

# 밀폐계 측정장치를 이용한 물-노말프로판올 계의 인화점

하동명<sup>†</sup> · 최용찬 · 이성진<sup>\*</sup>

세명대학교 안전공학과 · 세명대학교 교양학부  
(2002. 9. 13. 접수 / 2002. 11. 14. 채택)

## Flash Points of Water+n-Propanol System Using Closed-Cup Measurement Apparatus

Dong-Myeong Ha<sup>†</sup> · Yong-Chan Choi · Sung-jin Lee<sup>\*</sup>

Department of Safety Engineering, Semyung University

<sup>\*</sup>Department of Liberal Arts and Science, Semyung University

(Received September 13, 2002 / Accepted November 14, 2002)

**Abstract** : The Flash Point is one of the most important combustible properties used to determine the potential for fire and explosion hazards of chemical materials. An accurate knowledge of the flash point is important in developing appropriate preventive and control measures in industrial fire protection. The lower flash points for the Water + n-Propanol 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. 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, water+n-propanol system, Raoult's law, 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 정부나 산업에서 안전, 환경 및 보건의 모든 조직에서 실질적으로 사용되고 있다. 공정상에서 가연성물질의 생산, 처리, 수송, 저장할 때 취급 부주의로 화재 및 폭발이 야기될 수 있다. 특히, 화학 산업에서 중요한 공급연료인 물-극성용매 혼합물들은 일반적으로 탱크나 드럼을 통해 육로로 수송되어 진다<sup>1)</sup>. 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 가까이서 인화할 때

필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 인화점에는 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다<sup>2,3)</sup>. 인화점 측정 방법으로는 ASTM D56의 Tag 밀폐식<sup>4)</sup>, ASTM D1310의 Tag 개방식<sup>4)</sup>, ASTM D92의 Cleveland 개방식<sup>5)</sup>, ASTM D93 Pensky-Martens 밀폐식<sup>6)</sup>, ASTM D3278 Setaflash 밀폐식<sup>7)</sup>, ASTM D3828의 Small Scale 밀폐식<sup>8)</sup> 등이 있다. 또한 Yagy<sup>9)</sup>이 고안한 밀폐식 인화점 측정 장치가 있다. 이 가운데 ASTM D93 Pensky-Martens 밀폐식은 인화점이 396 °C이하의 유화제, 왁스, 현탁액, 윤활유, 연료등의 인화점 측정에 주로 사용된다. 그것은 교반기와 함께 제공되고, 다양한 액체의 인화점 측정을 할 수 있는 특징을 가지고 있다<sup>10)</sup>.

현재까지 발표된 혼합물질에 대한 대표적인 인화점 연구를 살펴보면, Affens 등<sup>11)</sup>은 순수 탄화수소와 다성분계 혼합물의 인화점 예측에 관한 연구를 하였고, Wu 등<sup>12)</sup>은 Setaflash 밀폐식 장치를 이용한 인화점의 측정과 예측 모델을 전개하였으며, Gmehling

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
hadm@semyung.ac.kr(www.chollian.net/~hadm)

등<sup>13)</sup>은 가연성 3성분계에 대해 그룹기여법(Group Contribution Method)인 UNIFAC법을 이용하여 활동도계수를 계산하고, 이를 사용하여 인화점을 예측하여 문헌값과 비교하였다. 최근에 Ha 등<sup>14)</sup>은 RSM(Response Surface Methodology)을 이용하여 가연성 3성분계에 대한 인화점 추산 모델을 전개 하였으며, Hanley<sup>15)</sup>는 다성분계 밀폐계 인화점 계산에 대한 모델을 제시하였다. Ha 등<sup>16)</sup>은 2성분계 가연성 액체 혼합물의 하부 및 상부 인화점을 측정 및 추산하였으며, Mitchell 등<sup>17)</sup>은 산업현장에서 많이 사용하는 아민계의 인화점을 측정 하였고, Jones 등<sup>18)</sup>과 Godefroy 등<sup>19)</sup>은 Formic Acid에 대해 기존 인화점 측정치의 신뢰도를 평가하였다. 산업현장에서 안전을 확보하기 위해 즉, 화재 억제를 목적으로 가연성 물질에 난연성 물질을 첨가하는 경우가 있다. 그러나 이들 혼합물의 인화점에 관한 연구는 충분히 수행되지 않았다.

본 연구에서는 가연성물질인 노말프로판올(n-Propanol)과 난연성물질인 물(Water)의 혼합물에 대해 Pensky-Martens 밀폐식 장치를 이용하여 하부인화점을 측정하였고, 이를 이상용액과 비이상용액 개념에 의한 이론값과 비교 검토하였다. 여기서, 얻은 자료를 화재 및 폭발을 방지하는 기초자료로 제공하고자 하며, 가연성/난연성 혼합물의 인화점을 예측하는 방법으로 활용되기를 기대한다.

## 2. 가연성과 난연성 물질의 혼합물 인화점 예측

혼합물이 이상용액(Ideal Solution)에 가까운 경우 Raoult의 법칙을 이용하여 인화점을 예측할 수 있으며, 이상용액에서 벗어난 경우에는 활동도계수(Activity Coefficient) 모델을 이용하여 인화점을 예측할 수 있다.

밀폐계 인화점 측정에 있어 기-액평형이라고 가정하면, 부분압은 Raoult의 법칙과 Modified Raoult의 법칙에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$p_i = p_i^0 x_i \quad (1)$$

$$p_i = p_i^0 a_i = p_i^0 \gamma_i x_i \quad (2)$$

여기서,  $p_i$ 는  $i$ 성분의 부분압[mmHg]이고,  $p_i^0$ 는  $i$

성분의 증기압[mmHg],  $r_i$ 는 활동도계수,  $x_i$ 는  $i$ 성분의 조성[mole fraction],  $a_i$ 는  $r_i x_i$ 이다.

본 연구에서는 얻어진 2성분계 혼합물의 인화점의 측정 자료를 이론식과 비교하기 위해, 먼저 기-액 평형으로 가정하여 Clausius-Clapeyron 식을 2성분계에 적용하여 다음과 같이 표현하였다<sup>19)</sup>.

$$\frac{d(\ln p_i)}{dT} = \frac{\Delta H_i}{(RT^2)} \quad (3)$$

식 (3)을 적분하면,

$$\ln\left(\frac{p_i}{p_i^0}\right) = \left[\frac{\Delta H_i}{R}\right] \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right] \quad (4)$$

이를 다시 전개하여,

$$\ln p_i = \ln(p_{i,0}) + \left[\frac{\Delta H_i}{R}\right] \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right] \quad (5)$$

이 되며, 식 (2)를 식 (5)에 대입하면 다음과 같다.

$$\ln p_i = \ln(p_{i,0}^0 a_i) + \left[\frac{\Delta H_i}{R}\right] \left[\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right] \quad (6)$$

여기서,  $R$ 은 기체상수,  $p_{i,0}^0$ 는  $i$ 성분의 기준 증기압,  $\Delta H_i$ 는 혼합조성에서 예측된 인화점의 증발엔탈피[kJ/mol],  $T_0$ 는 순수물질의 인화점[K],  $T$ 는 혼합물의 인화점[K]이 된다.

액상이 주위의 열에 의해 증기가 발생될 때 첨가제가 없이 불꽃(flash)이 폭발하한계에서 발생하였다면, 부분압과 순수물질의 증기압은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$p_i = p_{i,0}^0 \quad (7)$$

식 (7)을 식 (6)에 대입하여 다시 정리하면

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} + \left(\frac{-R}{\Delta H_i}\right) (\ln a_i) \quad (8)$$

식 (8)를 인화점 예측식으로 전개하면 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{1}{T^L} = \frac{1}{T_0^L} + \left( \frac{R}{\Delta H_i} \right) (\ln \gamma_i) \quad (9)$$

여기서,  $T^L$ 은 혼합물의 인화점,  $T_0^L$ 은 순수가연성물질의 인화점이다.

이상용액일 경우 식 (9)는 다음과 같다.

$$\frac{1}{T^L} = \frac{1}{T_0^L} + \left( \frac{R}{\Delta H_i} \right) (\ln x_i) \quad (10)$$

또한, 비이상용액일 경우 식 (9)을 사용한다.

여기서, 식 (9)와 식 (10)을 이용하여 인화점을 구할 경우 계산에 필요한 증발엔탈피는 Watson식<sup>20)</sup>을 이용하였다.

비이상성 용액의 개념을 적용하여 인화점을 예측할 경우 van Laar식<sup>21)</sup>을 사용할 수 있으며, 활동도 계산식은 다음과 같다.

$$\ln \gamma_1 = A_{12} \left( \frac{A_{21}x_2}{A_{12}x_1 + A_{21}x_2} \right)^2 \quad (11)$$

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

본 연구에서는 Water+n-Propanol계의 인화점을 측정하고, 여기서 얻어진 실험자료와 Raoult식과 van Laar식을 이용한 추산값을 비교하였다.

### 3. 실험

#### 3.1. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 Pensky-Martens Closed Cup(ASTM-D93)장치를 사용하였고, 더 자세한 내용은 Fig. 1.에 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 100ml 정도이며, 재질은 열전도도가 높은 구리로 되어 있고, Test Cup Handle, 온도계 삽입구, Test Cup 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 교반부는 교반기, 굴곡축, 140~150회/min을 교반하는 전동기로 구성되어 있다. 화염 공급부

는 화염접근장치(Flame Exposure Device), 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전 밸브 등으로 구성되어 있다.

#### 3.2. 실험재료

본 실험에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 노말프로판올과 물을 대상으로 하였다.

노말프로판올은 순정화학(純正化學)(주)(순도99%)의 시약을 사용하였고, 물은 J.T.Baker사의 증류수를 사용하였다. 이들 시약을 각각 다른 몰비(mole fraction)로 혼합하여 실험하였다.

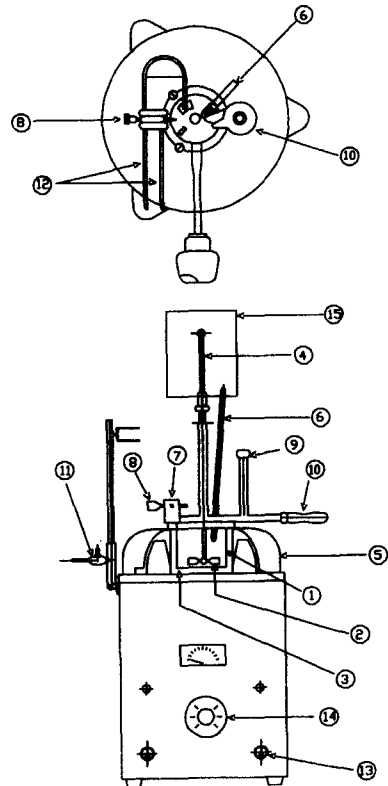


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- |                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| ① Test Cup                      | ② 교반기      |
| ③ 굴곡축                           | ④ 가열공기조    |
| ⑤ 투구판                           | ⑥ 온도계      |
| ⑦ 화염접근장치(Flame Exposure Device) |            |
| ⑧ 화염조절기                         | ⑨ 개폐 손잡이   |
| ⑩ Test Cup Handle               | ⑪ 가스 안전 밸브 |
| ⑫ 가스관                           | ⑬ 전원 개폐기   |
| ⑭ 전열 조절기                        | ⑮ 전동기      |

### 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 65ml 넣고, Test Cup 상부를 닫은 후 온도계와 교반기를 삽입한 후 냉매를 이용하여 시료의 온도를 내렸다.

3) Test Cup을 가열공조기 안에 넣고 고정 시킨 후 교반기를 굴곡축과 연결하였다.

4) 시료를 140~150회/min로 교반하였고, 5~6℃/min로 가열하였다.

5) 시료의 온도가 1℃상승할 때 마다 개폐기 손잡이를 이용하여 Test Cup안에 발화원을 접근시켰다. 불꽃이 발생하는 온도를 인화점으로 하였으며, 동일한 실험을 반복하였을때 인화점 판정에 있어서의 재현성은 좋은 결과를 나타내었다.

### 4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Water+n-Propanol 계의 인화점 실험 자료가 이상용액과 비이상용액의 성질 가운데 어느 성질을 지니고 있는지 살펴보기 위해서 이상용액으로 가정한 경우 Raoult의 법칙을 적용하였고, 비이상용액인 경우에는 활동도계수를 이용한 예측식을 사용하였다.

Table 1에서는 실험값과 이론식(Raoult식 및 van Laar식)에 의한 추산값을 비교하여 나타내었고, 실험값과 추산값의 차이 정도를 알기 위해 통계학에서 사용하는 A.A.D.(Average Absolute Deviation)를 이용하였다<sup>23)</sup>.

$$A.A.D. = \sum \frac{|T_{est.} - T_{exp.}|}{N} \quad (13)$$

여기서,  $T_{est}$ 는 추산식에 의해 추산된 인화점이고,  $T_{exp}$ 는 실험값이며, 그리고 N은 자료수이다.

실험자료와 Raoult식 및 van Laar식에 의한 예측값을 비교한 결과를 보다 쉽게 볼 수 있도록 Fig. 2에 나타내었다.

Table 1에서 살펴본 것과 같이 Water+n-Propanol 계에서 하부인화점의 경우에는 Raoult의 법칙에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이는 20.12℃ (A.A.D.)로써 실험값과 계산값이 큰 차이를 보이는

Table 1. Comparison of experimental and calculated lower flash points by Raoult's law and van Laar equation for Water(X1)+n-Propanol(X2) system

Mole fraction		Flash point (°C)		
X1	X2	Exp.	Raoult	van Laar
0.97	0.03	37	95	38.06
0.93	0.07	30	76.68	31.2
0.84	0.16	28	56.66	27.77
0.70	0.30	27	43.21	27.83
0.46	0.54	26	32.02	26.92
0.30	0.70	23	27.20	25.18
0.17	0.83	23	24.16	23.44
0.00	1	21	21	21
A.A.D.		-	20.12	0.86

반면 비이상용액의 이론을 적용한 van Laar식에 의한 실험값과 계산값의 평균온도 차이는 0.86℃ (A.A.D.)로써 실험값과 거의 일치하고 있다. 또한, 노말프로판올의 인화점이 21℃로 측정되었는데, 여러 문헌<sup>24-26)</sup>의 값들과도 일치하였다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 인화점은 물의 몰조성 0.9까지는 완만한 증가를 보였지만, 0.9이상에서는 급속한 증가를 보여주고 있다. 이는 Water+n-Propanol 계를 취급하는 공정에서 화재 및 폭발을 방지하는 중요한 자료로 이용될 것이라 사료된다.

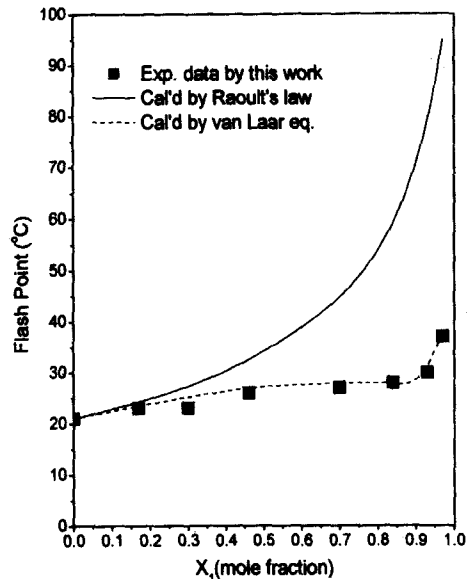


Fig. 2. Comparison of lower flash points of experimental and predicted for Water(X1)+n-Propanol(X2) system.

앞으로 본 연구에서 제시한 방법론이 산업현장에서 다양하게 사용되고 있는 여러 혼합용제의 인화점 예측이 가능하여 점으므로 공정의 안전 확보에 이용되기를 기대한다.

### 5. 결 론

Water+n-Propanol계에 대해 밀폐식 장치를 이용한 인화점 측정치와 액체 혼합 열역학 개념에 의한 계산값을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Water+n-Propanol계에서 하부인화점의 측정치와 Raoult의 법칙에 의한 계산값의 평균온도차이는 20.12℃를 보였고, van Laar식에 의한 계산값과 0.86℃차이를 보였다.

(2) Water+n-Propanol계에서 하부인화점은 물의 물 조성이 0.9까지는 완만한 증가를 보였지만, 0.9이상에서는 급속한 증가를 보여주고 있다.

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

(4) Water-n-Propanol계의 인화점 자료는 화학공정 설계 및 수송에서 안전성을 확보하는데 기본적인 자료로 활용할 수 있을 것이다.

### 참고문헌

- 1) P.F. Thorne, "The Dilution of Flammable Polar Solvents by Water for Safe Disposal," J. of Hazardous Materials, Vol. 2, pp. 321~332, 1977/78.
- 2) E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Material," 2nd ed., Prentice-Hall, 1990.
- 3) S.K. Lee, and D.M. Ha, "Newest Chemical Engineering Safety Engineering," Dong-hwagisul Press, Seoul, 1997.
- 4) American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01, 1999.
- 5) American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01, 1999.
- 6) American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01, 1999.
- 7) American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 06.01, 1999.
- 8) American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.02, 1999.
- 9) S. Yagyu, "Diagram Relationship Between the

- Flash Point and Flammability Limit" J. of Japan Society for Safety Engineering, Vol. 24, No. 3 pp. 152~158, 1985.
- 10) R.C. Lance, A.J. Barnard, JR., and J.E. Hooymann, "Measurement of Flash Points: Apparatus, Methodology, Applications," J. of Hazardous Materials, Vol. 3, pp. 107~119, 1979.
- 11) W.A. Affens and G.W. McLaren, "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air," J. of Chem. & Eng. Data, Vol. 17, No. 4, pp. 482~488, 1972.
- 12) D.T. Wu. and R. Finkelman, "A Mathematical Model for the Prediction Closed Cup Flash Points," American Chemical society. Division of Organic Coatings and Plastics Chemistry, pp. 61~67, 1978.
- 13) J. Gmehling, and P. Rasmussen, "Flash Points of Flammable Liquid Mixtures Using UNIFAC," Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 21, No. 2, pp. 186~188, 1982.
- 14) D.M. Ha and M.G. Kim, "Prediction of Flash Point for the Flammable Ternary System," J. of the Korean Institute of Chemical Engineers, Vol. 12, No. 3, pp. 76~82, 1997.
- 15) B.F. Hanley, "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Flash Points Multicomponent Mixtures," Process Safety Progress, Vol. 17, No. 2, pp. 86~97, 1998.
- 16) D.M. Ha, Y.S. Mok, and J.W. Choi, "Flash Points of a Flammable Liquid Mixture of Binary System," HWAHAK KONGHAK, Vol. 37, No. 2, pp. 146~150, 1999.
- 17) J.W. Mitchell, M.S. Vratsanos, B.F. Hanley, and V.S. Parekh, "Experimental Flash Points of Industrial Amines," J. Chem. & Eng. Data, Vol. 44, pp. 209~211, 1999.
- 18) J. C. Jones and J. Godefroy, "A Reappraisal of the Flash Point of Formic Acid," J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 15, pp. 245~247, 2002.
- 19) J. Godefroy and J. C. Jones, "A Reappraisal of the Flash Point of Formic Acid," J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 15, pp. 241~243, 2002.
- 20) J.M. Smith, and H.C. Van Ness, "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics," 4th ed.,

- McGraw-Hill, 1987.
- 21) C.R. Reid, J.M. Prausnitz and B.E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids," 4th ed., McGraw-Hill, 1988.
- 22) J. Gmehling, U. Onken, and W. Alt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection, Vol. 1, Part 1~Part 7," DECHEMA, 1980.
- 23) D.M. Ha, "A Study on Explosive Limits of Flammable Materials," J. of the Korean Institute for Industrial Safety, Vol. 16, No. 4, pp. 103~108, 2001.
- 24) D.R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics," 76th Edition, CRC Press, Boca Raton, 1995.
- 25) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile solids," NFPA 325M, NFPA, 1991.
- 26) R.E. Lenga, and K.L. Votoupal, "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I ~ III," Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc. 1993.