

## 시험방법에 따른 인화점 특성 비교

박상현, 임용순, 이근원

한국산업안전공단 산업안전보건연구원 화학물질안전보건센터

### Comparison of flash point characteristics of flammable liquid with test type

Sang-Hyun Park, Yong-Sun Im, Kuen-Won Lee

*Occupational Safety & Health Institute, KOSHA*

#### 1. 서론

인화점(flash point)은 가연성 액체를 생산, 수송, 저장 등 취급함에 있어서 필히 알아야 하는 안전과 밀접한 화학물질 정보 중에 하나이다. 인화점은 화학물질의 잠재 위험성을 판단하는 연소 특성으로 1atm의 대기 중에서 가연성액체 액면 가까이에서 인화 시 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의하고 있다. 인화점은 상부인화점과 하부인화점으로 구분하며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다. 인화점 측정방식은 크게 밀폐식과 개방식으로 구분되며, 측정기기에 따라 Tag식, Pensky-Martens식, Seta식, Cleveland식 등으로 구분된다. 이외에도 유통법, 평형법 등의 인화점 측정방법이 있다.

인화점에 대한 연구는 국내·외로 활발하게 진행 중이다. 매년 학회에서는 인화점에 측에 대한 논문이 발표되고 있다. 주요내용은 화학물질의 증기압, 끓는점 및 화학양론 농도 등을 이용하여 인화점을 예측하고 실험값과 비교검토하여 최적의 인화점 예측식을 제시하는데 중점을 두고 있다.

본 연구에서는 그 동안 연구가 많이 진행된 물질인 Xylene과 Styrene를 이용하여 Tag 밀폐식, Pensky-Martens 밀폐식, Cleveland 개방식 인화점 측정기기 인화점 측정값과 문헌값을 비교하여 각 기기 특성을 파악하고 각 기관에서 보유하고 있는 인화점 측정기기의 특성을 이해하는데 도움을 주고자 한다.

#### 2. 이론

정확한 인화점을 측정하기 위해서는 시험하고자 하는 화합물질에 적합한 인화점 측정 방법을 선택하여야 한다. 이를 위해서는 사전에 점도, 비점 및 증기압 시험을 진행하여 예상인화점을 도출해내야 한다. 인화점 예측은 Jones의 1.5배 화학양론법칙과 증기압을 이용한 Antoine식을 이용하여 어느 정도 예측이 가능하다. Jones식과 Antoine식은 다음과 같다.

$$\frac{P^f}{P^s} = 1.5 \dots\dots\dots(\text{Jonse})$$

$$\log P_f = A - \frac{B}{(t - C)} \dots\dots\dots(\text{Antoine})$$

여기서  $P^f$ 는 연소점에서의 평형 증기압,  $P^s$ 는 화학양론농도,  $A, B, C$ 는 상수  $t$ 는 온도이다. 비점을 이용한 인화점 예측식은 다음과 같다.

$$T_f = -73.7 + 0.694 T_b$$

$$T_f = -77.7 + 0.682 T_b$$

$$T_f = -71.7 + 0.693 T_b$$

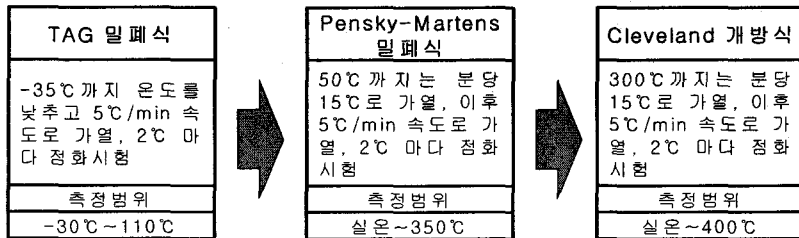
여기서  $T_f$ 는 인화점이고,  $T_b$ 는 표준비점이다. 이러한 예측식을 이용한 화학물질의 인화점 예측은 특정물질의 경우만 적용되는 경우가 많고, 실측보다는 문헌값에 의존하기 때문에 실제 인화점과 오차가 큰값이 도출되기도 한다. 위의 식을 이용한 화학물질의 인화점 예측에 대해서는 많은 연구가 진행되고 있으므로 이를 참고하면 더욱 정확한 인화점 예측이 가능 할 것으로 기대된다.

화학물질의 문헌정보가 부족하여 수식을 이용한 인화점 예측이 어렵거나, 기본물성 시험(점도, 비점 및 증기압 측정 등)이 어려운 경우 인화점 측정 장비를 이용하여 예상 인화점을 탐색한다. 여기서 인화점과 연소점 그리고 비점에 대한 상관관계를 알고 있어야 안전한 실험을 진행 할 수 있다. 이들의 상관관계는 다음과 같다.

**Close-Cup Flash Point < Open-Cup Flash Point ≤ Fire Point < Boiling Point**

일부 물질의 경우 개방식 인화점 측정기기로 측정 시 착화되어 계속 연소되는 경우가 있다. 이는 연소점과 인화점이 같기 때문인데 Styrene 및 알콜등 휘발성이 큰 화학 물질인 경우이다. 이런 경우 자칫 사고에 위험이 있기 때문에 개방식 인화점 측정 장치를 사용하는 경우 소화기를 항상 옆에 비치하여 사고에 대비해야 한다.

미지의 시료에 대한 인화점을 측정하기 위한 순서는 다음과 같다.



\* 본 시험방법은 각 측정장비의 미지시료 측정법을 조합하여 만든 것임을 밝힙니다.

Fig. 1. 인화점 미지 시료 측정 방법

원유 및 석유제품 인화점 시험 방법의 종류는 Table 1과 같다.

Table 1. KS M 2010 중 원유 및 석유제품 인화점 시험방법의 종류

인화점의 종류	인화점의 시험방법	적용기준	적용 유종
밀폐식 인화점	Tag 밀폐식	인화점이 93℃ 이하인 시료, 다만 다음 시료는 적용할 수 없다. a) 40℃의 동점도가 5.5mm <sup>2</sup> /s 이상 또는 25℃ 동점도가 9.5mm <sup>2</sup> /s 이상인 시료 b) 시험 조건에서 기름막이 생기는 시료 c) 현탁 물질을 함유하는 시료	원유 가솔린 등유 항공 터빈 연료유
	신속 평형법	인화점이 110℃ 이하인 시료	원유, 등유, 경유, 중유, 항공터빈유
	Pensky-Martens 밀폐식	밀폐식 인화점의 측정에 필요한 시료 및 Tag 밀폐식 인화점 시험 방법을 적용할 수 없는 시료	원유, 경유, 중유, 전기 절연유, 방청유, 절삭유제
개방식 인화점	Cleveland 개방식	인화점이 80℃ 이상인 시료, 다만 원유 및 연료유는 제외한다.	석유 아스팔트, 유동 파라핀, 에어 필터유, 석유, 왁스, 등

현재 KS 규격 KS M 2010외에 밀폐컵 평형법과 Pensky-Martens식 밀폐컵 방법, 신속 평형법에 대해 규정이 있으며, 위험물안전관리법에는 SETA 밀폐식 인화점 측정기와 Cleveland 개방식 인화점 측정기, Pensky-Martens 밀폐식 인화점 측정기를 이용한 시험법을 규정하고 있다.

### 3. 실험

본 연구에서는 ASTM D 56, ASTM D 3934 시험을 할 수 있는 Tag 밀폐식 인화점 시험기와 ASTM D 93 Pensky-Martens 밀폐식 인화점 시험기, ASTM D 92에 Cleveland 개방식 인화점 시험기를 사용하여 인화점을 측정하였다.

#### 3.1 Tag 밀폐식 인화점 시험기기 및 시험방법

Tag 밀폐식 인화점 시험장치는 ASTM D 56, ASTM D 3934, ISO 1516의 시험방법에 적합하도록 설계된 장치이다. 시험장치는 크게 시료컵, 온도조절기, 측정 및 점화장치가 부착된 멀티헤드 등으로 구성되어 있으며, 부가장치로는 -35℃까지 냉각이 가능한 냉각기가 부착되어 있다. 인화점 시험범위는 -30℃~110℃까지 측정이 가능하다. ASTM D 56 시험방법은 다음과 같다.

- (1) Test Cup에 시료 50ml를 넣고, 온도센서 및 화염감지 센서가 장착된 Test cup head를 닫고, 시험기에 장착한다.
- (2) 예상인화점에 맞도록 냉각기 온도를 맞추고 냉각시킨다.
- (3) 인화점 시험은 예상인화점보다 11℃ 낮은 곳부터 실시하며, 온도를 분당 1℃/min 속도로 가열하여 예상인화점보다 5℃ 낮은 곳부터 점화시험을 실시한다.

Tag 밀폐식 인화점 시험기를 이용한 ASTM D 3934 시험법은 다음과 같다.

- (1) ASTM D 56 시험방법과 (1), (2)항은 동일함
- (2) 예상인화점까지 가열하여 10분간 예상인화점에서 안정화시킨 후에 점화시험을 실시한다.

#### 3.2 Pensky-Martens 밀폐식 인화점 시험기기 및 시험방법

Pensky-Martens 밀폐식 인화점 시험기는 ASTM D 93, ISO 2719, IP34의 시험방법

에 적합하도록 설계된 시험장치이다. 시험장치는 크게 온도조절부와 온도측정 및 점화 시험 기기 등으로 구성된다. 인화점 시험범위는 실온에서부터 350℃까지 시험이 가능하다. 시험방법은 다음과 같다.

- (1) Test cup에 시료를 65ml 넣은 후 점화기, 온도센서, 교반기가 장착된 헤드를 Test cup에 설치한다.
- (2) 시료를 분당 140~150회 교반하면서 5~6℃/min 속도로 가열한다.
- (3) 시험불꽃을 약 4mm 크기로 조정하고 예상인화점보다 11℃ 낮은 곳부터 온도가 1℃씩 상승할 때마다 점화시험을 실시한다. 예상인화점이 110℃ 이상인 경우에는 2℃씩 상승할 때마다 점화시험을 실시한다.

### 3.3 Cleveland 개방식 인화점 시험기기 및 시험방법

Cleveland 개방식 인화점 시험장치는 ASTM D 92, ISO 2592, IP36 시험방법에 적합하도록 설계된 시험장치이다. 시험장치는 크게 온도조절부와 온도측정장치 및 점화시험 기기 등으로 구성된다. 인화점 시험범위는 실온에서부터 400℃까지 측정이 가능하다. 시험방법은 다음과 같다.

- (1) Test cup에 시료를 75ml 넣은 후 점화기, 온도센서가 장착된 헤드를 Test cup에 설치한다.
- (2) 예상인화점 -55℃부터는 시료온도를 5~6℃/min 속도로 가열한다.
- (3) 예상인화점보다 -28℃부터는 시료온도가 2℃ 상승할 때마다 점화시험을 실시한다.

### 3.4 시험재료

본 연구에서는 사용한 시료는 Sigma사에서 판매하고 있는 순도99.8%의 Xylene과 Jusei사에 판매하고 있는 순도 99.0%의 Styrene를 사용하였다.

### 3.3 시험장소

본 연구는 온도 15.5℃, 습도 48%, 기압 0.997 bar로 일정하게 유지되며, 난류의 흐름을 최소화 할 수 있는 곳에서 실험을 진행하였다.

## 4. 결과 및 토론

### 4.1 시험결과 검토

시험기기를 이용하여 측정된 값은 ASTM method에서 제시하고 있는 주위 압력에 따른 측정값 보정식을 이용하여 보정하였다. 인화점 보정식은 다음과 같다.

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

여기서  $T_f$ 는 보정된 인화점이며,  $C$ 는 인화점 시험값,  $P$ 는 시험 시 기압계에 의해 측정된 기압이다.

본 실험에서 3가지 시험장치를 이용하여 Xylene(mix)과 styrene의 인화점을 측정한 결과 Table. 2, Fig. 2와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Table. 2. 인화점 측정 결과 및 문헌값

분류	인화점(°C)								KOSHA MSDS	제조사
	Tag Closed-Cup				Pensky-Martens Closed-Cup		Cleveland Open Cup			
	측정값	보정값	안정법	보정값	측정값	보정값	측정값	보정값		
Xylene (mix)	27.6	28.0	29.3	29.7	24.6	25.0	36.0	36.4	27	25
Styrene	31.3	31.7	33.1	33.5	26.0	26.4	33.6	34.0	31	31

Table. 2, Fig. 2를 검토한 결과 ASTM D 93 시험법을 이용한 경우 측정값이 가장 낮고 ASTM D 93 시험법을 이용한 경우 인화점이 가장 높게 측정되는 것을 알 수 있다. 이전 연구에서 밀폐식 인화점 측정기로 측정된 값이 개방식 인화점 측정기보다 약 5~10°C 높은 인화점이 측정되는 것이 보고된바 있다. 문헌값과의 비교검토 결과 한국산업안전공단에서 제공하고 있는 MSDS의 인화점값과 ASTM D 56 시험법을 이용하여 측정된 값이 비교적 일치하는 것을 알 수 있었다.

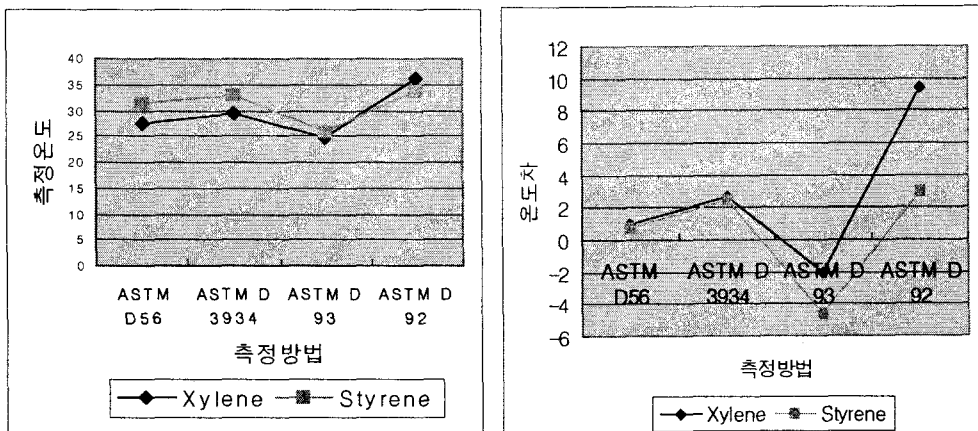


Fig. 2. 인화점 시험 결과 및 문헌값과의 차이

ASTM D 56 시험법을 이용한 인화점 측정값을 문헌값과 비교했을 때 차이가 1°C이 내였으며, ASTM D 3934 방법으로 시험한 결과 2.7°C 차이를 나타냈다.

ASTM D 93 방법으로 시험한 결과 문헌값과 7°C 차이를 나타냈으며, ASTM D 92 시험방법으로 시험한 결과 문헌값과 11°C 차이가 나타내었다. 문헌에 제시된 인화점 값은 Tag 및 Pensky-Martens 밀폐식 인화점 시험기로 측정된 것으로 추정된다.

ASTM D 93 시험법으로 측정된 인화점이 가장 낮은 이유는 ASTM D 93 시험법에 따라 설계된 Pensky-Martens 밀폐식 인화점 시험기에 교반기 때문인 것을 사료된다. 앞선 연구논문들을 검토한 결과 Tag 밀폐식 인화점 시험기의 경우 시료에서 증발되는 증기가 시료컵 내에 정체될 수 있으며, 점화방식이 상부정화방식이어서 정확한 인화점을 측정하기 어려울 수 있다고 지적된 바 있다. Pensky-Martens 밀폐식 인화점 시험기에 부착된 교반기는 시료컵 내의 증기농도와 시료의 온도를 일정하게 하여, Tag 밀폐식 인화점 시험기에 문제점 들을 어느 정도 보완 할 수 있는 것으로 추정된다.

ASTM D 3936에 안정적 시험법으로 인화여부 시험 결과 같은 기기로 시험한 ASTM D 56 측정방법 보다 약 2°C 정도 높은 온도에서, ASTM D 93 측정방법 보다 약 6°C 높은 온도에서 인화가 되었다. 이 원인은 ASTM D 56 및 ASTM D 93 측정방법으로 인화점 측정 시 시료컵 내 증기농도의 불균일 및 가연성 증기의 시료컵 내 하부정체, 상부점화 방식의 문제로 판단된다.

문헌값에 제시된 인화점보다 최대 -4.6°C 낮은 값이 측정되었고, 최대 9.4°C높게 측정되었다. 일부화학물질에 대해서는 인화점 측정방식이 규정되어 있으나 보다 안전한 화학물질의 관리를 위해서는 인화점에 대한 혼선을 방지하기 위해 인화점과 동시에 측정방법을 명기하고 충분한 안전율을 적용하는 것이 필요하다.

#### 4. 결론

각기 다른 방식의 인화점 시험기를 통해서 동일 시료에 대해 인화점 측정값과 문헌에서 제시된 인화점을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Xylene과 Styrene의 인화점 측정에 있어서 Tag 밀폐식 인화점 시험기의 측정값이 문헌상에 제시된 값과  $\pm 0.6$  오차범위 내에서 일치하였다.
- 2) Pensky -Martens 밀폐식 인화점 시험기의 측정값이 문헌값에 비하여 최대 -4.6°C 까지 낮은 값을 나타내었다.
- 3) 인화점의 측정 방법에 따라 그 값이 상이함으로 인화점 표시에 있어 그 측정방법을 같이 명기하고 충분한 안전율을 주어 화학물질을 관리해야 한다.

#### 참고문헌

1. ASTM D 56 Standard Test Method for Flash Point by Tag Closed Cup Tester, ASTM, Vol 05.01
2. ASTM D 92 Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup, ASTM, Vol 05.01
3. ASTM D 93 Standard Test Method for Flash-Point by Pensky-Martens Closed Cup Tester, ASTM, Vol 05.01
4. ASTM D 3934 Standard Test Method for Flash/No Flash Test-Equilibrium Method by a Closed-Cup Apparatus, ASTM, Vol 06.01
5. KS M 2010 원유 및 석유 제품 인화점 시험 방법, 한국공업규격
6. KS MISO 2719 인화점 시험 방법 - 펜스키 마텐스식 밀폐컵 방법, 한국공업규격
7. 하동명 외, 순수가연성액체의 인화점 추산, 한국산업안전학회지 제8권, 제2호, 1993.
8. 이수경 외, 난연성액체에 따른 가연성 액체혼합물의 인화점 추산, 한국산업안전학회지 제7권, 제3호, 1992.
9. 하동명 외, 방향족탄화수소의 인화점과 연소점 측정 및 예측, 한국가스학회지, Vol. 9, NO. 3, September, 2005