

단 신

## Tag식 개방계 장치를 이용한 가연성 이성분계 혼합물의 인화점 측정 및 예측

하동명<sup>†</sup> · 이성진\* · 송영호\*\*

세명대학교 안전공학과, \*교양학부

309-711 충북 제천시 신월동 21

\*\*충북대학교 안전공학과

361-763 충북 청주시 흥덕구 개신동 산 48

(2004년 9월 22일 접수, 2004년 11월 26일 채택)

## Measurement and Prediction of the Flash Point for the Flammable Binary Mixtures using Tag Open-Cup Apparatus

Dong-Myeong Ha<sup>†</sup>, Sungjin Lee\* and Young-Ho Song\*\*

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

21, Sinwoul-dong, Jecheon 390-711, Korea

\*\*Department of Safety Engineering, Chungbuk National University, San 48, Gaesin-dong, Heungduk-gu, Cheongju 361-763, Korea

(Received 22 September 2004; accepted 26 November 2004)

### 요 약

인화점은 가연성 물질의 화재 및 폭발의 잠재위험성을 결정하는데 가장 중요한 연소 특성치 가운데 하나이다. 인화점의 정확한 지식은 산업 화재의 방호 평가 및 적절한 예방에 중요하다. 본 연구에서 n-butanol+n-propionic acid계와, n-propanol+n-propionic acid계의 개방계 인화점을 Tag식 개방계 장치(ASTM D 1310-86)를 이용하여 측정하였다. 실험값은 라울의 법칙과 van Laar식에 의해 계산된 값과 비교하였다. 그 결과, van Laar식에 의한 예측값이 라울의 법칙에 의한 예측값 보다 실험값에 더욱 근사함을 확인하였다.

**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 flash points for the n-butanol+n-propionic acid and n-propanol+n-propionic acid systems were measured by using Tag open-cup apparatus(ASTM D 1310-86). The experimental data were compared with the values calculated by the laws of Raoult and van Laar equation. 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, Tag Open-Cup Apparatus, n-Propanol+n-Propionic Acid System, n-Butanol+n-Propionic Acid System, van Laar Equation

### 1. 서 론

화학공정설계에 있어 온도, 압력, 농도 등에 대한 운전 범위와 반응물, 중간생성물, 생성물 및 부산물의 물리적 및 화학적 특성, 안전성, 독성 등을 파악하는 것이 무엇보다 중요하다. 공정상에서 가연성 물질의 생산, 처리, 수송, 저장할 때 취급 부주의로 화재 및 폭발이 야기될 수 있다. 따라서 가연성 물질의 안전한 취급을 위해서는 이들 물질의 중요한 기초적인 안전특성 자료인 인화점에 대한 지식을 필요로 한다.

인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로써, 가연

성 액체의 액면 가까에서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 인화점에는 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다[1, 2]. 인화점 측정 장치로는 ASTM D 56의 Tag 밀폐식, ASTM D 1310의 Tag 개방계, ASTM D 92의 Cleveland 개방계, ASTM D 93의 Pensky-Martens 밀폐계, ASTM D 3278의 Setaflash 밀폐계, ASTM D 3828의 Small Scale 밀폐계 장치 등이 있다[3]. 또한 Yagyu[4]가 고안한 밀폐계 인화점 측정 장치가 있다. 이 가운데 ASTM D 1310의 Tag식 개방계 장치는 본 실험에서 개방계 인화점 측정에 사용한 장치로서 다양한 순수물질 및 혼합물의 개방계 인화점 측정을 효과적으로 할 수 있는 특징을 가지고 있다.

화학물질은 순수물질로 사용되는 경우보다는 몇 가지 순수물질이

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hadm@semyung.ac.kr

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 전 세계적으로 많지 않으며, 특히 우리나라에서는 이에 대한 연구가 거의 없는 상태이다. 따라서 대부분의 화학산업에서 사용하고 있는 수많은 가연성 혼합용제의 위험성을 판정하는 것은 그만큼 어렵다.

현재까지 발표된 혼합물질에 대한 대표적인 인화점 연구를 살펴보면, Affens과 McLaren[5]은 순수 탄화수소와 다성분계 혼합물의 인화점 예측에 관한 연구를 하였고, Wu와 Finkelmen[6]은 setaflash 밀폐계 장치를 이용한 인화점의 측정과 예측 모델을 전개하였으며, Gmehling과 Rassmussen[7]은 가연성 3성분계에 대해 그룹기여법(group contribution method)인 UNIFAC법을 이용하여 활동도계수를 계산하고, 이를 사용하여 인화점을 예측하여 문헌값과 비교하였다. 또한, Walsham[8]은 Tag식 개방계 장치를 이용한 인화점 예측 방법을 제시하였다.

최근에 Ha와 Kim[9]은 RSM(response surface methodology)을 이용하여 가연성 3성분계에 대한 인화점 추산 모델을 전개하였으며, Hanley[10]는 다성분계 밀폐계 인화점 계산에 대한 모델을 제시하였다. Mitchell 등[11]은 산업현장에서 많이 사용하는 아민계의 인화점을 측정하였고, Jones와 Godefroy [12, 13]은 formic acid에 대해 기존 인화점 측정치의 신뢰도를 평가하였으며, Ha 등[14, 15]은 2성분계 가연성 액체 혼합물의 하부 및 상부 인화점을 측정 및 추산하였다.

본 연구에서는 가연성 물질인 n-butanol+n-propionic acid계와, n-butanol+n-propionic acid계의 혼합물에 대해 Tag식 개방계 장치를 이용하여 개방계 인화점을 측정하였고, 이를 라울의 법칙과 van Laar 모델식을 이용한 계산값과 비교 검토하였다. 여기서, 얻은 자료를 화재 및 폭발을 방지하는 기초 자료로 제공하고자 하며, 가연성 혼합물의 인화점을 예측하는 방법으로 활용되기를 기대한다.

## 2. 가연성 혼합용제의 Tag식 개방계 인화점 예측

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

우선, 가연성 물질의 인화지표를 다음과 같이 정의된다[8].

$$I_i = \frac{1}{PF_i M_i^{1.25}} \quad (1)$$

여기서,  $I_i$ 는  $i$ 성분의 인화지표,  $M_i$ 는  $i$ 성분의 분자량,  $PF_i$ 는 개방계 인화점에서 성분의 증기압이다.

또한, 가연성 혼합용제의 개방계 인화점은 다음과 같은 수식을 만족시키는 온도로 정의된다.

$$\sum_{i=1}^N I_i x_i P_i \gamma_i M_i^{1.25} = 1 \quad (2)$$

여기서,  $N$ 은 성분수,  $x_i$ 는  $i$ 성분의 몰분율,  $P_i$ 는 각 온도에서  $i$ 성분

의 증기압,  $\gamma_i$ 는  $i$ 성분의 활동도계수,  $M_i$ 는 평균분자량이다.

따라서, 식 (1)을 식 (2)에 대입하여 정리하면, 다음과 같다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i P_i \gamma_i M_i^{1.25}}{PF_i M_i^{1.25}} = 1 \quad (3)$$

따라서, 개방계 인화점을 구하기 위해서는 식 (3)을 만족시키는 온도를 시행오차법으로 계산하면 된다. 한편, 식 (3)의  $P_i$ 를 계산하기 위해서 본 연구에서는 Antoine식을 이용하였다[16].

비이상용액으로 가정한 경우, van Laar식[17]을 이용하여 활동도계수를 계산하였으며, 이성분계 혼합물에 적용시키면 다음과 같다.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left( \frac{A_{21} x_2}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (4)$$

$$\ln \gamma_2 = A_{21} \left( \frac{A_{12} x_1}{A_{12} x_1 + A_{21} x_2} \right)^2 \quad (5)$$

여기서  $A_{12}$ 와  $A_{21}$ 는 상호작용 파라미터로서, 이들은 관련 문헌에서 찾을 수 있다[18].

한편, 이상용액으로 가정한 경우에는 라울의 법칙을 적용하였다.

## 3. 실험

### 3-1. 실험장치

본 장치는 가연성 혼합물의 개방계 인화점 측정이 가능한 장치로서 많이 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 있다[3].

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

### 3-2. 실험시약

본 실험에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 n-propanol, n-butanol과 n-propionic acid를 대상으로 하였다. n-propanol은 Carlo Erba사(99.5%), n-butanol은 Junsei사(99%)의 시약을 사용하였고, n-propionic

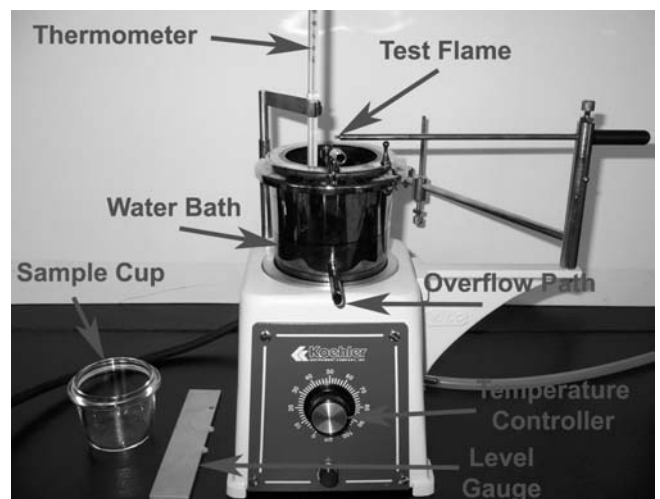


Fig. 1. Photograph of the experimental apparatus.

acid는 Acros사(99%)의 시약을 사용하였으며, 각 시약은 별도의 정제과정을 거치지 않았다.

### 3.3. 실험방법

실험방법은 ASTM D 1310-86의 규격에 따라 실험하였으며, 그 절차는 다음과 같다.

- 1) 시약을 각각 실험하고자 하는 몰비(mole fraction)로 혼합하였다.
- 2) 시료 70 ml를 시료컵에 넣고, 예측 인화점보다 약 20 °C 낮은 온도부터 가열하였다.
- 3) 승온속도를 1±0.25 °C/min가 되도록 조절하였다.
- 4) 온도가 0.5 °C 증가할 때마다 시험염을 가연성 액체 표면에 1초 동안 접근시켰다.
- 5) 불꽃이 발생하는 온도를 인화점으로 하였으며, 동일한 실험을 반복하였을 때 인화점 판정에 있어서의 재현성은 좋은 결과를 나타내었다.

## 4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 실험에서 얻어진 측정값과 이론식에서 얻어진 추산값을 비교 검토하였다.

n-Propanol+n-propionic acid계와, n-butanol+n-propionic acid계의 개방계 인화점 실험자료가 이상용액과 비이상 용액의 성질 가운데 어느 용액의 성질을 지니고 있는지 살펴보기 위해서 이상용액으로 가정한 경우 Raoult의 법칙을 적용하였고, 비이상 용액인 경우에는 활동도계수를 이용한 예측식을 사용하였다.

실험자료의 신뢰성 고찰을 위해 비이상 용액인 경우 활동도계수의 계산이 필요하며, 이 계산을 위해 기액평형 자료가 있어야 한다. n-Propanol+n-propionic acid계와, n-butanol+n-propionic acid계의 기액평형 자료는 DECHEMA 문헌[18]에서 얻었으며, van Laar식을 이용하여 활동도계수를 계산한 후 인화점을 예측하였다. Table 1에는 인화점 계산에 필요한 각 순수물질의 Antoine 상수를 나타내었다[18, 19].

또한, 인화점 측정 장치의 건전성을 확인하기 위해서 본 연구에서 측정된 순수성분(n-propanol, n-butanol, n-propionic acid)의 개방계 인화점과 기존의 문헌치[20]를 비교해 보았다. n-propanol, n-butanol, n-propionic acid의 문헌치는 각각 29 °C, 42 °C, 57 °C로 제시되어 있으며, 이는 본 연구의 실험값과 거의 일치하며, 약 0.5-2 °C 차이가 발생한 것은 개방계 장치 특성에 기인한다. 따라서 측정 장치는 건전한 것으로 판단된다.

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 표본결정계수를 사용하였다[21, 22].

**Table 1. Antoine constants for n-propanol, n-butanol and n-propionic acid**

Components	Properties	A	B	C
n-Propanol		7.84767	1499.21	204.64
n-Butanol		7.838	1558.19	196.881
n-Propionic acid		7.99064	1929.300	236.430

**Table 2. Comparison of the experimental and calculated flash points for n-propanol( $X_1$ )+n-propionic acid( $X_2$ ) system**

Mole fraction		Flash point (°C)		
$X_1$	$X_2$	Exp.	Raoult	van Laar
1.000	0.000	28.5	25.99	25.99
0.916	0.084	30.0	27.17	27.25
0.813	0.187	30.5	28.76	29.02
0.710	0.290	34.5	30.56	31.06
0.509	0.491	36.5	34.90	36.00
0.306	0.694	42.5	41.17	42.83
0.081	0.919	53.0	53.55	54.87
0.000	1.000	59.0	61.86	61.86
A.A.P.E.		-	6.12	5.41
A.A.D.		-	2.18	1.96

**Table 3. Comparison of the experimental and calculated flash points for n-butanol( $X_1$ )+n-propionic acid( $X_2$ ) system**

Mole fraction		Flash point (°C)		
$X_1$	$X_2$	Exp.	Raoult	van Laar
1.000	0.000	42.5	42.24	42.24
0.916	0.084	42.5	43.07	45.05
0.824	0.176	45.0	44.05	46.25
0.714	0.286	47.0	45.33	47.53
0.507	0.493	50.0	48.13	50.09
0.306	0.694	53.0	51.57	53.07
0.098	0.902	56.0	56.36	57.02
0.000	1.000	59.0	59.35	59.35
A.A.P.E.		-	1.91	1.65
A.A.D.		-	0.93	0.76

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-1}} \quad (6)$$

$$r^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (7)$$

여기서 S는 표준편차,  $y_i$ 는 표본,  $\bar{y}$ 는 표본평균, n은 표본개수,  $r^2$ 는 표본 결정계수, SSR은 회귀에 의한 제곱합(sum of squares due to regression), SST는 SSR과 잔차에 의한 제곱합(sum of squares due to residual errors)의 합이다.

실험값과 Raoult식 및 van Laar식에 의한 예측값을 비교한 결과를 더욱 쉽게 볼 수 있도록 Fig. 2와 3에 나타내었다.

n-Propanol+n-propionic acid계에서 개방계 인화점의 경우, Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 6.12%이고, 평균 온도 차이가 2.18 °C이며, 표준편차가 2.56 °C 그리고 결정계수( $r^2$ )는 0.95로 나타났다. van Laar식에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 5.41%이고, 평균온도 차이가 1.96 °C이며, 표준편차가 2.38 °C 그리고 결정계수( $r^2$ )는 0.96으로 나타났다. 따라서 이 계의 경우에는, van Laar식에 의해 계산된 값이 Raoult의 법칙에 의해 계산된 값보다 실험값에 더욱 근사하였다.

n-Butanol+n-propionic acid계에서 개방계 인화점의 경우에는, Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 1.91%이고, 평균온도 차이가 0.93 °C이며, 표준편차가 1.19 °C 그리고  $r^2$ 은 0.96으로 나타났다. van Laar식에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 1.65%이고, 평균온도 차이는 0.76 °C이며, 표준편차가 1.17 °C 그리고  $r^2$ 은 0.97로 나타났다. 따라서 n-butanol+n-propionic acid계의 경우에도, van Laar식으로 계산된 값이 Raoult의 법칙에 의해 계산된 값보다 실험값에 더욱 근사하였다. 한편, 두 시스템의 개방계 인

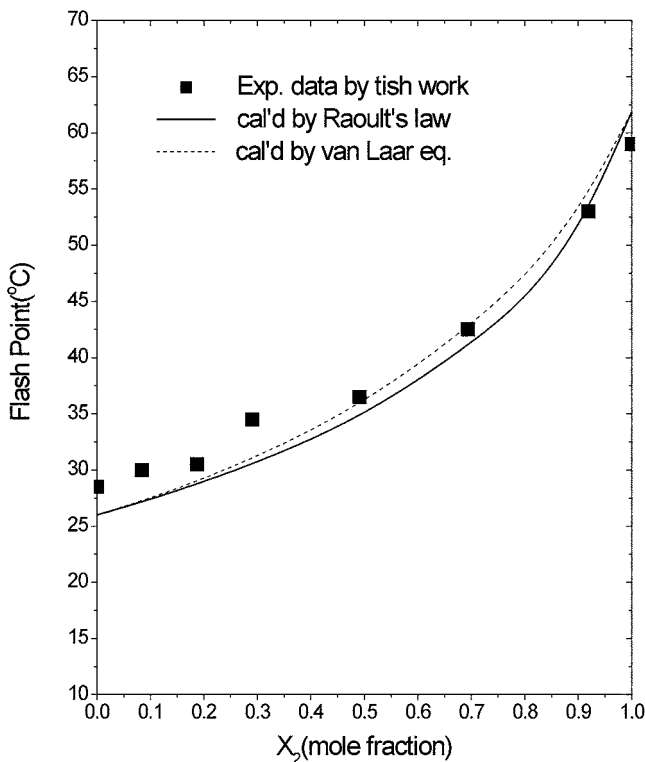


Fig. 2. Comparison of the experimental and predicted flash points for n-propanol( $X_1$ )+n-propionic acid( $X_2$ ) system.

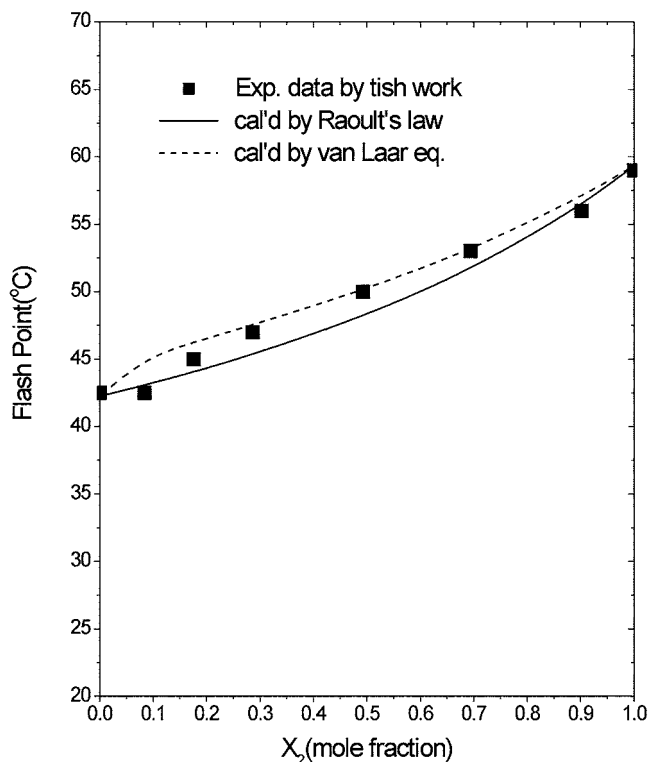


Fig. 3. Comparison of the experimental and predicted flash points for n-butanol( $X_1$ )+n-propionic acid( $X_2$ ) system.

화점 예측에서 n-propionic acid의 인화점 예측값이 서로 약간의 차이를 보이는 것은, Walsham이 제시한 식 (3)을 적용할 때, 두 시스템의 평균 분자량 차이에서 기인한 결과이다.

화학공학 제43권 제1호 2005년 2월

앞으로 본 연구에서 제시한 방법론이 산업현장에서 취급하는 수 많은 인화성 혼합용제의 개방계 인화점들을 예측할 수 있는 방법으로 활용되기를 기대한다.

## 5. 결 론

n-Propanol+n-propionic acid계와, n-butanol+n-propionic acid계에 대해 Tag식 개방계 장치를 이용한 개방계 인화점 측정값과 액체 혼합 열역학 개념에 의한 계산값을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) n-Propanol+n-propionic acid계의 경우에는 Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 6.12%이고, 평균온도 차이가 2.18°C를 보였고, van Laar식에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 5.41%이고, 평균온도 차이가 1.96°C를 보였다.

(2) n-Butanol+n-propionic acid계의 경우는 Raoult의 법칙에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 1.89%이고, 평균온도 차이가 0.93°C를 보였고, van Laar식에 의해 계산된 값과 실험값의 A.A.P.E.는 1.65%이고, 평균온도 차이는 0.76°C를 보였다.

(3) 가연성의 2성분계 혼합물에 대한 개방계 인화점 예측 모델을 전개하였으며, A.A.D. 값에서 알 수 있듯이 van Laar식에 의해 계산된 값이 Raoult의 법칙에 의해 계산된 값보다 실험값에 더욱 근사하였다.

## 사용기호

A, B, C	: antoine constant
$A_{12}, A_{21}$	: parameter in the equation of van Laar
$I_i$	: flashing index
$M_i$	: molecular weight
$PF_i$	: vapor pressure of component i at its flash point
$M_r$	: calculated mean vapor molecular weight
$P_i$	: actual partial pressure of component i in vapor-air mixture [mmHg]
$P_i^s$	: vapor pressure of component i [mmHg]
$x_i$	: mole fraction of component i
S	: sample standard deviation
$y_i$	: sample
$\tilde{y}_i$	: sample mean
n	: sample number
SSR	: sum of squares due to regression
SST	: sum of squares total

## 그리스문자

$\gamma_i$	: 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. 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).
4. Yagyu, S., "Diagram Relationship Between the Flash Point and Flammability Limit," *J. of Japan Society for Safety Engineering*, **24**(3), 152-158(1985).
5. Affens, W. A. and McLaren, G. W., "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air," *J. of Chem. Eng. Data*, **17**(4), 482-488 (1972).
6. 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).
7. Gmehling, J. and Rassmussen, P., "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures using UNIFAC," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **21**(2), 186-188(1982).
8. Walsham, J. G., "Prediction of Flash Points for Solvent Mixtures," *Advan. Chem. Ser. Publ. 73 Ser. 124*, American Chemical Society, Washington, DC, 56-59(1973).
9. 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).
10. 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).
11. 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).
12. 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).
13. 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).
14. 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).
15. Ha, D. M., Lee, S. J., Choi, Y. C. and Oh, H. J., "Measurement of Flash Points of Binary Systems by using Closed Cup Tester," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(2), 186-191(2003).
16. Smith, J. M. and Van Ness, H. C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1987).
17. Reid, C. R., Prausnitz, J. M. and Poling, B. E., "The Properties of Gases and Liquids," 4th ed., McGraw-Hill, New York, NY(1988).
18. Gmehling, J., Onken, U. and Arlt, W., "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 1 Part 7," Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen(DECHEMA)(1980).
19. Dean, J. A., Lange's Handbook of Chemistry, 15th ed., McGraw-Hill(1999).
20. Stephenson, R. M., "Flash Points of Organic and Organometallic Compounds," Elsevier, NY(1987).
21. 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).
22. 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).