

Tag식 개방계 장치를 이용한 알코올류의 인화점 및 연소점 측정

하동명[†] · 이성진^{*} · 송영호^{**}

세명대학교 안전공학과 · ^{*}세명대학교 교양학부 · ^{**}충북대학교 안전공학과
(2004. 8. 11. 접수 / 2004. 11. 1. 채택)

Measurement of Fire Point and Flash Point for Alcohols Using Tag Open-Cup Apparatus

Dong-Myeong Ha[†] · Sung-Jin Lee^{*} · Young-Ho Song^{**}

Department of Safety Engineering, Semyung University

^{*}Department of Liberal Arts and Science, Semyung University

^{**}Department of Safety Engineering, Chungbuk National University

(Received August 11, 2004 / Accepted November 1, 2004)

Abstract : The flash point is one of the most important combustible properties used to determine the potential for the fire and explosion hazards of industrial material and the fire point is the temperature of the flammable liquid at which there will be flaming combustion, sustained 5 seconds in response to the pilot flame. In this study, the flash point and fire point were measured to present raw data of the flammable risk assessment for alcohols, using Tag open-cup apparatus(ASTM D 1310-86). The measured values were compared with the calculated values based on 0.78 times stoichiometric concentration. The values calculated by the proposed equations were in good agreement with the measured values.

Key Words : fire point, flash point, Tag open-cup apparatus

1. 서 론

가연성 액체의 인화점(flash point)은 시험염(pilot flame)이 액체 표면에 접촉하였을 때 화염이 발생하는 액체의 최저온도를 말한다¹⁾. 인화점은 산업 현장에서 사용되고 있는 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로서 사용되고 있고, 인화점에는 하부 인화점과 상부인화점으로 구분하고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라고 한다²⁾.

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”라고 정의하였다³⁾.

인화점은 밀폐계 인화점 시험기(closed-cup flash

point tester) 또는 개방계 인화점 시험기(open-cup flash point tester)로 측정하며, 장치로는 ASTM에서 승인한 Tag, Cleveland, Pensky-Martens, Setaflash 등이 널리 사용되고 있다²⁾.

연소점(fire point)은 가연성 액체 표면에 시험염(pilot flame)을 접촉시켰을 때 5초간 발염연소를 지속하는 액체의 온도를 말한다. 인화점은 여러 문헌에서 소개가 되고 있지만, 연소점은 연소의 지속성(sustenance)을 나타내는 중요한 자료임에도 불구하고 관련 문헌은 소수에 불과하다.

대부분의 문헌에서는 연소점이 인화점보다 약간 높다고 소개하고 있으나 알코올류의 경우는 인화점과 연소점이 동일하다는 보고도 있다^{4,5)}.

순수 유기 화합물 및 혼합물의 인화점은 증기의 농도가 연소하한계(lower flammability limit, LFL)에 해당될 때의 온도인 것을 이용하여 추산 모델에 의해 예측하는 것이 가능하며, 이와 관련된 연구가 많이 진행되었지만, 연소점의 추산 모델과 관련된 연

[†]To whom correspondence should be addressed.
hadm@semyung.ac.kr

구는 많지 않은 실정이다²⁶⁾.

본 연구에서는 가연성 액체인 알콜류의 인화점 및 연소점을 Tag식 개방계 장치(ASTM D 1310-86)를 이용하여 측정하였다. 또한 Antoine 식을 이용한 인화점 및 연소점의 추산 모델을 제시하였으며, Jones가 제시한 예측 방법과 비교하여 고찰하였다.

2. 인화점 및 연소점 예측 방법

2.1. Jones model

Jones는 Clausius-Clapeyron 식 및 1.5배 화학양론 법칙($P_t/P_s = 1.5$)을 이용하여 연소점을 계산하였다. 여기서 P_t 는 연소점에서의 평형 증기압이고, P_s 는 공기과 화학양론적 혼합 상태에서의 증기의 부분압이다. 그 식을 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_v(T)}{RT^2} \quad (1)$$

여기서, $\Delta H_v(T)$ 는 Kirchoff의 법칙에 의해 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta H_v(T) = \Delta H_v(298.15K) - \alpha(T-298.15) \quad (2)$$

여기서, α 는 상수이다. 식 (2)를 식 (1)에 대입하여 적분하면 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\ln P = \frac{-[\Delta H_v(298K) + 298\alpha]}{RT} - \left(\frac{\alpha}{R}\right) \ln T + \text{constant} \quad (3)$$

여기서, 상수(constant)는 증기압이 표준 끓는점(normal boiling point)에서 1[bar]인 것을 이용하여 계산할 수 있다^{14,7,8)}.

1.5배 화학양론법칙의 예측 방법에 의해 연소점에서의 증기압을 계산할 수 있고, 식 (3)으로부터 시행 오차법(trial and error)을 이용하여 이 증기압을 갖는 가연성 액체의 온도, 즉 연소점을 계산할 수 있다.

2.2. Antoine 식을 이용한 모델

인화점 및 연소점을 계산하기 위해서는 그 온도에서의 증기압을 알아야 한다. 증기압을 계산하기 위해서 순수 물질의 증기압 계산식으로서 가장 널리 이용되고 있는 Antoine 식을 이용하였다.

$$\log P_t = A - \frac{B}{(t + C)} \quad (4)$$

여기서, P_t [mmHg]는 인화점 및 연소점에서의 증기압이고, A, B, C는 상수이며, t [°C]는 온도이다. 참고로 Table 1에 본 연구에서 사용한 알콜류에 대한 Antoine 상수 값을 나타내었다⁸⁾.

Table 1. The Antoine coefficients of the components⁸⁾

Components	A	B	C
Methanol	7.89750	1474.08	229.13
Ethanol	8.32109	1718.10	237.52
n-Propanol	7.84767	1499.21	204.64
n-Butanol	7.47680	1362.39	178.77
n-Pentanol	7.17758	1314.56	168.11
n-Hexanol	7.86045	1761.26	196.66
n-Heptanol	6.64767	1140.64	126.56
n-Octanol	6.83790	1310.62	136.05

본 연구에서는 P_t 를 화학양론농도(stoichiometric concentration, C_s)의 1.5배로 이용하여 인화점 및 연소점을 계산하였다.

3. 실험

3.1. 시료

본 연구에서 사용한 알콜류의 제조사 및 순도를 Table 2에 나타내었다. 시료는 99%이상의 것으로 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

Table 2. Chemicals

Reagents	Companies (nationals)	Assay[%]
Methanol	Samchun (Korea)	99.5
Ethanol	Samchun (Korea)	99.9
n-Propanol	Carlo Erba (France)	99.5
n-Butanol	Junsei (Japan)	99.0
n-Pentanol	Acros Organics (USA)	99.0
n-Hexanol	Yakuri (Japan)	99.0
n-Heptanol	Junsei (Japan)	99.0
n-Octanol	Lancaster (UK)	99.0

3.2. 실험장치

본 연구에서는 Tag식 개방계 장치(제조사: Koehler, USA)를 이용하여 인화점 및 연소점을 측정하였다.

본 장치는 가연성 액체의 연소점 측정이 가능한 장치로서 널리 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 있다⁹⁾.

실험에 사용한 연소점 측정 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 장치는 크게 시료컵, 승온 다이얼, 수조, 시험염발생 장치 등으로 구성되어 있으며, 부가 장치로는 시료컵의 시료 수위를 조절할 수 있는 레벨수준 유지장치(level device)가 있다.

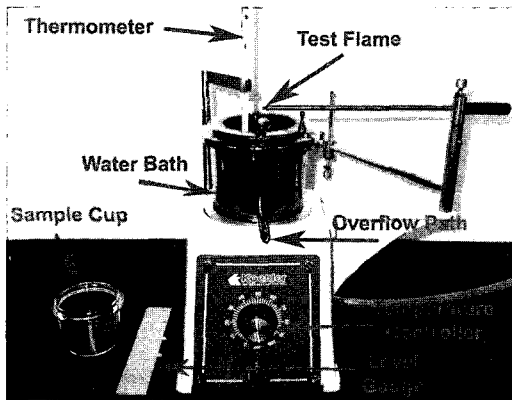


Fig. 1. Photograph of the experimental apparatus.

3.2. 실험방법

실험방법은 ASTM D 1310-86의 규격에 따랐으며, 그 절차는 다음과 같다⁹⁾.

- 1) 시료 70ml를 시료컵에 넣고, 예측 인화점보다 약 20℃ 낮은 온도부터 가열하였다.
- 2) 승온속도는 1±0.25℃/min가 되도록 조절하였다.
- 3) 온도가 0.5℃ 증가할 때마다 시험염을 가연성 액체 표면에 1초 동안 접근시켰다.
- 4) 발화가 일어났을 때 시간 계시기를 이용하여 발화지속시간을 측정하였다.
- 5) 발화지속시간이 5초 이상일 때의 온도를 연소점으로 기록하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 인화점 및 연소점의 비교

본 연구에서 얻어진 탄소수에 따른 알콜류의 인

화점 및 연소점 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었고, Ha 등이 측정된 Pensky-Martens 밀폐계 인화점 결과와 비교하였다¹⁰⁾.

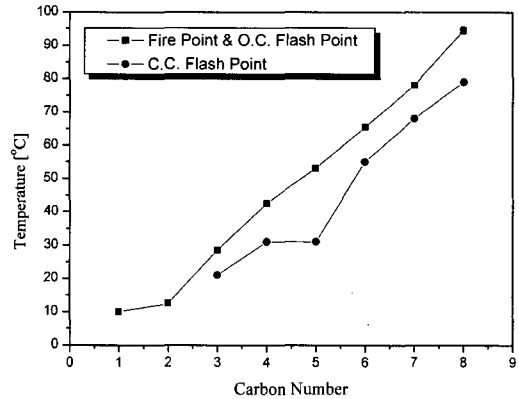


Fig. 2. Comparison of fire point & O.C. flash point with C.C. flash point.

개방계 인화점과 밀폐계 인화점의 측정 결과를 비교해보면, 7.5~22[°C]의 차이를 나타내었다. 개방계 인화점 장치에서는 가연성 액체 표면에서 발생한 증기가 공기 중으로 확산되기 때문에 인화에 필요한 증기의 양이 더 필요하므로 밀폐계 인화점보다 높은 것으로 사료된다.

일반적으로 탄화수소화합물은 인화점이 연소점보다 5~15[°C] 정도 낮다고 문헌에서 제시하고 있다^{11,12)}. 그러나 본 실험결과에서는 알콜류의 인화점은 연소점과 동일한 값을 나타내었다. 앞으로 여러 물질에 대해 실험적 고찰을 통해 정확한 결론을 내릴 수 있다고 본다. 그러나 알콜류의 이런 현상은 알코류가 다른 물질에 비해 분자간의 인력이 큰 수소결합(Hydrogen bond)과 휘발성 때문인 것으로 사료된다.

4.2. 인화점 및 연소점의 예측 모델

Antoine 식에 의한 인화점 및 연소점 예측모델을 이용하여 얻은 결과와, Jones가 제시한 1.5배 화학양론법칙에 의한 예측값을 비교하여 Table 3에 제시하였다.

결과를 살펴보면, Antoine 식에 의한 예측 모델과 Jones가 제시한 모델에 의한 예측값은 실험값과 약 10~17[°C]의 오차를 나타내었다. 따라서, 이 모델들은 알콜류의 인화점 및 연소점 예측에 타당하지 못하다고 판단되었다.

Table 3. Result of calculation on O.C. flash point and fire point

Samples	O.C. flash point & fire point [°C]					P _f /P _s
	Experimental value	Calculated value ^a	Calculated value ^b	Recalculated value	Recal. - Exp.	
Methanol	10.0	26.16	27.17	15.11	5.11	0.57959
Ethanol	12.5	28.21	28.92	17.68	5.18	0.56586
n-Propanol	28.5	38.65	39.47	28.68	0.18	0.77116
n-Butanol	42.5	52.64	52.51	41.87	0.63	0.81231
n-Pentanol	53.0	63.63	63.10	52.10	0.90	0.82476
n-Hexanol	65.5	75.07	76.59	65.06	0.44	0.80060
n-Heptanol	78.0	88.12	88.72	77.77	0.23	0.79134
n-Octanol	94.5	100.14	100.29	88.78	5.72	1.08850
Average					2.30	0.77926

a. calculated values using Jones model
 b. calculated values using Antoine equation

또한, 보다 정확한 예측 모델을 정립하기 위해서, 실험값으로부터 계산된 P_f/P_s 값의 평균인 0.78을 이용하여 재계산된 인화점 및 연소점의 예측값을 Table 3에 나타내었다. 실험값과 예측값은 0.18~5.72[°C]의 오차를 나타내었다. 따라서, 알콜류의 인화점 및 연소점의 예측 모델을 다음과 같이 제시한다.

$$\frac{P_f}{P_s} = 0.78 \quad (5)$$

5. 결론

본 연구에서는 산업현장에서 가연성 액체의 액면 화재에 대한 안전성 확보를 위한 기초 자료를 제시하고자 알콜류의 인화점 및 연소점을 Tag식 개방계 장치를 이용하여 측정하였고, 예측 모델에 의한 계산값과 실험값을 비교 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 알콜류의 경우 개방계 인화점과 연소점은 동일한 실험값을 나타내었으며, 밀폐계 인화점과 비교할 때, 약 7.5~22[°C]의 차이를 나타내었다.
- 2) 알콜류의 개방계 인화점 및 연소점은 Antoine 식 및 화학양론농도의 0.78배 예측 방법(P_f/P_s = 0.78)을 이용하여 정확하게 예측할 수 있다.

참고문헌

1) J.C. Jones, "A Means of Calculating the Fire

Points of Organic Compounds", J. of Fire Sciences, Vol. 19. pp. 62~68, 2003.

- 2) D.M. Ha, S.J. Lee, Y.C. Choi, H.J. Oh, "Measurement of Flash Points of Binary Systems by Using Closed Cup Tester", HWAHAK KONGHAK, Vol. 41, No. 2, pp. 186~191, 2003.
- 3) R.C. Lance, A.J. Barnard, J.E. Hooymanm, "Measurement of Flash Points : Apparatus, Methodology, Applications", J. of Hazardous Materials, Vol. 3, pp. 107~119, 1979.
- 4) A.F. Roberts, B.W. Quince, "A Limiting Condition for the Burning of Flammable Liquids", Combustion and Flame, Vol. 20, pp. 245~251, 1973.
- 5) V. Babrauskas, Ignition Handbook, FSP & SFPE, 2003.
- 6) D.M. Ha, Y.S. Mok, J.W. Choi, "Flash Points of a Flammable Liquid Mixture of Binary System", HWAHAK KONGHAK, Vol. 37, No. 2, pp. 146~150, 1999.
- 7) R.H. Perry, D.W. Green, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th ed., McGraw-Hill, 1997.
- 8) J.A. Dean, Lange's Handbook of Chemistry, 15th ed., McGraw-Hill, 1999.
- 9) American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01, pp. 183~187, 1999.
- 10) D.M. Ha, Y.C. Choi, S.J. Lee, "Prediction and Measurement of the Lower Flash Points of Flammable Pure Substances", Proceedings of the

6th Asia-Oceania Symposium for Fire Science & Technology, pp. 410~415, 2004.

11) NFPA, Fire Protection Handbook, 18th ed., NFPA,

1997.

12) Dougal Drysdale, An Introduction to Fire Dynamics, 2nd ed., John Wiley & Sons, 1999.