

[Research Paper]

DMF함유 혼합 유기용제에 대한 인화점의 측정과 평가

이정석[†] · 한우섭* · 이근원**

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 차장, *한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 부장,
**한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 국장

Measurement and Evaluation of Flash Point for the DMF Contained Organic Solvent Mixtures

Jung-Suk Lee[†] · Ou-Sup Han* · Keun-Won Lee**

Senior Manager, Dept. of Chemical Safety, OSHRI, KOSHA,

*Director, Dept. of Chemical Safety, OSHRI, KOSHA,

**Director, OSHRI, KOSHA

(Received July 8, 2019; Revised July 31, 2019; Accepted August 2, 2019)

요 약

본 연구에서는 합성피혁 제조 공정에서 주로 사용되는 혼합 유기용제 중에서 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF)를 기준물질로 톨루엔과 메틸에틸케톤 등이 혼합된 2성분 및 3성분 혼합물질 7종류에 대하여 국제적으로 표준화된 시험방법을 이용하여 인화점을 측정하였다. 그리고 몇 가지 예측모델을 이용하여 인화점을 예측하고 실험 결과와 비교하였다. 그 결과, 2성분 혼합물에서 DMF 몰분율이 약 0.7 이하인 경우는 혼합물의 인화점이 25 °C 이하로 관측되어, 고인화점 물질의 혼합에 의한 인화점상승에 대한 효과가 작은 것으로 나타났다. 그리고 평균온도차이를 이용하여 각 모델별 예측값을 평가한 결과, 르샤틀리에 모델의 경우가 1.95 °C로 측정값에 가장 근사한 것으로 나타났다.

ABSTRACT

The flash points of DMF based organic solvent mixtures used in the synthetic leather manufacturing process were measured. The test group was composed of seven types of solvent mixtures, which included DMF, toluene, and MEK. Each flash point was tested according to the international standard test methods of KS M 2010. The flash points were then predicted using some prediction models and compared with the measured data. From the analysis results, the binary mixtures with a mole ratio of less than approximately 0.7 showed that the measured values were under 25 °C. This showed that the expectation for the flammable risk lowering effects due to the mixing of high flash point materials was reduced. In addition, the predicted values were evaluated using the average absolute deviation (A.A.D). The results showed that the Le Chatelier's models had an "A.A.D" of 1.95 °C and were the closest to the measured values.

Keywords : Flash point, Organic solvent mixture, DMF, Toluene, MEK

1. 서 론

화학제품제조업을 포함하여 우리나라 산업현장에서는 여러 종류의 유기용제를 다양한 목적으로 사용하는데, 공정의 특성이나 사용목적에 따라서 2가지 이상을 혼합하여 사용하는 경우가 많다. 이러한 유기용제들 중에서 Dimethylformamide

(DMF)는 다른 유기용제와 달리 물에 대한 용해성을 갖는 양쪽성 물질로써 인공피혁 제조공정에서 톨루엔 및 메틸에틸케톤(MEK)과 다양한 비율로 혼합되어 원료 표면에 다공성을 부여하는 목적으로 사용된다. 일반적으로 유기용제는 휘발특성 때문에 공정 중에서 작업자에게 노출될 가능성이 높는데, 특히 DMF는 체내에 흡입되거나 흡수될 경우에 간

[†] Corresponding Author, E-Mail: suk1139@kosha.or.kr. TEL: +82-42-869-0334, FAX: +82-42-863-9002

© 2019 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

독성을 유발하는 것으로 알려져 있으며, 그 건강상의 위험성 때문에 관리대상 유해물질로 지정되어 법적으로 관리하고 있다⁽¹⁻³⁾. 그러나 노출에 의한 중독과 같은 산업보건상의 문제 이외에도 혼합 유기용제는 환기가 충분하지 않은 공간에서 누출되는 경우에 화재 및 폭발로 이환될 위험성이 있으며, 현장에서 빈번하게 조성을 변화시켜서 제조한 혼합물은 위험성이 제대로 평가되지 않은 상태에서 사용될 우려가 있다.

인화점은 화학물질의 화재폭발 위험성을 대변하는 물리적위험성 인자 중에 하나로써, 화학물질의 안전한 사용, 운송 및 저장을 위한 중요한 정보이다. 따라서 이러한 인화점을 측정하지 않고 예측하기 위하여 많은 연구들이 수행되었으며, 그 결과로 다양한 모델들이 제시되었다. Ha 등^(4,5)은 가연성 이성분계 혼합물에 대하여 태그밀폐식 인화점을 측정하고 UNIFAC식과 최적화방법에 의해서 예측한 모델과 비교하였다. 그리고 개방식 장치를 이용하여 이성분계 혼합물에 대한 인화점을 측정하고 Raoult의 법칙과 최적화 기법에 의해 예측된 결과를 비교하였다. Satyarayana 등⁽⁶⁾은 물질의 끓는점을 이용하여 인화점을 예측하는 4개 매개변수 모델을 제안하였고, Laurent 등^(7,8)은 끓는점, 증발엔탈피 및 화학물질 내 탄소원자 개수 등을 매개변수로 하는 예측 모델을 제안하였으며, Hshieh 등⁽⁹⁾은 끓는점만을 이용하여 인화점을 추정하는 모델을 제안하였다. 그러나 혼합물의 경우에는 구성성분간의 친화력이나 반발력 등 비이상성에서 기인하는 원인들로 인하여 예측 결과가 실제 측정값과 상이해지는 경우가 많기 때문에 제안된 모델들을 사용함에 있어서 충분한 주의가 필요하다.

본 연구에서는 인공피혁 제조공정에서 사용하는 DMF를 함유하는 혼합 유기용제에 대하여 국제적으로 통용되는 시험규격을 준용하는 장비를 이용하여 인화점을 측정하였다. 그리고 여러 문헌에서 제안된 모델을 이용하여 각각의 혼합물에 대한 인화점을 예측하고, 그 결과를 실제 측정된 결과와 비교함으로써 문헌에 제안된 추정 모델의 상대적인 신뢰성을 검토하였다. 이를 통하여 인화성액체의 주요한 물리적위험성 인자 중에 하나인 인화점과 관련하여 보다 신뢰성 있는 정보를 제공함으로써 합성피혁 제조공정 등 DMF를 함유하는 혼합 유기용제를 사용하는 산업현장의 사고예방에 기여하고자 한다.

2. 실험

2.1 실험물질

본 연구에서는 혼합비율에 따라서 인공피혁 제조공정에서 많이 사용하는 DMF가 함유된 혼합 유기용제 7종을 선정하였으며, 혼합물을 제조하기 위해서 사용된 DMF, 톨루엔 및 MEK의 주요 특성을 시약 제조사(Sigma aldrich)의 물질안전보건자료표를 기준으로 요약하여 Table 1에 나타냈으며, 제조된 혼합물의 시료명과 혼합비율을 요약하여 Table 2에 나타내었다.

각 시료를 구성하는 물질은 순도 99.5% 이상의 시약등급을 사용하였으며, Table 2에서 볼 수 있듯이 부피비를 기준으로 혼합하여 제조하였다. 그리고 인화점의 예측을 위해서 사용될 끓는점은 KS M 1071-2 “화학물질의 끓는점 측정방법에 대한 지침”⁽¹⁰⁾의 광학식 측정방법을 준용하여

Table 1. Summary of Characteristics of the Raw Materials for Solvent Mixtures

Material	CAS No.	M.W. [g/mol]	Boiling point [°C]	Melting point [°C]	Flash point [°C]	Pvap [kPa]	LEL [%]	AIT [°C]
DMF	68-12-2	73.09	153	-61	58(c.c)	0.516 @ 25 °C	2.2	445
Toluene	108-88-3	92.14	110-111	-93	4(c.c)	2.91 @ 20 °C	1.2	535
MEK	78-93-3	72.11	80	-87	-3(c.c)	9.5 @ 20 °C	1.8	516

Table 2. Sample Name and Formulation Ratio

Sample Name	Mixing Ratio of Solvent Mixtures (Vol. Ratio)
OSM-1	DMF : Toluene = 1.0 : 0.5
OSM-2	DMF : Toluene = 1.0 : 1.0
OSM-3	DMF : Toluene = 0.5 : 1.0
OSM-4	DMF : MEK = 1.0 : 0.5
OSM-5	DMF : MEK = 1.0 : 1.0
OSM-6	DMF : MEK = 0.5 : 1.0
OSM-7	DMF : Toluene : MEK = 1.0 : 1.0 : 1.0

Table 3. Summary of Boiling Point Test Results for the Seven Types of Organic Solvent Mixtures

Sample Name	Value [°C]				
	1 st	2 nd	3 rd	Mean	S.D
OSM-1	128.0	127.8	127.9	127.9	0.10
OSM-2	123.9	123.9	123.3	123.7	0.35
OSM-3	118.0	118.5	118.6	118.4	0.32
OSM-4	114.9	114.2	114.1	114.4	0.44
OSM-5	102.9	102.9	102.9	102.9	0.00
OSM-6	93.8	93.7	94.0	93.8	0.15
OSM-7	103.6	103.4	103.5	103.5	0.10

Table 4. Summary of Test Method (KS M 2010) and Equipment Specification

	Item	Remarks
Method	Range	Under 93 °C of Flash Point
	Except	A Sample has an over 5.5 mm ² /s of Dynamic Viscosity at 40 °C A Sample in Which the Oil Film is Formed Under the Test Conditions A Sample Containing the Suspended Material
	Test Cond.	Heating Rate - 1 °C/min for Expected Flash Point (EFP) < 60 °C - 3 °C/min for Expected Flash Point (EFP) > 60 °C Interval for Pilot Flame Application - 0.5 °C for Expected Flash Point (EFP) < 60 °C - 1.0 °C for Expected Flash Point (EFP) > 60 °C Repeatability : 1.0 °C (1 °C < Measured Flash Point < 60 °C) Reproducibility : 3.5 °C (Measured Flash Point < 93 °C)
Equip. Spec.	Maker	Anton Paar (Germany)
	Model	Fully Automated Flash Pointer TAG4
	Range	(-30 ~ 110) °C
	Sensor	Multi-head Sensor with Flame Indicator

평가대상 7종의 시료에 대하여 측정하였으며, 그 결과를 요약하여 Table 3에 나타내었다.

2.2 실험장치 및 방법

일반적으로 인화점을 측정하는 방법은 점도 및 고형성분 함유 등 측정대상 물질의 물리적 상태 및 예상되는 인화점에 따라서 크게 밀폐식과 개방식으로 구분할 수 있다. 본 연구에서는 KS M 2010 “원유 및 석유제품 인화점 시험 방법”⁽¹¹⁾에서 규정하는 태그밀폐식 시험장치를 사용하여 인화점을 측정하였다. 시험규격에서 규정된 시험장치 및 방법의 특성을 요약하여 Table 4에 나타내었다.

순수물질은 인화점을 평가하는 동안 조성변화가 없기 때문에 그 영향을 무시할 수 있다. 그러나 시험대상 물질처럼 혼합물의 경우에는 각 시료를 구성하는 성분의 상대적 인 휘발정도에 따라서 시료를 분취하는 과정이나 시험을 실시하는 동안 보관하는 과정에서 조성의 변화가 발생 할 수 있으며, 이는 연속되어 측정되는 인화점의 결과에 영향

을 미칠 수 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 영향을 최소화하기 위하여 시료보관 용기의 기상체적을 최소화 하였으며, 시험 전 시료를 -14 °C의 냉동고에 보관함으로써 시험을 위한 시료 분취 과정에서 발생하는 오류를 최소화하고자 하였다. 그리고 장비의 이상유무 및 측정결과의 신뢰성을 확보하기 위하여 시험규격에서 규정하는 인정표준물질 (Certified reference material)을 이용한 사전점검을 실시하였다.

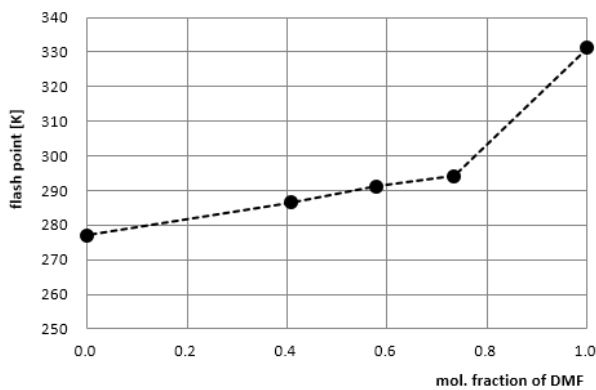
3. 결과 및 고찰

3.1 혼합유기용제의 인화점 시험결과

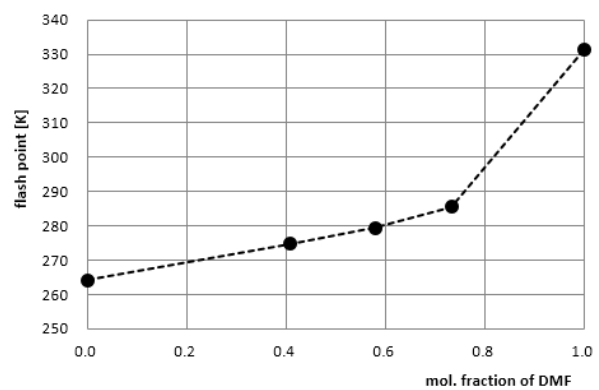
Table 2의 조성에 따라서 제조된 시료 7종에 대한 인화점 측정결과를 요약하여 Table 5에 나타내었다. 측정된 데이터를 이용하여 DMF/toluene 및 DMF/MEK 2종류의 혼합 유기용제에 대하여 DMF의 몰분율에 따른 인화점 변화를 Figure 1에 나타내었다. 두 가지 혼합물에서 공통적으로 DMF의 몰분율이 약 0.7 이하에서는 DMF의 몰분율이 증가함에

Table 5. Summary of Flash Point Test Results

Sample Name	Measured Value [°C]				
	1 st	2 nd	3 rd	Mean	S.D
OSM-1	21.0	21.0	21.0	21.0	0.01
OSM-2	18.0	17.5	18.5	18.0	0.47
OSM-3	13.5	13.5	13.0	13.3	0.32
OSM-4	12.0	12.5	12.5	12.3	0.30
OSM-5	6.0	6.5	6.0	3.2	0.30
OSM-6	2.0	1.5	1.5	1.7	0.27
OSM-7	6.5	6.0	5.5	6.0	0.52



a) DMF/toluene binary mixture



b) DMF/MEK binary mixture

Figure 1. Effect of DMF mole fraction on the flash point of DMF/toluene and DMF/MEK solvent mixtures.

따라서 혼합물의 인화점이 선형적으로 증가하는 경향을 보였다.

이러한 현상은 DMF에 비해서 상대적으로 낮은 온도에서 높은 증기압을 갖는 MEK와 톨루엔의 영향 때문에 나타난다고 할 수 있다. 즉 DMF비율이 비교적 높은 경우에는 DMF의 높은 증기압과 인화점으로 인하여 혼합물의 위험성이 감소한다고 볼 수 있으나, 그 몰 비율이 약 0.7 이하에서는 MEK 및 톨루엔의 상대적으로 높은 휘발특성으로 인하여 혼합물의 인화특성이 영향을 받기 때문에 모든 경우에서 인화점이 25 °C이하로 관측되었다. 이는 일반적으로 산업현장에서 이루어지는 저휘발성 물질의 혼합에 의한 위험성의 감소가 예상보다 크지 않을 수 있음을 간접적으로 보여준다.

3.2 혼합유기용제의 인화점 예측

화학물질이 특정온도에서 인화성 혼합증기를 생성할 수 있는가가 인화점이란 특성으로 대변되며, 이러한 인화점을 예측하기 위해서 많은 선행 연구들이 수행되어 왔다. Ha 등⁽¹²⁾은 평균온도차이(Average absolute deviation: A.A.D)를 이용하여 이성분계 혼합물의 최대인화점 측정과 예측결과에 대해서 연구하였다.

$$A.A.D = \sum_{i=1}^N \frac{|T_i^{test} - T_i^{pred}|}{N} \quad (1)$$

본 연구에서는 여러 선행연구 중에서 혼합물질에 적용할 수 있는 몇 가지 모델들을 이용하여 7종의 혼합 유기용제에 대하여 인화점을 예측하고 그 결과를 식(1)로 표현되는 A.A.D를 이용하여 비교하였다. 식(1)에서 T_i^{test} 와 T_i^{pred} 는 각각 혼합물질에 대해서 측정된 인화점과 예측된 인화점을 그리고 N 은 데이터수를 나타낸다.

3.2.1 르샤틀리에 법칙을 이용한 예측

르샤틀리에(Le-Chatelier) 법칙은 기-액 평형상태의 가연성 혼합물에서 각 성분의 폭발한계와 기상 물분율의 비의 함은 일정함을 전제로 하는 법칙으로 폭발하한계와 인화점에서의 포화증기압관계를 이용하여 식(2)과 같이 표현할 수 있다.

$$\sum_{i=1}^N \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P_{i,fp}^{sat}} = 1 \quad (2)$$

Table 6. Summary of the Predicted Flash Point by the Le-Chatelier's Rule

Sample Name	Measured Value [°C]	Predicted Value [°C]		
		Ideal	UNIFAC	NRTL
OSM-1	21.0	25.4	23.7	24.2
OSM-2	18.0	18.0	17.0	24.8
OSM-3	13.3	12.4	12.0	25.1
OSM-4	12.3	11.5	8.2	8.2
OSM-5	6.2	3.9	1.9	9.4
OSM-6	1.7	-1.5	-2.5	10.4
OSM-7	6.0	3.93	-	-
A.A.D	-	1.95	2.94	6.30

Table 7. Regression Coefficients and Enthalpy of Vaporization for Each Chemical

	<i>A</i>	<i>T_c</i>	<i>α</i>	ΔH_{vap}
DMF	59.355	647.0	0.381	46.91
Toluene	50.139	591.79	0.383	38.34
MEK	50.652	535.0	0.45	35.12

식(2)에서 γ_i 는 구성성분의 활동도계수, x_i 는 구성성분의 액상 몰분율, P_i^{sat} 는 구성성분의 특정온도에서 증기압 그리고 $P_{i,fp}^{sat}$ 는 구성성분의 인화점에서의 포화증기압을 나타내며 압력은 모두 [kPa]의 단위를 갖는다. 일반적으로 혼합물에 대하여 상기 식을 만족하는 온도를 반복계산에 의해서 결정하면 그 온도가 해당 혼합물의 인화점으로 추정될 수 있는데, 이때 사용하는 구성성분의 활동도계수는 혼합물의 특성에 따라서 열역학적 모델을 이용하여 결정할 수 있다. 본 연구에서는 평가 대상 혼합물의 활동도계수를 위하여 UNIFAC, NRTL 및 이상용액 등 3가지 열역학적 모델을 검토했으며, 그 결과를 요약하여 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 볼 수 있는바와 같이 이상용액을 가정한 모델의 평균온도차이가 1.95 °C로 UNIFAC모델의 2.94 °C 및 NRTL모델의 6.3 °C와 비교하여 상대적으로 실험값에 근사함을 확인하였다.

3.2.2 실험적 모델에 의한 인화점 예측

혼합물의 인화점 예측과 관련하여 특정 물질군에 대한 실험결과와 해당 물질의 물리화학적 특성값을 이용하는 실험적 방법들을 많은 선행연구에서 찾아볼 수 있다. 본 연구에서는 이러한 선행연구 결과 중에서 앞서 언급했던 Laurent와 Hshieh 등이 수행한 실험식을 활용하여 7개 혼합 유기용제에 대한 인화점을 예측하였다.

$$F.P = 1.477 \times T_b^{0.79686} \times \Delta H_{vap}^{0.16845} \times n^{-0.05948} \quad (3)$$

식(3)은 Laurent 등에 의해서 제시된 혼합물의 인화점을 예측하는 모델로 약 600개 물질에 대한 데이터를 기준으로

작성되었다. 식(3)에서 T_b 는 Kelvin으로 표현되는 혼합물의 끓는점이며, ΔH_{vap} 는 [kJ/mol]의 단위를 갖는 298.15 K에서 혼합물의 증발엔탈피이다. 그리고 n 은 분자 내 탄소수를 의미하는데 혼합물의 경우에는 각 구성성분의 탄소수와 기상몰분율 곱의 합으로 표현된다. 혼합물의 증발엔탈피는 각 구성성분의 액상몰분율과 식(4)로 표현되는 변형된 왓슨방정식(Modified watson equation)인 순수성분의 증발엔탈피 온도 의존식을 이용하여 산출하였다⁽¹³⁾. 식(4)에서 A , T_c 및 α 는 각각의 화학물질에 대한 상수로써 Table 7에 그 값을 요약하여 나타내었다.

$$\Delta H_{vap} = A \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\alpha \quad (4)$$

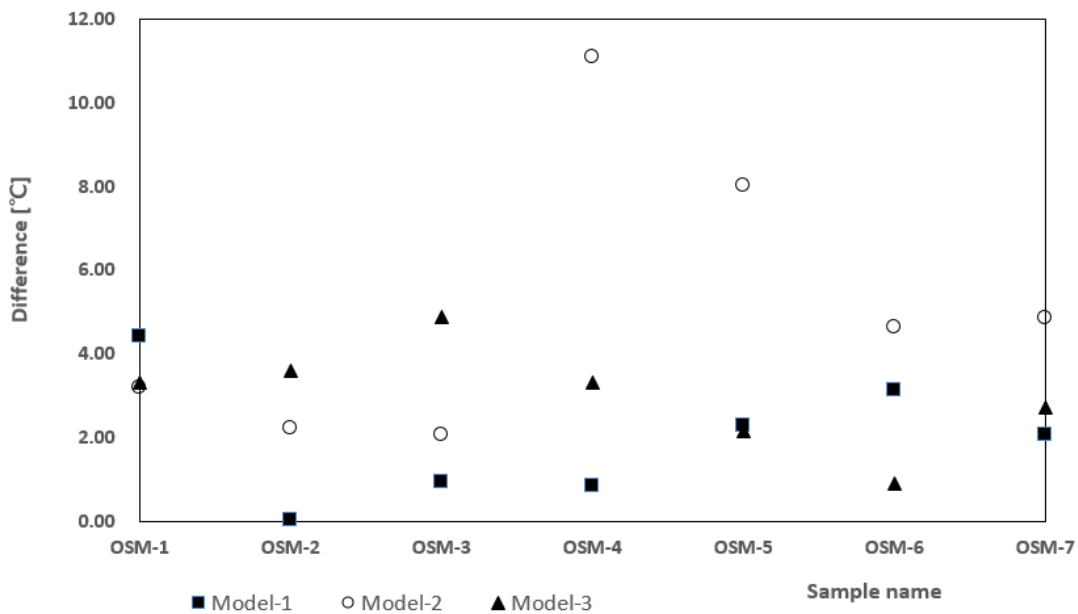
식(5)는 Hshieh 등에 의해서 제안된 실험식으로 혼합물질의 끓는점 데이터만을 이용하며, 산출된 인화점은 Celcius 스케일로, 494개 유기물질을 이용한 검증에서 약 11.66 °C의 표준편차를 갖는 것으로 알려졌다. 식(3)과 식(5)를 이용하여 인화점을 예측하기 위한 끓는점 데이터는 Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 7종의 혼합물질에 대해서 실제로 측정된 값을 사용하였다.

$$FP = -54.5377 + 0.5883 T_b + 0.00022 T_b^2 \quad (5)$$

7가지 시료에 대하여 실제 측정값과 3가지 모델을 이용하여 예측한 결과를 Table 8에 나타내었다. Table 8에서 Model-1은 이상용액을 가정한 르샤틀리에 법칙에 의하여 예측된 결과이며, Model-2는 증발엔탈 등 3개의 매개변수를 이용한

Table 8. The Measured and Predicted Flash Points of the DMF based Organic Solvent Mixtures

Sample Name	Measured Value [°C]	Predicted Value [°C]		
		Model-1	Model-2	Model-3
OSM-1	21.0	25.4	24.2	24.3
OSM-2	18.0	18.0	20.2	21.6
OSM-3	13.3	12.4	15.4	18.2
OSM-4	12.3	11.5	23.4	15.6
OSM-5	6.2	3.9	14.2	8.3
OSM-6	1.7	-1.5	6.3	2.6
OSM-7	6.0	3.9	10.9	8.7
A.A.D	-	1.95	5.15	2.98

**Figure 2.** Absolute difference between the measured and predicted flash points.

Laurent의 실험식을 이용한 것이고, Model-3은 끓는점을 활용한 Hshieh의 실험식을 이용하여 예측한 결과를 각각 보여준다.

Table 8에서 이상용액을 가정한 르샤틀리에 법칙을 이용한 Model-1의 예측값은 OSM-1에서 약 4 °C의 최대편차를 보였으며, OSM-2에서 약 0.01 °C의 최소편차를 보였다. 그리고 증발엔탈피 등 3개의 매개변수를 이용한 Model-2의 예측값은 OSM-4에서 약 11 °C의 최대편차를 OSM-3에서 약 2 °C의 최소편차를 보였다. 마지막으로 끓는점만을 사용한 Model-3에서는 OSM-3에서 약 5 °C의 최대편차를 OSM-6에서 약 1 °C의 최소편차를 보였다. 특히 Model-2의 경우는 혼합물의 탄소원자의 개수에 따라서 예측결과에 많은 영향을 받는 것으로 나타났다. 측정값과 예측값의 차이를 좀 더 자세하게 살펴보면 Model-1, Model-2, Model-3는 전체 시료에 대해서 예측값과 측정값의 차이가 각각 약 2 °C, 5 °C 및 3 °C의 평균과 1.5 °C, 3.3 °C 및 1.2 °C의 표준편차를 나타냈다.

Figure 2는 각 혼합 물질에 대하여 모델별 예측결과와 측정값의 차이를 절대값으로 환산하여 나타낸 것이다. Table 8과 Figure 2에서 볼 수 있는 바와 같이 예측값은 혼합물의 종류에 따라서 일관된 경향성을 보이지 않았다. 그러나 평균온도차이를 살펴보면 각각 Model-1이 1.95 °C, Model-2가 5.15 °C 그리고 Model-3가 2.98 °C로 나타나서 DMF함유 혼합유기용제의 인화점 예측은 르샤틀리에 법칙을 이용한 Model-1이 다른 두 모델보다 상대적으로 측정값에 근사함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 DMF를 함유한 유기용제 혼합물 7종에 대해서 표준시험규격이 준용된 태그밀폐식 인화점 시험장비를 사용하여 인화점을 측정하고, 그 결과를 몇 가지 모델을

이용한 예측결과와 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) DMF는 인화점이 약 60 °C로 상온에서는 인화위험성이 비교적 낮지만, MEK나 toluene이 혼합되는 경우에 인화점하락폭이 최대 약 56 °C에서 최소 약 37 °C 까지 변화되었으며, DMF 기준 물분율이 약 0.7이하에서는 DMF보다 MEK나 toluene에 의한 영향이 큰 것으로 나타났다.

2) 르샤틀리에 법칙을 이용한 혼합물의 인화점 예측결과, 이상용액을 가정한 결과의 평균온도차이가 1.95 °C로 2.94 °C의 UNIFAC이나 6.3 °C의 NRTL보다 측정값에 근사한 것으로 나타났다.

3) 증발엔탈피와 끓는점 등 혼합물질의 특성을 이용한 실험적 모델을 이용하여 예측된 인화점은 일부 혼합물에서는 우수한 결과를 보였으나, 일관된 경향성을 나타내지 않았으며, 측정값과 예측값의 평균온도차이는 Model-2와 Model-3가 각각 5.15 °C와 2.98 °C이었다.

4) 열역학 모델 3가지 및 실험적모델 2가지를 이용한 인화점 예측결과와 측정값을 평균온도차이를 이용해 검토한 결과, DMF혼합 유기용제의 경우는 이상용액을 가정한 르샤틀리에 법칙에 의한 예측값이 측정값에 가장 근사한 것으로 나타났다.

이상의 결과로부터 DMF 함유 유기용제 혼합물은 혼합되는 물질에 따라서 인화점의 변동 폭이 크며, 연구에서 사용한 예측모델에 따라서 최대 10 °C이상의 큰 차이를 보였다. 특히, DMF/MEK 및 DMF/toluene 2종 혼합물의 경우에는 상대적으로 인화점이 높은 DMF를 혼합했음에도 불구하고 물분율 약 0.7 이하에서는 모든 시료의 인화점이 25 °C이하로 평가되었다. 이는 고인화점 물질 혼합에 의한 최종 혼합물의 인화점 상승에 대한 일반적인 기대와는 상이한 결과로써 실제 공정에서 해당물질을 취급하는 경우에 화재 및 폭발에 의한 잠재적 위험성에 더 세심한 주의가 기울일 필요가 있음을 보여준다. 혼합물의 인화점은 경우에 따라서 열역학적 특성이나 물리화학적 특성을 이용한 예측값을 사용할 수도 있으나, 본 연구의 결과에서 알 수 있듯이 동일한 예측모델을 사용하더라도 혼합비율과 물질의 종류에 따라서 측정값과 큰 차이를 보일 수 있기 때문에 예측결과와 사용에 신중해야 할 필요가 있다. 따라서 인화점은 그 사용 목적을 고려하여 공정의 안전성평가나 설계처럼 주요한 변수로 고려될 때에는 실제 공정에서 사용하는 혼합비에 대하여 시험을 통해서 결정된 값을 사용하는 것이 신뢰성 및 안전성 확보를 위해서 바람직하다고 할 수 있다.

후 기

본 연구는 2013년 산업안전보건연구원서 화학사고 예방 및 원인규명을 위하여 제1저자가 수행한 “DMF를 포함하는 혼합유기용제의 물리화학적 특성 및 물리적위험성평가의 결과”의 일부를 요약/정리한 것입니다.

References

1. KOSHA, “Report on the Distribution and Use of Chemical Substance-dimethylformaldehyde” (2004).
2. S. W. Lee, T. H. Kim, J. M. Kim and J. C. Kim, “A Valuation and Improvement of Industrial Ventilation System of Printing Process in Synthetic Leather Factory using Dimethylformamide”, Journal of Korean Soc. Occup. Environ. Hyg., Vol. 19, No. 2, pp. 113-126 (2009).
3. H. C. Choi, K. Y. Kim, S. H. An, Y. J. Lee and K. C. Chung, “Urinary Metabolites of Dimethylformamide, Methyl Ethyl Ketone, and Toluene Exposed Workers in Syntetic Leather Factories”, Journal of Korean Soc. Occup. Environ. Hyg., Vol. 11, No. 1, pp. 135-144 (2001).
4. D. M. Ha and S. J. Lee, “Calculation and Measurement of Flash Point for n-Decane + n-Octanol and Acetic Acid + n-Butanol Using a Tag-Open-Cup Apparatus”, Fire Science and Engineering, Vol. 29, No. 6, pp. 45-50 (2015).
5. D. M. Ha and S. J. Lee, “Flash Points of the Binary Solutions Using Cleveland Open Cup Tester”, Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering, Vol. 25, No. 1, pp. 57-62 (2011).
6. K. Satyarayana and Rao, P. G., “Improved Equation to Estimate Flash Points of Organic Compounds”, J. Hazard Mat., Vol. 32, pp. 81-85 (1992).
7. L. Catoire, “A unique Equation to Estimate Flash Points of Selected Pure Liquids Application to the Correction of Probably Erroneous Flash Point Values”, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 33, No. 4 (2004).
8. L. Catoire and S. Paulmier, “Estimation of Closed Cup Flash Points of Combustible Solvent Blends”, J. Phy. Chem. Ref. Data, Vol. 35, No. 1, pp. 9-14 (2006).
9. F. Hshieh, “Note : Correlation of Closed-cup Flash Points with Normal Boiling Points for Silicone and General Organic Compounds”, Fire Mat., Vol. 21, pp. 277-282 (1997).
10. KS M 1071-2, “Determination of Boiling Temperature for Chemical Agents” (2017).
11. KS M 2010, “Testing Methods for Flash Point of Crude Oil and Petroleum Products” (2008).
12. D. M. Ha and S. J. Lee, “The Measurement and Prediction of Maximum Flash Point Behavior for Binary Solution”, Fire Science and Engineering, Vol. 27, No. 5, pp. 70-74 (2013).
13. C. L. Yaws, “Chemical Properties Handbook”, McGraw-Hill Handbook (1999).