

사이클로펜탄올의 연소특성치의 측정

†하동명

세명대학교 보건안전공학과
(2014년 2월 17일 접수, 2014년 4월 22일 수정, 2014년 4월 22일 채택)

The Measurement of Combustible Properties of Cyclopentanol

†Dong-Myeong Ha

*Dept. of Occupational Health and Safety Engineering., Semyung University, Jecheon
390-711, Korea*

(Received February 17, 2014; Revised April 22, 2014; Accepted April 22, 2014)

요약

사이클로펜탄올의 안전한 취급을 위해, 폭발한계는 문헌을 통해 고찰하였으며, 인화점과 발화지연시간에 의한 자연발화온도는 장치를 이용하여 측정하였다. 그 결과, 사이클로펜탄올의 밀폐식 장치에 의한 하부인화점은 49℃로 측정되었으며, 개방식에서는 59℃로 측정되었다. ASTM E659 장치를 사용하여 자연발화온도와 발화지연시간을 측정하였고, 사이클로펜탄올의 최소자연발화온도는 363℃로 측정되었다.

Abstract - For the safe handling of cyclopentanol, this study was investigated the explosion limits of cyclopentanol in the reference data. The flash points and AITs(auto-ignition temperatures) by ignition delay time were experimented. The lower flash point of cyclopentanol by using closed-cup cyclopentanol was experimented at 49℃. The lower flash points of cyclopentanol by using open cup tester was experimented at 59℃. This study measured relationship between the AITs and the ignition delay times by using ASTM E659 tester for cyclopentanol. The experimental AIT of cyclopentanol was at 363℃.

Key words : safe handling, cyclopentanol, flash point, autoignition temperature(AIT), ASTM E659

1. 서론

산업 현장에서 취급하고 있는 각종 화학물질은 잠재적 위험성이 크므로 보관, 수송 및 취급할 때 특별한 주의를 필요로 하고 있다. 따라서 물질보건안전자료(MSDS; Material Safety Data Sheet)는 사업장의 근로자들에게 유해·위험정보를 제공함으로써 사고의 위험성을 줄이는데 중요한 역할을 하고 있다. 그러나 신뢰도가 낮은 MSDS는 근로자의 안전을 담보할 수 없으며, 잘못된 정보의 전달은 중대사고로 이어질 우려가 있으므로 정확한 MSDS는 매우

중요하다. MSDS 가운데 화재 및 폭발 특성에 관련된 특성치들로 인화점, 폭발한계, 최소자연발화온도, 연소열 등을 들 수 있다[1].

인화점(Flash Point)은 하부인화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다. 인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로써, 가연성액체의 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 폭발한계(Explosion Limit)는 가연성 가스 및 증기를 취급하는 공정에서 안전을 위해 고려해야 할 변수로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다. 특히 폭발한계는 초기 온도, 초기 압력, 불활성가스의 농도, 화염전파

†Corresponding author: hadm@semyung.ac.kr

Copyright © 2014 by The Korean Institute of Gas

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 연구의 대상물질인 사이클로펜탄올은 향수, 제약용제, 염료, 의약품 그리고 기타 유기물에 대한 중간제품 등으로서 다양하게 사용되고 있다. 본 연구에서 사이클로펜탄올의 인화점과 자연발화온도를 측정하여 기존의 자료와 비교하였고, 폭발한계는 여러 문헌에 제시된 자료의 타당성을 검토하기 위해 측정된 인화점을 이용하여 계산하였다. 본 연구에서 제시된 사이클로펜탄올의 자료는 이를 취급하는 공정에서 안전을 확보하는 지침 마련과 MSDS의 최신화에 유용한 정보를 제공하는데 목적이 있다.

II. 사이클로펜탄올의 물리적 및 연소특성

2.1. 물리적 특성

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

Table 1. Physical properties of cyclopentanol

Properties	Component	Cyclopentanol
CAS number		96-41-3-19
Molecular formula		C ₅ H ₉ OH
Boiling point		140.4°C
Melting point		-19°C
Vapor pressure		1892mmHg(25°C)
Solubility(Water)		1.4530
Critical temperature		346°C
Critical pressure		49 atm
Vapor density(Air=1)		2.97
Specipic gravity(Water=1)		0.95

2.2. 사이클로펜탄올의 연소특성

사이클로펜탄올은 위험물안전관리법 제 4류위험물의 제 2석유류(비수용성액체, 지정수량 1000 ℓ)이고, 산업안전보건법에 의한 규제 작업환경측정대상 물질로서 규정하고 있다. NFPA에서는 건강위험성은 1 등급, 화재 위험성은 2등급 그리고 반응위험성은 0 등급이다. 사이클로펜탄올은 무색의 점성 액체로서 물에는 미량이 녹고, 보통의 유기용매에 용해된다.

사이클로펜탄올은 화재시 자극성, 부식성, 독성 가스를 발생할 수 있으며, 가열시 용기가 폭발할 수 있다. 피해야할 발화원은 열, 화염, 스파크 및 기타 점화원 등이며, 플라스틱과 접촉을 피해야 한다. 그리고 산화제와의 접촉을 피해야 한다. 증기는 공기와 폭발성 혼합물을 형성할 수 있으며, 점화원까지 이동하여 역화(flash back)할 수 있다. 또한 증기는 공기보다 무거우므로 누출 시 원거리의 발화원으로부터 점화되어 순식간에 확산될 수 있다.

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

III. 사이클로펜탄올의 연소특성 분석

사이클로펜탄올의 연소특성 분석을 분석한 결과, 폭발한계와 최소자연발화온도에 대한 자료는 모든 문헌에서 제시되지 않고 있다. 인화점에 대한 자료가 3개의 문헌에서 보고되어 있는데, 이를 정리하여 Table 2에 나타내었다. NFPA[4] 비롯해 Sigma[5]와 Lange handbook[6]에서 모두 51 °C를 제시하고 있다. 이는 산업현장에서 다양하게 사용되고 있는 물질인데도 불구하고 연소특성치에 대한 연구가 부족함을 알 수 있다.

따라서 공정안전을 위해서는 사이클로펜탄올의 인화점의 고찰뿐만 아니라, 최소자연발화온도 그리고 폭발한계의 연구가 반드시 이루어져야 한다. 특히 자연발화온도는 연료의 구조, 개시온도, 화학양

Table 2. The lower flash point of several reported data for cyclopentanol

Compound	Flash points [°C]		
	NFPA	Sigma	Lange
Cyclopentanol	51	51.1	51

론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 지연시간 등 많은 인자에 의존하므로 다양한 연구가 필요하며, 최적의 공정설계를 위해서는 정확한 자연발화온도와 발화지연시간의 실험적 연구도 필요하다.

IV. 연소특성 실험장치

4.1. 실험재료

본 연구에서 사용한 사이클로펜탄올(Alfa Aesar, 99%)의 시료는 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용한다.

4.2. 실험장치

4.2.1. 인화점 측정 장치

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 사용된 장치인 Pensky-Martens와 Setafash 밀폐식 그리고 Tag와 Cleveland 개방식의 구성 요소를 간략히 정리하면 다음과 같다[7].

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.

Setafash 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 공급부

는 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.

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

4.2.2. 자연발화온도 측정장치(ASTM E659-78)

본 실험에서는 액체 화학물질의 자연발화점 측정 장치로서 ASTM E659 장치를 사용하여 자연발화온도를 측정하였으며, 장치는 크게 Furnance, Temperature Controller, Thermocouple, Test Flask, Hypodermic Syringe, Mirror, Air Gun으로 구성되어 있다[8].

실험 방법은 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열하고, 설정온도에 도달하면 플라스크 내부에 주사기로 시료를 0.1 ml를 넣는다. 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 측정하며, 발화가 일어났을 때 시간과 온도를 기록한다.

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 Setafash 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

V. 결과 및 고찰

5.1. 측정된 인화점에 의한 폭발한계 비교

사이클로펜탄올의 폭발한계의 자료를 검증하기 위해 Antoine 식[9]을 사용하여 폭발한계를 산출하였는데, 사용된 Antoine 식은 다음과 같다.

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

여기서, P^f 는 증기압(mmHg)이고, t 는 온도(°C)이다. 식 (1)을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는데, Pensky-Martens와 Setaflash 밀폐식, Tag와 Cleveland 개방식에 의해 얻어진 인화점을 이용하여 폭발한계를 결과를 Table 4에 나타내었다.

사이클로펜탄올의 하부인화점을 측정된 값은 밀폐식인 Setaflash에서는 49 °C, Pensky-Martens에서는 50 °C, 개방식인 Tag와 Cleveland에서는 59 °C로 측정되었다. 기존의 자료는 밀폐식 경우 장치에 따라 약 2 °C 정도 낮게 측정되었다. 또한 사이클로펜탄올의 연소점은 개방식 측정 장치에서 얻은 하부인화점과 동일한 온도에서 측정되었다.

본 실험에서 얻은 하부인화점을 적용하는 경우 폭발한계를 예측한 결과, Setaflash 밀폐식에서 얻은 실험값 49 °C는 약 1.45 Vol%로 계산되었고, Tag와 Cleveland 개방식에서 얻은 59 °C는 2.62 Vol%로 예측되었다. 계산된 폭발한계 1.45 Vol%는 기존 문헌에 제시되지 않은 자료로서 사이클로펜탄올을 취급하는 공정에 활용이 가능하다.

5.2. 사이클로펜탄올의 자연발화온도 고찰

본 실험에서는 사이클로펜탄올의 최소자연발화온도가 문헌에 전혀 제시되지 않고 있어서, 문헌에 제시된 사이클로헥산올의 최소자연발화온도 300 °C를

근거[3,4]로 최초실험을 하였다. 실험한 결과 발화가 되지 않았으며, 또한 30 °C를 상승시킨 330 °C에서 실험한 결과 역시 비발화하였다. 다시 30 °C를 상승시킨 360 °C에서 실험한 결과 역시 비발화하였다. 다시 다시 30 °C를 상승시킨 390 °C에서 실험한 결과 6.1 sec에서 발화하여 2~5 °C로 낮추면서 실험한 결과 363 °C, 16.16 sec에서 최소자연발화온도를 찾을 수 있었다. 최소자연발화온도 363 °C를 기점으로 5 °C 혹은 10 °C 씩 상승시켜 발화지연시간을 측정된 결과 420 °C에서는 4.28 sec, 450 °C에서는 2.84 sec 그리고 475 °C에서는 1.44 sec에서 발화하였다.

사이클로펜탄올의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 실험한 결과를 Table 5에 나타내었다.

본 연구에서 사이클로펜탄올의 최소자연발화온도가 363 °C로 새로운 자료를 제시하게 되었다. 따라서 본 연구에서 제시된 최소자연발화온도를 공정 안전에 활용하기를 기대한다.

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

$$\ln \tau = -12.08 + 9369.69 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

식 (2)을 $\log \tau$ 와 $\left(\frac{1}{T} \right)$ 의 관계로 다시 표현하면 다음과 같다.

$$\log \tau = -5.25 + 4069.21 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

식 (3)에 의한 예측된 발화지연시간들을 실험값과 비교하여 Table 5과 Figure 1에 나타내었다. 추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.D.(Average Absolute Deviation) 와 상관계수(r)를 사용하였다[7,8].

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

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

여기서 $\tau_{est.}$ 는 추산식에 의해 추산된 발화지연시간이고, $\tau_{exp.}$ 는 실험값이며, N 은 자료수, r 는 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 평균절대 오차는 0.86sec이며, 상관계수(r^2)는 0.95로서 실험값

Table 4. Comparison of estimated lower explosion limits(LEL) with experimental lower flash points for cyclopentanol

Testers	Experimental flash points (°C)	Estimated explosion limits (vol.%)
Setaflash	49	1.45
Pensky-Martens	50	1.54
Tag	59	2.62
Cleveland	59	2.62

Table 5. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for cyclopentanol

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln \tau_{exp.}$	$\tau_{est.}(Eq. 3)$
1	636.15	16.16	2.7825	14.13
2	663.15	6.10	1.8083	7.76
3	693.15	4.28	1.4540	4.21
4	723.15	2.84	1.0438	2.40
5	748.15	1.44	0.3646	1.56
A.A.D.	-	-	-	0.86

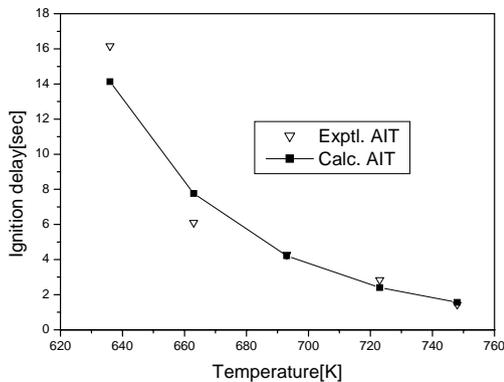


Fig. 1. A comparison between the experimental and calculated delay times for cyclopentanol.

과 예측값의 모사성은 크다고 판단된다.

활성화에너지(E)는 Semenov[10]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 77.45 kJ/mol이다.

VI. 결론

본 연구에서는 사이클로펜탄올의 인화점과 최소 자연발화온도(AIT)를 측정하였고, 측정된 인화점을 이용하여 폭발한계를 계산한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Setaflash 밀폐식의 인화점은 49 °C, Tag와

Cleveland 개방식의 인화점은 59 °C로 측정되었다.

2) Setaflash 장치에 의한 측정된 인화점 49 °C를 이용하여 계산된 폭발하한계는 1.45 Vol.%였다.

3) 사이클로펜탄올의 최소자연발화온도는 문헌에 전혀 제시된바가 없다. 그러나 본 연구에서는 363 °C로 측정되었다.

4) 사이클로펜탄올의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계는 다음과 같다.

$$\log \tau = -5.25 + 4069.21 \left(\frac{1}{T} \right)$$

5) Semenov식을 이용하여 계산된 사이클로펜탄올의 활성화에너지(E)는 77.45 kJ/mol이다.

REFERENCES

- [1] Crowl, D.A. and J. F. Louvar, "Chemical Process Safety Fundamentals with Application", 2nd ed., Pearson Education Inc., (2002)
- [2] Babrauskas, V., "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE, (2003)
- [3] Lide, D.R., "Handbook Chemistry and Physics", 76th ed., CRC Press, (1996)
- [4] NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, (1991)
- [5] Lenga, R.E. and K.L. Votoupal, "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I ~III", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., (1993)
- [6] Dean, J.A., "Lange's Handbook of Chemistry", 14th ed. McGraw-Hill (1992)
- [7] Ha, D.M., "The Measurement of Fire and Explosion Properties of n-Pentadecane", J. of the Korean Society of Safety, 28(4), 53-57, (2013)
- [8] Ha, D.M., "Risk Assessment by means of Mea-

- surement of Combustible Characteristics for n-Nonanol", J. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng., 26(2), pp. 84-89, (2012)
- [9] Gmehing, J., U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA, (1980)
- [10] Semenov, N.N., "Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Vol. 2", Princeton University Press, Princeton, N.J., (1959)