

노말프로판올과 에틸벤젠 혼합물의 인화점과 연소점

하동명, 한종근, 이민권, 박승렬, 원영환, 김우경, 민상근,
백병윤, 윤치열, 민성훈, 이성진*
세명대학교 보건안전공학과, 세명대학교 교양학부*

Flash Points and Fire Points of n-Propanol and Ethylbenzene Mixture

Dong-Myeong Ha, Jong-Geun Han, Min-Kwon Lee, Seung-Yeol Park,
Young-Hwan Won, Woo-Kyung Kim, Sang-Keun Min,
Byoung-Yun Baek, Chi-Yul Yoon, Sung-Hoon Min, Sungjin Lee*
Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University
Dept. of Liberal Arts and Science, Semyung University*

1. 서론

가연성 액체의 인화점(flash point)은 pilot flame이 액체 표면에 접촉하였을 때 화염이 발생하는 액체의 온도를 말한다. 이에 반하여 연소점(fire point)은 가연성 액체 표면에 pilot flame을 접촉시켰을 때 5초간 발염연소를 지속하는 액체의 온도를 말한다²⁾. 일반적으로 인화점은 밀폐식 인화점 시험기(closed cup flash point tester) 또는 개방식 인화점 시험기(open cup flash point tester)로 측정한다.¹⁾ 순수물질의 인화점은 대상 물질의 증기의 농도가 연소하한계(lower flammability limit, LFL)에 해당될 때의 증기압을 이용하여 인화점 예측이 가능하다.

인화점 장치로는 ASTM에서 승인한 Tag, Cleveland, Pensky-Martens, Setaflash 등이 널리 사용되고 있으며,³⁾ 일부 연구에서는 자체 제작하여 인화점을 측정하는 경우도 있다. 한편 연소점은 개방계 인화점 장치를 이용하여 개방계 인화점을 측정한 후 계속 온도를 증가시켜 연소점을 측정할 수 있다.

인화점은 여러 문헌에서 소개가 되고 있지만, 연소점은 연소의 지속성(sustenance)을 나타내는 중요한 자료이면서, 방유제 화재 예방에도 중요한 자료임에도 불구하고 관련 문헌은 소수에 불과하다.

본 연구에서는 가연성 물질인 n-propanol+ethylbenzene 계에 대해 Tag식 개방계 장치를 이용하여 인화점과 연소점을 측정하였고, 인화점에 대해서는 이상용액성에 적용하는 라울의 법칙과 비이상성 용액에 적용하는 van Laar식과 Wilson 식을 이용하여 인화점을 예측하여 실험값과 비교하였다. 여기서 제시된 방법론을 이용하여 다른 가연성 혼합물의 인화점을 예측하는 방법으로 활용되기를 기대하며, 또한 측정된 연소점은 석유류에서 발생할 수 있는 방유제 화재 예방 자료로 활용하는데 목적이 있다.

2. Tag식 개방계 장치를 이용한 혼합물의 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 정의된다⁴⁾.

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

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.

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

여기서, N 은 성분수, x_i 는 i 성분의 몰분율, P_i 는 각 온도에서의 i 성분의 증기압, γ_i 는 i 성분의 활동도계수, M_r 는 평균분자량이다.

혼합물의 인화점을 예측하기 위해 식(1)을 식(2)에 대입하여 정리하면 다음과 같다.

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

한편 순수물질의 각 분자량과 평균분자량을 이용하지 않은 경우는 다음과 같은 식으로 전개 된다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i P_i \gamma_i}{PF_i} = 1 \quad (4)$$

개방계 인화점을 구하기 위해서는 식 (3)과 (4)를 만족시키는 온도를 시행오차법으로 계산하면 된다. 한편, 식 (3)과 (4)의 P_i 를 계산하기 위해서 본 연구에서는 Antoine식을 이용하였다⁵⁾.

이상용액로 가정한 경우에는 라울의 법칙을 적용하였다. 비이상용액으로 가정한 경우는 van Laar식⁶⁾과 Wilson 식⁶⁾을 이용하여 활동도계수를 계산하였으며, 이성분계 혼합물에 적용시키면 다음과 같다.

van Laar식의 활동도계수 식은 다음과 같다.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (5)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12}x_1}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (6)$$

여기서 A_{12} 와 A_{21} 는 상호작용 파라미터로서, 문헌에서 찾을 수 있다⁷⁾.

또한 2 성분계 및 다성분계 적용 시 Wilson식에 의한 활동도계수를 추산할 수 있는데 2 성분계에 적용하기 위한 활동도계수 추산식은 다음과 같다.

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (7)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \quad (8)$$

이들 식에서 2성분계인 경우는 A_{12} 와 A_{21} 두 개의 매개변수가 필요하며, 이 매개변수의 일반식은 다음과 같고,

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left[-\frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{RT} \right] \quad (9)$$

이를 2성분계에 적용하면 다음과 같다.

$$\Lambda_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp \left[-\frac{(\lambda_{12} - \lambda_{11})}{RT} \right] \quad (10)$$

여기서 $\lambda_{12} - \lambda_{11}$ 는 Wilson 상수로써 기액평형자료⁷⁾가 있는 경우 이들 값들이 제시되고 있다.

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 과 ethylbenzene을 대상으로 하였다. n-Propanol과 ethylbenzene은 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°C 낮은 온도부터 가열하였다.

- 3) 승온속도를 1±0.25°C/min 가 되도록 조절하였다.
- 4) 온도가 0.5°C 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 예측값을 비교 검토하였다.

n-Propanol+ethylbenzene계의 개방계 인화점 실험 자료가 이상용액과 비이상 용액의 성질 가운데 어느 용액의 성질을 지니고 있는지 살펴보기 위해서 이상용액으로 가정할 경우 Raoult의 법칙을 적용하였고, 비이상용액인 경우에는 활동도계수를 이용한 예측값을 사용하였다.

실험자료의 신뢰성 고찰을 위해 비이상 용액인 경우 활동도계수의 계산이 필요하며, 이 계산을 위해 기액평형 자료가 있어야 한다. n-Propanol+ethylbenzene계의 기액평형 자료는 DECHEMA 문헌⁷⁾에서 얻었으며, 기액평형 자료(vapor-liquid equilibrium data)를 이용하여 van Laar식과 Wilson식을 이용하여 활동도계수를 계산한 후 인화점을 예측하였다. Table 1에는 인화점 계산에 필요한 각 순수물질의 Antoine 상수를 나타내었다^{7,8)}.

Table 1. Antoine constants for n-propanol and ethylbenzene

Components \ Properties	A	B	C
n-Propanol	7.84767	1499.21	204.64
Ethylbenzene	6.95719	1424.255	213.21

Table 2에서는 실험값과 이론식(Raoult식, van Laar식 그리고 wilson식)에 의한 예측값을 비교하여 나타내었고, 실험값과 예측값의 차이의 정도를 알기 위해 널리 사용되고 있는 A.A.P.E.(average absolute percent error)와 A.A.D.(average absolute deviation)를 사용하였고, 또한 통계 분석을 위해 표준편차와 표본결정계수를 사용하였다^{9,10)}.

Table 2. Comparison of the experimental and calculated flash points for n-propanol(X₁)+ethylbenzene(X₂) system

Mole fractions		Flash points (°C)	Fire points (°C)	Raoult(°C)		van Laar(°C)		Wilson(°C)	
X ₁	X ₂			M(O)*	M(X)**	M(O)	M(X)	M(O)	M(X)
1.000	0.000	28.5	28.5	22.21	28.50	22.21	28.50	22.21	28.50
0.901	0.099	25.5	25.5	23.05	28.67	21.53	25.96	21.15	25.31
0.795	0.205	23.0	23.0	24.02	28.85	21.38	24.77	20.83	23.95
0.696	0.304	23.0	23.0	25.01	29.03	21.48	24.29	20.85	23.41
0.492	0.508	21.5	21.5	27.35	29.43	22.09	24.10	21.28	23.13
0.295	0.705	22.0	22.0	30.15	29.83	23.53	24.63	22.33	23.51
0.092	0.908	27.0	27.0	33.95	30.28	28.61	27.18	26.65	25.89
0.000	1.000	30.5	30.5	36.17	30.50	36.17	30.50	36.17	30.50
A.A.P.E.		-	-	19.18	18.59	10.70	4.98	10.03	3.15
A.A.D.		-	-	4.80	4.26	2.85	1.12	2.69	0.73

* 분자량을 포함한 예측 결과

** 분자량을 포함하지 않은 예측 결과

n-Propanol+ethylbenzene계에 대한 개방계 인화점 실험값과 분자량을 포함한 계산된 값들을 살펴보면, Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험값은 A.A.P.E.가 19.18%이고, 평균온도 차이가 4.80°C이며, van Laar식에 의해 계산된 값과 실험값은 A.A.P.E.가 10.70%이고, 평균온도 차이가 2.85°C이다. 또한 Wilson식에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 10.03%이고, 평균온도 차이인 A.A.D.은 2.69°C로 계산된 값은 실험값과 차이를 보여주고 있다.

그러나 분자량을 무시한 계산된 값들을 살펴보면, Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험값은 A.A.P.E.가 18.59%이고, 평균온도 차이가 4.26°C이며, van Laar식에 의해 계산된 값과 실험값은 A.A.P.E.가 4.98%이고, 평균온도 차이인 A.A.D.는 1.12°C이다. 또한 Wilson식에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 3.15%이고, 평균온도 차이인 A.A.D.은 0.73°C이다. 따라서 Wilson식에 의해 계산된 값이 다른 계산된 값보다 실험값에 더욱 근사하였으며, 이때의 결정계수(r^2)는 0.90으로 나타났다.

n-Propanol+ethylbenzene계에 대하여 분자량을 무시한 계산값이 실험값과 더 일치함을 보였다. 또한 측정된 인화점과 연소점은 앞에서 언급한 것처럼 알코올류의 특성에 의해 동일한 값이 측정되었다.

앞으로 본 연구에서 제시한 방법론이 산업현장에서 취급하는 수많은 인화성 혼합용제의 개방계 인화점들을 예측할 수 있는 방법으로 이용되기를 기대하며, 연소점 역시 석유류 화재예방에 중요 자료로 활용되기를 기대한다.

참고문헌

1. V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE(2003).
2. F.P., Lees, F.P. "Loss Prevention in the Process Industries Vol. 1", 2nd ed., Oxford Butterworth- Heinemann(1996).
3. R.C., Lance, A.J., Barnard and Hooyman, J.E., "Measurement of Flash Points : Apparatus, Methodology, Applications", J. of Hazardous Materials, Vol. 3, pp.107-119(1979).
4. J.G., Walsham, "Prediction of Flash Points for Solvent Mixtures", Advan. Chem. Ser. Publ 73 Ser. 124, American Chemical Society, Washington, DC, pp.56-59(1973).
5. J.M. Smith and H.C., Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).
6. C.R., Reid, J.M., Prausnitz and B.E., Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1988).
7. 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).
8. J.A., Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 15th ed., McGraw-Hill(1999).
9. D.M., Ha, "Measurement and Prediction of Autoignition Temperature(AIT) of Flammable Substances -Methanol and Ethanol-", J. of the Korean Society of Safety, Vol. 19, No. 2, pp.54-60(2004).
10. D.M. Ha, "Relationship between Autoignition Temperature(AIT) and Ignition Delay Time for Acids", T. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 18, No. 2, pp.27-33(2004).