

## 가연성 액체의 인화점 추정에 관한 실험적 연구

### Experimental Study of flash point determination for Alcohols & Aromatic Compounds.

최 세 환\*  
Choi, Se Whan  
김 광 일\*\*  
Kim, Kwang Il

#### Abstract

The flash point for flammable liquids (alcohol, aromatic compounds) were measured by Penskt-Martens's measuring apparatus with closed cup.

As a result, it was observed that the flash points had the regular tendency according to the carbon number and the molecular structure.

Consequently, the flash point for the alcohols were increased in proportion to the increase of the carbon number and branch number.

The differences between the literature and experimental data are 14.6% for the relative error and 3.46°C in average for the measuring temperature.

Key Words : Flash Point, Molecular Structure, Fire Source, Heating Speed.

#### 1. 序 論

社會 環境의 變化에 따라 複雜多樣해진 生活패턴으로 Energy 消費의 急増과 새로운 物質開發 및 출현에 따른 使用者의 管理 및 取扱소홀, 災害에 대한 認識缺如, 製品使用에 대한 無知로 인하여 災害樣相이 점점 進化되고 있다.

火災·爆發은 化學工業 및 造船工業을 비롯하여 많은 事業場에서 發生하고 있으며 事故가 發生하면 표 1과 같이 建物이나 機械設備을 破壞 할뿐만 아니라 同時에 많은 人命被害를 초래하게 된다.

이러한 火災·爆發의 위험성을 평가하는 방법 중, 그 물질이 가지고 있는 인화점, 발화점 등으로 표시하고 있으나, 그 물질이 가지고 있는 固有의 引火點이 危險性を 가장 確實히 나타낸다. 그러나 引火點이라는 것을 올바르게 認識하지 못하고, 測定의 方法 및 條件 등에 따라 文獻値와 測定値, 推定式이 각기 달라 混線을 빚고 있어 潛在危險性を 내포하고 있다.

本 研究에서는 上記와 같은 背景으로 하여 單一化學物質인 可燃性 液體에 對한 引火點을 Pensky-Martens 密閉式 引火點 試驗器를 使用해서 實測한 實驗値와 既存의 文獻値를 比較 分析하고 炭素數와 引火點과의 關係를 考察하였다.

1993년 9월 15일 原稿接受, 11월 9일 受理

\* 대한산업안전협회

\*\* HSB-Professional Loss Control

표 1. The list of serious accidents by dry equipment in the from 1988 to 1989

番 號	會社名	乾 燥 物 乾 燥 機 種 類	乾 燥 除 去 物 質	加 熱 溫 度	熱 原	原 因	災 害 者 數	
1	○○ 電氣 (株)	트랜스(安定 機 半製品)	상자形 乾燥機	Thinner	125℃	電氣(電熱 裝置)	溫度調節裝置 故障, 過熱 爆發	死亡1名
2	○○ (株)	스테이타(코아 가 들어있는 모타 고정자)	상자形 乾燥機	Thinner	90℃	電氣(電熱 裝置)	乾燥物 過多供給으로 換氣 不充分 乾燥機 過熱 爆發	死亡1名 負傷1名
3	○○ 産業社	着火炭 乾燥機	상자形	其他溶劑 물	70~ 80℃	固體燃料	熱源으로 직화(直火), 불티 飛散 火災 發生	死亡1名
4	○○ 産業社	着火炭 상자形 乾燥機	상자形	其他溶劑 물	70~ 80℃	固體燃料 (煉炭화덕)	着火炭이 煉炭화덕에 떨어져서 火災發生	死亡1名
5	(株)○○	運動靴 部 品	신반乾燥 自然乾燥	Thinner	常溫	—	라이타 點火時 引火, 火災	死亡1名
6	○○ 企業(株)	纖維樹脂加工 (폴리우레탄 樹脂)	사이트 乾燥機	트리클로 로에틸렌	120℃	電氣(電熱 裝置)	樹脂코딩紙의 靜電氣 火災 發生, 乾燥機 爆發	死亡2名
7	○○ 코팅 工業社	纖維樹脂加工 (폴리우레탄 및 아크릴수지)	사이트 乾燥機	Toluene 및 Acetone	80~ 100℃	液體燃料 (輕油버너)	溶劑蒸氣發生 換氣不充分 排風機磨耗에 의한 不均衡 으로 스파크 發生, 爆發	死亡2名 負傷1名
8	○○(株)	纖維樹脂 加工 乾燥機	사이트	Toluene	90℃	液體燃料 (輕油버너)	溶劑蒸氣發生 換氣 不充分 靜電氣 發生에 의한 爆發	負傷3名

2. 實驗 裝置 및 方法

2.1 實驗 裝置

實驗裝置는 原油 및 石油 製品 引火點 試驗法 (KS M 2010-1988)에 利用되고 있는 펜스키- 마르텐스(Pensky-Martens) 密閉式 試驗器를 使用 하였다.

試驗불꽃은 LPG를 사용하고 불꽃길이를 1.5m/m로 하였다. 攪拌器의 R.P.M 은 90-120 /Min이 되도록 설정하였으며 加熱器의 加熱方法 은 電熱式 750W 의 전기를 使用하여, 全體가 均一 하게 加熱될 수 있도록 空氣 中탕 및 철모형으로 使用 하였다. 溫度計는 ASTM 9C : -5℃ ~ +110℃ (0.5℃ 間隔) 및 ASTM 10C : +90℃ ~ +370℃ (2℃ 間隔)을 使用 하였다.

2.2 試 藥

試料는 표 1에서 나타난바와 같이 爆發 火災 事例의 乾燥 溫度가 100℃ 부근에서 發生하므로 引 火點의 文獻值가 11℃ 以下의 試料를 選定 하였

다. 實驗에 使用한 試藥은 표 3.과 같다

2.3 實驗 方法

試藥은 표 2.의 것을 使用하였고, 實驗 前에 試 料컵 및 그 附屬品을 씻어서 乾燥하고, 洗滌에 使用 한 溶劑가 남아 있지 않도록 注意하였다. 通風 이 없는 室溫에서 試料를 採取하여 標線까지 채웠

다. 試料컵의 뚜껑을 막고 加熱裝置 위에 固定시킨 다. 이때 試料컵 周圍에 試料가 묻지 않도록 注意 하였으며 豫想 引火點이 104℃ 以上일 때는 高引 火點用(ASTM 10C) 溫度計를, 104℃ 以下일 때 는 低引火點用(ASTM 9C) 溫度計를 使用하였고, 試驗 途中 試料의 溫度가 104℃를 넘을때는 104℃ ~110℃ 사이에서 高引火點 溫度計로 바꿨다.

試料를 加熱하여 每分 4℃~7℃ 比率로 溫度를 上昇시키고 攪拌器를 每初 1~2회의 速度로 回轉 시켰다. 試料의 溫度가 豫想 溫度보다 16℃ 낮은 溫度에 到達하면 試驗 불꽃을 接近시킨다. 불꽃을 接近 시킬때는 攪拌을 中斷하고 0.5秒 이내에 불

최세환, 김광일

꽃을 接近시키고, 그 位置에서 1秒 동안 停止시킨 후 곧 제자리로 되돌린다. 이 實驗의 間隔은 104℃ 未滿에서는 1℃ 間隔, 104℃ 以上에서는 2℃ 間隔으로 하였다. 試驗 불꽃을 接近시켜서, 試料컵 안에서 분명히 引火된 것이 確認되면 溫度計의 눈금을 읽고 그 溫度를 引火點으로 측정하였다. 實驗의 精密度는 3 回의 反復 實驗結果 2~4℃ 差를 넘지 않으면 反復性和 再現性이 있다고 보았다.

표 2. A reagent used in experiment

品名	構造式	製造社	引火點	備考
Acetic Acid	CH <sub>3</sub> COOH	TEDIA(美國)	42.8	1級
2-Methyl-1-Propanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH		49	
2-Propanol	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>		13	
1-Propanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		23	
Ethylene Glycol	CH <sub>2</sub> OH-CH <sub>2</sub> OH		111.1	
Toluene		林純工業(株)(日本)	4.4	1級
1-Butanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH		37	
Cyclohexanol	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CHOH		68	
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH		13	
o-Xylene			32	
m-Xylene			27.2	
p-Xylene			27	
Methanol	CH <sub>3</sub> OH		11	
1-Hexanol	CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>2</sub> OH		62	
1-Pentanol	CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	Fisher Chem(美國)	49	1級

### 3. 實驗 結果 및 考察

#### 3.1 實驗 結果 및 分析

實驗結果를 그림 1과 표.3에 표시하였다. 또한, 실험치와 문헌치를 같이 비교하여 나타내었으나, 일반적으로 비슷한 값을 얻었다. 문헌치보다 실험치가 약간 큰 경향을 나타내고 있다.

이것은 실험조건인 실험실의 溫度, 濕度, 氣壓, 容器容積 및 溶液容積의 補正誤差, 反應의 不完全, 操作上的 不注意, 實驗裝置의 精密度, 實驗方法의 差異 등에 의한 것으로 思料된다.

이와 같이 실제로 사업장에서 사용하고 있는 물

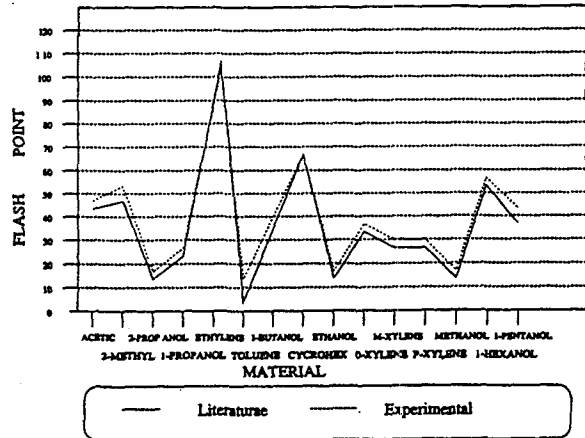


Fig.1 The relationship of flash point between experimental and literature data

표 3. The result of experiment

品名	文獻值	實驗值	絕對誤差
Acetic Acid	42.8	47.5	+4.7
2-Methyl-1-Propanol	49	53	+4.0
2-Propanol	13	15.5	+2.5
1-Propanol	23	25.5	+2.5
Ethylene Glycol	111.1	109	+2.1
Toluene	4.4	10	+5.6
1-Butanol	37	41.5	+4.5
Cyclohexanol	68	68	0.0
Ethanol	13	17.5	+4.5
o-Xylene	32	35	+3.0
m-Xylene	27.2	30.7	+3.5
p-Xylene	27	29.5	+2.5
Methanol	11	14.5	+3.5
1-Hexanol	62	66	+4.0
1-Pentanol	49	54	+5.0

질의 인화점과 문헌치의 차이를 나타내고 있는 것을 보면, 반드시 사업장에서 사용하고 있는 물질의 측정을 행하여 잠재하고 있는 물질의 위험성을 인지할 필요성이 있음을 보여주고 있다.

3.2 인화점의 추정

(1) 인화점의推算方法

1) 蒸氣壓에 의한 추정

試料의 蒸氣壓 P 가  $\log P = -A/T + B$ 로 表示될 때 常壓에서의 인화점 ( $T_f = ^\circ K$ )는

$$T_f = A / [2 + B - \log(P \cdot y)] \quad (1)$$

여기서 A, B=常數

P=1 atm

y=爆發下限值(V%)

2) 炭素數 n 에 의한 추정

$$(t_f + 277.3)^2 = 10410 n \quad (2)$$

3) 沸點에 의한 추정

$$t_f (^\circ C) = 0.6946 t_b (^\circ C) - 73.7 \quad (3)$$

$t_b$  = 沸點

(2) 理論에 의한 추정

可燃性 液體의 인화점은 蒸氣壓 曲線과 燃燒下 限界의 값에 의하여 定해지는 特性值이다. 液體의 蒸氣壓은 Clausius-Clapeyron式에서 얻어진 Cox線圖로 表示되므로 여기서 燃燒範圍를 代入시키면 인화점은 容易하게 推定되며 炭化水素 ( $C_m H_n$ ) 에서의 인화점 推定은 式(4)와 같이 나타낼수 있다.

$$T_f = (1/2) \{A + B - \sqrt{(A+B)^2 - C}\} \quad (4)$$

여기서

$$A = T_b + 1,472.3$$

$$B = 304.7 \log(w - n \cdot 5.07 - m \times 4.06 - 11.00)$$

$$C = 7,146.8 \times T_b$$

$T_f$  = 인화점 ( $^\circ K$ )

$T_b$  = 沸點 ( $^\circ K$ )

w = 炭化水素 (蒸氣)의 純粹發熱量 (Kcal/mol)

可燃性 物質의 인화점 推定(醋酸을 標準)도 式(5)과 같이 나타낸다.

$$T_f''' = 57.6 + 0.64 T_f'' \quad (5)$$

$T_f''$  = 인화점 ( $^\circ K$ )

$T_b'''$  = 沸點 ( $^\circ K$ )

3.3 인화점의 推定考察

인화점의 推定 理論式 式(5)을 利用하여 可燃性 物質의 알콜類에 대한 인화점을 推定 計算하여 보면 Fig. 2, 3과 표 4와 같은 結果를 표시하였다.

그 결과, 物質의 炭素수가 적을 수록 실험치 및 문헌치와 계산치와의 차가 크게 나타내고 있으나, 증가할 수록 그 차가 적어짐을 나타내고 있다.

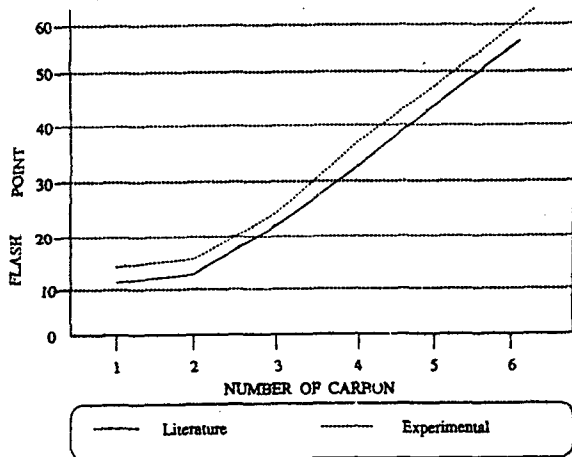


Fig. 2 The relationship of flash point and carbon-number

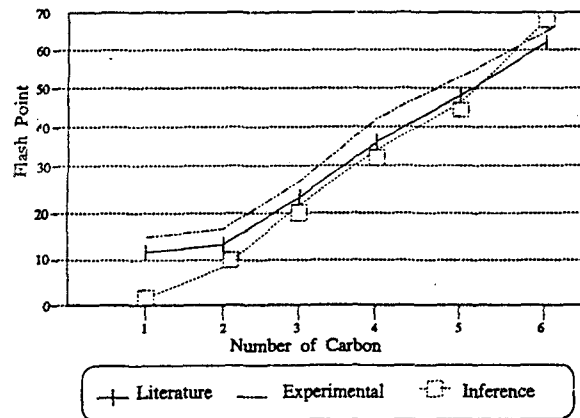


Fig. 3 The relationship between flash point among literature and experimental, inference data

표 4. The comparison with literature and experimental, inference data

單位: °C

品名	文獻值	實驗值	推定計算值	沸點 <sup>2)</sup>
CH <sub>3</sub> OH	11	14.5	0.5	64.7
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	13	17.5	8.0	78.32
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	23	25.5	21.2	97.8
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	37	41.5	34.2	117
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	49	54	47	137.8
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> OH	62	66	58.5	155.4

#### 4. 結 論

可燃性 液體을 Pensky-Martens 密閉式 引火點 測定裝置로 實驗한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 引火點은 炭素數가 많을수록 引火點이 높고, 가지(分枝)가 있으면 더욱 引火點이 높다.

2. Alcohol類에 있어서는 炭素數가 增加 하고, 가지수가 增加 할수록 引火點이 높아진다.

3. 文獻值와 實驗值의 誤差는 平均 3.46°C 이고, 相對誤差는 14.6%임을 알았다.

4. 이러한 文獻值와 實驗值와의 差異는 個人的 誤差, 試驗裝備의 精密度, 火源의 種類와 크기, 火源과 液面과의 距離, 試料用器의 크기, 密閉의 有無, 加熱速度의 빠름과 늦음, 試料의 溫度分布, 大氣壓, 實驗室의 溫度와 濕度, 試料狀態 等の 因子

가 引火點에 큰 影響을 준다는 것을 알았다.

#### 參 考 文 獻

1. 消防設備 特別補修 教育: 韓國消防安全協會 (1991)
2. 安全 保健: 韓國産業安全公團 4. (1990)
3. Fire Hazard Properties Flammable Liquids Gases and Volatile Solides, NFPA 325 M-1984: National Fire Core 10 (1987)
4. 柳生昭三: 引火溫度と爆發限界の關係線圖 (1)-(12): 安全工學 (1987)
5. 北川徹三: 例えは, 高壓カ ス協會誌 21. p.198 (1957)
6. 日本化學會編: 化學便覽 基礎編 II, 丸善 (1966)
7. 沼野雜誌: 安全工學 1. 109. 166 (1962)
8. K. Naber and G. Sch n: "Sicherheitstechnische Kennzahlen Brennbarer Gase and D mpfe", Physikalish-Technichen Bundesanstalt, 2 Aufl. (1963)
9. 柳生昭三: 安全工學 Vol 24 No 3 (1985)
10. 엄 중 호: 난연성 액체에 의한 가연성 액체 혼합물의 인화점 변화에 관한 연구, 한양대학교 석사 학위논문 (1991)
11. 金 容 旭: 化工安全工學 螢雪出版社 (1985)
12. W. A. Affens: J. Chem. Eng. Data, 11, 197 (1966)
13. National Fire Protection Association 編: Natl. Fire Codes Vol 12, 325 M (1980)
14. 上原陽一: 火災爆發 測定法 日刊工業新聞社, P 12-14 (1977)
15. 金 種 浩: 有機化學 理工圖書出版社, P 59-60 (1974)