

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



화학사고 예방 및 원인규명을 위한

DMF를 포함하는 혼합 유기용제의 물리화학적 특성 및 물리적 위험성평가

2013년도 위험성평가 보고서

DMF를 포함하는 혼합 유기용제의 물리화학적 특성 및 물리적 위험성평가

요 약 문

일반적으로 유기용제는 단독으로 사용되기도 하지만 공정의 특성 및 사용 목적에 따라서 2가지 이상을 혼합하여 사용하는데, 이러한 경우에는 사용 목적에 따라서 혼합 비율이 달라지기 때문에 그에 따른 물리화학적 특성 등 MSDS를 작성하기 위한 정보의 확보가 용이하지 않다. DMF는 대표적인 유기용제 중에 하나로 물에 대한 뛰어난 용해성으로 합성피혁 제조 공정에서 톨루엔 및 메틸 에틸케톤 등과 혼합되어 사용되는데, 체내 흡입 및 흡수될 경우에는 인체에 간 독성을 갖는 것으로 알려져 있으며 국내에서도 노출된 근로자가 전격성 간염을 일으켜 사망한 사례가 보고되었다.

본 평가에서는 DMF와 톨루엔 및 MEK로 구성된 혼합 유기용제 7종에 대하여 물리화학적 특성 및 화재폭발과 관련된 특성들을 측정하고 평가하여, 해당 물질의 안전한 사용을 위한 정보를 제공하고자 한다. 이를 위하여 먼저 혼합 유기용제를 구성하는 3가지 개별 물질에 대하여 인화점 등 대표적인 물리적 위험성과 관련된 특성의 측정방법과 예측방법 및 기존 MSDS DB데이터를 검토하였다. 그리고 검토대상 7종의 혼합 유기용제에 대한 물리화학적 특성을 표준 시험방법에 의하여 평가하고 문헌에서 인용된 몇가지 예측방법과 비교하여 검토하였다. 그 결과, 순수 물질의 특성에 대한 DB검토에서는 끓는점과 비중처럼 물리화학적 특성과 관련된 데이터는 각각의 DB간에 큰 차이가 없었으나, 인화점과 자연발화점처럼 물리적 위험성과 관련된 데이터들은 일부 차이가 있는 것으로 나타났다. 특히 자연발화점은 측정방법 및 환경에 따라서 상이한 결과를

나타낼 수 있기 때문에 해당 특성을 사용하는 경우에는 충분한 주의가 필요하다고 할 수 있다. 혼합 유기용제의 경우에 끓는점, 비중, 증기압은 해당 혼합물을 구성하는 구성성분의 몰비율에 따라서 일정한 변화 양상을 보였으나, 인화점, 폭발하한계 및 자연발화점등은 그렇지 않았다. 특히 화학물질의 물리적 위험성과 관련된 인화점과 폭발하한계의 경우에는 문헌에서 인용되는 다양한 추정방법에 의한 추정값과의 비교결과, 표준 시험규격에서 허용하는 오차범위를 초과하는 것으로 나타났다.

이상의 결과를 요약하면 DMF를 포함하는 혼합 유기용제의 경우, 일부 물리·화학적 특성에서는 측정값과 추정값이 허용오차 범위 내에서 일치하는 결과를 나타냈으며, 몰분율에 따른 경향성을 보임으로 인하여 평가범위 이외의 혼합조성에 대한 특성을 추정할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 인화점처럼 물리적 위험성 관련 항목들의 경우에는 측정값과 추정값 사이에 오차 범위를 초과하는 차이가 발행하기 때문에 해당 혼합물질을 사용하는 공정의 설계 및 안정성 평가를 위해서는 실제 사용조건을 고려하여 측정한 실험데이터를 사용하는 것이 보다 안전할 것으로 판단된다.

중심어 : 관리대상 유해물질, 디메틸포름아마이드(DMF), 톨루엔(Toluene), 메틸에틸케톤(Methylethylketone), 인화점, 폭발하한계, 자연발화점, 증기압, 끓는점, 비중

차 례

요약문	i
I. 서 론	1
II. 혼합 유기용제 구성 물질의 개요	3
1. 일반특성	3
1) 디메틸포름아마이드(DMF : Dimethylformamide)	3
2) 톨루엔(Toluene)	5
3) 메틸에틸케톤(MEK : Methyl ethyl ketone)	7
2. 평가대상 항목별 특성 및 개별 순수 물질의 물리화학적 특성	10
1) 끓는점(boiling point)	10
2) 비중(specific gravity)	14
3) 인화점(flash point)	18
4) 증기압(vapor pressure)	23
5) 폭발한계(explosion limit)	28
6) 자연발화점(auto-ignition temperature)	36
III. 혼합유기 용제의 물리화학적 특성 및 물리적 위험성 평가	41
1. 평가대상 혼합물의 구성	41
2. 혼합 유기용제의 물리화학적 특성 및 물리적 위험성 평가	41
1) 끓는점(boiling point)	42

2) 비중(specific gravity)	44
3) 인화점(flash point)	46
4) Reid 증기압(Reid vapor pressure)	50
5) 폭발한계(explosion limit)	53
6) 자연발화점(auto-ignition temperature)	56
 IV. 요약 및 결론	 62
 참고문헌	 64
 부 록	 67

표 차례

<표 1> 평가 대상물질의 물질안전보건자료 요약	9
<표 2> MSDS DB별 순수 물질의 끓는점[℃] 데이터 비교	11
<표 3> 액체의 밀도 및 비중 측정방법의 종류	14
<표 4> MSDS DB별 순수 물질의 비중 데이터 비교	15
<표 5> 온도에 따른 순수 물질의 밀도계산을 위한 상수	16
<표 6> 인화점 시험 방법의 종류	19
<표 7> MSDS DB별 순수 물질의 인화점[℃] 데이터 비교	20
<표 8> 끓는점 데이터를 이용한 순수 물질의 인화점 추정	21
<표 9> 화학물질의 증기압 측정법의 종류 및 측정범위	25
<표 10> MSDS DB별 순수 물질의 증기압[mmHg] 데이터 비교	25
<표 11> 변형된 Antoine식의 파라메타 및 증기압 추정 결과(@25 ℃)	26
<표 12> MSDS DB별 순수 물질의 폭발하한계[%] 데이터 비교	30
<표 13> 순수 물질의 폭발하한계[%] 추정 결과 비교	32
<표 14> 자연발화점 측정관련 표준시험법의 비교	37
<표 15> MSDS DB별 순수 물질의 자연발화점[℃] 데이터 비교	39
<표 16> 평가대상 혼합 유기용제의 구성비율	41
<표 17> 혼합 유기용제에 대한 끓는점 측정결과	42
<표 18> 혼합 유기용제에 대한 끓는점 추정결과	43
<표 19> 혼합 유기용제에 대한 비중 측정결과	45
<표 20> 혼합 유기용제의 비중 추정결과와 측정값의 결과 비교	46
<표 21> 혼합 유기용제의 인화점 측정 결과	47

<표 22> 혼합 유기용제의 인화점[℃] 추정 결과	48
<표 23> 혼합 유기용제의 Reid 증기압 측정 결과	50
<표 24> 혼합 유기용제의 Reid 증기압[kPa] 추정 결과	52
<표 25> 혼합 유기용제의 폭발하한계 시험시의 화염전파모습	53
<표 26> 혼합 유기용제의 폭발하한계 측정결과	54
<표 27> 혼합 유기용제의 폭발하한계[%] 추정결과	56
<표 28> DIN 51794에 의한 혼합 유기용제의 자연발화점 측정 결과	61

그림 차례

[그림 1] 산업분류 별 DMF 사용 분포	4
[그림 2] 산업분류 별 톨루엔 사용 분포	6
[그림 3] 산업분류 별 MEK 사용 분포	8
[그림 4] 압력에 의한 끓는점 결정을 위한 Nomograph	12
[그림 5] 끓는점 측정장치	13
[그림 6] 액체의 비중 측정장치	17
[그림 7] 테그밀폐식 인화점 시험장치	22
[그림 8] Reid 증기압 측정 장치	27
[그림 9] 온도와 가연성 물질의 연소 특성간의 관계	29
[그림 10] 폭발한계 측정장치	33
[그림 11] ASTM E 681-09에 의한 폭발하한계 시험절차	35
[그림 12] ZPA-3 semi-automatic autoignition tester	39
[그림 13] 2성분 혼합 유기용제의 몰분율에 따른 끓는점 변화	42
[그림 14] 열역학적 모델별 끓는점 추정결과의 편차	44
[그림 15] 2성분 혼합 유기용제의 몰분율에 따른 비중 변화	45
[그림 16] 2성분 혼합 유기용제의 몰분율에 따른 인화점 변화	47
[그림 17] 혼합 유기용제의 모델별 인화점 추정 결과	49
[그림 18] 2성분 혼합 유기용제의 몰분율에 따른 Reid 증기압 변화	50
[그림 19] 혼합 유기용제의 종류별 Reid증기압 측정결과와 모델별 추정결과의 차이	52
[그림 20] 2성분 혼합 유기용제의 몰분율에 따른 폭발하한계 변화	55

[그림 21] 혼합 유기용제의 자연발화점 측정장치	57
[그림 23] 시료2(DMF/Tol=1.0/1.0 Vol. %)의 자연발화점 측정	58
[그림 24] 시료3(DMF/Tol=0.5/1.0 Vol. %)의 자연발화점 측정	58
[그림 25] 시료4(DMF/MEK=1.0/0.5 Vol. %)의 자연발화점 측정	59
[그림 26] 시료5(DMF/MEK=1.0/1.0 Vol. %)의 자연발화점 측정	59
[그림 27] 시료6(DMF/MEK=0.5/1.0 Vol. %)의 자연발화점 측정	60
[그림 28] 시료7(DMF/Tol/MEK=1.0/1.0/1.0 Vol. %)의 자연발화점 측정	60
[그림 29] 혼합 유기용제의 자연발화점 측정 결과	61

I. 서 론

일반적으로 유기용제는 단독으로 사용되기도 하지만 공정의 특성 및 사용 목적에 따라서 2가지 이상을 혼합하여 사용하기도 하는데, 이러한 혼합 유기용제가 사용되는 대표적인 것으로는 페인트와 도료의 고분자 화합물을 녹이거나 희석하는 공정 및 합성피혁 제조의 코팅공정 등을 들 수 있다. 그러나 이러한 혼합 유기용제는 앞서 언급한 바와 같이 공정 특성 및 사용목적에 따라서 혼합 비율을 변화시켜서 사용하기 때문에 MSDS 정보의 작성이 용이하지 않은 것이 현실이다. 그리고 2010년 7월 시행된 화학물질의 MSDS 및 경고표시에 대한 『화학물질의 분류 및 표지에 관한 세계조화시스템(GHS)』 기준이 2013년 7월부터 혼합물질을 포함한 모든 화학물질에 확대 적용됨으로써 혼합물질에 대한 정보의 필요성이 높아지고 있다.

이러한 상황에서 2013년 산업안전보건연구원 직업건강 연구센터에서는 자체 연구과제로써 『구조-활성 상관관계(QSAR) 방법을 이용한 혼합물질의 유해성 예측 평가(I)』를 수행하고, 이와 관련하여 화학물질센터 위험성연구팀에서는 디메틸포름아마이드(DMF)가 포함된 혼합 유기용제에 대한 물리화학적 특성을 평가하였다. 직업건강 연구센터로부터 의뢰된 혼합 유기용제는 DMF이외에 메틸에틸케톤(MEK)과 톨루엔으로 구성된 혼합물로 상기 물질들은 2009년 노동부에서 선정한 급성중독 10대 화학물질¹⁾ 중에 포함된 화학물질로 『화학물질 유통 사용 실태조사』와 같이 그 유해성에 의한 피해를 저감하기 위한 다양한 노력들이 수행되어 왔다. 특히 DMF는 식물 염색, 염료, 페인트 제거용액, 코팅, 인쇄 및 접착 용액 등에서 수지의 용제로 사용되는 화학물질로, 다른 유기용제와 달리 물에 대한 뛰어난 용해성을 바탕으로 합성피혁 제조 공정에서 원료 표

1) 급성중독 10대 화학물질 : 톨루엔, 트리클로로에틸렌(TCE), 디메틸포름아마이드(DMF), 메틸에틸케톤(MEK), 디이소시아네이트, 노말헥산, 크실렌, 스티렌, 이소프로필알콜(IPA), 메틸이소부틸케톤(MIBK)

면에 다공성을 부여하기 위하여 많이 사용되고 있는데, 체내 흡입 및 흡수될 경우에는 인체에 간독성을 갖으며, 국내에서는 노출된 근로자가 직업병으로 전격성 간염²⁾을 일으켜 사망한 사례가 보고되었다.

본 평가에서는 DMF를 포함하는 혼합 유기용제에 대하여 기존에 수행된 물리화학적 평가 결과에 대하여 좀 더 상세히 기술하고, 국내외 DB조사를 통한 물리화학적 특성 정보를 포함하여 각 순수 물질에 대한 기본정보와 물리화학적 특성의 추정방법 및 혼합물질의 물리적 위험성 특성과 관련된 추가적인 정보를 제공함으로써 해당 화학물질을 사용하는 사업장 및 근로자의 “알권리” 강화를 도모하고 노출, 폭발 등 해당 물질에 의한 재해 및 사고예방에 도움을 주고자 한다.

2) 전격성 간염(급성 간부전) : 일반적인 정의는 이전에 간경변증이 없던 환자에서 급성 간손상의 증상 발현으로부터 26주 이내에 혈액 응고장애와 함께 간성뇌증이 발생한 경우를 의미하며, 만성 B형 간염, 자가 면역성 간염, 윌슨병 등의 만성 간손상으로 인한 간경변증이 있더라도 이전에 간기능이 정상이었으면 급성 간부전에 포함시킴. 발병할 경우 3주 이내 사망률이 약 80%에 이를 정도로 매우 급격하고 치명적인 질병.

II. 혼합 유기용제 구성 물질의 개요

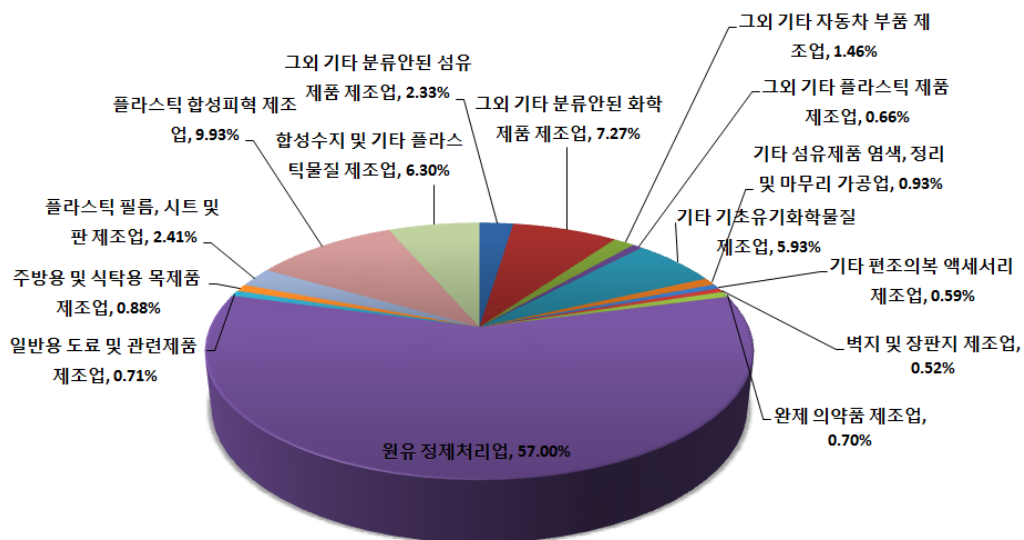
1. 일반특성

1) 디메틸포름아마이드(DMF : Dimethylformamide)

DMF(화학식 : $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, CAS No. 68-12-2)는 무색의 물과 혼합될 수 있는 대표적인 유기용매로 화학반응에서 흔하게 사용되는데, methyl formate와 dimethyl amine 또는 dimethyl amine과 carbon monoxide의 반응으로 합성할 수 있다. 순수한 DMF는 냄새가 없으나 공업용이나 순도가 낮은 경우에는 내부에 포함된 불순물인 dimethylamine으로 인하여 비린내가 나기도 한다. DMF는 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent)로 물과 대부분의 유기용제에 모두 녹는 특성을 가지며, 대부분의 고분자물질을 침투하거나 팽윤(swell)시킬 수 있어서 인조(합성)피혁, 스판텍스, 코팅장갑, 합성섬유, 폴리우레탄 등 합성수지 제조 공정과 접착제 및 스트리퍼 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 특히, 다른 유기용매와 달리 물에 대한 뛰어난 용해성을 이용하여 원료 표면에 다공성을 부여할 수 있기 때문에 습식합성피혁 제조 공정에서 다량으로 사용되는 것으로 알려져 있다.

DMF의 잠재적 위험성 중 화재폭발과 관련된 특성은 수산화나트륨(NaOH), 염산, 황산과 같은 강염기나 강산과 함께 존재하는 경우에 분해에 의한 폭발반응의 발생 가능성으로 영국 화학반응위험성포럼(UK CRHF) 보고서에 의하면 26 °C 이하에서 수산화나트륨과 반응하여 폭발반응이 발생한 사례가 있다. 또한 DMF는 공기중에서 쉽게 증발되는 성질을 가지며 호흡기 또는 피부를 통해 노출될 수 있는데 단시간 노출로 인하여 급성 독성간염을 유발할 수 있는 것으로 알려져 있으며, 우리나라에서도 1993년 이후 인조피혁제조공정 근로자 두 명이 급성 간괴사로 사망하였으며, 1998년 해당공정에 대하여 실시한 역학조사에서

3명의 근로자가 급성 독성간염이 발견되었다. 현재 DMF는 산업안전보건기준에 관한 규칙 420조에 의거 “관리대상 유해물질³⁾” 168종 중에 하나로 지정되어 관리되고 있다.



[그림 1] 산업분류 별 DMF 사용 분포

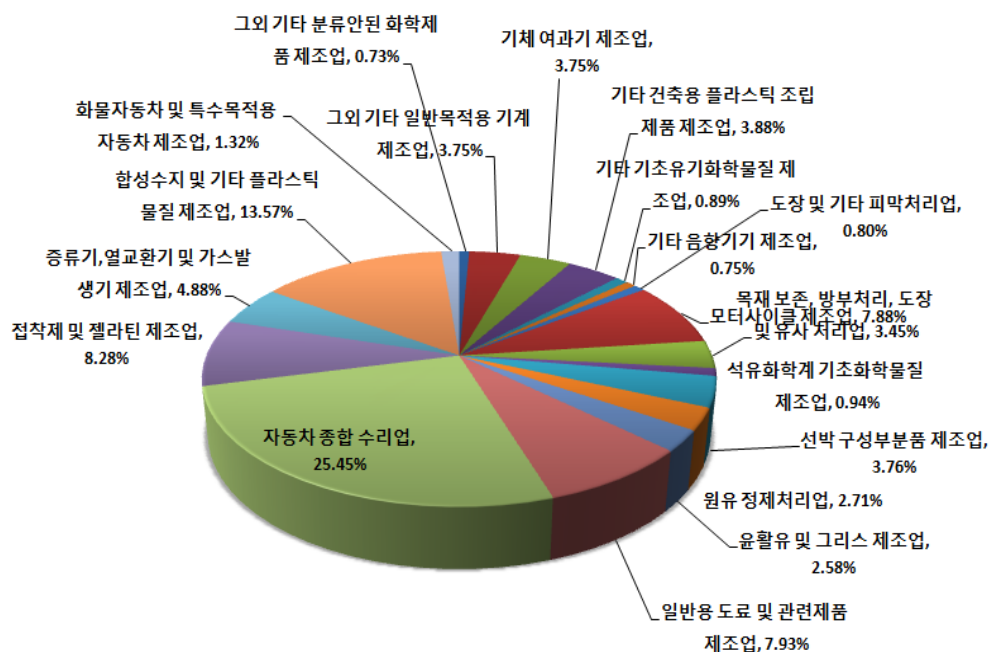
[그림 1]은 2009년 실시된 작업환경실태조사 결과를 토대로 하여 중량 기준으로 DMF를 1 %이상 포함한 화학물질을 조사 대상으로 연간 사용량이 전체 0.5 %이상을 차지하는 산업만을 선별하여 산업분류별 DMF의 사용분포를 나타낸 것이다. 산업별 사용 분포를 살펴보면 원유정제 처리업이 61 %(약 155 ton)로 가장 많았으며, 그 다음으로 플라스틱 합성피혁제조업(9.9 %, 약 27 ton), 기타 분류 안 된 화학제품 제조업(7.3 %, 약 20 ton), 합성수지 및 플라스틱 물질제조업(6.3 %, 약 17 ton) 순으로 많이 사용하는 것으로 나타났다.

3) 산업현장에서 사용하는 화학물질 중 국내의 작업환경측정결과에 따른 노출 수준평가, 직업병 발생으로 사회적 관심을 유발한 물질, 유독한 물질이지만 국내에서 취급하지 않는 물질 제외 등의 과정을 거쳐 산업안전보건법에 등재된 물질로 유기화합물(113종), 금속류(23종), 산알카리(17종), 가스상태(15종).

2) 톨루엔(Toluene)

톨루엔(화학식 : $C_6H_5CH_3$, CAS No. 108-88-3)은 천연 수지인 톨루 발삼(tolu balsam)의 건류에 의해 얻어진 “toluol”로부터 유래된 이름으로 벤젠의 수소원자 1개를 메틸기(methyl group)로 치환한 화합물로 무색의 액체이며, IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)명으로는 메틸벤젠(methyl benzene)이라고 한다. 19세기 후반에는 석탄 건류의 부산물을 이용하여 생산하였으나, 현재는 대부분이 원유 정제분류의 촉매개량(catalytic reforming)에 의해 생산되고 있다. 물에는 녹지 않지만 에탄올·에테르·벤젠 등 대부분의 유기용매와는 임의의 비율로 혼합하며, 상온에서 공기 중으로 쉽게 날아가는 대표적인 휘발성유기화합물(VOCs)중에 하나이다. 정제되지 않은 대부분의 톨루엔은 옥탄가를 높이기 위하여 휘발유에 첨가하는 BTX(Benzene, Toluene, Xylene) 혼합물의 제조용으로, 정제된 톨루엔의 50 % 정도는 벤젠을 생산하는데 사용된다. 특히 물리화화학적 특성이 비슷한 벤젠에 비해 톨루엔은 독성이 낮고 가격이 저렴하기 때문에 페인트, 코팅제, 접착제, 잉크 및 청소용제 등의 용매와 나일론, 폴리우레탄 등의 폴리머 제조 등 광범위하게 사용된다. 톨루엔은 인화점이 4 °C인 인화성액체이며 산화성물질과 혼합시 폭발할 우려가 있다. 2007년 환경부 유해화학물질 사고사례집에 의하면 2000년부터 2006년까지 발생한 화학물질관련 사고 중 톨루엔이 18건으로 가장 많았고, 염산 15건, 유사휘발유 15건, 황산 12건, 시너 12건, 휘발유 10건, 석유 9건, 암모니아 7건, 수소 7건, 솔벤트 7건의 순으로 나타났다. 이들 화학물질에 의한 사고는 전체 사고건수의 약 36 %를 차지하며, 톨루엔이 구성성분으로 첨가되는 시너와 유사휘발유 등을 포함하면 톨루엔에 의한 사고가 전체 화학물질사고의 약 19.9 %를 차지하는 것으로 추정할 수 있다. 톨루엔은 인체와 동물을 대상으로 한 연구들에서 일반적으로 암을 유발하지 않는 것으로 나타났으나, 신경계에 영향을 줄 수 있는 것으로 알려져 있다. 통상 적은 양의 톨루엔에 노출된 경우 피곤, 무력감, 술에 취한 듯한 행동, 기억 상실, 구토, 식욕 부진, 청력과 시력 저하 등의 증세

가 나타날 수 있으며 이러한 증세들은 톨루엔에 대한 노출이 중지될 경우 일반적으로 사라지는 것으로 알려져 있다. 짧은 시간에 과량의 톨루엔을 흡입하게 되면 빈혈, 어지럼증, 졸림 등의 증세가 나타나며 심할 경우 의식불명, 사망에 이르게 되고 높은 농도의 톨루엔 노출은 신장에 이상을 유발하는 것으로 알려져 있다. 국내 톨루엔 중독에 대한 재해사례는 톨루엔 단독으로 노출되기 보다는 다른 유기용제와 함께 복합적으로 노출된 경우가 많으며, 환기가 불량한 사업장 환경에서 급성적으로 단기노출에 의한 질식 및 신경학적 증상의 발현이 대부분인 것으로 알려져 있다. 톨루엔 역시 산안법에 의하여 관리대상 유해물질로 지정되어 관리되고 있다. 현재 톨루엔의 국내 유통량을 정확히 확인 할 수 없으나 2010년 환경부의 유독물영업자 등의 실적보고에 의하면 제조량이 약 92만톤이고 수입량이 약 36만톤인 것으로 조사되었다.



[그림 2] 산업분류 별 톨루엔 사용 분포

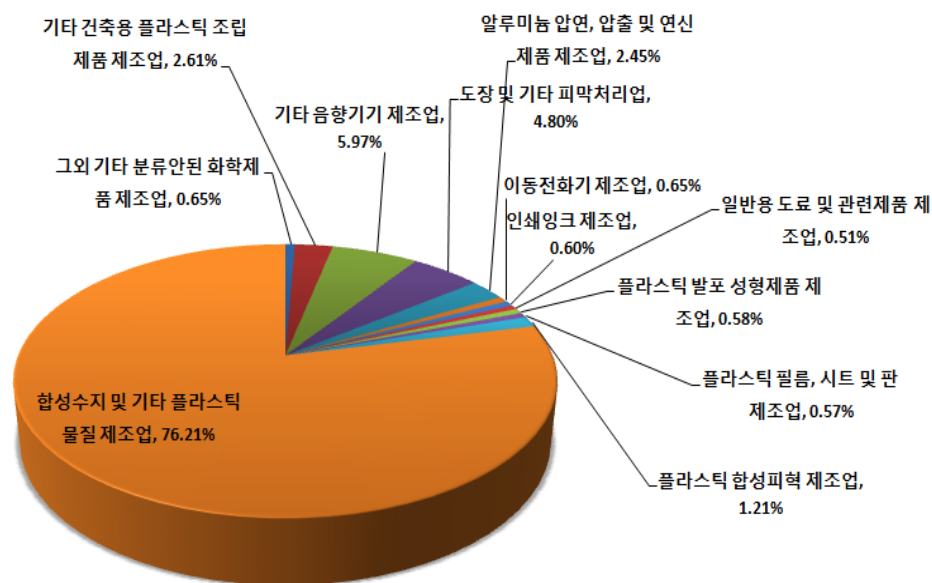
[그림 2]는 2009년 실시된 작업환경실태조사 결과를 토대로 하여 중량 기준으로 톨루엔을 1 %이상 포함한 화학물질을 조사 대상으로 연간 사용량이 전체 0.5 %이상을 차지하는 산업만을 선별하여 산업분류별 톨루엔의 사용분포를 나타낸 것이다. 산업별 사용 분포를 자세히 살펴보면 자동차 종합 수리업이 전체 25.45 %(약 6,780 톤)로 가장 많았으며, 합성수지 및 기타 플라스틱물질 제조업이 약 14 %(약 3,600 톤), 접착제 및 젤라틴 제조업 8.3 %(약 2,200 톤), 일반용 도료 및 관련제품 제조업과 모터사이클 제조업이 각각 약 7.9 %(약 2,100 톤), 증류기, 열교환기 및 가스발생기 제조업이 4.9 %(약 1,300 톤) 순으로 나타났다.

3) 메틸에틸케톤(MEK : Methyl ethyl ketone)

MEK(화학식 : $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_3$, CAS No. 78-93-3)는 IUPAC명으로 부탄온(butanone)이며, 메틸에틸케톤으로도 불리는 무색의 케톤류 액체로써 달콤하면서 자극적인 냄새를 갖는다. 자연적으로 미량 존재하며 2-butanol의 산화에 의해서도 합성할 수 있으나 상업적 생산은 구리(copper), 아연(zinc), 청동(bronze) 등의 금속을 기초로 하는 촉매를 활용한 2-butanol의 탈수소화 반응에 의한 것이 대부분으로 세계적으로 약 70만 톤이 생산되고 있으며, '09년도 관세청 무역통계 기준에 의하면 국내 수요는 약 7~8만톤으로 추정되고 있다. MEK는 아세톤과 유사한 특성을 보이지만 아세톤보다 높은 끓는점을 갖고 비교적 낮은 증발속도를 보이는 용매로써 합성고분자 화합물의 용매, 접착제, 도료의 희석제, 세정제 등으로 사용되며, 특히 중합반응의 촉매로 사용되는 대표적인 과산화물인 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEKPO)의 전구체(precursor)이기도 하다.

MEK에 단시간에 폭로되는 경우에는 흡입 시 코와 목을 자극, 두통, 현기증, 혼란, 피로, 손가락과 팔의 마비, 구역질 현상과 술취한 느낌이 나타나며, 과도한 흡입의 경우 의식을 잃게 되고, 눈과 접촉한 증기는 자극을 줄 수 있으나 액체는 일시적으로 심한 자극을 일으킬 수 있다. 장기간 폭로시는 피부의 건조, 갈라짐, 붉게 변함과 일시적인 눈의 자극증상을 일으킬 수 있으며, 심하게 폭로

되면 일시적인 간장장해를 일으킬 수 있고 노말헥산 또는 사염화탄소 같은 다른 용제에 동시에 폭로되면 영향이 커지는 것으로 알려져 있으며, 산업안전보건법상 관리대상 유해물질로 지정되어 관리되고 있다. [그림 3]은 2009년 작업환경실태조사 결과를 토대로 하여 중량 기준으로 MEK를 1 %이상 포함한 화학물질을 조사대상으로 연간 사용량이 전체 0.5 %이상을 차지하는 산업만을 선별하여 산업분류별 MEK의 사용분포를 나타낸 것이다. 산업별 사용 분포를 자세히 살펴보면 합성수지 및 기타플라스틱 물질 제조업이 전체 76 %(약 2,500톤)로 가장 많았으며, 기타 음향기기 제조업(약 6 %, 약 200톤), 도장 및 기타 피막처리업(약 4.8 %, 160톤) 순으로 많이 사용하는 것으로 나타났다.



[그림 3] 산업분류 별 MEK 사용 분포

앞서 언급한 3종의 화학물질에 대하여 안전보건공단 화학물질정보시스템에서 제공되는 물질안전보건자료(MSDS)를 요약하여 <표 1>에 정리하여 나타내었다.

〈표 1〉 평가 대상물질의 물질안전보건자료 요약

	Unit	DMF	Toluene	MEK
CAS No.		68-12-2	108-88-3	78-93-3
외관		무색-액체	무색-액체	무색-액체
분자량	g/mol	73.09	92.14	72.11
녹는점/어는점	℃	-61	-95	-86
끓는점	℃	153	111	80
인화점	℃	58(C.C)	4(C.C)	-9(C.C)
증발속도	초산부틸=1	<1	N/A	2.7
폭발범위	%	2.2~15.2	1.1~7.1	1.8~11.5
증기압	mmHg	3.87(25℃)	28.4(25℃)	90.6
용해도	g/ml_H ₂ O	가용성	0.0526	29
증기밀도	공기=1	2.5	3.1	2.41
비중	물=1	0.95	0.8636	0.8
자연발화온도	℃	445	480	505
NFPA(H)		2	2	1
NFPA(F)		2	3	3
NFPA(R)		0	0	0
노출기준	TWA (ppm)	10(skin)	50	200
급성독성 (경구)	LD50 mg/kg	2,800(rat)	2,600(rat)	2,737(rat)
급성독성 (경피)	LD50 mg/kg	4,720(rabbit)	120,000(rat)	6,480(rabbit)
급성독성 (흡입)	LC50	1,948(4hr rat)	12.5 mg/L (4hr rat)	32 mg/L (4hr mouse)

※ C. C. : Closed Cup

2. 평가대상 항목별 특성 및 개별 순수 물질의 물리화학적 특성

본 절에서는 DMF 함유 혼합 유기용제의 물리화학적 특성을 평가하기에 앞서 평가 대상 항목별 특성과 혼합물을 구성하는 개별 순수물질의 물리화학적 특성 및 측정방법에 대하여 검토하였다.

1) 끓는점(boiling point)

끓는점은 액체 물질의 증기압이 외부 압력과 같아져 끓기 시작하는 온도를 말한다. 끓는다는 것은 물질의 운동에너지가 상대적으로 큰 분자들이 외부 압력을 이기고 기포로 성장할 수 있는 것으로, 액체 표면에서 분자가 액면을 이탈하는 증발과는 달리 지속적인 에너지를 열로 전달받을 수 있는 곳이 통상 기포가 발생하는 곳이 된다. 통상 MSDS상에서 끓는점은 대기압(1기압)을 말하여 압력이 고정되는 경우 끓는점은 그 물질의 고유한 상수가 된다.

끓는점을 측정하는 방법에는 기체-액체 평형에 의한 끓는점 측정기(ebulliometer)를 이용하는 방법, Siwoloboff법에 의한 기포발생을 측정하는 방법과 시차열분석을 이용하는 방법이 있다. 이 중에서 끓는점 측정기를 사용하는 경우에는 기체-액체 평형을 이용하기 때문에 끓는점에 대한 압력의 영향을 관측할 수 있으며, Siwoloboff법은 광전지 검출(photocell detection)과 접목하여 대기압 하에서 끓는점을 비교적 쉽게 측정할 수 있다. 시차열분석을 이용하면 비교적 짧은 시간 내에 끓는점을 측정할 수 있으나, 끓는점이 불순물에 의한 영향을 받기 때문에 시료가 순수물질이 아닌 경우에는 결과의 신뢰성 및 재현성이 다른 두 가지 방법에 비하여 떨어질 수 있다.

혼합 유기용제를 구성하는 DMF등 3가지 물질에 대한 끓는점 데이터를 대표적인 국내외 MSDS DB⁴⁾를 조사하여 <표 2>에 나타내었으며, DB간의 큰 차이는 나타나지 않았다.

4) HSDB(Hazardous Substance Data Bank), CHRIS(Chemical Hazard Response Information System), NIOSH(National Institute of Occupational Safety and Health)

〈표 2〉 MSDS DB별 순수 물질의 끓는점[℃] 데이터 비교

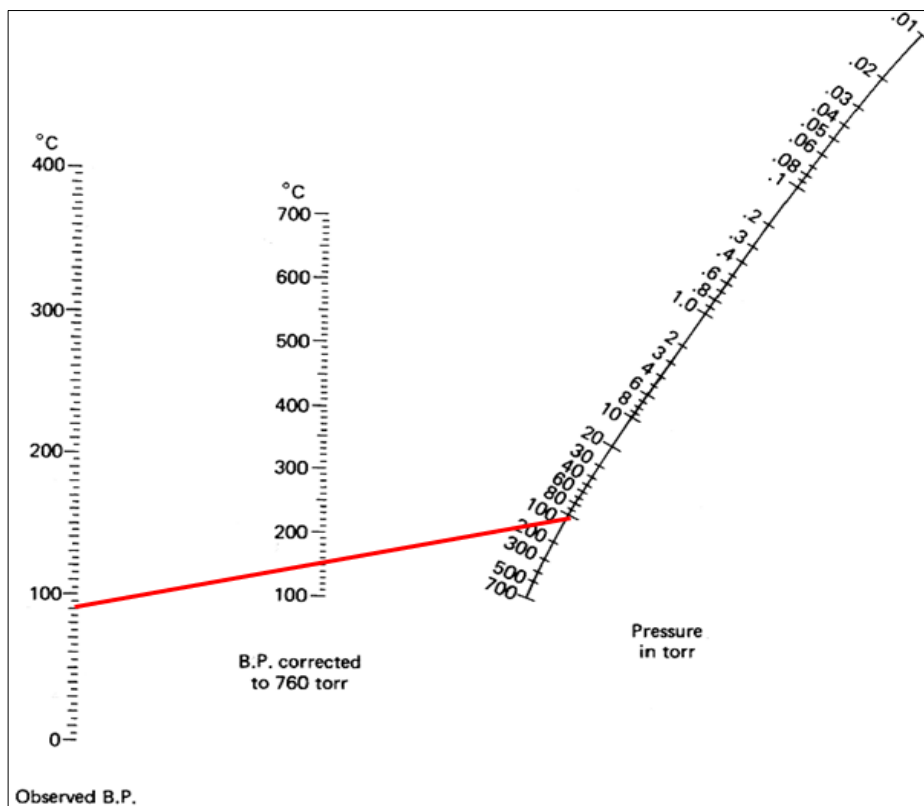
	DMF	Toluene	MEK
K-CIC	153	111	80
HSDB	153	110.6	79.59
SigmaAldrich	153	110-111	80
CHRIS	153	110.6	79.6
NIOSH	152.7	111	79.4

앞서 언급한 바와 같이 끓는점은 외부압력과 평형을 전제로 하여 측정되는 것으로서 압력이 변화되면 물질의 끓는점은 변동 될 수 있으며, 모든 화학물질은 사용되는 공정의 조건에 따라서 다양한 압력에서 사용될 수 있기 때문에 이에 대한 고려가 필요하다. 일반적으로 대기압 이상의 조건에서는 증기압의 온도 의존성을 이용하여 산출하는데 대표적인 것으로 다음과 같이 표현되는 Clausius-Clapeyron 방정식을 들 수 있다.

$$\log P = \frac{\Delta H_v}{2.3RT} + C \quad \text{식 (1)}$$

식 (1)에서 P 는 “Pascals”로 표현되는 물질의 증기압, ΔH_v 는 “J/mol”로 표현되는 물질의 증발잠열이고, R 은 기체상수로 8.314 J/k mol이며, T 는 열역학적 온도(K), C 는 물질별 고유 상수를 나타낸다.

그리고 진공 증류와 같이 대기압 이하에서 사용되는 경우에는 앞서 언급한 끓는점은 측정 장치를 이용하여 해당 진공 조건하에서 기체-액체 상평형을 이용하는 것이 정확하지만 통상적으로는 [그림 4]와 같은 『온도-압력 Nomograph』를 이용하여 추정할 수 있다. 예를 들어 상압에서 끓는점이 153 ℃인 DMF의 경우에 압력이 0.13 bar(약 100 torr)로 낮아지는 경우에는 끓는점이 약 90 ℃로 낮아지게 된다.



[그림 4] 압력에 의한 끓는점 결정을 위한 Nomograph

본 평가에서는 Siwoloboff법과 광전지 검출방법을 활용한 장비를 이용하여 끓는점을 측정하였다. [그림 5]는 끓는점 측정에 사용된 Mettler Toledo사의 『Melting point/range and boiling point measurement instrument(모델명 : FP90/FP81)』를 나타낸다. 시험장비는 FP90의 central processor와 FP81의 measuring cell로 구성되어 있고 bubble frequency를 이용하여 액체의 끓는점을 측정할 수 있다. 끓는점을 시험할 경우 액체시료를 capillary tube에 담아 FP81의 measuring cell에 투입한 후 FP90의 central processor로 장비를 작동시켜 광학검출시스템에서 heating rate에 따른 시료의 bubble frequency를 photo sensor에서 감지함으로써 끓는점을 측정한다. 장비의 측정범위는 상온에서 최대 375 °C까지이며, 시료의 승온속도는 0.1에서 10 °C/min 까지 조절할 수 있게 되어 있다.



[그림 5] 끓는점 측정장치

이 장비의 경우 레이저 투과에 의한 기포발생 및 상승빈도를 기준으로 끓는점을 측정하기 때문에 시료가 불투명하여 레이저의 투과가 불가하거나, 점성이 높아서 승온 과정에서 급격한 비등이 발생하는 경우에는 신뢰도 있는 결과를 얻을 수 없다. 평가에 적용되는 표준시험규격은 『KS M 1071-2 : 2007 “화학물질의 끓는점 측정방법에 대한 지침- 광전지 검출”』로 시험절차를 간략하게 살펴보면 다음과 같다.

- 가. 액체시료를 주사리고 boiling point tube에 (15~18) mm정도 충전하고 그 tube 속에 boiling capillary를 삽입. 이때 시료 충전시 기포가 생기지 않도록 주의.
- 나. FP81 measuring cell에 tube를 투입하여 온도를 상승시키면 bubble은 광원에 reflection 되고 photosensor에서 detection 하여 끓는점을 측정.
- 다. 측정 중 발생하는 기포의 발생빈도(bubble frequency)가 0.6 Hz이하인 경우에는 재측정하고, 3회 반복 시험한 3개의 data를 가지고 평균값과 표준편차를 구하여 평균값을 측정값으로 기록.

2) 비중(specific gravity)

일반적으로 비중은 시료의 밀도와 물의 밀도의 비로서 무차원량(dimensionless)을 갖기 때문에 단위계가 달라도 같은 수치를 얻을 수 있는 이점이 있어 상대밀도라고도 하며 많이 사용된다.

〈표 3〉 액체의 밀도 및 비중 측정방법의 종류

측정방법	방법별 특징
부액계법	액체에 띄운 부액계의 눈금을 통해 밀도 및 비중 계산, 계량법상의 계량기로서 측정 조작이 간단
비중병법	비중병을 사용, 비중병의 부피를 교정한 후 그것에 넣은 시료의 질량을 달고, 밀도를 측정. 정밀도가 높게 측정할 수 있으나 조작이 복잡. 위든 비중병, 게이뤼삭 비중병, 허버트 비중병, 눈금 피크노미터 및 오스트발트 피크노미터 법 등이 있음.
진동식 밀도계법	관 모양 시료 셀의 고유진동 주기는 셀 내의 유체의 밀도와 상관되므로 표준 물질을 사용하여 이 관계를 셀 상수로 구하고, 시료의 밀도를 측정, 측정 조작이 간단하며, 소량의 시료로 측정가능하고 감도가 높음
천칭법	밀도를 알고 있는 고체를 액체속에 담갔을 때 받는 부력을 천칭을 측정하여 시료의 밀도를 측정

고체 및 액체 시료의 비중은 시료 및 물의 온도 조건을 나타내는 기호를 덧붙여 나타내는데, 『비중(20/20 ℃)』는 20 ℃의 액체 또는 고체 시료의 밀도와 20 ℃에서 물의 밀도의 비 또는 압력조건을 생략한 경우에 20 ℃의 기체 시료의 밀도와 20 ℃건조 공기의 밀도의 비를 의미한다. KS M 0004에 의하면 액체의 밀도 및 비중 측정방법은 대표적으로 4가지가 있으며 각 방법에 따른 특징을 살펴보면 <표 3>과 같다.

혼합 유기용제를 구성하는 DMF등 3가지 물질에 대한 비중 데이터를 대표적인 국내외 MSDS DB를 조사하여 <표 4>에 나타내었다.

〈표 4〉 MSDS DB별 순수 물질의 비중 데이터 비교

	DMF	Toluene	MEK
K-CIC	0.95	0.8636	0.8
HSDB	0.9445(25 ℃)	0.8636(20 ℃)	0.805(20 ℃)
SigmaAldrich	0.948	0.865(25 ℃)	0.805(20 ℃)
CHRIS	0.95(20 ℃)	0.867(20 ℃)	0.806(20 ℃)
NIOSH	0.95	0.87	0.81

<표 4>에서 볼 수 있듯이 DB간의 약간의 차이를 나타냈는데, 이는 온도에 의한 차이를 제외하고는 끝자리 표기에 의한 것으로 큰 차이는 없다고 볼 수 있다. 한편, 비중과 관련된 액체의 밀도는 온도의 함수로써 설비의 크기를 결정하거나, 증류 조건 등에서 환류비의 결정과 같이 공정상에서 중요한 변수이기 때문에 온도에 따른 밀도의 변화를 결정하는 것은 중요하다. 그러나 통상의 시험조건 이외의 범위에서는 측정이 불가하기 때문에 식 (2)와 같은 추정식을 사용하기도 한다. 식 (2)는 실험 데이터 및 문헌값을 회귀분석(regression analysis) 하여 얻어진 것으로 약 1300 종의 유기용제에 적용할 수 있는 것으로 알려져 있다.

$$density = A \cdot B^{-\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n} \quad \text{식 (2)}$$

식 (2)에서 밀도의 단위는 “g/mL”이며, A, B, n은 상기 식 (2)를 적용하기 위한 상수값이며, T_c 는 Kelvin스케일의 임계온도(critical temperature)를 나타낸다. <표 5>에는 DMF 등 3종의 순수 물질의 온도에 따른 밀도 추정을 위한 상수값과 식 (2)를 적용할 수 있는 온도의 범위($T_{\min} \sim T_{\max}$)를 요약하여 나타낸 것이다.

〈표 5〉 온도에 따른 순수 물질의 밀도계산을 위한 상수

	DMF	Toluene	MEK
A	0.27376	0.29999	0.2676
B	0.23013	0.27108	0.2514
n	0.2763	0.29779	0.2857
T _c [K]	647	591.79	535.5
T _{min} [K]	212.7	178.18	186.48
T _{max} [K]	647	591.79	535.5

본 평가에서 비중을 측정하기 위하여 사용한 장비는 천칭법을 응용한 것으로서 [그림 6]의 Mettler Toledo사의 『AX Balance and Density determination kit』을 사용하였다. 해당 장비는 시료의 부력을 계산하기 위한 아답터를 교체함으로써 액체 및 고체의 비중을 측정할 수 있으며, 최대 질량이 (100~200)g이고 0.1 mg까지 읽을 수 있는 전자저울, 온도계, 부력측정을 위한 추(sinker), 비이커, holder 등으로 구성되어 있다. 이중에서 추는 밀도를 알고 있고 시료보다 밀도가 크고 부피가 5에서 10 mL사이인 것을 사용하며, 추를 매달기 위한 실은 충분한 강도를 가지며 측정을 위한 액체에 대해 내용제성을 지닌 것으로 시료 속에서 실의 부피 변화에 의한 오차를 무시할 수 있는 것이어야 한다.



[그림 6] 액체의 비중 측정장치

비중의 측정을 위한 시험방법은 『KS M 0004 : 1997 “화학제품의 비중 측정방법-5.4 천칭법(액체의 밀도 및 비중의 측정방법)”』에 의하며 시험절차 및 비중 산출하는 과정을 간략하게 살펴보면 다음과 같다.

가. Sinker의 하부가 비커 받침 위 (20~30) mm에 오도록 매다는 실을 사용하여 추의 매달기 고리에 장착.

나. Sinker 및 매다는 실의 겉보기 질량을 공기 중에서 0.1mg까지 측정 (W1).

다. $(20 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$ 로 유지한 시료를 넣은 비커에 sinker를 담그고 이 비커를 비커 받침 위에 얹고 매다는 실을 고리에 장착.

라. Sinker를 시료 안에 매달고 액 속에서의 겉보기 질량을 0.1 mg까지 측정(W2).

마. 즉시 시험액의 온도를 읽고 $(20 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 임을 확인하고, 온도가 그 허용차 내에 없을 경우, 위 과정을 반복하여 재측정

위 과정을 통해서 산출된 결과와 식 (3)과 식 (4)를 이용하여 시료의 밀도(20°C) 및 비중($20/20^\circ\text{C}$)을 산출한다.

$$D = \frac{(W_1 - W_2) \cdot D_w}{W_1} = \frac{(W_1 - W_2)}{V} \quad \text{식 (3)}$$

$$S = \frac{D}{0.9982} \quad \text{식 (4)}$$

식 (3)과 (4)에서 각 기호가 의미하는 바는 다음과 같다.

D : 밀도(20 ℃)(g/cm³)

S : 비중(20/20 ℃)

W₁ : Sinker 및 매다는 실의 공의 중에서의 겉보기 질량(g)

W₂ : Sinker 및 매다는 실의 시료 중에서의 겉보기 질량(g)

D_w : Sinker의 밀도(20 ℃)

V : Sinker의 부피

0.9982 : 20 ℃에서의 물의 밀도(g/cm³)

3) 인화점(flash point)

인화점은 기체 또는 휘발성 액체에서 발생하는 증기가 공기와 섞여서 가연성 또는 폭발성 혼합기체를 형성하고, 여기에 불꽃을 가까이 댔을 때 순간적으로 섬광을 내면서 연소하는, 즉 인화되는 최저의 온도를 말한다. 인화점을 넘어서 가열을 더 계속하면 불꽃을 가까이 댔을 때 계속해서 연소하는 온도에 이르는 데, 이 온도를 연소점이라고 하여 인화점과 구별한다. 인화점은 물질에 따라 특유한 값을 보이며, 주로 액체의 인화성을 판단하는 수치로서 중요하며, 경우에 따라서는 일정한 끓는점이나 녹는점을 보이지 않는 시료의 종류를 조사하기 위해서 사용되기도 한다. 인화점의 측정 방식에는 밀폐 상태에서 가열하는 방식과 개방 상태에서 가열하는 방식 2 가지가 있으며, 전자의 측정 방식으로 구한 인화점을 밀폐식 인화점, 후자의 측정 방식으로 구한 인화점을 개방식 인화점이라고 한다. 동일 시료에서는 통상 개방식 인화점이 밀폐식 인화점 보다 높은

값을 나타내며, 대표적인 인화점 시험 방법의 종료를 <표 6>에 요약하여 나타내었다.

<표 6> 인화점 시험 방법의 종류

인화점 종류	시험방법	적용 기준	적용유종
밀폐식 인화점	태그 밀폐식	인화점이 93 ℃이하인 시료 ※ 적용제외 시료 a) 40 ℃의 동점도가 5.5 mm ² /s 이상인 시료 b) 시험 조건에서 기름막이 생기는 시료 c) 현탁 물질을 함유하는 시료	원유 가솔린 등유 항공 터빈 연료유
	신속 평형법	인화점이 110 ℃이하인 시료	원유, 등유, 경유, 중유, 항공 터빈 연료유
	펜스키마텐스 밀폐식	밀폐식 인화점의 측정이 필요한 시료 및 태그 밀폐식 인화점 시험 방법을 적용할 수 없는 시료	원유, 경유, 중유, 전기 절연유, 방청유, 절삭유제
개방식 인화점	클리브랜드 개방식	인화점이 80 ℃이상인 시료. 다만 원유 및 연료유는 제외	석유 아스팔트, 유동 파라핀, 에어필터유, 석유 왁스, 방청유, 전기 절연유, 열처리유, 절삭유제, 각종 윤활유

혼합 유기용제를 구성하는 DMF등 3가지 물질에 대한 인화점 데이터를 대표적인 국내외 MSDS DB를 조사하여 <표 7>에 나타내었다. MEK를 제외하고 측정방법에 따라서 개방식이 비교적 높게 나오는 것을 제외하고는 DB간의 큰 차이는 나타나지 않았다.

〈표 7〉 MSDS DB별 순수 물질의 인화점[℃] 데이터 비교

	DMF	Toluene	MEK
K-CIC	58(C.C)	4(C.C)	-9(C.C)
HSDB	58(C.C)	4(C.C)/ 16(O.C)	-9(C.C)/-5.5(O.C)
SigmaAldrich	58(C.C)	4(C.C)	-3(C.C)
CHRIS	57.8(C.C) 67.25(O.C)	6.687(C.C) 12.78(O.C)	-6.7(C.C) -5.6(O.C)
NIOSH	57.7	4.4	-8.9

C.C : closed cup test(밀폐식 인화점), O.C : open cup test(개방식 인화점)

관련 국제시험규격(KS M 2010 : 2008)에 의하면 태그밀폐식 인화점의 경우에 허용되는 재현오차가 약 3.5 ℃로 규정되어 있으며, 순수 시료에 대한 실제 시험에서 상기 두 DB와는 재현오차⁵⁾ 범위(-10. ℃)에서 일치하였다. 차이가 두드러지게 나는 다른 DB의 인화점 데이터는 시험방법 및 시험규격에 차이가 있을 것으로 추정된다. 인화점은 앞서 살펴본 바와 같이 특정 조건에서 폭발성 혼합 증기의 형성과 관련되기 때문에 해당 물질의 끓는점과 연관될 수 있으며 이를 추정하기 위한 연관식들이 제안되었다. 식 (5)로 표현되는 Satyarayana and Rao의 추정식과 L. Catoire 등이 제안한 식 (6)이 대표적인 순수물질의 인화점 추정식이라 할 수 있다.

$$T_{FP} = a + \frac{b \left(\frac{c}{T_b} \right)^2 \cdot \exp \left(-\frac{c}{T_b} \right)}{\left(1 - \exp \left(-\frac{c}{T_b} \right) \right)^2} \quad \text{식 (5)}$$

5) 재현오차 : 동일한 시험물질을 다른 사람이 다른 장소에서 동일한 시험장비와 동일한 시험규격에 대하여 실시하였을 경우에 허용되는 오차범위

$$T_{FP} = 1.477 \times T_b^{0.79686} \times \Delta H_{vap}^{0.16845} \times n_c^{-0.05948} \quad \text{식 (6)}$$

식 (5)와 (6)에서 T_{FP} 와 T_b 는 Kelvin 단위를 갖는 인화점과 끓는점, a,b,c는 화학물질 그룹별 상수 그리고 n_c 는 화학물질 내 탄소원자의 개수를 각각 나타낸다. 그리고 ΔH_{vap} 는 [kJ/mol] 단위를 갖는 298.15 K에서 순수 물질의 증발 잠열로 Modified Watson 식에 의해서 추정될 수 있다. 식 (5)와 식 (6)을 이용하여 DMF 등 혼합 유기용제를 구성하는 3가지 순수물질에 대한 인화점 추정을 위한 상수와 추정 결과를 <표 8>에 나타내었다.

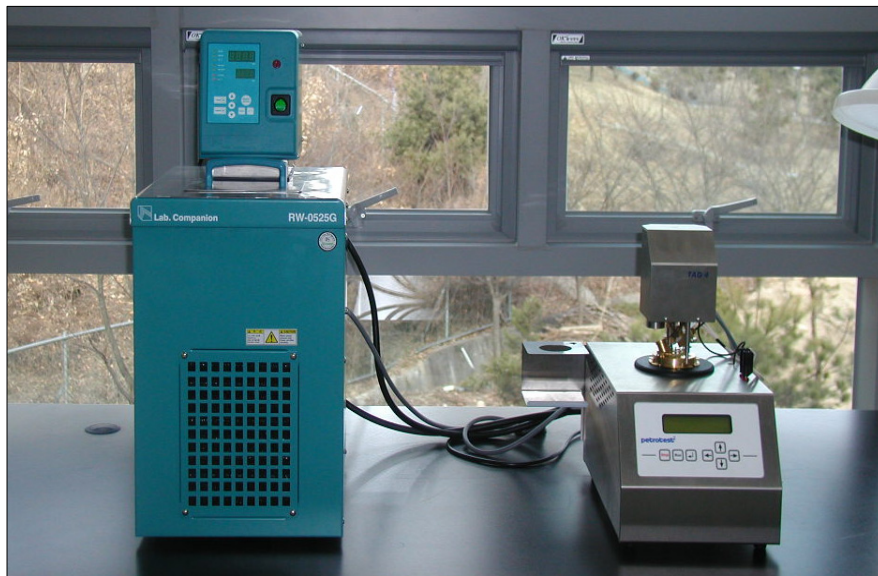
<표 8> 끓는점 데이터를 이용한 순수 물질의 인화점 추정

	Satyarayana and Rao					L. Catoire et. al.		
	a	b	c	T_b [K]	T_{FP} [°C]	ΔH_{vap} [kJ/mol]	n_C	T_{FP} [°C]
DMF	264.5	293	1970	426.15	54.1	46.91	3	56.4
Toluene	225.1	538	2217	384.15	8.1	38.34	7	5.7
MEK	260.5	296	1908	353.15	27	35.12	4	-7.5

결과에서 알 수 있듯이 식 (5)보다는 식 (6)에 의한 결과가 보다 작은 편차(평균 0.6 %)를 보였다. 식 (5)는 1-파라미터 추정식으로 끓는점만을 이용하여 인화점을 예측하며, 식 (6)은 3-파라미터 추정식으로 끓는점 이외에 증발잠열 및 탄소갯수 등 2가지의 추가적인 변수를 이용하기 때문에 보다 정확한 값을 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 역시 측정값과는 차이를 보이기 때문에 위험성평가 등의 목적을 위한 경우에는 순수 물질이라도 측정값보다는 가능하면 시험에 의한 측정결과를 사용하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

본 평가에서는 인화점을 측정하기 위한 장비는 [그림 7]에 보이는 PETROTEST

사의 『Fully automated flash pointer TAG4』를 사용하였다.



[그림 7] 태그밀폐식 인화점 시험장치

해당 장비는 시료온도와 화염발생 여부를 감지하는 멀티헤드, 점화시스템 그리고 시료의 온도조절과 착화를 조작하는 컨트롤러로 구성된 장비본체와 시료의 저온 유지를 위한 별도의 냉각기로 구성되어 있으며, 착화를 위한 시험염 (pilot flame)은 전기식 점화장치에 의해서 시료에 인가된다. 인화점 표준 시험 규격인 『KS M 2010 : 2008 “원유 및 석유 제품 인화점 시험방법-태그 밀폐식 시험방법”』에 의하면 해당 장비는 인화점이 93 ℃이하인 시료에 적용하며, 통상 시험범위는 (-30~110) ℃이다.

그러나 동점도가 40 ℃에서 5.5 mm²/s이상이거나 25 ℃에서 9.5 mm²/s이상인 시료와 시험 조건에서 기름막이 생기거나 현탁 물질을 함유하는 시료는 적용할 수 없다. 시험 규격에 의한 시험절차 및 결과 산출과정을 간략하게 살펴보면 다음과 같다.

가. Heating block 및 컵을 예상 인화점 이하 17 ℃까지 사전 냉각.

나. 시험컵을 세척하여 불순물을 제거하고 컵 안쪽 표시선(50 ± 0.5) mL 까지 시료를 채운 후에 시험컵 뚜껑에 멀티헤드를 삽입하여 본체의 항온조에 장착.

다. 사전 설정한 프로그램에 따라 예상 인화점보다 $11\text{ }^{\circ}\text{C}$ 낮은 온도까지 냉각 또는 가열하여 시료 온도가 예상인화점 아래 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에 도달하게 되면 시험염을 인가하여 착화여부를 측정. 이때 시료의 승온속도 및 시험염의 인가는 예상 인화점(EFP)에 따라서 조절.

승온속도 : $\text{EFP} < 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$), $\text{EFP} > 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

시험염 인가 : $\text{EFP} < 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 마다), $\text{EFP} > 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 마다)

라. 최종값(FP_c)은 다음식에 따라서 측정 장소의 압력($P[\text{kPa}]$)을 보정하여 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 단위로 끝맺음하여 산출.

$$FP_c = FP + 0.25(101.3 - P)$$

4) 증기압(vapor pressure)

액체 내부의 분자들은 일정한 에너지를 가지고 운동하고 있으며, 분자간에는 인력이 작용하며, 일반적으로 액체 표면에 위치하는 분자들은 액체 내부에 있는 분자들에 비해서 분자간 인력이 약하다. 따라서 일부 더 높은 에너지를 가지고 운동하는 분자들은 액체로부터 떨어져 나와서 기체 상태가 되기도 하는데, 이러한 과정을 증발(vaporization)이라고 하며, 끓음(boiling)과 구분하다. 증기압은 액체 또는 고체에서 물질이 증발하는 압력으로 열역학적으로 증기가 고체나 액체와 동적 평형 상태에 있을 때의 포화증기압을 말한다. 다른 표현으로는 증발속도와 응축속도가 같아 동적 평형을 이루고 있을 때 외부의 증기가 갖는 압력을 증기압이라고 한다. 또한 증기압은 어떠한 액체의 증발속도와 관련이 있기 때문에, 실온 상태에서 증기압이 매우 높은 액체상태의 물질은 휘발성을 갖는 물질이라고 표현되기도 한다. 예를 들면 액체 표면에서는 끊임없이 기체가 증발하는데, 밀폐된 용기의 경우 어느 한도에 이르면 증발이 일어나지 않

고, 안에 있는 용액은 그 이상 줄어들지 않는데, 이는 같은 시간 동안 증발하는 분자의 수와 응축되어 액체 속으로 들어오는 기체분자의 수가 같아지는 동적 평형상태가 되기 때문이며, 이 상태에 있을 때 기체를 그 액체의 포화증기, 그 압력을 증기압(포화증기압)이라 한다. 개방된 용기 속에 있는 액체가 증발을 계속하는 것은 액체와 접하는 물질이 포화증기압에 이르지 못하기 때문이다. 증기압은 같은 물질이라도 온도가 높아짐에 따라 더욱 커진다.

증발과 증기 압력은 분자간 인력과 온도라는 두 가지 요인에 의해 영향을 받는데, 분자간의 인력이 강할수록 인력을 극복하기 어렵기 때문에 증발이 잘 일어나지 않지만, 온도가 높을수록 분자들의 평균 운동 에너지가 커져서 더 쉽게 분자들간의 인력을 극복할 수 있기 때문에 증발이 잘 일어난다. 증기 압력은 용기의 크기나 모양에 무관하고, 액체와 기체가 공존하는 한 같은 온도에서는 같은 증기 압력을 나타낸다.

증기압은 화학공학 및 석유화학공정에서 화학물질 저장탱크의 설계, Vent 시스템 설계와 증류와 같은 기체-액체 단위조작 등과 관련하여 공학적으로 중요한 물리화학적 특성중의 하나이다. 그리고 가연성 물질인 경우에는 인화성 혹은 폭발성 혼합증기를 형성할 수 있는 가능성에 대한 척도로써 물리적 위험성 관점에서도 중요하며, 휘발에 의한 대기중 노출로 인한 근로자에 대한 화학물질의 직접적인 노출 가능성 및 강도와 관련해서는 산업위생학적으로도 큰 의미를 갖는 물리화학적 특성이라고 할 수 있다.

대표적인 증기압 측정법의 적용과 측정범위를 요약하여 <표 9>에 나타내었다. 증기압을 측정하는 방법에는 장치 및 측정범위에 따라서 동적방법(dynamic method), 정적방법(static method), Isoteniscope방법, 분출방법(effusion method), 가스포화방법(gas saturation method), 회전자방법(spining rotor method) 등이 있으며, 동적방법처럼 온도를 변화시켜가면서 특정온도에서 시료의 증기압을 측정할 수도 있다.

〈표 9〉 화학물질의 증기압 측정법의 종류 및 측정범위

측정법	물질들		권장범위
	고체	액체	
동적방법(Dynamic method)	저융점	가능	103 Pa부터 2×103 Pa까지 2×103 Pa부터 105 Pa까지
정적방법(Static method)	가능	가능	10 Pa부터 105 Pa까지
Isoteniscope 법	가능	가능	102 Pa부터 105 Pa까지
분출방법 (Effusion method vap. pres. balance)	가능	가능	10 ⁻³ Pa부터 1 Pa까지
분출방법 질량감소 (Effusion method weight loss)	가능	가능	10 ⁻³ Pa부터 1 Pa까지
가스포화방법(Gas saturation method)	가능	가능	10 ⁻⁵ Pa부터 103 Pa까지
회전자방법(Spinning rotor method)	가능	가능	10 ⁻⁴ Pa부터 0.5 Pa까지

혼합 유기용제를 구성하는 DMF등 3가지 물질에 대한 증기압 데이터를 대표적인 국내외 MSDS DB를 조사하여 <표 10>에 나타내었다.

〈표 10〉 MSDS DB별 순수 물질의 증기압[mmHg] 데이터 비교

	DMF	Toluene	MEK
K-CIC	3.87(25 ℃)	28.4 (25 ℃)	90.6
HSDB	3.86(25 ℃)	28.4 (25 ℃)	90.6 (25 ℃)
SigmaAldrich	3.87(25 ℃)	21.8 (20 ℃)	71.3 (20 ℃)
CHRIS	8.25(37.8 ℃)	56.88(37.8 ℃)	180.98(37.8 ℃)
NIOSH	3.0	21	78

<표 10>에서 볼 수 있는 바와 같이 온도가 명기된 경우에 같은 온도에서 증기압 데이터의 차이는 나타나지 않았다. CHRIS의 경우 다른 DB에 비해서

높은 값을 보였는데, 이는 측정온도가 상대적으로 높은 Reid 증기압 측정방법을 사용했기 때문이다. 앞서 언급한 바와 같이 증기압은 온도 및 분자 간 인력에 영향을 받으나 순수 물질인 경우에는 온도에 크게 의존한다. 순수 물질인 경우 증기압을 온도의 함수로써 추정할 수 있으며, 대표적인 것이 Antoine 방정식이다.

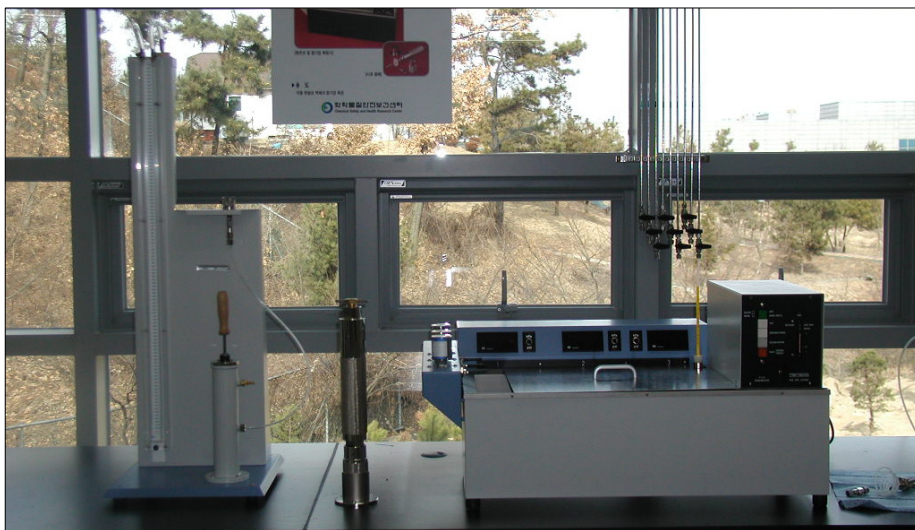
$$\log_{10}P = A + B/T + C\log_{10}T + DT + ET^2 \quad \text{식 (7)}$$

식 (7)은 변형된 Antoine 방정식의 일종으로 약 1400개의 유기물질에 대한 증기압 데이터를 회귀분석하여 얻어졌다. 식 (7)에서 증기압과 온도는 각각 “mmHg”와 “Kelvin”이며, A, B, C, D는 각 유기혼합물에 대한 회귀상수(regression coefficient)를 나타낸다. 본 평가에서 다루고자 하는 혼합 유기용제를 구성하는 DMF등 3개 물질의 증기압에 대한 온도 의존성을 추정하기 위한 파라미터와 25℃에서 추정한 결과값을 <표 11>에 나타내었다.

<표 11> 변형된 Antoine식의 파라메타 및 증기압 추정 결과(@25 ℃)

		DMF	Toluene	MEK
A		-47.99	34.08	47.71
B		-2385	-3037.9	-3096.5
C		28.8	-9.16	-15.18
D		-5.86E-02	1.03E-11	7.48E-03
E		3.1E-05	2.7E-06	1.7E-13
T_min [K]		212.7	178.18	186.48
T_max [K]		647	591.79	535.5
P[mmHg]	추정	3.97	28.5	95.5
	K-CIC	3.87	28.4	90.6
오차[%]		2.58	0.35	5.41

본 평가에서 증기압 측정은 37.8 °C에서 화학물질의 증기압을 측정하는 Reid 법에 의해 수행되었으며, 측정 장비는 [그림 8]에 보이는 HERZOG사의 『SEMI-Automatic Vapor Pressure Tester』를 사용하였다. 해당 장비는 압력 및 온도 조절을 위하여 시료 chamber가 설치되는 항온조와 3개의 시료 chamber 그리고 압력 교정을 위한 manometer로 구성되어 있다. 시험을 위한 표준규격은 『KS M ISO 3007 : 2003 “석유제품-증기압 시험방법-리드법 180 kPa 이하의 증기압 측정”』으로 액화 석유가스를 제외한 휘발성 원유 및 휘발성이며 비점주성인 석유 제품의 절대 증기압을 측정하는데 적용한다. 그러나 이 규격은 수용성 알코올 등 산소 화합물을 함유하는 연료유 및 증기압이 180 kPa을 초과하는 화학물질의 경우는 적용하는데 한계가 있다.



[그림 8] Reid 증기압 측정 장치

- 시험 규격에 의한 시험절차 및 결과 산출을 간략하게 살펴보면 다음과 같다.
- 가. 시료용기와 시료는 마개를 열기 전에 (0~1) °C로 냉각.
 - 나. 개봉된 시료실과 시료 주입용 연결관을 냉각 중탕에 두고 (0~1)°C에 이를 때까지 충분히 냉각.
 - 다. 압력계를 공기실에 부착하고 공기실은 (37.8 ± 0.1) °C로 유지되는 물

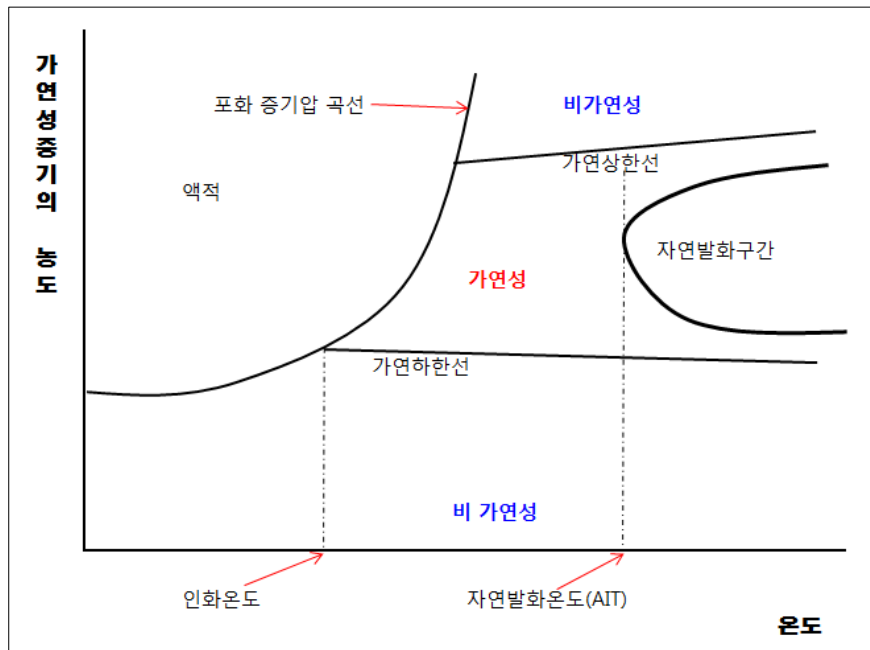


- 중탕의 수면으로부터 최소한 25 mm 이상 담구어 10분 이상 유지하며, 시료실이 시료로 채워지기 전까지는 공기실을 중탕에서 보관.
- 라. 냉각된 시료 용기를 중탕에서 꺼내어 마개를 열고 냉각된 시료 주입용 연결관과 공기관을 삽입하여, 냉각된 시료를 재빨리 비우고 그것을 시료 주입용 연결관의 시료 주입관 위에 설치.
- 마. 기구 전체를 신속하게 거꾸로하여 시료실을 수직의 위치에 놓고, 또 시료 주입관의 끝이 시료실 바닥에서 6 mm 이내에 오도록 하여, 시료실이 넘치도록 채우고 실험대 위에서 가볍게 두드려 시료내에 기포를 제거한 후에 시료 중 일부라도 손실되었다면 시료실을 다시 넘칠 때까지 채운 후 신속하게 공기실을 시료실에 연결.
- 바. 조립된 증기압 시험기를 거꾸로 하여 시료실의 시료를 공기실로 흘러들게 한 후 시험기를 위 아래로 심하게 흔들어 조립된 시험기를 37.8 ℃로 유지되는 항온조에 넣고 시료와 공기실의 연결부가 수면보다 아래로 오도록 비스듬하게 항온조 안에 넣고, 누출 여부를 확인 후 공기실의 위가 적어도 수면 아래 25 mm 깊이까지 잠기게 장착.
- 사. 평형상태가 실제로 이루어졌는지 확인하기 위하여 시험기를 흔들고 압력계의 수치를 측정하는 것을 2분 이상의 간격으로, 이 조작을 5회 반복하고 마지막 연속 2회 압력계의 읽음이 동일할 때까지 측정.

5) 폭발한계(explosion limit)

가연성가스 또는 증기와 공기의 혼합물은 특정한 농도(조성) 이상에서만 착화하여 연소가 일어난다. 이는 점화에 의해서 가연성 혼합물의 연소가 발생해도 발생한 열량이 점화원 주변에 있는 미연소 혼합기체를 발화온도까지 가열시키지 못하면 연소가 지속되지 않기 때문이다. 이렇게 가연성 증기와 공기에 최소점화에너지 이상의 착화원이 인가되었을 때 화염이 전파될 수 있는 가연성 혼합물을 형성할 수 있는 가연물의 농도범위를 연소한계(flammable limit) 혹은 폭발한계(explosion limit)라고 한다. 이러한 연소범위 중에서 화염전파가 발생

할 수 있는 혼합물을 형성하는 가연물의 가장 낮은 농도를 폭발(연소)하한계 (LFL : Lower flammable limit)라고 하고 가장 높은 농도를 폭발(연소)상한계 (UFL : Upper flammable limit)라고 한다. 일반적으로 폭발범위가 벗어나는 경우에는 최소점화에너지 이상의 착화원이 있어도 화염전파가 일어나지 않는다. [그림 9]에 폭발한계를 포함하여 온도와 가연성물질의 연소 특성간의 관계를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 폭발한계는 온도에 의해서 영향을 받는데, 일반적으로 온도가 증가하면 UFL은 증가하고 LFL은 감소하는 것으로 알려져 있다.



[그림 9] 온도와 가연성 물질의 연소 특성간의 관계

이렇게 가연성 혼합가스의 폭발한계는 폭발성 분위기를 형성하는 주위와 관련된 다양한 인자들에 의해 영향을 받는데, 이러한 인자들에는 초기온도, 압력, 산소농도, 가연성 물질의 연소열, 분자량, 발화원의 특성, 불활성 가스의 농도, 폭발한계 측정 용기의 크기 및 화염전파방향 등이 있다. 특히 LFL은 온도가

100 ℃증가할 때마다 8 %감소하고, UFL은 8 %증가하는 것으로 알려져 있고, 대단히 낮은 압력을 제외하고 압력은 LFL에 거의 영향을 주지 않지만 UFL은 압력이 증가할 때 현격히 증가되어 연소범위가 넓어지는 것으로 알려져 있다. 이러한 폭발한계와 온도 및 압력과의 관계를 나타내는 것으로 식 (8), (9), (10)이 알려져 있다.

$$LFL_T = LFL_{25} - (0.8LFL_{25} \times 10^{-3})(T - 25) \quad \text{식 (8)}$$

$$UFL_T = UFL_{25} + (0.8UFL_{25} \times 10^{-3})(T - 25) \quad \text{식 (9)}$$

$$UFL_p = UFL + 20.6(\log P + 1) \quad \text{식 (10)}$$

식 (8)에서 LFL_{25} 과 UFL_{25} 는 각각 25 ℃에서 측정된 물질의 폭발하한계, 상한계농도이며, T 는 “℃”로 표현되는 관심온도를 나타낸다. 그리고 식 (10)에서 UFL 과 UFL_p 는 각각 상압과 관심이 있는 압력(P)에서 해당 물질의 폭발상한 농도를 나타내며, 압력은 “MPa” 단위를 갖는다.

가연성 증기에 의한 폭발성 혼합물 형성의 억제를 통하여 화재폭발을 예방한다는 관점에서는 폭발한계를 나타내는 두 가지 특성 값 중에서는 폭발하한계 값이 더 큰 의미를 갖는다. 이는 환기(혹은 밀폐된 시스템의 경우 불활성 가스에 의한 치환)를 통하여 특정 조건에서 가연성 증기의 농도를 쉽게 폭발하한계보다 낮은 범위로 이동 시킬 수 있기 때문이다.

〈표 12〉 MSDS DB별 순수 물질의 폭발하한계[%] 데이터 비교

	DMF	Toluene	MEK
K-CIC	2.2	1.1	1.8
HSDB	2.2(100 ℃)	1.27	1.4(90 ℃)
SigmaAldrich	2.2	1.2	1.8
CHRIS	2.2	1.27	1.8
NIOSH	2.2(100 ℃)	1.1	1.4(93 ℃)

혼합 유기용제를 구성하는 순수 물질들에 대한 폭발하한계 데이터를 대표적인 국내의 MSDS DB를 조사하여 <표 12>에 나타내었다. 폭발하한계는 앞서 언급한 바와 같이 온도, 압력, 측정장치, 착화원의 종류와 같이 다양한 인자에 의해서 영향을 받기 때문에 동일한 물질에 대해서도 상이한 값을 나타낼 수 있는데, <표 12>에서 보이는 DB간의 차이는 이에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 특정 화학물질의 폭발하한계 데이터를 사용하는 경우에는 해당 물질에 대한 폭발하한계 시험결과를 포함하여 다양한 데이터를 중복하여 검토할 필요가 있다.

폭발하한계는 화재 폭발을 예방하기 위하여 반드시 알아야 할 중요한 자료 중의 하나로써 가연성 물질의 안전한 취급을 위해서는 이러한 폭발하한계에 대한 정확한 지식이 필요하나, 경우에 따라서 실험값이나 문헌값이 없는 경우에는 추산을 해야 할 필요가 있다. 순수물질의 폭발하한계를 추정하는 식에는 여러 가지가 있는데, 대표적으로 인화점, 화학양론 및 연소열을 이용하는 방법이 있다. 식 (11)은 인화점에 의한 폭발하한계 추정식으로 인화점과 인화점에서 해당물질의 증기압데이터를 통해서 폭발하한계를 추정한다.

$$LFL_e = \frac{P_{FP}}{P_o} \times 100 \quad \text{식 (11)}$$

식 (11)에서 LEL_e 는 “%”단위를 가지며 추정된 폭발하한농도, P_{FP} 와 P_o 는 각각 밀폐식으로 측정된 인화점에서 해당물질의 증기압과 표준압력(101.3 kPa)을 나타낸다.

$$LFL_e = 0.54 C_s \quad \text{식 (12)}$$

식 (12)는 화학양론을 이용한 것으로 추정대상 물질이 탄소, 할로젠, 산소만으로 구성된 물질로 연소시 이산화탄소 및 물로 완전 연소되거나 할로젠이 있는 경우 할로젠화수소로 완전히 전환되는 물질에 적용할 수 있다. 식 (12)에서 C_s 는 공기중 연소물질이 양론조성으로 식 (13)과 같이 표현된다. 식 (13)에서

n, m, p, q 및 k는 각각 분자내 탄소, 수소, 산소, 질소 및 할로젠 원자의 수를 의미한다.

$$C_s = \frac{100}{1 + 4.773 \left(n + q + \frac{(m - k - 2p)}{4} \right)} \quad \text{식 (13)}$$

식 (14)는 연소열을 이용하여 화학물질의 폭발하한계를 추정하는 실험식으로 연소열은 “kJ/mol”의 단위를 갖는다.

$$LFL_e = 4.354 \times 10^3 / (-\Delta H_{comb}) \quad \text{식 (14)}$$

식 (14)를 활용하기 위한 각 물질에 대한 연소열 데이터는 열량계를 이용한 측정값이나 문헌을 통해서 구할 수 있다.

〈표 13〉 순수 물질의 폭발하한계[%] 추정 결과 비교

	DMF	Toluene	MEK
From Eq. 11	3.51	1.15	2.03
From Eq. 12	5.18	4.95	4.53
From Eq. 14 ⁶⁾	2.43	1.17	1.93
DB 평균값	2.2	1.19	1.64

각 순수물질들에 대하여 앞서 언급한 3가지 방식에 의해 추산된 폭발하한계 결과를 요약하여 <표 13>에 나타내었다. 결과를 좀 더 자세히 살펴보면 평균적으로 화공양론에 의한 추정식이 MSDS DB로부터 조사된 결과에서 가장 큰 편차를 보였으며, 연소열 데이터에 의한 추정결과가 비교적 다른 두 가지 방식

6) 식 (13)을 적용하기 위한 3가지 순수물질의 연소열에 대한 문헌값은 DMF, Toluene, MEK가 각각 1788.7, 3733.9 및 2261.6 kJ/mol 임.

에 비해서 작은 편차를 보였다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 폭발한계는 다양한 인자에 영향을 받기 때문에 이론에 의한 폭발한계의 추정값은 참고를 위한 것으로 해당 데이터가 중요한 파라메터가 되는 경우에는 사용하고자 하는 물질과 조건에 따라서 실험에 의해서 결정하는 것이 바람직하다고 할 수 있겠다. 만일 실험값이 없어서 추정을 해야하는 경우에는 이러한 사항을 고려하여 충분한 안전율을 적용해야 한다.



[그림 10] 폭발한계 측정장치

본 평가에서 폭발한계는 [그림 10]에서 보이는 Chilworth technology사의 『Flammable Range Apparatus』에 의해서 측정되었다. 해당 장비는 온도 조절용 컨백션 오븐, 진공 펌프, 반응vessel 및 점화시스템으로 구성되어 있다.

시험을 위한 표준 규격은 『ASTM E 681-09 : 2009 “Concentration limits of flammability of chemicals (vapors and gases)”』로 진공상태의 플라스크에 원하는 양만큼 화학물질을 주입한 다음 공기(산소)와 혼합하여 완전혼합과 열적 평형 상태를 만든 후에 점화원을 가하여 폭발한계를 측정한다. 해당 시험 규격

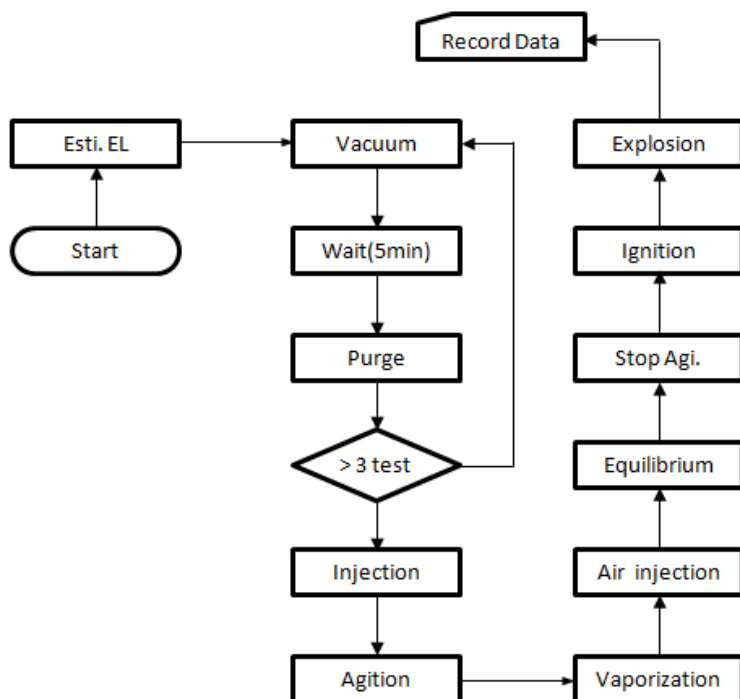
은 대기압 하에서 공기와 함께 가연성 혼합물을 형성할 수 있을 만큼의 충분한 증기압을 갖는 화학물질에 적용되며, 불포화화합물, 유기산화물, 에스터 등을 포함한 반응성 물질에는 적용할 수 없다.

만일 상온에서 충분한 휘발성 증기를 형성하지 않는 경우에는 오븐의 온도를 상승시켜서 측정할 수 있으며 최대측정가능 온도는 150 °C이다. 또한 산화제 증가에 따라 폭발압력이 증가하기 때문에 공기 보다 더 강한 산화제를 사용하면 안 되며, 고진공(-0.95 barG)으로 인해 플라스크가 파열될 가능성이 있으므로 적당한 차폐물을 설치해야 한다. 시험 규격을 이용하여 폭발하한계를 측정하기 위한 시험절차 및 결과 산출과정에 대하여 간략하게 살펴보면 다음과 같다.

- 가. 진공펌프를 작동시켜 플라스크 내부를 가능한 -0.95 barG 이상의 진공 상태로 만들고 약 5분정도 그대로 유지.
- 나. 공기유입밸브를 서서히 열어 공기가 서서히 플라스크 내부로 들어가 압력이 약 0 bar를 나타내게 하고 다시 진공을 만들어 앞의 과정을 3회 이상 반복한 후, 플라스크 내부를 다시 진공상태로 만든다.
- 다. 최초 시료량을 시료유입구를 통하여 투입 후, stirrer bar에 의하여 액체 시료가 완전히 기화되도록 유지.
- 라. 공기유입밸브를 서서히 열어 공기를 유입시켜, 내부 압력을 0 bar로 조정하고, 기화된 시료와 유입된 공기가 완전혼합과 열적 평형을 이루기 위해 최소 5분 간 교반을 유지.
- 마. 온도와 압력을 기록하고 주위를 어둡게 하고 관측창을 통해 플라스크를 주시하면서 점화스위치를 작동, 점화여부와 화염 전파를 관찰.
 - ※ 화염전파는 플라스크 벽면까지 도달하거나 최소 벽면으로부터 13 mm 이내까지 도달할 경우 “폭발”, 그렇지 않은 경우 “비폭발” 판정.
- 바. “폭발”이 관찰되면 시료량을 낮춰서 위 과정을 반복하고, “비폭발”이 관찰되면 시료량을 높여서 위 과정을 반복.
 - ※ 시료량의 변경 기준 : 보통 0.1 mL 또는 0.05 mL

사. “폭발”이 관찰되면 그보다 낮은 시료량에서 최소 2회 이상 반복하여 “비폭발”을 확인.

이상의 과정은 [그림 11]과 같이 나타낼 수 있으며, 반복한 후 시험 물질의 폭발하한계 농도는 식 (15)를 이용하여 “%” 농도로 환산하여 표기한다.



[그림 11] ASTM E 681-09에 의한 폭발하한계 시험절차

$$LFL = \frac{(L)(d)(T)}{(MW)(P)} \times \frac{(V_o)(P_o)(100\%)}{(V)(T_o)} \quad \text{식 (15)}$$

식 (15)에서 L 은 폭발이 발생한 조건에서 투입된 시료량과 폭발이 발생하지 않은 시료량의 평균값, V는 플라스크의 볼륨(5 L), T는 시험온도(K), MW는 투입되는 시료의 분자량(g/mol), P는 시험압력(kPa), Vo는 Po, To에서 시료 1

mol의 부피를 나타내며, P_0 와 T_0 는 표준압력과 온도로 각각 101.3 kPa과 273 K이다.

6) 자연발화점(auto-ignition temperature)

자연발화는 공기 중의 물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접적인 접촉 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 현상을 말하며, 자연발화점은 자연발화 현상이 일어날 수 있는 최저 온도를 말한다. 일반적으로 자연발화의 발생 메커니즘은 열발화 이론에서 출발하며, 물질의 온도를 상승시키는 열원의 종류에 따라서 자연발화(spontaneous ignition), 자동발화(auto ignition), 자기발화(pyrophoric ignition)로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재 폭발 특성과 관련된 자연발화는 외부에서 열원을 공급하면서 물질의 최저발화온도를 측정하는 자동발화를 의미한다. 발화점은 스파크나 불꽃과 같은 직접적인 착화원이 없다는 점에서 인화점과 구별되며, 폭발성 혼합물질의 형성 가능성과 관련이 있기 때문에 다양한 변수에 따라서 변화되기 때문에 끓는점과 같은 화학물질의 물리화학적 특성과도 다르다고 할 수 있겠다. 이러한 자연발화점은 증기의 농도, 증기의 부피, 계의 압력, 실험 개시온도, 촉매의 유무 및 발화지연시간 등 다양한 변수에 영향을 받기 때문에 동일한 물질이라 하더라도 측정조건 및 방법에 따라서 다양한 결과값을 나타낼 수 있다. 따라서 발화온도를 플랜트의 설계나 안정성 평가에 응용하기 위해서는 측정조건과 플랜트의 설계나 플랜트의 운영방식의 차이 등을 고려할 필요가 있다.

〈표 14〉 자연발화점 측정관련 표준시험법의 비교

Standard ⁷⁾	Scope	test vessel	Auto-ignition criteria	time criterion
EN 14522	P = 1 atm T ≤ 923 K gas/vapor	borosilicate erlenmeyer V = 200 ml open	visual flame	t ≤ 5 min
DIN 51794	P = 1 atm T ≤ 923 K gas/vapor	borosilicate erlenmeyer V = 200 ml open	visual flame	t ≤ 5 min
IEC 60079-4	P = 1 atm gas/vapor	borosilicate/quartz/ metal erlenmeyer V = 200 ml open	visual flame	t ≤ 5 min
BS 4056-66	P = 1 atm T ≤ 923 K gas/vapor	borosilicate/quartz/ metal erlenmeyer V = 200 ml open	visual flame	t ≤ 5 min
ASTM D2155-66	P = 1 atm liquids	borosilicate erlenmeyer V = 200 ml open	visual flame	t ≤ 5 min
ASTM E 659-78	P = 1 atm liquids	borosilicate round bottom V = 500 ml open	visual flame	t ≤ 10 min
ASTM D 2883-95	P < 0.8 MPa T ≤ 923 K liquids/solids	steel explosion vessel V = 1 l closed	temp./pressure recording	t ≤ 10 min

일반적으로 자연발화점을 측정하는 방법은 에너지 공급방식과 측정대상 물질의 성상에 따라서 구분할 수 있다. 먼저 에너지 공급방식에 따른 구분에는

7) EN(European Norme : 유럽표준), DIN(Deutsches Institut für Normung : 독일공업규격위원회), IEC(International Electrotechnical Commission : 국제전기기술위원회), BS(British Standards : 영국 국가규격), ASTM(American Society for Testing and Materials : 미국시험재료협회)

시료온도를 정해진 가열속도로 상승시키면서 발화되는 온도를 측정하는 “승온법”과 일정온도를 유지한 곳에 시료를 갑자기 투입하여 발화점을 측정하는 “정온법”이 있다. 승온법의 경우에는 조작이 간단하지만 시료가 발화점 전까지 예열되기 때문에 예열영향에 대한 평가와 결과해석이 어렵다. 반면에 승온법의 경우는 예열의 영향이 없고 결과의 해석이 용이하지만, 조작이 까다로우며 발화지연이 발생하는 단점이 있다. 물질의 성상에 따른 측정법을 살펴보면 기체의 경우에는 도입법, 붐브법, 유통법, 단열압축법, 충격파관법, 예열법이 있고, 액체 및 고체의 경우는 유적법, 유욕법, 발열법, 중량법, 점촉법이 있다.

이러한 측정방법들 중 일부는 몇몇 국가 및 단체에 의해서 표준화되었으며, 대표적인 자연발화점 측정관련 표준을 비교하여 <표 14>에 요약하여 나타내었다. <표 14>에 나타난 표준들은 자연발화점을 측정함에 있어서 다음과 같은 몇 가지 유사한 제한점이 있다. 먼저 ASTM D 2883-95를 제외하고 모든 시험규격이 상압 조건에서 측정하며, 가연성 물질의 농도 조절이 불가능하고 공기와 균일한 혼합물을 형성시킬 수 없다. 또한 ASTM D 2883-95를 제외하고 대부분의 규격에서 silica 계열 vessel을 사용하고 있어 연소 반응 시 금속 촉매의 영향에 대한 고찰이 불가하며, 산소 농도의 조절이 불가하기 때문에 산소결핍 혹은 과다의 영향 및 시료의 사전가열에 대한 고찰이 불가능하다. 마지막으로 자연발화점의 응용과 관련된 요소인데, 자연발화점은 시험용기가 커지면 감소하는 경향이 있으나, 대부분의 표준에서 사용하는 vessel이 산업적으로 사용되는 용기 크기에 비해 매우 작아서 부피에 대한 의존성 평가가 불가하다. 대표적인 국내외 MSDS DB에서 제공하는 혼합 유기용제 구성 순수 물질의 자연발화점 데이터를 <표 15>에 나타내었다. DMF는 DB간에 차이가 없으나 다른 두 가지 물질은 DB간 최대 100 ℃이상 차이가 있는 것으로 조사되었다. 이는 자연발화점이 물질 고유의 특성이 아니고 측정장비 및 환경에 영향을 많이 받기 때문에 각 DB에서 제공하는 데이터의 측정방법이 동일하지 않는 경우에는 발생할 수 있는 차이라고 할 수 있다.

〈표 15〉 MSDS DB별 순수 물질의 자연발화점[℃] 데이터 비교

	DMF	Toluene	MEK
K-CIC	445	480	505
HSDB	445	480	404
SigmaAldrich	445	535	516
CHRIS	445	480	516
NIOSH	N. A.	N. A.	N. A.



[그림 12] ZPA-3 semi-automatic autoignition tester

본 연구에서 혼합 유기용제의 자연발화점을 측정하기 위하여 사용한 장비를 [그림 12]에 나타내었다. 해당 장비는 독일의 PETROTEST사에서 제작한 『ZPA-3 semi-automatic autoignition tester』로써 자연발화점 시험과 관련된 국제시험규격인 DIN 51794(2003) 『Determining the ignition temperature of petroleum products』에 적합하도록 제작되었으며, DIN 51794 규격에서 규정하고 있는 화

염감지방법을 개선하여 센서에 의한 자동발화감지와 시료의 자동 투입이 가능하도록 제작되었다. 장치는 가열로의 온도 조절, 기록 및 측정에 필요한 프로그램 선정 등을 위한 main controller와 controller에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열하는 오븐 그리고 샘플 투입을 위한 자동샘플투입기로 구성되어 있으며, 상온에서 최대 650 °C까지 측정이 가능하다.

앞서 언급하였던 바와 같이 자연발화점은 물질의 고유한 특성과 연관이 있기는 하지만 끓는점처럼 고유의 값이 아니며 측정 환경 및 장비에 따라서 영향을 받기 때문에 시험 중 측정장비 주변에 기류의 발생에 의한 시료의 농도변화가 발생하지 않도록 주의하여야 한다. 또한 상분리가 일어나거나 휘발분의 증발에 의해서 결정화 등의 상변화가 발생할 우려가 있는 시료는 본 장비에 적용할 수 없다. 본 평가에서 적용한 자연발화점 표준 시험 규격인 DIN 51794는 여러 가지 자연발화점 측정 방법 중 고온 표면에 액체시료를 직접 접촉시킨 후 증발된 시료와 공기 혼합증기의 발화여부를 판정하는 것으로 정온법에 의한 접촉법으로 구분할 수 있다. DIN 51794 방법은 총 3단계의 반복시험을 통하여 액체 시료의 자연발화점을 측정하게 된다. 그 첫 번째는 「예비시험(VORB step)」으로 액체시료가 투입되는 플라스크의 온도를 5 °C/min의 속도로 가열한 후 측정 대상 시료의 예상 발화점(임의 결정)의 전후 100 °C범위에서 20 °C 간격으로 샘플을 투입하여 발화여부를 측정한다. 두 번째는 「본 시험(H-A1 step)」으로 예비시험에서 측정된 발화온도를 기준으로 ± 5 °C단위로 플라스크 온도를 조절하여 샘플을 투입하면서 발화가 관측되는 최저온도를 결정한다. 마지막 단계는 「최종시험(H-A2 step)」으로 본 시험(H-A1 step)에서 결정된 최저 발화온도를 기준으로 ± 2 °C단위로 플라스크 온도를 조절하여 샘플을 투입하면서 발화가 발생하는 최저온도를 측정한다. 최종적으로 3단계의 시험을 통해서 결정된 측정값 중 가장 낮은 온도를 최종 자연발화점으로 결정한다.

Ⅲ. 혼합유기 용제의 물리화학적 특성 및 물리적 위험성 평가

1. 평가대상 혼합물의 구성

혼합 유기용제의 물리화학적 특성을 평가하기 DMF를 포함하는 2종 및 3종의 혼합물을 각각 다른 조성으로 혼합하여 총 7종의 혼합물을 제조하였으며, 각각의 혼합물에 대한 조성을 <표 16>와 같다.

<표 16> 평가대상 혼합 유기용제의 구성비율

sample	Vol. ratio
시료1	DMF : Toluene = 1.0 : 0.5
시료2	DMF : Toluene = 1.0 : 1.0
시료3	DMF : Toluene = 0.5 : 1.0
시료4	DMF : MEK = 1.0 : 0.5
시료5	DMF : MEK = 1.0 : 1.0
시료6	DMF : MEK = 0.5 : 1.0
시료7	DMF : Toluene : MEK = 1.0 : 1.0 : 1.0

2. 혼합 유기용제의 물리화학적 특성 및 물리적 위험성 평가

II절에서 제시되었던 시험장치 및 시험규격을 이용하여 앞서 언급한 DMF 혼합 유기용제 7종에 대한 물리화학적 특성 및 화재폭발 특성에 대한 평가를 실시하였으며, 각 항목별 결과를 살펴보면 다음과 같다.

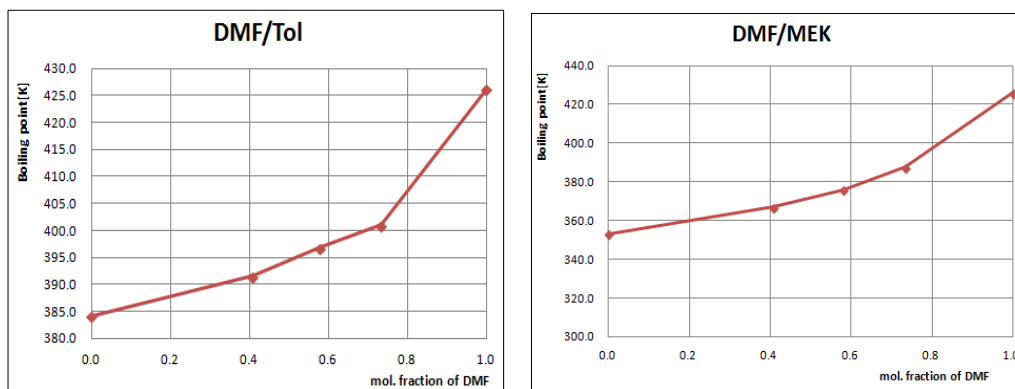
1) 끓는점(boiling point)

DMF를 포함하는 혼합 유기용제 7종에 대하여 광학식 측정법에 의한 끓는점 측정결과를 <표 17>에 나타내었다.

<표 17> 혼합 유기용제에 대한 끓는점 측정결과

sample	측정값 [°C]				
	1	2	3	AVE.	S.D
시료1	128.0	127.8	127.9	127.9	0.10
시료2	123.9	123.9	123.3	123.7	0.35
시료3	118.0	118.5	118.6	118.4	0.32
시료4	114.9	114.2	114.1	114.4	0.44
시료5	102.9	102.9	102.9	102.9	0.00
시료6	93.8	93.7	94.0	93.8	0.15
시료7	103.6	103.4	103.5	103.5	0.10

[그림 13]에서 볼 수 있는 바와 같이 혼합물의 끓는점은 혼합물의 구성성분의 저비점 비율이 높아질수록 혼합물의 끓는점도 낮아지는 경향을 보였다. 그러나 물분율에 따라서 직선적인 관계에 있지는 않는 것으로 나타났다.



[그림 13] 2성분 혼합 유기용제의 물분율에 따른 끓는점 변화

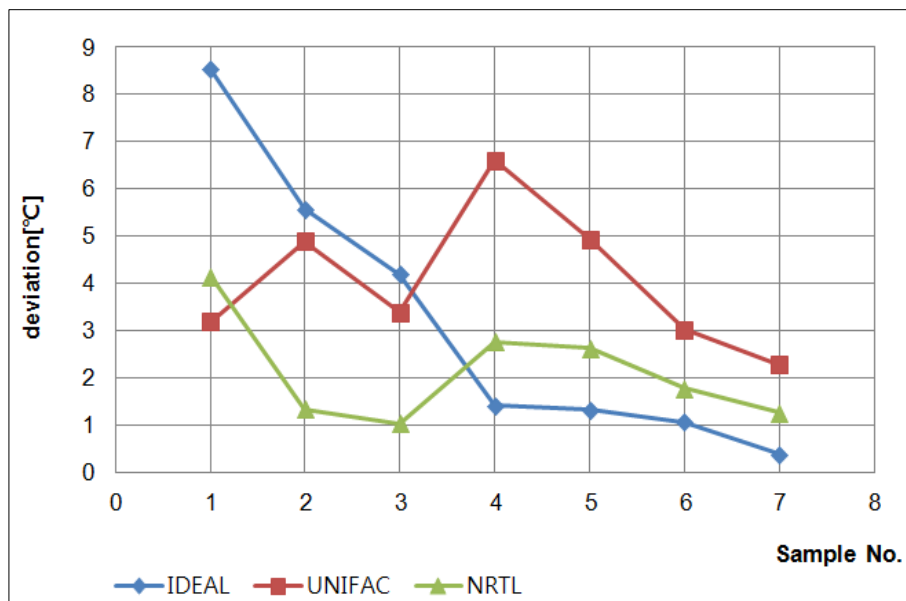
앞서 설명한 바와 같이 끓음(boiling)은 액체 내부로부터 기화가 발생하는 상태로 일정한 압력에서 액체의 내부로부터 기화가 일어나는 온도를 끓는점이라 하며 순수한 물질의 경우에는 일정한 값을 갖는다. 그러나 혼합물질의 경우에는 섞이는 물질의 특성에 따라서 끓는점이 변화하게 되며, 이러한 혼합물의 끓는점은 열역학적 관계식을 이용한 기체-액체 평형관계를 이용하여 추정할 수 있다. <표 18>는 대표적인 열역학적 관계식⁸⁾을 이용하여 추산된 DMF혼합 유기용제 7종에 대한 끓는점 추정값과 측정값을 비교하여 나타낸 것이다. [그림 14]은 각각의 혼합물에 대하여 측정값과 추정값 사이의 편차를 나타낸 것으로 평균적으로는 UNIFAC모델에 의한 추정이 평균적으로 약 3.6 %의 차이를 보여서 가장 큰 편차를 나타냈다.

〈표 18〉 혼합 유기용제에 대한 끓는점 추정결과

sample	측정값	추정값 [°C]			DEV. [°C]		
		IDEAL	UNIFAC	NRTL	IDEAL	UNIFAC	NRTL
시료1	127.9	136.44	124.70	132.05	8.54	3.2	4.15
시료2	123.7	129.27	118.8	125.05	5.57	4.9	1.35
시료3	118.4	122.6	115.01	119.44	4.2	3.39	1.04
시료4	114.4	112.98	107.79	111.17	1.42	6.61	2.77
시료5	102.9	101.57	97.95	100.26	1.33	4.95	2.64
시료6	93.8	92.74	90.76	92.01	1.06	3.04	1.79
시료7	103.5	103.89	101.21	102.22	0.39	2.29	1.28

8) IDEAL은 혼합용액이 이상용액의 거동을 보임. 이상용액은 Raoult의 법칙을 따르는 것으로 묶은 용액에 대해 그 증기압 내림의 크기가 용액 중의 용질의 몰분율에 비례하는 것으로 물성추정을 증기압과 상대방정식 이용함. UNIFAC(UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients)과 NRTL(Non-Random Two-Liquid model)은 비이상 용액의 활동도계수를 결정하기 위한 모델.

반면에 NRTL모델에 의한 편차는 평균 약 1.9 %로 다른 두 모델 보다 상대적으로 잘 맞는 것으로 나타났다. 혼합물로 살펴보면 DMF/MEK 혼합물의 경우 IDEAL모델에서 약 1 %의 가장 작은 편차를 보였으며, MDF/Tol 혼합물에서는 NRTL 모델이 상대적으로 작은 편차를 보였다.



[그림 14] 열역학적 모델별 끓는점 추정결과의 편차

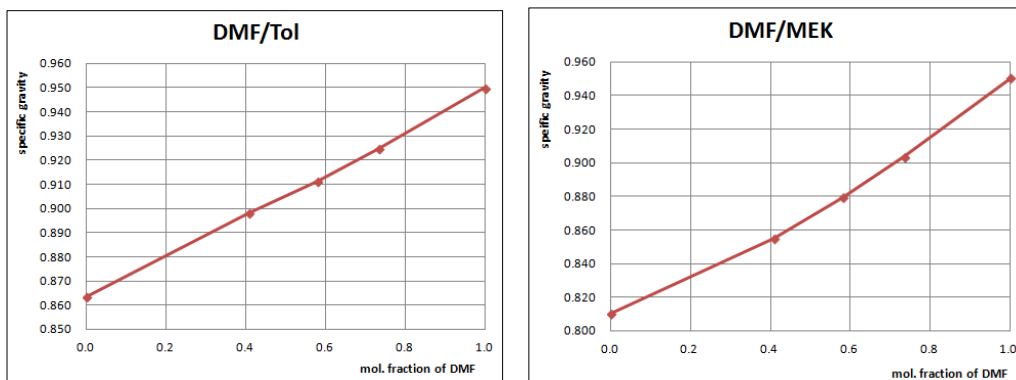
2) 비중(specific gravity)

DMF를 포함하는 혼합 유기용제 7종에 대하여 천칭법에 의해 측정된 비중의 측정결과를 <표 19>에 나타내었다. 비중은 혼합물의 밀도와 관련되며 이는 구성성분의 질량과 직접적인 관련이 있기 때문에 각 구성성분의 물분율에 직선적인 관계가 있다고 할 수 있으며 이는 [그림 15]를 통해서 확인할 수 있다.

〈표 19〉 혼합 유기용제에 대한 비중 측정결과

sample	측정값				
	1	2	3	AVE.	S.D
시료1	0.9243	0.9250	0.9249	0.9247	0.0004
시료2	0.9130	0.9126	0.9130	0.9129	0.0002
시료3	0.8984	0.8978	0.8976	0.8979	0.0004
시료4	0.9043	0.9041	0.9042	0.9042	0.0001
시료5	0.8812	0.8813	0.8815	0.8813	0.0001
시료6	0.8564	0.8572	0.8560	0.8565	0.0006
시료7	0.8778	0.8778	0.8784	0.8780	0.0003

앞서 언급한 바와 같이 비중은 관심이 있는 온도에서 해당 물질의 밀도와 동일 온도에서 물의 밀도의 비를 나타내기 때문에 측정하는 시료 및 측정환경의 온도에 대한 제어가 상당히 중요하게 된다. 또한 혼합물의 비중은 각 순수 물질의 밀도와 혼합 비율을 알면 밀도(질량/부피)의 정의로부터 추정이 가능하다.



[그림 15] 2성분 혼합 유기용제의 몰분율에 따른 비중 변화

본 평가에서는 측정과정에서 시료의 평균온도가 $(20 \pm 5) ^\circ\text{C}$ 가 유지되도록 하였으며, 각 순수물질의 밀도 추정을 위한 온도는 실제 시료의 측정 평균온도 $19.8 ^\circ\text{C}$ 로 설정하였다. 그리고 비중산출을 위한 물의 밀도는 측정 평균 온도에서 0.9979 g/mL 로 식 (16)의 온도(단위 : $^\circ\text{C}$)에 대한 물의 밀도관계식을 이용하였으며, 각 순수 물질의 밀도는 II절에서 언급된 식 (2)를 사용하였다.

$$\rho_{H_2O} [kg/m^3] = -0.0037 \times T^2 - 0.0573T + 1000.5 \quad \text{식 (16)}$$

<표 20>은 혼합물의 비중 추정결과와 측정결과를 나타낸 것으로 결과에서 볼 수 있듯이 추정값은 측정값과 평균 0.13 %의 절대편차를 보여 실험결과와 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

<표 20> 혼합 유기용제의 비중 추정결과와 측정값의 결과 비교

	혼합물 [g]				혼합물 밀도[g/ml]	혼합물 비중	절대편차 [%]
	DMF	Tol	MEK	total			
시료1	0.9495	0.4348	-	1.3843	0.9228	0.9248	0.0067
시료2	0.9495	0.8696	-	1.8190	0.9095	0.9114	0.1570
시료3	0.4747	0.8696	-	1.3443	0.8962	0.8981	0.0177
시료4	0.9495	-	0.4024	1.3519	0.9013	0.9032	0.1151
시료5	0.9495	-	0.8048	1.7543	0.8772	0.8790	0.2669
시료6	0.4747	-	0.8048	1.2796	0.8530	0.8548	0.1976
시료7	0.9495	0.8696	0.8048	2.6239	0.8746	0.8764	0.1773

3) 인화점(flash point)

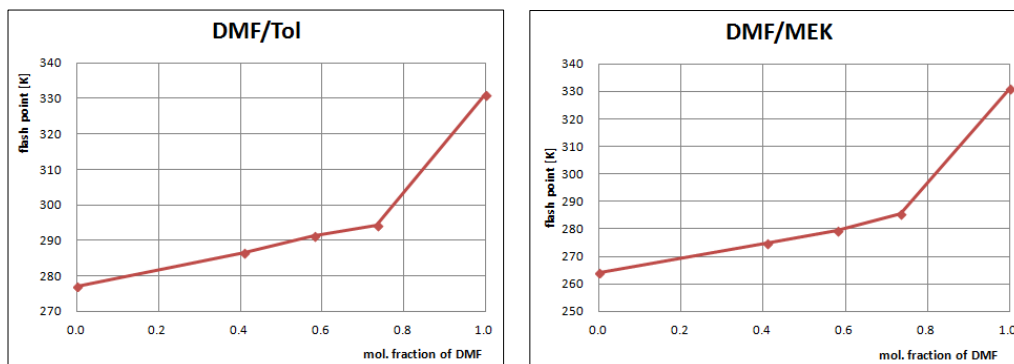
DMF를 포함하는 혼합 유기용제 7종에 대하여 태그밀폐식 방법에 의한 인화점 측정결과를 <표 21>에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 인화점은 비중처럼 구성성분의 혼합비율과 비례적인 관계를 보이지는 않았으며, 낮은 인화

점을 갖는 구성 성분에 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 즉 평가대상 유기 용제에서 DMF보다는 저인화점을 갖는 톨루엔과 MEK에 의한 영향이 큰 것으로 나타났다.

〈표 21〉 혼합 유기용제의 인화점 측정 결과

sample	측정값 [°C]				
	1	2	3	AVE.	S.D
시료1	21.10	21.10	21.08	21.09	0.012
시료2	18.08	17.60	18.53	18.07	0.465
시료3	13.53	13.48	12.95	13.32	0.321
시료4	11.95	12.45	12.48	12.29	0.298
시료5	5.95	6.48	5.98	6.14	0.298
시료6	1.95	1.48	1.48	1.64	0.271
시료7	6.53	6.03	5.50	6.02	0.515

[그림 16]은 DMF/Tol 및 DMF/MEK 2성분 혼합물에 대하여 DMF 몰분율에 따른 혼합물의 인화점 변화를 나타낸 것이다.



[그림 16] 2성분 혼합 유기용제의 몰분율에 따른 인화점 변화

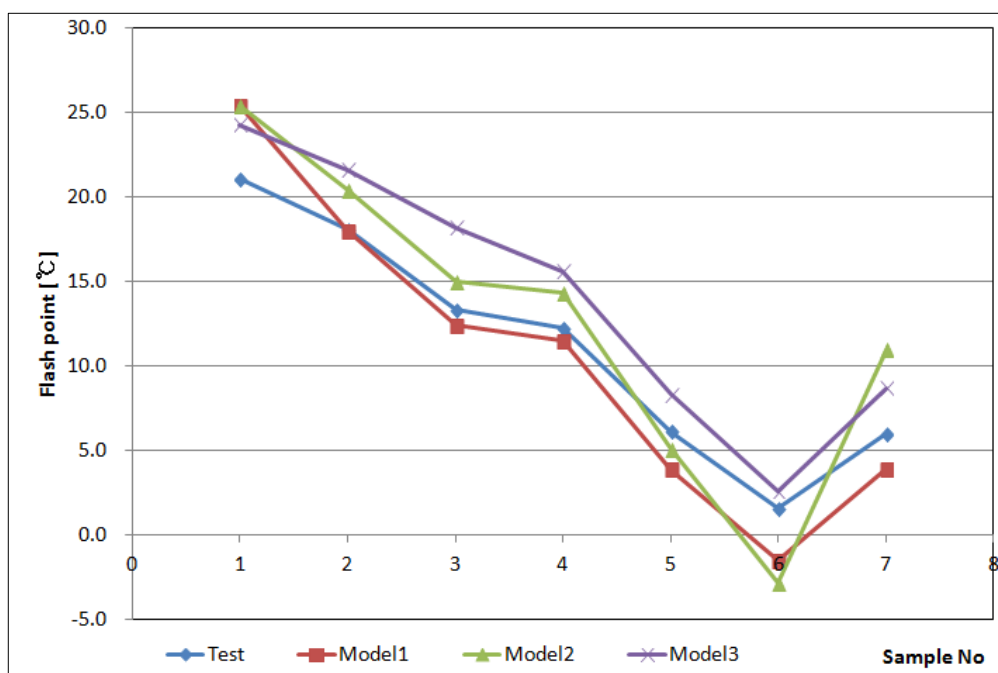
인화점은 특정 온도에서 화학물질의 인화성 혼합 증기의 생성 가능성과 연관되며, 해당 물질의 증기압 혹은 끓는점과 밀접한 관련이 있기 때문에 앞서 언급한 바와 같이 순수물질의 경우에는 이를 이용하여 인화점을 추정할 수 있다. 그러나 혼합물의 경우에는 구성성분 간의 친화력 혹은 반발력에 의해서 증기압 및 끓는점이 변화 될 수 있으며, 혼합물의 인화점을 추정하는 다양한 방법들이 문헌에 소개되고 있다. 그 중에서 대표적인 것이 『기체-액체 평형상태의 가연성 혼합물에서 각 성분의 폭발하한계와 기상 몰분율의 비의 합은 일정하다』는 르샤틀리에 방법으로 폭발하한계를 인화점에서의 포화증기압관계를 이용하여 산출할 수 있다. 그리고 이 경우 활동도계수는 혼합물의 특성에 따라서 열역학적 모델을 이용하여 결정할 수 있으며, 이상용액으로 가정하는 경우에는 1로 가정할 수 있다. 이 외에 Laurent 등은 혼합물의 증발엔탈피와 끓는점 그리고 분자내 탄소의 개수를 이용하여 인화점을 추정하였으며, Hshieh 등은 혼합물질의 끓는점 데이터만을 이용하여 인화점을 추정하고 494개 유기물질에 대해서 검증하였는데 평균 약 11.66 °C의 표준편차를 갖는다고 하였다.

〈표 22〉 혼합 유기용제의 인화점[°C] 추정 결과

Sample	Test	Model 1	Model 2	Model 3
시료1	21.09	25.4	25.4	24.3
시료2	18.07	18.0	20.4	21.6
시료3	13.32	12.4	15.0	18.2
시료4	12.29	11.5	14.4	15.6
시료5	6.14	3.9	5.1	8.3
시료6	1.64	-1.5	-2.8	2.6
시료7	6.02	3.9	11.0	8.7

〈표 22〉와 [그림 17]은 이러한 방법들을 이용하여 추정한 혼합유기용제의 인화점 추정결과를 나타낸 것이다. 각각에서 “Model 1”은 르샤틀리에 법칙을, “Model 2”는 Laurent의 방법을 이용한 것이고 “Model 3”은 Hshieh 등의 방법

을 이용하여 추정한 결과를 나타낸다. 특히 르샤틀리에 법칙을 이용한 경우에 활동도계수는 이상용액을 가정하여 모든 혼합물에 대하여 1로 추정하였다. 결과로부터 알 수 있듯이 7가지 혼합물에 대한 추정 결과 “Model 1”에 의한 방식이 다른 두 가지 추정 결과보다 정도의 차이는 있으나 비교적 측정값에 근사한 결과를 보였다. 전체 추정결과 중 약 71 %가 태그밀폐식 인화점의 최대 재현성 허용오차인 3.5 °C를 만족하였다.



[그림 17] 혼합 유기용제의 모델별 인화점 추정 결과

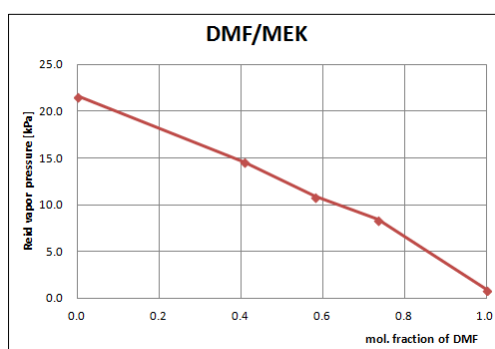
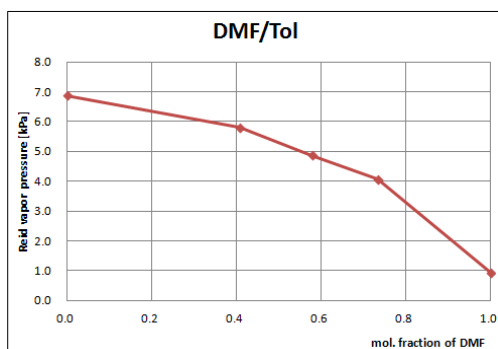
그러나 반복성 허용오차인 1.0 °C를 적용하면 그 결과는 19 %로 3배 이상 크게 감소한다. 이상의 결과에서 보는 바와 같이 혼합물의 인화점은 혼합물을 구성하는 성분간의 영향 등에 따라서 영향을 받기 때문에 예비검토단계나 평가를 위한 자료수집 차원에서는 추정값을 사용할 수 있겠으나, 공정의 안전성 평가 및 설계 등의 목적을 위해서는 해당 물질에 대한 측정값을 사용하는 것이 보다 신뢰할 수 있는 방법이라 할 수 있겠다.

4) Reid 증기압(Reid vapor pressure)

DMF를 포함하는 혼합 유기용제 7종에 대하여 37.8 °C에서 증기압을 측정하는 Reid법에 의한 증기압 측정결과를 요약하여 <표 23>에 나타내었다. 모든 시료에 대해서 반복된 시험결과는 해당 시험규격에서 규정하고 있는 반복허용 오차(3.2 kPa)를 만족하였다.

<표 23> 혼합 유기용제의 Reid 증기압 측정 결과

sample	측정값[kPa]				
	1	2	3	AVE.	S.D
시료1	4.10	4.10	4.00	4.07	0.058
시료2	4.80	4.90	4.90	4.87	0.058
시료3	5.80	5.70	5.90	5.80	0.100
시료4	8.30	8.50	8.40	8.40	0.100
시료5	11.00	11.00	10.70	10.90	0.173
시료6	14.70	14.50	14.50	14.57	0.115
시료7	10.60	10.30	10.40	10.43	0.153
DMF	0.90	0.80	1.10	0.93	0.153
Toluene	6.70	6.80	7.10	6.87	0.208
MEK	21.50	21.60	21.80	21.63	0.153



[그림 18] 2성분 혼합 유기용제의 몰분율에 따른 Reid 증기압 변화

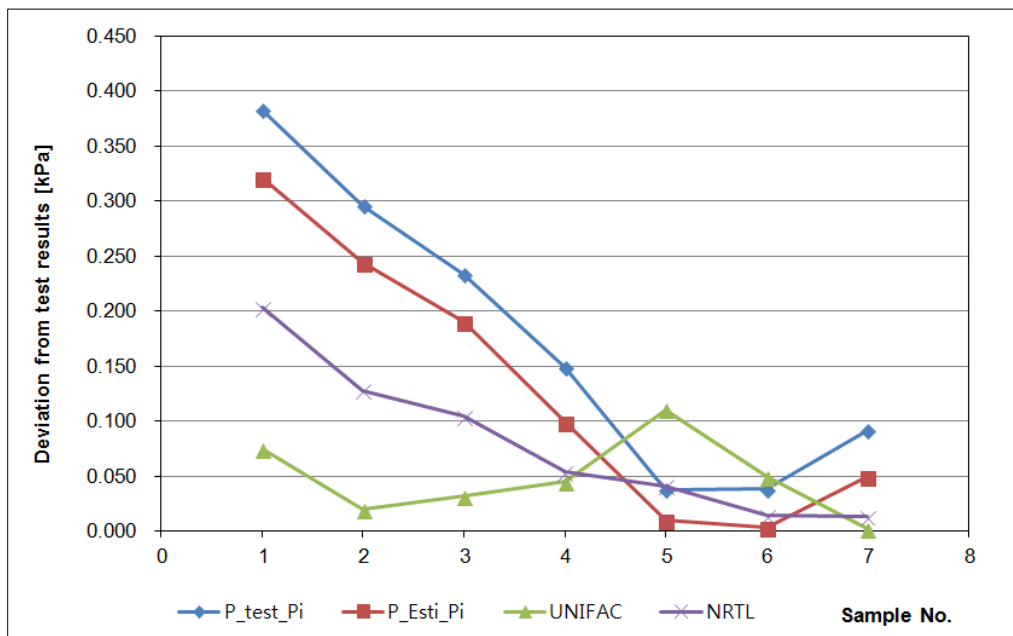
[그림 18]은 DMF/Tol 및 DMF/MEK 혼합물에 대하여 DMF 몰비율에 따른 2종 혼합물의 증기압 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 DMF 비율 0.8 이하에서는 2종 모두 구성성분 중 증기압이 높은 다른 2 성분에 의해서 증기압이 의존하는 것으로 나타났다.

증기압은 액상과 기상이 평형을 이루고 있을 때 액상의 온도에서 평형상태에 있는 증기상의 압력을 말한다. 여러 성분이 섞여 있는 혼합물의 증기압은 앞서 언급하였던 끓는점이나 인화점과 같이 구성 성분 간의 친화력에 따라서 변화되며 혼합물의 형태에 따라서 다양한 방법으로 추정할 수 있다. 기상만이 존재하는 경우에는 흔히 알려진 달톤의 분압법칙에 의해서 추정가능하며, 액상과 기상이 혼재하는 혼합물은 기상의 압력과 액체의 증기압의 합으로 추정한다. Reid 증기압은 37.8 °C에서 액체의 증기압으로 평가 대상 혼합물은 해당 온도에서 모두 액체로 존재하기 때문에 구성성분의 몰분율과 포화증기압의 곱으로 표현되는 라울의 법칙을 이용하여 추정하는 것이 가장 일반적이다. <표 24>은 라울의 법칙과 열역학 모델을 이용하여 7종의 혼합유기 용제의 증기압을 추정한 결과를 나타낸다. <표 24>에서 “P_Reid”는 증기압 측정 장치에 의해서 실제 측정한 결과를 나타내며, “P_esti_Raoult”는 라울의 법칙에 의해서 추정한 값을 나타낸다. 라울의 법칙에 의한 결과에서 “P_i_test”는 증기압 측정장치로 측정한 순수 물질의 포화증기압을 기준으로 추정한 값이며, “P_i_est.”는 수정된 Antoine방정식을 이용한 순수물질의 포화증기압을 기준으로 추정한 결과를 나타낸다.

〈표 24〉 혼합 유기용제의 Reid 증기압[kPa] 추정 결과

Sample	P_Reid	P_esti_Raoult		P_VLE Cal.	
		P_i_test	P_i_est.	UNIFAC	NRTL
시료1	4.07	2.513	2.764	3.766	3.244
시료2	4.87	3.429	3.680	4.774	4.248
시료3	5.8	4.448	4.698	5.616	5.196
시료4	8.4	7.150	7.571	8.777	7.949
시료5	10.9	10.496	11.006	12.106	11.344
시료6	14.57	14.015	14.620	15.285	14.776
시료7	10.43	9.477	9.914	10.452	10.292

[그림 19]는 추정 방법에 따라서 실제 측정결과 추정결과와의 차이를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 모델에서 Reid 증기압 표준 시험 규격인 “KS M ISO 3007”에서 규정하고 있는 반복성 허용오차 “3.2 kPa”를 만족하는 추정결과를 보였다.



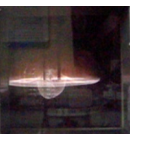
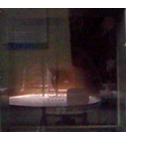
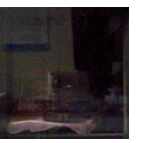
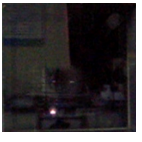
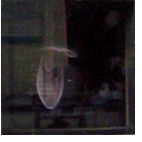
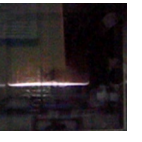
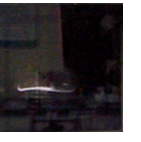
〔그림 19〕 혼합 유기용제의 종류별 Reid증기압 측정결과와 모델별 추정결과와의 차이

특히 UNIFAC 모델에 의한 추정은 다른 방법에 비하여 측정값에 보다 근사한 결과를 보여줬다. 구성성분에 따른 혼합 용제의 증기압 측정값과 추정값의 편차를 좀 더 자세하게 살펴보면 추정모델과 상관없이 DMF/Tol 혼합물이 평균 0.186 kPa로 DMF/MEK 혼합물의 평균(약 0.054 kPa)보다 약 3.4 배 큰 편차를 보였다.

5) 폭발한계(explosion limit)

DMF를 포함하는 혼합 유기용제 7종에 대한 폭발하한계는 표준 시험방법인 『ASTM E 681-09』에 의하여 측정되었으며, 모든 시료는 25 °C에서 시험규격을 만족하는 시료의 완전증발이 발생하지 않는 관계로 내부 플라스크 온도를 50 °C로 상승시켜서 평가를 실시하였다.

〈표 25〉 혼합 유기용제의 폭발하한계 시험시의 화염전파모습

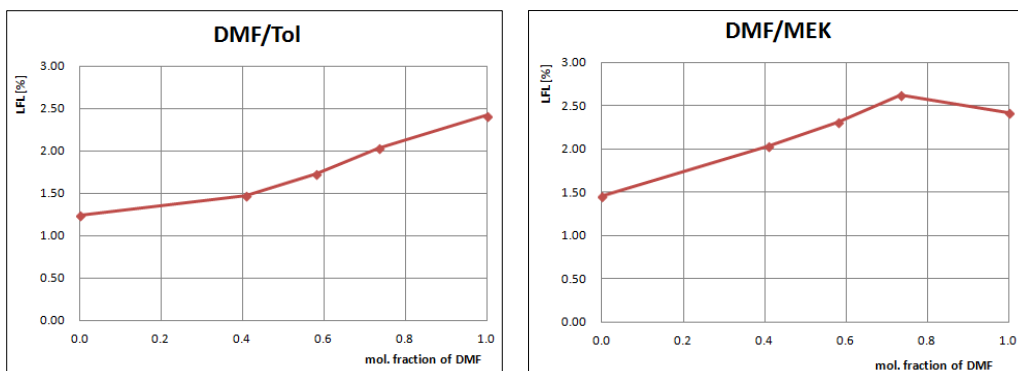
sample	플라스크 내 화염전파모습				
DMF/Tol (1.0/1.0)					
DMF/MEK (1.0/1.0)					
DFM/Tol/ MEK (1.0/1.0/1.0)					
비고	점화	----->	화염전파	----->	소멸

<표 25>는 대표적인 3가지 혼합물에 대한 폭발하한계 시험에서 가연성 혼합증기에 점화원을 인가하여 화염이 전파되는 모습을 나타낸 것이다. 화면 전파를 나타내는 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 시료에 대하여 점화원에 스파크가 인가됨과 동시에 표준 시험규격에서 규정하고 있는 “폭발”의 판정기준인 “전 방향으로 화염전파”가 발생했다. 그리고 이렇게 측정된 시료별 폭발하한계 측정결과를 <표 26>에 나타내었다.

<표 26> 혼합 유기용제의 폭발하한계 측정결과

sample	측정값[%]				
	1	2	3	AVE.	S.D
시료1	2.00	2.02	2.08	2.033	0.042
시료2	1.72	1.75	1.73	1.733	0.015
시료3	1.46	1.47	1.48	1.470	0.010
시료4	2.59	2.67	2.62	2.627	0.040
시료5	2.26	2.32	2.35	2.310	0.046
시료6	2.03	2.05	2.00	2.027	0.025
시료7	1.82	1.82	1.79	1.810	0.017

[그림 20]은 DMF/Tol 및 DMF/MEK 혼합물에 대해서 DMF 몰비율에 따른 2중 혼합물의 폭발하한계 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 각 순수물질의 폭발하한계는 문헌값에 있는 데이터를 기준으로 폭발하한계의 온도의존성을 고려하여 평가가 실시된 50 ℃에서의 폭발하한계 값으로 보정하여 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와같이 DMF/Tol 혼합물의 경우에는 DMF비율에 따라서 거의 직선적인 관계에 있는 것으로 나타났으나, DMF/MEK 혼합물은 높은 DMF 혼합 비율에서 선형성을 이탈하는 모습을 나타냈다. 이는 순수물질의 DB값과 실험상 측정된 결과값의 신뢰도에 대한 상호 검토가 요구된다.



[그림 20] 2성분 혼합 유기용제의 물분율에 따른 폭발하한계 변화

앞서 설명하였듯이 순수물질에 대한 폭발하한계는 몇 가지 실험식에 의해서 추정할 수 있다. 혼합물의 폭발하한계 역시 다양한 추정 방법들이 알려져 있는데 대표적인 것이 르샤틀리에 법칙과 용액열역학을 동시에 이용하는 방법과 혼합물의 실제 측정된 인화점을 이용하는 방법이다. 이러한 두 가지 방법을 이용하여 7종의 혼합 유기용제에 대한 폭발하한계의 추정 결과를 <표 27>에 나타내었다. <표 27>에서 르샤틀리에 법칙에 의한 추정정보는 인화점을 이용한 결과가 평균적으로 실제 측정 결과값과 작은 차이를 나타내었다. 그러나 두 경우 모두 재현성오차 범위를 만족하는 결과는 전체 14개 데이터 중에서 1개에 불과해서 이론식에 의한 추정한 값을 실제 공정의 안전성 평가나 설계에 활용하기에는 무리가 있다고 할 수 있겠다. 따라서 혼합물질의 폭발하한계에 대한 추정값을 사용할 경우에는 충분한 안전율(safety factor)을 사용할 필요가 있으며, 만일 해당 값이 중요한 영향을 주는 인자인 경우에는 추정정보는 실제 사용조건에서 실험에 의한 데이터를 취득하여 활용하는 것이 보다 안전하다고 할 수 있겠다.

〈표 27〉 혼합 유기용제의 폭발하한계[%] 추정결과

Sample	르샤틀리에 법칙	인화점사용	편차 (르샤틀리에)	편차 (인화점)
시료1	1.330	1.312	0.703	0.927
시료2	1.228	1.212	0.505	0.455
시료3	1.168	1.153	0.302	0.198
시료4	1.469	1.450	1.158	0.452
시료5	1.436	1.418	0.874	0.012
시료6	1.419	1.400	0.608	0.407
시료7	1.350	1.333	0.460	0.213

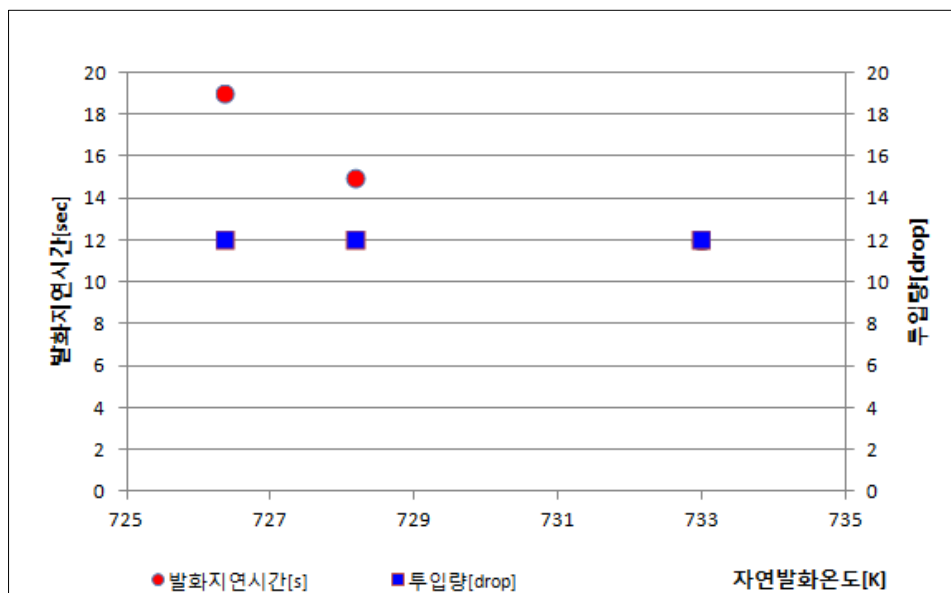
6) 자연발화점(auto-ignition temperature)

혼합 유기용제 7종에 대하여 DIN 51794에서 규정하고 있는 시험방법에 의해서 자연발화점을 측정하였다. 해당 시험규격에 의한 시험은 앞서 언급한 바와 같이 3단계의 순차적인 시험을 통해서 결정되기 때문에 상당한 시간이 소요된다. 일반적으로 순수물질의 경우에는 휘발에 의한 조성의 변화가 없기 때문에 측정 시간에 대한 고려를 하지 않아도 된다고 할 수 있다. 그러나 본 평가대상의 시료처럼 휘발성이 강한 성분으로 이루어진 혼합물의 경우에는 장시간 보관에 의한 조성변화를 고려해야 한다. 따라서 본 연구에서는 앞서 언급한 장치에 [그림 21]처럼 추가적으로 저온 항온조를 구성하여 자연발화점 시험이 진행되는 동안에 시험 장치에 투입되는 시료의 온도를 3 ℃이하로 유지시켜서 측정결과에 대한 혼합물 조성변화의 영향을 최소화시키고자 하였다.

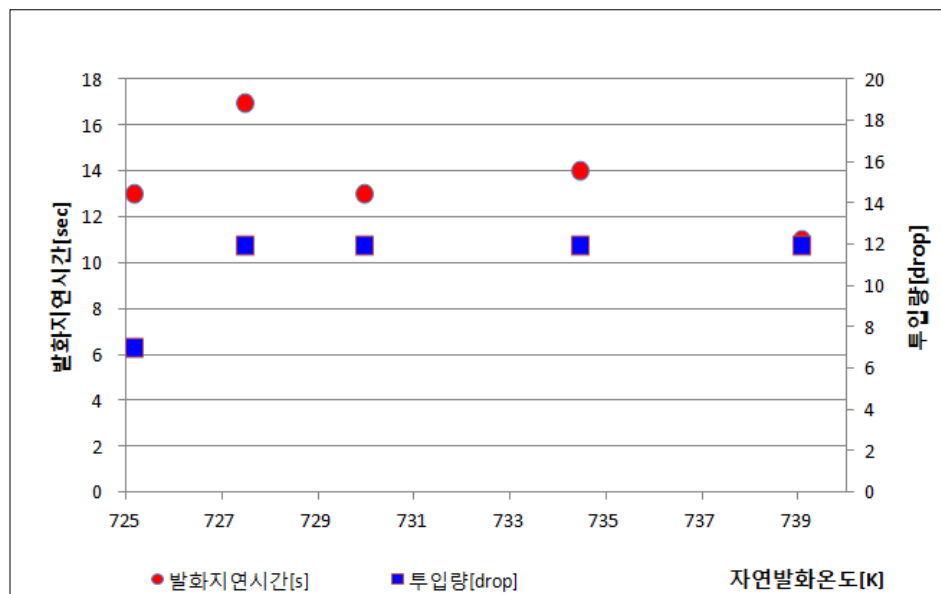


[그림 21] 혼합 유기용제의 자연발화점 측정장치

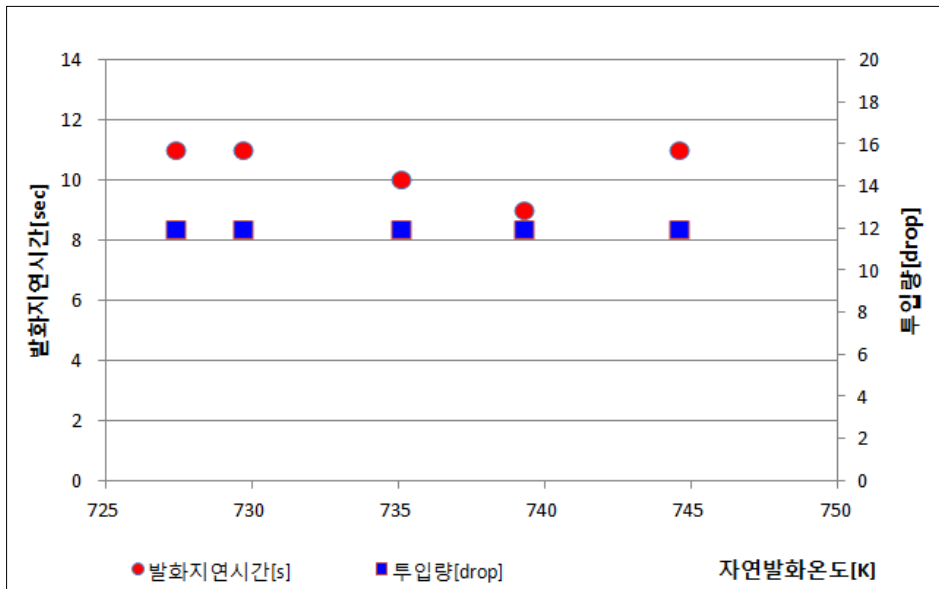
[그림 22]부터 [그림 28]은 각 시료에 대하여 온도와 투입 시료량을 바꿔가면서 자연발화점이 결정되는 과정을 나타낸 것으로 발화가 관측된 조건 중에서 가장 낮은 온도가 DIN 51794에 의한 각 시료의 자연발화점이라 할 수 있다. 이렇게 결정된 각 시료의 자연발화점 측정결과를 <표 28>과 [그림 29]에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 자연발화점의 반복성 허용차(300 ℃이상인 경우 ± 10 ℃)를 고려할 때 시료간의 큰 차이는 없는 것으로 판단되며, 혼합물 구성 성분의 끓는점과 상관없이 구성성분 중 낮은 AIT값에 지배적으로 나타나는 것으로 관측되었다. 즉 MEK 혼합물의 AIT에 근접하게 측정되었다. 이는 측정 방법 및 정온/접촉법으로 해당 조건이 시료의 끓는점 이상이기 때문에 인화점이나 끓는점처럼 증기압의 영향을 덜 받는 것으로 추정된다.



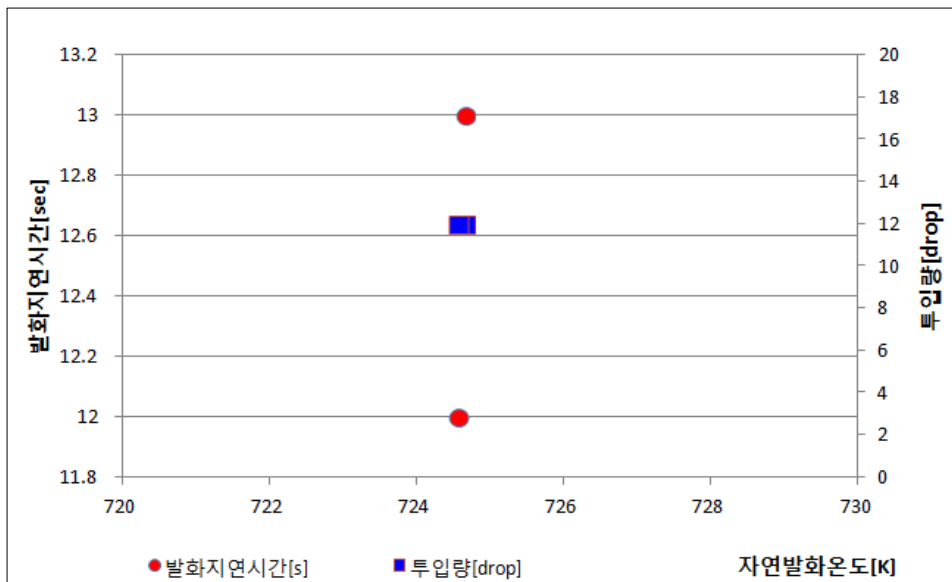
[그림 23] 시료2(DMF/Tol=1.0/1.0 Vol. %)의 자연발화점 측정



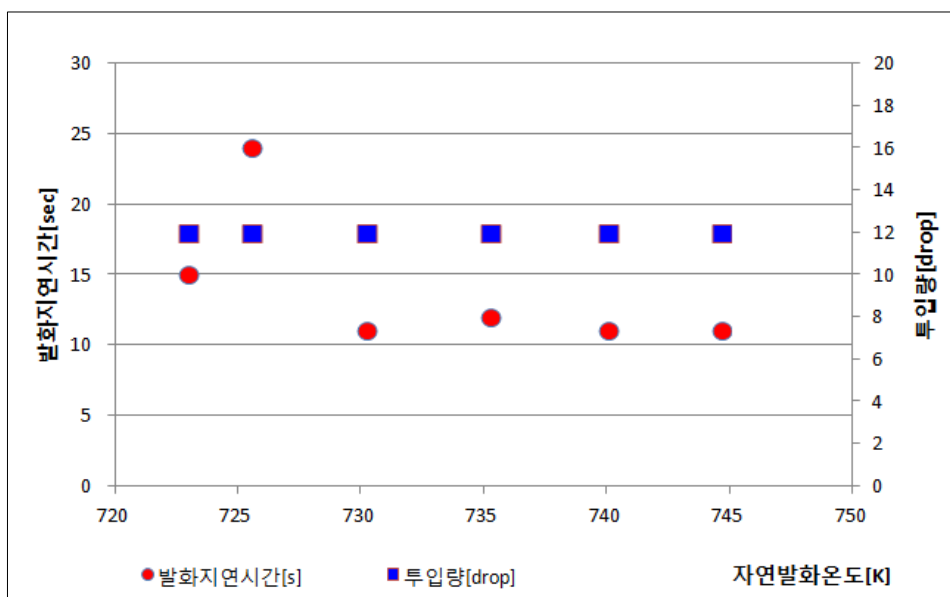
[그림 24] 시료3(DMF/Tol=0.5/1.0 Vol. %)의 자연발화점 측정



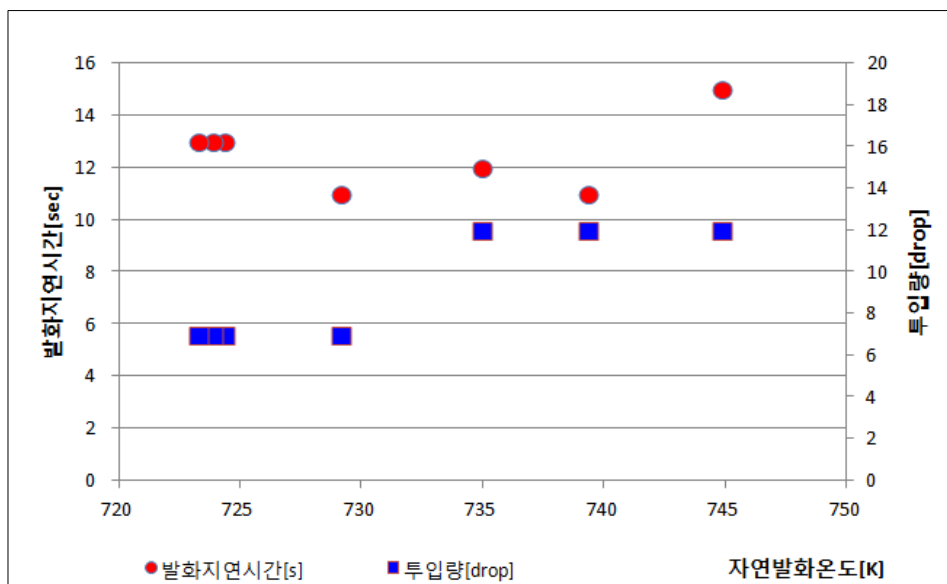
[그림 25] 시료4(DMF/MEK=1.0/0.5 Vol. %)의 자연발화점 측정



[그림 26] 시료5(DMF/MEK=1.0/1.0 Vol. %)의 자연발화점 측정



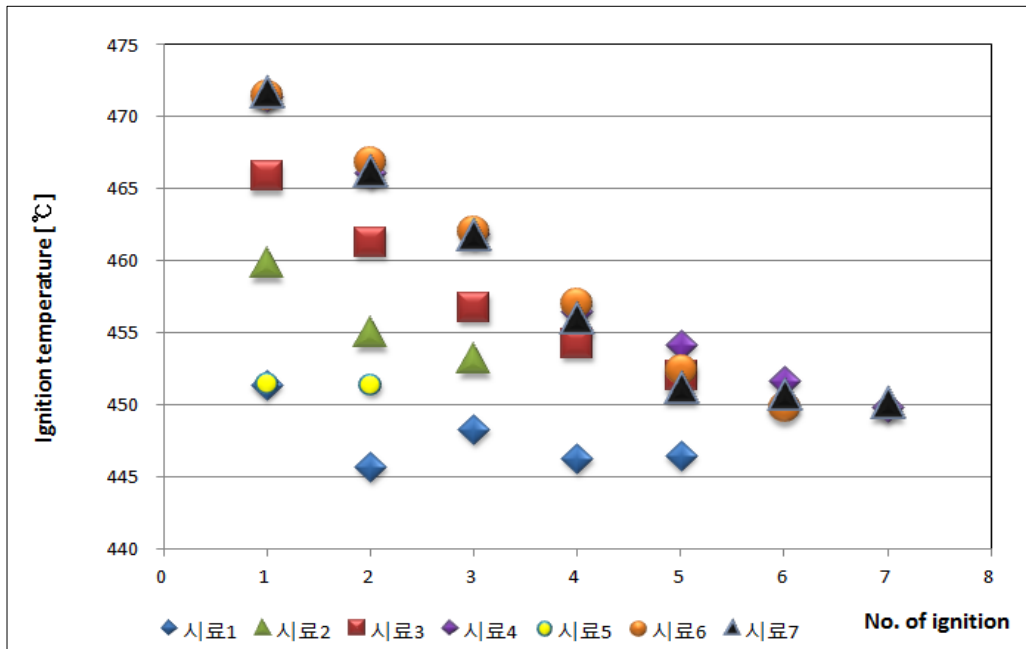
[그림 27] 시료6(DMF/MEK=0.5/1.0 Vol. %)의 자연발화점 측정



[그림 28] 시료7(DMF/Tol/MEK=1.0/1.0/1.0 Vol. %)의 자연발화점 측정

〈표 28〉 DIN 51794에 의한 혼합 유기용제의 자연발화점 측정 결과

sample	시료1	시료2	시료3	시료4	시료5	시료6	시료7
AIT[℃] : 측정값	446.3	453.2	452	449.8	451.4	449.8	450.1
AIT[℃] : DIN 규격	445	450	450	450	450	450	450



[그림 29] 혼합 유기용제의 자연발화점 측정 결과

자연발화점은 앞서 측정하였던 다른 물리화학적 특성이나 화재폭발 특성처럼 혼합물 조성에 따른 뚜렷한 경향성이 나타나지 않았다. 이러한 결과는 앞서 언급했던 바와 같이 자연발화점이 다른 특성값과 비교하여 조성 이외에도 다른 변수에 의해서 많은 영향을 받기 때문인 것으로 추정된다. 따라서 혼합물의 자연발화점관련 데이터를 사용 할 때에는 실제 대상물질을 사용하는 공정이나 환경 조건을 충분히 고려할 필요가 있다고 할 수 있겠다.

IV. 요약 및 결론

본 보고서에서는 혼합물질의 유해성평가와 관련하여 산업안전보건연구원 직업건강연구센터에서 의뢰된 혼합유기 용제 7종에 대하여 물리화학적 특성 및 화재폭발과 관련된 특성들에 대하여 측정하고 평가하였다. 평가대상 물질인 7종의 혼합 유기용제는 디메틸포름아마이드(DMF)와 톨루엔 및 메틸에틸케톤(MEK)으로 구성되어 있는데, 상기 3가지 물질은 모두 산안법상 관리대상 유해물질168종에 포함되어 관리되고 있다. 본 평가에서는 먼저 혼합 유기용제를 구성하는 3가지 개별 물질에 대하여 인화점 등 대표적인 물리적 위험성과 관련된 특성의 측정방법과 추정법 및 기존 MSDS DB데이터를 검토하였다. 그리고 의뢰대상 7종의 혼합 유기용제에 대한 물리화학적 특성을 표준 시험방법에 의하여 평가하고 문헌에 인용된 추정방법과 비교하여 검토하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 순수 물질의 특성에 대한 DB검토결과, 끓는점 및 비중처럼 물리화학적 특성과 관련된 데이터는 각각의 DB간에 큰 차이가 없었으나, 인화점과 자연발화점처럼 물리적 위험성과 관련된 데이터들은 일부 차이가 있는 경우가 있었다. 특히 자연발화점과 같은 물리적 위험성 관련 데이터는 측정방법 및 환경에 따라서 상이한 결과를 나타낼 수 있기 때문에 해당 특성을 사용하는 경우에는 충분한 주의가 필요하다고 할 수 있겠다.
- 혼합 유기용제에 대한 평가에서는 끓는점, 비중, 증기압 등은 해당 혼합물을 구성하는 구성성분의 몰비율에 따라서 일정한 경향성을 보였으나, 인화점, 폭발하한계 및 자연발화점등은 몰비율에 따른 경향을 보이지 않았다. 특히 물리적 위험성과 관련된 인화점과 폭발하한계의 경우에는 문

현에서 인용되는 다양한 추정방법에 의한 추정값과의 비교에서 표준시험 규격에서 허용하는 오차범위를 초과하는 결과가 도출되었다.

지금까지 관리대상 유해물질들로 구성된 7종의 혼합 유기용제에 대한 물리화학적 특성 및 물리적 위험성과 관련된 항목에 대하여 국제표준에 의한 시험과 문헌을 이용하여 추정하여 비교하였다. 일부 물리화학적 특성에서는 추정값과 허용오차 범위내에서 일치하는 결과를 보였으며, 몰분율에 따른 경향성을 보임으로 인하여 다른 비율의 혼합조성에 대한 특성을 실험없이 대체할 수 있을 것으로 기대된다. 그러나 인화점처럼 물리적 위험성 관련 항목들의 경우에는 이러한 추정값이 다소 신뢰성이 떨어지기 때문에 공정의 설계 및 안정성 평가를 위해서는 해당 물질을 사용하는 조건에 실시된 실험데이터를 사용하는 것이 더욱 안전할 것으로 판단된다.

참고문헌

- 1) WIKIPEDIA, “Dimethylformamide”, <http://en.wikipedia.org/wiki/Dimethylformamide>
- 2) WIKIPEDIA, “Toluene”, <http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene>
- 3) WIKIPEDIA, “Butanone”, http://en.wikipedia.org/wiki/Methyl_ethyl_ketone
- 4) 한국산업안전보건공단, “화학물질유통/사용실태조사 결과보고서-디메틸포름아마이드”, (2004).
- 5) 한국산업안전보건공단, “화학물질유통/사용실태조사 결과보고서-메틸에틸케톤”, (2009).
- 6) 한국산업안전보건공단, “화학물질유통/사용실태조사 결과보고서-톨루엔”, (2007).
- 7) 식품의약품안전청, “유해물질총서-톨루엔”, (2010).
- 8) 환경부, “유해화학물질 사고사례집”, (2007).
- 9) Crowl, D. A. and Louvar, J. F., “화학공정안전”, 동화기술(2004).
- 10) 하동명 등, “노말프로판올의 자연발화온도와 발화지연시간의 관계”, 한국안전학회 2003년도 추계 학술논문발표회 논문집, pp. 154-159, (2003).
- 11) 하동명, “가연성물질의 폭발한계에 관한 연구”, Jol. of the KOSOS, Vol.1, 20, No. 3, pp. 91-97, (2005).
- 12) 이선우 등, “DMF를 사용하는 합성피혁 공장 인쇄공정의 산업환기시스템 평가 및 개선”, 한국산업위생학회지, Vol. 19, No. 2, pp.113-126, (2009).
- 13) 최호춘 등, “일부 합성피혁 근로자들의 Dimethylformamide, methyl Ethyl Ketone, Toluene 노출에 따른 요증 대사물질”, 한국산업위생학회지, Vol. 11, No. 2, pp. 135-144, (2001).
- 14) KS M 0004 “화학제품의 비중 측정방법”, (1997).
- 15) KS M ISO 3007 “석유제품-증기압 시험방법-리드법”, (2012).

- 16) KS M 1071-2 “화학물질의 끓는점 측정방법에 대한 지침”, (2007).
- 17) KS M 2010 “원유 및 석유 제품 인화점 시험방법”, (2010).
- 18) ASTM E 681-09 “Standard test method for concentration limits of flammability of chemicals (vapors and gases)”, (2009).
- 19) DIN 51794 “Determining the ignition temperature of petroleum products”, (2003).
- 20) Chen, C. C. and Hsieh, Y. C., “Effect of experimental conditions on measuring autoignition temperatures of liquid chemicals”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 49, pp. 5925-5932, (2010).
- 21) Frederik NORMAN, “Influence of process conditions on the auto-ignition temperature of gas mixtures”, (2008).
(<https://lirias.kuleuven.be/bitstream/1979/1840/1/thesisfnorman.pdf>)
- 22) Laurent Catoire, “A unique equation to estimate flash points of selected pure liquids application to the correction of probably erroneous flash point values”, *Jol. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 33, No. 4, (2004).
- 23) Hshieh, F., “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)
- 24) Satyarayana, K., and Rao, P. G., “Improved equation to estimate flash points of organic compounds”, *J. Hazard Mat.*, Vol. 32, pp. 81-85, (1992)
- 25) Liaw, H. J., Tang, C. L. and Lai, J. S., “A model for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid”, *Combustion and Flame*, Vol. 138, pp. 308-319, (2004).
- 26) Keshavarz, M. H. and Ghanbarzad, M., “Simple method for reliable predicting flash points of unsaturated hydrocarbons”, *Jol. Hazardous materials*, Vol. 193, pp. 335-341, (2011).
- 27) Vidal, M., Rogers, W. J., Holste, J. C. and Mannan, M. S., “A review



- of estimation methods for flash points and flammability limits”, Process safety progress, Vol. 23, No. 1, pp. 47-55, (2004).
- 28) Hristova, M. and Tchaoushev, S., “Calculation of flash points and flammability limits of substance and mixtures”, J. Univ. Chem. Tech. and Metal., Vol. 43, No. 3, pp. 291-296, (2006).
- 29) Catoire, L. and Paulmier. S., “Estimation of closed cup flash points of combustible solvent blends”, J. Phy. Chem. Ref. Data, Vol. 35, No. 1, pp. 9-14, (2006).
- 30) Melherm, G. A., “A detailed method for estimating mixture flammability limits using chemical equilibrium”, Process safety progress, Vol. 16, No. 4, pp. 203-218, (1997).
- 31) Chang, L., Lihua, W., Chaohong, H. E. and Xiangqun, Y. E., “The siobaric vapor-liquid equilibrium of butanone-DMF and Toluene-DMF at reduced pressures”, Chines J. Chem. Eng., Vol. 14, No. 6, pp. 825-828, (2006).
- 32) Yaws, C. L., “Chemical properties handbook”, McGraw-Hill handbook, (1999).

부 록

● 2성분 혼합물의 열역학 모델 별 VLE DATA

- DMF(1)/TOL(2) : NRTL Model

T °C	P bar	Mole Fractions					
		X1	Y1	Gammal	Gamma2	Phi1	Phi2
110.218	1.000	0.00000	0.00000	2.345	1.000	1.000	1.000
110.844	1.000	0.05000	0.02861	1.960	1.004	1.000	1.000
111.532	1.000	0.10000	0.05071	1.697	1.016	1.000	1.000
112.270	1.000	0.15000	0.06946	1.511	1.033	1.000	1.000
113.066	1.000	0.20000	0.08668	1.376	1.053	1.000	1.000
113.940	1.000	0.25000	0.10360	1.278	1.076	1.000	1.000
114.913	1.000	0.30000	0.12108	1.205	1.100	1.000	1.000
116.008	1.000	0.35000	0.13985	1.150	1.125	1.000	1.000
117.244	1.000	0.40000	0.16054	1.109	1.150	1.000	1.000
118.642	1.000	0.45000	0.18383	1.078	1.174	1.000	1.000
120.221	1.000	0.50000	0.21043	1.055	1.197	1.000	1.000
121.999	1.000	0.55000	0.24115	1.038	1.219	1.000	1.000
123.997	1.000	0.60000	0.27699	1.025	1.240	1.000	1.000
126.235	1.000	0.65000	0.31914	1.016	1.258	1.000	1.000
128.738	1.000	0.70000	0.36912	1.010	1.275	1.000	1.000
131.532	1.000	0.75000	0.42887	1.006	1.291	1.000	1.000
134.651	1.000	0.80000	0.50091	1.003	1.304	1.000	1.000
138.131	1.000	0.85000	0.58861	1.001	1.316	1.000	1.000
142.022	1.000	0.90000	0.69646	1.001	1.327	1.000	1.000
146.382	1.000	0.95000	0.83069	1.000	1.336	1.000	1.000
151.284	1.000	1.00000	1.00000	1.000	1.345	1.000	1.000

- DMF(1)/MEK(2) : NRTL Model

T Deg C	P bar	Mole Fractions					
		X1	Y1	Gamma1	Gamma2	Phi1	Phi2
78.712	1.000	0.00000	0.00000	1.215	1.000	1.000	1.000
80.142	1.000	0.05000	0.00537	1.176	1.001	1.000	1.000
81.616	1.000	0.10000	0.01110	1.144	1.003	1.000	1.000
83.150	1.000	0.15000	0.01732	1.117	1.007	1.000	1.000
84.760	1.000	0.20000	0.02416	1.095	1.011	1.000	1.000
86.464	1.000	0.25000	0.03180	1.076	1.016	1.000	1.000
88.281	1.000	0.30000	0.04044	1.061	1.022	1.000	1.000
90.233	1.000	0.35000	0.05034	1.048	1.028	1.000	1.000
92.343	1.000	0.40000	0.06181	1.037	1.034	1.000	1.000
94.637	1.000	0.45000	0.07530	1.029	1.041	1.000	1.000
97.148	1.000	0.50000	0.09135	1.022	1.047	1.000	1.000
99.914	1.000	0.55000	0.11073	1.016	1.054	1.000	1.000
102.982	1.000	0.60000	0.13447	1.012	1.061	1.000	1.000
106.410	1.000	0.65000	0.16403	1.008	1.067	1.000	1.000
110.273	1.000	0.70000	0.20155	1.006	1.074	1.000	1.000
114.667	1.000	0.75000	0.25018	1.004	1.080	1.000	1.000
119.721	1.000	0.80000	0.31477	1.002	1.087	1.000	1.000
125.609	1.000	0.85000	0.40312	1.001	1.094	1.000	1.000
132.574	1.000	0.90000	0.52823	1.001	1.100	1.000	1.000
140.964	1.000	0.95000	0.71298	1.000	1.107	1.000	1.000
151.284	1.000	1.00000	1.00000	1.000	1.115	1.000	1.000

- MEK(1)/Tol(2) : NRTL Model

		Mole Fractions							
T Deg C	P bar	X1	Y1	Gamma1	Gamma2	Phi1	Phi2		
110.218	1.000	0.00000	0.00000	1.104	1.000	1.000	1.000		
107.317	1.000	0.05000	0.12600	1.099	1.000	1.000	1.000		
104.662	1.000	0.10000	0.23367	1.094	1.000	1.000	1.000		
102.223	1.000	0.15000	0.32648	1.089	1.001	1.000	1.000		
99.974	1.000	0.20000	0.40713	1.084	1.002	1.000	1.000		
97.894	1.000	0.25000	0.47772	1.078	1.003	1.000	1.000		
95.966	1.000	0.30000	0.53992	1.072	1.005	1.000	1.000		
94.174	1.000	0.35000	0.59506	1.066	1.008	1.000	1.000		
92.506	1.000	0.40000	0.64426	1.060	1.011	1.000	1.000		
90.949	1.000	0.45000	0.68841	1.054	1.015	1.000	1.000		
89.493	1.000	0.50000	0.72828	1.047	1.021	1.000	1.000		
88.130	1.000	0.55000	0.76449	1.041	1.028	1.000	1.000		
86.850	1.000	0.60000	0.79761	1.034	1.037	1.000	1.000		
85.646	1.000	0.65000	0.82812	1.028	1.047	1.000	1.000		
84.509	1.000	0.70000	0.85642	1.022	1.060	1.000	1.000		
83.433	1.000	0.75000	0.88292	1.016	1.075	1.000	1.000		
82.410	1.000	0.80000	0.90795	1.011	1.094	1.000	1.000		
81.433	1.000	0.85000	0.93184	1.007	1.117	1.000	1.000		
80.496	1.000	0.90000	0.95493	1.003	1.144	1.000	1.000		
79.591	1.000	0.95000	0.97754	1.001	1.176	1.000	1.000		
78.712	1.000	1.00000	1.00000	1.000	1.215	1.000	1.000		

<<연 구 진>>

연 구 기 관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원

연구책임자 : 이근원 (위험성연구팀장, 화학물질센터)

연 구 원 : 이정석 (연구원, 화학물질센터)

한우섭 (연구위원, 화학물질센터)

한인수 (연구원, 화학물질센터)

이수희 (연구원, 화학물질센터)

최이락 (연구원, 화학물질센터)

<<연 구 기 간>>

2013. 9. ~ 2013. 11.

화학사고 예방 및 원인규명을 위한
DMF를 포함하는 혼합 유기용제의
물리화학적 특성 및 물리적 위험성평가

2014-연구원-156

발 행 일 : 2014년 3월

발 행 인 : 산업안전보건연구원 원장 박 정 선

발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
화학물질센터

주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30

전 화 : 042) 869-0324

F A X : 042) 869-9002

Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>

ISBN 978-89-93948-60-8 93570

〈비매품〉