

오토크레졸의 MSDS 연소특성치의 적정성 연구

하동명[†]

세명대학교 보건안전공학과

(2015. 2. 4. 접수 / 2015. 3. 6. 수정 / 2015. 3. 11. 채택)

A Study on the Appropriateness of the Combustible Properties of MSDS for o-Cresol

Dong-Myeong Ha[†]

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University

(Received February 4, 2015 / Revised March 6, 2015 / Accepted March 11, 2015)

Abstract : For the safe handling of o-cresol, this study was investigated the explosion limits of o-cresol in the reference data. The flash points and AITs(auto-ignition temperatures) by ignition delay time were experimented. The lower flash points of o-cresol by using closed-cup tester were experimented in 77 °C and 80 °C. The lower flash points of o-cresol by using open cup tester were experimented in 86 °C and 87 °C. This study measured relationship between the AITs and the ignition delay times by using ASTM E659 tester for o-cresol. The AIT of o-cresol was experimented as 495 °C. The lower explosion limit(LEL) by the measured the lower flash point for o-cresol was calculated as 1.27 Vol%.

Key Words : o-cresol, flash point, explosion limit, autoignition temperature(AIT), ASTM E659

1. 서론

2014년도 화학물질의 화재 및 폭발 사고는 87건으로 해마다 증가하는 추세를 보이고 있다. 이는 취급물질에 대한 정확한 정보를 갖지 못함으로써 생기는 경우가 대부분이다. 위험물질을 취급하는 공정에서 일단 사고가 나면 막대한 인적·물적 피해를 가져오는 중대 재해로 전개되는 경우가 많다. 따라서 현장 기술자들은 공정에서 화재 및 폭발의 재해를 방지하기 위하여 취급 물질의 연소 특성치뿐만 아니라 재해를 줄이기 위한 절차를 이해해야 한다. 취급물질의 화재 및 폭발을 예방하기 위해서는 인화점, 폭발한계, 최소자연발화온도 등의 연소특성치들을 정확히 파악해야 한다¹⁾.

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

야 할 중요한 변수로써, 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다. 특히 폭발한계는 초기 온도, 초기 압력, 불활성가스의 농도, 화염전파 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 한다²⁾.

오토크레졸은 석탄 타르 및 나무 타르 중에서 석탄산과 함께 발생하는 물질로서 방부제, 소독제, 살균제, 살충제, 제초제, 산화방지제 수지류 가소제 향수, 폭약물, 사진현상제 용제, 엔진 및 금속 청소제 등 다양하게 사용되고 있다. 본 연구에서는 오토크레졸의 인화점과 최소자연발화온도를 측정하여 기존의 문헌들과

[†] Corresponding Author : Dong-Myeong Ha, Tel : +82-43-649-1321, E-mail : hadm@semyung.ac.kr

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University, 65, Semyung-ro, Jecheon city, Chungbuk 390-711, Korea

비교하였고, 폭발한계에 대해서는 여러 문헌에 제시된 자료의 타당성을 검토하기 위해 본 연구에서 측정된 인화점을 이용하여 계산하였다. 그리고 계산된 폭발한계를 문헌들과 비교 검토하였다. 본 연구에서 제시된 오토크레졸의 실험자료와 예측방법론은 이를 취급하는 공정에서 안전을 확보하는 지침 마련과 MSDS의 적정성 연구에 도움을 주고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 오토크레졸의 물리적 및 연소특성

2.1.1 오토크레졸의 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. 오토크레졸은 다른 이름으로 *o*-cresylic acid, *o*-hydroxytoluene, *o*-methylphenol 등으로 부르며, Table 1에 물리적 특성을 요약하여 나타내었다^{3,4)}.

2.1.2 오토크레졸의 연소특성

오토크레졸은 위험물안전관리법 제 4류위험물의 제 3석유류(수용성액체, 지정수량 2000L)이고, 산업안전보건법은 작업환경측정대상물질, 관리대상유해물질, 노출기준설정물질로 규정하고, 유해화학물질관리법은 유독물로 규정하고 있다. NFPA에서는 건강위험성 4, 화재위험성 2로 규정하고 있다. 오토크레졸은 상온에서 특유의 냄새가 나고 물, 벤젠, 글로로포름, 알코올, 에테르, 아세톤 등에 용해된다.

오토크레졸은 연소하는 동안 자극적이고 매우 유독한 가스가 발생하며, 증기는 공기와 혼합할 때 점화원

에 의해 폭발 위험성을 지니고 있다. 금속과 접촉시 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, 저장 및 보관방법은 차고 건조하며 통풍이 잘되는 곳에 저장해야 한다.

2.2 오토크레졸의 연소특성치 분석

2.2.1 오토크레졸의 폭발한계

폭발한계는 온도, 압력, 산소농도, 불활성가스의 농도, 화염전파 방향, 장치의 표준상태, 물리적 상태 등에 영향을 받으므로 문헌에 따라 다른 값들이 제시되고 있다. 일반적으로 폭발한계는 점화원의 위치에 따라 값이 달라진다. Table 2에서는 오토크레졸의 폭발한계에 대해 NFPA를 비롯해 현장에서 많이 적용하고 있는 문헌들과 KOSHA 자료를 정리하여 나타내었다. 오토크레졸의 폭발하한계(LEL)는 NFPA를 비롯해 대부분의 문헌에서 1.4 Vol.%를 제시하고 있는데, 이는 한가지 자료에서 제시한 값을 그대로 인용한 것으로 판단되며, 폭발상한계(UEL)의 경우 유일하게 Ignition에서 7.6 Vol.%를 제시하고 있다.

2.2.2 오토크레졸의 인화점

인화점은 가연성액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로서 하부인화점과 상부인화점으로 나눌 수 있다. 측정방법으로 밀폐식(CC, Closed Cup)은 Pensky-Martens과 Setaflash 등이 있으며, 개방식(OC, Open Cup)은 Tag와 Cleveland 등이 있다²⁾.

Table 3에서는 오토크레졸의 하부인화점을 정리하여 나타내었다. 모든 문헌들에서 81 °C를 제시하고 있다.

Table 1. Physical properties of *o*-cresol

Properties	Component	<i>o</i> -Cresol
CAS number		95-48-7
Molecular formula		C ₇ H ₈ O
Boiling point		190.8 °C
Melting point		30.9 °C
Vapor pressure		33mmHg(25 °C)
Viscosity		3.035Pa · s(50 °C)
Solubility(Water)		2.5g/100mL
Critical temperature		424.45 °C
Critical pressure		50atm
Vapor density(Air=1)		3.7
Specipic gravity(Water=1)		1.027

Table 2. Comparison of explosion limits of *o*-cresol in air by several references

References	Explosion Limits [Vol.%]	
	Lower	Upper
NFPA ⁵⁾	1.4(300 °C)	-
Sigma ⁶⁾	1.47(148 °C)	-
Ignition ⁷⁾	1.4	7.6
SAX ⁸⁾	1.4	-
KOSHA ⁹⁾	1.4	-

Table 3. The lower flash point of several reported data for o-cresol

Compound	Flash points [°C]					
	NFPA ⁵⁾	Sigma ⁶⁾	Iginition ⁷⁾	SAX ⁸⁾	KOSHA ⁹⁾	Flick ¹⁰⁾
o-Cresol	81	81	81	81	81(CC)	81

폭발한계와 마찬가지로 한 문헌에서 얻은 값을 그대로 인용한 것으로 판단된다. 따라서 최신의 다양한 장치를 이용하여 재평가할 필요가 있다고 본다.

2.2.3 오토크레졸의 최소자연발화온도

자연발화온도는 연료의 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류, 지연시간 등에 의존한다. 오토크레졸의 최소자연발화온도를 정리하여 Table 4에 나타내었다. Sheldon이 제시한 555 °C를 제외하면 모든 문헌들에서 599 °C를 제시하고 있다. 따라서 오토크레졸의 AIT를 고찰하기 위해서는 최신의 장치를 사용하여 재평가를 해야 한다고 본다.

3. 실험재료 및 측정장치

3.1 재료

본 연구에서 사용한 오토크레졸(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 사용하였다¹³⁾.

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, 전원 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 유지 장치가 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 5에 나타내었다.

Table 4. The autoignition temperature of several reported data for o-cresol

Compound	AITs [°C]						
	NFPA ⁵⁾	Sigma ⁶⁾	Iginition ⁷⁾	SAX ⁸⁾	KOSHA ⁹⁾	Hialado ¹¹⁾	Sheldon ¹²⁾
o-Cresol	599	599	599	599	599	599	555

Table 5. 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

3.3 자연발화온도 측정

자연발화점 측정은 ASTM E659 장치를 사용하였으며, 장치는 크게 로, 온도 조절기, 열전대, 플라스크, 주사기, 거울, 에어건 등으로 구성되어 있다¹⁴⁾.

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 오토크레졸의 인화점에 의한 폭발한계 비교

Table 2에 제시된 오토크레졸의 폭발한계 자료를 검증하기 위해 Antoine 식을 사용하여 폭발하한계를 계산하였는데, 사용된 Antoine 식은 다음과 같다¹⁵⁾.

$$\log P^f = 8.68508 - \frac{2409.25}{(t + 274.87)} \quad (1)$$

여기서, P^f 는 증기압(mmHg)이고, t 는 온도(°C)이다.

식 (1)을 이용하여 폭발한계를 예측할 수 있는데, Setaflash와 Pensky-Martens의 밀폐식, Tag와 Cleveland의 개방식에 의해 얻어진 인화점과 연소점을 이용하여 예측된 폭발하한계를 결과를 Table 6에 나타내었다.

오토크레졸의 하부인화점의 경우, 밀폐식인 Setaflash에서는 77 °C, Pensky-Martens에서는 80 °C, 개방식인 Tag에서는 86 °C와 Cleveland에서는 87 °C로 측정되었다. 본 연구에서 Setaflash 장치에 의해 측정된 하부인화점 77 °C는 Table 3에 제시된 기존의 값들보다는 약 4 °C 정도 낮게 측정되었다.

본 실험에서 얻은 하부인화점과 연소점을 이용하여 폭발하한계를 예측하였다. Setaflash 밀폐식의 하부인화점 77 °C를 식(1)에 적용한 결과 폭발하한계는 1.27

Vol%로 계산되었다. 계산된 폭발하한계 1.27 Vol%는 기존의 문헌값 1.4 Vol%보다 약 0.13 Vol% 보다 낮게 계산되었다. 따라서 본 연구에서 인화점을 이용한 폭발한계 예측값을 공정에 적용하는 방안과 인화점에 의한 폭발한계 연구의 활용에 가능하다고 본다.

4.2 오토크레졸의 자연발화온도 고찰

본 실험에서는 기존의 자료를 근거로 530 °C에서 실험한 결과 3.56sec에서 발화가 되어, 다시 이 보다 30 °C를 낮춘 500 °C에서도 실험한 결과 역시 8.24sec에서 발화가 되었다. 다시 30 °C를 낮춘 470 °C에서 실험한 결과 비발화되었으며, 480 °C와 490 °C에서 비발화되어 이를 기점으로 2~5 °C 상승시켜 실험한 결과 495 °C, 9.12sec에서 최소자연발화온도를 찾을 수 있었다. 최소자연발화온도를 시작으로 510 °C에서는 6.69sec, 520 °C에서는 4.22sec, 540 °C에서는 2.47sec 그리고 550°C에서는 1.93sec에서 발화하였다. 오토크레졸의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계를 실험한 결과를 Table 7에 나타내었다.

본 연구에서 측정된 오토크레졸의 최소자연발화온도 495 °C는 Table 4에 제시된 기존의 문헌값 599 °C 보다 약 100 °C 낮게 측정됨에 따라 이를 취급하는 공정에서는 새로운 방호시스템 구축이 필요하다고 본다.

Table 7에 제시된 자연발화온도와 발화지연시간의 실험 자료를 Arrhenius 형태 식으로 최적화한 결과 다음과 같은 관계식을 얻었다.

$$\ln \tau = -21.56 + 18299.13 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

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

$$\log \tau = -9.36 + 7947.23 \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3)$$

식 (3)에 의한 예측된 발화지연시간들을 실험값과

Table 6. Comparison of estimated lower and upper explosion limits(LEL, UEL) with experimental lower and upper flash points for o-cresol

Testers	Experimental flash points (°C)		Estimated explosion limits (vol.%)	
	Flash points	Fire points	by Flash points	by Fire points
Setaflash	77	-	1.27	-
Pensky-Martens	80	-	1.50	-
Tag	86	91	2.06	2.67
Cleveland	87	91	2.08	2.67

Table 7. Comparison of experimental and calculated ignition delay time by the AIT for o-cresol

No.	T[K]	$\tau_{exp.}[s]$	$\ln\tau_{exp.}$	$\tau_{est.}(Eq. 3)$
1	768	9.21	2.22029	9.60
2	773	8.24	2.10900	8.23
3	783	6.69	1.90061	6.08
4	793	4.22	1.43984	4.53
5	803	3.56	1.26976	3.40
6	813	2.47	0.90422	2.57
7	823	1.97	0.67803	1.95
A.A.D.	-	-	-	0.23

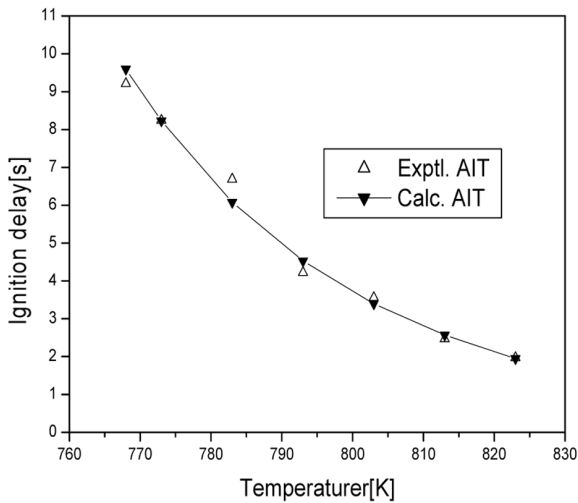


Figure 1. A comparison between the experimental and calculated delay times for o-cresol.

비교하여 Table 7과 Figure 1에 나타내었다. 예측값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 A.A.D.(Average Absolute Deviation)와 결정계수(r^2)를 사용하였다¹⁶⁾.

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

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

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 0.23sec, 결정계수(r^2)는 0.99로서 실험값은 계산값과 모사성이 크다.

활성화에너지(E)의 계산은 Semenov¹⁷⁾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 152.19 kJ/mol이다.

5. 결론

본 연구에서는 오토크레졸의 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) Setaflash 밀폐식에 의한 인화점은 77 °C, Pensky-Marten 밀폐식은 80 °C, Tag 개방식은 86 °C 그리고 Cleveland 개방식은 87 °C로 측정되었다.

2) Setaflash 장치에 의한 하부인화점 77 °C를 이용하여 계산된 폭발하한계는 1.27 Vol.%였다.

3) 본 연구에서 측정된 오토크레졸의 최소자연발화온도 495 °C는 기존의 문헌값인 599 °C 보다 약 100 °C 낮았다.

4) 오토크레졸의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계는 다음과 같다.

$$\log\tau = -9.36 + 7947.23 \left(\frac{1}{T} \right)$$

5) Semenov식을 이용한 오토크레졸의 활성화에너지(E)는 152.19 kJ/mol로 계산되었다.

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) D.R. Lide, "Handbook Chemistry and Physics", 76th ed., CRC Press, 1996.
- 5) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
- 6) R.E Lenga. 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.
- 7) V. Babrauskas, "Ignition Handbook", Fire Science Publishers, SFPE, 2003.
 - 8) R.J. Lewis, "SAX's Dangerous Properties of Industrial Materials", 11th ed., John Wiley & Son, Inc., N.J. 2004.
 - 9) KOSHA, /www.kosha.or.kr/msds/msdsMain.do?menuId=69
 - 10) E.W. Flick, "Industrial Solvent Handbook", 3rd. ed., Noyes, Data Corp., Park Ridge, N.J., 1985.
 - 11) C.J. Hilado and S.W. Clark, "Autoignition Temperature of Organic Chemicals", Chemical Engineering, Vol. 4, pp.75-80, 1972.
 - 12) M. Sheldon, "Understanding Auto-ignition Temperature", Fire Engineering J., June. pp. 27-32, 1984.
 - 13) 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.
 - 14) D.M. Ha, "The Measurement of Combustible Characteristics of n-Undecane", J. of the Korean Institute of Fire Sci. & Eng., Vol. 27, No. 2, pp.11-17, 2013.
 - 15) J. Gmehing, U. Onken and W. Arlt, "Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA, 1980.
 - 16) 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.
 - 17) N.N. Semenov, "Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity, Vol. 2", Princeton University Press, Princeton, N.J., 1959.