



비가연성 성분을 포함한 이성분계 액상 용액의 인화점 결정

하동명* · †이성진

*세명대학교 보건안전공학, †세명대학교 임상병리학과
(2019년 2월 14일 접수, 2019년 6월 24일 수정, 2019년 6월 25일 채택)

Flash Point Determination of Binary Liquid Solution Containing Nonflammable Component

Dong-Myeong Ha* · †Sungjin Lee

*Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

†Dept. of Clinical Laboratory Science, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea
(Received February 14, 2019; Revised June 24, 2019; Accepted June 25, 2019)

요약

인화점은 가연성 액체 혼합물의 화재와 폭발의 위험성을 특징짓는 중요한 인화성 지표이다. 본 연구에서는 Seta flash 장치에 의해 water+formic acid 계와 water+acrylic acid 계의 인화점을 측정하였다. 측정된 인화점을 라울의 법칙과 경험식을 이용한 인화점 예측값과 비교하였다. 라울의 법칙을 이용한 예측 결과의 절대평균오차는 water+formic acid 계의 경우 10.7°C였고, water+acrylic acid 계의 경우 4.8°C이었다. 경험식을 이용한 예측 결과의 절대평균오차는 water+formic acid 계의 경우 1.0°C였고, water+acrylic acid 계의 경우 0.5°C이었다. 결과적으로 라울의 법칙에 의한 예측값에 비해 경험식에 의한 예측값이 측정값을 보다 잘 모사하였다.

Abstract - Flash point is the important flammability indicator characterizing the risk of fire and explosion of flammable liquid mixture. In this study, flash points of water+formic acid and water+acrylic acid were measured by Seta flash apparatus. The flash points estimated by the methods based on empirical equation and Raoult's law were compared with experimental flash points. Absolute average errors of the results estimated by Raoult's law are 10.7°C and 4.8°C for water+formic acid and water+acrylic acid, respectively. Absolute average errors of the results estimated by empirical equation are 1.0°C and 0.5°C for water+formic acid and water+acrylic acid, respectively. In conclusion, the estimated values by empirical equation simulated the measured values better than those calculated by Raoult's law.

Key words : empirical equation, Raoult's law, flash point, Seta flash apparatus, water+formic acid, water+acrylic acid

1. 서론

인화점은 액체의 화재와 폭발의 위험도를 나타내는 중요한 지표 중 하나이며[1], 액체의 표면에 스파크를 발생시켰을 때 화염이 발생하는 온도

중 제일 낮은 온도이다[2].

인화점을 실험에 의해 결정하는 방법은 크게 두 개의 방법이 있다. 하나는 개방식 측정 장치들을 사용하는 것이며, 다른 하나는 밀폐식 측정 장치들을 이용하는 것이다[3]. 이 논문에서는 밀폐식 측정 장치 중 하나인 Seta flash 장치를 사용하였다. 다른 측정 장치와 비교할 때, 이 장치는 미량(2ml)의 액체 시약으로 인화점을 측정할 수 있기에 비용을

†Corresponding author:pappi68@hanmail.net
Copyright © 2019 by The Korean Institute of Gas

줄일 수 있다는 점이 장점이다[4].

인화점을 계산에 의해 결정하기 위한 여러 연구들이 있었다[5].

Affens과 McLaren는 사슬형 탄화수소들로 구성된 액상 용액의 인화점을 예측하는 방법을 제안하였다[6]. 이 계산 방법은 비이상성 액체 혼합물에 적용할 때 많은 오차가 발생한다는 단점이 있다.

Liaw 등은 Le Chatelier의 법칙[7]과 수정된 라울의 법칙[8]을 활용하여 액상 용액의 인화점을 계산하는 방법을 제안하였다[9]. 이 방법은 활동도계수식을 활용하여 비이상성 액상 용액의 인화점을 상대적으로 정확하게 계산할 수 있으나, 활동도계수식의 이성분계 파라미터가 존재하지 않는 경우에는 인화점을 계산할 수 없다는 점이 단점이다.

Ha 등은 Clausius-Clapeyron 식과 Watson 식[8]을 활용하여 이성분계 수용액의 인화점을 효율적으로 계산하는 방법을 제시하였다[10]. 그러나 이 방법은 삼성분계 수용액의 인화점을 계산할 수 없다는 점이 한계이다.

Formic acid와 acrylic acid는 물과 임의의 비율로 잘 섞이는 물질로서 산업 현장에서 현재 사용되고 있는 물질들이다. Formic acid는 섬유 염색 산업, 가죽 제조 산업과 연료전지 산업 분야 등에서 사용되고 있다. Acrylic acid는 잉크, 니스 제조 과정에서 점도를 증진시켜 주는 용도로 사용되고 있으며, 플라스틱과 페인트 등의 제조를 위한 중요 원료로서 사용되고 있다.

Formic acid와 acrylic acid 수용액을 취급하는 산업 현장의 안전을 보장하기 위해서 인화점 정보를 확보하여 제공하는 것이 매우 중요하다. 이에 따라 이 논문에서는 water+formic acid 계와 water+acrylic acid 계를 선정하였다.

Seta flash 장치를 사용하여 인화점을 측정하였으며, 이것을 라울의 법칙[8]에 의해 계산된 인화점과 비교하였고, 본 연구에서 제시한 경험식에 의해 계산된 인화점과 비교하였다. 이 방법들은 활동도계수식의 이성분계 파라미터가 존재하지 않는 액상 용액의 인화점을 계산할 수 있다는 점이 장점이다.

본 논문에서는 두가지 계산 방법의 실험값에 대한 모사성을 상호 비교하여, 본 연구에서 제안한 경험식의 신뢰도를 확인하고자 하였다.

II. 인화점 측정

Water(HPLC 등급)는 JT Baker 사, Formic acid(99.0%)는 ACRO 사, acrylic acid(99.0%)는 Samchun사에서 구입하였으며, 정제 과정 없이 바로 사용하였다.

인화점 측정을 위한 장치로 Koehler 사(미국)의 Seta flash 장치를 사용하였으며, 이 장치의 기본 구조는 앞서 발표한 논문에 자세히 제시되어 있다[11]. 단일 성분들을 여러 몰비로 혼합한 후, ASTM D3278[12] 규정에 의해 인화점을 측정하였다.

III. 인화점 계산 방법

3.1. 라울의 법칙을 이용한 인화점 예측

성분 i 의 하부폭발한계는 다음과 같이 표현된다[9].

$$LFL_i = \frac{P_{i,fp}^{sat}}{P} \quad (1)$$

여기서 P 는 혼합물의 전체 압력이며, $P_{i,fp}^{sat}$ 는 인화점에서의 성분 i 의 포화증기압이다.

기-액 상평형 상태에서 이성분계 혼합물이 라울의 법칙을 따른다면, 성분 i 는 다음과 같은 관계식을 만족한다.

$$y_i = \frac{x_i P_i^{sat}}{P} \quad (2)$$

여기서 x_i 는 성분 i 의 액상 몰분율, y_i 는 성분 i 의 기상 몰분율, P_i^{sat} 는 성분 i 의 포화증기압이다.

Le Chatelier의 법칙에 의하면 이성분계 혼합물의 i 성분의 하부폭발한계와 기상 몰분율 간의 관계는 다음과 같다[7].

$$\frac{y_1}{LEL_1} + \frac{y_2}{LEL_2} = 1 \quad (3)$$

Liaw 등은 비가연성 성분이 포함된 이성분계 혼합물인 경우 식 (3)을 아래와 같이 수정했다[13].

$$\frac{y_2}{LEL_2} = 1 \quad (4)$$

여기서 성분 2는 가연성 물질이다.

이어서 Liaw 등은 식 (1)과 식 (2)을 식 (4)에 대입하여 성분 2에 관한 다음의 식을 유도했다.

$$\frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \quad (5)$$

식 (5)에서, P_2^{sat} 와 $P_{2,fp}^{sat}$ 는 아래의 Antoine 식 [6]에 의해 계산한다.

$$\log P_2^{sat} = A_2 - \frac{B_2}{t + C_2} \quad (6)$$

여기서 t 는 섭씨온도(°C)이며 A_2 , B_2 와 C_2 는 가연성 물질인 성분 2의 Antoine 상수이다. Antoine 상수는 기존 문헌[14]에서 구했으며, Table 1에 제시한다.

식 (5)를 만족하는 t 를 구함으로써 인화점을 결정하였다[13].

3.2. 경험식에 의한 인화점 예측

인화점은 평균 탄소수, 정상 끓는점, 하부폭발한계, 표준 증발 엔탈피 등과 깊은 상관성이 있다[15,16].

본 논문에서는 평균 탄소수, 정상 끓는점과 인화점 간의 연관성에 근거해, 이성분계 액상 용액의 인화점을 결정하기 위한 다음의 경험식을 제안한다.

$$FP_m = a + b \cdot T_{nb,m} + c \cdot T_{nb,m}^2 + d \cdot n_m \quad (7)$$

여기서 FP_m 는 이성분계 혼합물의 인화점, $T_{nb,m}$ 는 이성분계 혼합물의 정상 끓는점, n_m 는 평균 탄소수이다. 그리고 a , b , c , d 는 매개 변수들이다.

Catoire 등의 제안에 따라, 정상 끓는점은 아래에서 제시한 목적함수(F)를 최소화시키는 온도로 결정하였다[15].

$$F = (x_1 P_1^{sat} + x_2 P_2^{sat}) - 760 = (x_1 10^{\left(A_1 - \frac{B_1}{t+C_1}\right)} + x_2 10^{\left(A_2 - \frac{B_2}{t+C_2}\right)}) - 760 \quad (8)$$

여기서 A_i , B_i 와 C_i 는 성분 i 의 Antoine 상수이다. 식 (8)에 제시된 n_m 은 다음과 같이 정의하여 계산

Table 1. Antoine coefficients of each pure component

Component	A	B	C
Water	8.07131	1730.63	233.426
Formic acid	6.94459	1295.26	218.00
Acrylic acid	8.68508	2409.29	274.87

하였다.

$$n_m = \sum_{i=1}^2 (x_i \cdot n_i) \quad (9)$$

여기서 x_i 는 성분 i 의 액상 몰분율이며, n_i 는 성분 i 의 탄소수이다.

식 (8)과 식 (9)에 의거해 계산한 n_m 과 $T_{nb,m}$ 을 식 (7)에 넣어 인화점을 계산하였다. 그 계산값과 인화점 측정값과의 차이를 가장 작게 하는 식 (7)의 매개 변수인 a , b , c , d 를 결정하였다. 이와 같은 방법으로 결정한 매개변수에 의해 각 조성에 따른 인화점을 계산하였다.

IV. 결과 및 고찰

Seta flash 장치에 의해 water+formic acid 계와 water+acrylic acid 계의 인화점을 측정했으며, Table 2~3 과 Fig. 1~2 에 그 결과를 제시하였다.

Water+formic acid 계와 water+acrylic acid 계는 각각 water의 비율이 증가할수록 인화점이 상승하는 경향을 보였다. 따라서 최소인화점 현상을 나타내지 않았다.

최소인화점 현상은, 일정 몰분율 범위에서 이성분계 혼합물의 인화점들이 순수 성분의 인화점들보다 낮은 값을 의미한다[17]. 최소인화점 현상을 보이는 이성분계 혼합물을 취급할 때, 이성분계 중 낮은 인화점을 가진 단일 성분을 취급할 때에 비해 화재와 폭발의 위험성이 높아지므로 특별한 주의가 필요하다. 따라서 이와 같은 정보를

Table 2. Measured and estimated flash points for water(1)+formic acid(2) system

Mole fraction		Flash point (°C)		
x_1	x_2	Exp.	Raoult's law	Empirical equation
0.000	1.000	48.0	-	48.5
0.100	0.900	51.0	50.5	50.3
0.301	0.699	60.0	56.8	59.2
0.501	0.499	66.0	65.6	66.3
0.700	0.300	68.5	80.0	70.7
0.900	0.100	79.0	116.7	77.5
AAE		-	10.7	1.0

Table 3. Measured[18] and estimated flash points for water(1)+acrylic acid(2) system

Mole fraction		Flash point (°C)		
x_1	x_2	Exp.	Raoult's law	Empirical equation
0.000	1.000	48.0	-	48.2
0.103	0.897	50.0	50.1	50.0
0.307	0.693	54.0	55.0	54.5
0.502	0.498	61.0	61.7	60.6
0.601	0.399	63.0	66.2	64.1
0.650	0.350	67.0	69.0	66.0
0.900	0.100	76.0	98.0	76.1
AAE		-	4.8	0.5

제공하는 것은 혼합물을 취급하는 현장인 경우 안전 측면에서 매우 중요하다.

식 (8)과 (9)에 의해 계산한 각 조성에 따른 $T_{nb,m}$ 과 n_m 은 Table 4~5 에 제시하였으며, 이 값들을 이용하여 얻어진 경험식은 다음과 같다.

Water+formic acid system :

$$FP_m = -447,235.2 + 8,851.3 \cdot T_{nb,m} - 43.8 \cdot T_{nb,m}^2 - 80.6 \cdot n_m \quad (10)$$

Water+acrylic acid system :

$$FP_m = -93.5 + 2.3 \cdot T_{nb,m} - 0.006 \cdot T_{nb,m}^2 - 22.9 \cdot n_m \quad (11)$$

위식에 의해 계산된 인화점과 라울의 법칙을 이용하여 예측한 인화점을 Table 2~3 에, 그리고 Fig. 1~2 에 제시했다.

절대평균오차는 Table 2~3 에 제시하였으며, 이는 인화점 예측값과 측정값 간의 오차 정도를 의미하여 다음과 같이 표현된다[19].

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

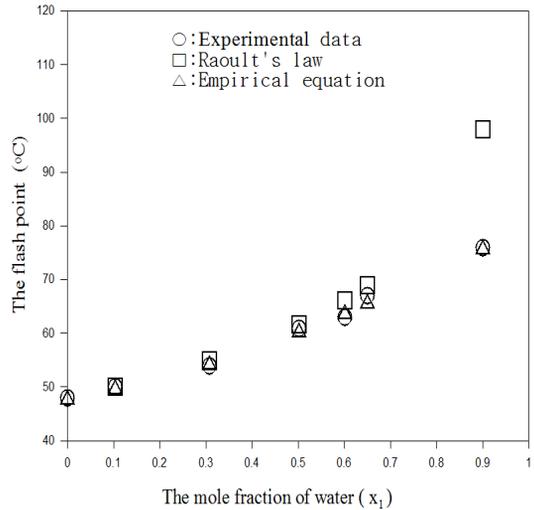


Fig. 2. Comparison of estimated flash points with measured flash points for water(1)+acrylic acid(2) system.

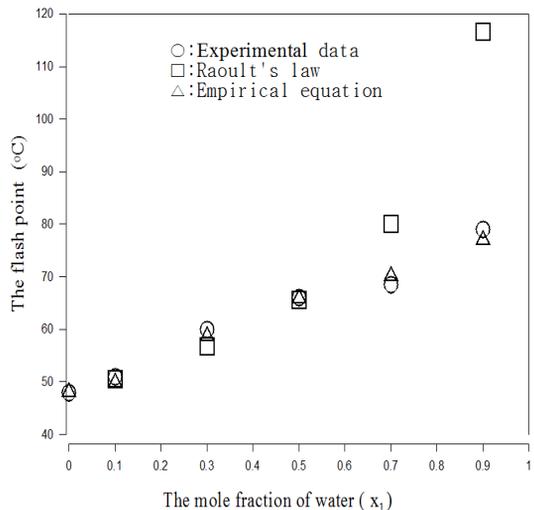


Fig. 1. Comparison of estimated flash points with measured flash points for water(1)+formic acid(2) system.

여기서 AAE 는 절대평균오차, T_i^{exp} 는 i 번째 인화점 측정값, T_i^{cal} 는 i 번째 인화점 계산값, N 은 측정값의 총 개수이다.

Water+formic acid 계에서 라울의 법칙에 의한 인화점 예측값과 측정값 간의 절대평균오차는 10.

Table 4. Estimated normal boiling point($T_{nb,m}$) and average number of carbon atoms(n_m) for water(1)+formic acid(2) system

Mole Fraction		$T_{nb,m}(^{\circ}C)$	n_m
x_1	x_2		
0.000	1.000	100.85	1.00
0.100	0.900	100.64	0.90
0.301	0.699	100.48	0.70
0.501	0.499	100.33	0.50
0.700	0.300	100.17	0.30
0.900	0.100	100.06	0.10

Table 5. Estimated normal boiling point($T_{nb,m}$) and average number of carbon atoms(n_m) for water(1)+acrylic acid(2) system

Mole Fraction		$T_{nb,m}(^{\circ}C)$	n_m
x_1	x_2		
0.000	1.000	140.85	3.00
0.103	0.897	132.68	2.69
0.307	0.693	121.44	2.08
0.502	0.498	113.56	1.49
0.601	0.399	110.26	1.20
0.650	0.350	108.77	1.05
0.900	0.100	102.22	0.30

7°C 이었다. 경험식에 의한 인화점 예측값과 측정값 간의 절대평균오차는 1.0°C 이었다.

Water+acrylic acid 계에서 라울의 법칙에 의거한 인화점 예측값과 측정값 간의 절대평균오차는 4.8°C 이었다. 반면에 경험식에 의한 인화점 예측값과 측정값 간의 절대평균오차는 0.5°C 이었다.

결과적으로 라울의 법칙을 이용한 예측값은 경험식에 의한 예측값과 비교할 때, 측정값과 상당한 차이가 있었다.

라울의 법칙은 액상 용액을 이상용액으로 가정하는 것이다. 본 연구의 water+formic acid계와 water+acrylic acid를 구성하는 성분들은 분자량의 차이가 작은 편이 아니며, 작용기의 종류도 다르다. 따라서 이성분계 혼합물을 구성하는 성분 간 작용

력의 차이가 작지 않을 것이다. 이에 따라 액상 용액을 이상용액으로 가정한 라울의 법칙을 이용한 계산값은 측정값과 큰 차이를 보였다고 판단된다.

반면에 경험식을 이용한 예측값은 인화점 측정값을 상대적으로 정확하게 모사하였다.

따라서 본 연구에서 제시한 경험식을 사용하면, 인화점 측정값이 없는 새로운 조성의 이성분계 혼합물의 인화점을 라울의 법칙에 의한 계산 방법에 비해 보다 정확하게 예측할 수 있다.

V. 결론

Seta flash 장치에 의해 water+formic acid 계와 water+acrylic acid 계의 인화점을 측정하였다. 최소인화점 현상은 나타나지 않았다.

본 연구에서는 평균 탄소수와 정상 끓는점을 인화점 측정값과 연관시킨 경험식을 제시하였다. 이 경험식에 의해 인화점을 계산하였으며, 그 결과를 라울의 법칙에 의한 계산 결과와 비교하였다.

예측 방법의 신뢰성을 표현하는 절대평균오차를 비교할 때, 본 연구의 경험식이 라울의 법칙에 의한 계산 방법에 비해 이성분계 혼합물의 인화점을 보다 정확하게 모사하였다.

따라서 본 연구의 경험식을 사용한다면 인화점 측정값이 없는 새로운 조성에서의 인화점을 라울의 법칙을 이용한 방법에 비해 정확하게 예측할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2017학년도 세명대학교 교내학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] Khalili, T., and Moghaddam, A. Z., "Measurement and Calculation of Flash Point of Binary Aqueous-Organic and Organic-Organic Solutions", *Fluid Phae Equilibria*, **312**, 101-105, (2006)
- [2] Rowley, J.R., Freeman, D.K., Rowley, R.L., Oscarson, J.L., Giles, N.F., and Wilding, W.V., "Flash Point : Evaluation, Experimentation and Estimation", *Int J Themophys*, **31**, 875-887, (2010)
- [3] Lance, R.C., Barnard, A.J., and Hooymanm, J.E., "Measurement of Flash Points : App-

- aratus, Methodology, Applications”, *J. of Hazardous Materials*, **3**, 107-119, (1979)
- [4] Ha, D.M., and Lee, S.J. Lee, “The Calculation of Flash Point for n-Nonane+n-Decane+n-Tridecane System by Raoult’s Law and Multiple Regression Analysis”, *KIGAS*, **22**(2), 52-58, (2018)
- [5] Ha, D.M., and Lee, S.J. Lee, “Dew Point Prediction by Lower Flash Points of Binary Mixtures”, *J. of the Korean Society of Safety*, **32**(6), 34-39, (2017)
- [6] Affens, W.A., and McLaren, G.W., “Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air”, *J. of Chem. Ind. Eng. Chem. & Eng. Data*, **17**(4), 482-488, (1972)
- [7] Le Chatelier, “Estimation of Firedamp by Flammability limits”, *Ann. Minnes*, **19**, 388-392, (1891)
- [8] Poling, B.E., Prausnitz, J.M., and O’Connell, J. P., “The Properties of Gases and Liquids”, 5th Ed., McGraw-Hill, New York, (2001)
- [9] Liaw, H.J., Lee, Y.H., Tang, C.L., Hsu, H.H., and Liu, J.H., “A Mathematical Model for Predicting the Flash Point of Binary Solutions”, *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, **15**, 429-438, (2002)
- [10] Ha, D.M., Choi, Y.C., and Lee, S.J., “Flash Points of Water-n-Propanol System Using Closed-Cup Measurement Apparatus”, *Journal of the KIIS.*, **17**(4), 140~145, (2002)
- [11] Ha, D.M., and Lee, S.J., “The Measurement and Prediction of Maximum Flash Point Behavior for Binary Solution”, *Fire Sci. Eng.*, **27**(5), 1-5, (2013)
- [12] In 2011 Annual Book of ASTM Standards ; ASTM International, 2011, Standard Test Methods for Flash Point of Liquids by Small Scale Closed-Cup Apparatus(ASTM D3278), West Conshohocken, PA, (2011)
- [13] Liaw, H.J., and Chiu, Y.Y., “The prediction of the flash point for binary aqueous-organic solutions”, *Journal of Hazardous Materials*, **101**, 83-106, (2003)
- [14] Gmehing, J., Onken, U., and Arlt, W., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection*, **1**, Part1-Part7, DECHEMA, (1980)
- [15] Caoire, L., Paulmier, S., and Naudet, V., “Estimation of Closed Cup Flash Points of Combustible Solvent Blends”, *J. Phy. Chem. Ref. Data*, **35**(1), 9-14, (2006)
- [16] Kim, S.Y., Lee, B.S., Chung, C.B., and Choi, S.H., “Prediction of Flash Point of Binary Systems by Using Multivariate Statistical Analysis”, *KIGAS*, **10**(4), 29-33, (2006)
- [17] Vidal, M., Rogers, W.J., and Mannan, M.S., “Prediction of Minimum Flash Behaviour for Binary Mixtures”, *Process Safety and Environmental Protection*, **84**, 1-9, (2006)
- [18] Ha, D.M, Jung, H.P., Lee, S.J., and Nam, D.G., “Introduction of International Classification Standards for Flammable Liquids and Development of Standard Techniques for Risk Assessment”, *National Emergency Management Agency*, (2014)
- [19] Lee, C.J., Ko, J.W., and Lee, G., “Flash point prediction of organic compounds using a group contribution and support vector machine”, *Korea J. Chem. Eng.*, **29**, 145-153, (2012)