KIGAS Vol. 9, No. 3, September, 2005
(Journal of the Korean Institute of Gas)

방향족탄화수소의 인화점과 연소점 측정 및 예측

†하동명 · 한종근*
세명대학교 안전공학과, *세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과
(2005년 7월 26일 접수, 2005년 9월 4일 채택)

Prediction and Measurement of Flash Point and Fire Point of Aromatic Hydrocarbons

†Dong-Myeong Ha · Jong-Geun Han*
Department of Safety Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea
**Department of Environmental Safety System Engineering Graduate School, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea*
(Received 26 July 2005, Accepted 4 September 2005)

요 약

인화점과 연소점은 가연성 물질의 화재 및 폭발 위험성을 결정하는데 가장 중요한 연소 특성치 가운데 하나이다. 본 연구에서는 방향족탄화수소에 대해 Pensky-Martens 밀폐식 장치(ASTM-D93)와 Tag 개방식 장치(ASTM D1310-86)를 이용하여 인화점을 측정하였고, Tag 개방식 장치를 이용하여 연소점을 측정하였다. 측정된 인화점은 문헌값들과 일치하였으며, 연소점은 화학양론계수의 1.23배를 근거로 예측 값과 비교한 결과, 제시된 식은 실험값과 잘 일치하였다.

Abstract – The flash points and the fire points are one of the most important combustible properties used to determine the potential for the fire and explosion hazards of flammable substances. In this study, the flash points of aromatic hydrocarbons, were measured by using Pensky-Martens Closed Cup apparatus(ASTM-D93) and Tag Open-Cup apparatus(ASTM D 1310-86). Also the fire points of aromatic hydrocarbons, were measured by using Tag Open-Cup apparatus. The measured flash points were in good agreement with reference values. The measured fire points compared with the estimated values based on 1.23 times stoichiometric concentration. The values calculated by the proposed equation were in agreement with measured values.

Key words : Fire point, Flash point, Flammable substances, Pensky-Martens Closed-Cup apparatus, Tag Open-Cup apparatus

I. 서 론

화학 산업 현장에서 사용되고 있는 가연성가스나 액체의 위험성평가를 위해 알아야 할 물질들의 여러 가지 화재 및 폭발 특성치로 인화점, 연소점, 폭발한계, 최소발화 에너지, 연소열, 최소산소농도 등을 들 수 있다.

공정상에서 가연성물질을 생산, 처리, 수송, 저장할 때 취급 부주의로 인하여 화재 및 폭발 사고가 발생될 수 있으므로 이들 물질의 안전한 취급을 위해서는 인화점(flash point)과 연소점(fire point)에 대한 지식을 필요로 한다.

인화점은 산업현장에서 사용되는 물질의 화재 및 폭발의 잠재적 위험성을 결정하는데 사용되는 중요한 연소 특성치로써, 가연성액체의 액면 가까이에서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의하며, 인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라고 한다[1]. 인화점은 밀폐식 인화점 시험기(closed-cup flash point tester) 또는 개방식 인화점 시험기(open-cup flash point tester)로 측정하며, 장치로는 ASTM에서 승인한 Tag, Cleveland, Pensky Martens, Setaflash 등이 널리 사용되고 있다[2]. 일반적으로 개방식 장치에서 측정된 인화점은 밀폐식 장치의 인화점보다 조

†주저자:hadm@semyung.ac.kr (www.chollian.net/~hadm)

금 높게 나타난다[3].

연소점은 LPG나 석유류 취급에서 발생될 수 있는 액면화재(pool fire)의 예방에 중요한 자료로써, 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. 대부분의 문헌에서는 탄화수소화합물의 연소점이 인화점보다 5~15°C 높다고 소개하고 있다[4].

인화점 연구로는 Affens 등[5]에 의한 탄화수소 연료의 연소 특성 연구, Hanley[6]는 다성분계 밀폐식인화점 계산에 대한 모델을 제시하였고, Nakano[7]는 혼합물의 인화점 추산을 연구한 유화된 연료의 인화점 추산방법을 제시하였으며, Ha 등[8]은 이성분계혼합물에 대한 밀폐식과 개방식장치를 이용한 측정과 예측모델을 제시하였다. 또한, Vidal 등[9]은 기존의 인화점 예측 방법을 재평가하였고, Liaw 등[10]은 실험을 통해 2성분 혼합물에 대한 예측 방법을 제시하였다.

연소점은 다른 연소 특성치 연구에 비해 거의 없는 편으로서, Roberts 등[11]은 n-decane을 비롯한 7개의 순수물질에 대해 연소점을 측정하였으며, Thorne[12]은 문헌값[11]을 이용하여 연소점 예측 방법을 제시하였다. 최근 Jones[13] 역시 문헌값[11]을 이용하여 연소점에 해당하는 증기압과 완전연소방정식에서 얻은 증기압의 관계를 이용하여 연소점 예측식을 제시하고 비교하였으며, Ha 등[14]은 개방식 장치를 이용하여 알코올류의 연소점 측정 및 예측을 연구하였다.

본 연구에서는 산업현장에서 중간제품 및 용매로 널리 사용되고 있는 방향족 탄화수소 인 o-Xylene, m-Xylene, p-Xylene, Ethylbenzene, Styrene에 대하여 Pensky-Martens 밀폐식 장치와 Tag 개방식 장치를 이용하여 하부인화점을 측정하였고, 또한 Tag 개방식 장치를 이용하여 연소점을 측정하였다. 측정된 인화점을 기존의 문헌값과 비교하여 고찰하였으며, 측정된 연소점은 증기압 추산식인 Antoine 식을 이용한 연소점 예측식을 제시하여 비교 고찰하였다. 본 연구는 제시한 방법론을 이용하여 측정되지 않은 다른 가연성물질의 인화점 및 연소점을 연구하는 자료로 이용하는데 목적이 있다.

II. 연소점 예측 이론

2.1. 화학양론법칙을 이용한 Jones 식

Jones는 문헌값[11]을 이용하여 연소점에 해당하는 증기압과 완전연소방정식에서 얻은 증기압의 관계를 이용하여 연소점 예측식을 제시하였다. 일반적으로 완전연소에서 화학양론값의 1.5배라는 표현을 쓰고 있으며, 다음과 같이 나타내었다[13].

$$\frac{P^f}{P^s} = 1.5 \tag{1}$$

여기서 P^f는 연소점에 해당되는 평형 증기압이고, P^s는 연료가 공기와 완전연소하는 경우 화학양론농도(stoichiometric concentration, C_{st})에 해당되는 부분압이다.

일반적으로 탄화수소인 경우 화학양론농도(C_{st})는 완전연소의 균형방정식을 이용하여 계산이 가능하나, 비탄화수소인 경우는 양론계수를 맞추기가 어려운 경우가 발생되는 데, 그때는 다음과 같은 관계식을 사용할 수 있다.

$$C_{st} = \frac{83.8}{4(C)+4(S)+H-X-2(O)+0.84}\text{vol}\% \tag{2}$$

여기서 C, S, H, X, O은 각각 탄소, 황, 수소, 할로겐, 산소의 원자 수이다.

2.2. Antoine 식을 이용한 연소점 예측

연소점을 계산하기 위해서는 연소점에 해당되는 증기압을 알아야 하며, 증기압을 계산하기 위해서 순수물질의 증기압 계산식인 Antoine 식을 이용할 수 있다. 사용된 Antoine 식은 다음과 같다.

$$\log P^f = A - \frac{B}{(t+C)} \tag{3}$$

여기서, P^f는 연소점에서의 증기압이고, A, B, C는 상수이며, t는 온도이다.

참고로 Table 1은 본 실험에 사용된 방향족탄화수소에 대한 Antoine 상수 값을 나타내었다[15].

Table 1. The Antoine coefficients of the several components.

Components	A	B	C
o-Xylene	6.99891	1474.679	213.69
m-Xylene	7.00908	1462.266	215.11
p-Xylene	6.99052	1453.43	215.31
Ethylbenzene	6.95719	1424.255	213.21
Styrene	7.14016	1574.51	224.09

Table 2. Test liquids.

Reagents	Companies (nationals)	Assay [%]
o-Xylene	Lancaster(England)	99.0
m-Xylene	Acros(USA)	99.0
p-Xylene	Lancaster(England)	99.0
Ethylbenzene	Samchun(Korea)	99.8
Styrene	Samchun(Korea)	99.0

III. 실 험

3.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 방향족탄화수소의 제조사 및 순도를 Table 2에 나타내었으며, 시료는 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

3.2. 실험장치 및 방법

3.2.1. Pensky-Martens 밀폐식 실험 장치(ASTM-D93) 및 방법

본 장치는 크게 몸체부, Test Cup 장치부, 교반부, 화염 공급부로 나눌 수 있다[2].

실험방법은 ASTM-D93(Pensky-Martens Closed Cup) 규정에 따랐으며, 절차는 다음과 같다.

(1) Test Cup에 시료를 65 m*l* 넣고, Test Cup 상부를 닫은 후 온도계와 교반기를 삽입한 후 냉매를 이용하여 시료의 온도를 내린다.
(2) Test Cup을 가열공기조 안에 넣고 고정시킨 후 교반기를 굴곡축과 연결한다.
(3) 시료를 140~150회/min으로 교반하면서, 5~6°C/min로 가열한다.
(4) 시료의 온도가 1°C 상승할 때 마다 개폐기 손잡이를 이용하여 Test Cup 안에 발화원을 접근시킨다. 불꽃이 발생하는 온도를 인화점으로 하였으며, 동일한 실험을 반복하였을 때 인화점 판정에 있어서의 재현성은 좋은 결과를 나타낸다.

3.2.2. Tag 개방식 실험 장치(ASTM D1310-86) 및 방법

본 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[14].

실험방법은 ASTM D 1310-86의 규격에 따랐으며, 절차는 다음과 같다.

(1) 시료 70 m*l*를 시료 컵에 넣고, 예측 인화점보다 약 20°C 낮은 온도부터 가열한다.
(2) 승온속도는 1±0.25°C/min가 되도록 조절한다.
(3) 온도가 0.5°C 증가할 때마다 시험염을 가연성 액체 표면에 1초 동안 접근시킨다.
(4) 발화가 일어났을 때를 인화점으로 기록함과 동시에 시간 계시기를 이용하여 발화지속시간을 측정한다.
(5) 발화지속시간이 5초 이상일 때의 온도를 연소점으로 기록한다.

IV. 인화점 및 연소점의 비교 고찰

4.1. 인화점 비교

일반적으로 인화점(밀폐식과 개방식)과 연소점 그리고 끓는점의 관계를 다음과 같이 나타내고 있다.

Closed-Cup Flash Point < Open-Cup Flash Point ≤ Fire Point < Boiling Point

여기서 개방식 장치에 의한 연소점이 인화점과 동일하거나 높다고 표시하였는데, 이는 알코올류인 경우에서는 연소점과 인화점이 동일한 온도로 측정되었기 때문이다[14].

본 연구에서는 압력을 1기압으로 한 경우 실험값의 온도 보정은 필요하다. 그러므로 본 실험에서 수행할 당시의 대기압을 보정식에 대입함으로써, 1기압에서의 인화점으로 보정이 된다. 따라서 주위 압력에 의한 인화점 보정식은 다음과 같다[16].

$$Corrected\ T_f = C + 0.033(760 - P) \quad (4)$$

여기서 C는 인화점의 실험값이며, P는 실험 시 기압계의 압력이다.

본 연구에서 측정된 밀폐식과 개방식 인화점의 실험값을 인화점이 제시된 대표적인 문헌들인 NFPA[17], Sigma[18], Lange[19]의 자료들과 비교하여 Table 3과 Fig. 1에 나타내었다.

본 실험에서 사용된 밀폐식 장치에서 측정된 인화점들은 대표적인 문헌들에서 제시된 인화점들과 약 1~2°C의 온도 차이로 일치하고 있으므로 본 연구의 실험 재현성은 높다고 사료되며, 또한 대표적인 문헌들이 제시한 인화점 자료는 밀폐식 장치에서 측정된 자료를 인용한 것으로 판단된다. 밀폐식 장치와 개방식 장치의 인화점은 약 5.5~8.5°C의 차이를 보였다.

Table 3. Comparison of experimental and reported flash points for aromatic hydrocarbons.

Compounds	Flash Point (°C)						
	Closed-Cup test		Open-Cup test		NFPA	Sigma	Lange
	$T_{exp.}$	$T_{corrected}$	$T_{exp.}$	$T_{corrected}$			
o-Xylene	31	31.33	37	37.33	32	32.2	32
m-Xylene	28	28.30	33.5	33.80	27	25	25
p-Xylene	29	29.85	35	35.85	27	27.2	27
Ethylbenzene	22	22.69	30.5	31.19	21	22.2	20
Styrene	32	32.66	39	39.66	31	31.1	31

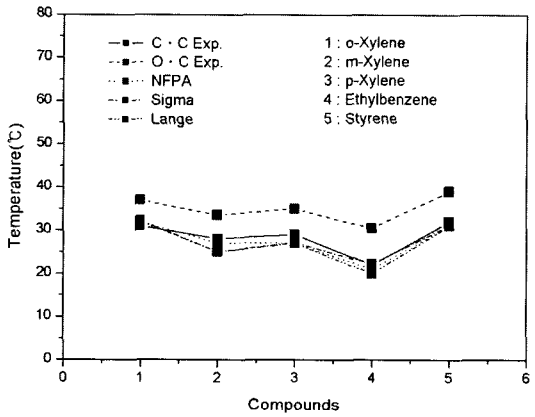

Fig. 1. Comparison of flash points for aromatic hydrocarbons.

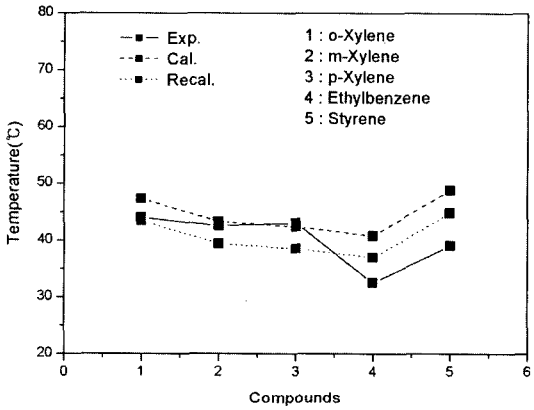

Fig. 2. The comparison of fire point for aromatic hydrocarbons.

4.2. 연소점의 예측

지금까지 연소점의 실험 자료가 거의 없는 관계로 예측 방법 연구 역시 부족한 편이다. 최근 Jones는 1.5배 화학양론법칙을 이용한 예측 방법을 제시하였다.

본 연구에서는 Tag 개방식 장치를 사용하여 방향족 탄화수소의 연소점을 측정하였다. 측정된 자료에 대해 Antoine 식을 이용한 예측값과 Jones가 제시한 1.5배 화학양론법칙에 의한 예측값을 비교하여 Table 4와 Fig. 2에 나타내었다.

Antoine 식을 이용하여 방향족화합물의 연소점을

Table 4. Result of calculation of fire point by Tag Open-Cup Tester.

Samples	O.C. flash point [°C]	O.C. fire point [°C]				P_f/P_s
		Experimental value	Calculated value	Recalculated value	Recal. - Exp.	
o-Xylene	37	44	47.34	43.41	0.59	1.26738
m-Xylene	33.5	42.5	43.26	39.37	3.13	1.44377
p-Xylene	35	43	42.34	38.46	4.54	1.55072
Ethylbenzene	30.5	32.5	40.77	36.92	4.44	0.97142
Styrene	39	39	48.79	44.77	5.77	0.91503
Average	-	-	4.56	-	3.69	1.22966

예측하기 위해, 연소점에 해당되는 평형 증기압과 완전 연소하는 경우 화학양론농도에 해당되는 부분압 관계를 고찰한 결과 다음과 예측 모델을 제시할 수 있다.

$$\frac{P^f}{P^s} = 1.23 \quad (5)$$

결과를 살펴보면, Jones가 제시한 예측 값은 실험값과 0.66~9.79°C의 오차를 나타내었고, 평균 약 4.56°C로 나타났다. 보다 정확한 예측 모델을 정립하기 위해서, 실험값으로부터 계산된 P^f/P^s 값의 평균인 1.23을 이용하였을 경우에는 실험값과 예측값은 0.59~5.77°C의 오차를 나타내었고, 평균 약 3.69°C로 나타났다.

따라서 Jones가 제시한 1.5배 화학양론법칙은 특정 가연성물질에 적용이 가능한 이론으로써 보다 많은 시험 자료를 근거로 이에 대한 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

방향족 탄화수소에 대해 Pensky-Martens 밀폐식 측정장치(ASTM D-93)와 Tag 개방식 장치(ASTM D1310-86)를 사용하여 인화점을 측정하였고, Tag 개방식 장치를 사용하여 연소점을 측정하였으며, 측정된 인화점은 문헌값들과 비교 및 고찰하였다. 또한 Tag 개방식 장치에서 얻은 방향족탄화수소류의 연소점 결과를 이용하여 예측식을 제시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 방향족 탄화수소에 대한 밀폐식과 개방식 인화점의 측정 결과 개방식이 약 5.5~8.5°C 높게 나타났다.

2) 방향족 탄화수소의 개방식 인화점과 연소점은 약 0~9°C의 차이를 나타내었으며, 대부분의 방향족탄화수소의 경우 연소점이 인화점 보다 높게 측정되었으나, Styrene은 개방식 인화점과 연소점이 39°C로 동일한 온도에서 측정되었다.

3) Antoine 식을 이용한 방향족 탄화수소의 개방식 연소점은 화학양론농도의 1.23배로 예측이 가능하다.

참고문헌

[1] Meyer, E., "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall, (1990)

[2] Ha, D.M., Y.C. Choi and S.J. Lee, "Flash Points of Water+n-Propanol System Using Closed-Cup Measurement Apparatus", *J. of The Korea Institute of Industrial Safety*, **17**(4), 140-145, (2002)

[3] Lees, F.P., "Loss Prevention in the Process Industries", 2nd ed., Oxford: Butterworth-Heinemann 1, (1996)

[4] Lance, R.C., A.J. Barnard and J.E. Hooymanm, "Measurement of Flash Points : Apparatus, Methodology, Applications", *J. of Hazardous Materials*, **3**, 107-119, (1979)

[5] Affens, W.A. and G.W. Mclaren, "Flammability Properties of Hydrocarbon Solutions in Air", *J. of Chem. Eng. Data*, **17**(4), 482-488, (1972)

[6] 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)

[7] Nakano, Y., "Estimation of Flash Point of Emulsified Fuels", *J. of Japan Society for Safety Engineering*, **29**(2), 77-82, (1990)

[8] Ha, D.M., S.J. Lee, Y.C. Choi and H.J. Oh, "Measurement of Flash Points of Binary Systems by Using Closed Cup Tester", *J. of HWAHAK KONGHAK*, **41**(2), 186-191, (2003)

[9] Vidal, M., W.J. Rogers, J.C. Holste and M.S. Mannan, "A Review of Estimation Methods for Flash Points and Flammability Limits", *Process Safety Progress*, **23**(1), 47-55, (2004)

[10] Liaw, H., Y. Lee, C. Tang, H. Hsu and J. Liu, "A Mathematical Model for predicting the Flash Point of Binary Solutions", *J. of Loss Prevention in the Process Industries*, **15**, 429-438, (2002)

[11] Roberts, A.F. and B.W. Quince, "A Limiting Condition for the Burning of Flammable Liquids", *Combustion and Flame*, **20**, 245-251, (1973)

[12] Thorne, P.F., "The Dilution of Flammable Polar Solvents by Water for Safe Disposal", *J. of Hazardous Materials*, **2**, 321-332, (1977/1978)

[13] Jones, J.C., "A Means of Calculating the Fire Points of Organic Compounds", *J. of Fire Sciences*, **19**, 62-68, (2003)

[14] Ha, D.M., S.J. Lee and Y.H. Song, "Measurement of Fire Point and Flash Point for Alcohols Using Tag Open-Cup Apparatus", *J. of the Korean Society of Safety*, **19**(4), (2004)

[15] Dean, J.A., Lange's Handbook of Chemistry, 15th ed., McGraw-Hill (1999)

[16] American Society for Testing Materials, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05. 01, (1999)

[17] NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, (1991)

[18] Lenga, R.E. and K.L. Votoupal, "The Sigma-Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, I~III ", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., (1993)
[19] John, A.D., "Lange's Handbook of Chemistry", 4th ed., McGraw-Hill, Inc., (1992)