

개방식 장치를 이용한 난연성-가연성 이성분계 혼합물(CCl₄+o-Xylene and CCl₄+p-Xylene)의 인화점 측정

김창섭* · 이성진** · 하동명***†

세명대학교 대학원 소방방재공학과*, 세명대학교 임상병리학과**, 세명대학교 보건안전공학과***
(2015년 9월 30일 접수, 2015년 11월 13일 수정, 2015년 11월 15일 채택)

The Measurement of Flash Point for Unflammable-Flammable Binary Mixtures(CCl₄+o-Xylene and CCl₄+p-Xylene) Using Open Cup Tester

Chang-Seob Kim*, Sungjin Lee**, Dong-Myeong Ha***†

Department of Fire and Disaster Engineering, Graduate School, Semyung University*,
Department of Clinical Laboratory Science, Semyung University, Jecheon 27136, Korea**,
Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University***
(Received 30 September 2015, Revised 13 November 2015, Accepted 15 November 2015)

요 약

인화점은 인화성에 따라 가연성 액체들을 분류하기 위해 사용된다. 인화점은 인화성 액체를 안전하게 저장, 취급, 수송하기 위한 중요한 정보이다. Tag 개방식 장치를 이용하여 두 개의 이성분계 혼합물(CCl₄+o-xylene and CCl₄+p-xylene)의 인화점을 측정하였다. 또한 라울의 법칙, UNIQUAC 식, 경험식을 이용하여 인화점을 계산하여 그 값을 측정치와 비교하였다. 이 중 경험식에 의한 인화점 계산치가 가장 측정치를 잘 모사하였다.

주요어 : Tag 개방식 인화점 장치, 가연성액체, UNIQUAC 식, 이성분계

Abstract - The flash point is used to categorize inflammable liquids according to their relative flammability. The flash point is important for the safe handling, storage, and transportation of inflammable liquids. The flash point temperature of two binary liquid mixtures(CCl₄+o-xylene and CCl₄+p-xylene) has been measured for the entire concentration range using Tag open cup tester . The flash point temperature was estimated using Raoult's law, UNIQUAC model and empirical equation. The experimentally derived flash point was also compared with the predicted flash point. The empirical equation is able to estimate the flash point fairly well for CCl₄+o-xylene and CCl₄+p-xylene mixture.

Key words : Tag open cup tester, flammable liquids, UNIQUAC model, binary liquid mixtures

1. 서 론

인화점은 가연성 액체의 표면에 불꽃을 가할 때, 인화가 발생하는 액체의 최저 온도이다[1].

국내 산업체와 대학실험실에서는 다양한 인화성 혼합물을 사용하고 있다. 사용 현장에서 발생하는 화재 사고의 가능성을 감소시키기 위해서는 인화점 정보가 반드시 필요하다[2].

인화점을 확보하는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 하나는 직접 실험을 통해 측정하는 것이며, 다른 하나는 인화점 계산 모델을 통해 계산하는 것이다. 인화점을 측정하는 방법은 밀폐식과 개방식 측정법으로

†To whom corresponding should be addressed.
Dept. of Occupational Health and Safety Engineering,
Semyung University, Jecheon 27136, Korea,
Tel : +82-43-649-1321 E-mail : hadm@semyung.ac.kr

나눌 수 있다[3].

본 연구에서는 여러 개방식 측정법 중 하나인 Tag 개방식 측정 장치를 사용하였다.

현재 산업체와 대학실험실에서 사용되고 있는 혼합물의 인화점을 모두 측정하는 것은 시간과 비용 측면에서 거의 불가능하다. 직접적인 인화점 측정의 대안으로, 인화점을 효과적으로 계산하기 위한 다양한 방법들이 과거부터 현재까지 개발되어 왔다.

Affens와 McLaren[4]은 라울의 법칙, 달턴의 법칙, 르 샤틀리에의 법칙[5]을 활용하여 알케인 계열의 액체 혼합물의 인화점을 예측하는 방법을 개발하였다. Hanley [6]는 연소열과 인화하한계 데이터를 이용하고, Margules 식[7]을 활동도계수의 계산에 활용한 액체혼합물의 인화점 계산방법을 제시하였다. Liaw 등[8]은 르 샤틀리에의 법칙과 수정된 라울의 법칙[7]을 이용하여 이성분계 액체혼합물의 인화점을 계산하는 방법을 개발하였다. Ha 등[9]은 활동도계수식인 van Laar 식[7]과 Wilson 식[10]을 이용하여 이성분계 액체 혼합물의 인화점을 예측하였다.

본 연구에서는 CCl₄+o-xylene과 CCl₄+p-xylene 계를 선정하였다. CCl₄는 난연성 물질이며o-xylene과 p-xylene는 가연성 물질이다. CCl₄, o-xylene, p-xylene은 도료에 첨가되는 용제로서 도료의 점도를 낮추어 도장 작업을 편리하게 수행할 수 있도록 도와주는 물질들이다. 도료를 사용하는 각종 현장의 화재와 폭발 사고의 위험성을 감소시키기 위하여 이들이 포함된 액체 혼합물의 인화점 정보를 본 연구에서는 확보하고자 하였다. 인화점은 Tag 개방식 장치를 이용하여 측정하였다. 또한 라울의 법칙, UNIQUAC 모델, 경험식(empirical equation)을 이용하여 인화점을 계산하였고, 그 계산치와 측정치를 비교하였다.

2. 이성분계 액체 혼합물의 인화점 측정

본 연구에서는 CCl₄+o-xylene과 CCl₄+p-xylene 계를 선정하여 인화점 측정실험을 수행하였다. CCl₄ (99.5%)는 Kanto 사, o-xylene(99.0%)과 p-xylene(99.0%)는 Lancaster 사에서 각각 구입하였다. 이 시약들은 별도의 정제 과정 없이 그대로 실험에 사용하였다.

인화점을 측정하기 위해 Tag 개방식 장치를 사용하였다. 이 장치는 미국의 Koehler 사에서 제작된 것이다. 측정 장치는 시료컵(sample cup), 온도조절기(temperature controller), 물항온조(water bath), 시험염 발생

장치(test flame device), 온도계(thermometer), 배수로(overflow path) 등으로 구성되어 있으며, 부가 장치는 시료컵의 시료 수위를 조절할 수 있는 레벨 게이지(level gauge)가 있다. 기본 구조도는 앞서 발표한 논문[11]에 제시되어 있다.

시약들을 각각 다른 물질들로 혼합하여 ASTM D1310-86[12]의 방법으로 인화점을 측정하였다.

3. 난연성-가연성 혼합물의 인화점 계산

3.1 UNIQUAC 식에 의한 인화점 계산

기-액 상평형 상태에서 i 성분의 부분증기압은 다음과 같이 표현할 수 있다[7].

$$P_i = P_i^0 \alpha_i = P_i^0 \gamma_i x_i \quad (1)$$

여기서 P_i는 성분의 i의 부분증기압, P_i⁰는 성분 i의 증기압이다. α_i는 성분 i의 활동도, γ_i는 성분 i의 활동도계수, x_i는 성분 i의 액상 몰분율이다.

Clausius-Clapeyron 식을 이성분계 혼합물에 적용하면 다음과 같다[7].

$$\frac{d \ln P_i}{dT} = \frac{\Delta H_i}{RT^2} \quad (2)$$

여기서 T는 인화점(K), ΔH_i는 성분 i의 증발엔탈피, R은 기체상수이다.

증발엔탈피는 온도의 함수이며 본 연구에서는 Watson 식[7]을 이용하여 계산하였다.

식 (2)를 적분하고 식 (1)을 대입하여 정리하면 다음과 같다.

$$\ln P_i = \ln (P_{i,0}^0 \gamma_i x_i) + \frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

여기서 P_{i,0}⁰는 성분 i의 포화증기압, T는 이성분계 혼합물의 인화점, T₀는 가연성 순수물질의 인화점이다.

인화하한계에서 다른 첨가제가 없는 난연성-가연성 이성분계 액체 혼합물에 불꽃이 가해졌다면, 가연

성 성분의 부분증기압과 증기압의 관계는 다음과 같이 가정할 수 있다.

$$P_2 = P_{2,0}^0 = constant \quad (4)$$

여기서 하첨자 2는 이성분계 혼합물에서 가연성 성분을 의미한다.

식 (4)를 식 (3)에 대입하고 정리하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + (R/\Delta H_2) \cdot \ln(\gamma_2 \cdot x_2) \quad (5)$$

식 (5)에서 제시된 가연성 성분의 활동도계수(γ_2)는 다음과 같은 UNIQUAC 식[7]을 사용하여 계산할 수 있다.

UNIQUAC equation :

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\Phi_i^*}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i^*} + l_i - \frac{\Phi_i^*}{x_i} \sum_{j=1}^m x_j l_j - q'_i \ln \left(\sum_{j=1}^m \theta'_j \tau_{ji} \right) + q'_i - q'_i \sum_{j=1}^m \frac{\theta'_j \tau_{ij}}{\sum_{k=1}^m \theta'_k \tau_{kj}} \quad (6)$$

여기서

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ij}}{RT} \quad (7)$$

$$l_j = \frac{z}{2}(r_j - q_j) - (r_j - 1), \quad z = 10 \quad (8)$$

본 연구의 이성분계 혼합물에 대한 UNIQUAC 식의 이성분계 파라미터는 문헌[13]으로부터 얻을 수 있다.

식 (5)를 만족하는 온도를 계산하여 이를 난연성-가연성 이성분계 혼합물의 인화점으로 결정하였다.

3.2 라울의 법칙에 의한 인화점 계산

난연성-가연성 이성분계 혼합물이 라울의 법칙을 따른다고 가정하면, 활동도계수는 “1”이 된다. 따라서 식 (5)는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \left(\frac{R}{\Delta H_2} \right) (\ln x_2) \quad (9)$$

식 (9)를 만족하는 온도를 계산하여 그것을 인화점으로 결정하였다.

3.3 경험식에 의한 인화점 계산

본 연구에서는 다음과 같은 경험식을 사용하여 인화점을 계산하였다.

$$t = a + bx_2 + cx_2^2 + dx_2^3 \quad (10)$$

여기서 $t(^{\circ}\text{C})$ 는 이성분계 혼합물의 인화점, x_2 는 가연성 성분의 액상 몰분율이다. a, b, c, d는 매개변수이다.

측정한 인화점과 식 (10)에 의해 계산된 인화점 간 차이를 최소화시키는 매개변수 a, b, c, d를 구했으며, 그 때의 식 (10)의 t값을 인화점으로 결정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 인화점 측정 결과

$\text{CCl}_4 + o\text{-xylene}$ 과 $\text{CCl}_4 + p\text{-xylene}$ 계의 인화점을 Tag 개방식 장치에 의해 측정하였다. 그 결과를 Table 1과

Table 1. The experimental and calculated flash points for $\text{CCl}_4(1) + o\text{-xylene}(2)$ system

Mole Fractions		Flash points ($^{\circ}\text{C}$)			
x1	x2	Exp.	Raoult	UNIQUAC	Empirical
0.000	1.000	37.0	-	-	36.83
0.096	0.904	41.0	38.90	38.92	41.93
0.191	0.809	45.0	41.02	41.12	44.93
0.298	0.702	50.0	43.79	44.03	49.18
0.498	0.602	56.0	46.87	47.31	57.20
0.453	0.547	65.0	48.84	49.4	64.42
AAE			7.62	7.34	0.55

Table 2. The experimental and calculated flash points for CCl₄(1)+p-xylene(2) system

Mole Fractions		Flash points (°C)			
x ₁	x ₂	Exp.	Raoult	UNIQUAC	Empirical
0.000	1.000	35.0	-	-	35.10
0.101	0.899	40.0	37.02	37.05	39.60
0.205	0.795	48.0	39.40	39.53	48.63
0.299	0.701	57.5	41.89	42.17	57.06
0.399	0.601	62.5	45.02	45.51	62.61
AAE			11.17	10.94	0.34

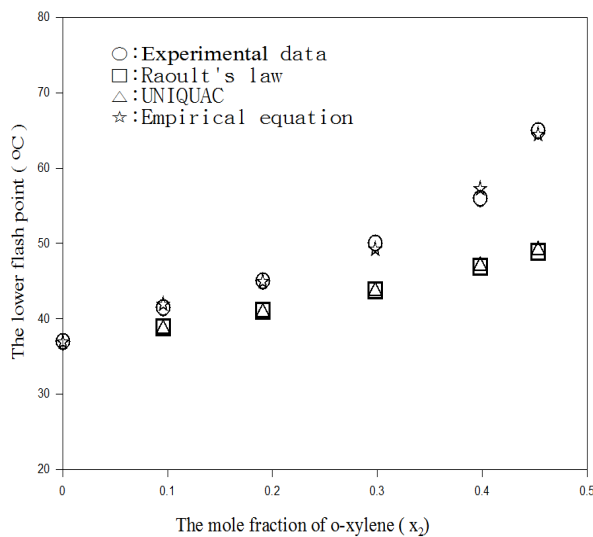


Fig. 1. The comparison of calculated flash points with experimental flash points for CCl₄(1)+o-xylene(2) system

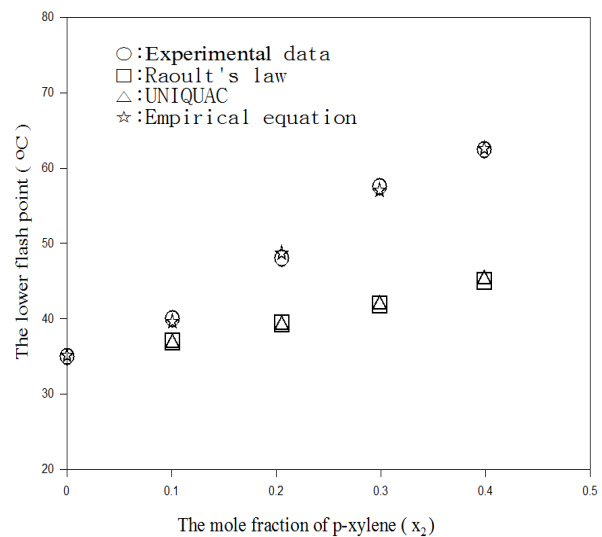


Fig. 2. The comparison of calculated flash points with experimental flash points for CCl₄(1)+p-xylene(2) system

2에 그리고 Fig. 1과 2에 제시하였다.

4.2 인화점 계산 결과

CCl₄+o-xylene과 CCl₄+p-xylene 계의 인화점을 라울의 법칙, UNIQUAC 식, 경험식을 이용하여 계산하였다. 그 결과를 Table 1와 2에, 그리고 Fig. 1과 2에 제시하였다.

Table에 제시된 AAE(average absolute error)[14]는 인화점 측정치와 계산치 간의 일치 정도를 나타내는 척도로 다음과 같다.

$$AAE = \sum_{i=1}^N \frac{|T_i^{exp} - T_i^{cat}|}{N} \quad (11)$$

여기서 T_i^{exp} 는 i번째 인화점 측정값, T_i^{cat} 는 i번째 인화점 계산치, N은 측정치의 총 개수이다.

“3.1”절의 인화점 계산 방법에서 활동도계수를 구하기 위한 UNIQUAC 식의 이성분계 파라미터는 문헌[13]으로부터 얻었으며, “Table 3”에 제시하였다.

표에서 알 수 있듯이, 인화점을 UNIQUAC 식에 의한 방법으로 계산한 결과, CCl₄+o-xylene 계의 경우 측정치와 계산치 간의 AAE는 7.34°C이었으며, CCl₄+p-xylene 계의 경우 AAE는 10.94°C이었다.

“3.2”절에서 제시한 라울의 법칙에 의거한 방법으로 인화점을 계산한 결과, CCl₄+o-xylene 계의 경우 측정치와 계산치 간의 AAE는 7.62°C이었으며, CCl₄+p-xylene 계의 경우 AAE는 11.17°C이었다.

“3.3”절의 경험식은 다음과 같이 각각 결정되었다.

Table 3. The Binary Parameters of UNIQUAC Equation for Each Binary System

Systems	Parameters	UNIQUAC*	
		A ₁₂	A ₂₁
CCl ₄ +o-xylene		79.6831	-111.1962
CCl ₄ +p-xylene		66.3443	-102.63

*UNIQUAC : $A_{12} = g_{12} - g_{11}$, $A_{21} = g_{21} - g_{22}$

$$t = 36.83 + 73.34x_2 - 259.96x_2^2 + 513.25x_2^3 \quad (12)$$

여기서 식 (12)는 CCl₄+o-xylene 계의 인화점 경험식이다.

$$t = 35.10 + 10.56x_2 + 401.65x_2^2 - 639.96x_2^3 \quad (13)$$

여기서 식 (13)은 CCl₄+p-xylene 계의 인화점 경험식이다.

위식의 경험식을 이용하여 인화점을 계산한 결과, CCl₄+o-xylene 계의 측정치와 계산치 간의 AAE는 0.55℃이었으며, CCl₄+p-xylene 계의 경우 AAE는 0.34℃이었다.

절대평균오차 값에서 알 수 있듯이 경험식에 의한 계산 방법이 난연성이 포함된 이성분계 액체 혼합물의 인화점을 가장 잘 예측하였다.

제시된 경험식은 활동도계수 식의 이성분계 파라미터가 없는 경우에도 인화점을 계산할 수 있다. 따라서 본 연구의 계산 방법을 난연성 성분이 포함된 이성분계 액체 혼합물의 인화점 예측에 활용하기를 기대한다.

5. 결론

Tag 개방식 장치를 이용하여 난연성/가연성 혼합물인 CCl₄+o-xylene과 CCl₄+p-xylene 계의 인화점을 측정하였다. 또한 라울의 법칙, UNIQUAC 식과 경험식을 이용하여 인화점을 계산하여, 측정값과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) CCl₄+o-xylene 계의 경우 라울의 법칙에 의한 계산값과 측정값 간의 절대평균오차(AAE)는 7.62℃이었다. UNIQUAC 식을 이용한 계산값과 측정값 간의 절대평균오차는 7.34℃이었다.

또한 경험식에 의한 계산값과 측정값 간의 절대평균오차는 0.55℃이었다.

- (2) CCl₄+p-xylene 계의 경우 라울의 법칙에 의한 계산값과 측정값 간의 절대평균오차(AAE)는 11.17℃이었다. UNIQUAC 식을 이용한 계산값과 측정값 간의 절대평균오차는 10.94℃이었다. 또한 경험식에 의한 계산값과 측정값 간의 절대평균오차는 0.34℃이었다.
- (3) 절대평균오차 값에서 알 수 있듯이 경험식에 의한 계산 방법이 난연성이 포함된 이성분계 액체 혼합물의 인화점을 가장 잘 예측할 수 있음을 알 수 있다.
- (4) 여기서 제시된 경험식에 의한 계산 방법은 활동도계수 모델의 이성분계 파라미터가 없는 경우에도 인화점을 예측할 수 있으므로, 이 방법을 난연성 성분이 포함된 이성분계 액체 혼합물의 인화점 예측에 활용하기를 기대한다.

References

1. Phoon, L. Y., Mustaffa, A. A., Hashim, Mat, H. R. : "A Review of Flash Point Prediction Models for Flammable Liquid Mixtures", Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 53, 12523-12565, (2014)
2. Crowl, D. A. and Louver, J. F.: "Chemical Process Safety Fundamentals with Applications", Prentice-Hall, (1990)
3. Lance, R. C., Barnard, A. J., Hooymanm, J. E. : "Measurement of Flash Points : Apparatus, Methodology, Applications", J. of Hazardous Materials, Vol. 3, 107-119, (1979)
4. Affens, W. A. and McLaren, G. W. : "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", J. of Chem. Ind. Eng. Chem., Vol. 17, No. 4, 482-488, (1972)

5. Chatelier, H. L. : "Estimation of Firedamp by Flammability Limits", Ann. Minnes, Vol. 19, No. 8, 388-395, (891)
6. Hanley, B. : "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Cup Flash Points for Multicomponent Mixtures", Process Saf. Prog., Vol. 17, No. 2, 86-97, (1998)
7. Poling, B. E., Prausnitz, J. M., O'Connell, J. P. : "The Properties of Gases and Liquids", 5th Ed., McGraw-Hill, New York, (2001)
8. Liaw, H. J., Lee, Y. H., Tang, C. L., Hsu H. H., Liu, J. H. : "A Mathematical Model for Predicting the Flash Point of Binary Solutions", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 15, 429-438, (2002)
9. Ha, D. M., Lee S. J., Back, M. H. : "The Measurement and Estimation of the Lower Flash Points for the Flammable Binary Systems Using Tag Open-Cup Tester", Korean J. Chem. Eng., Vol. 24, No. 4, 551-555, (2007)
10. Wilson, G. M. : "Vapor Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing", Journal of the American Chemical Society, Vol. 86, 127-130, (1964)
11. Ha, D. M. and Lee, S. J. : "The Measurement of the Lower Flash Points for Binary Mixtures", J. of the Korean Society of Safety , Vol. 28, No. 1, 35-39, (2013)
12. In 2011 Annual Book of ASTM Standards ; ASTM International, : "Standard Test Methods for Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus(ASTM D3278)", West Conshohocken, PA, (2011)
13. Gmehing, J., Onken U., Arlt, W. : "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", Vol. 1, Part1-Part7, DECHEMA, (1980)
14. Lim, J., Jang, S., Kim, H., Cho, H. K., Shin, M. S. : "Solubility of Triclocarban in Pure Alkanols at Different Temperatures", Korean J. Chem. Eng., Vol. 30, No. 1, 181-186, (2013)