive limits and heats of combustion for n-butanol and p-xylene

Properties Components	A	B	C	LEL[vol.%]	$\Delta H_{ci}$ [KJ/mole]
n-Butanol	7.8380	1558.19	196.881	1.4	2728.2
p-Xylene	6.99053	1453.430	215.310	1.1	4595.2

### 3. 실험

실험에 사용된 장치는 Cleveland 개방식 인화점 시험기로서 시료컵, 시험염 노즐, 가열기, 시료용 온도계 등으로 구성되어 있다. 시료컵은 황동 또는 이와 동등한 정도의 열전도율을 가지는 동합금제이며, 손잡이가 부착되어 있다.

시험염 노즐은 금속제세관으로 시험염의 크기를 조정할 수 있는 가스조정밸브로 구성되어 있다. 시험염 노즐의 선단이 시료컵의 중심을 통과하고, 그 회전반경은 150 mm 이상으로 한다. 가열기는 직경 146~159mm의 원형 또는 한 변이 146~159mm의 정방형의 황동, 주철 또는 철제 금속판과 그 윗면 전체를 덮는 내열판 및 시료컵 밑을 균일하게 가열하고, 시료를 매분 14~17°C 및 매분 5.5±0.5°C의 경우로 상승시킬 수

있는 전열기 또는 가스버너로 한다. 또한, 전기를 사용하는 시험기의 절연성능은 전기회로를 닫은 상태에서 전원단자와 외적과의 절연저항을 측정할 때 5MΩ 이상이 된다. 그러나 전열회로를 포함하는 경우는 0.5MΩ 이상이면 좋다. 시험기를 조립할 때 시료컵은 수평으로 유지시킨다. 시료온도계는 JIS B 7410에서 규정한 온도계 번호 32(COC)의 것 또는 이와 동등한 성능의 전기식 온도계로 한다. 본 실험에서 사용한 시료들은 모두 純正化學(株)의 특급 시약을 사용하였고, 에폭시수지는 국내에서 생산되고 있는 제품을 사용하였다. 이들 시약을 각각 부피비로 혼합, 제조하여 실험에 사용하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

본 실험에서 얻어진 순수물질의 인화점을 다른 문헌의 인화점들과 비교하여 Table 2에 나타내었으며, 다른 문헌값들과 차이를 보이지 않고 있다.

Table 2. Comparison of flash point between the references and the experimental values for pure substances

Component References	n-Butanol	p-Xylene
Loss Prevention Data <sup>11)</sup>	29	27
SFPE Handbook <sup>12)</sup>	29	25
Sigma - Aldrich <sup>9)</sup>	35	27
This work	30	29

이상용액으로 가정할 경우 Raoult의 법칙을 비이상용액의 개념에 적용하는 경우에는 비이상성용의 성질을 표현하는 활동도 계수에 대한 추산식들 가운데 van Laar 식을 이용하여 활동도 계수를 계산한 다음 인화점을 추산하여 실험 자료와 비교하였다. van Laar식을 적용하기 위해서는 가-액 평형자료가 반드시 있어야 한다.

Table 3에서는 실험값과 이론식인 Raoult식과 van Laar식에 의한 추산값을 비교하여 나타내었는데, 실험값과 추산값의 차이의 정도를 알기 위해 통계학에서 사용하는 A.A.D(Average Absolute Deviation)를 이용하였다<sup>1,7)</sup>.

$$A.A.D. = \sum_{i=1}^n \frac{|T_{exp.} - T_{est.}|}{N} \quad (10)$$

여기서  $T_{exp.}$ 는 실험값이고,  $T_{est.}$ 는 예측값이며,  $N$ 는 자료 수이다.

노말부탄올과 파라크실렌계에서 하부인화점의 경우 Raoult의 법칙에 잘 따르고 있다. 인화점 예측에 도입한 이론에 의한 계산결과  $L_i(t)$ 는  $L_i(25)$ 에 강하게 의존하므로 이 의존성이 계산결과에 영향을 미칠 것으로 보며, 또한 Antoine식의 사용에 있어서 적용온도 범위가 벗어난 범위에서 계산된 값이므로 이 역시 계산결과에 약간의 영향이 있는 것으로 사료된다.

**Table 3.** Comparison of experimental and calculated lower flash points for n-Butanol-p-Xylene system

Concentrations[vol.%]		Flash point[°C]		
n-Butanol	p-Xylene	Exp.	Raoult	van Laar
100	0	30	31.83	31.96
90	10	29	31.05	28.47
80	20	28.5	30.26	26.44
70	30	28	29.48	25.19
60	40	27	28.70	24.40
50	50	26	27.93	23.88
40	60	25	27.17	23.55
30	70	26	26.41	23.35
20	80	30	25.67	23.32
10	90	29.5	24.94	23.56
0	100	29	24.22	24.37
A.A.D.		-	2.45	3.03

본 연구에서 제시한 2성분계 혼합용제의 자료는 산업현장에서 안전성을 확보하는데 기초 자료로 이용할 수 있다. 앞으로 본 연구에서 제시한 방법론이 실험에서조차 찾기 어려운 산업현장에서 취급하는 수많은 인화성혼합용제의 위험성 판정 기준인 인화점들을 예측할 수 있는 방법으로 이용되기를 기대한다.

## 5. 결론

2성분계 가연성액체혼합물에 대한 인화점을 측정하여 얻어진 실험값과 이론적인 Raoult의 법칙, Dalton의 법칙, Le Chatelier 법칙 그리고 활동도계수를 이용한 계산값을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 노말부탄올과 파라크실렌계에서 하부인화점의 실험자료는 Raoult의 법칙에 의한 계산 값과 2.45°C 차이를 보였고, van Laar식에 의한 계산 값과는 3.03°C 차이를 보였다.
- (2) 인화점 예측에 사용된 식에서 예측값은 폭발한계에 큰 영향을 받는다.
- (3) 제시된 방법론에 의해 실험자료를 평가할 수 있는 방도가 모색되었다.
- (4) 제시한 인화점 자료는 화학공정설계에서 안전성을 확보하는데 기본적인 자료로 제공되었다.

## 참고문헌

1. D.M. Ha, Y.S. Mok and J.W. Choi : "Flash Points of a Flammable Liquid Mixtures of Binary System ", *HWAHAK KONGHAK*, Vol. 37, No. 2, pp. 146~1506 (1999).
2. J.C. Johnston : "Estimating Flash Points for Organic Aqueous Solutions", *Chem. Eng.*, Vol.81, No. 25, p. 122(1974).

3. P.E. Thorne : "Flash Points of Mixtures of Flammable and Non-flammable Liquids", Fire and Materials, Vol. 1, pp. 134~140(1977).
4. Y. Nakano : "Estimation of Flash Point of Emulsified Fuels", J. of Japan Society for Safety Engineering, Vol.29, No.2, pp. 77~82(1990).
5. D.M. Ha, M.G. Kim and S.K. Lee : "Estimation of Flash Points of Flammable Liquid Mixtures by Using MRSM Model", Theories and Application of Chem., Vol. 2, No. 1, pp. 545~548(1996).
6. M.G. Zabetakis : "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", US Bureau of Mines, Bulletin(1965).
7. 하동명 : "가연성물질의 폭발한계에 관한 연구 -알코올 화합물의 폭발특성치 및 폭발한계의 온도의존성 예측-", 한국산업안전학회지, Vol. 14, No. 1, pp.93~100(1999).
8. J. Gmehling, U. Onken and W. Arlt : "Vapor Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 1-part 7", DECHEMA (1980).
9. 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).
10. D.R. Lide : "CRC Handbook Chemistry and Physics", 74th ed., CRC Press Inc.(1994).
11. NFPA : "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases and Solids", NFPA Standard 325M, NFPA, Quincy, MA(1977).
12. SFPE : "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", 2nd ed., SFPE, MA(1995).