

밀폐식과 개방식 장치를 이용한 Acid류의 인화점과 연소점에 관한 연구 A Study on Flash Points and Fire Points of Acids Using Closed Cup and Open-cup Apparatus

하동명[†] · 한종근* · 이성진**

Dong-Myeong Ha[†] · Jong-Geun Han* · Sung-Jin Lee**

세명대학교 보건안전공학과, *동방전자산업주식회사(tyco), **세명대학교 교양학부
(2006. 4. 3. 접수/2006. 8. 28. 채택)

요 약

인화점과 연소점은 가연성 물질의 잠재적인 화재 및 폭발 위험성을 결정하는데 중요한 연소 특성치들이다. 인화점은 가연성 액체에서 발생한 증기가 공기와 혼합하여 가연성 혼합기체를 형성하여 인화할 수 있는 액체의 최저 온도로 정의한다. 연소점(fire point)은 가연성 액체 표면에 시험염(pilot flame)을 접촉시켰을 때 5초간 발연연소를 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 산류에 대해 Pensky-Martens 밀폐식 장치(ASTM-D93)와 Tag 개방식 장치(ASTM D1310-86)를 이용하여 하부인화점 및 연소점을 측정하였고, 측정된 값은 화학양론계수의 1.11배를 근거로 예측 값과 비교하였고, 제시된 식은 실험값과 잘 일치하였다.

ABSTRACT

The flash and fire point are the most important combustible properties used to determine the potential for the fire and explosion hazards of flammable material. The flash point is defined as the lowest temperature at which a flammable liquid gives off sufficient vapor to form an ignitable mixture with air near its surface or within a vessel. The fire point is the temperature of the flammable liquid at which there will be flaming combustion, sustained 5 seconds in response to the pilot flame. In this study, the flash points and fire points were measured to present raw data of the flammable risk assessment for acids, using Pensky-Martens Closed Cup(C.C.) apparatus (ASTM-D93) and Tag Open-cup (O.C.) apparatus(ASTM D 1310-86). The measured fire points were compared with the estimated values based on 1.11 times stoichiometric concentration. The values calculated by the proposed equation were in good agreement with measured values.

Keywords : Fire point, Flash point, Pensky-Martens Closed Cup(C.C.) apparatus, Tag Open-cup(O.C.) apparatus

1. 서 론

화학산업 현장에서 취급하는 가연성물질의 생산, 처리, 수송, 저장할 때 취급물질의 화재안전특성을 정확하게 파악하지 못하므로써 사고가 발생하는 경우가 허다하다. 따라서 산업 현장에서 가연성물질의 안전한 취급을 위해서는 이들 물질의 중요한 화재안전특성치 가운데 하나인 인화점(flash point)과 연소점(fire point)에

대한 지식을 필요로 한다.¹⁾

인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로서, 가연성액체의 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 인화점에는 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다. 연소점은 석유화학산업에서 발생될 수 있는 액면 화재(pool fire) 예방을 위한 중요한 자료로서, 가연성 액체 표면에 시험염(pilot flame)을 접촉시켰을 때 연소를 지속하는 액체의 온도를 말한다.²⁾ 인화점은 여러 문헌에서 소

[†]E-mail: hadm@semyung.ac.kr(www.chollan.net/~hadm)

개가 되고 있지만, 연소점은 연소의 지속성(sustenance)을 나타내는 중요한 자료임에도 불구하고 관련 문헌은 소수에 불과하다. 대부분의 문헌들에서는 연소점이 인화점보다 약간 높다고 소개하고 있다.³⁾

특히 석유 탱크에서 화재가 발생하면 탱크화재로 되며, 지진이나 사고로 인해 석유류 탱크에서 석유류가 유출하여 방유제에 고인 후 착화하면 방유제 화재가 된다. 이와 같이 액면(pool) 상태에서의 화재를 통칭하여 액면화재라고 하며, 만일 화재가 발생되면 매우 큰 피해를 초래하게 되는데 이를 예방하기 위해서는 연소점에 관한 지식이 반드시 필요하다.

최근에 발표된 인화점 연구로 Hanley⁴⁾는 다성분계 밀폐식인화점 계산에 대한 모델을 제시하였고, Nakano⁵⁾의 혼합물의 인화점 추산을 연구한 유화된 연료의 인화점 추산방법을 제시하였으며, Ha 등^{6,7)}은 2 성분계 혼합물에 대한 밀폐식과 개방식장치를 이용한 인화점 측정과 예측 모델을 제시하였다. 또한, Vidal 등⁸⁾은 기존의 인화점 연구들을 비교 고찰한 바 있으며, Liaw 등⁹⁾은 2성분 혼합물의 인화점 측정과 예측 방법을 연구하였다. Jones 등¹⁰⁾은 Formic Acid, Glycerol, Ethylamine, Dimethylamine 등에 대해 밀폐식 장치를 이용하여 인화점을 측정하였으며, 측정된 Formic Acid의 인화점을 문헌값들과 비교하여 실험 자료의 신뢰도를 평가하였다.

연소점에 대한 연구로는 Roberts 등¹¹⁾은 7개의 순수물질에 대해 연소점을 측정하여 연소점과 화학양론에서 얻은 각 증기압의 관계를 고찰하였으며, 그 결과 1.38~1.92배 화학양론법칙을 제시하였다. Thorne¹²⁾은 순수물질의 연소점에서의 증기압에 대한 1.41배 화학양론법칙을 제시하였으며, Ha 등¹³⁾은 개방식장치를 이용하여 알콜류의 연소점에서의 증기압에 대한 0.78배 화학양론법칙을 제시하였다.

본 연구에서는 Acid류 중에서 의약품, 염색, 사료첨가제 등으로 다양하게 사용되고 있는 Formic Acid, Acetic Acid, Propionic Acid, Butyric Acid에 대하여 Pensky-Martens 밀폐식 장치와 Tag 개방식 장치를 이용하여 하부인화점을 측정하고, 또한 Tag 개방식 장치를 이용하여 연소점을 측정하였다. 측정된 인화점들은 기존의 문헌값들과 비교하여 고찰하였으며, 측정된 연소점은 증기압 계산식인 Antoine 식을 이용한 연소점 예측식을 제시하였다. 본 연구의 목적은 본 연구에서 제시한 방법론을 이용하여 아직 측정되지 않은 노말산(Acid)류의 인화점 및 연소점 연구 자료로 제공하는 데 있다.

2. 연소점 예측 이론

Jones는 문헌값에 제시된 4개의 가연성 순수물질을 이용하여 연소점 예측 이론을 제시하였다. 이를 간략히 설명하면 대상물질의 연소점에 해당하는 증기압과 완전연소방정식에서 얻은 증기압의 관계를 이용하여 연소점 예측식을 제시하였다. 4개의 순수물질에 대하여 연소점에 해당하는 증기압을 완전연소 시 증기압의 1.5배라는 관계식을 얻었다. 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.¹⁴⁾

$$P^f = 1.5P^s \quad (1)$$

여기서 P^f 는 연소점에 해당되는 평형 증기압이고, P^s 는 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 발생되는데, 그때는 다음과 같은 관계식을 사용할 수 있다.

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

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

본 연구에서는 연소점에 해당되는 증기압을 계산하기 위해서 Antoine 식을 사용하였으며, 다음과 같다.

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

여기서, P^f 는 연소점에서의 증기압이고, A, B, C는 상수이며, t는 연소점의 온도(°C)이다.

Table 1에서는 연소점 예측을 위해 필요한 산류(Acids)에 대한 Antoine 상수 값을 나타내었다.¹⁵⁾

Table 1. The Antoine coefficients of the components

Components	A	B	C
Formic Acid	6.94459	1295.25	218
Acetic Acid	8.021	1936.01	258.451
n-Propionic Acid	7.99064	1929.300	236.43
n-Butyric Acid	7.7399	1764.68	199.892

Table 2. Chemicals

Reagents	Companies (nationals)	Assay [%]
Formic Acid	Acros(USA)	99.0
Acetic Acid	Junsei(Japan)	99.7
n-Propionic Acid	Acros(USA)	99.0
n-Butyric Acid	Acros(USA)	99.0

3. 실험

3.1 실험재료

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

3.2 실험장치 및 방법

3.2.1 Pensky-Martens 밀폐식 장치(ASTM-D93) 및 실험방법

본 장치는 크게 몸체부, Apparatus Cup 장치부, 교반부, 화염 공급부로 나눌 수 있다. 실험방법은 ASTM-D93(Pensky-Martens Closed Cup) 규정에 따랐으며, 그 절차는 다음과 같다.⁶⁾

- (1) Apparatus Cup에 시료를 65 ml 넣고, Apparatus Cup 상부를 닫은 후 온도계와 교반기를 삽입한 후 냉매를 이용하여 시료의 온도를 내렸다.
- (2) Apparatus Cup을 가열공기조 안에 넣고 고정시킨 후 교반기를 굴곡축과 연결하였다.
- (3) 시료를 140~150회/min으로 교반하였고, 5~6°C/min의 속도로 승온시켰다.
- (4) 시료의 온도가 1°C 상승할 때마다 개폐기 손잡이를 이용하여 Apparatus Cup안에 발화원을 접근시켰다. 불꽃이 발생하는 온도를 인화점으로 하였으며, 동일한 실험을 반복하였을 때 인화점 판정에 있어서의 재현성은 좋은 결과를 나타내었다.

3.2.2 Tag 개방식 장치(ASTM D1310-86) 및 실험방법
본 장치는 크게 시료컵, 승온 다이얼, 수조, 시험염 발생 장치 등으로 구성되어 있으며, 부가 장치로는 시료 컵의 시료 수위를 조절할 수 있는 레벨수준 유지장치(level device)가 있다. 실험 방법은 ASTM D 1310-86의 규격에 따랐으며, 그 절차는 다음과 같다.¹³⁾

- (1) 시료 70 ml를 시료 컵에 넣고, 예측 인화점보다 약 20°C 낮은 온도부터 가열하였다.
- (2) 승온속도는 1±0.25°C/min이 되도록 조절하였다.

- (3) 온도가 0.5°C 증가할 때마다 시험염을 가연성 액체 표면에 1초 동안 접근시켰다.
- (4) 발화가 일어났을 때를 인화점으로 기록함과 동시에 시간 계시기를 이용하여 발화지속시간을 측정하였다.
- (5) 발화지속시간이 5초 이상일 때의 온도를 연소점으로 기록하였다.

4. 인화점 및 연소점 고찰

일반적으로 밀폐식과 개방식에 의한 인화점과 연소점 그리고 끓는점의 관계를 다음과 같이 나타내고 있다.

$$\text{Closed Cup Flash Point} < \text{Open-cup Flash Point} \leq \text{Fire Point} < \text{Boiling Point}$$

여기서 개방식 장치에 의한 연소점이 인화점과 동일하거나 높다고 표시하였는데, 이는 알코올류인 경우에는 연소점과 인화점이 동일한 온도로 측정되었기 때문이다.¹³⁾ 인화점이 40°C 이하인 물질의 경우 밀폐식 인화점보다 연소점이 약 3~10°C 정도 높게 나타나고 있다고 보고되고 있으며, 40°C 이상의 물질은 밀폐식 인화점보다 연소점이 상당히 높게 나타났다고 보고되었다.³⁾

4.1 밀폐식과 개방식의 인화점 비교

본 연구에서는 기압을 1기압 아닌 대기압 하에서 실험을 하므로 실험값은 온도 보정이 필요하다. 그러므로 실험 당시의 대기압을 보정식에 대입함으로써, 1기압에서의 인화점으로 보정하였다. 여기에 사용된 보정식은 다음과 같다.

$$\text{Corrected } T_f = C + 0.033(760 - P) \tag{4}$$

여기서 C는 인화점의 실험값이며, P는 실험 시 기압계의 압력이다.

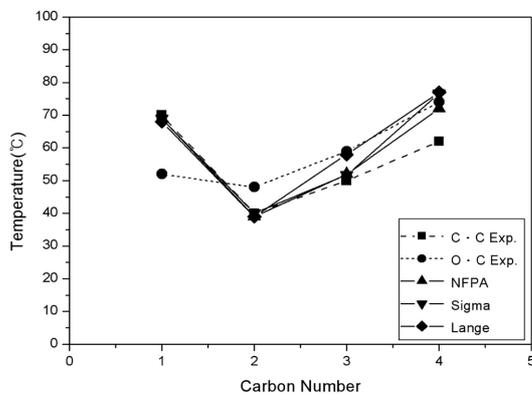
본 연구에서 측정된 밀폐식과 개방식 인화점의 실험값을 인화점이 제시된 대표적인 문헌들인 NFPA,¹⁵⁾ Sigma,¹⁶⁾ Lange¹⁷⁾의 자료들과 비교하여 Table 3에 나타내었으며, 이들의 경향을 쉽게 보기 위해서 Fig. 1로 나타내었다.

본 실험에서 사용된 Formic Acid, Acetic Acid, n-Propionic Acid의 경우에는 밀폐식의 실험값이 문헌값과 대략 일치하였으나, n-Butyric Acid는 개방식의 실험값과 일치함을 보였다. 따라서 n-Butyric Acid의 경

Table 3. Comparison of experimental and reported flash points for normal acids

Compounds	Flash points (°C)						
	Closed cup		Open-cup		NFPA ¹⁵⁾	Sigma ¹⁶⁾	Lange ¹⁷⁾
	T _{exp.}	T _{corrected}	T _{exp.}	T _{corrected}			
Formic Acid	70	70.36	52	52.92	69	68.9	68*
Acetic Acid	40	40.46	48	48.86	39	40	39
n-Propionic Acid	50	50.40	59	59.76	52	51.7	58*
n-Butyric Acid	62	62.07	74	74.26	72	76.7	77

*Open-cup(O.C.) flash point apparatus

**Fig. 1.** Comparison of experimental and reported flash points for n-acids.

우선 화재예방을 목적으로 보면 밀폐식의 인화점인 62°C를 사용하는 것이 바람직하다고 본다.

그러나 Formic Acid의 경우는 실험값이나 문헌값들이나 모두 약 70°C의 인화점을 나타내고 있으나, 개방식의 인화점이 밀폐식의 인화점 보다 낮게 측정되었다. 이는 Formic Acid가 갖고 있는 특성이라 볼 수 있는데, 다른 산류와 다르게 알킬(alkyl) 그룹을 갖지 않은 강한 수소결합의 영향으로 사료된다. 최근 Formic Acid의 인화점에 대한 신뢰도 연구가 있는데, Jones¹⁴⁾은 Formic Acid에 대한 Sanyo-Gallenkamp 밀폐식 장치를 이용하여 7번을 실험한 결과 43±5°C를 얻었다. 따라서 Formic Acid에 대해 보다 많은 실험과 이론 연구가 필요하다고 보며, Formic Acid 공정에서 화재 예방을 목적으로 인화점을 사용한다면 본 실험에서 얻은 52°C를 사용하는 것이 바람직하다고 사료된다.

4.2 연소점의 비교

연소점의 예측 식을 계산하기 위해서는 분자식, 완전연소시 화학양론농도 그리고 실험시 압력을 알아야

Table 4. Molecular formula, stoichiometric concentration (Cst) and total pressure for pure substances

No.	Compounds	Molecular formula	Cst (Vol%)	Total pressure [mmHg]
1	Formic Acid	CH ₂ O ₂	29.51	732
2	Acetic Acid	C ₂ H ₄ O ₂	9.48	734
3	n-Propionic Acid	C ₃ H ₆ O ₂	5.65	737
4	n-Butyric Acid	C ₄ H ₈ O ₂	4.02	752

하므로 이 값들을 Table 4에 나타내었다.

Acid류의 개방계 인화점과 연소점을 비교해보면 6~9°C의 차이를 나타내었으나, Acetic acid의 경우 연소점이 인화점 보다 약 20°C 정도 높게 측정되었다.

Antoine 식을 이용한 연소점 예측값과 Jones식 화학양론의 1.5배 식을 이용한 연소점 예측 값을 비교하여 Table 5와 Fig. 2에 제시하였다. 결과를 살펴보면, Jones가 제시한 예측 값은 실험값과 약 3~14°C의 오차를 나타내었고, A.A.D.(average absolute deviation)는 약 7.88°C로 나타났다. 본 연구에서는 보다 정확한 예측 모델을 정립하기 위해서, 4개의 Acid류에 대해 실험값으로부터 계산된 각 P_f/P_s의 값들을 평균한 값인 1.11을 이용하여 재 계산된 연소점의 예측 값을 Table 5에 나타내었다. 그 결과 실험값과 예측값은 4.3~10.6°C의 오차를 나타내었고, A.A.D.는 약 6.25°C로 나타났다.

Acid류의 연소점에 대한 예측 모델을 다음과 같이 제시한다.

$$\frac{P_f}{P_s} = 1.11 \quad (5)$$

4개의 Acid류 가운데 Acetic Acid를 제외한 경우에는 P_f/P_s는 약 0.9의 값을 나타내고 있다.

본 연구에서 제시한 예측 식을 근거로 다른 노말 산

Table 5. Result of calculation of fire point by Tag open-cup apparatus

Compounds	Open-cup fire point [°C]				P _f /P _s
	Experimental value	Calculated value*	Recalculated value	Recal. - Exp.	
Formic Acid	61	75.19	66.83	5.83	0.89398
Acetic Acid	68	64.24	57.41	10.59	1.75842
n-Propionic Acid	65	75.67	69.25	4.25	0.90633
n-Butyric Acid	80	90.41	84.34	4.34	0.89125
A.A.D.	-	7.88	-	6.25	1.11249

* Predicted fire points of Jones equation(P_f/P_s =1.5)

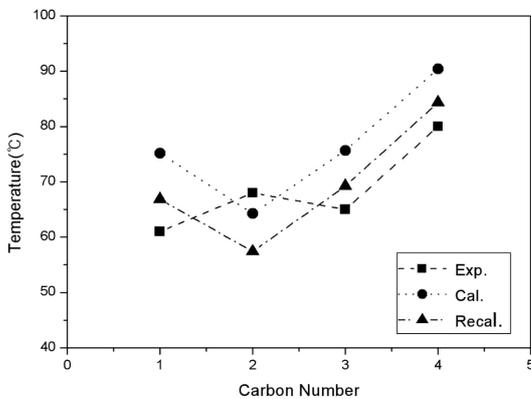


Fig. 2. The comparison of experimental and reported fire points for n-acids.

류의 연소점 측정 및 예측에 도움을 줄 수 있다고 사료된다.

5. 결 론

산류(Acids)에 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 문헌 값들과 비교 고찰하였다. 또한 Tag 개방식 장치에서 얻은 연소점 측정값을 이용하여 연소점 예측식을 제시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Acid류에 대한 밀폐식과 개방식 인화점의 측정 결과를 비교해보면, 개방식이 밀폐식 보다 약 8~18°C 높게 측정되었다.
- 2) Formic Acid의 인화점에 대해 기존의 신뢰도 연구가 있듯이 보다 많은 실험 장치를 통한 연구가 필요하며, 화재 예방을 위해서는 본 실험에서 얻은 52°C의

인화점을 사용하는 것이 바람직하다.

3) Acid류의 개방식 인화점과 연소점 비교한 결과, Acetic Acid의 연소점은 인화점 보다 20°C, n-Propionic Acid와 n-Butyric Acid는 6°C 그리고 Formic Acid는 9°C로 높게 나타났다.

4) Acid류의 개방식 연소점은 화학양론농도의 1.11 배를 이용하여 예측이 가능하며, 예측 식은 다음과 같다.

$$\frac{P_f}{P_s} = 1.11$$

참고문헌

1. E. Meyer, "Chemistry of Hazardous Materials", 2nd ed., Prentice-Hall(1990).
2. V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE(2003).
3. F. P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries Vol. 1", 2nd ed., Oxford Butterworth-Heinemann(1996).
4. B. F. Hanley, "A Model for the Calculation and the Verification of Closed Cup Flash Points Multi-component Mixtures", Process Safety Progress, Vol. 17, No. 2, pp.86-97(1998).
5. Y. Nakano, "Estimation of Flash Point of Emulsified Fuels", J. of Japan Society for Safety Engineering, Vol. 29, No. 2, pp.77-82(1990).
6. D. M. Ha, S. J. Lee, Y. C. Choi, and 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).
7. D. M. Ha, S. J. Lee, and Y. H. Song, "Measurement of Flash Points for the Flammable Binary Mixtures using Tag Open-Cup Apparatus", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 43, No. 1, pp.181-185(2005).
8. M. Vidal, W. J. Rogers, J. C. Holste, and M. S. Mannan, "A Review of Estimation Methods for

- Flash Points and Flammability Limits” Process Safety Progress, Vol. 23, No. 1, pp.47-55(2004).
9. H. J. Liaw, Y. H. Lee, C. L. Tang, H. H. Hsu, and J. H. Liu, “A Mathematical Model for Predicting the Flash Point of Binary Solutions”, J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 15, pp. 429-438(2002).
 10. 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.241-243 (2002).
 11. A. F. Roberts and B. W. Quince, “A Limiting Condition for the Burning of Flammable Liquids”, Combustion and Flame, Vol. 20, pp.245-251(1973).
 12. P. F. Thorne, “The Dilution of Flammable Polar Solvents by Water for Safe Disposal”, J. of Hazardous Materials, Vol. 2, pp.321-332(1977/1978).
 13. D. M. Ha, S. J. Lee, and Y. H. Song, “Measurement of Fire Point and Flash Point for Alcohols using Tag Open-Cup Apparatus”, Journal of the Korean Society of Safety, Vol. 19, No. 4, pp.69-73 (2004).
 14. J. C. Jones, “A Means of Calculating the Fire Points of Organic Compounds”, J. of Fire Sciences, Vol. 19, pp.62-68(2003).
 15. NFPA, “Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids”, NFPA 325M, NFPA(1991).
 16. R. E. Lenga and K. L. Votoupal, “The Sigma-Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Vol. I~Vol. III”, Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc.(1993).
 17. J. A. Dean, “Lange's Handbook of Chemistry”, 14th ed., McGraw-Hill (1999).