

사이클로헥산올의 연소특성치의 측정

하동명

세명대학교 보건안전공학과

The Measurement of Combustible Properties of Cyclohexanol

Dong-Myeong Ha

Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

(Received February 17, 2014; Revised April 17, 2014; Accepted April 17, 2014)

요 약

사이클로헥산올의 안전한 취급을 위해, 폭발한계는 문헌을 통해 고찰하였고, 인화점과 발화지연시간에 의한 발화온도를 측정하였다. 그 결과, 밀폐식 장치에 의한 사이클로헥산올의 하부인화점은 60°C~64°C로 측정되었으며, 개방식에서는 66°C~68°C로 측정되었다. ASTM E659 장치를 사용하여 자연발화온도와 발화지연시간을 측정하였고, 사이클로헥산올의 최소자연발화온도는 297°C로 측정되었다. 측정된 하부인화점과 상부인화점에 의한 폭발한계는 0.95 Vol%, 상한계는 10.7 Vol%로 계산되었다.

ABSTRACT

For the safe handling of cyclohexanol, this study was investigated the explosion limits of cyclohexanol in the reference data. The flash points and auto-ignition temperatures (AITs) by ignition delay time were experimented. The lower flash points of cyclohexanol by using closed-cup tester were experimented in 60°C~64°C. The lower flash points of cyclohexanol by using open cup tester were experimented in 66°C~68°C. This study measured relationship between the AITs and the ignition delay times by using ASTM E659 tester for cyclohexanol. The AIT of cyclohexanol was experimented as 297°C. The lower explosion limit (LEL) and the upper explosion limit UEL) by the measured the lower flash point and the upper flash point of cyclohexanol were calculated as 0.95 Vol% and 10.7 Vol%, respectively.

Keywords : Cyclohexanol, Flash point tester, Explosion limit, Autoignition temperature (AIT), ASTM E659

1. 서 론

산업 현장에서 취급하고 있는 각종 화학물질은 화재 및 폭발 위험성이 큰 것이 많다. 현장 기술자들은 공정상에서 화재 및 폭발로 기인한 재해를 방지하기 위해서 취급물질의 연소특성치, 공정의 특성 그리고 재해를 줄이기 위한 절차를 잘 알고 있어야 한다. 물질의 대표적인 연소특성치로는 인화점, 폭발한계, 최소자연발화온도, 최소산소농도, 최소발화에너지, 연소열 등이 있다⁽¹⁾.

인화점은 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다. 인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로서, 가연성액체의 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 폭발한계는 가연성물질(가스 및 증기)을 다루는 공정 설계 시 고려해야 할 중요한 변수로

써, 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다. 특히 폭발한계는 초기 온도, 초기 압력, 불활성가스의 농도, 화염전과 방향, 장치의 표준상태, 물리적 상태 등에 영향을 받으므로 문헌에 따라 다른 값들이 제시되고 있다. 또한 폭발한계를 실험하기 어려운 경우는 인화점을 사용하여 예측이 가능하다. 자연발화(Autoignition 혹은 Spontaneous Ignition)는 가연성 혼합기체에 열 등의 형태로 에너지가 주어졌을 때 스스로 타기 시작하는 산화현상으로, 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화할 수 있는 최저온도를 최소자연발화온도(Autoignition Temperature, AIT)라고 한다⁽²⁾.

본 연구에서 대상물질인 사이클로헥산올은 페놀의 수소 첨가 또는 시클로헥사논을 환원시켜서 만든다. 나일론의 중간 원료, 에멀션화제, 용제 등으로 다양하게 사용되고

있다. 본 연구에서는 사이클로헥산올의 인화점과 자연발화 온도를 측정하여 기존의 자료와 비교하였고, 폭발한계는 여러 문헌에 제시된 자료의 타당성을 검토하기 위해 측정된 인화점을 이용하여 계산하였다. 본 연구에서 제시된 사이클로헥산올의 자료는 이를 취급하는 공정에서 안전을 확보하는 지침 마련과 MSDS의 최신화에 유용한 정보를 제공하는데 목적이 있다.

2. 사이클로헥산올의 특성

2.1 물리적 특성

각 국에서는 사업장에서 취급하는 유해·위험물질에 대한 안전한 취급, 처리, 수송 및 보관을 위해 MSDS 자료를 제공하고 있다. 그리고 많은 단체에서 발간한 자료와 논문들에서도 물리적 특성치를 제공하고 있다. 사이클로헥산올의 물리적 특성은 요약하여 Table 1에 나타내었다⁽³⁾.

2.2 사이클로헥산올의 화학적 특성

사이클로헥산올은 위험물안전관리법 제 4류위험물의 제 2석유류(비수용성액체, 지정수량 1000 l)이고, 산업안전보건법에 의한 규제 작업환경측정대상물질로서 규정하고 있다. NFPA에서는 화재 위험성은 2등급 그리고 반응위험성은 0 등급이다. 사이클로헥산올은 무색의 점성 액체로서 물에는 미량이 녹고, 보통의 유기용매에 용해된다.

사이클로헥산올은 타는 동안 열분해 또는 연소에 의해 자극적이고 매우 유독한 가스를 생성할 수 있으며, 가열시 용기가 폭발할 수 있다. 피해야할 발화원은 열, 화염, 스파

크 및 기타 점화원 등이며, 플라스틱과 접촉을 피해야 한다. 그리고 산화제와의 접촉을 피해야 한다. 증기는 공기보다 무거우므로 누출 시 원거리의 발화원으로 부터 점화되어 순식간에 확산될 수 있다.

소화약제로는 알코올 포말, 이산화탄소 또는 물분무 등이 있으며, 질식소화 시 건조한 모래 또는 흙을 사용할 수 있다. 저장 및 보관방법은 점화원으로 부터 격리시킬 것 단단히 밀폐된 용기에 저장할 것 서늘하고 건조하며 통풍이 잘되는 곳에 저장해야 한다.

2.2.1 사이클로헥산올의 폭발한계

일반적으로 폭발한계는 점화원의 위치에 따라 값이 달라진다. 점화원이 하부에서 점화 후 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파인 경우 폭발하한계(LEL, Lower Explosion Limit)는 낮아지고, 폭발상한계(UEL, Upper Explosion Limit)는 높아져서 폭발범위는 넓어진다.

Table 2에 나타냈듯이 사이클로헥산올의 폭발한계 자료는 다른 물질에 비해 적은 편이다. Ignition handbook에서 폭발하한계는 1.2 Vol%를 제시하고 있으며, 폭발상한계는 9.8 Vol%를 제시하고 있다. Sigma는 폭발하한계는 1.25 Vol%, 폭발상한계는 12.25 Vol%로 상한계가 Ignition handbook보다 큰 값을 제시하고 있다. 그리고 Lange의 상한계는 5.3 Vol%로서 신뢰도가 적다고 본다.

2.2.2 사이클로헥산올의 인화점과 최소자연발화온도(AIT)

인화점은 가연성액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로, 하부인화점(Lower Flash Point)과 상부인화점(Upper Flash Point)으로 나눌 수 있다. 인화점 측정의 매개변수(Parameter) 들로는 용기형태, 시료량, 발화원, 온도조절기, 주위압력, 시료의 균일성, 실험자, 자료의 편차 등이 있다. 측정방법으로 밀폐식(CC)은 Pensky-Martens과 Setaflash 등이 있으며, 개방식(OC)은 Tag와 Cleveland 등을 들 수 있다⁽²⁾.

Table 1. Physical Properties of Cyclohexanol

Component	Cyclohexanol
CAS number	188-93-0
Molecular formula	C ₆ H ₁₁ OH
Boiling point	161.1 °C
Melting point	25.2 °C
Vapor pressure	0.13 kPa (20 °C)
Viscosity	57.5 mPa · s (25 °C)
Solubility (Water)	37.5 g/L (25 °C)
Critical temperature	377 °C
Critical pressure	42.6 atm
Vapor density (Air = 1)	3.50
Specipic gravity (Water = 1)	0.96

Table 2. Comparison of Explosion Limits of Cyclohexanol in Air by Several References

References	Explosion Limits [Vol%]	
	Lower	Upper
Ignition ⁽⁴⁾	1.2	9.8
SFPE ⁽⁵⁾	1.2	-
Sigma ⁽⁶⁾	1.25	12.25
CRC ⁽⁷⁾	1.0	9.0
Lange ⁽⁸⁾	1.3	5.3

Table 3. The Lower Flash Points of Several Reported Data for Cyclohexanol

Compound	Flash points [°C]						
	NFPA ⁽⁹⁾	Ignition ⁽⁴⁾	SFPE ⁽⁵⁾	Sigma ⁽⁶⁾	CRC ⁽⁷⁾	Flick ⁽¹⁰⁾	Fluka ⁽¹¹⁾
Cyclohexanol	68	68	68	68	68	63 (CC)	68 (OC)

Table 4. Comparison of Several Flash Point Test Methods

Test methods	Test vessel diameter (cm)	Test vessel depth (cm)	Test vessel volume (ml)	Heating method
ASTM D93 Pensky-Martens closed-cup	5.085	5.6	100	For ordinary liquids, the temperature of the specimen is increased at 5~6 °C/min
ASTM D3278 Setaflash closed-cup	5.0	1.0	2 or 4	Sample cup is electrically heated or chilled and sample temperature is kept constant
ASTM D1310 Tag open cup	5.3	5.0	70	The temperature of the specimen is increased at 1 ± 0.25 °C/min.
ASTM D92 Cleveland open cup	6.4	3.4	80	The temperature of the specimen is increased at 5~6 °C/min

Table 3에서는 사이클로헥산올의 하부인화점을 정리하여 나타내었다. 밀폐식 측정 장치에서는 NFPA 비롯해 대부분의 문헌에서는 68 °C를 제시하고 있으나, Flick는 63 °C (CC)를 제시하고 있다. 제시된 68 °C는 개방식 장치에 의한 측정값으로 판단되므로 따라서 공정안전을 위해서는 사이클로헥산올의 인화점의 고찰은 필요하다.

최소자연발화온도(AIT)는 연료의 구조, 개시온도, 화학 양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 지연시간 등 많은 인자에 의존한다. 사이클로헥산올에 대해 NFPA^(4,6,9)을 비롯하여 모든 문헌들에서는 300 °C로 제시되고 있다. 이는 기존의 실험연구를 모두 인용한 것으로 판단되므로 최적의 공정설계를 위해서는 정확한 자연 발화온도와 발화지연시간의 실험적 연구가 필요하다.

3. 연소특성 실험장치

3.1 재료

본 연구에서 사용한 사이클로헥산올(Wako, 98%)은 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

3.2 인화점 측정

인화점은 여러 매개변수에 의해 영향을 받으며, 주요 변수로는 용기 형태, 시료량, 발화원, 온도 조절기, 주위 압력, 시료의 균일성, 실험자, 자료의 편차 등이 있다.

본 연구에서 Pensky-Martens와 Setaflash 밀폐식 그리고 Tag와 Cleveland 개방식 인화점 장치를 사용하였다. 측정 장치의 구성 요소를 간략히 정리하면 다음과 같다⁽¹²⁾.

Pensky-Martens 밀폐식 장치는 몸체부, Test Cup 장치부, 교반부, 화염 공급부로 나눌 수 있다. Test Cup 장치부의 Cup의 재질은 열전도도가 높은 구리로 되어 있고, Test Cup Handle, 온도계 삽입구, Test Cup 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다.

Setaflash 밀폐식 장치는 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다. 몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기 등으로 구성되어 있다. 시료 장치부는 시료컵, 온도계 삽입구, 시료컵 상부 개폐기 손잡이로 구

성되어 있다. 화염 공급부는 화염 접근장치, 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전밸브 등으로 구성되어 있다.

Tag 개방식 장치는 가연성 액체의 인화점 및 연소점 측정이 가능한 장치로, 시료컵, 승온 다이얼, 수조, 시험열 발생장치 등으로 구성되어 있으며, 부가장치로는 시료컵의 시료 수위를 조절할 수 있는 레벨수준 유지장치가 있다.

Cleveland 개방식 장치는 인화점 및 연소점을 측정하는 장치로, 몸체부, 시료컵 장치부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다. 시료 장치부의 시료컵, 시료컵 조절기, 온도계 삽입구, 시료컵 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염 접근장치, 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전밸브 등으로 구성되어 있다.

각 인화점 측정장치들의 용기 특성 및 시험방법을 요약하여 Table 4에 나타내었다.

3.3 자연발화온도 측정

자연발화점 측정은 ASTM E659 장치를 사용하였으며, 장치는 로, 온도 조절기, 열전대, 플라스크, 주사기, 거울, 에어건 등으로 구성되어 있다⁽¹³⁾.

실험 방법은 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열하고, 설정온도에 도달하면 플라스크 내부에 주사기로 시료를 0.1 ml를 넣었다. 그리고 10분 동안 관찰 후 발화가 일어나지 않으면 다시 온도를 설정한 후 10분 전에 발화가 일어나면 설정 온도 보다 30 °C 낮게 설정하고 3~5 °C 혹은 10 °C씩 증가시키면서 측정하였고, 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 인화점에 의한 폭발한계 비교

Table 2의 폭발한계 자료를 검토한 결과 실험장치의 크기나 모양 그리고 화염전파방향에 따라 폭발한계가 변화함을 알 수 있다. 그 동안 공정에서 안전을 위해 폭발한계는 1.2 Vol%와 상한계는 9.8 Vol%를 사용하는 것이 타당하다고 본다.

사이클로헥산올의 폭발한계의 자료를 검증하기 위해

Table 5. Comparison of Estimated Lower and Upper Explosion Limits (LEL, UEL) with Experimental Lower and Upper Flash Points for Cyclohexanol

Testers	Experimental flash points (°C)		Estimated explosion limits (Vol%)	
	Lower	Upper	Lower	Upper
Setaflash	60	101	0.95	10.7
Pensky-Martens	64	-	1.26	-
Tag	68	-	1.66	-
Cleveland	66	-	1.45	-

Antoine 식을 사용하여 폭발하한계를 산출하였는데, 사용된 Antoine 식은 다음과 같다⁽¹⁴⁾.

$$\log P^f = 6.2553 - \frac{912.87}{(t + 109.13)} \quad (1)$$

여기서, P^f 는 증기압(mmHg)이고, t 는 온도(°C)이다.

식(1)을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는데, Setaflash와 Pensky-Martens 밀폐식, Tag와 Cleveland 개방식에 의해 얻어진 인화점을 이용하여 폭발한계를 결과를 Table 5에 나타내었다.

사이클로헥산올의 하부인화점의 경우, 밀폐식인 Setaflash에서는 60 °C, Pensky-Martens에서는 64 °C, 개방식인 Tag에서는 68 °C, Cleveland에서는 66 °C로 측정되었다. 본 연구에서 Setaflash 장치에 의해 측정된 하부인화점 60 °C는 Table 3에 제시된 기존의 인화점 자료 가운데 가장 낮게 제시한 63 °C보다는 3 °C 낮게 측정되었으며, Cleveland 개방식의 인화점 66 °C는 기존 자료보다 2 °C 낮게 측정되었다. 또한 사이클로헥산올의 연소점은 개방식 측정장치에서 얻은 하부인화점과 동일한 온도에서 측정되었다.

본 실험에서 얻은 하부인화점을 적용하는 경우 폭발하한계를 예측한 결과, Setaflash 밀폐식에서 얻은 실험값 60 °C는 약 0.95 Vol%로 계산되었고, Tag 개방식에서 얻은 68 °C는 1.66 Vol%로 예측되었다. 계산된 폭발하한계 0.95 Vol%는 CRC의 문헌값과 거의 일치하고 있다. 또한 상부인화점인 101 °C를 적용하여 계산된 폭발상한계는 10.7 Vol%로, 기존의 문헌값과 모사성이 크다고 본다.

4.2 사이클로헥산올의 자연발화온도 고찰

본 실험에서는 기존의 자료를 근거로 270 °C에서 실험한 결과 발화가 되지 않았으며, 또한 20 °C를 상승시킨 290 °C에서도 비발화하였다. 다시 20 °C를 상승시킨 320 °C에서 실험한 결과 11.76 s에서 발화하여 2~5 °C로 낮추면서 실험한 결과 297 °C, 21.05 s에서 최소자연발화온도를 찾을 수 있었다. 최소자연발화온도 297 °C를 기점으로 5 °C 혹은 10 °C씩 상승시켜 발화지연시간을 측정할 결과 330 °C에서는 6.81 s, 345 °C에서는 5.33 s, 380 °C에서는 3.50 s, 430 °C에서는 2.95 s 그리고 490 °C에서는 1.80 sec

에서 발화하였다. 사이클로헥산올의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 실험한 결과를 Table 6에 나타내었다.

본 연구에서 사이클로헥산올의 최소자연발화온도가 297 °C로 측정됨에 따라 기존의 문헌값과 차이가 없으므로 사이클로헥산올의 최소자연발화온도는 약 300 °C 정도를 사용하는 것이 바람직하다고 본다.

제시한 실험 자료를 선형식인 Arrhenius 형태 식과 비선형 형태 식을 이용한 최적화된 식은 다음과 같다.

$$\ln \tau = -6.54 + 5279014 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

식(2)을 log τ 와 (1/T)의 관계로 다시 표현하면 다음과 같다.

$$\log \tau = -2.84 + 2292.71 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

식(3)에 의한 예측된 발화지연시간들을 실험값과 비교하여 Table 6과 Figure 1에 나타내었다. 예측값과 문헌값의 차

Table 6. Comparison of Experimental and Calculated Ignition Delay Time by the AIT for Cyclohexanol

No.	T [K]	τ_{exp} [s]	$\ln \tau_{exp}$	τ_{est} (Eq. 3)
1	570.15	21.05	3.0469	15.18
2	578.15	15.32	2.7292	13.34
3	583.15	12.81	2.5502	12.35
4	593.15	11.76	2.4647	10.60
5	603.15	6.81	1.9184	9.12
6	618.15	5.33	1.6734	7.40
7	653.15	3.50	1.2528	4.68
8	703.15	2.91	1.0682	2.63
9	763.15	1.80	0.5878	1.46
A.A.D.	-	-	-	1.74

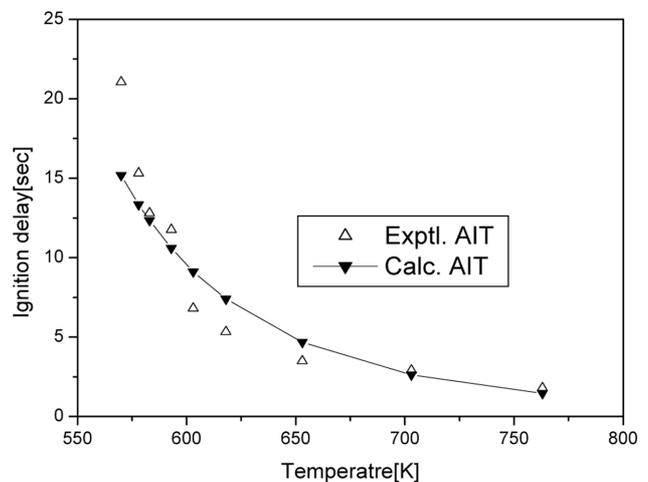


Figure 1. A comparison between the experimental and calculated delay times for cyclohexanol.

이의 정도를 알기 위해 Average Absolute Deviation(A.A.D.) 과 상관계수(r)를 사용하였다⁽¹³⁾.

$$\text{A.A.D.} = \sum \frac{|\tau_{\text{est.}} - \tau_{\text{exp.}}|}{N} \quad (4)$$

$$r = \left(\frac{\text{SSR}}{\text{SST}} \right)^{1/2} \quad (5)$$

여기서 $\tau_{\text{est.}}$ 는 추산식에 의해 추산된 발화지연시간이고, $\tau_{\text{exp.}}$ 는 실험값이며, N은 자료수, 은 상관계수, SSR은 회귀에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Regression), SST는 SSR과 잔차에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Residual Error)의 합이다.

식(3)에 의한 예측값과 실험값 사이의 평균절대오차는 1.74 sec, 상관계수(r)는 0.92로서 실험값과 모사성이 있다.

활성화에너지(E)의 계산은 Semenov⁽¹⁵⁾가 제시한 식(6)을 이용하면 가능하다.

$$\log \tau = \frac{52.55E}{T} + B \quad (6)$$

식(3)을 식(6)에 대입하여 계산된 활성화에너지는 43.63 kJ/mol이다.

5. 결 론

본 연구에서는 사이클로헥산올의 연소특성치들 가운데 인화점과 최소자연발화온도(AIT)를 측정하여 기존 문헌들과 비교하였고, 또한 측정된 인화점을 이용하여 폭발한계를 계산한 결과를 문헌에 제시된 값들과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 사이클로헥산올의 폭발한계를 고찰한 결과, 폭발한계는 1.2 Vol%, 상한계는 약 10 Vol%가 사용되고 있다.

2) Setaflash 밀폐식에 의한 인화점은 60 °C, Pensky-Marten 밀폐식은 64 °C, Cleveland 개방식은 66 °C 그리고 Tag 개방식은 68 °C로 측정되었다.

3) Setaflash 장치에 의한 하부인화점 60 °C와 상부인화점 101 °C에 대해 증기압 식을 이용하여 계산된 폭발한계는 0.95 Vol%, 상한계는 10.7 Vol%였다.

4) 측정된 사이클로헥산올의 최소자연발화온도는 297 °C로서 기존의 문헌값인 300 °C와 비슷하게 측정되었다.

5) 사이클로헥산올의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계는 다음과 같다.

$$\log \tau = -2.84 + 2292.71 \left(\frac{1}{T} \right)$$

6) Semenov식을 이용하여 계산된 사이클로헥산올의 활성화에너지(E)는 43.63 kJ/mol이다.

References

1. D. A. Crowl and J. F. Louvar, "Chemical Process Safety Fundamentals with Application", 2nd ed., Pearson Education Inc. (2002).
2. F. P. Lees, "Loss Prevention in the Process Industries", Vol. 2, 2nd ed., Butterworth-Heinemann (1996).
3. R. H. Perry and D. W. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th ed., McGraw-Hill (1997).
4. V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE (2003).
5. SFPE, "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", 2nd ed., SFPE (1995).
6. R. E. Lenga and K. L. Votoupal, "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume ~", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc. (1993).
7. D. R. Lide, "Handbook Chemistry and Physics", 76th ed., CRC Press (1996).
8. J. A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 14th ed. McGraw-Hill (1992).
9. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA (1991).
10. E. W. Flick, "Industrial Solvent Handbook", 3rd. ed., Noyes, Data Corp., Park Ridge, N.J. (1985).
11. Fluka Chemie AG, Catalog 1986-87, CH-9470, Bucks/Switzerland.
12. D. M. Ha, "The Measurement of Fire and Explosion Properties of n-Pentadecane", J. of the Korean Society of Safety, Vol. 28, No. 4, pp. 53-57 (2013).
13. D. M. Ha, "Risk Assessment by means of Measurement of Combustible Characteristics for n-Noanol", J. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 26, No. 2, pp. 84-89 (2012).
14. J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA (1980).
15. N. N. Semenov, "Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Vol. 2", Princeton University Press, Princeton, N.J. (1959).