



- 이천 냉동창고 화재사고 -  
사고원인 추정 물질의 화재·폭발 위험성평가



# 차 례

|                                          |    |
|------------------------------------------|----|
| I. 서 론 .....                             | 5  |
| 1. 개요 및 목적 .....                         | 5  |
| 2. 평가 범위 및 평가 항목 .....                   | 6  |
| II. 시험 장비 및 방법 .....                     | 10 |
| 1. 열분석(DSC, TGA) .....                   | 10 |
| 2. 증기압(Vapor Pressure) .....             | 15 |
| 3. 인화점(Flash Point) .....                | 20 |
| 4. 자연발화(Auto-ignition Temperature) ..... | 26 |
| 5. 폭발한계(Flammability Limits) .....       | 31 |
| III. 결과 및 고찰 .....                       | 36 |
| 1. 열분석 .....                             | 36 |
| 1) 시차주사열량계(DSC) 분석결과 .....               | 36 |
| 2) 열중량분석기(TGA) 분석결과 .....                | 41 |
| 2. 증기압(Vapor Pressure) .....             | 45 |
| 3. 인화점(Flash Point) .....                | 48 |
| 4. 자연발화(Auto-ignition Temperature) ..... | 53 |
| 5. 폭발한계(Flammability Limits) .....       | 57 |
| IV. 요약 및 결론 .....                        | 65 |

# I. 서 론

## 1. 개요 및 목적

2008. 1. 7(월) 10:40분경 경기도 이천시 소재 (주)○○○냉동에서 발주하고 (주)○○○2000에서 시공 중인 이천 호법 5호 물류 및 냉동창고 건축공사와 (주)○○엔지니어링 이천 호법 5호 냉동창고 설비공사 현장에서 (주)○○엔지니어링 등 협력업체 8개사 직원 및 근로자가 지하 1층 냉동설비 마무리 공사 중 원인 미상의 점화원에 의하여 발생한 화재 및 폭발로 40명의 사망자와 10명의 부상자가 발생하였다.

재해 발생 현장은 연면적 29,519m<sup>2</sup> (지하 1층 22,338 m<sup>2</sup>, 지상 1층 7,181m<sup>2</sup>)의 지하2층 구조로 강제 환기가 되지 않는 경우 통풍 및 환기가 이루어지지 않는 열악한 구조이며, 2007년 10월부터 화재 발생 당시까지 가연성물질이 포함된 재료들을 사용했었다. 또한 사고당일 외부통로의 천장에 설치된 냉동배관의 보냉 작업 중에 톨루엔, 아세톤 등의 인화성 물질이 함유된 접착제를 사용하였으며, 기계실 등에서는 메틸에틸케톤이 함유된 PVC용 접착제등이 발견되었다. 이와 관련하여 충분한 통풍 및 환기가 확보되지 않은 해당 건축물의 구조상 공사 기간 동안 사용된 가연성, 인화성 물질의 증기가 건물 내부에 체류되었을 가능성 및 이 증기가 화재 기인물이 되었을 가능성이 제기되었다.<sup>1)</sup>

따라서 본 위험성평가 보고서에서는 열분석기, 증기압 시험기, 인화점 시험기, 자연발화점 시험기, 폭발한계 측정장치 등의 장비를 사용하여 재해 발생 현장에서 사용된 재료(폴리우레탄 폼 원료, 접착제, 노즐 세척제 등)의 기본적인

1) 안전위생연구센터 출처 『이천 냉동창고 화재사고 관련 산업안전보건법 준수사항 검토』 참조

열안정성 평가를 포함한 해당 물질의 인화성, 가연성 여부를 확인하고, 화재·폭발 특성과 관련된 시험 결과를 제공함으로써 재해 발생의 원인 규명 및 화재 사고 관련 산업안전보건법 준수사항 검토를 위한 실질적이고 객관적인 근거를 제시하고자 한다.

## 2. 평가 범위 및 평가 항목

### 1) 평가 범위

앞서 언급된 바와 같이 화재사고 관련 기초 조사 결과, 재해 발생 현장에는 인화성 혹은 가연성 물질을 원료로 하는 재료들이 사용되었던 것으로 밝혀졌다. 재료들을 구성하고 있는 원료 물질들 중 일부(아세톤, 톨루엔, 메틸에틸케톤)는 대표적인 인화성 물질들로 해당 물질(순수 물질)들의 화재·폭발 특성치(인화점, 폭발한계 등)들은 관련 문헌에서 쉽게 찾아 볼 수 있다.

일반적으로 화재·폭발 특성치(인화점, 폭발한계 등)는 물질의 물리적 특성(휘발특성, 점도 등)에 의해서 결정되는데, 혼합물의 경우는 물질을 구성하고 있는 각 성분간의 상호작용에 의해서 해당 혼합물의 물리적인 특성들이 변경될 수 있기 때문에 화재·폭발 특성 또한 각 구성 물질의 그것과는 다른 결과를 나타낼 수 있다.

따라서 본 보고서에서는 재료들을 구성하고 있는 원료 물질들이 아닌 현장에서 사용된 혼합물 형태의 물질을 시험·평가의 대상 시료로 제한하고, 해당 물질에 대해서는 다음과 같이 구분하여 시험 및 평가를 실시한다.

#### (1) 시료의 화재 폭발 특성 평가를 위한 사전 시험

시차주사열량계(DSC)를 이용하여 대상 시료의 열안정성을 평가하고, 열중량 분석(TGA)을 시행하여 혼합물을 구성하고 있는 저비점 물질의 유무 및 구성비를 정량적으로 분석함으로써 향후 진행되는 화재 폭발 특성 시험의 가이드라

인을 제시하고자 한다.

## (2) 규격 시험(정해진 절차에 의한 시험 평가)

인화점, 자연발화점, 폭발한계 및 증기압과 같은 물질의 화재 폭발 특성은 KS, ASTM과 같이 정해진 시험 방법에 의해서 그 값이 결정되기 때문에 각 시험 규격의 적용 범위에 포함되는 시료는 해당 규격의 시험절차에 따라서 시험을 진행하였다.

## (3) 비규격 시험(시험 규격 적용불가 시료에 대한 시험)

대상 시험 규격의 적용 범위를 벗어나는 시료는 동일한 시험 장비를 사용하였다 하더라도 시험 결과가 해당 규격에서 정의하고 있는 화재·폭발 특성 값이라고 규정 할 수 없다. 따라서 이러한 경우에는 각각의 시험 방법에 근거하여 해당 화재 폭발 특성을 추정할 수 있는 정성적 실험 결과를 확보하는데 중점을 두었다..

※ 각 시료의 성분별 정성 및 정량 분석은 본 시험 평가의 범위에서 배제.

## 2) 평가 항목

1)에서 규정된 평가 범위에 근거하여 화재사고와 관련된 시험 평가 대상 시료 및 평가 항목은 <표 1>과 같다.

〈표 1〉 화재 폭발 특성 시험 평가를 위한 시료별 평가 항목

| 시료명             | 사전시험                          | 규격시험               | 비규격시험       | 비 고                                            |
|-----------------|-------------------------------|--------------------|-------------|------------------------------------------------|
| 우레탄 작업용<br>A 용액 | DSC<br>및<br>TGA <sup>2)</sup> | FP                 | AIT, FL, VP | Crude MDI                                      |
| 우레탄 작업용<br>B 용액 |                               | FP, VP             | AIT, FL     | PPG와 HCFC-141b 혼합액                             |
| 우레탄 노즐<br>세척액   |                               | FP, AIT, FL,<br>VP |             | Ethylene glycol monoethyl<br>ether(100 %)      |
| 접착제(ID-700)     |                               |                    | FP, FL      | 높은 점도로 AIT 및 VP<br>측정장비에 시료투입이<br>불가하여 시험 미 실시 |
| 접착제(IS-108)     |                               |                    | FP, FL      |                                                |
| PVC용 접착제        |                               |                    | FP, FL      |                                                |
| HCFC-141b       |                               | FP, VP             | AIT, FL     |                                                |

※ FP(Flash Point): 인화점, AIT(Auto-Ignition Temperature): 자연발화점, FL(Flammability Limits): 폭발한계, VP(Vapor Pressure): 증기압

<표 1>에서 명시된 시료명은 구분상 명명된 것으로 각각에 대해서 자세히 살펴보면, 우레탄 작업용 A 용액은 재해 현장에서 단열재로 사용된 폴리우레탄 폼의 주 원료 중 하나로 Crude MDI(Methylene Diphenyl Isocyanate)가 주성분이며, 우레탄 작업용 B용액은 폴리우레탄폼의 또 다른 원료로 반응물질인 PPG(Polypropylene Glycol, B용액 내 약 75% 함유)와 폴리우레탄 형성 시 발포제 역할을 하는 HCFC-141b(1,1-Dichloro-1-Fluoroethane, B용액 내 약 25% 함유)주성분이다. 우레탄 노즐 세척액은 발포작업용 노즐의 세정용 용제로 EC(Ethylene glycol monoethyl ether, 100 %)가 주성분이다.

2) 모든 시료들에 대한 TGA 및 DSC분석의 사전 실시를 원칙으로 하였으나, HCFC-141b는 높은 증기압(문헌상 25℃에서 Acetone의 증기압이 214.28 mmHg 인데 반해 HCFC-141b의 증기압은 600 mmHg임)으로 인하여 측정을 위한 시료 무게 측정단계에서 모두 휘발되어 TGA 및 DSC 분석에서 제외시킴.

또한 접착제 ID-700과 IS-108<sup>3)</sup>은 재해 현장의 냉동배관의 보냉 작업 중에 사용된 물질로 합성 고무와 합성 수지(약 25 ~ 45 % 함유), 용제인 Acetone(10 ~ 30 % 함유)과 Toluene(30 ~ 50 % 함유)이 혼합되어 있다. PVC 용 접착제는 PVC(약 22.4 % 함유)와 용제인 MEK(Methyl Ethyl Ketone, 약 75 %), THF(Tetrahydrofuran, 약 1.4 % 함유), Cyclohexanone(약 0.7 % 함유)으로 구성되어 있다.

마지막으로 HCFC-141b는 우레탄 작업용 B용액을 구성하고 있는 원료물질이기 때문에 1)에서 규정된 평가 범위의 제외 대상이기는 하나, 원료에 약 25 %를 차지하는 고휘발성 물질로 현장에서 대량 사용되었으며 물질 자체의 인화성 혹은 가연성에 대한 구분이 문헌<sup>4)</sup>에 따라서 상이함을 보이는 관계로 실질적 검증을 위하여 시험 평가 대상 시료에 포함 시켰다.

위에서 언급된 각 시료들의 조성은 연구원 안전위생연구센터에서 입수된 자료<sup>5)</sup> 및 관련 업체에서 입수한 MSDS를 기초로 하였다.

3) ID-700과 IS-108은 해당 물질의 유통업체(○○코리아) 확인 결과, 동일한 물질인 것으로 확인되었으며, 조성과 관련된 정보는 제조사((주)○○산업)의 MSDS에 근거함.

4) HCFC-141b의 인화성 혹은 가연성에 대한 정보는 다양하다. 일반적으로는 CFC를 대체하는 물질로 비가연성 물질로 인식되어 있으며 OECD의 IUCLID Data Sheet에는 Non flammable, Not Explosive로 표기되어 있으나, 주요 제조사 중에 하나인 DuPont社의 MSDS에는 가연성 물질로 표기되어 있음.

5) 안전위생연구센터 출처 『이천 냉동창고 사고에 대한 가연성물질의 발화특성 의견서, 김영호/천영우』 참조

## II. 시험 장비 및 방법

### 1. 열분석(DSC, TGA)

열분석이란 물질의 물리적 변수(physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있는데 대표적인 방법들은 아래와 같으며 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

〈표 2〉 열분석 측정방법의 종류

| 측정법                                    | 관측량 | 기호             | 단위           |
|----------------------------------------|-----|----------------|--------------|
| DTA(Differential thermal analysis)     | 온도차 | $\Delta T$     | K            |
| DSC(Differential scanning calorimetry) | 열흐름 | $\Delta q$     | Joule/s=Watt |
| TGA(Thermo gravimetric analyzer)       | 중량  | g(%)           | g            |
| TMA(Thermo mechanical analysis)        | 길이  | $\Delta L(\%)$ | m            |

#### 1) 시차주사열량계(DSC ; Differential scanning calorimetry)

##### (1) 시험장비

##### 가) 장비명 및 제조사

- 장비명 : TA2000
- 제조사 : TA Instrument(미국)



[그림 1] DSC(Differential scanning calorimetry)

나) 장비 구성 및 사양

- Standard DSC cell

〈표 3〉 Standard DSC cell 사양

| 항 목                       | Spec.                |
|---------------------------|----------------------|
| Temperature range         | 실온 ~ 500 °C          |
| Sample size               | 0.5 ~ 100 mg         |
| Sample volume             | 10 mm <sup>3</sup>   |
| Pressure                  | 대기압 ~ 266 Pa(2 torr) |
| Temperature repeatability | ± 0.1 °C             |
| Calorimetric sensitivity  | 3 μW                 |

- DSC module 2910 : DSC cell을 작동시키기 위한 기반으로 TA 프로그램과 케이블로 연결되어 있음.

(2) 시험방법

DSC(시차주사열량계)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 시료로부터 발생하는 열유속 차이(difference in heat flow)

를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 전도된 전력(Transmitted power)에 상당하며 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며  $\text{mW} \cdot \text{s}$ 나  $\text{mJ}$ 로 표시된다. 전도된 에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당한다. 즉, 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transition, Tg), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

- 가) 적용 대상 : 금속재료, 유무기 재료, 고분자 재료, 식품 등
- 나) 시험 조건(변수) : 측정온도범위는 실온에서  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 범위이기 때문에 끓는점이 낮은 물질은 시료준비 과정에서 휘발되므로 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은  $0.5 \sim 100\text{ mg}$ 으로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : 시료물질의 양을  $1 \sim 5\text{ mg}$  정도 분취하여 시료용기(pan)에 넣고 성형기(Encapsulating press)를 사용하여 용기를 밀봉한 후, 시료와 기준물질을 각각 가열로에 놓고 공기분위기(유량  $50 \sim 60\text{ ml/min}$ )에서 승온속도  $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 으로 하여  $30 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  온도범위에서 측정한다.

## 2) 열중량분석기(TGA ; Thermo gravimetric analyzer)

### (1) 시험장비

#### 가) 장비명 및 제조사

- 장비명 : SDT2960 Simultaneous TGA-DTA
- 제조사 : TA Instrument(미국)



[그림 2] TGA(Thermo gravimetric analyzer)

나) 장비 구성 및 사양

- SDT 2960 module : SDT 2960 module은 기준물질(Reference)과 시료의 무게를 측정하는 부분, 온도와 시료의 환경을 조절하기 위한 가열로, 전기/기계 구성품 등을 감싸는 캐비넷으로 구성되어 있다.

〈표 4〉 TGA 사양

| 항 목                 | Spec.       |
|---------------------|-------------|
| Temperature range   | 실온 ~ 800 °C |
| Weighing capacity   | 200 mg      |
| Balance sensitivity | 0.1 $\mu$ g |
| Balance accuracy    | $\pm 1$ %   |
| Sample cup volume   | 110 $\mu$ l |

## (2) 시험방법

TGA(열중량분석기)는 시료에 온도프로그램을 가하여 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 재료의 질량손실은 증발(Vaporization)이나 가스상 산물을 생성하는 화학반응에 의해 발생된다. TGA 실험 시 재료는 가스상 분위기에 민감하여 사용된 Purge gas가 불활성( $N_2$ , He, Ar)이 아닌 경우, 시료는 가스( $O_2$ , air)와 반응하여 나타난 거동을 관찰할 수 있다. 질량변화는 감도있는 전자저울(Electronic balance)에 의해 연속적으로 측정된다.

가) 적용 대상 : 온도 증가에 따라 무게변화가 생기는 반응 즉, 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 반응이 일어나는 물질.

나) 시험 조건(변수) : 측정온도범위는 실온에서 800 °C의 범위이기 때문에 끓는점이 낮은 물질은 시료준비 과정에서 휘발되므로 측정이 불가하고, 또한 측정 가능한 시료의 최대량은 200 mg으로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 10 ~ 20 mg 정도 분취하여 시료용기(Cup)에 넣고 시료와 기준물질을 각각 저울에 올려놓은 후, 공기분위기(유량 50 ~ 60 ml/min)에서 승온속도 10 °C/min으로 하여 30 ~ 700 °C 온도범위에서 측정한다.

## 2. 증기압(Vapor Pressure)

물질이 액체상태에 있다는 것을 특징하는 가장 중요한 특성 중에 하나가 그 물질의 증기압이다. 액체가 진공에 걸린 밸브 안에 있으면, 액체의 온도와 본성에 의해서 결정되는 일정한 증기압에 도달할 때까지 분자들은 액체상으로부터 계속적으로 나와서 기체상으로 들어간다. 이 때 평형에 도달한 압력을 그 액체의 증기압이라 부른다. 이 평형 증기압은 정해진 온도에서 액상과 기상이 평형상태로 각각 존재하는 한, 존재하는 액체와 기체의 양에 관계없이 일정하다. 온도가 증가함에 따라서 증기압 또한 임계점까지 상승하며, 임계점에서는 두개의 상이 균일하게 되어서 한 개의 상을 갖는 유체가 된다. 요약하면, 증기압이란 주어진 온도에서 상변화가 일어나게 되는 일정한 압력을 말한다, 즉, 주어진 온도에서 두 상(액체, 기체)이 평형상태로 공존할 수 있는 압력을 뜻한다. 따라서 증기압은 온도의 함수이다.

증기압 측정방법은 동적시험법(Dynamic method), 정적 시험법(Static method), 리드법(Reid method) 등 측정범위 및 원리에 따라 다양하다. 본 위험성평가에서 사용된 증기압측정은 리드법(Reid method)을 사용하였다. 리드법(Reid method)에 의한 증기압측정은 대기압에서 실시되기 때문에 진공상태에서 측정되는 동적 또는 정적 시험법에서 측정되는 증기압보다 약간 낮다. 그러나 리드 증기압을 많이 사용하는 이유는 대기압에서 측정되기 때문에 실제 공정에서 유용하게 사용될 수 있기 때문이다.

액체의 증기압 데이터는 안정성 파라미터를 제공하기 때문에 화학물질의 위험성평가에 중요하다. 이 파라미터는 해당 물질의 가연 위험성 분류에 고려되어진다. 즉, 그 물질을 사용하는 작업환경이 (얼마나 쉽게)연소범위를 형성할 수 있는지의 판단 자료를 제공해 준다.

## 1) 시험장비

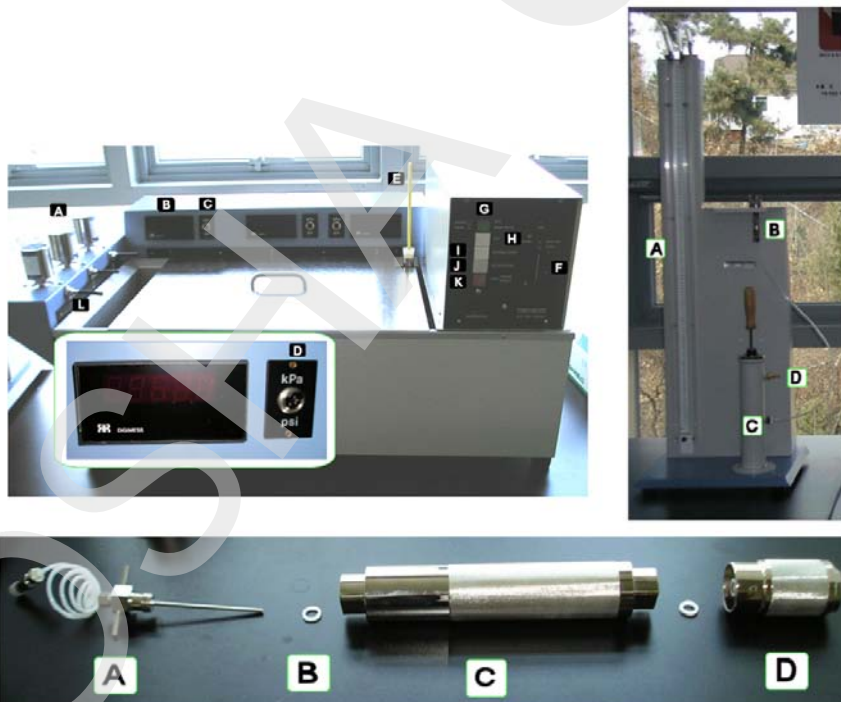
본 시험장비는 ASTM D 323, DIN EN 12, KS M ISO 3007 시험규격에 의하여 석유제품의 리드 증기압을 측정할 수 있도록 고안된 장치이다. 증기압이 180 kPa 이하인 시료의 경우에는 1구 Liquid Chamber를 사용하고, 증기압이 180 kPa 이상인 시료는 2구 Liquid chamber를 사용한다.

### (1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : Semiautomatic Vapor Pressure Tester(Reid method)

나) 제조사 : WALTER HERZOG HerZog(독일)

### (2) 구성 및 역할



[그림 3] Semiautomatic Vapor Pressure Tester

- 가) 본체 : 항온조, Operating Key, 압력센서, 온도계 등으로 구성되어 있으며, Chamber를 항온조에 넣어 Chamber 내부가 평형상태에 도달하였을 때 압력을 측정한다.
- 나) Manometer : 본체의 압력센서를 교정할 때 사용한다.
- 다) Liquid 및 Vapor Chamber : 냉각된 시료를 Liquid Chamber에 담아 Vapor Chamber와 연결하여 본체의 항온조에 넣는다.

### (3) Operating Range 및 Resolution

- 가) Operating Range : 0 ~ 170 kPa
- 나) Resolution : 0.1 kPa

## 2) 시험 방법

증기압 시험방법은 동적시험법(Dynamic method), 정적 시험법(Static method), 리드법(Reid method) 등 측정범위 및 원리에 따라 다양하다. 본 위험성평가에서는 리드법으로 KS M ISO 3007 및 ASTM 323 규격을 적용하여 증기압을 측정하였다.

Vapor Pressure Apparatus의 Liquid Chamber에 0 ~ 1 °C로 냉각된 시료를 담아 37.8 °C의 Vapor Chamber에 연결한 다음, 이를 37.8 ± 0.1 °C로 유지한 항온조에 넣고 압력센서와 연결된 Chamber를 일정하게 회전시켜 액체와 기체가 평형상태에 도달하여 일정한 압력이 되는 지점을 리드 증기압으로 기록한다. 보유 시험장비는 0 ~ 170 kPa까지 측정 가능하다.

- (1) 시험 규격 : KS M ISO 3007 “석유제품 - 증기압시험방법 - 리드법”
- (2) 적용 범위 : 액화석유가스를 제외한 휘발성 원유 및 비점주성인 석유제품의 절대 증기압 측정

## (3) 조건 및 주의사항

증기압 측정용 시료를 채취하는 시료용기의 크기는 1 L 이어야 하며, 시료는 용기의 70 ~ 80 %를 채취하여야 한다. 또한 증기압은 기화로 인한 손실과 미세한 성분변화에 민감하게 달라지기 때문에 시료의 처리과정에서 특별하고 세심한 주의가 필요하다.

## (4) 시험 절차

가) 시험의 준비 : 시료와 Liquid Chamber를 0 ~ 1 °C로 유지되는 냉각장치에 넣어 충분히 냉각시키고, Vapor Chamber는  $37.8 \pm 0.1$  °C로 유지되는 항온조에 충분히 넣어둔다.

나) 시험 순서 : 0 ~ 1 °C로 냉각된 시료를 냉각된 Liquid Chamber에 주입한 후  $37.8 \pm 0.1$  °C로 유지된 Vapor Chamber와 신속하게 연결한 후 압력센서를 부착하여  $37.8 \pm 0.1$  °C로 유지되는 항온조에 넣어 일정하게 Chamber를 회전시켜 준다.

다) 증기압 측정 : Chamber 내의 액체와 기체가 평형에 도달하여 측정 압력이 일정할 때의 값을 리드 증기압으로 기록한다.

## (5) 결과 평가

총 3회 측정하여 반복성 및 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과값에 대하여 통계적 처리 절차를 거쳐 최종 리드 증기압으로 결정한다.

반복성 및 재현성 허용 편차는 <표 5>, <표 6>과 같다

〈표 5〉 증기압의 반복성(Repeatability) 최대허용편차-동일 시험자, 장비

| 측정 증기압 범위[kPa] | 최대허용편차[kPa] |
|----------------|-------------|
| 0 ~ 35         | 0.7         |
| 35 ~ 110       | 2.1         |
| 110 ~ 180      | 2.1         |

〈표 6〉 증기압의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차-다른 시험자, 장비

| 측정 증기압 범위[kPa] | 최대허용편차[kPa] |
|----------------|-------------|
| 0 ~ 35         | 2.4         |
| 35 ~ 110       | 4.9         |
| 110 ~ 180      | 2.8         |

### 3. 인화점(Flash Point)

인화점은 시료를 가열하여 작은 불꽃을 유면에 가까이 대었을 때, 기름의 증기와 공기의 혼합 기체가 섬광을 발하며 순간적으로 연소하는 최저의 시료 온도를 말한다.

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. 또한 동일 시료에서는 통상 개방식 인화점이 밀폐식 인화점 보다 높은 값을 나타낸다.

인화점 시험 방법의 종류는 <표 7>과 같다.

〈표 7〉 인화점 시험 방법의 종류

| 인화점<br>종류  | 시험방법          | 적용기준                                                                                                                       | 적용유종                                                                         |
|------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 밀폐식<br>인화점 | 태그<br>밀폐식     | 인화점이 93 ℃ 이하인 시료<br>※ 적용제외 시료<br>a) 40 ℃의 동점도가 55 mm <sup>2</sup> /s 이상인 시료<br>b) 시험 조건에서 기름막이 생기는 시료<br>c) 현탁 물질을 함유하는 시료 | 원유<br>가솔린<br>등유<br>항공 터빈 연료유                                                 |
|            | 신속<br>평형법     | 인화점이 110 ℃ 이하인 시료                                                                                                          | 원유, 등유, 경유, 중유,<br>항공 터빈 연료유                                                 |
|            | 펜스키마텐스<br>밀폐식 | 밀폐식 인화점의 측정이 필요한 시료 및 태그 밀폐식 인화점 시험 방법을 적용할 수 없는 시료                                                                        | 원유, 경유, 중유, 전기<br>절연유, 방청유, 절삭유<br>제                                         |
| 개방식<br>인화점 | 클리브랜드<br>개방식  | 인화점이 80 ℃ 이상인 시료. 다만 원유 및 연료유는 제외                                                                                          | 석유 아스팔트, 유동 파<br>라핀, 에어필터유, 석유<br>왁스, 방청유, 전기 절연<br>유, 열처리유, 절삭유제,<br>각종 윤활유 |

## 1) 시험장비

### (1) 태그 밀폐식

#### 가) 장비명 및 제조사

- 장비명 : Fully automated Flash Point Tester TAG4
- 제조사 : Petrotest(독일)



[그림 4] 태그 밀폐식 인화점 시험장치

#### 나) 장비 구성 및 사양

- 장비 구성 : 인화점 측정 프로그램과 제어가 있는 TAG4 본체와 정확한 인화점 측정을 위해  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  까지 냉각할 수 있는 저온유지장치로 구성되어 있다.
- 측정범위 :  $-30 \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 다) 시험 중 주의사항

- 열을 방출하므로 안전한 장소에 설치해야 하며, 경사가 있거나 통풍이 심한 곳은 인화점 측정 및 점화기 조절에 오차를 유발하므로 평평하고 통풍이 심하지 않은 곳에 설치해야 한다. 특히, 시험 중 통풍에 의해 오차가 발생할 수 있으므로 공기의 유동이 없도록 주의해야 한다.

- 점도가 높은 물질, 가열 시 Bubble이 발생하거나 부식을 유발하는 물질은 대상에서 제외한다.

## (2) 펜스키마텐스 밀폐식

### 가) 장비명 및 제조사

- 장비명 : Pensky-Martens Closed Cup Automatic Flash Pointer Tester
- 제조사 : TANAKA SCIENTIFIC LIMITED(일본)



[그림 5] 펜스키마텐스 밀폐식 인화점 시험장치

### 나) 장비 구성 및 사양

- 장비 구성 : 제어부와 시험부, 결과물을 출력할 수 있는 프린터로 구성되어 있으며 제어부와 시험부는 Power cable과 Signal cable로 연결되어 있다.
- 측정범위 : 40 ~ 370 °C

## 다) 시험 중 주의사항

- 시료에서 발생하는 유해증기로부터 시험자를 보호하기 위해 자연통풍챔버 또는 흡 후드 안에 설치하고, 인화점이 55 ℃ 이하인 경우에는 시험 시 시료에서 발생하는 증기가 난류의 영향을 받아 측정된 인화점 신뢰도에 영향을 줄 수 있으므로 공기의 유동을 최대한 줄여야 한다.
- 가열 시 Bubble이 발생하여 시료컵이 넘칠 수 있으므로 시험 시 주의를 요한다.

## (3) 클리브랜드 개방식

## 가) 장비명 및 제조사

- 장비명 : Cleveland Open Cup Automatic Flash Point Tester
- 제조사 : TANAKA SCIENTIFIC LIMITED(일본)



[그림 6] 클리브랜드 개방식 인화점 시험장치

## 나) 장비 구성 및 사양

- 장비 구성 : 제어부와 시험부, 결과물을 출력할 수 있는 프린터로 구성되어 있으며 제어부와 시험부는 Power cable과 Signal cable로 연결되어 있다.
- 측정범위 : 80 ~ 400 °C

## 다) 시험 중 주의사항

- 시료에서 발생하는 유해증기로부터 시험자를 보호하기 위해 자연통풍챔버 또는 흡 후드 안에 설치하고, 인화점이 55 °C 이하인 경우에는 시험 시 시료에서 발생하는 증기가 난류의 영향을 받아 측정된 인화점 신뢰도에 영향을 줄 수 있으므로 공기의 유동을 최대한 줄여야 한다.
- 가열 시 Bubble이 발생하여 Detector에 bubble이 접촉하여 error가 발생할 수 있으므로 시험 시 주의를 요한다.

## 2) 시험 방법

(1) 시험 규격 : KS M 2010 : 2004(원유 및 석유 제품 인화점 시험 방법)

## (2) 시험 절차

가) <표 7>에 근거하여 인화점 시험 방법을 결정한다.

나) <표 8>에 따라 시료컵에 시료를 채운 다음 시험 장치별로 프로그램 Start 버튼을 눌러 인화점 측정을 시작한다.

다) 예상 인화점을 알고 있을 경우 이를 입력하면 <표 8>과 같이 승온 속도와 시험불꽃을 대는 온도간격에 따라 측정하게 된다.

라) 예상 인화점을 모를 경우 사전에 Scanning 모드에서 인화점을 측정해야 한다.

〈표 8〉 인화점 시험 방법에 따른 승온 속도

| 시험 방법      | 시료컵<br>용량   | 예상 인화점   | 승온 속도        | 시험 불꽃을 대는<br>조작의 온도 간격 |
|------------|-------------|----------|--------------|------------------------|
| 태그 밀폐식     | 50 ± 0.5 mL | 60 ℃ 미만  | 1 ℃/60 ± 6 초 | 0.5 ℃ 마다               |
|            |             | 60 ℃ 이상  | 3 ℃/60 ± 6 초 | 1.0 ℃ 마다               |
| 펜스키마텐스 밀폐식 | 약 70 mL     | 110 ℃ 이하 | 5 ~ 6 ℃/분    | 1.0 ℃ 마다               |
|            |             | 110 ℃ 초과 |              | 2.0 ℃ 마다               |
| 클리브랜드 개방식  | 약 80 mL     | 80 ℃ 이상  | 5.5±0.5 ℃ /분 | 2.0 ℃ 마다               |

## (3) 결과 평가

연속된 3회의 결과의 평균값을 사용하며 계산 방법 및 정밀도는 <표 9>에 따른다.

〈표 9〉 인화점 측정 계산 방법 및 정밀도

| 시험 방법         | 정밀도         |           |           | 계산 방법                                                                                                                                                                        |         |        |             |   |             |   |             |   |
|---------------|-------------|-----------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|--------|-------------|---|-------------|---|-------------|---|
|               | 인화점(℃)      | 반복<br>허용차 | 재현<br>허용차 |                                                                                                                                                                              |         |        |             |   |             |   |             |   |
| 태그<br>밀폐식     | 0 이상 13 미만  | 1.0       | 3.5       | $F_c = F + 0.25 (101.3 - P)$<br>여기서, Fc : 인화점(℃)<br>F : 측정 인화점(℃)<br>P : 시험 장소의 기압(kPa)                                                                                      |         |        |             |   |             |   |             |   |
|               | 13 이상 60 미만 | 1.0       | 2.0       |                                                                                                                                                                              |         |        |             |   |             |   |             |   |
|               | 60 이상 93 미만 | 2.0       | 3.5       |                                                                                                                                                                              |         |        |             |   |             |   |             |   |
| 펜스키마텐스<br>밀폐식 | 104 이하      | 2         | 4         | ※ 수치 끝맺음<br>- 태그 밀폐식 : 0.5 ℃ 단위<br>- 펜스키마텐스 밀폐식 : 정수단위                                                                                                                       |         |        |             |   |             |   |             |   |
|               | 104 초과      | 6         | 8         |                                                                                                                                                                              |         |        |             |   |             |   |             |   |
| 클리브랜드<br>개방식  | 80 이상       | 8         | 16        | <table><tr><th>기압(kPa)</th><th>보정값(℃)</th></tr><tr><td>95.3 ~ 88.7</td><td>2</td></tr><tr><td>88.6 ~ 81.3</td><td>4</td></tr><tr><td>81.2 ~ 73.3</td><td>6</td></tr></table> | 기압(kPa) | 보정값(℃) | 95.3 ~ 88.7 | 2 | 88.6 ~ 81.3 | 4 | 81.2 ~ 73.3 | 6 |
| 기압(kPa)       | 보정값(℃)      |           |           |                                                                                                                                                                              |         |        |             |   |             |   |             |   |
| 95.3 ~ 88.7   | 2           |           |           |                                                                                                                                                                              |         |        |             |   |             |   |             |   |
| 88.6 ~ 81.3   | 4           |           |           |                                                                                                                                                                              |         |        |             |   |             |   |             |   |
| 81.2 ~ 73.3   | 6           |           |           |                                                                                                                                                                              |         |        |             |   |             |   |             |   |

## 4. 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)으로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재 폭발 특성과 관련된 자연발화는 외부에서 열원을 공급하면서 물질의 최저발화 온도를 측정하는 자동발화를 의미한다.<sup>6)</sup>

### 1) 시험장비

본 장비는 DIN 51794 시험 규격에 의한 측정 장비로 3단계의 절차를 거쳐서 시료의 자연발화점을 결정하게 된다. 이때 각 단계별로 샘플이 투입되는 노(Furnace)의 온도 및 투입량을 조절하면서 해당 시료의 자연발화 여부를 결정하는데 오랜 시간과 시험자의 집중이 필요하게 된다. 본 시험에서는 이러한 일련의 과정이 자동화된 프로그램에 의해서 수행되어지도록 설계된 장비(ZPA-3, 독일)를 사용하였으며, 세부적인 사항은 다음과 같다.

6) 기본적으로 자연발화는 물질내부의 발열속도가 물질외부의 방열속도를 추월하여 물질 내부에 축적된 에너지가 해당 물질의 산화반응(발화반응)을 위한 활성화에너지를 초과하는 경우 발생된다. 내부 발열의 메커니즘에 따라서 자연발화(Spontaneous ignition: 상온에서 물질내부에 열이 축적되어 발생), 자동발화(Auto ignition: 착화원 없이 물질을 가열하면서 열이 축적되어 발화), 자기발화(Pyrophoric ignition: 자기반응성 물질이 공기중 수분이나 산소와 반응한 후 그 반응열에 의해서 열이 축적되어 발화)로 구분된다.

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester

나) 제작사 : Petrotest(독일)

(2) 구성 및 역할

가) Main Controller : 노의 온도 조절 및 기록, 측정을 위한 프로그램 선정 및 Control parameter 설정

나) 오븐 : Controller에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열함으로써 실제적으로 샘플이 투입되는 내부 Flask를 가열, 온도센서 및 발화감지 센서의 설치

다) 자동 샘플 투입기 : 고점도 물질의 사전가열(Pre-heating), 설정된 프로그램에서 지정된 샘플의 자동 공급. Convection Oven 타입으로 최대 90 °C 까지 Pre-heating 가능하나, 반응이나 상변화 등 본래의 샘플 상태에 영향을 줄 수 있는 경우는 사전 가열을 실시하지 않는다.



[그림 7] ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester

### (3) 시험 중 주의사항

- 가) ZPA-3를 이용하여 자연발화점을 측정하는 경우, 주변의 환경에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험 중에는 후드 등의 동작을 정지시켜야 한다.
- 나) 유독성 열분해 가스가 발생될 수 있기 때문에 사전에 유해성 정보를 확인하여 적절한 보호구를 착용해야 한다.
- 다) 장시간의 시험 시간이 요구되며, 이 기간 동안 시료의 균질성을 확보하기 위한 별도의 장비(교반)이 없기 때문에 상분리가 일어나거나 휘발분의 증발에 의해서 결정화 등의 상변화가 발생될 우려가 있는 시료는 시험 수행여부에 대한 사전 검증이 필요하다.
- 다) 장시간의 시험기간 동안 상변화가 발생되지 않더라도 구성성분 중 휘발분 증발에 의한 조성변화로 인하여 측정되는 값에 영향을 줄 수 있기 때문에 순수물질이 아닌 혼합물의 경우는 증발의 영향을 고려해야 한다.
- 라) Pre-heating을 시행하여도 점도가 높은 시료의 경우는 Auto sample injector에 의해서 투입될 때 광센서에 의한 Drop counter 작동에 영향을 주어 장비의 오작동(프로그램 가동 중단)이 발생될 수 있기 때문에 사전에 충분한 주의를 요한다.

## 2) 시험 방법

자연발화점을 측정하는 시험 규격에는 ASTM E 659, NF T20-037, DIN 51794 등이 있으며 각각의 규격에 따라서 시험장비의 사양 및 시험절차에 조금씩의 차이가 있다. 자연발화점은 물질의 고유적인 성질이 아니며, 측정하고자 하는 시료의 성상, 산소농도, 시험장치 내의 용기 크기 및 가열 속도 등의 다양

한 인자에 의해서 값이 변화될 수 있다. 본 시험 평가에서는 DIN 51794 규격을 적용하여 자연발화점을 측정한다.

(1) 시험 규격 : DIN 51794(2003)

"Determining the ignition temperature of petroleum products"

(2) 적용 대상 : 인화성 액체 및 가스, 석유제품이나 그 혼합물

(3) 조건 및 주의사항 : 기본적으로 자연발화점이  $75^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$  이내의 시료는 측정이 가능하나, 발화지연시간이 길거나 측정기간 중 물질변화(분해, 반응 등)나 상변화가 발생하는 시료는 측정결과에 신뢰도에 영향을 주기 때문에 적용 전에 신중히 검토해야 하고, 폭발성 물질은 적용을 금지한다.

(4) 시험 절차

가) 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3단계의 시험을 수행

나) 예비 시험 :  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  의 속도로 플라스크를 가열한 후 측정 대상 시료의 예상 발화점(임의 결정)의 전후  $100^{\circ}\text{C}$  범위에서  $20^{\circ}\text{C}$  간격으로 샘플을 투입하여 발화여부를 측정한다.

다) 본 시험 : 예비시험에서 측정된 발화온도를 기준으로  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  단위로 온도를 조절하여 샘플을 투입, 발화가 되는 최저온도를 결정한다.

라) 최종 시험 : 본 시험에서 결정된 발화온도를 기준으로  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  단위로 온도를 조절하여 샘플을 투입, 발화가 되는 최저온도를 자연발화점으로 결정한다.

## (5) 결과 평가

3단계의 시험을 통해서 결정된 측정값 중 가장 낮은 온도를 최종 자연발화점으로 결정하며, 총 3회 측정하여 <표 10><표 11>의 반복성 및 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 5 ℃단위로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정.

〈표 10〉 자연발화점 반복성(repeatability) 최대허용편차-동일 시험자, 장비

| 측정 자연발화점 범위 | 최대 허용편차 |
|-------------|---------|
| 300 ℃ 이하    | 5 ℃     |
| 300 ℃ 초과    | 10 ℃    |

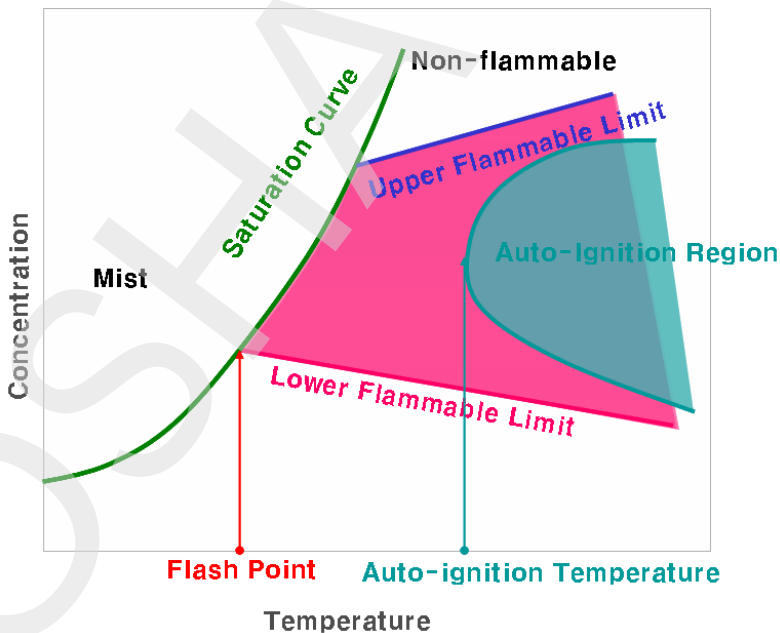
〈표 11〉 자연발화점 재현성(reproducibility) 최대허용편차-다른 시험자, 장비

| 측정 자연발화점 범위 | 최대 허용편차 |
|-------------|---------|
| 300 ℃ 이하    | 10 ℃    |
| 300 ℃ 초과    | 20 ℃    |

## 5. 폭발한계(Flammability Limits)

증기와 공기의 혼합물은 증기가 특정 농도 범위에서만 착화하여 연소한다. 이 혼합기체의 증기 농도 범위의 최소치가 폭발하한(LFL; Lower Flammable Limit)이고, 최대치가 폭발상한(UFL; Upper Flammable Limit)이라고 하고, 폭발한계 범위 보다 낮거나 높을 경우 폭발(연소)이 일어나지 않는다. 폭발한계 값은 일반적으로 부피 백분율(volume % 또는 %)로 표기하고, 분자량을 모르는 물질의 경우 mg/L로 표기한다.

일반적으로 폭발한계는 온도에 따라 증가한다. LFL은 온도가 100 °C 증가할 때마다 8% 감소하고, UFL은 8% 증가한다. 압력에 대해서 압력이 증가할 수록 LFL은 거의 영향이 없으나 UFL은 현격히 증가한다.



[그림 8] 여러 가지 연소 특성간의 관계

## 1) 시험장비

### (1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : Flammable Range Apparatus

나) 제조사 : The Chilworth Technology社(영국)



[그림 9] 폭발한계 측정장치 구성품

### (2) 구성 및 역할

가) 본체 : 폭발한계 측정 온도 제어를 담당하며 압력지시계, Oven, 점화원 및 점화제어 스위치로 구성되어 있다.

나) 진공펌프 : 헤드 어셈블리를 통하여 플라스크 내부를 감압하는데 사용된다.

다) 헤드 어셈블리 : 압력센서, 진공라인, 공기유입라인, 시료 주입구로 구성되어 있다.

라) 운전온도 : 최대 150 °C (Oven 온도 : 최대 300 °C)

### (3) 시험 중 주의사항

가) 공기 중 산소의 농도는 UFL에 중요한 영향을 준다. 보통 실험실 내부 공기를 사용하면 되지만, cylinder 공기를 사용해야 한다면, 산소농도를  $20.94 \pm 0.1 \%$  이어야 한다.

나) 시료 각각의 성분이 25 °C에서 충분히 기화가 되지 않을 경우 모든 성분이 증발하도록 시험온도를 상승시켜 측정해야 한다.

다) 산화제 증가에 따라 폭발압력이 증가하기 때문에 공기 보다 더 강한 산화제를 사용하면 안된다.

※ (금지물질 : oxygen, nitrous oxide, nitrogen dioxide, chlorine)

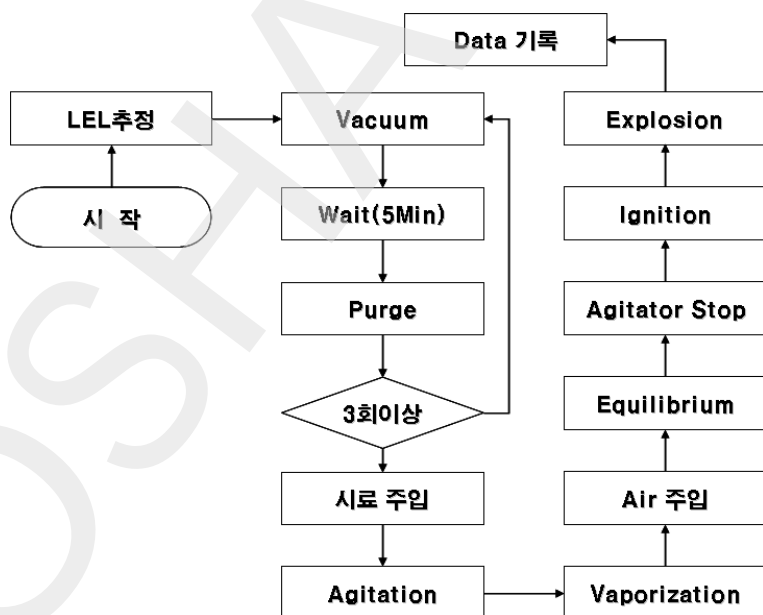
라) 고진공(-95 kPa)으로 인해 플라스크가 파열될 가능성이 있으므로 적당한 차폐물을 설치해야 한다. 아주 드문 경우지만, (특히 UFL 시험의 경우) 기화된 시료가 포함되어 있는 플라스크에 공기가 급속히 빨려들어갈 때 자기점화(Self-ignition)가 일어날 수 있으므로 안전조치에 따라 시험해야 한다.

마) 폭발성 분해반응이 일어나는 물질은 열적으로 불안정하기 때문에 본 장치로 측정할 수 없다.

## 2) 시험 방법

대기압 하에서 공기와 함께 가연성 혼합물을 형성할 수 있을 만큼의 충분한 증기압을 갖는 화학물질에 대한 폭발한계를 측정하는 장치로 진공상태의 플라스크에 원하는 양만큼 시료를 주입한 다음 공기(산소)와 혼합하여 완전혼합과 열적평형 상태를 만든 후에 점화원을 가하여 폭발한계를 측정한다.

- (1) 시험규격 : ASTM E 681-04 "Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases)"
- (2) 적용 대상 : 대기압 하에서 공기와 함께 가연성 혼합물을 형성할 수 있을 만큼의 충분한 증기압을 갖는 화학물질  
 ※ 제외물질 : 불포화화합물, 유기산화물, 에스터, 그 외 반응성 물질
- (3) 시험 조건 : 상온에서 시료가 완전증발이 일어나지 않을 경우 온도를 조금씩 올려 시료를 완전히 증발시킨 다음에 시험을 실시한다. 최대 150 ℃까지 온도를 올릴 수 있으며 150 ℃에서 완전증발이 안되는 시료의 경우 폭발한계를 측정할 수 없다.
- (4) 시험절차



[그림 10] 폭발한계 시험절차(화염전파 시험 1회 기준)

- 가) [그림 10]과 같이 일정시료 주입 후 폭발유무를 확인한 다음 폭발이 일어날 때까지 0.1 mL(또는 0.05 mL) 단위로 시료량을 변화시켜 반복측정한다.
- 나) 이때 폭발(1회 측정)과 불폭발(2회 측정)의 평균값을 폭발한계 1회 측정값으로 한다.
- 다) 가), 나)를 총 3회씩 측정하여 평균값을 폭발한계 값으로 결정한다.
- 라) 폭발상한(UFL)도 가) ~ 다)와 동일하게 실험하여 결정한다.

#### (4) 결과 평가

- 가) 폭발한계 값은 일반적으로 부피 백분율(volume % 또는 %)로 표기하고, 분자량을 모르는 물질의 경우 mg/L로 표기한다.
- 나) 일반적으로 25 °C 기준으로 폭발한계 값을 측정하는데, 시료가 완전증발이 일어나지 않을 경우 승온시키기 때문에 이때에는 온도를 표기한다.
- 다) 총 3회 폭발한계 값을 측정하여 <표 12>와 같이 반복성과 재현성 최대허용편차에 들어오는 값으로 결정한다.

〈표 12〉 폭발한계 반복성 및 재현성

| 물 질                | 정확도(Precision)       | LFL          | UFL           |
|--------------------|----------------------|--------------|---------------|
| 탄화수소               | 반복성(Repeatability)   | 0.1 volume % | 0.15 volume % |
|                    | 재현성(Reproducibility) | 0.1 volume % | 0.9 volume %  |
| 점화가 어렵고 소염거리가 큰 물질 | 반복성(Repeatability)   | 0.2 volume % | 0.8 volume %  |
|                    | 재현성(Reproducibility) | 0.9 volume % | 1.8 volume %  |

### Ⅲ. 결과 및 고찰

#### 1. 열분석

시험 평가 대상 시료 중 우레탄 작업용 A용액, 우레탄 작업용 B용액, 우레탄 노즐 세척액, 접착제(ID-700), PVC용 접착제에 대해서 시험하였다. HCFC-141b의 경우 끓는점이 낮아 시료 준비과정에서 휘발되어 측정이 불가하며 시료별 시험 결과는 <표 13>, <표 14>와 같다.

##### 1) 시차주사열량계(DSC) 분석결과

###### (1) 결과요약

<표 13> 대상 시료의 DSC 측정 결과

| 시료명                 | 시료량<br>(mg) | 발열개시온도<br>(℃) | 비 고                                                            |
|---------------------|-------------|---------------|----------------------------------------------------------------|
| 우레탄 작업용<br>A용액(MDI) | 4.1         | 275.02        | - 온도가 증가함에 따라 발열량도 증가하여 정확한 발열량 계산 불가                          |
| 우레탄 작업용<br>B용액(PPG) | 3.2         | 244.69        | - 온도가 증가함에 따라 발열량도 증가하여 정확한 발열량 계산 불가                          |
| 우레탄 노즐<br>세척액(EC)   | 3.6         | -             | - 흡열개시온도 : 92.73 ℃<br>- 흡열최고온도 : 115.76 ℃<br>- 흡열량 : 481.1 J/g |
| 접착제(ID-700)         | 3.5         | 241.74        | - 온도가 증가함에 따라 발열량도 증가하여 정확한 발열량 계산 불가                          |
| PVC용 접착제            | 4.3         | 272.69        | - 온도가 증가함에 따라 발열량도 증가하여 정확한 발열량 계산 불가                          |

※ DSC, TGA 분석결과 접착제 IS-108는 ID-700과 유사함.

(2) 결과 및 고찰

가) 우레탄 작업용 A용액

275 °C에서 열분해가 시작되면서 발열 Peak를 보이며 310 °C부근에서 흡열과 동시에 2차 분해반응이 일어나며, MDI의 끓는점은 314 °C이나 더 낮은 온도에서 분해되는 것으로 보아 첨가제가 들어간 혼합물로 추정된다.

나) 우레탄 작업용 B용액

210 °C까지 저분자의 휘발 및 고분자의 용융으로 보이는 broad한 흡열 peak를 보이다가 245 °C에서 열분해가 시작되면서 발열이 일어난다.

다) 우레탄 노즐 세척액(EC)

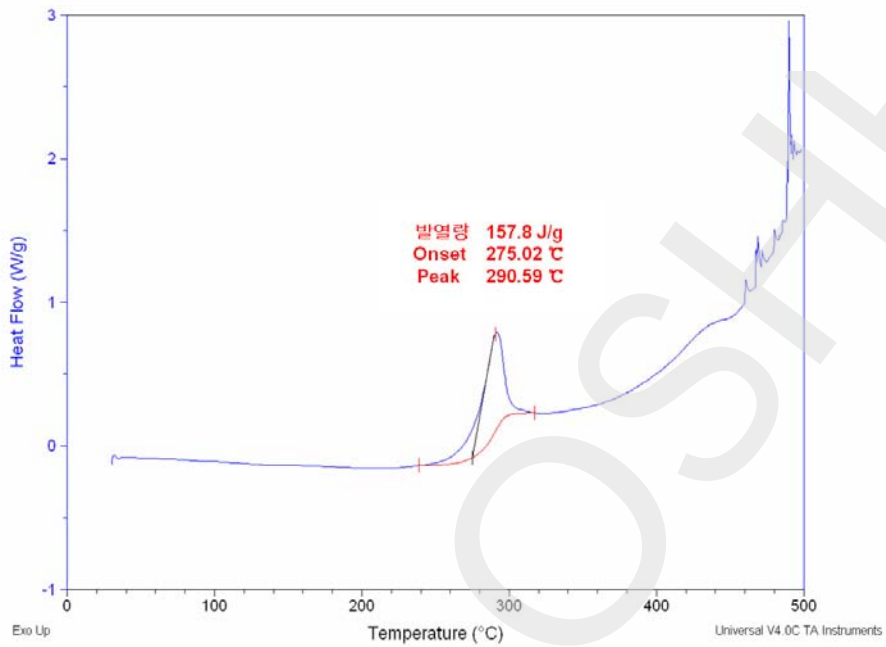
93 °C에서 evaporation이 일어나기 시작하며 특이할 만한 발열은 관찰되지 않았다.

라) 접착제(ID-700)

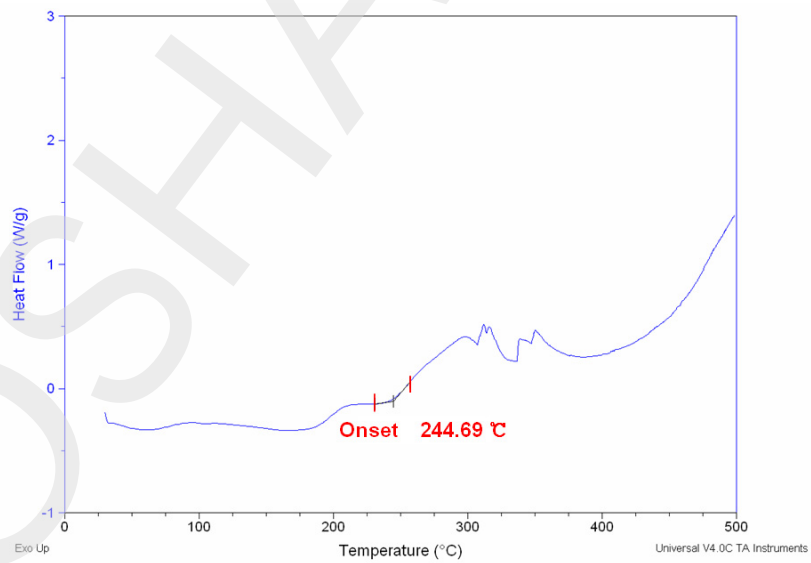
100 °C이하에서 함유된 용제가 증발하면서 흡열 Peak를 보이며 242 °C에서 열분해가 시작되면서 발열 Peak를 보였다.

마) PVC용 접착제

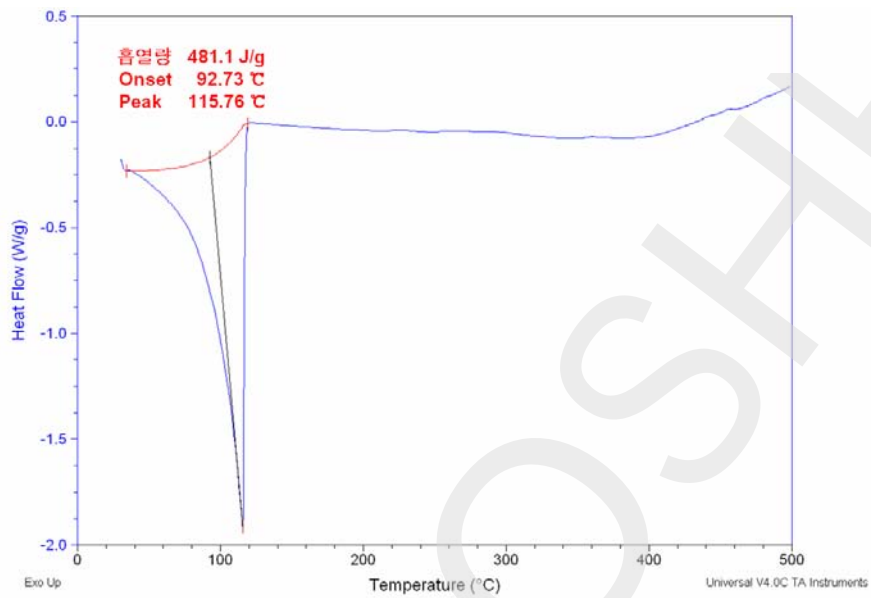
80 °C이하에서 함유된 용제가 증발하면서 흡열이 일어났으며 273 °C에서 열분해가 시작되면서 발열 Peak를 보이다가 420 °C부근에서 2차적으로 급격한 발열이 일어났다.



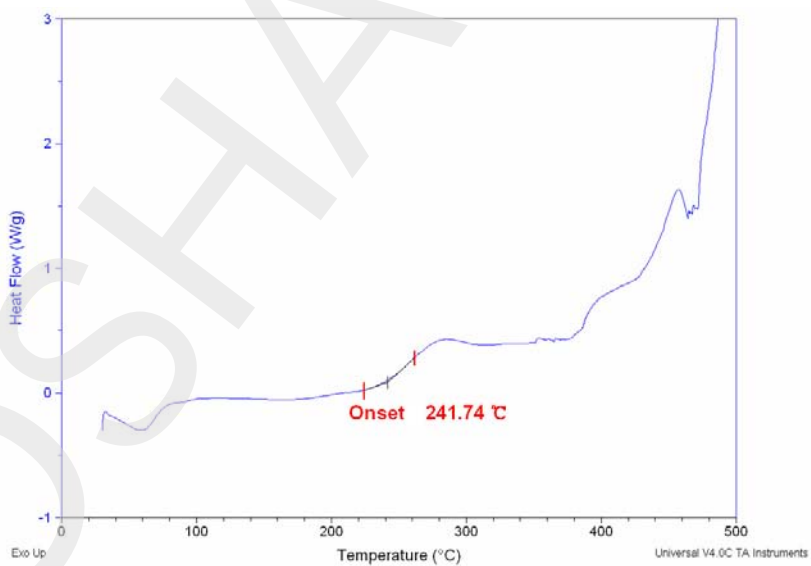
[그림 11] 우레탄 작업용 A용액(MDI)의 DSC 결과



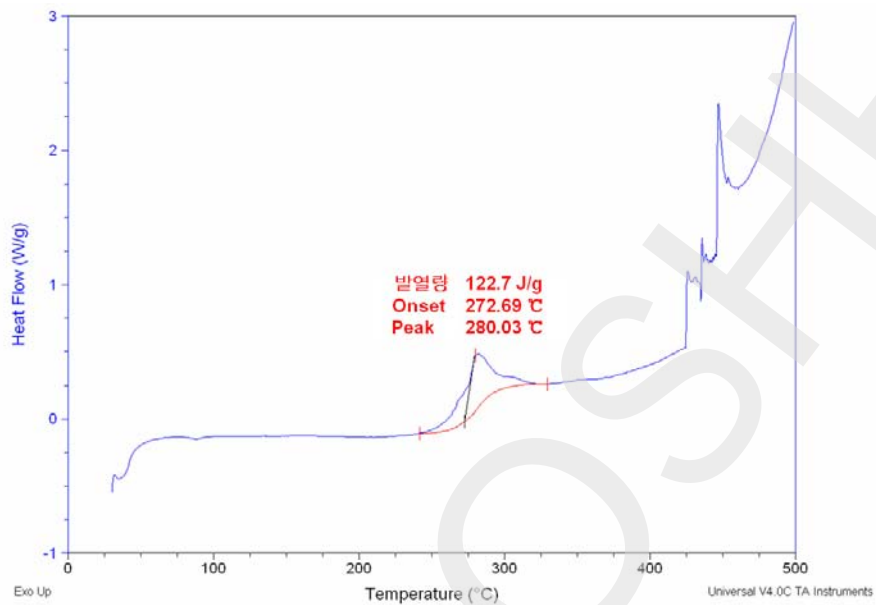
[그림 12] 우레탄 작업용 B용액(PPG)의 DSC 결과



[그림 13] 우레탄 노즐 세척액(EC)의 DSC 결과



[그림 14] 접착제 ID-700의 DSC 결과



[그림 15] PVC용 접착제의 DSC 결과

## 2) 열중량분석기(TGA) 분석결과

### (1) 결과요약

〈표 14〉 대상 시료의 TGA 측정 결과

| 시료명                 | 시료량(mg) | 구간별 질량 손실을 (wt %)                                                                                                         |
|---------------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 우레탄 작업용<br>A용액(MDI) | 12.82   | - 구간1(180 ~ 315 ℃) : 55.02 %<br>- 구간2(315 ~ 316 ℃) : 5.19 %<br>- 구간3(316 ~ 660 ℃) : 39.37 %                               |
| 우레탄 작업용<br>B용액(PPG) | 13.04   | - 구간1(30 ~ 361 ℃) : 89.70 %<br>- 구간2(362 ~ 552 ℃) : 6.29 %                                                                |
| 우레탄 노즐<br>세척액(EC)   | 13.45   | - 구간1(30 ~ 101 ℃) : 95.45 %                                                                                               |
| 접착제(ID-700)         | 10.44   | - 구간1(30 ~ 160 ℃) : 20.05 %<br>- 구간2(160 ~ 431 ℃) : 36.89 %<br>- 구간3(431 ~ 582 ℃) : 24.72 %                               |
| PVC용 접착제            | 11.63   | - 구간1(30 ~ 95 ℃) : 15.51 %<br>- 구간2(95 ~ 224 ℃) : 10.92 %<br>- 구간3(224 ~ 359 ℃) : 35.05 %<br>- 구간4(359 ~ 600 ℃) : 20.71 % |

### (2) 결과 및 고찰

#### 가) 우레탄 작업용 A용액

구간 1에서 1차 열분해가 시작되는데 이는 순수 MDI외에 첨가제 등의 분해로 인한 질량 손실로 보이며 구간 2인 MDI 끓는점 부근에서 소량 증발하다가 다시 열분해가 일어났다.

#### 나) 우레탄 작업용 B용액

실온에서부터 온도가 증가함에 따라 지속적으로 분해가 일어

나며 360 °C까지 대부분의 고분자 사슬이 분해되었다.

다) 우레탄 노즐 세척제(EC)

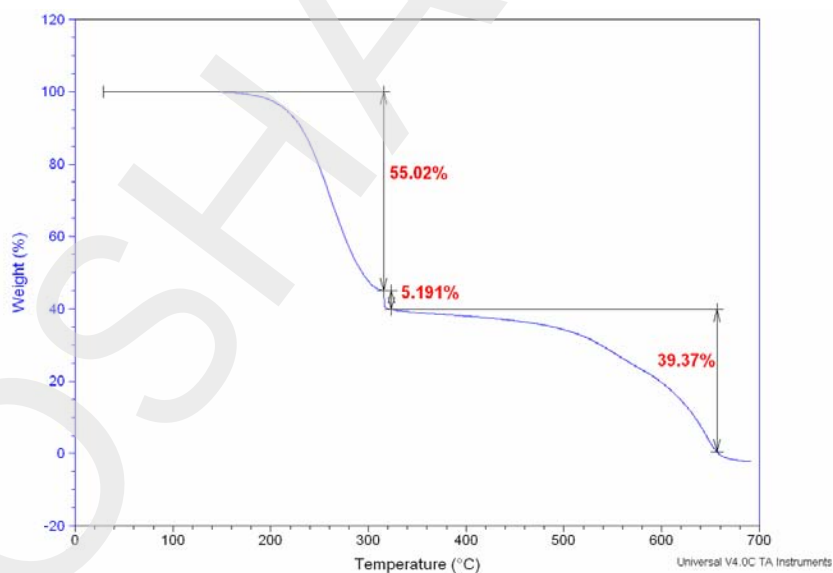
101 °C이하에서 완전히 휘발되었다.

라) 접착제(ID-700)

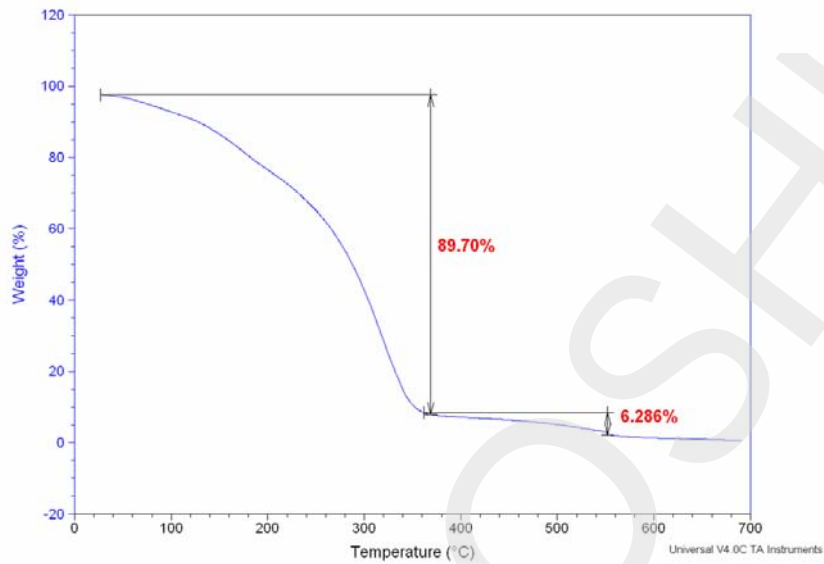
구간 1에서 함유된 용제가 증발된 후, 2단계에 걸쳐 열분해가 일어나면서 질량손실을 보였다.

마) PVC용 접착제

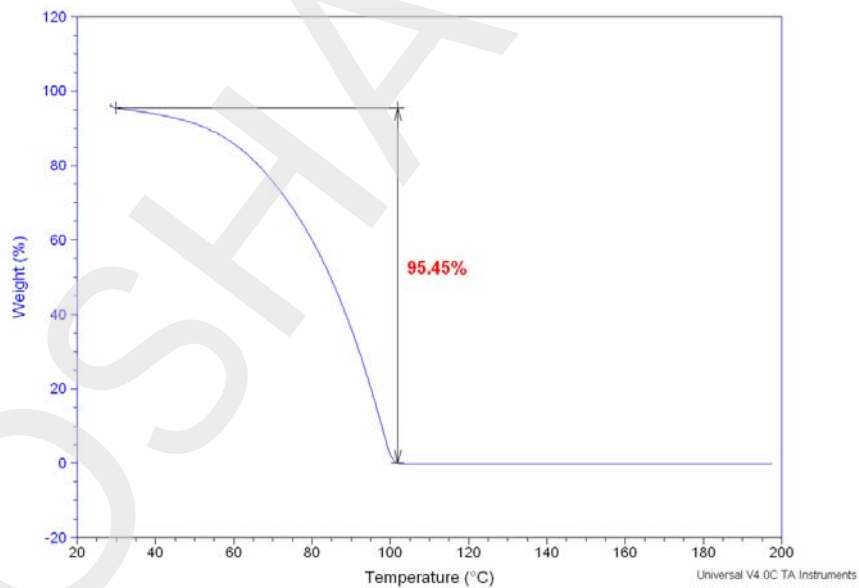
구간 1과 구간 2에 걸쳐 함유된 용제가 증발됨. 구간 3에서 고분자 사슬의 분해가 일어나고 이후 탄소가 산화되면서 2차 분해가 일어났다.



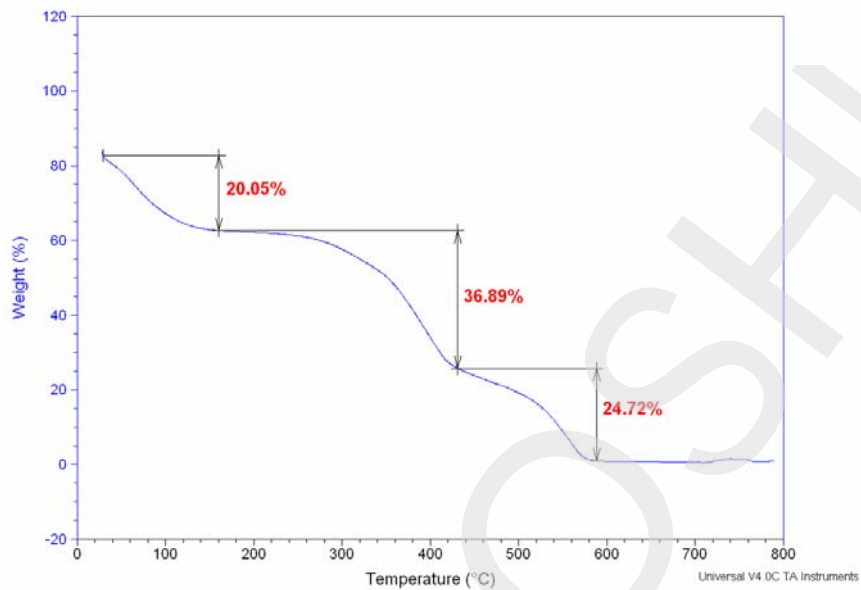
[그림 16] 우레탄 작업용 A용액(MDI)의 TGA 결과



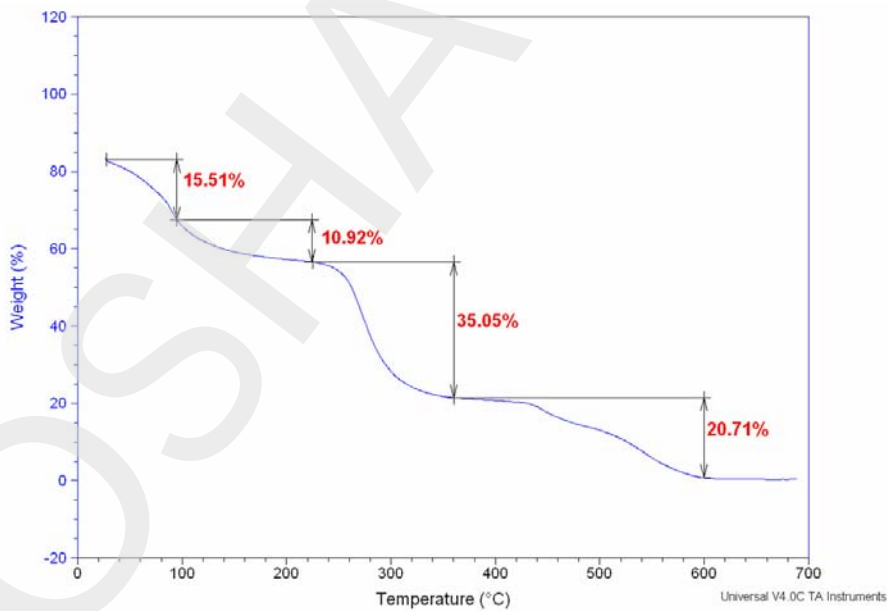
[그림 17] 우레탄 작업용 B용액(PPG)의 TGA 결과



[그림 18] 우레탄 노즐 세척액(EC)의 TGA 결과



[그림 19] 접착제 ID-700의 TGA 결과



[그림 20] PVC용 접착제의 TGA 결과

## 2. 증기압(Vapor Pressure)

### 1) 결과요약

평가 항목에서 언급한 바와 같이 시험 평가 대상 시료 중 우레탄 작업용 A 용액, 우레탄 작업용 B용액, 우레탄 노즐 세척액, HCFC-141b 4종에 대해서 리드 증기압을 측정하였다. 리드법에 의한 증기압은 37.8 °C(100 °F)에서 측정되며, 본 시험 평가에서도 이 온도(37.8 °C)에서 시험을 실시하였다. 따라서 본 위험성평가 보고서의 측정결과에서 사용되는 리드 증기압은 37.8 °C에서의 측정된 값을 의미한다.

시료의 성상 및 구성성분의 특성에 기인하여 II장의 시험방법에서 기술한 시험규격(KS M ISO 3007)을 적용하지 못한 시료가 있으며, 각 시료별 시험 결과는 <표 15>과 같다.

<표 15> 시험대상 시료별 증기압 측정결과

| 시 료 명          | 측정값[kPa]                | 측정결과    |            | 비고         |
|----------------|-------------------------|---------|------------|------------|
|                |                         | 평균[kPa] | 측정불확도[kPa] |            |
| 우레탄 작업용<br>A용액 | -                       | -       |            | 측정불가       |
| 우레탄 작업용<br>B용액 | 87.6<br>87.3<br>87.8    | 87.6    | 0.7        | 시험규격<br>적용 |
| 우레탄 노즐<br>세척액  | 0.7<br>0.5<br>0.8       | 0.7     | 0.7        | 시험규격<br>적용 |
| HCFC-141b      | 121.1<br>121.5<br>122.8 | 121.8   | 1.8        | 시험규격<br>적용 |

## 2) 결과 및 고찰

### (1) 우레탄 작업용 A용액

우레탄 작업용 A용액을 1 °C로 냉각하였을 때 물질의 높은 점도로 인해서 해당 시험규격(KS M ISO 3007:2003)을 적용할 수 없으나, 실제로 리드 증기압 측정시험을 실시한 결과 물질의 높은 점성으로 인하여 일정시간 동안 Chamber 내의 압력이 평형을 이루지 않아 측정을 할 수 없었다.

### (2) 우레탄 작업용 B용액

우레탄 작업용 B용액의 리드 증기압은 87.6 kPa로 측정되었으며, 이는 높은 리드 증기압을 가진 물질이라고 할 수 있다. 본 물질이 높은 증기압을 가지는 것은 우레탄 작업용 B용액에 내에 포함되어 있는 HCFC-141b의 영향으로 추정되며, 따라서 상온에서 많은 양의 HCFC-141b의 증기가 발생할 것으로 판단된다. 또한 HCFC-141b가 가연성 물질일 경우(인화점 및 폭발한계 시험 결과 참조) 높은 휘발성과 증기밀도(4.0, Air=1)로 인하여 액체물질 표면 부근에서는 폭발상한(UFL)을 초과할 수도 있을 것으로 사료된다.

### (3) 우레탄 노즐 세척액

우레탄 노즐 세척액의 리드 증기압은 0.7 kPa로 측정되었으며, 이는 리드 증기압이 아주 낮다고 볼 수 있다. 따라서 본 물질은 상온에서 많은 휘발은 발생하지 않을 것으로 판단된다. 이는 우레탄 노즐 세척액 물질의 폭발하한(LFL)이 아주 낮지 않는 한 상온에서의 인화 가능성은 작다고 사료된다.

#### (4) HCFC-141b

HCFC-141b의 리드 증기압은 121.8 kPa로 측정되었으며, 이는 일반적으로 휘발성이 강한 화학물질의 리드 증기압보다 상당히 높다고 할 수 있다. 따라서 본 물질은 아주 높은 휘발성을 가진 물질로 판단된다. 또한 HCFC-141b 역시 (2)항의 우레탄 작업용 B용액과 같은 이유로 액체물질 표면 부근에서는 폭발상한(UFL)을 초과할 수도 있을 것으로 사료된다.

※ 휘발성이 강한 화학물질의 리드 증기압 문헌값

- cyclohexane : 22.5 kPa
- cyclopentane : 68.3 kPa
- methanol : 32.0 kPa
- toluene : 7.1 kPa

### 3. 인화점(Flash Point)

#### 1) 결과요약

평가 항목에서 언급한 바와 같이 우레탄 작업용 A용액, B용액, 우레탄 노즐 세척액, HCFC-141b는 시험규격(KS M 2010 : 2004)에 따라 실험하였고, 접착제 3종의 경우 어느 시험법에도 적용할 수 없으나, 낮은 인화점을 갖는 물질이 포함되어 있어 태그 밀폐식으로 측정하였다.

〈표 16〉 인화점 측정결과

| 시료명                              | 측정<br>기기 | 측정<br>방법 | 측정값<br>(℃)              | 측정결과  |       | 비고                           |
|----------------------------------|----------|----------|-------------------------|-------|-------|------------------------------|
|                                  |          |          |                         | 평균(℃) | 표준편차  |                              |
| 우레탄 작업용 A용액<br>(Crude MDI)       | ACO      | KS<br>규격 | 229<br>225<br>227       | 227   | 2.000 |                              |
| 우레탄 작업용 B용액<br>(PPG + HCFC-141b) | ACO      | KS<br>규격 | -                       | -     | -     | 측정 중 Foam 발생<br>3-2)-(2) 참조  |
| 우레탄 노즐 세척액<br>(EC)               | TAG      | KS<br>규격 | 46.5<br>47.0<br>46.5    | 46.5  | 0.289 |                              |
| 접착제<br>(ID-700)                  | TAG      | 비규격      | -16.0<br>-16.0          | -16.0 | -     |                              |
| 접착제<br>(IS-108)                  | TAG      | 비규격      | -26.5<br>-26.5          | -26.5 | -     |                              |
| PVC용 접착제                         | TAG      | 비규격      | -18.0<br>-17.0<br>-17.0 | -17.5 | 0.577 |                              |
| HCFC-141b                        | TAG      | KS<br>규격 | -                       | -     | -     | 측정 중 검은 연기 발생<br>3-2)-(7) 참조 |
|                                  | ACO      | KS<br>규격 | -                       | -     | -     | 불꽃 확대 현상<br>3-2)-(8) 참조      |

## 2) 결과 및 고찰

### (1) 우레탄 작업용 A용액(클리브랜드 개방식)

인화점 : 227 °C, 측정불확도 : 4 °C(신뢰수준 = 약 95 %, k=2)

### (2) 우레탄 작업용 B용액(클리브랜드 개방식)

가) 우레탄 작업용 B용액에는 증기압이 높은 HCFC-141b가 함유되어 시료컵 주위로부터 약 26.9 °C에 Foam이 발생하기 시작하여 31.0 °C에 액면 전체로 Foam이 발생하였다.

나) Foam이 Flash Detector에 접촉하여 시험이 중단되어 측정이 불가능하다.



a) 약 26.9 °C에 시료컵 가장자리에서 Foam이 발생하기 시작



b) 약 31.0 °C에는 Foam이 시료컵 액면 전체에 발생하여 액면 위로 올라오기 시작



c) Foam이 시료컵 위의 Flash Detector에 접촉되어 시험 중단

[그림 21] 우레탄 작업용 B용액 인화점(클리브랜드) 측정 시 Foam 발생

## (3) 우레탄 노즐 세척액(태그 밀폐식)

인화점 : 46.5 °C, 측정불확도 : 1.0 °C(신뢰수준 = 약 95 %, k=2)

## (4) 접착제(ID-700)(태그 밀폐식)

가) 접착제의 경우 낮은 인화점을 갖는 물질(톨루엔, 아세톤)이 포함되어 있어 저온 측정이 가능한 태그 밀폐식으로 측정이 가능하나, 규격(KS M 2010 : 2004)에 따르면 점도가 높은 물질은 측정대상에서 제외되기 때문에 규격에 의한 실험으로 볼 수 없다.

나) 2회 반복 측정한 결과 인화점은 -16.0 °C 이다.

(2회 측정치 : -16.0 °C, -16.0 °C)

## (5) 접착제(IS-108)(태그 밀폐식)

가) IS-108도 낮은 인화점을 갖는 물질(톨루엔, 아세톤)이 포함되어 있어 저온 측정이 가능한 태그 밀폐식으로 측정하였으나, 점도가 높아 규격에 의한 실험으로 볼 수 없다.

나) 4회 측정 중 신뢰할만한 데이터 2회 평균값은 -26.5 °C 이다.

(2회 측정치 : -26.5 °C, -26.5 °C)

## (6) PVC용 접착제(태그 밀폐식)

가) 본 시료 또한 낮은 인화점을 갖는 물질(MEK 등)이 포함되어 있어 저온 측정이 가능한 태그 밀폐식으로 측정하였으나, 점도가 높아 규격에 의한 실험으로 볼 수 없다.

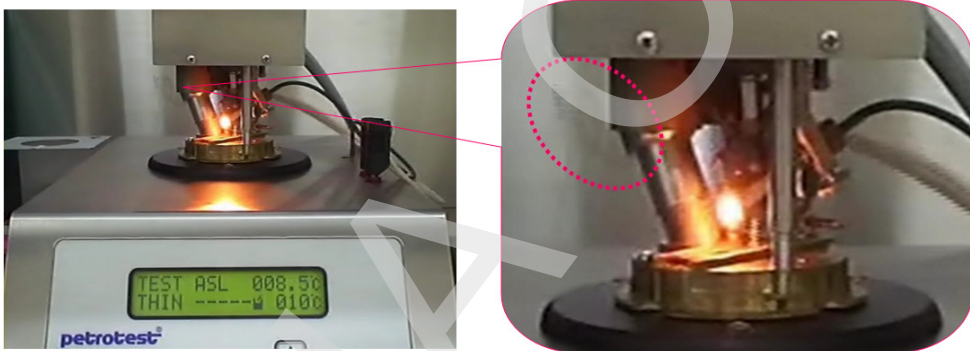
나) 4회 측정 중 신뢰할만한 데이터 3회 평균값은 -17.5 °C 이다.

(3 측정치 : -18.0 °C, -17.0 °C, -17.0 °C)

(7) HCFC-141b(태그 밀폐식, 클리브랜드 개방식)

가) 태그 밀폐식

- 태그 밀폐식에 의한 인화점 측정은  $-22.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 사전에 냉각하여  $-15.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부터  $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  단위로 시험불꽃 점화를 실시하였으나, 측정 결과 기기의 Detector에 의한 인화점은 측정되지 않았다.
- [그림 22]와 같이  $-3.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부터 시험불꽃이 시료컵 내부로 점화되는 순간 검은 연기가 발생하였다.  
(온도가 올라갈수록 검은 연기가 확실하게 육안으로 보임)



[그림 22] HCFC-141b 태그 밀폐식 인화점 측정 시 검은 연기 발생

나) 클리브랜드 개방식

- 클리브랜드 개방식(ACO)에 의한 인화점 측정은  $2.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 사전 냉각하여  $3\sim 32.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  단위로 시험불꽃 점화 실시하였다.(규격상  $2\text{ }^{\circ}\text{C}$  간격으로 불꽃 점화가 실시되나,  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  간격으로 시험자가 매뉴얼로 점화 실시)
- 인화점을 측정한 결과 비점 부근에서 급격하게 끓는 현상에 의해 Flash Detector에 시료가 접촉되어 시험이 중단되었다.

- 특히, [그림 23]과 같이 시험불꽃이 시료 위로 지나갈 때 불꽃 크기가 커지는 현상이 보였다. 이는 HCFC-141b 증기가 시험불꽃(LPG 연료를 사용하는 불꽃)의해 타는 것으로 추정된다.



[그림 23] HCFC-141b 클리브랜드 개방식 인화점 측정 시 불꽃 확대 현상

#### ※ 참고사항

##### [HCFC-141b의 인화점 측정이 안되는 이유]

- DuPont社의 MSDS는 다음과 같이 서술하고 있다.
  - HCFC-141b는 공기 중에서 잘 타는 물질임에도 밀폐계 인화점 시험 방법으로 측정이 안된다. 이는 증기농도가 폭발상한(UFL) 이상이고 증기가 연소되기에는 너무 농도가 높기 때문이고,
  - 개방된 공간의 경우, 공기 중의 **HCFC-141b 농도가 일시적으로 낮아져 폭발한계 안으로 들어올 수 있기 때문에 정확할 가능성이 있다.**
- 따라서, 태그 밀폐식의 경우 HCFC-141b의 농도가 폭발상한(UFL)을 초과하여 인화점 측정이 안되고, 증기 중 일정량이 시험불꽃에 의해 불완전 연소되어 검은 연기가 발생 하는 것으로 추정된다.
- 클리브랜드 개방식의 경우 증기압이 높은 HCFC-141b로 인해 저온(10 ℃ 이하)에서도 시료컵 상부로 상당량의 증기가 발생하여 시험불꽃이 시료컵 상부로 지나가는 시점에 시험불꽃의 크기가 커지는 현상이 발생하나, Detector에 의한 인화점 측정은 안된다.

## 4. 자연발화점(Auto-ignition Temperature)

### 1) 결과요약

평가 항목에서 언급한 바와 같이 시험 평가 대상 시료 중 자연발화점은 우레탄 작업용 A용액, 우레탄 작업용 B용액, 우레탄 노즐 세척액, HCFC-141b 등 4종에 대해서 측정하였다.

시료의 성상 및 구성 성분의 특성에 기인하여 II장의 시험방법에서 기술한 시험 규격을 적용하지 못한 시료가 있었으며, 각 시료별 시험 결과는 <표 17>과 같다.

<표 17> 시험 대상 시료별 자연발화점 측정결과

| 시료명            | 사전<br>가열여부 | 측정값         | 문헌값 <sup>7)</sup> | 비 고                                                                                             |
|----------------|------------|-------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 우레탄 작업용<br>A용액 | ○          | 650 ℃<br>이상 | 600 ℃<br>이상       | - 사전가열온도 = 40 ℃<br>- 장비의 최대운전온도(650 ℃이하)에서<br>측정 안됨                                             |
| 우레탄 작업용<br>B용액 | ○          | 360 ℃       | 201 ℃             | - 사전가열온도 = 30 ℃<br>- 구성 성분 중 HCFC-141b의 휘발성으로<br>시험 규격 적용 불가<br>- 측정값은 시험 시 측정된 값 중 가장 낮<br>은 값 |
| 우레탄 노즐 세척액     | ×          | 230 ℃       | 235 ℃             | - 시험 규격에 준하여 시험 실시<br>- 시험 중 가장 낮게 측정된 자연발화점<br>231℃                                            |
| HCFC-141b      | ×          | 573 ℃       | 325 ~<br>550 ℃    | - 강한 휘발성으로 시험 규격 적용 불가.<br>- 측정값은 시험 시 측정된 값 중 가장 낮<br>은 값                                      |

## 2) 결과 및 고찰

### (1) 우레탄 작업용 A용액

- 가) 높은 점도로 인하여 자동 시료 투입기에 장착되어 있는 Drop counter에 의한 투입량 조절이 불가하여, pre-heater를 이용하여 40 °C 정도로 사전 가열을 실시하였다.
- 나) DSC 시험 결과를 바탕으로 예비 시험 단계에서 1차 예상 AIT 값으로 250 °C를 입력하였으나, 시료투입범위인 150 ~ 350 °C 까지 발화현상 관찰되지 않았다.
- 다) 예상 발화점을 550 °C로 변경하여 장비 최대 운전 범위인 650 °C 까지 시험을 실시하였으나, 역시 발화 현상은 관찰되지 않음. 시험 종료 후 Flask 내부에는 [그림 24]에서 볼수 있듯이 다량의 Scale이 형성되어 있었으며, 생성된 Scale로 인하여 flask내부에 투입되는 시료로의 열전달이 영향을 받아서 측정이 불가능한 것으로 추정된다.



[그림 24] 우레탄 작업용 A용액의 자연발화점 시험 후

(2) 우레탄 작업용 B용액

- 가) 점도의 영향을 고려하여 Pre-heater를 사용, 30℃ 정도로 사전 가열을 실시하였다.
- 나) 예비 단계에서 예상 자연발화온도로 400 ℃를 설정하여 시험을 실시하였으나, 시료 중 포함되어 있는 발포제(HCFC-141b)의 증발로 인한 시료 중 고비점 물질(PPG)의 농도 증가로 발화점이 측정되지 않고 예상 발화점이 계속 증가하는 현상을 보였다.



[그림 25] 우레탄 작업용 B용액의 자연발화점 시험 후

- 다) 시험 종료 후 flask 장비를 해체하여 플라스크 내부를 관찰한 결과 [그림 25]과 같은 scale이 생성되었으며, 우레탄 작업용 A용액과 동일하게 측정에 영향을 주었을 것으로 추정된다.
- 라) 연속된 2회의 규격 시험에서 해당 시료의 발화점이 측정되지 않았으며 플라스크를 교체한 후, 시험 규격을 무시하고(규격 시험을 실시할 경우 예비 단계에서 투입되는 다량의 시료에 의한 Scale의 영향을 없애기 위함) 비 규격 시험을 실시, 발화점을 측정하였다.

(3) 우레탄 노즐 세척액(EC)

특이사항 없이 규격 시험을 통하여 연속된 3회 측정하였으며, 해당 시료의 자연발화점은 규격상 5℃ 절하된 값으로 230 ℃이다.

(4) HCFC-141b

가) 개요에서 언급한 바와 같이 물질 자체의 가연성에 대한 여부를 확인하기 위하여 시험을 실시 하였음. 시료 자체가 가지는 강한 휘발성(증기압 측정 결과, 37.8 ℃에서 121.8 kPa)으로 인하여 예비 단계의 시료 holding 시간동안 시료가 증발됨으로 인하여 계속해서 시험이 중단되었다. (drop counter에서 No drop signal에 의한 프로그램 가동 중단 발생)

나) 수 회의 규격 시험을 실시하였으나 해당 시험 절차를 통하여 재현성 있는 연속된 3회의 데이터를 확보하지는 못했으나, 1회의 비규격시험을 통하여 시료의 발화점(573 ℃)을 측정하였다.

## 5. 폭발한계(Flammability Limits)

### 1) 결과요약

평가 항목에서 언급한 바와 같이 우레탄 노즐 세척액, HCFC-141b는 시험규격(ASTM E 681-04)에 준하여 실험하였고, 완전증발이 일어나지 않는 우레탄 작업용 A용액, B용액, 접착제 3종의 경우 폭발유무와 폭발 시 현상을 관측하는데 목적을 두고 실험을 실시하였다.

〈표 18〉 폭발한계 측정결과

| 시료명                              | 폭발<br>유무 | 증발<br>유무 | 온도<br>(℃)  | 결과                                             | 규격<br>적용 | 비고          |
|----------------------------------|----------|----------|------------|------------------------------------------------|----------|-------------|
| 우레탄 작업용 A용액<br>(Crude MDI)       | NI       | ×        | 25         | 폭발안함                                           | 비규격      | 5-2)-(1) 참조 |
| 우레탄 작업용 B용액<br>(PPG + HCFC-141b) | SI       | ×        | 25<br>(50) | · LFL : 측정불가<br>· 작은 화염 발생<br>1.9 mL/L at 50 ℃ | 비규격      | 5-2)-(2) 참조 |
| 우레탄 노즐 세척액<br>(EC)               | I        | ○        | 50         | · LFL = 2.05 % at 50 ℃<br>(68 mg/L)            | 규격       | 5-2)-(3) 참조 |
| 접착제<br>(ID-700)                  | I        | ×        | 25         | · 급격한 폭발&화염전파<br>1.28 %(60 mg/L)               | 비규격      | 5-2)-(4) 참조 |
| 접착제<br>(IS-108)                  | I        | ×        | 25         | · 폭발&화염전파<br>1.28 %(60 mg/L)                   | 비규격      | 5-2)-(5) 참조 |
| PVC용 접착제                         | I        | ×        | 25         | · 폭발&화염전파<br>2.83 %(120 mg/L)                  | 비규격      | 5-2)-(6) 참조 |
| HCFC-141b                        | SI       | ○        | 25         | · 작은 화염 발생<br>9.36 % ~ 14.82 %                 | 규격       | 5-2)-(7) 참조 |

※ I(Ignition) : 폭발&화염전파, SI(Small Ignition) : 폭발로 인정되는 화염전파는 아니나 특정 투입량(팔호안의 값)에서 착화에 의한 작은 화염이 발생, NI(No Ignition) : 폭발하지 않음

## 2) 결과 및 고찰

### (1) 우레탄 작업용 A용액

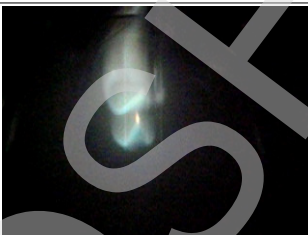
가) 인화점 측정결과(227 ℃)로 볼 때, 25 ℃에서 폭발한계 측정이 안되고, 장비 특성상(최대 150 ℃) 인화점 이상으로 가열이 불가하여 측정이 불가능하다.

나) 25 ℃ 조건에서 0.4 mL/L 투입 시 폭발하지 않았다.

### (2) 우레탄 작업용 B용액

동일 시료량(1.9 mL/L) 투입 시 25 ℃에서는 아무런 현상이 없었으나, 50 ℃로 가열 시 HCFC-141b가 충분히 증발되면 수직방향의 작은 화염이 발생하였다.

〈표 19〉 우레탄 작업용 B용액 폭발한계 측정모습

| 순번 | 화염전파모습                                                                              | 시험조건 및 결과 |                    | 비고                                                  |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------|-----------------------------------------------------|
| 1  |   | 시료량       | 1.9 mL/L           | 점화원에서 아크 발생                                         |
|    |                                                                                     | 온도        | 25 ℃               |                                                     |
|    |                                                                                     | 압력        | 100.2 kPa          | ※ 비중 측정 시 휘발성 물질로 인해 정확한 측정이 불가하여 mg/L 단위 사용(이하 동일) |
|    |                                                                                     | 폭발유무      | NI(No Ignition)    |                                                     |
|    |                                                                                     | 증발유무      | ×                  |                                                     |
| 2  |  | 시료량       | 1.9 mL/L           | 50 ℃로 가열하여 실시                                       |
|    |                                                                                     | 온도        | 50 ℃               | 아크 발생 후 수직방향의 작은 화염 발생                              |
|    |                                                                                     | 압력        | 100.2 kPa          |                                                     |
|    |                                                                                     | 폭발유무      | SI(Small Ignition) |                                                     |
|    |                                                                                     | 증발유무      | ×                  |                                                     |
| 3  |  | 시료량       | 2.4 mL/L           | 점화원에서 아크 발생                                         |
|    |                                                                                     | 온도        | 25 ℃               |                                                     |
|    |                                                                                     | 압력        | 100.2 kPa          |                                                     |
|    |                                                                                     | 폭발유무      | NI(No Ignition)    |                                                     |
|    |                                                                                     | 증발유무      | ×                  |                                                     |

## (3) 우레탄 노즐 세척액(EC)

인화점 측정결과(46.5 °C)로 볼 때 폭발한계는 최소 인화점 온도 이상에서 의미를 갖고, 완전증발이 일어나는 50 °C까지 가열하여 실험한 결과는 폭발하한(LFL)<sup>8)</sup> = 2.05 % at 50 °C이다.

&lt;표 20&gt; 우레탄 노즐 세척액(EC) 폭발한계 측정모습

| 순번 | 화염전파모습                                                                              | 시험조건 및 결과 |                 | 비고                                                     |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------|--------------------------------------------------------|
| 1  |    | 시료량       | 74 mg/L         | 25 °C에서 완전증발이 되지 않고, 폭발되지 않음<br>(완전증발이 안되어 부피비로 환산 불가) |
|    |                                                                                     | 온도        | 25 °C           |                                                        |
|    |                                                                                     | 압력        | 100.2 kPa       |                                                        |
|    |                                                                                     | 폭발유무      | NI(No Ignition) |                                                        |
|    |                                                                                     | 증발유무      | ×               |                                                        |
| 2  |   | 시료량       | 74 mL/L(2.21 %) | 0.40 mL를 50 °C로 가열하여 완전증발 후 점화 시 폭발 및 화염전파             |
|    |                                                                                     | 온도        | 50 °C           |                                                        |
|    |                                                                                     | 압력        | 100.2 kPa       |                                                        |
|    |                                                                                     | 폭발유무      | I(Ignition)     |                                                        |
|    |                                                                                     | 증발유무      | ○               |                                                        |
| 3  |  | 시료량       | 71 mg/L(2.10 %) | 화염전파가 일어나는 최저 농도                                       |
|    |                                                                                     | 온도        | 50 °C           |                                                        |
|    |                                                                                     | 압력        | 100.2 kPa       |                                                        |
|    |                                                                                     | 폭발유무      | I(Ignition)     |                                                        |
|    |                                                                                     | 증발유무      | ○               |                                                        |
| 4  |  | 시료량       | 67 mg/L(1.99 %) | 화염전파가 일어나지 않는 최고농도<br><br>※ 3번, 4번 평균값                 |
|    |                                                                                     | 온도        | 50 °C           |                                                        |
|    |                                                                                     | 압력        | 100.2 kPa       |                                                        |
|    |                                                                                     | 폭발유무      | NI(No Ignition) |                                                        |
|    |                                                                                     | 증발유무      | ○               |                                                        |

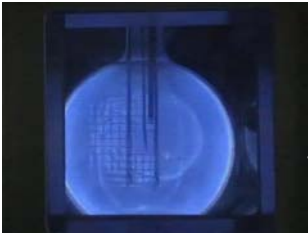
8) LFL 1회 측정치(3번, 4번의 평균값)를 3회 측정하여 평균값을 폭발하한(LFL)로 결정함.

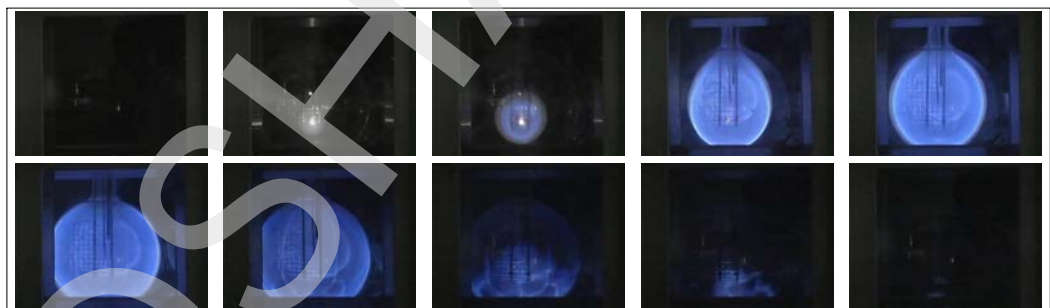
## (4) 접착제(ID-700)

가) 안전위생연구센터 자료<sup>9)</sup>에 따르면 통로 33 m 구간의 인화성 증기농도(ID-700) 계산 결과는 1.281 %이다. 이에 근거하여 증기농도 1.28 % (ID-700 투입량 0.304 g)에 맞추어 폭발 및 화염전파 여부를 관찰하였다.

나) 25 °C 조건 하에서 시료를 투입한 후 충분한 시간동안 휘발성 물질이 증발되도록 둔 다음 점화원을 가한 결과 급격한 폭발 현상과 화염전파 현상이 일어났다.

〈표 21〉 접착제(ID-700) 폭발한계 측정모습

| 순번 | 화염전파모습                                                                             | 시험조건 및 결과 |                 | 비고                                                                                                                                       |
|----|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1  |  | 시료량       | 60 mg/L(1.28 %) | <ul style="list-style-type: none"> <li>· 완전증발이 일어나지 않았음.</li> <li>· 급격한 폭발현상 및 화염전파 현상 발생</li> <li>· 1.28 %는 아세톤, 톨루엔 기준으로 계산</li> </ul> |
|    |                                                                                    | 온도        | 25 °C           |                                                                                                                                          |
|    |                                                                                    | 압력        | 100.2 kPa       |                                                                                                                                          |
|    |                                                                                    | 폭발유무      | I(Ignition)     |                                                                                                                                          |
|    |                                                                                    | 증발유무      | ×               |                                                                                                                                          |



※ 화면 간격 : 0.1 초, 화염전파시간 : 약 0.9 초

[그림 26] 접착제(ID-700) 폭발한계 화염전파 연속사진

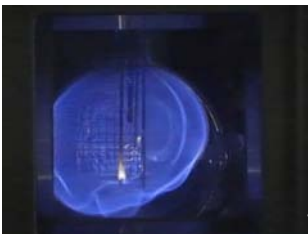
9) 안전위생연구센터 『이천 냉동창고 화재사고 관련 산업안전보건법 준수사항 검토』 붙임1. 냉동 창고 보냉작업 중의 증기농도 계산결과(추정) 참조

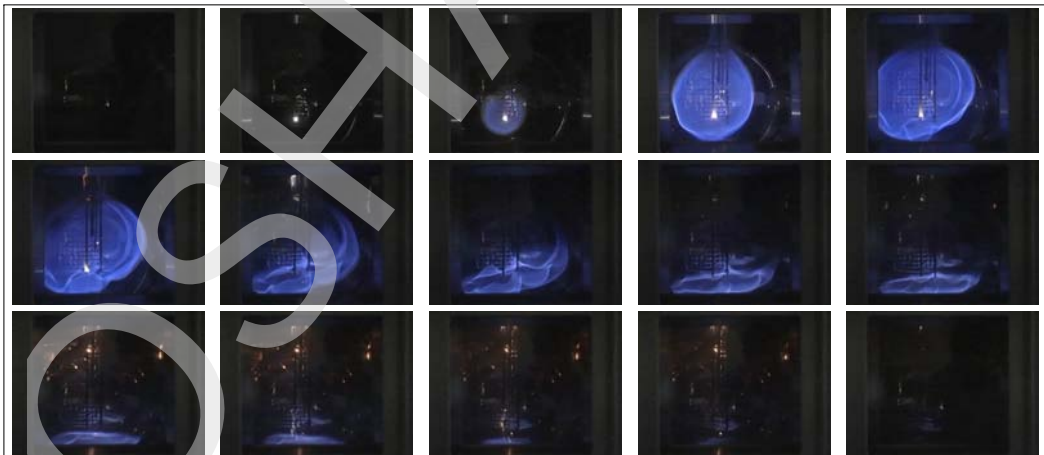
(5) 접착제(IS-108)

가) ID-700과 IS-108이 제조사에 의해 동일 물질임이 확인되어 ID-700과 동일한 조건 하에서 폭발 및 화염전파 여부를 관찰하였다.

나) 25 °C 조건 하에서 시료를 투입한 후 충분한 시간동안 휘발성 물질이 증발되도록 둔 다음 점화원을 가한 결과 급격한 폭발현상과 화염전파 현상이 일어났다.

〈표 22〉 접착제(IS-108) 폭발한계 측정모습

| 순번 | 화염전파모습                                                                             | 시험조건 및 결과                                                                     | 비고                                                                         |
|----|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 1  |  | 시료량 60 mg/L(1.28 %)<br>온도 25 °C<br>압력 100.2 kPa<br>폭발유무 I(Ignition)<br>증발유무 × | · 완전증발이 일어나지 않았음.<br>· 급격한 폭발현상 및 화염전파 현상 발생<br>· 1.28 %는 아세톤, 톨루엔 기준으로 계산 |



※ 화면 간격 : 0.1 초, 화염전파시간 : 약 1.4 초

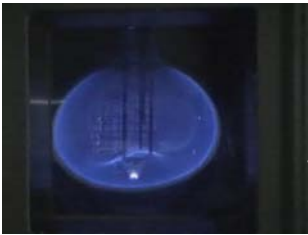
[그림 27] 접착제(IS-108) 폭발한계 화염전파 연속사진

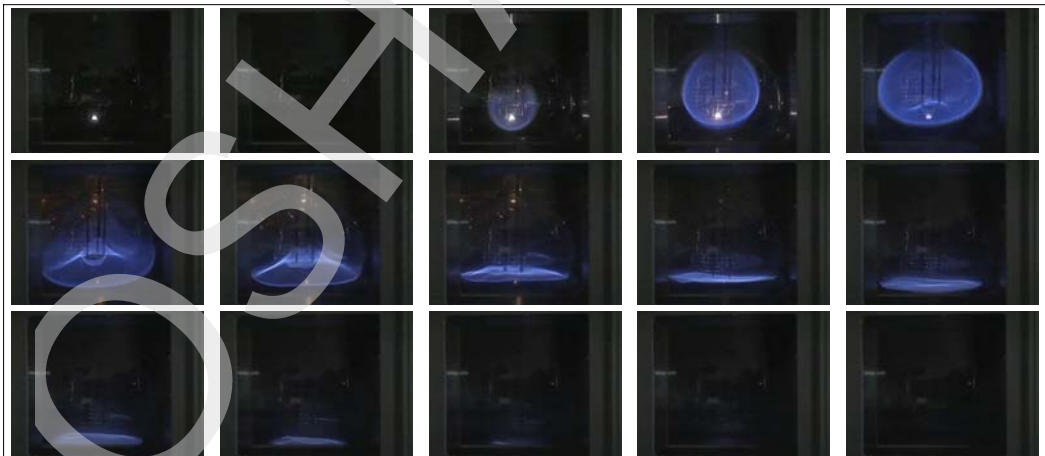
## 6) PVC용 접착제

가) ID-700과 동일한 조건 하에서 시작하여 60 mg/L, 80 mg/L, 100 mg/L, 120 mg/L로 4회 폭발 및 화염전파 여부를 관찰한 결과 25 °C 120 mg/L(2.83 %)에서 급격한 폭발과 화염전파 현상이 일어났다.

나) ID-700과 IS-108의 경우 60 mg/L에서 급격한 화염전파 현상이 일어나는 반면, PVC용 접착제는 120 mg/L에서 화염전파 현상이 관찰되었다.

〈표 23〉 PVC용 접착제 폭발한계 측정모습

| 순번 | 화염전파모습                                                                             | 시험조건 및 결과 |                  | 비고                       |
|----|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|------------------|--------------------------|
| 1  |  | 시료량       | 120 mg/L(2.83 %) | · 완전증발이 일어나지 않았음.        |
|    |                                                                                    | 온도        | 25 °C            | · 급격한 폭발현상 및 화염전파 현상 발생  |
|    |                                                                                    | 압력        | 100.2 kPa        | · 2.83 %는 MEK 등을 기준으로 계산 |
|    |                                                                                    | 폭발유무      | I(Ignition)      |                          |
|    |                                                                                    | 증발유무      | ×                |                          |



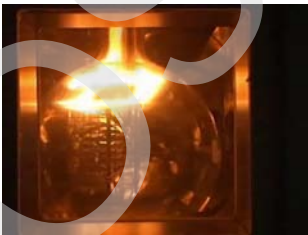
※ 화면 간격 : 0.1 초, 화염전파시간 : 약 1.4 초

[그림 28] PVC용 접착제 폭발한계 화염전파 연속사진

(7) HCFC-141b

- 가) 시험 방법(ASTM E 681-04)에 의하면 탄화수소의 경우 화염 전파는 점화원으로부터 모든 방향으로 화염전파가 일어나야 폭발로 인정하고 있고, 탄화수소 이외의 특정물질은 상반구 90도 이상 화염전파가 일어나야 폭발로 인정하도록 규정되어 있다.
- 나) HCFC-141b의 경우 화염전파가 작게 발생하여 15회 측정치 모두 규격에 의한 화염전파로 인정할 수 없으나, 443 mg/L (9.36 %) ~ 701 mg/L(14.82 %) 범위에서 화염이 발생한다.
- 다) 점화원(아크)을 가하기 전에 플라스크 내부를 평형상태로 완전혼합이 일어나도록 해야 한다. HCFC-141b의 경우 증기밀도가 공기보다 4배가 무겁기 때문에 Stirring bar로는 완전혼합이 이루어지도록 하기에 어려움이 있다.

〈표 24〉 HCFC-141b 폭발한계 측정모습

| 순번 | 화염전파모습                                                                              | 시험조건 및 결과 |                    | 비고                   |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------|----------------------|
| 1  |  | 시료량       | 443 mg/L(9.36 %)   | 작은 화염이 발생하는<br>최저 농도 |
|    |                                                                                     | 온도        | 25 ℃               |                      |
|    |                                                                                     | 압력        | 100.2 kPa          |                      |
|    |                                                                                     | 폭발유무      | SI(Small Ignition) |                      |
|    |                                                                                     | 증발유무      | ○                  |                      |
| 2  |  | 시료량       | 701 mg/L(14.82 %)  | 작은 화염이 발생하는<br>최고 농도 |
|    |                                                                                     | 온도        | 25 ℃               |                      |
|    |                                                                                     | 압력        | 100.2 kPa          |                      |
|    |                                                                                     | 폭발유무      | SI(Small Ignition) |                      |
|    |                                                                                     | 증발유무      | ○                  |                      |



※ 화면 간격 : 0.1 초, 화염전파시간 : 약 0.9 초

[그림 29] HCFC-141b 폭발한계 화염전파 연속사진

## IV. 요약 및 결론

이천 냉동 창고 화재사고와 관련한 재해 발생의 원인 규명 및 산업안전보건법 준수사항 검토를 위한 실질적이고 객관적인 근거를 제시하기 위하여 재해 발생 현장에서 사용된 재료에 대한 화재·폭발 특성과 관련된 시험을 실시하였다. 전체적인 결과는 『 <표 25> 이천 냉동창고 화재사고 관련 물질의 화재·폭발 특성 시험 결과요약 』를 참조하기 바라며, 각 시료별 평가결과는 다음과 같다.

### 1. 우레탄 작업용 A 용액

TGA 결과, 해당 물질은 180 ~ 300 °C에서 약 50 %의 중량 감소를 보이며, 이 구간에서 발생된 물질에 의해서 인화점(227 °C)이 측정된 것으로 판단되며, 상온에서 가연성 가스의 발생 가능성은 낮을 것으로 추정된다.

### 2. 우레탄 작업용 B 용액

TGA 결과, 30 ~ 360 °C에서 약 90 %의 중량 감소를 보이는데, 비교적 저온 구간의 중량 감소는 시료 내 HCFC-141b에 의한 것으로 추정되며, DSC 결과 245 °C에서 발열 개시가 관측되는 것으로 보아 상온에서 PPG에 의한 가연성 가스 발생 가능성은 낮을 것으로 판단되며, 해당 물질의 화재·폭발과 관련된 특성은 시료 내 HCFC-141b의 영향을 받을 것으로 추정된다.

### 3. 우레탄 노즐 세척액

TGA 결과 증발로 추정되는 물리적 현상에 의한 흡열을 제외하고는 특별한 발열특성을 보이지 않았으나, 인화점(46.5 ℃) 및 폭발하한(LFL = 2.05 % at 50 ℃) 측정 결과, 해당 물질은 특정온도(약 50 ℃)에서 공기와 혼합되어 폭발성 가스를 형성할 가능성이 있을 것으로 추정된다.

### 4. 접착제(ID-700)

TGA 결과, 30 ~ 160 ℃에서 약 20 %의 중량 감소를 보이며, 이후 약 242 ℃ 부근에서 발열을 보이고, 초기 중량 감소는 시료 내 휘발성 유기용제에 기인하는 것으로 추정되며, 해당 시료의 인화점(-16.0 ℃) 또한 유기용제(톨루엔, 아세톤)에 기인하는 것으로 추정된다. 단, 폭발한계의 경우는 시험규격(ASTM E 680-04)에 의한 적용이 불가하여 특정값(화재 현장 환기량 모사결과에 의한 증기발생 농도 추정값=1.28 %)에서의 정성적 폭발유무를 관측하였으며, 해당 농도에서 급격한 폭발 및 화염전파가 발생되었다.

### 5. 접착제(IS-108)

ID-700과 유사하게 해당 물질의 화재·폭발 특성은 시료 내에 포함되어 있는 유기용제에 기인하는 것으로 추정되며, 폭발한계는 시험규격(ASTM E 680-04)에 의한 적용이 불가하여 ID-700과 동일하게 특정값(1.28 %)에서 정성적 폭발유무를 관측하였으며, 해당 농도에서 화염전파가 발생되었다.

## 6. PVC 접착제

TGA 결과, 30 ~ 95 °C에서 약 15 %의 중량 감소를 보이며, 이후 약 273 °C 부근에서 발열을 보이고, 다른 2종의 접착제와 유사하게 해당 물질의 화재·폭발 특성은 시료 내에 포함되어 있는 유기용제(MEK, THF)에 기인하는 것으로 추정되며, 폭발한계는 시험규격에 의한 적용이 불가하여 정성적인 폭발 유무 시험을 실시하였으며, 약 2.83 %에서 화염전파가 발생하였다.

## 7. HCFC-141b

해당 시료는 강한 휘발특성(높은 증기압=121.9 kPa, 사이클로헥산의 증기압=22.5 kPa)으로 인하여 열분석은 시행하지 못하였다. 인화점은 정해진 시험 규격에 의해서 태그 밀폐식으로 측정하였으나, 측정이 되지 않았고, 클리브랜드 개방식으로(비규격) 측정하였을 때, 현상적으로 시험불꽃의 확대현상이 나타났으며, 정성적인 폭발한계 시험에서도 규격에서 정의하는 화염전파는 일어나지 않았으며, 일정 수준의 화염전파가 관측되었다.

따라서 해당 물질의 증기는 가연성이 있는 것으로 보이며, 특정조건(25 °C, 농도= 약 9.36 ~ 14.82 %)에서 착화원이 존재하는 경우 발화할 가능성이 있는 것으로 추정된다.

〈표 25〉 이천 냉동창고 화재사고 관련 물질의 화재·폭발 특성 시험 결과요약

| 시<br>료<br>명       | 주<br>성<br>분               | 인화점(FP)<br>[°C] |                 | 자연발화점(AIT)<br>[°C] |              | 증기압(VP)<br>[kPa]  |                     | 폭발한계(FL) <sup>10)</sup><br>[%] |                          | 비고<br>(열분석 결과 포함)                                                    |
|-------------------|---------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------|-------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------|----------------------------------------------------------------------|
|                   |                           | 측정값             | 문헌값             | 측정값<br>11)         | 문헌값          | 측정값<br>at 37.8 °C | 문헌값<br>at 20 ~25 °C | 측정값                            | 문헌값<br>12)               |                                                                      |
| 우레탄<br>작업용<br>A용액 | MDI                       | 227             | 177<br>~<br>218 | ≥650               | ≥600         | 측정<br>불가          | 3.9E-5              | 측정<br>불가                       | -                        | ·TA결과 : 약 275°C에서 발열개시<br>·운전범위초과로 측정불가<br>(AIT, FL)                 |
| 우레탄<br>작업용<br>B용액 | PPG                       | 측정<br>불가        | 185             | 360                | 201          | 87.6              | <0.0013             | SI<br>(1.9<br>mL/L)            | -                        | ·TA결과 : 약 245°C에서 발열개시<br>·시료 내 HCFC-141b의 영향으로<br>모든 분야의 시험에서 문제 발생 |
| 우레탄<br>노즐<br>세척액  | EC                        | 46.5            | ≥42             | 230                | 235          | 0.70              | 0.51                | 하한:<br>2.05 at<br>50 °C        | 1.7<br>~<br>15.6         | ·TA결과 : 발열없음, 약 93°C에서<br>흡열                                         |
| 접착제<br>(ID-700)   | 톨루엔<br>합성수지               | -16.0           | -10             | 해당<br>없음           | 465-480<br>5 | 해당<br>없음          | 3.79                | I<br>(60<br>mg/L)              | 1.2~2.5<br>7.1~13        | ·TA결과 : 약 242°C에서 발열개시<br>·FL은 정성적인 평가 실시                            |
| 접착제<br>(IS-108)   | 톨루엔<br>합성수지               | -26.5           | -18             | 해당<br>없음           | 465-480      | 해당<br>없음          | 3.79                | I<br>(60<br>mg/L)              | -                        | ·TA결과 : ID-700과 유사한 경향<br>보임<br>·FL은 정성적인 평가 실시                      |
| PVC용<br>접착제       | MEK,<br>THF,<br>PVC수<br>지 | -17.5           | -14<br>~<br>-9  | 해당<br>없음           | 320-505      | 해당<br>없음          | 0.57<br>~19.3       | I<br>(120<br>mg/L)             | 1.4<br>~<br>11.4         | ·TA결과 : 약 273°C에서 발열개시<br>·FL은 정성적인 평가 실시                            |
| HCFC<br>-141b     | -                         | 측정<br>불가        | -               | 573                | 325-550      | 121.8             | 79.9                | SI<br>(9.36<br>~14.82<br>%)    | 6.4~7.5<br>15.1~15<br>.5 | ·TA결과 : 강한 휘발성으로 인해<br>시료 계량 불가, 미측정<br>·FL은 정성적인 평가 실시              |

10) I : 폭발&화염전파, SI: 폭발로 인정되는 화염전파는 아니나 특정 투입량(괄호안의 값)에서 착화에 의한 작은 화염이 발생, NI : 폭발하지 않음

11) AIT 측정결과 중 EC를 제외한 다른 값들은 시험규격을 만족하지 않는 비규격 시험 중 관측된 결과 값임.

12) 업체 및 공단 DB 출처의 MSDS를 근거로 함. FL의 문헌값 중 ID-700, IS-108은 물질 내 주요 용제의 FL값을 따름. 증기압의 문헌값은 25°C기준이며, 측정값은 37.8°C임