

아니솔의 연소특성치의 측정에 의한 MSDS의 적정성

하동명

세명대학교 보건안전공학과

Appropriateness of MSDS by Means of the Measurement of Combustible Properties of Anisole

Dong-Myeong Ha

Dept. of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

(Received February 9, 2015; Revised March 18, 2015; Accepted April 1, 2015)

요 약

아니솔의 안전한 취급을 위해, 폭발한계는 문헌을 통해 고찰하였고, 인화점과 발화지연시간에 의한 발화온도를 측정하였다. 그 결과, 밀폐식 장치에 의한 아니솔의 하부인화점은 39°C와 42°C로 측정되었으며, 개방식에서는 50°C와 54°C로 측정되었다. ASTM E659 장치를 사용하여 자연발화온도와 발화지연시간을 측정하였고, 아니솔의 최소자연발화온도는 390°C로 측정되었다. 측정된 하부인화점에 의한 폭발한계는 1.07 Vol%로 계산되었다.

ABSTRACT

For the safe handling of anisole, this study was investigated the explosion limits of anisole in the reference data. The flash points and auto-ignition temperatures (AITs) by ignition delay time were experimented. The lower flash points of Anisole by using closed-cup tester were experimented in 39°C and 42°C. The lower flash points of Anisole by using open cup tester were experimented in 50°C and 54°C. This study measured relationship between the AITs and the ignition delay times by using ASTM E659 tester for Anisole. The AIT of Anisole was experimented as 390°C. The lower explosion limit (LEL) by the measured the lower flash point for Anisole were calculated as 1.07 Vol%.

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

1. 서 론

화학물질의 화재 및 폭발 사고는 해마다 증가하는 추세를 보이고 있는데, 이는 기술의 급속한 발전에 따라 유해·위험물질을 취급하고 있는 화학산업뿐만 아니라, 소재산업, 반도체 산업 등 다양한 분야에서 사용되고 있기 때문이다. 새로운 공정에서 취급하는 새로운 화학물질의 사용 증가에 따른 화학물질의 공급의 다양화 및 다변화로 인해 안전관리 역시 정보와 업무의 다양성이 요구되고 있다. 이와 같이 다양성의 요구를 충족하기 위해 중요한 것은 취급물질에 대한 정확한 정보를 파악하는 것이 우선되어야 한다. 유해·위험물을 취급하는 공정들은 일단 사고가 나면 막대한 인적·물적 피해를 가져오는 중대 재해로 전개되는 경우가 많다. 따라서 현장 기술자들은 공정상에서 화재 및 폭발을 방지하기 위하여 취급 물질의 연소 특성치뿐만 아니라 재해를 줄이기 위한 절차의 개념을 정립해야 한다.

화재 및 폭발을 예방하기 위해서는 취급물질의 인화점, 폭발한계, 최소자연발화온도 등의 정확한 연소특성치들을 알아야 한다⁽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 변수로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다. 특히 폭발한계는 초기 온도 등 여러 인자에 따라 영향을 받으므로 문헌에 따라 다른 값들이 제시되고 있다. 또한 폭발한계를 실험하기 어려운 경우는 인화점을 사용하여 예측이 가능하다. 자연발화는 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⁾.

아니솔은 메톡시벤젠이라고도 하며, 강한 방향성을 가지는 무색 액체로서 물에는 녹지 않지만, 알코올과 에테르에는 녹는다. 아니솔은 향수, 용매, 합성원료, 향료, 구충제, 유기 화합물 제조에서 중요한 중간체 그리고 열 전달매질로 다양하게 사용되고 있다. 아니솔은 인화 및 발화를 하는 물질인데도 불구하고 산업안전보건공단(KOSHA)에서 제공하는 Material Safety Data Sheet (MSDS)⁽³⁾에서는 이에 대한 정보가 제시되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 아니솔의 인화점과 자연발화온도를 측정하여 기존의 자료와 비교하였고, 폭발한계는 여러 문헌에 제시된 자료의 타당성을 검토하기 위해 측정된 인화점을 이용하여 계산하였다. 본 연구에서 제시된 아니솔의 자료는 이를 취급하는 공정에서 안전을 확보하는 지침 마련과 MSDS의 최신화에 유용한 정보를 제공하는데 목적이 있다.

2. 이론적 배경

2.1 아니솔의 물리적 및 연소특성

2.1.1 아니솔의 물리적 특성

각 국에서는 사업장에서 취급하는 유해·위험물질에 대한 안전한 취급, 처리, 수송 및 보관을 위해서 MSDS 자료를 제공하고 있으며, 우리나라에서는 KOSHA에서 제공하고 있다. 또한 안전관련 협회나 단체 등과 논문들에서도 물리적 특성치를 제공하고 있다. 아니솔은 다른 이름으로 메톡시벤젠으로 부르고 있으며, Table 1에 물리적 특성을 요약하여 나타내었다^(4,5).

2.1.2 아니솔의 연소특성

아니솔은 위험물안전관리법 제 4류위험물의 제 2석유류

(수용성액체, 지정수량 1,000 L)이고, 산업안전보건법에 의한 규제는 해당되지 않으나, 폐기물관리법에서는 지정폐기물로 규정하고 있다. NFPA에서는 건강위험성 1, 화재위험성 2로 규정하고 있다. 아니솔은 무색 액체로서 물에는 녹지 않지만, 알코올과 에테르 등에 녹는다.

아니솔은 연소하는 동안 자극적이고 매우 유독한 가스가 발생하며, 증기는 공기와 혼합할 때 점화원에 의해 폭발 위험성을 지니고 있다. 금속과 접촉 시 가연성 수소가스를 생성할 수 있고, 연소하는 동안 열분해에 의해 자극적이고 매우 유독한 가스가 발생된다. 밀폐공간에 인화성 및 독성 가스가 축적될 수 있으므로 안전관리가 필요하다. 피해야할 발화원은 열, 스파크, 화염, 고열 등이며, 증기는 공기보다 무거우므로 누출 시 원거리의 발화원으로 부터 점화되어 순식간에 확산될 수 있다.

소화약제로는 알코올 포말, 이산화탄소 또는 물분무를 사용하고, 질식 소화시 건조 모래 혹은 흙을 사용한다. 저장 및 보관방법은 차고 건조하며 통풍이 잘되는 곳에 저장해야 한다.

2.2 아니솔의 연소특성치 분석

공정에서 취급하는 위험물질들의 연소특성치는 대표적으로 폭발한계, 인화점, 최소자연발화온도 등을 들 수 있다.

폭발한계는 온도, 압력, 산소농도, 불활성가스의 농도, 화염전파 방향, 장치의 표준상태, 물리적 상태 등에 영향을 받으므로 문헌에 따라 다른 값들이 제시되고 있다.

인화점은 가연성액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로서 하부인화점과 상부인화점으로 나눌 수 있다. 인화점 측정의 매개변수(Parameter)로는 용기형태, 시료량, 발화원, 온도조절기, 주위압력, 시료의 균일성, 실험자, 자료의 편차 등이 있다. 측정방법으로 밀폐식(Closed Cup, CC)은 Pensky-Martens과 Setaflash 등이 있으며, 개방식(Open Cup, OC)은 Tag와 Cleveland 등이 있다. 따라서 문헌에 따라 각각 다른 값들이 제시되고 있다.

최소자연발화온도(AIT)는 연료의 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류, 지연시간 등 실험 조건에 의존하므로 각 문헌에 따라 차이를 보이고 있는데, 특히 AIT는 다른 연소특성치에 비해 편차가 크다.

본 연구에서는 아니솔에 대해 문헌에 제시된 연소특성치를 조사하여 Table 2에 나타내었다. 문헌에 따라 인화점은 41°C (CC)와 52°C (OC)가 제시되고 있으며, AIT는 NFPA를 비롯해 문헌들에서는 475°C를 제시하고 있다. 폭발한계는 Ignition에서 유일하게 폭발한계 1.3 vol%, 상한계 9.0 vol%를 제시하고 있다. 그러나 KOSHA의 MSDS에서는 연소특성치는 제시되지 않은 물질로서 이를 취급하는 공정의 안전은 확보할 수 없다고 본다.

또한 Table 2에 제시된 AIT는 한 문헌에서 제시된 값을 그대로 인용된 것으로 판단된다. 따라서 아니솔을 취급

Table 1. Physical Properties of Anisole

Component	Anisole
CAS number	100-66-3
Structure formula	C ₆ H ₅ OCH ₃
Boiling point	155°C
Melting point	-37°C
Vapor pressure	3.54 mmHg (at 25°C)
Viscosity	1.056 mPa · s (at 25°C)
Solubility (ater)	104 mg/L (at 25°C)
Critical temperature	372°C
Critical pressure	4.25 MPa
Vapor density (air = 1)	3.7
Specipic gravity (water = 1)	0.9961

Table 2. Comparison of Combustion Properties of Anisole in Several References

References	Flash points [°C]	AIT [°C]	Explosion limits [vol%]	
			Lower	Upper
NFPA ⁽⁶⁾	52 (OC)	475	-	-
SAX ⁽⁷⁾	51.7 (OC)	475	-	-
Ignition ⁽⁸⁾	41 (CC)	475	1.3	9.0
Stephenson ⁽⁹⁾	43 (CC), 51.7 (OC)	-	-	-
KOSHA ⁽⁵⁾	-	-	-	-

하는 공정의 안전을 확보하기 위해서는 연소특성치의 이론적 및 실험적 연구가 반드시 필요하다.

3. 실험재료 및 측정장치

3.1 재료

본 연구에서 사용한 아니솔(Wako, 98%)은 별도의 정제 과정을 거치지 않고 사용하였다.

3.2 인화점 측정

본 연구에서 아니솔의 인화점을 측정하기 위해서, Pensky-Martens와 Setaflash 밀폐식 그리고 Tag와 Cleveland 개방식 인화점 장치를 사용하였으며, 측정 장치의 구성 요소를 간략히 정리하면 다음과 같다^(10,11).

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 구성되어 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, 시험염 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.

인화점의 측정 횟수는 3회 반복실험에서 동일한 값이 측정되면 실험값으로 채택하고, 1~2°C의 평균오차가 생기는 경우는 5회 측정하여 평균값을 채택한다.

각 인화점 측정장치들의 용기 특성 및 시험방법을 요약하여 Table 3에 나타내었다.

3.3 자연발화온도 측정

자연발화점 측정은 ASTM E659 장치를 사용하였으며, 장치는 크게 로, 온도 조절기, 열전대, 플라스크, 주사기, 거울, 에어건 등으로 구성되어 있다^(10,11).

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 10분전에 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 아니솔의 인화점에 의한 폭발한계 비교

Table 2에 제시된 아니솔의 폭발한계 자료를 검증하기 위해 Antoine 식을 사용하여 폭발한계를 계산하였는데, 사용된 Antoine 식은 다음과 같다⁽¹²⁾.

Table 3. 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 4. Comparison of Estimated Lower Explosion Limits (LEL) with Experimental Lower Flash Points for Anisole

Testers	Experimental flash points (°C)	Estimated lower explosion limits (vol%)
Setaflash	39	1.07
Pensky-Martens	42	1.27
Tag	50	1.97
Cleveland	54	2.43

$$\ln P^f = 14.2247 - \frac{3431.43}{(T - 69.58)} \quad (1)$$

여기서, P^f 는 증기압(kPa)이고, T는 온도(K)이다.

식(1)을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는데, Setaflash와 Pensky-Martens 밀폐식, Tag와 Cleveland 개방식에 의해 얻어진 인화점을 이용하여 폭발한계를 계산한 결과를 Table 4에 나타내었다.

아니솔의 하부인화점의 경우, 밀폐식인 Setaflash에서는 39°C, Pensky-Martens에서는 42°C, 개방식인 Tag에서는 50°C와 Cleveland에서는 54°C로 측정되었다. 본 연구에서 Setaflash 장치에 의해 측정된 하부인화점 39°C는 Table 2에 제시된 기존의 값들보다는 약 2~4°C 정도 낮게 측정되었다.

본 실험에서 얻은 하부인화점을 적용하는 경우 폭발한계를 예측하기 위해서, Setaflash 밀폐식에서 얻은 하부인화점 39°C를 식(1)에 적용한 결과 폭발한계는 1.07 vol%로 계산되었다. 계산된 폭발한계 1.07 vol%는 Table 1에 제시한 기존의 문헌값 1.3 vol%보다 약 0.23 vol% 낮게 측정되었다. 따라서 본 연구에서 인화점을 이용한 폭발한계 예측값을 공정에 적용하는 방안과 인화점에 의한 폭발한계 연구의 활용에 가능하다고 본다.

4.2 아니솔의 자연발화온도 고찰

본 실험에서는 기존의 자료를 근거로 440°C에서 실험한 결과 10.81 s에서 발화가 되어, 다시 이 보다 30°C를 낮춘 410°C에서도 실험한 결과 역시 14.87 s에서 발화가 되었다. 다시 30°C를 낮춘 380°C에서 실험한 결과 비발화되었으며, 385°C와 387°C에서도 역시 비발화되어, 다시 1~2°C 상승시켜 실험한 결과 390°C, 17.75 s에서 최소자연발화온도를 찾을 수 있었다. 최소자연발화온도를 시작으로 450°C에서는 9.08 s, 460°C에서는 7.72 s, 470°C에서는 6.98 s 그리고 480°C에서는 4.01 s에서 발화하였다. 아니솔의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 실험한 결과를 Table 5에 나타내었다.

본 연구에서 측정된 아니솔의 최소자연발화온도 390°C는 Table 2에 제시된 기존의 문헌값 475°C보다는 약 85°C 낮게 측정됨에 따라 이를 취급하는 공정에서는 새로운 방호시스템 구축이 필요하다고 판단된다.

일반적으로 공정안전을 위해서 AIT도 중요하지만, 발화지연시간을 5~10 s를 적용하는 경우가 있으므로 발화지연시간과 발화온도의 실험자료가 필요하다. 따라서 아니솔 공정의 방호시스템에 적용하기 위해서, 발화지연시간과 발화온도의 관계를 Arrhenius 형태 식을 이용한 최적화 결과 다음과 같은 식을 얻었다.

$$\ln \tau = -7.66 + 7058.31 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

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

$$\log \tau = -3.33 + 3065.39 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

식(3)에 의한 예측된 발화지연시간들을 실험값과 비교하여 Table 5과 Figure 1에 나타내었다. 예측값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 Average Absolute Deviation (A.A.D.)와 결정계수(r^2)를 사용하였다⁽¹³⁾.

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

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

여기서 $\tau_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 발화지연시간이고, $\tau_{exp.}$ 는 실험값이며, N은 자료수, r^2 은 결정계수, 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 0.88 s, 결정계수(r^2)는 0.94로서 실험값과 모사성이 크다.

활성화에너지(E)의 계산은 Semenov⁽¹⁴⁾가 제시한 식(6)을 이용하면 가능하다.

Table 5. Comparison of Experimental and Calculated Ignition Delay Time by the AIT for Anisole

No.	T [K]	$\tau_{exp.}$ [s]	$\ln \tau_{exp.}$	$\tau_{est.}$ (Eq. 3)
1	663	17.75	2.87639	19.73
2	673	16.23	2.78686	16.85
3	683	14.87	2.69935	14.45
4	693	12.12	2.49486	12.45
5	703	11.11	2.40785	10.77
6	713	10.81	2.38047	9.36
7	723	9.08	2.20607	8.16
8	733	7.72	2.04381	7.14
9	743	6.98	1.94305	6.28
10	753	4.01	1.38879	5.53
A.A.D.	-	-	-	0.88

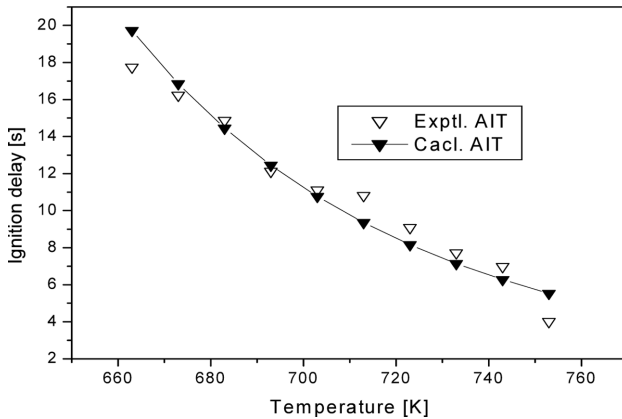


Figure 1. A comparison between the experimental and calculated delay times for anisole.

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

식(3)을 식(6)에 대입하여 계산된 활성화에너지는 58.33 kJ/mol이다.

5. 결 론

본 연구에서는 아니솔의 연소특성치를 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) Setaflash 밀폐식에 의한 인화점은 39°C, Pensky-Marten 밀폐식은 42°C, Tag 개방식은 50°C 그리고 Cleveland 개방식은 54°C로 측정되었다.

2) Setaflash 장치에 의한 하부인화점 39°C에 대해 증기압 식을 이용하여 계산된 폭발하한계는 1.07 vol%였다.

3) 측정된 아니솔의 최소자연발화온도는 390°C는 기존의 문헌값인 475°C보다 약 85°C 낮게 측정되었다.

4) 아니솔의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계는 다음과 같다.

5) Semenov식을 이용한 아니솔의 활성화에너지(E)는 58.33 kJ/mol로 계산되었다.

6) 아니솔의 연소특성치는 한국산업안전보건공단(KOSHA)의 MSDS에 제시되지 않고 있으므로, 본 연구에서 제시한

연소특성치를 활용하는 것이 공정 안전을 확보하는 방안이라고 본다.

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. KOSHA, /www.kosha.or.kr/msds/msdsMain.do?menuId=69.
4. D. R. Lide, "Handbook Chemistry and Physics", 76th ed., CRC Press (1996).
5. R. H. Perry and D. W. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th ed., McGraw-Hill (1997).
6. NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA (1991).
7. R. J. Lewis, "SAX's Dangerous Properties of Industrial Materials", 11th ed., John Wiley & Son, Inc., N.J. (2004).
8. V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE (2003).
9. R. M. Stephenson, "Flash Points of Organic and Organometallic Compounds," Elsevier Science Publishing Co. Inc. (1987).
10. 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).
11. 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).
12. T. E. Vittal Prasad, R. Deshmukh, A. Kuman and D. H. L. Prasad, "(Vapor + liquid) Equilibrium of Binary Mixtures Formed by N,N-Dimethyl formamide with Some Compounds at 95.1 kPa", Fluid Phase Equilibria, Vol. 245, pp. 11-17 (2007).
13. D. M. Ha, "The Evaluation of Hazard by Measurement of Combustible Characteristics of n-Tetradecane", J. of the Korean Society of Safety, Vol. 27, No. 5, pp. 70-76 (2012).
14. N. N. Semenov, "Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Vol. 2", Princeton University Press, Princeton, N.J. (1959).