

밀폐식 장치를 이용한 2성분계의 인화점 측정

하동명[†] · 이성진^{*} · 최용찬 · 오해진^{**}

세명대학교 안전공학부, *교양학부

390-711 제천시 신월동 산 21-1

**동국대학교 토목환경공학과

110-715 서울시 중구 필동 3가 26

(2002년 10월 14일 접수, 2003년 2월 10일 채택)

Measurement of Flash Points of Binary Systems by Using Closed Cup Tester

Dong-Myeong Ha[†], Sungjin Lee^{*}, Yong-Chang Choi and Haejin Oh^{**}

Department of Safety Engineering, *Department of Liberal Arts and Science, Semyung University,

San 21-1, Sinwol-dong, Jecheon 390-711, Korea

**Department of Civil & Environmental Engineering, Dongguk University, 26, Pil-dong 3 ga, Jung-gu, Seoul 100-715, Korea

(Received 14 October 2002; accepted 10 February 2003)

요 약

인화점은 가연성물질의 화재 및 폭발의 잠재위험성을 결정하는데 가장 중요한 기초적인 특성치 가운데 하나이다. 인화점의 정확한 지식은 산업 화재의 방호 평가 및 적절한 예방에 중요하다. n-Propanol+n-Propionic Acid계와, n-Butanol+n-Propionic Acid계의 하부 인화점은 Pensky-Martens 밀폐식 장치를 이용하여 측정하였다. 실험 자료는 라울의 법칙과 van Laar식에 의해 계산된 값과 비교 하였다. n-Propanol+n-Propionic Acid계에 대한 하부 인화점의 경우에는 van Laar식에 의해 예측된 값보다 라울의 법칙 의해 예측된 값이 더 일치하였다. n-Butanol+n-Propionic Acid계에 대한 하부 인화점의 경우에는 라울의 법칙 의해 예측된 값보다 van Laar식에 의해 예측된 값이 더 일치하였다.

Abstract – The flash point is one of the most important combustible properties used to determine the potential for fire and explosion hazards of industrial material. An accurate knowledge of the flash point is important in developing appropriate preventive and control measures in industrial fire protection. The lower flash points of the n-Propanol+n-Propionic Acid and n-Butanol+n-Propionic Acid systems were measured by using Pensky-Martens closed cup tester. The experimental data were compared with the values calculated by the laws of Raoult and van Laar equation. In case of the lower flash point of the n-Propanol+n-Propionic Acid system, the calculated values based on the Raoult's law were found to be better than those based on the van Laar equation. In case of the lower flash point of the n-Butanol+n-Propionic Acid system, the calculated values based on the van Laar equation were found to be better than those based on the Raoult's law.

Key words: Flash Point, Pensky-Martens Closed Cup Tester, n-Propanol+n-Propionic Acid System, n-Butanol+n-Propionic Acid System, van Laar Equation

1. 서 론

인화점은 산업현장에서 사용되는 물질의 화재 및 폭발의 잠재적 위험성을 결정하는데 사용되는 중요한 연소 특성치이다. 인화점은 안전과 수송 등의 규제를 위해 가연성물질의 구분에 대해 정부와 산업에서 안전, 환경 및 보건에 모든 조직에서 실질적으로 사용되고 있다. 공정상에서 가연성물질의 생산, 처리, 수송, 저장할 때 취급 부주의로 화재 및 폭발이 야기될 수 있다. 따라서 가연성물질의 안전한 취급을 위해서는 중요한 안전특성 자료인 인화점(flash point)에 대한 지식을 필요로 한다.

인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로써, 가연성액체의 액면 가까에서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 인화점에는 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다[1, 2]. 인화점 측정 방법으로는 ASTM D56의 Tag 밀폐식[3], ASTM D1310의 Tag 개방식[3], ASTM D92의 Cleveland 개방식[4], ASTM D93 Pensky-Martens 밀폐식[5], ASTM D3278 Setaflash 밀폐식[6], ASTM D 3828의 Small Scale 밀폐식[7] 등이 있다. 또한 Yagyu[8]가 고안한 밀폐식 인화점 측정 장치가 있다. 이 가운데 ASTM D93 Pensky-Martens 밀폐식은 인화점이 396°C 이하의 유화제, 왁스, 현탁액, 윤활유, 연료 등의 인화점 측정에 주로 사용된다. 그것은 교반기와 함께 제공되고, 다양한 액체의 인화점 측정을 할 수 있는 특징을 가지고 있다[9].

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hadm@semyung.ac.kr

화학물질은 순수물질로 사용되는 경우보다는 몇가지 순수물질이 섞인 혼합물질로 사용되는 경우가 대부분이다. 물질보건안전자료(MSDS, material safety data sheets) 제도가 의도하는 것은 화학물질을 안전하게 취급함으로써 사고를 예방하는 것이다. 이러한 목적을 달성하기 위해서 물질안전보건자료는 혼합물 자체의 위험성 시험을 거쳐 평가되고 이를 바탕으로 작성하는 것이 원칙이다. 그러나 현실적으로 유해 위험성, 안전성 등의 제약 때문에 장기적이고 종합적 시험을 거쳐 정확하게 평가된 경우는 전세계적으로도 그리 많지 않으며, 특히 우리나라에서는 이에 대한 연구가 거의 없는 상태이다. 따라서 대부분의 화학산업에서 사용하고 있는 수많은 가연성 혼합용제의 위험성을 판정하기는 그만큼 어려움이 있다.

본 연구에서는 가연성물질인 n-Propanol+n-Propionic Acid계와, n-Butanol+n-Propionic Acid계의 혼합물에 대해 Pensky-Martens 밀폐식 장치를 이용하여 하부인화점을 측정하였고, 이를 이상용액과 비이상용액 개념에 의한 이론값과 비교 검토하였다. 여기서, 얻은 자료를 화재 및 폭발을 방지하는 기초 자료로 제공하고자 하며, 가연성 혼합물의 인화점을 예측하는 방법으로 활용되기를 기대한다.

2. 폭발한계와 증기압 관계에 의한 인화점

2-1. 인화점과 폭발한계

인화점이란 화재 위험성을 나타내는 기준으로 공기중에서 액체를 가열할 때 액체 표면에 증기가 발생하여 그 증기가 착화원에 접근할 경우 인화되는 액체의 최저온도를 말한다. 즉, 인화점은 가연성물질의 증기압이 폭발한계(LEL, lower explosive limit)의 농도와 같을 때의 온도를 하부인화점이라 하고, 폭발상한계(UEL, upper explosive limit)와 증기압이 만나는 점을 상부인화점이라 한다. 증기압과 폭발한계에 대한 순수가연성 액체의 인화점을 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 혼합용제의 인화점 예측

가연성혼합용제의 인화점은 이상용액(ideal solution)인 경우 Raoult의 법칙을 이용하여 예측하고, 비이상용액(non-ideal solution)에 대해서는 활동도계수(activity coefficient) 모델을 이용하여 예측할 수 있다.

현재까지 발표된 혼합물질에 대한 대표적인 인화점 연구를 살펴보면, Affens과 McLaren[10]은 순수 탄화수소와 다성분계 혼합물의 인화점 예측에 관한 연구를 하였고, Wu와 Finkelman[11]은 Setaflash 밀폐식 장치를 이용한 인화점의 측정과 예측 모델을 전개 하였으며, Gmehling과 Rassmussen[12]은 가연성 3성분계에 대해 그룹기여법(group contribution method)인 UNIFAC법을 이용하여 활동도계수를 계산하고, 이를 사용하여 인화점을 예측하여 문헌값과 비교하였다. 최근에 Ha와 Kim[13]은 RSM(response surface methodology)을 이용하여 가연성 3성분계에 대

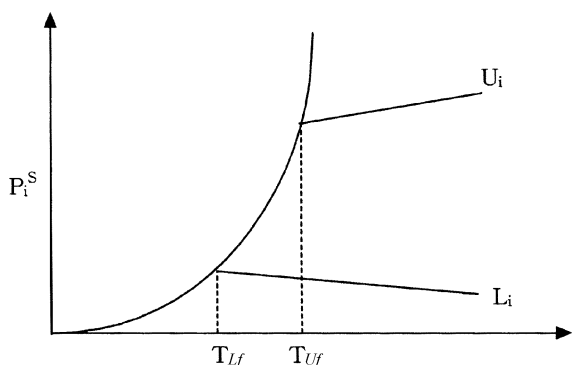


Fig. 1. Flash temperature(T_{Lf} and T_{Uf}) for a pure substance by means of vapor pressure and explosive limits.

한 인화점 추산 모델을 전개 하였으며, Hanley[14]는 다성분계 밀폐계 인화점 계산에 대한 모델을 제시 하였다. Ha 등[15]은 2성분계 가연성 액체 혼합물의 하부 및 상부 인화점을 측정 및 추산하였으며, Mitchell 등[16]은 산업현장에서 많이 사용하는 아민계의 인화점을 측정하였고, Jones 등[17]과 Godefroy 등[18]은 Formic Acid에 대해 기존 인화점 측정치의 신뢰도를 평가하였다.

본 연구에서는 실험에서 얻어진 가연성 2성분계 인화점 자료의 신뢰성을 살펴보기 위해서 먼저 순수가연성물질에 대한 하부인화점은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 폭발하한계와 증기압이 만나는 점에서 예측할 수 있으며, 다음과 같은 식 (1)로 표현된다.

$$\frac{P_i^s}{L_i(t)} = 1 \quad (1)$$

여기서 P_i^s 는 포화증기압, $L_i(t)$ 는 온도 변화에 따른 폭발하한계이다.

순수성분의 인화점 예측 이론을 근거로 하여 2성분계 이상 다성분계의 인화점을 예측을 위해 Le Chatelier 법칙을 이용하였다. 이 법칙을 각 물질의 분압과 폭발한계로 나타내면 다음과 같다.

$$\sum_{i=1}^n \frac{P_i}{L_i(t)} = 1 \quad (2)$$

여기서 P_i 는 부분압이다.

식 (1)과 (2)를 이용하여 가연성혼합물의 인화점을 예측하고자 한 경우 부분압(P_i)을 알아야 한다. 부분압은 시험기 내의 시료는 기-액평형 상태라고 가정하였으므로 이상용액인 경우 Raoult의 법칙에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_i = x_i P_i^s \quad (3)$$

비이상용액인 경우 P_i 는 보정계수인 활동도계수(γ_i)를 이용한 식으로 다음과 같이 표현된다.

$$P_i = \gamma_i x_i P_i^s \quad (4)$$

또한 혼합용제의 하부인화점을 예측하기 위해서 증기압 계산은 널리 사용되는 Antoine식[19]을 이용하였다.

인화점을 예측하기 위해서는 증기압에 대한 자료뿐만 아니라 폭발한계(연소한계)에 대한 지식도 필요하다. 폭발한계란 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 범위를 말한다. 폭발한계는 폭발하한계와 상한계로 나누어지며 이들은 온도, 압력, 산소의 농도, 불활성가스 등의 영향을 받는다. 일반적으로 폭발한계의 자료는 1기압, 25 °C에서 가연성물질의 부피백분율(volume percent)과 부피분율(volume fraction)로 제시되고 있다.

폭발한계는 압력이 일정할 경우 온도가 증가하면 폭발범위가 변하므로 이에 관한 실험식을 사용하였다.

Alcohol에 대한 폭발하한계 온도 의존성의 경우에는 Ha[20]가 제시한 식을 사용하였다. 그 식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 9.5 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (5)$$

Acid에 대한 경우에는 Zabetakis[21]가 제시한 식을 사용하였다. 그 식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_i(25)[1 - 7.8 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (6)$$

여기서는 $L_i(25)$ 1기압, 25 °C에서의 폭발하한계이다.

비이상용액인 경우 van Laar식[22]을 이용하여 활동도계수를 계산하였으며, 이성분계 혼합물에 적용시키면 다음과 같다.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left(\frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (9)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left(\frac{A_{12} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (10)$$

여기서 A_{12} 와 A_{21} 는 van Laar 상수로서, 이들은 기액평형 자료가 있을 경우 문헌[23]에 제시되어 있다.

이와 같이 Modified Raoult의 법칙, Dalton의 법칙, Le Chatelier의 법칙 그리고 활동도계수 추산식 등을 사용하여 가연성물질의 인화점들을 예측할 수 있다.

3. 실험

3-1. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 Pensky-Martens Closed Cup(ASTM-D93)장치를 사용하였고, 그 자세한 묘사는 Fig. 2에 나타내었다. 본 장치는 몸체부, Test cup 장치부, 교반부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다.

몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기, 투구판 등으로 구성되어 있으며, Test cup 장치부의 Test cup은 용량이 100 ml 정도이며, 재질은 열전도도가 높은 구리로 되어 있고, Test cup handle, 온도계 삽입구, Test cup 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 교반부는 교반기, 굴

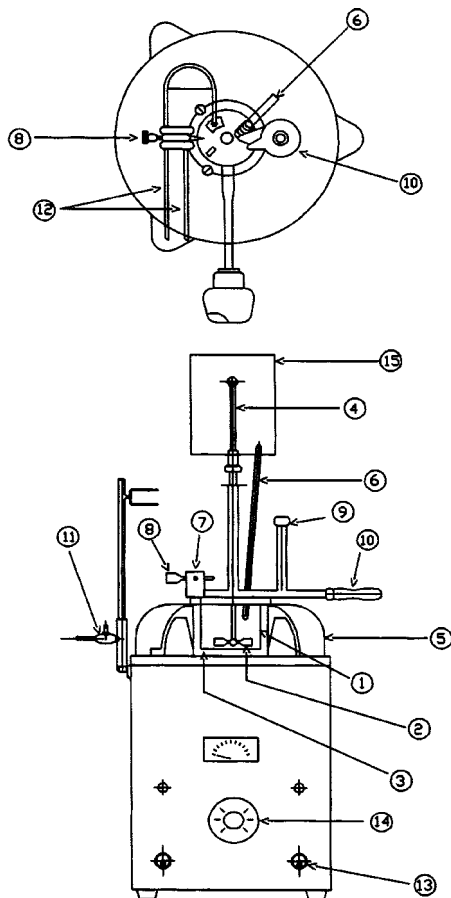


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|--------------------------|---------------------|
| 1. Test cup | 9. 개폐 손잡이 |
| 2. 교반기 | 10. Test cup handle |
| 3. 굴곡축 | 11. 가스 안전 밸브 |
| 4. 가열공기조 | 12. 가스관 |
| 5. 투구판 | 13. 전원 개폐기 |
| 6. 온도계 | 14. 전열 조절기 |
| 7. Flame exposure device | 15. 전동기 |
| 8. 화염조절기 | |

곡축, 140-150회/min을 교반하는 전동기로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염접근장치(flame exposure device), 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전 밸브 등으로 구성 되어 있다.

3-2. 실험재료

본 실험에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 n-Propanol, n-Butanol과 n-Propionic Acid를 대상으로 하였다. n-Propanol과 n-Butanol은 순정 화학(純正化學)주식회사(99%)의 시약을 사용하였고, n-Propionic Acid는 Acros사(99%)의 시약을 사용하였다. 이들 시약을 각각 다른 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였다.

3-3. 실험방법

본 연구에서의 실험 방법은 ASTM-D93(Pensky-Martens Closed Cup) 규정에 맞추어 실험하였다.

- (1) 시약을 각각 실험하고자 하는 몰비(mole fraction)로 혼합하였다.
- (2) Test Cup에 시료(혼합용제)를 65 ml 넣고, Test Cup 상부를 닫은 후 온도계와 교반기를 삽입한 후 배매를 이용하여 시료의 온도를 내렸다.
- (3) Test Cup을 가열공조기 안에 넣고 고정시킨 후 교반기를 굴곡축과 연결하였다.
- (4) 시료를 140-150회/min로 교반하였고, 5-6 °C/min로 가열하였다.
- (5) 시료의 온도가 1 °C 상승할 때 마다 개폐기 손잡이를 이용하여 Test Cup안에 발화원을 접근 시켰다. 불꽃이 발생하는 온도를 인화점으로 하였으며, 동일한 실험을 반복하였을때 인화점 판정에 있어서의 재현성은 좋은 결과를 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

그동안 우리의 연구는 가연성혼합용제에 대해 인화점을 측정하여 그 자료를 제시하는데 국한하였으나, 본 연구에서는 실험에서 얻어진 자료와 이론식에서 얻어진 추산값을 비교 검토하여 제시된 실험자료의 신뢰성을 고찰하였다.

본 연구에서는 n-Propanol+n-Propionic Acid계와, n-Butanol+n-Propionic Acid계의 인화점 실험자료가 이상용액과 비이상용액의 성질 가운데 어느 용액의 성질을 지니고 있는지 살펴보기 위해서 이상용액으로 가정한 경우 Raoult의 법칙을 적용하였고, 비이상용액인 경우에는 활동도계수를 이용한 예측식을 사용하였다.

실험자료의 신뢰성 고찰을 위해 비이상용액인 경우 활동도계수의 계산이 필요하며, 이 계산을 위해 기액평형자료가 있어야 한다. n-Propanol+n-Propionic Acid계와, n-Butanol+n-Propionic Acid계의 기액평형자료는 DECHEMA 문헌[23]에서 얻었으며, van Laar식을 이용하여 활동도계수를 계산한 후 인화점을 예측하였다. Table 1에는 인화점 계산에 필요한 각 순수물질의 Antoine 상수, 폭발하한계를 나타내었다[24-26].

Table 2와 3에서는 실험값과 이론식(Raoult식 및 van Laar식)에 의한 예측값을 비교하여 나타내었고, 실험값과 예측값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.P.E.(average absolute percent error)와 A.A.D.(average absolute deviation)를 사용하였고, 또한 통계 분석을 위해 표준편차와 표본 결정계수를 사용하였다[27-29].

Table 1. Antoine constants and lower explosive limits for n-propanol, n-butanol and n-propionic acid

Components	Properties			
	A	B	C	LEL(vol%)
n-Propanol	7.84767	1499.21	204.64	2.1
n-Butanol	7.4768	1362.39	178.77	1.4
n-Propionic acid	7.99064	1929.300	236.430	2.9

Table 2. Comparison of experimental and calculated lower flash points by Raoult's law and van Laar equation for n-propanol(X_1)+n-propionic acid(X_2) system

Mole fraction		Flash point(°C)		
X_1	X_2	Exp.	Raoult	van Laar
0.100	0.000	21	21.36	21.36
0.910	0.090	21	22.53	22.61
0.710	0.290	25	25.58	26.03
0.510	0.490	30	29.54	30.64
0.301	0.699	36	35.46	37.34
0.109	0.891	42	44.48	46.35
0.045	0.955	44	49.24	50.38
0.000	1.000	50	53.67	53.67
A.A.P.E.		-	4.96	6.38
A.A.D.		-	1.86	2.39

Table 3. Comparison of experimental and calculated lower flash points by Raoult's law and van Laar equation for n-butanol(X_1)+n-propionic acid(X_2) system

Mole fraction		Flash point(°C)		
X_1	X_2	Exp.	Raoult	van Laar
0.100	0.000	31	31.83	31.83
0.949	0.051	31	32.37	33.87
0.909	0.091	35	32.81	34.63
0.698	0.302	38	35.44	37.51
0.507	0.493	40	38.42	40.37
0.296	0.704	46	42.83	44.43
0.107	0.893	49	48.69	49.56
0.000	1.000	50	53.67	53.67
A.A.P.E.		-	4.90	3.38
A.A.D.		-	1.98	1.34

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \quad (11)$$

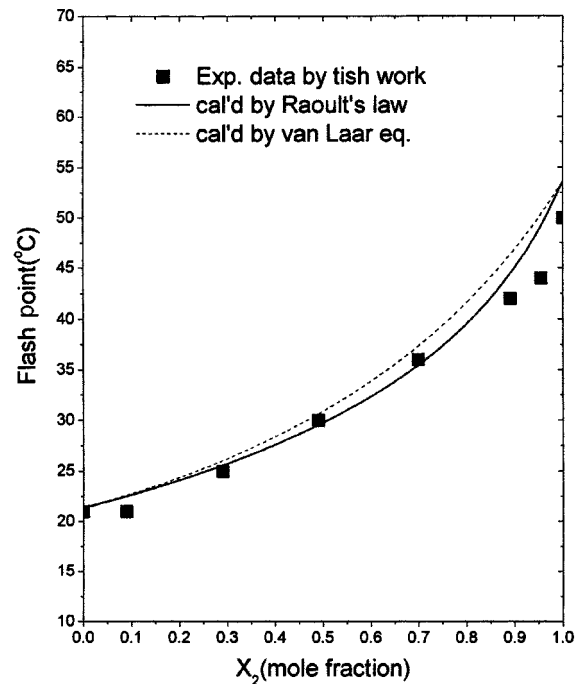
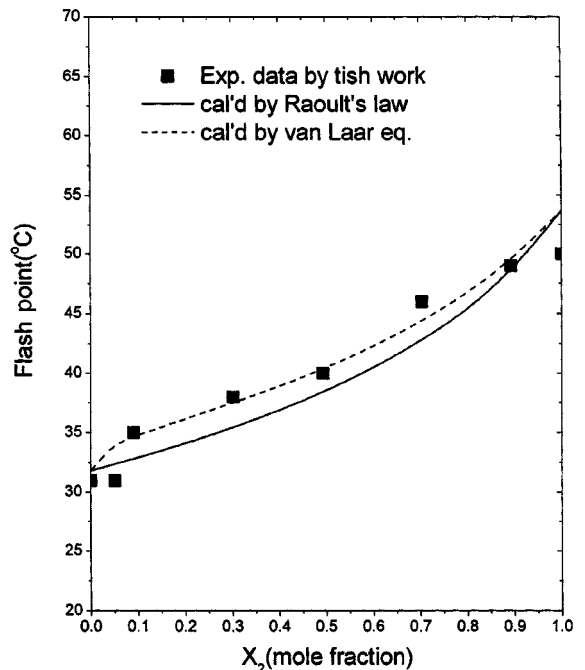
$$r^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (12)$$

여기서 S 는 표준편차, y_i 는 표본, \bar{y} 는 표본평균, n 은 표본개수, r^2 는 표본 결정계수, SSR 은 회귀에 의한 제곱합(sum of squares due to regression), SST 는 SSR 과 잔차에 의한 제곱합(sum of squares due to residual errors)의 합이다.

실험값과 Raoult식 및 van Laar식에 의한 예측값을 비교한 결과를 보다 쉽게 볼 수 있도록 Fig. 3과 4에 나타내었다.

n-Propanol+n-Propionic Acid계에서 허부인화점의 경우에는, Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 4.96%이고, 평균온도 차이가 1.86 °C이며, 표준편차가 2.66 °C 그리고 결정계수(r^2)는 0.94로 나타났다. van Laar식에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 6.38%이고, 평균온도 차이가 2.39 °C이며, 표준편차가 3.33 °C 그리고 결정계수(r^2)는 0.91로 나타났다. 따라서 이 계의 경우에는, Raoult의 법칙에 의해 계산된 값이 van Laar식에 의해 계산된 값보다 더 일치하였다.

n-Butanol+n-Propionic Acid계에서 허부인화점의 경우에는, Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 4.90%이고, 평균온도 차이가 1.98 °C이며, 표준편차가 2.41 °C 그리고 r^2 은 0.90으로 나타났다. van Laar식에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 3.38%이고, 평균온도 차이는 1.34 °C이며, 표준편차가 1.34 °C 그리고 r^2 은 0.94로 나타났다. 따라서 n-Butanol+n-Propionic Acid계의 경우에는,


Fig. 3. Comparison of lower flash points of experimental and predicted for n-propanol(X_1)+n-propionic acid(X_2) system.

Fig. 4. Comparison of lower flash points of experimental and predicted for n-butanol(X_1)+n-propionic acid(X_2) system.

van Laar식으로 계산된 값이 Raoult의 법칙에 의해 계산된 값보다 일치하였다.

실험값과 본 연구에서 제시한 예측값은 잘 일치하고 있으나, n-Propanol +n-Propionic Acid계와, n-Butanol+n-Propionic Acid계에서 n-Propionic Acid의 몰분율이 1에 가까워질수록 계산값과 실험값이 차이를 보였다. 이는 n-Propionic Acid의 $L_f(25)$ 에 영향이 있는 것으로 사료된다.

앞으로 본 연구에서 제시한 방법론이 산업현장에서 취급하는 수많은

인화성 혼합용제의 위험성 판정기준인 인화점들을 예측할 수 있는 방법으로 이용되기를 기대한다.

5. 결 론

n-Propanol+n-Propionic Acid계와, n-Butanol+n-Propionic Acid계에 대해 밀폐식 장치를 이용한 인화점 측정치와 액체 혼합 열역학 개념에 의한 계산값을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) n-Propanol+n-Propionic Acid계에서 하부인화점의 경우에는 Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 4.96%이고, 평균온도 차이가 1.86 °C를 보였고, 비이상성용액의 개념에 의한 van Laar식에 의한 A.A.P.E.는 6.38%이고, 평균온도 차이가 2.39 °C를 보였다.

(2) n-Butanol+n-Propionic Acid계의 경우는 Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 4.90%이고, 평균온도 차이가 1.98 °C를 보였고, 비이상성용액의 개념에 의한 van Laar식에 의한 A.A.P.E.는 3.38%이고, 평균온도 차이는 1.34 °C를 보였다.

(3) 가연성의 2성분계 혼합물에 대한 인화점 예측 모델을 전개하였다.

(4) n-Propanol+n-Propionic Acid계와, n-Butanol+n-Propionic Acid계의 인화점 자료는 화학공정설계 및 수송에서 안전성을 확보하는데 기본적인 자료로 제공되었다.

사용기호

A, B, C	: antoine constant
A ₁₂ , A ₂₁	: parameter in the equation of van Laar
L _i	: lower explosive limit
U _i	: upper explosive limit
T _{Lf}	: lower flash point
T _{uf}	: upper flash point
L _i (25)	: lower explosive limit at 1atm, 25°C [vol%]
L _i (t)	: lower explosive limit at t°C [vol%]
P _i	: actual partial pressure of component i in vapor-air mixture [kPa]
P _i ^s	: vapor pressure of component i [kPa]
x _i	: mole fraction of component i
t	: temperature [°C]
S	: sample standard deviation
y _i	: sample
\bar{y}_i	: sample mean
n	: sample number
SSR	: sum of squares due to regression
SST	: sum of squares total

그리스 문자

r _i	: activity coefficient of component i
r ²	: sample coefficient of determination

참고문헌

1. Meyer, E., *Chemistry of Hazardous Materials*, 2nd ed., Prentice-Hall Inc., New Jersey, NJ(1990).
2. Lee, S. K. and Ha, D. M., *Newest Chemical Engineering Safety Engineering*, Donghwagisul Publisher, Seoul(1997).
3. American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, **05(01)** (1999).
4. American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM

- Standards, **05(01)** (1999).
5. American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, **05(01)** (1999).
6. American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, **06(01)** (1999).
7. American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, **05(02)** (1999).
8. Yagyu, S., "Diagram Relationship Between the Flash Point and Flammability Limit," *J. of Japan Society for Safety Engineering*, **24(3)**, 152-158(1985).
9. Lance, R. C., Barnard, A. J. and Hooyman, J. E., "Measurement of Flash Points: Apparatus, Methodology, Applications," *J. of Hazardous Materials*, **3**, 107-119(1979).
10. Affens, W. A. and McLaren, G. W., "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air," *J. of Chem. Eng. Data*, **17(4)**, 482-488(1972).
11. Wu, D. T. and Finkelmen, R., "A Mathematical Model for the Prediction Closed Cup Flash Points," *American Chemical Society. Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry*, 61-67(1978).
12. Gmehling, J. and Rassmussen, P., "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21(2)**, 186-188(1982).
13. Ha, D. M. and Kim, M. G., "Prediction of Flash Point for the Flammable Ternary System," *J. of the Korean Institute for Industrial Safety*, **12(1)**, 76-82(1997).
14. Hanley, B. F., "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Flash Points Multicomponent Mixtures," *Process Safety Progress*, **17(2)**, 86-97(1998).
15. Ha, D. M., Mok, Y. S. and Choi, J. W., "Flash Points of a Flammable Liquid Mixture of Binary System," *HWAHAK KONGHAK*, **37(2)**, 146-150(1999).
16. Mitchell, J. W., Vratsanos, M. S., Hanley, B. F. and Parekh, V. S., "Experimental Flash Points of Industrial Amines," *J. of Chem. Eng. Data*, **44(2)**, 209-211(1999).
17. Jones, J. C. and Godefroy, J., "A Reappraisal of the Flash Point of Formic Acid," *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, **15(3)**, 245-247(2002).
18. Godefroy, J. and Jones, J. C., "A Reappraisal of the Flash Point of Formic Acid," *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, **15(3)**, 241-243(2002).
19. Smith, J. M. and Van Ness, H. C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).
20. Ha, D. M., "A Study on Explosive Limits of Flammable Material," *J. of the Korean Institute for Industrial Safety*, **14(1)**, 93-100 (1999).
21. Zabetakis, M. G., "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Liquids," U.S. Bureau of Mines, Bulletin 627(1965).
22. Reid, C. R., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., *The Properties of Gases and Liquids*, 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1988).
23. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W., *Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 1~Part 7*, Deutsche Gesellschaft fur Chemisches Apparatewesen(DECHEMA)(1980).
24. Lenga, R. E. and Votoupal, K. L., *The Sigma-Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Vol. I-Vol. III*, Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc.(1993).
25. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 75th ed.,

- CRC Press(1994).
26. NFPA, *Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids*, NFPA 325M, Quincy, MA(1991).
 27. Ha, D. M. and Park, J. C., "The Representation of the Ternary Systems by the Estimation of the Group-Group and Interaction Parameters for MRSM-1 Model," *HWAHAK KONGHAK*, **29**(3), 284-299(1991).
 28. Kim, M. G., Ha, D. M. and Park, J. C. "Modified Response Surface Methodology(MRSM) for Phase Equilibrium-Application," *Korean J. Chem. Eng.*, **12**(1), 39-47(1995).
 29. Kleinbaum, D. G., Kupper, L. L. and Muller, K. E., *Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods*, 2nd ed., PWS-KENT Publishing Company, Boston(1988).