



Flash 제거제의 화재 · 폭발 위험성평가

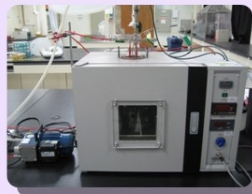
Flash point(ACO/APM/TAG4)

인화점 시험기(3종)



Flammable range apparatus

폭발한계 측정장치



차 례

I. 서 론	191
1. 목적	191
2. 대상 시료	191
3. 시험 항목 및 평가 범위	192
II. 시험 장비 및 방법	193
1. 인화점(Flash Point)	193
2. 폭발한계(Flammability Limits)	199
III. 시험 결과	204
1. 인화점(Flash Point)	204
2. 폭발유무 평가	206
IV. 주성분의 화재·폭발 특성 평가	208
1. 1-메틸-2-피놀리디논의 물성	208
2. 폭발한계(Flammability Limits) 추정	210
3. 폭발한계에 대한 온도, 압력의 영향	213
4. 주성분(1-메틸-2-피놀리디논)의 화재·폭발 특성 비교	214
5. 1-메틸-2-피놀리디논에 소량의 이물질이 포함될 경우 화재·폭발 특성	220
V. 요약 및 결론	221

I. 서 론

1. 목적

독성연구팀 2008년도 『사업장 화학물질 유해성 평가』사업수행 관련하여 해당 시료에 대한 화재·폭발 특성(인화점 시험성적서) 시험·평가를 실시한 결과, 시험 결과로는 해당 물질의 위험성 정보를 파악하기 부족하여 인화점, 폭발한계 등 화재·폭발 특성과 관련하여 종합적인 위험성평가를 수행하고, 물질의 기본 정보를 제공함으로써 해당 물질의 사용 및 취급과 관련된 사고예방에 기여

2. 대상 시료

- 시료명 : UniLin900
- 제조사 : ○○○(주)
- 용 도 : Flash 제거제
- 조 성¹⁾

1-메틸-2-피놀리디논	CAS No. 872-50-4	89 % 이하
유기산 혼합물	CAS No. -	10 % 이하
계면활성제	CAS No. -	1 % 이하

1) 제조社 MSDS

3. 시험 항목 및 평가 범위

- 인화점 : KS M 2010: 2004(원유 및 석유제품 인화점 시험방법)
 - 3. 클리브랜드 개방식 인화점 시험 방법
- 폭발한계 특성 : 인화점 측정결과를 바탕으로 80 ℃에서 폭발한계 추정
- 주성분(1-메틸-2-피놀리디논)의 화재·폭발 특성 평가
 - 화재·폭발 특성자료 수집 : 증기압식, 인화점, 폭발한계
 - 인화점을 이용한 폭발하한(LFL) 추정
 - 화학양론식을 이용한 폭발한계 추정
 - 폭발한계의 압력, 온도의 영향
 - 비인화성 물질이 포함된 혼합물의 화재·폭발 특성 평가
 - 연소특성간의 관계를 이용한 평가

II. 시험 장비 및 방법

1. 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 1>과 같다.

<표 1> 인화점 시험 방법의 종류

인화점 종류	시험방법	적용기준	적용유종
밀폐식 인화점	태그 밀폐식	인화점이 93 ℃ 이하인 시료 ※ 적용제외 시료 a) 40 ℃의 동점도가 55 mm/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

1) 시험장비

(1) 태그 밀폐식

가) 장비명 및 제조사

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



[그림 1] 태그 밀폐식 인화점 시험장치

나) 장비 구성 및 사양

- 장비 구성 : 인화점 측정 프로그램과 제어기가 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 2] 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 3] 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 1>에 근거하여 인화점 시험 방법을 결정한다.

나) <표 2>에 따라 시료컵에 시료를 채운 다음 시험 장치별로 프로그램 Start 버튼을 눌러 인화점 측정을 시작한다.

다) 예상 인화점을 알고 있을 경우 이를 입력하면 <표 2>와 같이 승온 속도와 시험불꽃을 대는 온도간격에 따라 측정하게 된다.

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

〈표 2〉 인화점 시험 방법에 따른 승온 속도

시험 방법	시료컵 용량	예상 인화점	승온 속도	시험 불꽃을 대는 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 3>에 따른다.

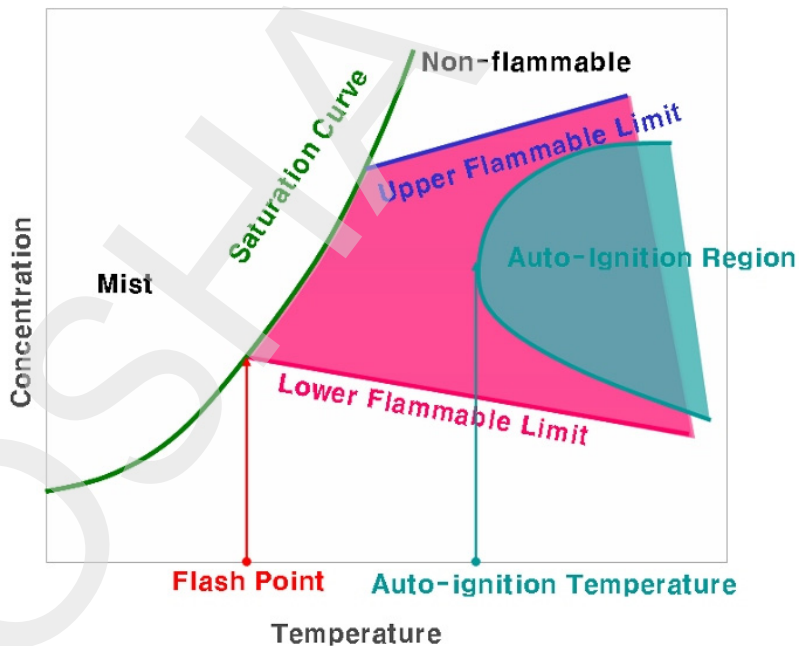
〈표 3〉 인화점 측정 계산 방법 및 정밀도

시험 방법	정밀도			계산 방법								
	인화점(℃)	반복 허용차	재현 허용차									
태그 밀폐식	0 이상 13 미만	1.0	3.5	$F_c = F + 0.25(101.3 - P)$ 여기서, Fc : 인화점(℃) F : 측정 인화점(℃) P : 시험 장소의 기압(kPa)								
	13 이상 60 미만	1.0	2.0									
	60 이상 93 미만	2.0	3.5									
펜스키마텐스 밀폐식	104 이하	2	4	※ 수치 끝맺음 - 태그 밀폐식 : 0.5 ℃ 단위 - 펜스키마텐스 밀폐식 : 정수단위								
	104 초과	6	8									
클리브랜드 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											

2. 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 4] 여러 가지 연소 특성간의 관계

1) 시험장비

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : Flammable Range Apparatus

나) 제조사 : The Chilworth Technology社(영국)



[그림 5] 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)

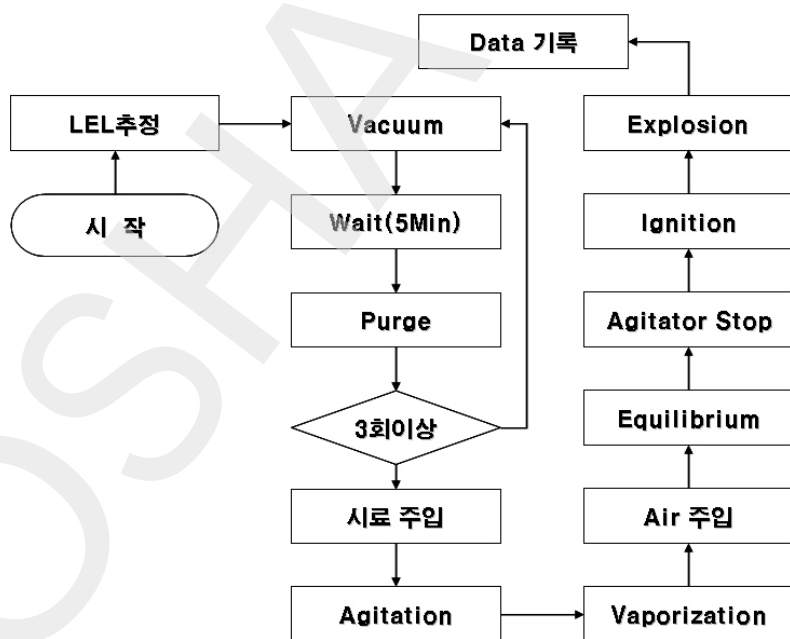
라) 고진공(-95 kPa)으로 인해 플라스크가 파열될 가능성이 있으므로 적당한 차폐물을 설치해야 한다. 아주 드문 경우지만, (특히 UFL 시험의 경우) 기화된 시료가 포함되어 있는 플라스크에 공기가 급속히 빨려들어갈 때 자기점화(Self-ignition)가 일어날 수 있으므로 안전조치에 따라 시험해야 한다.

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 6] 폭발한계 시험절차(화염전파 시험 1회 기준)

- 가) [그림 6]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 폭발하한 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 ml/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 4>과 같이 반복성과 재현성 최대허용편차에 들어오는 값으로 결정한다.

〈표 4〉 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. 시험 결과

1. 인화점(Flash Point)

1) 결과요약

평가 항목에서 언급한 바와 같이 시험규격(KS M 2010 : 2004)에 따라 클리브랜드 개방식 인화점 시험기를 이용하여 측정하였다. 동일 시료에 대하여 반복허용오차범위(8 ℃)내의 연속된 3회의 평균값을 적용해야 하나 시험 중 특이한 현상이 발생하고(2차 시험), 안전(Safety) 관점에서 인화점 측정결과 중 최소값을 적용하면 다음과 같다.

인화점(Flash Point) = 97 ℃ (open cup)

〈표 5〉 인화점 측정결과

시료명	측정기기	측정방법	측정 횟수	측정값 (℃)	보정값 (℃)	측정결과
						최소값(℃)
UniLin900	클리브랜드 개방식 인화점 시험기	KS 규격	1차	101	101	97
			2차	109	109	
			3차	97	97	

2) 특이사항

(1) 2차 시험

가) 2차 측정결과는 1차 측정값 보다 8 ℃ 높은 온도에서 인화점이 측정되고 시료컵 상부에 화재가 발생하여 소화기로 진화

하였다.

- 나) 본 시험방법은 개방식으로 시료컵 상부의 대류 흐름에 따라 오차가 발생할 가능성이 있고, 일반적으로 인화점 측정 후 시료컵에 불이 붙는 경우는 거의 없으며 측정된 인화점은 예상 인화점 보다 높은 온도(연소점 이상)로 추정되며, 인화점 측정결과로 유효한 값으로 볼 수 없다.

(2) 개방식과 밀폐식의 차이

- 가) 인화점 측정방법은 크게 개방식과 밀폐식으로 구분할 수 있는데, 동일 시료의 경우 개방식은 밀폐식 보다 약간 높은 결과를 갖는다.
- 나) 따라서, 상기 인화점 측정결과는 개방식 측정방법에 의한 결과이고, 밀폐식(펜스키마텐스 밀폐식 인화점 시험방법)으로 측정할 경우 시험결과(97 ℃) 보다 낮은 결과가 나올 가능성이 있다.

2. 폭발유무 평가

시료(UniLin900)의 경우 폭발한계 평가는 온도에 따라 측정결과가 다르고, 인화점(97 ℃) 보다 충분히 높은 온도에서 측정이 가능하기 때문에 주성분(1-메틸-2-피놀리디논)의 문헌치를 이용하여 의뢰인 요청에 따라 80 ℃에서 폭발한계를 평가하였다.

1) 주성분(1-메틸-2-피놀리디논)의 문헌치²⁾

- 폭발한계 : 폭발하한 2.2 %, 폭발상한 12.2 %
- 인화점 : 94.4 ℃
- 자연발화점 : 346.1 ℃

※ 폭발한계, 인화점, 자연발화점은 모두 문헌상의 실험치임

[표 6] 1-메틸-2-피놀리디논의 폭발한계, 인화점, 자연발화점

Table 25-1 EXPLOSION LIMITS IN AIR, FLASH POINT, AND AUTOIGNITION TEMPERATURE - ORGANIC COMPOUNDS (continued)

NO	FORMULA	NAME	Code	Explosive Limits		Flash Point		Autoignition Temperature	
				LEL, vol %	UEL, vol %	Code	F	Code	F
391	C5H8O2	ALLYL ACETATE	2	1.7	11.8	1	72	1	705
392	C5H8O2	ETHYL ACRYLATE	2	1.8	9.5	1	60	1	721
393	C5H8O2	METHYL METHACRYLATE	1	2.1	12.5	1	52	---	---
394	C5H8O2	VINYL PROPIONATE	2	1.7	11.8	1	34	---	---
395	C5H8O3	2-HYDROXYETHYL ACRYLATE	2	1.8	12.9	1	208	---	---
396	C5H8O3	LEVULINIC ACID	2	1.8	10.6	2	278	---	---
397	C5H8O3	METHYL ACETOACETATE	2	1.8	8.8	1	170	1	536
398	C5H8O4	GLUTARIC ACID	2	1.9	11.5	2	408	---	---
399	C5H9N	VALERONITRILE	2	1.5	9.6	2	89	---	---
400	C5H9NO	n-BUTYL ISOCYANATE	2	1.6	8.9	2	64	---	---
401	C5H9NO	N-METHYL-2-PYRROLIDONE	1	2.2	12.2	1	204	1	655
402	C5H9NO4	L-GLUTAMIC ACID	2	1.7	13.2	2	520	---	---
403	C5H10	CYCLOPENTANE	2	1.4	9.4	2	-38	1	682

2) Chemical Properties Handbook, Carl L. Yaws저, McGrawHill

2) 인화점 측정결과를 이용한 80 °C에서 폭발유무 추정

폭발한계는 인화점 이상의 온도에서 의미가 있는 물성치이고, 인화점 미만에서는 인위적으로 폭발범위의 농도를 맞춘다고 해도 폭발(화염전파)이 일어나지 않는다. 포화곡선과 폭발상한선(UFL)이 만나는 지점까지는 온도에 따라 폭발상한이 급격하게 상승한다.

따라서, 해당 시료의 인화점 측정결과(개방식 97 °C)로 비추어 볼 때 80 °C에서는 폭발(화염전파)이 일어나지 않을 것으로 예상되지만, 정확한 예측을 위해서는 밀폐식 인화점 측정값이 필요하므로 이에 대한 설명은 다음 장에서 상세히 다루도록 한다.

참고로 해당시료가 폭발(화염전파)이 일어나는 조건은 공정운전시 다음과 같은 조건이어야 가능하다

- 점화원(불꽃, 스파크 등)이 존재하고
- 주위 온도가 인화점(밀폐식) 이상이어야 하고,
- 폭발한계 범위로 증기가 형성될 수 있도록 충분한 증기압을 갖아야 한다.

다만, 1차 화재발생 중 해당 시료 주위의 온도가 인화점 이상으로 올라가고, 화염이 주위에 존재하기 때문에 2차 화재·폭발을 일으키는 물질로 볼 수 있다.

시료(UniLin900)의 주성분인 1-메틸-2-피놀리디논의 화재·폭발 특성은 다음 장에서 자세히 언급하였다.

IV. 주성분의 화재·폭발 특성 평가

시료(UniLin900)의 주성분에 대한 화재·폭발 특성을 통하여 위험성평가를 실시하였고, 평가 내용은 문헌자료(4종)의 인화점, 폭발한계값이 차이가 나는 이유가 무엇인지, 문헌의 값은 적절한지, 폭발한계에 미치는 온도, 압력의 영향은 어떠한지 등 이론적 접근을 통한 시료의 화재·폭발 위험성을 평가하고자 한다.

○ 문헌자료 : Chemical Properties Handbook 등 4종

○ 추정치 : 증기압식, 인화점을 이용한 추정치, 화학양론계수를 이용한 추정치, 온도/압력이 폭발한계에 미치는 영향

1. 1-메틸-2-피놀리디논의 물성

〈표 7〉 1-메틸-2-피놀리디논 물성

구분		자료-A ³⁾	자료-B ⁴⁾	자료-C ⁵⁾	자료-D ⁶⁾
끓는점		202 ℃	(202 ~ 204) ℃	202 ℃	202 ℃
인화점(개방식/밀폐식)		94.4 ℃ (-)	86.1 ℃ (밀폐식)	91.0 ℃ (밀폐식)	95.0 ℃ (-)
폭발한계	폭발하한	2.2 %	1.3 %	1.3 %	1.0 %
	폭발상한	12.2 %	9.5 %	9.5 %	3.9 %
증기압식		아래 참조	-	-	-

3) 자료-A : Chemical Properties Handbook, Carl L. Yaws저, McGrawHill

4) 자료-B : 한국산업안전공단 MSDS(CAS No. 872-50-4)

5) 자료-C : SIGMA-ALDRICH社 MSDS

6) 자료-D : TCI(Tokyo Chemical Industry)社 MSDS

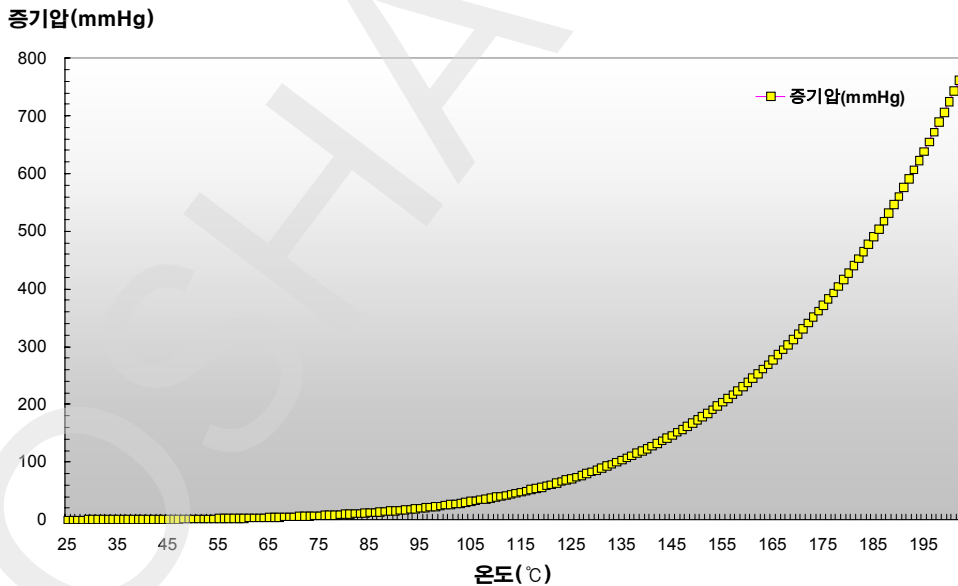
※ 증기압식(자료-A)

$$\log_{10} P = A + \frac{B}{T} + C \log_{10} T + DT + ET^2 - Eq(1)$$

여기서,

A :	-8.097E-01
B :	-3.079E+03
C :	5.857E+00
D :	-1.492E-02
E :	6.997E-06
Temp(K)	min. 249
	max. 724

증기압식 Eq(1)을 이용하여 온도에 따른 증기압(mmHg)을 Plot 하면 [그림7]과 같다.



[그림 7] 1-메틸-2-피롤리디논의 증기압

2. 폭발한계(Flammability Limits) 추정

1) 인화점을 이용한 폭발하한 추정⁷⁾

LFL은 밀폐식으로 측정한 인화점(closed-cup flash point) 온도에서의 증기압으로 추정이 가능하다.

$$LFL_e = \frac{P_f}{P_o} \times 100 \quad - Eq(2)$$

여기서, LFL_e = estimated LFL, volume %,

P_f = 인화점(밀폐식)에서의 증기압, mmHg

P_o = 대기압, 760 mmHg, 101.3 kPa.

인화점과 인화점에서의 증기압이 얼마나 정확하냐에 따라 폭발하한 추정값 (LFL_e)이 유효하며, LFL_e은 폭발할 수 있는 가연성 증기를 포함하는 최저온도를 말하는 것이 아니기 때문에 safety factor를 반드시 적용해야 한다.

자료-A의 증기압식과 자료-B(공단 MSDS)의 인화점(86.1 °C 밀폐식)을 이용하여 인화점을 추정하면 다음과 같다.

- Eq(1)에 의한 인화점(86.1 °C)에서의 증기압 : 13.56 mmHg
- Eq(2)에 의한 LFL_e = 1.8 %

7) ASTM E 681-04 "Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases)"

2) 화학양론식을 이용한 폭발한계 추정⁸⁾

(1) 화학양론식에 의한 LFL 추정

- 적용 가능 물질
 - CO₂와 H₂O로 완전연소 되는 연소물
 - 할로겐이 HX 로 완전히 conversion 되는 물질
- 폭발한계 추정식

$$C_e = \frac{100}{1 + 4.773 \left(n + q + \frac{m - k - 2p}{4} \right)} \quad - Eq(3)$$

where:

Ce = stoichiometric composition of the combustible in air or mol %,

n = number of carbon atoms in the molecule,

m = number of hydrogen atoms in the molecule,

p = number of oxygen atoms in the molecule,

q = number of nitrogen atoms in the molecule, and

k = number of halogen atoms in the molecule.

$$LFL_e = 0.54 C_e \quad - Eq(4)$$

$$UFL_e = 3.5 C_e \quad - Eq(5)$$

- 탄소, 수소, 할로젠, 산소만을 포함하는 포화화합물에 한해서만 Eq(4)가 유효하고, 다른 화합물이 포함될 경우 0.54 배 보다 크거나 작을 수 있으므로 추정값을 주의해서 사용해야 한다.
- UFL의 경우 탄소, 수소, 할로젠, 산소로만 구성되어 있는 포화

8) ASTM E 681-04 "Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases)"

화합물의 경우 양론계수(Ce)의 약 3.5배 보다 작다

- 다른 불포화화합물, 유기산화물, Esters, Amines, 그 외 반응성 물질의 경우 3.5배를 초과한다.

(2) 1-메틸-2-피놀리디논의 폭발한계 계산

- 폭발하한(LFL)은 Eq(3), Eq(4)에 의해 1.4 %
- 폭발상한(UFL)은 Eq(3), Eq(5)에 의해 9.2 %

3) 문헌치와 추정치 비교

문헌치와 비교하면 다음과 같다.

- 폭발한계(문헌치) : (1.0 ~ 2.2) % ~ (3.9 ~ 12.2) %
- 인화점을 이용한 폭발하한(추정치) : 1.8 %
- 화학양론식을 이용한 폭발한계(추정치) : 1.4 % ~ 9.2 %

추정치는 문헌치와 비슷한 결과를 갖으며, 온도와 압력의 영향은 다음 장에 언급하고자 한다.

3. 폭발한계에 대한 온도, 압력의 영향⁹⁾

1) 온도의 영향

일반적으로 폭발한계는 온도에 따라 증가하고, 경험적으로 유도된 식은 다음과 같다.

$$LFL_T = LFL_{25} - \frac{0.75(T-25)}{\Delta H_c} - Eq(6)$$

$$UFL_T = UFL_{25} - \frac{0.75(T-25)}{\Delta H_c} - Eq(7)$$

여기서, ΔH_c = 연소열(kcal/mole)

T = 온도(℃)

LFL은 100 ℃증가할 때마다 8 % 감소하고, UFL은 8 % 증가한다.

2) 압력의 영향

매우 낮은 압력(< 50 mmHg)을 제외하고 압력은 LFL에 영향을 거의 주지 않으며, UFL은 압력이 증가할 때 현격히 증가하여 폭발 한계가 넓어진다.

$$UFL_P = UFL + 20.6(\log P + 1) - Eq(8)$$

여기서, P = 압력(MPa abs.)

9) 화학공학안전, Daniel A. Crowl · Joseph F. Louvar, 이영순 외 8인 공역, 동화기술

4. 주성분(1-메틸-2-피놀리디논)의 화재·폭발 특성 비교

〈표 8〉 1-메틸-2-피놀리디논 물성 및 추정값

구분		자료-A ¹⁰⁾	자료-B ¹¹⁾	자료-C ¹²⁾	자료-D ¹³⁾	Eq(2)	Eq(3) ~ (5)
끓는점		202 ℃	(202 ~ 204) ℃	202 ℃	202 ℃	-	-
인화점 (개방식/밀폐식)		94.4 ℃ (-)	86.1 ℃ (밀폐식)	91.0 ℃ (밀폐식)	95.0 ℃ (-)	-	-
폭발한계	폭발하한	2.2 %	1.3 %	1.3 %	1.0 %	1.8 % 2-1)	1.4 % 2-2)-(1)
	폭발상한	12.2 %	9.5 %	9.5 %	3.9 %	-	9.2 % 2-2)-(2)
기압식		아래 참조	-	-	-	유효한 식	Nitrogen 포함으로 적용대상에 서 제외

1) 폭발한계 추정

- Eq(2) : 자료-B의 밀폐식 인화점(86.1 ℃)을 이용한 결과로 상당히 유효한 예측으로 볼 수 있다.
- Eq(3) ~ (5) : 화학양론식을 이용하여 폭발한계를 추정하였고, 상기 추정식은 탄소, 수소, 할로젠, 산소로만 구성되어진 포화화합물에는 잘 맞는 추정식이지만, 해당 시료에는 질소가 포함되어 있어 추정값의 정확도가 떨어질 수 있다.

10) 자료-A : Chemical Properties Handbook, Carl L. Yaws저, McGrawHill

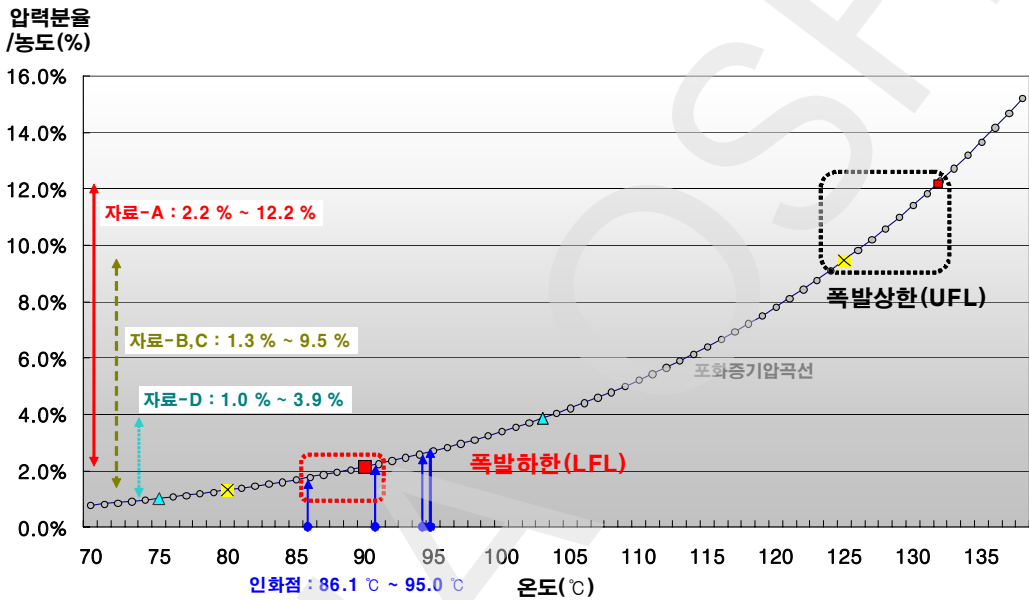
11) 자료-B : 한국산업안전공단 MSDS(CAS No. 872-50-4)

12) 자료-C : SIGMA-ALDRICH社 MSDS

13) 자료-C : TCI(Tokyo Chemical Industry)社 MSDS

2) 연소특성간의 관계

- (1) 연소특성간의 관계를 증기압식, 문헌치, 추정치를 이용하여 Plot 하면 다음과 같다.



[그림 8] 1-메틸-2-피놀리디논의 연소특성간의 관계

(2) 폭발하한(LFL)

가) 폭발하한의 온도 범위

- 일반적으로 폭발하한은 인화점(밀폐식) 온도 이상에서만 의미가 있어 문헌치의 인화점(밀폐식) 온도 이상에서 폭발한계 측정이 가능하다.
- 따라서, 인화점 최소값인 86.1 °C 이상에서 시료가 충분히 증발할 수 있는 증기압을 갖는 온도에서 측정해야 한다.

나) 문헌치의 폭발하한값이 차이가 있는 이유

- 측정방법(시험규격), 시료의 순도, 시험자의 숙련도, 시험환경 등이 오차 발생의 원인이고,
- 폭발한계 측정온도가 주요인으로 추정된다. 폭발한계는 일반적으로 100 ℃ 상승 시 8 % 범위가 넓어지는 경향이 있어, 폭발한계 측정온도에 따라 측정값이 달라질 수 있다.
- 따라서, 폭발하한을 측정하기 위해서는 인화점 보다 충분히 높은 온도에서 측정해야 폭발여부를 판단할 수 있다.
- 자료-A,B,C,D는 폭발한계 측정온도가 명시되어 있지 않아 같은 온도에서 측정했는지 알 수가 없고, 측정온도에 따라 값이 달라질 수 있기 때문에 폭발한계는 1.3 % ~ 12.2 %로 보는 것이 바람직하다.

(3) 폭발상한(UFL)

가) 포화증기압곡선에서 보듯이 온도에 따라 시료가 증발할 수 있는 농도는 제한되어 있어 폭발상한 측정값은 3.9 % ~ 12.2 %로 넓은 범위의 측정결과를 볼 수 있다.

나) 예를 들어 103 ℃에서 시료의 증기압은 29.45 mmHg로 3.9 %의 분율을 갖는다. 103 ℃에서 폭발상한을 측정하면 시료가 증발할 수 있는 최대 증기압이 29.45 mmHg이기 때문에 폭발상한은 3.9 % 부근에서 측정될 수 있다.

다) 따라서, 인화점 온도 이상부터는 온도를 올릴수록 포화증기압곡선(농도)를 따라 폭발상한이 측정되고,[그림 8] 일정온도 이상에서는 포화증기압곡선에서 우측방향으로 폭발상한선이 Plot하게 된다.[그림 4]

(4) 인화점

- 가) 인화점은 측정방식(개방식, 밀폐식)에 따라 측정값의 차이를 보이며, 일반적으로 개방식이 밀폐식보다 높은 값을 갖는다.
- 나) 안전 측면에서 인화점은 최소값인 86.1 °C(밀폐식)으로 보는 것이 바람직하다.

〈표 9〉 1-메틸-2-피놀리디논의 온도에 따른 증기압

No.	Temp.		P (mmHg)	분율	비고
	(℃)	(K)			
1	74	347.15	7.36	1.0%	
2	75	348.15	7.76	1.0%	
3	76	349.15	8.17	1.1%	
4	77	350.15	8.61	1.1%	
5	78	351.15	9.06	1.2%	
6	79	352.15	9.53	1.3%	
7	80	353.15	10.03	1.3%	
8	81	354.15	10.54	1.4%	
9	82	355.15	11.08	1.5%	
10	83	356.15	11.65	1.5%	
11	84	357.15	12.24	1.6%	
12	85	358.15	12.85	1.7%	
13	86	359.15	13.49	1.8%	
14	87	360.15	14.16	1.9%	
15	88	361.15	14.86	2.0%	
16	89	362.15	15.58	2.1%	
17	90	363.15	16.34	2.2%	
18	91	364.15	17.13	2.3%	
19	92	365.15	17.95	2.4%	
20	93	366.15	18.80	2.5%	
21	94	367.15	19.69	2.6%	
22	95	368.15	20.62	2.7%	
23	96	369.15	21.58	2.8%	
24	97	370.15	22.58	3.0%	
25	98	371.15	23.62	3.1%	
26	99	372.15	24.70	3.2%	
27	100	373.15	25.82	3.4%	
28	101	374.15	26.98	3.6%	
29	102	375.15	28.19	3.7%	
30	103	376.15	29.45	3.9%	
31	104	377.15	30.75	4.0%	
32	105	378.15	32.11	4.2%	
33	106	379.15	33.51	4.4%	
34	107	380.15	34.96	4.6%	
35	108	381.15	36.47	4.8%	
36	109	382.15	38.03	5.0%	
37	110	383.15	39.65	5.2%	
38	111	384.15	41.33	5.4%	
39	112	385.15	43.07	5.7%	
40	113	386.15	44.87	5.9%	

No.	Temp.		P	분율	비고
	(°C)	(K)	(mmHg)		
41	114	387.15	46.73	6.1%	
42	115	388.15	48.66	6.4%	
43	116	389.15	50.66	6.7%	
44	117	390.15	52.72	6.9%	
45	118	391.15	54.86	7.2%	
46	119	392.15	57.06	7.5%	
47	120	393.15	59.34	7.8%	
48	121	394.15	61.70	8.1%	
49	122	395.15	64.14	8.4%	
50	123	396.15	66.66	8.8%	
51	124	397.15	69.26	9.1%	
52	125	398.15	71.94	9.5%	
53	126	399.15	74.71	9.8%	
54	127	400.15	77.57	10.2%	
55	128	401.15	80.53	10.6%	
56	129	402.15	83.57	11.0%	
57	130	403.15	86.71	11.4%	
58	131	404.15	89.95	11.8%	
59	132	405.15	93.29	12.3%	
60	133	406.15	96.74	12.7%	
61	134	407.15	100.29	13.2%	
62	135	408.15	103.94	13.7%	
63	136	409.15	107.71	14.2%	
64	137	410.15	111.59	14.7%	
65	138	411.15	115.59	15.2%	
66	139	412.15	119.70	15.8%	
67	140	413.15	123.94	16.3%	
68	141	414.15	128.30	16.9%	
69	142	415.15	132.79	17.5%	
70	143	416.15	137.40	18.1%	
71	144	417.15	142.15	18.7%	
72	145	418.15	147.04	19.3%	
73	146	419.15	152.06	20.0%	
74	147	420.15	157.22	20.7%	
75	148	421.15	162.53	21.4%	
76	149	422.15	167.98	22.1%	
77	150	423.15	173.59	22.8%	

5. 1-메틸-2-피놀리디논에 소량의 이물질이 포함될 경우 화재·폭발 특성

1) 가정

- 주성분(1-메틸-2-피놀리디논) 이외의 물질이 비인화성 물질
- 물질간의 인력 또는 반발력이 없는 이상용액으로 가정

2) 인화점

- (1) Raoult의 법칙에 의해 인화성 물질의 부분압이 순물질에서 보다 상대적으로 낮아져 인화점은 높아지는 경향이 있다

※ 예시 : 메탄올 수용액의 인화점

메탄올은 인화점이 12.2 °C이고, 이 온도에서 증기압은 62 mmHg이다. 질량기준으로 75 % 메탄올 수용액의 경우 인화점은 20.2 °C로 높아진다.

- (2) 인화점 측정결과 비교

- 순물질(1-메틸-2-피놀리디논) : 94.4 °C(자료-B, 개방식으로 추정)
- 혼합물(UniLin900)의 인화점 : 97 °C(개방식, 실험치)
- 혼합물이 순물질보다 약 3 °C 높은 값을 갖는다

3) 폭발한계

- 이물질이 증기상의 부분압으로 작용하여 인화성 물질의 부분압이 상대적으로 낮아져 폭발하한은 높아지는 경향이 있다.
- 따라서, Flash 세정제(UniLin900)의 폭발하한은 인화성 물질(1-메틸-2-피놀리디논) 보다 높은 값을 갖을 가능성이 있다.

IV. 요약 및 결론

Flash 제거제(UniLin900)의 화재·폭발 특성에 대하여 시험·평가를 수행하였으며, 주성분(1-메틸-2-피놀리디논)에 대한 문헌자료를 통해 위험성평가를 실시하여 UniLin900의 화재·폭발 위험성평가를 진행하였다.

화재·폭발 특성의 경우 단일 물질은 추정식 등 이론적인 접근을 통한 위험성평가는 유효한 결론을 얻을 수 있지만, 혼합물의 경우 물질간의 인력 및 반발력 등 개별 물질간의 특성에 따라 인화점이 높게 혹은 낮게 측정될 수도 있다. 이는 폭발한계도 마찬가지로 결론을 갖는다.

이번 대상 시료는 화재·폭발 위험성이 있는 주성분(1-메틸-2-피놀리디논)은 약 89 %로 높은 함량을 갖고 있고, 기타 물질(유기산 혼합물, 계면활성제)의 위험성을 무시할 경우, 혼합에 의한 오차 보다는 주성분의 위험성이 혼합물(UniLin900) 주된 위험성을 갖기 때문에 주성분을 위주로 평가하였다.

해당 시료(UniLin900)의 인화점 측정결과는 97 °C(개방식)로 주성분의 인화점(86.1 °C ~ 95.0 °C)보다 약간 높게 나왔고, 이는 기타물질이 혼합되었기 때문으로 사료된다.

주성분(1-메틸-2-피놀리디논)의 폭발한계는 문헌치와 추정식으로 평가하면, 86.1 °C(인화점) 이상의 온도에서 폭발하한(LFL) 1.0 % ~ 2.2 %, 폭발상한(UFL) 3.9 % ~ 12.2 %의 값을 갖으며, 값의 차이는 측정온도가 다르기 때문인 것으로 사료된다.

시료(UniLin900)는 11 %의 유기산과 계면활성제가 포함되어 있어, 이 물질들이 화재·폭발 특성에 어떠한 영향을 미치는지 예측하기는 어렵지만, 인화점 측정결과로 미루어 볼 때 폭발한계는 인화점(86.1 °C 보다 높은 온도로 추정) 이상의 온도에서 폭발하한(LFL)은 1.0 % 보다 약간 높은 값이고, 폭발상한(UFL) 또한 12.2 % 보다 높은 값을 갖을 가능성이 있다.

따라서, 운전온도인 80 °C에서는 인화되거나 폭발(화염전파)이 일어날 가능성은 낮으며, 국부적으로 온도가 상승하여 주성분의 인화점(밀폐식 86.1 °C, 실체는 이물질이 포함되어 이보다 높은 온도로 추정) 이상의 조건이 형성될 경우 화재·폭발 위험성이 있다.

참고로 문헌치와 추정식을 이용하여 주성분에 대한 화재·폭발 위험성평가를 통해 시료(UniLin900)에 대한 위험성평가를 실시하였고, 이러한 평가 결과는 실험결과와 다를 수 있음에 유의해야 한다.