

클리브랜드 개방식 장치를 이용한 2-propanol+acid류 계의 하부 인화점 측정 및 예측

The Measurement and Estimation of Lower Flash Points for 2-Propanol+Acid Systems Using Cleveland Open Cup Apparatus

하동명[†] · 이성진^{*}

Dong-Myeong Ha[†] · Sung-Jin Lee^{*}

세명대학교 보건안전공학과, *세명대학교 임상병리학과
(2007. 10. 18. 접수/2007. 12. 14. 채택)

요 약

인화점의 정보를 확보하는 것은 화재 및 폭발의 예방을 위해 대단히 중요하다. 본 연구에서는 2-propanol+acetic acid 계와 2-propanol+n-propionic acid 계의 하부 인화점을 클리브랜드 개방식 장치를 이용하여 측정하였다. 실험값은 Raoult의 법칙, Wilson 식과 NRTL 식에 의해 계산된 값과 비교하였다. 그 결과, Wilson 식과 NRTL 식에 의한 예측값이 Raoult의 법칙에 의한 예측값 보다 실험값에 더욱 근접하였다. 또한, NRTL 식의 실험값에 대한 모사성이 Wilson 식의 그것 보다 우수하였다.

ABSTRACT

An accurate knowledge of the flash point is important in developing appropriate preventive and control measures in industrial fire protection. The lower flash points for the 2-propanol+acetic acid and 2-propanol+n-propionic acid systems were measured by Cleveland open cup apparatus. The experimental data were compared with the values calculated by the Raoult's law, the Wilson equation and the NRTL(non random two liquids) equation. The calculated values based on the Wilson and NRTL equations were found to be better than those based on the Raoult's law. And the predictive curve of the flash point prediction model, based on NRTL equation described the experimentally-derived data were more effective than the case of the Wilson equation.

Keywords : Lower flash point, Cleveland open cup apparatus, 2-Propanol+acetic acid system, 2-Propanol+n-propionic acid system, Wilson equation

1. 서 론

1976년 ASTM(American Society for Testing Materials)에 의해 정의된 인화점은 “실험의 분명한 조건하에 101.3 kPa(1013 mbar)의 압력에서 보정된 샘플의 증기 상부가 발화원을 통하여 발화되는 가장 낮은 온도”이다.¹⁾ 인화점은 산업 현장에서 사용되고 있는 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로서 사용되고 있으므로 가연성 물질의 안전한 취급을 위해서는 안전특성 자료인 인화점(flash point)에 대한 정보를 필요로 한다.

인화점 측정 장치는 개방식 및 밀폐식 장치로 나눌

수 있다. 밀폐식 장치로는 Tag, Setaflash, Small Scale 및 Pensky-Martens 밀폐식 장치 등이 있으며, 개방식 장치로는 Tag 및 Cleveland 개방식 장치 등이 있다.²⁾

최근 발표된 밀폐식을 이용한 인화점 연구를 살펴보면, Ha 등^{3,4)}은 Pensky-Martens 밀폐식 장치를 이용하여 가연성/가연성 혼합물과 가연성/난연성 혼합물의 인화점 측정 및 예측을 연구하였다. Liaw 등⁵⁾은 가연성 3성분계 인화점 예측 모델을 연구하였으며, Catoire 등⁶⁾은 가연성 혼합물의 인화점에 대한 실험 및 예측 방법을 연구하였다.

개방식을 이용한 인화점 연구를 살펴보면, Walsham⁷⁾은 Tag 개방식 장치를 이용한 인화점 예측 방법을 제시하였으며, Ellis⁸⁾은 Tag 개방식 인화점 문헌의 자료

[†]E-mail: hadm@semyung.ac.kr

를 이용하여 예측 방법을 연구하였다. 최근 Ha⁹⁾와 Ha 등^{10,11)}은 Tag 개방식 장치에 의해 가연성/가연성 및 난연성/가연성 혼합물의 인화점을 측정하였으며, 용액열역학(solution thermodynamics) 개념을 도입하여 혼합물의 인화점 예측 방법을 연구한 바 있다.

산업 현장에서는 가연성 혼합 물질을 취급하는 경우가 많다. 물질보건안전자료(MSDS, Material Safety Data Sheets) 제도를 시행하는 이유는 화학물질을 안전하게 취급하므로써 사고를 미연에 방지하는 것이다. 이와 같은 목적을 달성하기 위해서 물질안전보건자료는 가연성 혼합물의 인화점 실험 자료를 토대로 작성되어야 한다. 그러나, 이에 대한 충분한 자료가 제공되어 있지 않은 것이 사실이다. 특히, 우리나라에서는 다성분계 혼합물의 인화점 연구가 부족한 상태이다.

본 연구에서는 가연성 혼합물인 2-propanol+acetic acid 계와 2-propanol+n-propionic acid 계의 인화점 측정 및 예측을 수행하였다. 실험 장치로는 개방식 인화점 측정 장치인 클리브랜드 개방식 장치를 활용하여, 가연성 이성분계 혼합물의 하부인화점을 측정하였다. 또한, 실험값을 Raoult의 법칙, Wilson 식과 NRTL(non random two liquids) 식에 의해 계산된 값과 비교, 검토하였다. 본 연구에서 얻어진 자료를 화재 및 폭발을 방지하는 기초 자료로 제공하고자 한다.

2. 가연성 혼합물의 인화점 계산

우선 이성분계 가연성 혼합물이 기-액 상평형 상태에 놓여 있다고 가정한다. 그러면, 다음과 같은 Le Chatelier의 법칙¹²⁾이 적용된다.

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

여기서, i 는 혼합물 속의 단일성분 i 를 의미하며, y 는 기상 물분율을 의미한다. 또한, LFL은 연소하한계를 의미한다. 또한, LFL_i 는 인화점에서의 포화증기압인 $P_{i,fp}^{sat}$ 와 기-액 상평형 상태에서의 전체압력인 P 에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (2)$$

온도 T 및 압력 P 조건 하에서 혼합물 속의 성분 i 가 기-액 상평형 상태에 놓여 있다면, 다음과 같은 수식이 성립한다.

$$y_i \Phi_i P = x_i \gamma_i f_i \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3)$$

여기서, Φ 는 퓨가서티 계수, γ 는 활동도계수, f 는 퓨가서티이다.

한편, 고압이 아닌 낮은 압력 조건 하에서 기상은 이상기체에 가까운 행동을 보인다. 따라서, 퓨가서티 계수는 다음과 표현할 수 있다.

$$\Phi_i = 1 \quad (4)$$

또한, 액상상태의 순수성분 i 는 다음과 같이 표현된다.

$$f_i \cong P_i^{sat} \quad (5)$$

여기서, P_i^{sat} 는 온도 T 에서의 증기압이다. 따라서, 식 (3)에 식 (4)와 식 (5)를 삽입하여 정리하면 다음과 같다.

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (6)$$

혹은

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P} \quad (7)$$

식 (1)에 식 (2)와 식 (7)을 삽입하여 정리하면 다음과 같은 수식이 성립한다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 \gamma_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (8)$$

여기서, x 는 실험으로부터 얻어진다. 그리고, 순수 성분의 압력은 다음과 같은 Antoine 식¹³⁾으로부터 계산할 수 있다.

$$\log P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{T + C_i} \quad (9)$$

여기서 A , B 및 C 는 Antoine 상수이며 T 의 단위는 섭씨온도(°C)이다. 또한, Antoine 상수인 A , B 및 C 는 문헌¹³⁾으로부터 얻을 수 있으며, Table 1에 정리하였다.

Table 1. The Antoine Coefficients of the Components

Coefficients Components	A	B	C
2-Propanol	8.8783	2010.33	252.636
Acetic acid	8.0210	1936.01	258.451
n-Propionic acid	7.9906	1929.30	236.430

인화점에서의 순수성분 i 의 증기압($P_{i,fp}^{sat}$)은 순수성분 i 의 인화점($T_{i,fp}$)을 식 (9)에 대입하므로써 구할 수 있다. 또한, 본 연구에서는 활동도계수(γ)를 계산하기 위해서 Raoult의 법칙, Wilson 식 및 NRTL 식¹³⁾을 활용하였으며, 다음의 식 (10)과 식 (11)에 각각 제시하였다.

Wilson 식:

$$\begin{aligned} \ln\gamma_1 &= -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \\ \ln\gamma_2 &= -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} - \frac{\Lambda_{21}}{\Lambda_{21}x_1 + x_2} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

여기서, Λ 는 다음과 같다.

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} e^{-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT}}$$

NRTL 식:

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{l=1}^n G_{li} x_l} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{l=1}^n G_{li} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^n \tau_{kj} G_{kj} x_k}{\sum_{l=1}^n G_{lj} x_j} \right) \quad (11)$$

여기서, τ_{ji} 와 G_{ji} 는 다음과 같다.

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ij}}{RT}$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}), \quad \alpha_{ji} = \alpha_{ij}$$

활동도계수(ϕ)는 Raoult의 법칙을 적용할 때는 1이 되며, Wilson 식과 NRTL 식을 활용하여 구했다.

이상과 같이 식 (8)을 만족하는 온도를 계산하므로써 이성분계 가연성 혼합물의 인화점을 계산할 수 있다.

3. 실험

3.1 실험장치

본 실험에 사용된 장치는 클리브랜드 개방식장치를 사용하였고, 그 자세한 묘사는 Figure 1에 나타내었다. 장치는 몸체부, 시료컵, 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다.

몸체부는 가열장치, 전원 개폐기, 전열 조절기 등으로 구성되어 있으며, 시료컵 장치부의 시료컵은 용량이 80 ml 정도이며, 재질은 열전도도가 높은 구리로 되어 있고, 시료컵 조절기, 온도계 삽입구 등으로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염접근장치, 연료통, 화염

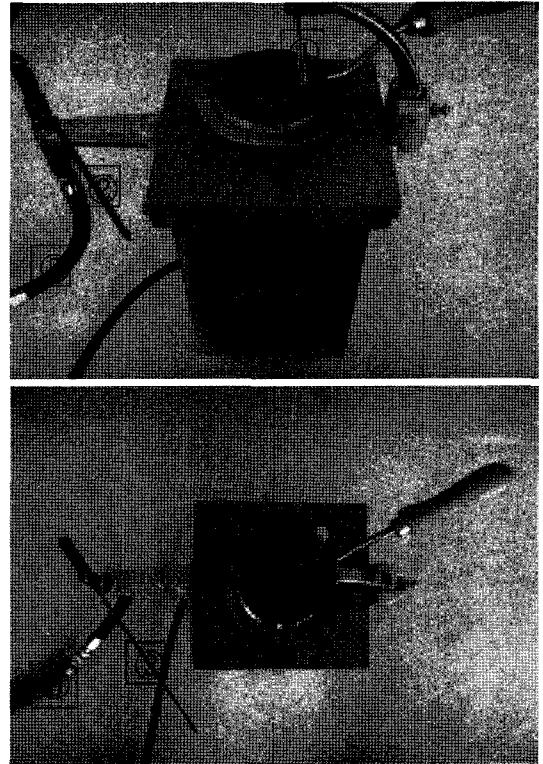


Figure 1. Photograph of Cleveland open cup apparatus.

- ① Thermometer, ② Test flame applicator, ③ Test cup,
- ④ Heating plate, ⑤ Hose to a gas source, ⑥ Heater inside,
- ⑦ Current regulator.

조절기, 가스관, 가스 안전밸브 등으로 구성되어 있다.

3.2 실험재료

본 실험에서는 산업 현장에서 널리 사용되고 있는 2-propanol, acetic acid 그리고 n-propionic acid 등을 대상으로 실험하였다. 2-Propanol(99.0%)은 미국 Acros 회사의 시약을 사용하였고, acetic acid(99.0%)와 n-propionic acid(99.0%)는 일본의 Junsei 회사 제품을 사용하였다. 이들 시약을 각각 다른 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였으며, 별도의 정제과정은 거치지 않았다.

3.3 실험방법

본 연구에서의 실험은 ASTM D92 규정에 따라 다음과 같은 순서로 진행되었다.

- 1) 시약을 각각 실험하고자 하는 몰비로 혼합하였다.
- 2) 시료컵의 표시선까지 80 ml의 시료(혼합용제)를 채우고, 시약 표면의 기포를 제거했다.

- 3) 시험불꽃을 점화하고 화염의 크기를 직경 4 mm가 되도록 조정했다.
- 4) 시약의 온도가 60초간 6 °C의 비율로 상승하도록 가열하고, 시험불꽃을 시료컵의 중심을 횡단하여 통과시켰다.
- 5) 제 4)번의 방법에 의하여 인화되지 않는 경우에는, 시약의 온도가 0.5 °C 상승할 때마다 시험불꽃을 시료컵의 중심을 횡단하여 일직선으로 1초간 통과시키는 조작을 인화할 때까지 반복하였다.
- 6) 제 5)번의 방법에 의하여 인화된 가장 낮은 온도를 인화점으로 하였다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 2-propanol+acetic acid 및 2-propanol+n-propionic acid 계의 하부 인화점을 측정하였으며, Raoult의 법칙, 활동도계수 모델식인 Wilson 식과 NRTL 식을 활용하여 예측값을 계산하였다. 그 결과를 Table 2와 3에 제시하였다. 또한 본 연구에서 인화점 예측을 위해 사용된 Wilson 식과 NRTL 식의 이성분계 파라미터¹⁴⁾는 Table 4에 제시하였다.

Table 2와 3에서 실험값과 이론식(Raoult의 법칙,

Table 2. Experimental and Predictive Flash Points of 2-propanol+acetic Acid System

Mole fractions (2-propanol:acetic acid)	Exp. [°C]	Raoult's law	Wilson equation	NRTL equation
1.000 : 0.000	22.0	-	-	-
0.904 : 0.096	23.5	23.38	23.53	23.53
0.697 : 0.303	25.5	26.91	27.71	27.72
0.500 : 0.500	33.0	31.29	32.98	33.00
0.298 : 0.702	41.0	37.68	40.21	40.23
0.094 : 0.906	47.5	48.78	50.97	50.95
0.000 : 1.000	58.5	-	-	-
A.A.D.	-	1.57	1.30	1.29

Table 3. Experimental and Predictive Flash Points of 2-propanol+n-propionic Acid System

Mole fractions (2-propanol:n-propionic acid)	Exp. [°C]	Raoult's law	Wilson equation	NRTL equation
1.000 : 0.000	22.0	-	-	-
0.902 : 0.098	27.0	23.49	23.71	23.70
0.704 : 0.296	28.0	27.03	28.35	28.31
0.502 : 0.498	34.0	31.75	34.83	34.79
0.298 : 0.702	40.0	38.54	43.35	43.33
0.102 : 0.898	52.0	49.42	53.53	53.52
0.000 : 1.000	59.5	-	-	-
A.A.D.	-	2.15	1.87	1.85

Wilson 식 및 NRTL 식)에 의한 추산값을 비교하여 나타내었고, 실험값과 계산값의 차이를 비교하기 위해 A.A.D.(average absolute deviation)를 이용하였다.¹⁵⁾

$$A.A.D. = \frac{\sum_{i=1}^N |T_i^{exp} - T_i^{cal}|}{N} \quad (12)$$

여기서, T_i^{exp} 는 실험을 통해 얻어진 인화점이고, T_i^{cal} 는 모델식에 의해 계산된 인화점이다. 그리고 N은 자료수이다.

실험값, Raoult의 법칙, Wilson 식 및 NRTL 식에 의한 예측 값을 비교한 결과를 보다 쉽게 볼 수 있도록 Figure 2과 Figure 3에 나타내었다.

Table 2에서 살펴본 것과 같이, 2-propanol+acetic acid 계에서 하부인화점의 경우에는 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이(A.A.D.)는 1.57 °C이었고, Wilson 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 1.30 °C이었고, NRTL 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 1.29 °C이었다.

또한, Table 3을 살펴보면, 2-propanol+n-propionic acid 계의 경우에는 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 2.15 °C이었고, Wilson 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 1.87 °C이었고, NRTL 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는

Table 4. The Binary Parameters of the Wilson and NRTL Equations for Each Binary System

Systems	Parameters	Wilson ¹				NRTL ²		
		A ₁₂	A ₂₁	v ₁	v ₂	A ₁₂	A ₂₁	α ₁₂
2-Propanol(1)+acetic acid(2)		-366.6812	160.5445	76.92	57.54	81.3926	-281.4482	0.3048
2-Propanol(1)+n-propionic acid(2)		-243.9135	-147.3901	76.92	74.98	-160.6573	-239.5298	0.3040

¹Wilson : A₁₂ = λ₁₂ - λ₁₁, A₂₁ = λ₂₁ - λ₂₂ (cal/mol)

²NRTL : A₁₂ = g₁₂ - g₁₁, A₂₁ = g₂₁ - g₂₂ (cal/mol)

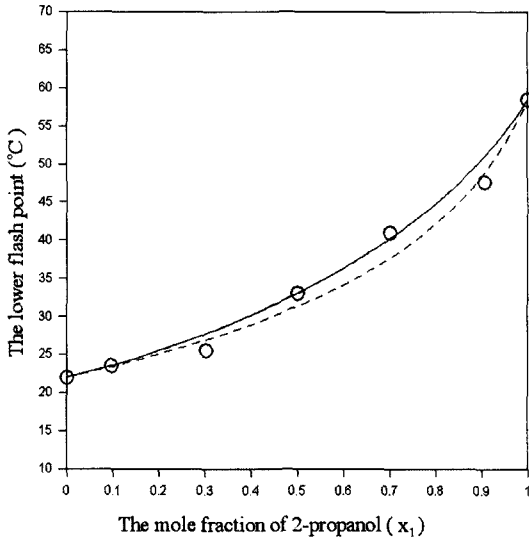


Figure 2. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the 2-propanol(1)+acetic acid(2) system. calculated values based on the Raoult's law (---); calculated values based on the Wilson equation (-·-·-); calculated values based on the NRTL equation (·-·-·); experimental lower flash points by this work (○ ○)

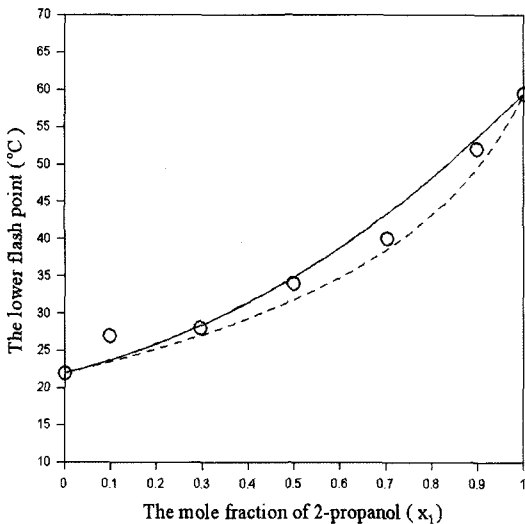


Figure 3. The comparison of the lower flash point prediction curves with the experimental data for the 2-propanol(1)+n-propionic acid(2) system. calculated values based on the Raoult's law (---); calculated values based on the Wilson equation (-·-·-); calculated values based on the NRTL equation (·-·-·); experimental lower flash points by this work (○ ○)

1.85 °C이었다.

세 모델식(Raoult의 법칙, Wilson 식과 NRTL 식)은 비교적 실험값을 잘 모사하고 있으나, A.A.D.에서 알 수 있듯이 활동도계수 모델식인 Wilson 식과 NRTL 식에 의한 예측값이 Raoult의 법칙에 의한 예측값 보다는 실험값에 더욱 근사함을 확인하였다. 또한, NRTL 식이 미세하게 Wilson 식에 비해 실험값에 대한 모사성이 뛰어난 것을 확인하였다. 이는 두 혼합물이 이상성의 성질보다 비이상성의 성질을 가지고 있기 때문에 Wilson 식과 NRTL 식에 의한 예측값이 Raoult의 법칙에 의한 예측값 보다는 일치한다고 사료된다.

앞으로 본 연구에서 제시한 방법론이 산업현장에서 다양하게 사용되고 있는 여러 혼합용제의 인화점 예측이 가능하므로 공정의 안전 확보에 이용되기를 기대한다.

5. 결 론

2-Propanol+acetic acid 및 2-propanol+n-propionic acid 계에 대해 클리브랜드 개방식 장치를 이용하여 하부 인화점을 측정하였고, Raoult의 법칙과 활동도 계수 모델식(Wilson 식과 NRTL 식)을 활용하여 하부인화점을 예측하여 실험값과 비교하였다.

2-Propanol+acetic acid 계의 경우 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이(A.A.D.)는 1.57 °C 이었고, Wilson 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.30 °C이었고, NRTL 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 1.29 °C이었다.

또한, 2-propanol+n-propionic acid 계는 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 2.15 °C 이었고, Wilson 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도차이는 1.87 °C이었고, NRTL 식에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 1.85 °C이었다.

A.A.D.를 비교해 본 결과, 활동도계수 모델식(Wilson 식과 NRTL 식)에 의한 예측값이 Raoult의 법칙에 의한 예측값 보다는 실험값에 더욱 근사함을 확인하였다. 또한, NRTL 식이 미세하게 Wilson 식에 비해 실험값에 대한 모사성이 뛰어난 것을 확인하였다.

참고문헌

1. R.C. Lance, A.J. Barnard, and J.E. Hooymanm, "Measurement of Flash Points : Apparatus, Methodology, Applications", J. of Hazardous Materials, Vol.3, pp.107-119(1979).
2. American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards(1999).

3. D.M. Ha, Y.C. Choi, and S.J. Lee, "The Lower Flash Point of the n-Butanol+n-Decane System", J. of Korean Institute of Fire & Eng., Vol.17, No.2, pp.50-55(2003).
4. D.M. Ha, Y.C. Choi, J.G. Han, S.J. Lee, and S.K. Lee, "Measurement and Estimation of the Lower Flash Points of Binary Systems Containing Non-flammable Component by Closed Cup Tester", Proceedings of the Sixth Asia-Oceania Symposium of Fire Science and Technology, pp.394-399, Daegu, Korea(2004).
5. H.J. Liaw, C.L. Tang, and J.S. Lai, "A Model for Predicting the Flash Point of Ternary Flammable solution of Liquid", Combustion and Flame, Vol.138, pp.308-319(2004).
6. L. Catoire, S. Paulmier, and V. Nauder, "Experimental Determination and Estimation of Closed Cup Flash Points of Mixtures of Flammable Solvent", Process Safety Progress, Vol.25, No.1, pp.33-39 (2006).
7. 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).
8. W.H. Ellis, "Solvent Flash Points -Expected and Unexpected-", J. of Coating Technology, Vol.48, pp.44-57(1976).
9. D.M. Ha, "Measurement and Prediction of the Lower Flash Point for n-Propanol+n-Decane System Using the Tag Open-Cup Tester", J. of the Korean Society of Safety Vol.20, No.2, pp.162-168(2005).
10. D.M. Ha, S.J. Lee, and Y.H. Song, "Measurement and Prediction of the Flash Point for the Flammable Binary Mixtures using Tag Open-Cup Apparatus", Korean Chem. Eng. Res., Vol.43, No.1, pp.181-185 (2005).
11. D.M. Ha and S.J. Lee, "The Measurement and Prediction of the Flash Points for the Water+2-Propanol System Open-Cup Apparatus", J. of Korean Institute of Fire & Eng., Vol.21, No.2, pp. 48-53(2007).
12. H. Le Chatelier, "Estimation of Firedamp by Flammability limits", Ann. Minnes, Vol.19, p.388 (1891).
13. C.R. Reid, J.M. Prausnitz, and P.E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition., p.102, McGraw-Hill, New York(1998).
14. J. Gmehing, U. Onken, and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", Vol.1, Part1-Part7, DECHEMA(1980).
15. D.M. Ha and S.J. Lee, "The Measurement and Estimation of Lower Flash Points for the n-Propanol+Acetic Acid and n-Propanol+n-Propionic acid Systems", J. of the Korean Society of Safety, Vol.22, No.4, pp.37-42(2007).