

디메틸아세트아미드(DMAc)의 연소특성치의 측정 및 예측

하동명[†]

세명대학교 보건안전공학과
27136 충북 제천시 세명로 65
(2015년 3월 16일 접수, 2015년 5월 5일 수정본 접수, 2015년 5월 19일 채택)

The Measurement and Prediction of Combustible Properties of Dimethylacetamide (DMAc)

Dong-Myeong Ha[†]

Department of Occupational Health and Safety Engineering, Semyung University, Jecheon, Chungbuk 27136, Korea
(Received 16 March 2015; Received in revised form 5 May 2015; accepted 19 May 2015)

요 약

공정의 안전을 위해서 취급물질의 정확한 연소특성치의 사용은 매우 중요하다. 화학산업에서 다양하게 사용되고 있는 디메틸아세트아미드의 안전한 취급을 위해서 인화점과 최소자연발화온도를 측정하였다. 폭발한계는 실험에서 얻어진 하부인화점을 이용하여 계산하였다. Setaflash 밀폐식은 61 °C, Pensky-Martens 밀폐식에서는 65 °C 그리고 Tag 개방식에서는 68 °C, Cleveland 자동 개방식에서는 71 °C로 측정되었다. ASTM E659 장치에 의한 최소자연발화온도는 347 °C로 측정되었다. 측정된 하부인화점 61 °C에 의한 폭발한계는 1.52 vol%로 계산되었다. 폭발한계는 측정된 인화점이나 문헌에 제시된 인화점을 이용하여 예측가능함을 알 수 있었다.

Abstract – The usage of the correct combustion characteristic of the treated substance for the safety of the process is critical. For the safe handling of dimethylacetamide (DMAc) being used in various ways in the chemical industry, the flash point and the autoignition temperature (AIT) of DMAc was experimented. And, the lower explosion limit of DMAc was calculated by using the lower flash point obtained in the experiment. The flash points of DMAc by using the Setaflash and Pensky-Martens closed-cup testers measured 61 °C and 65 °C, respectively. The flash points of DMAc by using the Tag and Cleveland automatic open cup testers are measured 68 °C and 71 °C. The AIT of DMAc by ASTM 659E tester was measured as 347 °C. The lower explosion limit by the measured flash point 61 °C was calculated as 1.52 vol%. It was possible to predict lower explosion limit by using the experimental flash point or flash point in the literature.

Key words: Dimethylacetamide (DMAc), 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[1]. 위험물을 취급하는 화학공정은 일단 사고가 나면 막대한 인적·물적 피해를 가져오는 중대 재해로 전개 되는 경우가 많다. 따라서 현장 기술자들은 공정상에서 화재 및 폭발을 방지하기 위하여 취급 물질의 정확한 연소 특성치의 파악뿐만 아니라 재해를 줄이기 위한 절차에 대한 개념을 정립해야 한다.

화재 및 폭발을 방지하기 위한 취급물질의 연소특성치는 인화점,

폭발한계, 최소자연발화온도 등을 들 수 있다[2]. 인화점은 하부인 화점과 상부인화점으로 나누고 있으며, 일반적으로 하부인화점을 인화점이라 한다. 인화점은 가연성 액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로써, 가연성액체의 액면 가까이에서 점화할 때 인화에 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의한다. 폭발한계는 가연성 물질(가스 및 증기)을 다루는 공정 설계 시 고려해야 할 중요한 변수로서 발화원이 존재할 때 가연성가스와 공기가 혼합하여 일정 농도범위 내에서만 연소가 이루어지는 혼합범위를 말한다. 특히 폭발 한계는 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 시작 하는 산화현상으로, 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점 화할 수 있는 최저온도를 최소자연발화온도(autoignition temperature, AIT)라고 한다[3].

디메틸아세트아미드(DMAc)는 특이한 냄새를 지니고 휘발성이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hadm@semyung.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

강한 투명한 액체로서 알코올, 에테르, 클로로포름, 아세톤, 유기용제 등에 잘 용해되며 유기합성의 극성용매, 플라스틱, 레진, 고무, 전해질의 용매, 촉매 페인트 제거제, 결정화 및 정제를 위한 고순도 용매로 사용된다. 그리고 DMAc는 전해질 용매로써 디메틸아세트아미드 복합체 형성, 화학 반응의 매체 및 촉매제 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 이렇게 다양하게 사용되고 있는데도 불구하고 정확하지 않은 연소특성치를 사용하는 공정이 많다.

본 연구에서는 DMAc를 취급하는 공정의 안전을 확보하기 위해서 인화점과 자연발화온도를 측정하여 기존의 자료와 비교하였고, 여러 문헌에 제시된 폭발한계 자료의 신뢰성을 살펴보기 위해 측정된 인화점을 이용하여 폭발한계를 계산하였다. 본 연구에서 제시된 DMAc의 자료는 이를 취급하는 공정에서 안전을 확보하기 위한 지침의 마련과 MSDS(Material Safety Data Sheet)의 최신화에 유용한 정보를 제공하는데 목적이 있다.

2. 이론적 배경

2-1. 디메틸아세트아미드의 연소특성

DMAc는 산업안전보건법의 작업환경측정대상물질, 관리대상유해물질, 특수건강진단대상물질, 노출기준설정물질로 규제하고 있으며, 위험물안전관리법에서는 제4류 제2석유류(수용성액체, 지정수량 2000L), 폐기물관리법에서는 지정폐기물로 규정하고 있다. NFPA(National Fire Protection Association)에서는 건강위험성 2, 화재위험성 2로 규정하고 있다.

DMAc는 연소하는 동안 열분해에 의해 자극적이고 매우 유독한 가스가 발생된다. 밀폐공간에 인화성 및 독성 가스가 축적될 수 있으므로 안전관리가 필요하다. 피해야할 발화원은 열, 화염, 스파크 및 기타점화원 등이 있다. 증기는 공기보다 무거우므로 누출 시 원거리의 발화원으로부터 점화되어 순식간에 확산될 수 있다. 또한 물질의 흐름과 교반에 의하여 폭발을 초래할 수 있는 정전기가 발생할 수도 있다. 염소산나트륨 등의 산화제, 할로젠, 가연성물질과 접촉을 피하고, 저장은 밀폐용기에 보관하고 환기가 잘 되고 서늘하고 건조한 장소에 보관한다.

2-2. 디메틸아세트아미드의 연소특성치 분석

DMAc의 화재 및 폭발 특성치 분석을 위해서 KOSHA의 MSDS(Material Safety Data Sheet), 문헌 그리고 각국의 기업들에서 제시하고 있는 연소특성치들을 정리하여 Table 1에 나타내었다[4-12].

일반적으로 폭발한계는 점화원의 위치에 따라 값이 달라지는데, 일반적으로 폭발범위는 점화시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전

파에서 폭발하한계(LEL, lower explosion limit)는 낮고, 폭발상한계(UEL, upper explosion limit)는 높아져서 폭발범위는 넓어진다.

인화점은 하부인화점(lower flash point)과 상부인화점(UFL, upper flash point)으로 구분한다. 인화점을 측정하는 방법은 밀폐식(Closed-cup, CC)과 개방식(Open cup, OC)이 있다. 밀폐식은 Setaflash와 Pensky-Martens 방식이 있으며, 개방식은 Tag와 Cleveland방식 등을 들 수 있다.

자연발화온도는 다른 곳에 아무런 점화원을 주지 않고 공기 속의 상온에서 주위로부터 발생하는 열로부터 가연물이 자발적으로 점화되는 온도를 말한다. 자연발화온도는 연료의 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 지연시간 등 많은 인자에 의존한다.

Table 1에 알 수 있듯이 DMAc의 폭발하한계는 1.5 vol.%~1.8 vol.%, 폭발상한계는 11.5 vol.%~13.8 vol.%이며, 인화점은 63 °C~77 °C, AIT는 345 °C~490 °C이다. 이들 가운데 가장 낮은 값들의 경우 폭발하한계는 1.5 vol.%, 인화점은 63 °C 그리고 AIT는 345 °C이다.

3. 실험 재료 및 측정 장치

3-1. 재료

본 실험에 사용된 DMAc(Junsei, 99%)는 별도의 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

3-2. 인화점 측정

DMAc의 인화점을 측정하기 위해서 Pensky-Martens와 Setaflash 밀폐식 그리고 Tag와 Cleveland 개방식 인화점 장치를 사용하였으며 Cleveland 개방식은 수동과 자동 장치를 사용하였다.

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

Table 1. Comparison of explosion limit, flash point and AIT of DMAc by several references

References	LEL - UEL (vol.%)	Flash point (°C)	AIT (°C)
KOSHA MSDS [4]	1.8 -11.5	66	490
NFPA [5]	1.8 - 11.5	70(OC)	-
Sigma [6]	1.8 -11.5 (100 °C) - (100 °C)	70	491
SAX [7]	1.8 - 11.5	77.8	-
Organic Solvent [8]	1.5 -11.5	70	491
MP Biomedical [9]	-	70	400
Taminco. Com. [10]	1.5 -11.5	64	345
Chemical Engineering Now [11]	1.8 - 13.8	77(Tag CC)	354
Stephenson [12]	-	63(CC), 66(CC), 70(O.C.), 77(O.C.)	-

Table 2. Comparison of several flash point test methods

Test methods	Test vessel diameter (cm)	Test vessel depth (cm)	Test vessel volume (ml)	Heating methods
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 (Manual, Auto)	6.4	3.4	80	The temperature of the specimen is increased at 5-6 °C/min

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 점근장치, 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전밸브 등으로 구성되어 있다.

각 인화점 측정장치들의 용기 특성 및 시험방법을 간략히 요약하여 Table 2에 나타내었다[13].

3-3. 자연발화온도 측정

자연발화온도는 ASTM E659 장치를 사용하였으며 구성은 온도 조절기, 열전대, 플라스크, 주사기, 거울, 에어건 등으로 되어 있다 [13].

실험 방법은 기준 온도를 설정하고, 실험 장치를 가열하고 설정 온도에 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 2~5 °C 혹은 10 °C씩 증가시키면서 최소자연발화온도를 찾는다. 발화가 일어났을 때 시간과 온도도 기록하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 측정된 인화점에 의한 폭발하한계 예측

인화점 장치를 이용하여 DMAc의 하부인화점을 측정된 결과, 밀폐식인 Setaflash는 61 °C, Pensky-Martens는 65 °C로 측정되었으며 개방식인 Tag는 68 °C, Cleveland 수동과 자동에서 각각 75 °C와 71 °C로 측정되었다. Setaflash에서 측정된 61 °C는 Table 1에 제시된 가장 낮은 인화점 63 °C보다 2 °C정도 낮았다.

DMAc의 폭발한계는 실험 장치의 크기나 모양 그리고 화염전과 방향 등 여러 인자에 의해 영향을 받으므로 다른 값들이 제시되고 있다. 그 동안 사업장에서 DMAc 공정의 안전을 위한 MSDS에서 폭발하한계는 1.8 vol.%와 폭발상한계는 11.5 vol.%를 많이 사용되고 있다.

본 연구에서는 측정된 인화점을 이용하여 폭발한계를 예측하고자 한다. 기존에 제시된 DMAc의 폭발하한계의 자료를 검증하기 위해 Antoine 식을 사용하여 폭발하한계를 계산하였는데, 사용된 Antoine 식은 다음과 같다[8].

$$\log P^f = 7.76228 - \frac{1889.1}{(t + 221)} \quad (1)$$

여기서, P^f 는 증기압(mmHg)이고, t 는 인화점(°C)이다.

Table 3. Comparison of estimated lower explosion limits (LEL) by experimental lower flash point for DMAc

Testers	Experimental Lower Flash Points (°C)	Estimated Lower Explosion Limits (vol.%)
Setaflash (CC)	61	1.52
Pensky-Martens (CC)	65	1.89
Tag (OC)	68	2.21
Cleveland (Manual, OC)	75	3.15
Cleveland (Auto, OC)	71	2.58

Setaflash와 Pensky-Martens 밀폐식 그리고 Tag와 Cleveland 개방식에 의해 측정된 인화점을 식 (1)에 적용하여 계산된 폭발하한계를 Table 3에 나타내었다.

Setaflash 밀폐식에 의해 측정된 하부인화점 61 °C를 적용하는 경우 폭발하한계는 약 1.52 vol.%로 계산되었다.

본 연구에서 계산된 폭발하한계 1.52 vol.%는 Organic Solvent와 TAMICO. Com. 등의 문헌값인 1.50 vol.%와 비슷한 결과를 보였다. 따라서 DMAc의 공정 안전을 위해서는 KOSHA MSDS에서 제시한 1.8 vol.% 보다는 1.5 vol.% 사용하는 것이 타당하다고 판단된다. 또한 측정된 인화점이나 문헌에 제시된 인화점을 이용하여 폭발하한계의 예측이 가능함을 알 수 있다.

4-2. 디메틸아세트아미드의 최소자연발화온도 고찰

Table 1에 알 수 있듯이 DMAc의 AIT는 문헌들에 따라 큰 차이를 보이고 있다. KOSHA MSDS, Sigma 그리고 Organic Solvent에서는 약 490 °C로 제시하고 있으나, 다른 문헌들에서는 400~345 °C로써 KOSHA MSDS와는 90~140 °C의 차이를 보이고 있다.

본 연구에서 AIT를 측정하기 위해 ASTM E659 장치를 사용하였으며, ASTM 규정을 적용하여 실험하였다. 규정에서는 실험 용량을 0.1 mL를 사용하도록 되어 있으나, 보다 정확한 AIT를 측정하고자 여러 시료 용량(Sample volume)을 사용하여 측정하였다. DMAc의 용량에 따른 AIT를 Table 4에 나타내었다.

Table 4를 살펴보면, DMAc의 AIT는 347 °C와 348 °C에서 찾을 수 있었다. Table 4에 제시된 여러 용량과 AIT의 관계를 최적화 하여 다음과 같은 식을 제시한다. 그리고 Fig. 1에는 실험값과 식 (2)에 의한 계산을 비교하여 나타내었으며, 이를 통해 DMAc의 AIT를 보다 구체적으로 제시할 수 있다.

$$Y = 379.45 - 1052.5X_1 + 10268X_1^2 - 27888X_1^3 \quad (2)$$

여기서 Y는 AIT(°C)이고, X_1 는 Sample 량(mL)이다.

식 (2)에 의한 계산값과 실험값의 평균온도 차이(A.A.D.)[13,14]는 1.37 °C이고, 상관관계는 0.95로서, 실험값과 계산값의 모사성이 크

Table 4. The AIT of DMAc by using several sample

No.	Sample Volume (mL)	AIT _{exp.} (°C)	AIT _{est.} (°C)
1	0.03	355	356
2	0.04	355	352
3	0.05	347	349
4	0.06	347	347
5	0.07	348	347
6	0.08	347	347
7	0.09	348	348
8	0.10	348	349
9	0.11	348	351
10	0.13	358	355
11	0.15	358	358
12	0.17	360	360

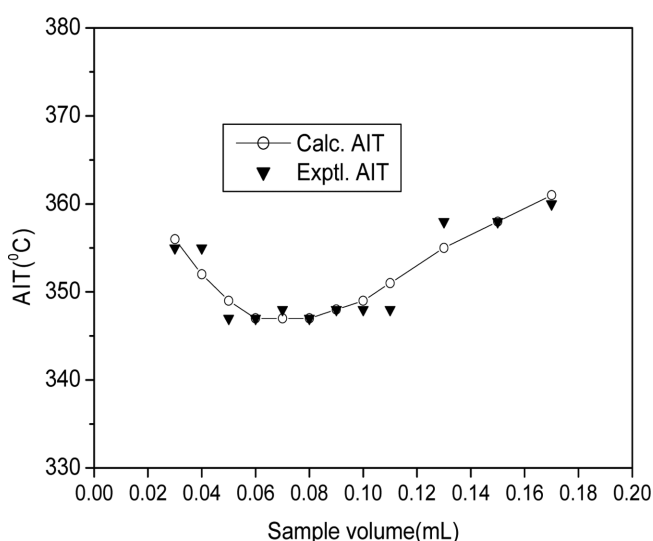


Fig. 1. AIT of DMAc by sample volume.

다고 본다.

따라서 사업장에서 널리 사용되고 있는 KOSHA MSDS의 AIT 490 °C를 적용하는 경우 공정의 안전 확보가 어려울 것으로 판단되므로 본 실험에서 제시한 약 350 °C를 적용하는 것이 타당하다고 본다.

5. 결 론

본 연구에서는 디메틸아세트아미드(DMAc)의 연소특성치인 인화점과 최소자연발화온도(AIT)를 측정하여 문헌들과 비교하였고, 또한 측정된 인화점을 이용하여 계산된 폭발하한계를 문헌값들과 비교하여 신뢰성을 살펴본 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Setaflash 밀폐식은 61 °C, Pensky-Martens 밀폐식은 65 °C로 측정되었으며, Tag 개방식은 68 °C, Cleveland 개방식의 수동과 자

동에서는 각각 75 °C와 71 °C로 측정되었다.

(2) Setaflash 장치에 의한 하부인화점 61 °C를 이용하여 계산된 폭발하한계는 1.52 vol.% 계산되었다. 문헌값들에서는 1.5 vol.%, KOSHA MSDS는 1.8 vol.%를 제시하고 있는데, 공정안전을 위해서는 KOSHA MSDS는 1.8 vol.%보다는 1.5 vol.%를 사용하는 것이 타당하다.

(3) 측정된 DMAc의 AIT 약 350 °C는 기존의 문헌값인 490 °C보다 약 140 °C 낮게 측정되었다. 안전을 위해서는 본 연구에서 제시한 AIT를 사용하는 것이 바람직하다.

(4) 측정된 인화점이나 문헌에 제시된 인화점을 이용하여 폭발한계의 예측이 가능함을 알았다.

(5) 본 연구에서 제시된 DMAc의 연소특성치는 이를 취급하는 공정의 안전 지침의 마련과 MSDS의 최신화에 적용되기를 기대한다.

References

- Kim, J. H., Yang, J. M., Yong, J. W., Ko, B. S., Yoo, B. T. and Ko, J. W., "Development of Hazard Work Mapping Methodology Based on Layout of Workplace Handling the Accident Preparedness Substances," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(6), 736-742(2014).
- Crowl, D. A. and Louvar, J. F., Chemical Process Safety : Fundamentals with application, 3rd ed., *Prentice Hall*(2011).
- Lees, F.P., Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 2, 2nd ed., *Butterworth-Heinemann*(1996).
- KOSHA, <http://msds.kosha.or.kr/kcic/msdsdetail.do>.
- NFPA, Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids, NFPA 325M, *NFPA*(1991).
- Lenga, R. E. and Votoupal, K. L., The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I, *Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc.*(1993).
- Lewis, R. J., SAX's Dangerous Properties of Industrial Materials, 11th ed., *John Wiley & Son, Inc.*(2004).
- Smallwood, I. M., Handbook of Organic Solvent Properties, *John Wiley & Son, Inc.*(1996).
- <http://www.mpbio.com/product.php?pid=02300072>.
- http://www.taminco.com/doc_download/.
- <http://chemicalengineeringnow.com/PhysicalandChemicalData.aspx>.
- Stephenson, S. M., Flash Points of Organic and Organometallic Compounds, *Elsevier*(1987).
- Ha, D. M., "The Measurement of Fire and Explosion Properties of n-Pentadecane," *J. Korean Society of Safety*, **28**(4), 53-57(2013).
- Cho, S. J., Shin, J. S., Choi, S. H., Lee, E. S. and Park, S. J., "Optimization Study for Pressure Swing Distillation Process for the Mixture of Isobutyl-Acetate and Isobutyl-Alcohol System," *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**(3), 307-313(2014).