

# Tag 개방계 장치를 이용한 가연성물질의 연소점 측정 및 예측

하동명<sup>\*</sup> · 한종근<sup>\*</sup> · 이성진<sup>\*\*</sup> · 송영호<sup>\*\*\*</sup> · 정국삼<sup>\*\*\*</sup>

세명대학교 안전공학과 · 세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과

<sup>\*</sup> 세명대학교 교양학부 · <sup>\*\*\*</sup>충북대학교 안전공학과

## 1. 서 론

가연성 액체의 인화점(flash point)은 pilot flame이 액체 표면에 접촉하였을 때 화염이 발생하는 액체의 온도를 말한다. 이 인화점은 밀폐식 인화점 시험기(closed cup flash point tester) 또는 개방식 인화점 시험기(open cup flash point tester)로 측정하여 결정한다. 또 순수 유기 화합물 및 혼합물의 경우 인화점은 증기의 농도가 연소하한계(lower flammability limit, LFL)에 해당될 때의 온도인 것을 이용하여 계산에 의해 예측하는 것이 가능하다. 이에 반하여 연소점(fire point)은 가연성 액체 표면에 pilot flame을 접촉시켰을 때 5초간 발염연소를 지속하는 액체의 온도를 말한다. 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 있다.<sup>2)</sup>

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.

본 연구에서는 가연성 액체인 알코올류의 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.

따라서, 본 연구에서는 n-butyl alcohol과 n-propyl alcohol의 연소점을 연소점 측정장치인 Cleveland 개방식 인화점 시험기(ASTM D 92)를 이용하여 측정하였고, Jones가 제시한 양론계수의 1.5배 예측 방법을 이용하여 실험값과 예측값을 비교하여 고찰하였다.

## 2. 이 론

Roberts와 Quince는 질량 및 열전달에 관련된 model로부터 연소점의 측정값을 계산값과 비교하였다. 또 Jones는 Clausius Clapeyron 식 및 양론계수의 1.5배 예측 방법

( $P_f/P_s = 1.5$ )을 이용하여 연소점을 계산하였다. 여기서  $P_f$ 는 연소점에서의 평형 증기압이고  $P_s$ 는 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 Kirchhoff의 법칙에 의해 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta H_v(T) = \Delta H_v(298K) - \alpha(T - 298) \quad (2)$$

여기서,  $\alpha$ 는 상수이다. (2) 식을 (1) 식에 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, 상수는 증기압이 normal boiling point에서 1bar인 정의를 이용하여 계산할 수 있다.<sup>1),2)</sup>

양론계수의 1.5배 예측 방법에 의해 연소점에서의 증기압을 계산할 수 있고, 이것에 의하여 적분된 Clausius Clapeyron 식으로부터 시행오차법을 이용하여 이 증기압을 갖는 가연성 액체의 온도를 계산하는 것이 가능하다.

### 3. 실험

#### 3.1 시료

본 연구에서 사용한 알콜류의 제조사 및 순도를 Table 2에 나타내었으며, 시료는 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 있다.<sup>9)</sup>

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.

### 3.3 실험방법

실험방법은 ASTM D 1310-86의 규격에 따랐으며, 그 절차는 다음과 같다.<sup>9)</sup>

- 1) 시료 70ml를 시료컵에 넣고, 예측 인화점보다 약 20°C 낮은 온도부터 가열하였다.
- 2) 승온속도는  $1 \pm 0.25$ °C/min가 되도록 조절하였다.
- 3) 온도가 0.5°C 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 인화점 및 연소점 측정 결과를 Fig. 2.에 나타내었고, Ha 등이 측정된 Pensky-Martens 밀폐계 인화점 결과와 비교하였다.<sup>10)</sup>

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<sup>11,12)</sup>. 그러나 본 실험결과에서는 알콜류의 인화점은 연소점과 동일한 값을 나타내었다. 이는 알콜류의 물질 특성에 기인한 것으로 사료된다.

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

Samples	O.C. flash point & fire point [°C]					P <sub>f</sub> /P <sub>s</sub>
	Experimental value	Calculated value <sup>a</sup>	Calculated value <sup>b</sup>	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

a. calculated values using Antonine equation

#### 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, Antonine 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.

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.

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

#### 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 for Fire Science and Technology Symposium, 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.