

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

열매체유의 화재·폭발 위험성평가

2022년도 화학물질 위험성평가 보고서

열매체유의 화재·폭발 위험성평가

요 약 문

본 위험성평가에서는 열매체유 보일러의 팽창탱크 화재·폭발 사고의 원인물질인 열매체유의 화재·폭발 위험성을 시험적으로 평가함으로써 열매체유의 화재·폭발 위험성을 재조명하고 향후 동종사고 발생을 예방하기 위한 방안을 제시하고 하였으며, 그 시험 결과를 요약하면 다음과 같다. .

- 1) 열분석(DSC) 결과 사고발생 시료(Therminol 66, Dowtherm RP) 모두 공기 분위기에서는 산소에 의한 산화분해(oxidative decomposition)반응으로 인한 발열피크를 보였으며, 신유의 발열개시온도는 각각 사용유에 비해 낮았으나 1차 발열피크의 반응열은 더 크게 나타났는데, 이는 신유 내 산화분해 되지 않은 사슬들의 산화분해가 시작되기 때문으로 추정된다. 추가 샘플링한 열매체유 4종에 대한 시험 결과, Jarytherm BT06은 152℃, NEO-300은 138℃에서부터 끓는점에 도달하면서 증발에 의한 흡열이 시작되는 것으로 보이며, 이는 장기간 사용에 따른 열화로 인해 분해되면서 비점이 낮은 저분자량 화합물이 생성됨으로 인한 것으로 추정된다. Jarytherm DBT은 95℃, Mobiltherm 603는 80℃ 에서부터 기준선을 이탈하면서 발열이 시작되었으며 증발에 의한 흡열 과정 없이 산화분해(oxidative decomposition)가 발생하는 것으로 보인다.
- 2) 열분석(TGA) 결과 사고발생 시료(Therminol 66, Dowtherm RP) 모두 신유는 (93~96)℃ 범위에서 질량감소가 시작되는 반면 사용유는 시료 채취 및 무게측정 등의 준비단계(상온)에서 이미 질량이 지속적으로 감소하고, 신유와 비교하여 같은 온도범위 내에서 더 빠른 속도로 질량이 감소하였다. 사용유 A와 사용유 B는 첫 번째 질량감소 후, 잔류분에 의한 2차 질량감소를 보이는데 이는 장기간 사용으로 생성된 유기물 슬러지의 분해로 인한 것으로 추정된다. 추가 물질 4종이 경우, 모두 질량감소 구간에서 흡열을 동반하기

때문에 산화분해반응 없이 전량 증발하였으며, NEO-300은 비교적 저온(45℃)에서부터 증발에 의한 질량감소가 시작되고, 179℃에서 질량감소가 종료되었다.

- 3) 인화점 측정 결과 사고발생 시료(Therminol 66, Dowtherm RP) 모두 신유보다 사용유의 인화점이 아주 낮게 측정되었다. Therminol 66는 신유가 185℃로 측정되었으나, 사용유 2종(A, D)은 각각 84.5℃, 73℃로 측정되어 사용유가 신유에 비해 100℃ 이상 낮게 측정되었다. Dowtherm-RP 역시 신유는 182℃로 측정되었으나, 사용유 2종(B, C)은 각각 41.5℃, 64.5℃로 측정되어 Therminol 66 제품과 마찬가지로 사용유가 신유에 비해 100℃ 이상 낮게 측정되었다. 추가 시료 4종에 대한 인화점 시험 결과 Jarytherm DBT, NEO-300의 인화점이 신유보다 높게 측정되었으며, Mobiltherm 603, Jarytherm BT06의 인화점은 신유보다 낮게 측정되었다. 특히 사용온도(270℃~280℃)가 제일 높은 Mobiltherm 603의 인화점이 신유 대비 28℃가량 낮게 측정되었다.
- 4) 자연발화점 측정 결과 사고발생 시료(Therminol 66, Dowtherm RP) 모두 신유보다 사용유의 자연발화점이 각각 10℃ 및 20℃ 가량 높게 측정되었으며, 사용유 간 자연발화점의 차이는 거의 없었다. 추가 시료 4종에 대한 자연발화점 시험 결과 Jarytherm DBT의 자연인화점이 신유보다 높게 낮게 측정되었으며, 나머지 3종의 자연발화점은 신유보다 높게 측정되었다.

차 례

I. 서 론	1
1. 평가 배경 및 목적	1
2. 열매체유의 특성 및 사고사례	2
3. 평가 범위 및 항목	8
II. 평가 장비 및 방법	12
1. 열분석 시험	12
2. 인화점 시험	17
3. 자연발화점 시험	23
III. 평가 결과 및 고찰	27
1. 열분석 시험 결과	27
2. 인화점 시험 결과	38
3. 자연발화점 시험 결과	40
IV. 요약 및 결론	43
1. 시험 결과 요약	43
2. 열매체유의 위험성 및 안전관리방안	44
참고문헌	47

표 차 례

〈표 1〉 열매체유의 특성	3
〈표 2〉 열매체유로 인한 화재·폭발 사고사례	7
〈표 3〉 평가 대상 시료	9
〈표 4〉 평가 대상 시료의 화재·폭발 특성	9
〈표 5〉 열분석 측정방법의 종류	13
〈표 6〉 DSC measuring cell 사양	15
〈표 7〉 TGA 시험 장비 제원	17
〈표 8〉 인화점 시험방법의 종류	18
〈표 9〉 인화점 측정 계산 및 정밀도	22
〈표 10〉 인화점 시험방법에 따른 승온 속도	22
〈표 11〉 자연발화점 반복성 최대허용편차 - 동일 시험자·장비	26
〈표 12〉 자연발화점 재현성 최대허용편차 - 다른 시험자·장비	26
〈표 13〉 DSC 시험 결과 - 사고 물질 2종	27
〈표 14〉 DSC 시험 결과 - 추가 물질 4종	30
〈표 15〉 TGA 시험 결과 - 사고 물질 2종	33
〈표 16〉 TGA 시험 결과 - 추가 물질 4종	35
〈표 17〉 인화점 시험 결과 - 사고 물질 2종	39
〈표 18〉 인화점 시험 결과 - 추가 물질 4종	40
〈표 19〉 자연발화점 시험 결과 - 사고 물질 2종	41
〈표 20〉 자연발화점 시험 결과 - 추가 물질 4종	42

그림 차례

[그림 1] DSC(Differential Scanning Calorimeter)	14
[그림 2] DSC용 crucible(pan)	14
[그림 3] TGA(Thermo gravimetric analysis) 장비	16
[그림 4] TAG4	18
[그림 5] Pensky-Martens Closed Cup	19
[그림 6] Cleveland Open Cup	20
[그림 7] ZPA-3	24
[그림 8] DSC 시험 결과(공기 분위기) - therminol 66	28
[그림 9] DSC 시험 결과(공기 분위기) - dowtherm RP	29
[그림 10] DSC 시험 결과(질소 분위기) - therminol 66 & dowtherm RP	29
[그림 11] DSC 시험 결과 - Jarytherm DBT	30
[그림 12] DSC 시험 결과 - Mobiltherm 603	31
[그림 13] DSC 시험 결과 - Jarytherm BT06	31
[그림 14] DSC 시험 결과 - NEO-300	32
[그림 15] TGA 시험 결과(공기 분위기) - Therminol 66	33
[그림 16] TGA 시험 결과(공기 분위기) - Dowtherm RP	34
[그림 17] TGA 시험 결과(질소 분위기) - Therminol 66	34
[그림 18] TGA 시험 결과 (질소 분위기) - Dowtherm RP	35
[그림 19] TGA 시험 결과 - 추가 물질 4종	36
[그림 20] TGA 시험 결과 - Jarytherm DBT	36
[그림 21] TGA 시험 결과 - Mobiltherm 603	37
[그림 22] TGA 시험 결과 - Jarytherm BT06	37
[그림 23] TGA 시험 결과 - NEO-300	38
[그림 24] 인화점 시험 결과 - 사고 물질 2종	39
[그림 25] 인화점 시험 결과 - 추가 물질 4종	40
[그림 26] 자연발화점 시험 결과 - 사고 물질 2종	41
[그림 27] 자연발화점 시험 결과 - 추가 물질 4종	42

I. 서론

1. 평가 배경 및 목적

2022년 1월 충북 소재 (주)OOO 공장에서 열매체유 보일러의 화재·폭발 사고로 근로자 1명이 사망하고 3명이 부상을 입는 사고가 발생하였다. 사고 원인으로는 열매체유를 끓는점(326℃) 이상의 고온(335℃)에서 장기간 사용(17개월)함에 따라 열매체유의 급격한 열화(Thermal degradation)로 인해 발생한 다량의 휘발성 성분이 열매체유 보일러의 부속설비인 팽창탱크에서 누출되면서 발화된 것으로 추정된다.

열매체유(Heat transter fluid)는 열전달장치(Heat Transfer System)에서 공정상의 물질을 간접적으로 가열 또는 냉각시키기 위해 사용되는 열 전달매체 중 하나이다. 열매체유는 동일한 목적으로 사용되고 있는 물 또는 스팀에 비해 넓은 운전 온도 범위에서 사용 가능할 뿐만 아니라 물을 가열하여 발생된 스팀의 잠열과 압력을 이용하는 시스템과 비교하여 고온에서도 열안정성이 우수하고 부식 방지성이 뛰어나며 무엇보다도 저압에서 고온을 유지할 수 있으므로 고가의 고압 공정장치가 필요하지 않아 설비비를 대폭 절감할 수 있는 장점을 가지고 있어 화학공장 외에도 섬유, 제지, 플라스틱, 의약품 등 다양한 분야의 산업현장에서 널리 사용되고 있다.

그러나 열매체유는 대체로 열 및 산화 안정성이 우수한 물질이지만, 상기 사고 사례에서와 같이 일정 이상의 고온에서 장기간 사용할 경우 열분해 및 산화분해에 의해 서서히 열화되어 성능 저하 및 노화 축진을 초래할 뿐만 아니라, 장시간에 걸쳐 휘발성 물질이 밀폐된 공간에 누적되는 등 화재·폭발사고의 위험성이 증가할 수 있으므로 유지 및 관리에 각별히 주의하여야 한다.

다년간 열매체유로 인한 화재·폭발사고 예방을 위해 열매체유의 사용실태나 위험성 분석 등 다양한 연구가 이루어지고 있으나, 열매체유의 화재·폭발 위험성에 대한 사업장 및 근로자의 안전의식은 여전히 미흡하여 예기치 않은 사고가 빈번하게 발생하고 있다.

본 위험성평가에서는 상기 사고의 원인이 된 열매체유 뿐만 아니라 국내 화학

공장에서 동일한 목적으로 사용하고 있는 열매체유를 추가 확보하여 열분석, 인화점, 자연발화점 등의 물리적 시험을 통해 열매체유의 열안정성 및 화재·폭발 위험성을 평가함으로써 향후 열매체유로 인한 동종사고 예방에 기여하고자 한다.

2. 열매체유의 특성 및 사고사례

가. 열매체유의 일반조건

열매체유는 넓은 온도 범위에서 정밀한 온도 조절이 가능해야 하며, 열 안정성 및 산화 안전성이 우수하여 열화로 인한 탄소 침전물 및 슬러지의 생성을 최소화하여 장기간 사용 가능해야 하고, 무엇보다도 화재·폭발 위험에 대한 안전성 및 신뢰성이 확보되어야 한다. 일반적으로 열매체유의 성능과 안전을 위해 요구되는 조건은 다음과 같다.

첫째, 열 안정성이 좋아야 한다. 열매체유는 일정 온도 이상의 고온에서 장시간 사용하면 열분해로 인해 서서히 열화된다. 특히 열분해로 인해 탄화되어 탄소 침전물 및 슬러지 등을 생성하게 되는데, 이러한 것들은 열매체유의 성능 저하 및 노화 축진을 초래하는 원인이 되므로 사용온도에 적합한 열 안정성이 좋은 열매체유의 선정이 필요하다.

둘째, 산화 안정성이 좋아야 한다. 열매체유는 고온에서 공기와 접촉이 많을수록 산화가 촉진된다. 열매체의 산화로 생성된 불용성 고체 산화물은 관 벽에 스케일을 형성하거나 필터를 막히게 하여 설비의 부식 및 오작동의 원인이 되며, 이를 방지하기 위해 질소를 주입하는 등 최대한 공기를 차단하여야 한다.

셋째, 증기압이 낮아야 한다. 열매체유의 증기압이 높으면 고온에서 국부적인 베이퍼 록(vapor lock)현상¹⁾으로 인한 펌프 공동현상(cavitation)²⁾ 등으로 순환불량 및 장치의 마모를 일으키며, 밀폐장치 내 압력상승과 누유로 인화의 위험 등이 발생할 수 있으므로 고온에서의 증기압은 가능한 낮은 것이 좋다.

넷째, 인화점·자연발화점·비점이 높아야 한다. 열매체유의 인화점·자연발화점·비점은 특히 안전과 관련되는 것으로 높을수록 화재·폭발의 위험성이 줄어든다. 그

1) 연료 배관에 공기가 들어가면서 압송이 원활하지 않은 현상

2) 유체 흐름 속에서 압력이 낮은 곳이 생기며 유체 속에 포함되어 있는 기체가 물에서 빠져나와 유체가 없는 곳에 모여 빈 공간을 만드는 현상. 펌프의 진동, 소음 발생 및 효율 저하의 원인이 됨

러므로 정기적인 검사를 통해 이를 적정수준 이상으로 관리하는 것이 필요하다.

다섯째, 점도 및 유동점이 낮아야 한다. 열매체유의 점도는 열 전달장치의 설계 및 운전조건에 의해 결정되지만 펌프의 종류, 배관의 직경 및 길이 또는 냉각 시의 가동온도와 유동성에 의해서도 선정기준이 달라진다. 일반적으로 점도가 높으면 순환불량으로 인한 국부가열로 열분해로 인한 열화가 빠르며 또한 열전달계수가 낮아 열효율이 떨어진다.

그밖에도 사용온도 범위가 넓고, 인체 접촉 시 눈·피부·호흡장애를 유발할 가능성이 없으며, 누출 시 환경오염이 적어야 한다.

나. 열매체유의 종류

현재 사용되어지고 있는 열매체유는 사용온도에 따라 일반용 또는 고온용으로, 성분에 따라 정제된 광유계 또는 합성유계 등으로 구분할 수 있다.

일반용의 경우, 대부분 정제된 광유(Mineral oil)를 사용하는데, 일반적으로 150℃~300℃의 온도 범위에서 사용되며, 낮은 온도에서는 염화칼슘용액, 메탄올, 글리콜 수용액, 다우썸(Dowtherm) J, 실썸(Syltherm) 등이 사용된다.

고온용의 경우는 275℃~375℃의 온도 범위에서 사용되나 330℃ 이상에서 사용하는 경우는 드물다. 합성파라핀, 디아릴알칸(Diaryl alkane), 폴리페닐유도체(Polyphenyl derivatives), 디메틸실록산폴리머 (Dimethyl siloxane polymer), 아릴에테르(Arylether) 계 등이 있으며, 질산나트륨, 아질산나트륨, 아질산칼륨 등으로 구성된 무기염류는 530℃까지 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 비가연성·열적 안정성·비휘발성·부식성 등의 특성을 가지고 있다. 고온용 열매체유를 선정·사용하는 경우 공급자와 충분히 상의하는 것이 필요하다. <표 1>에 상업적으로 많이 사용되는 열매체유의 종류, 제조자, 온도범위, 물성 등을 나타내었다.

<표 1> 열매체유의 특성(출처 : KOSHA GUIDE D-40-2013 열매유 보일러에 관한 기술지침)

상품명 및 제조사	주 성 분	사용온도(℃)		증기압 (100kPa)	유동점 (℃)	비등점 (℃)	인화점 (℃)	발화점 (℃)
		최저	최고					
Jarytherm AX320 Arkema	Blend of mono and dixylylxylene isomers	-10	310	0.97 (320℃)	-45	320	160	440

상품명 및 제조사	주 성 분	사용온도(°C)		증기압 (100kPa)	유동점 (°C)	비등점 (°C)	인화점 (°C)	발화점 (°C)
		최저	최고					
Jarytherm BT06 Arkema	Mixture of benzyltoluene and dibenzyltoluene isomers	-40	350	3.35 (360°C)	-57	290	140	490
Jarytherm CF Arkema	Blend of diethylbenzene isomers	-70	310	13.04 (320°C)	-80	182	67	420
Jarytherm DBT Arkema	Dibenzyl Toluene	0	350	0.170 (300°C)	-24	380	200	470
Dowtherm A Dow	Mixture of biphenyl and diphenyl oxide	L:15 V:257	L:400 V:400	10.64	124)	257	1133)	599
Dowtherm G Dow	Mixture of di- and tri-aryl	-7	360	3.50	<44)	289	1373)	432
Dowtherm J Dow	Mixture of isomers of an alkylated aromatic	L:-80 V:181	L:315 V:315	11.9	<-814)	181	573)	420
Dowtherm MX Dow	Mixture of alkylated aromatics	-23	330	1.06	-254)	328	1653)	420
Dowtherm Q Dow	Mixture of diphenylethane and alkylated aromatic	-35	330	3.09	<-354)	267	1203)	412
Dowtherm RP Dow	Diaryl alkyl	-20	350	0.96	04)	353	1943)	385
Dowtherm T Dow	Alkyl benzene derivatives	-10	288	0.19	<-404)	3455)	188	375
Duratherm LT Duratherm	Paraffinic hydrocarbon	-35	315	0.55	-58	298	165	357
Duratherm S Duratherm	silicone	-40	343	0.20 (332°C)	-66	298	324	437
Marlotherm LH Sasol	Alkylated benzenes	-30	360	4.82	-30	278~ 282	1303)	450
Marlotherm N Sasol	Alkylated benzenes	-10	300	0.39	-60	330~ 400	1803)	330
Marlotherm SH Sasol	Methyldibenzylben- zene	0	350	0.86 (360°C)	-34	385~ 395	2003)	450
Marlotherm XC Sasol	Alkylated benzenes	-90	300	11.65 (280°C)	-90	153	313)	420
Marlotherm XD Sasol	Alkylated benzenes	-50	200	0.98	-60	190~ 200	733)	220
Mobiltherm 603 Exxonmobil	Heavy paraffinic distillate	-7	285	-	-3	360	194	-
Mobiltherm 605 Exxonmobil	Base oil	-7	315	-	-6	399	204	-
Paratherm CR Paratherm	Diethyl benzene	-88	218	1.45	-1104)	182	403)	221
Paratherm GLT Paratherm	Alkylated aromatic	35	288	0.24	-	371	1713)	-

상품명 및 제조사	주 성 분	사용온도(°C)		증기압 (100kPa)	유동점 (°C)	비등점 (°C)	인화점 (°C)	발화점 (°C)
		최저	최고					
Paratherm HE Paratherm	Hydrotreated heavy paraffinic distillate	53	310	0.07	-	371	2103)	-
Paratherm HR Paratherm	Alkylated biphenyl	26	343	1.16	-	337	1493)	416
Paratherm MR Paratherm	Linear Alkene	-1	288	0.39	-54	343	1493)	-
Paratherm NF Paratherm	Hydrotreated mineral oil	36	316	0.14	-	371	1493)	-
Paratherm OR Paratherm	Hydrotreated mineral oil	79	288	0.065	-37	333	177	-
Seriola K 250 S-Oil Total	Severely hydrotreated paraffinic distillate	-10	290	0.177 (280°C)	-17.5	3505)	255	370
Seriola K 1000 S-Oil Total	Alkyl benzene	-20	290	0.177 (280°C)	-47	3305)	216	393
Seriola KM S-Oil Total	Severely hydrotreated paraffinic distillate	-10	290	0.177 (280°C)	-15	3455)	204	363
Seriola KS 2120 S-Oil Total	Alkyl benzene	-10	300	0.275 (295°C)	-30	3405)	204	384
Seriola K 3000 S-Oil Total	Severely hydrotreated paraffinic distillate	-15	300	-	-20	3475)	228	370
Seriola KL 1120 S-Oil Total	Alkyl benzene	-20	290	-	-45	3285)	202	390
Shell heat transfer oil S2 (Shell thermia B) Shell	Highly refined mineral oil	-	320	-	-15	3555)	2403)	360
Shell heat transfer oil S2X (Shell thermia C) Shell	Highly refined mineral oil	-	290	-	-6	2805)	260	320
SK Super Therm SK lubricants	Highly refined mineral oil	-10	316	-	-17.5	382.55)	250	371
SK Super Therm 200 SK lubricants	Highly refined mineral oil	-10	316	-	-15	321.55)	224	371
SK Super Therm 300 SK lubricants	Highly refined mineral oil	-10	316	-	-17.5	340.55)	230	370
SK SG-Therm 315 SK lubricants	Synthetic oil	-10	315	-	-17.5	321.55)	227	370
Syltherm 800 Dow Corning	Dimethyl polysiloxane	-40	400	13.73	<-60	-	1603)	385
Syltherm HF Dow Corning	Dimethyl polysiloxane	-73	260	0.027	<-82	-	633)	355
Syltherm XLT Dow Corning	Dimethyl polysiloxane	-100	260	5.2	-111	-	473)	350
Texatherm 46 Chevron	Highly refined mineral oil	-	316	-	-15	-	226	-
Therminol 55 Solutia	Mixture of synthetic aromatic	-25	290	0.294 (293°C)	-54	351	177	343

상품명 및 제조사	주 성 분	사용온도(°C)		증기압 (100kPa)	유동점 (°C)	비등점 (°C)	인화점 (°C)	발화점 (°C)
		최저	최고					
Therminol 59 Solutia	Alkyl substituted aromatic	-46	316	1.63	-68	289	146	404
Therminol 66 Solutia	modified terphenyl	0	345	0.754	-32	359	184	374
Therminol 72 Solutia	Mixture of synthetic aromatic	-10	380	5.74	-18	271	132	585
Therminol 75 Solutia	Mixture of ter- and quaterphenyl	80	385	2.15	-	343	185	538
Therminol D-12 Solutia	Mixture of synthetic aromatic	-85	230	2.39	-1004)	192	593)	247
Therminol LT Solutia	Alkyl substituted aromatic	L:-75 V:181	L:315 V:315	15.70	-754)	181	573)	429
Therminol VLT Solutia	Mixture of methyl cyclohexane and tri-methylpentane	-115	175	-	-	99	-73)	264
Therminol VP-1 Solutia	Mixture of diphenyl ether and biphenyl	L:12 V:260	L:400 V:400	10.70	12	257	124	621
Therminol VP-3 Solutia	cyclohexyl benzene	L:2.4 V:243	L:330 V:330	6.86	-	243	104	351
Therminol XP Solutia	White mineral oil	-20	315	0.425	-29	358	182	324
Ucon HTF-500 Dow	Polyalkylene glycol	-18	260	-	-55	-	302	400

다. 열매체유의 사고사례

열매체유는 인화점이 높아 공기 중으로 누출되더라도 화재·폭발 위험성이 적을 것으로 인식되기 쉬워 화재·폭발사고 예방에 소홀해 지기 경향이 있다. 그러나 인화점 이상의 운전조건에서 가열된 고온의 열매체유가 공기 중으로 누출될 경우, 가스 상태의 가연성 증기(Combustible Vapor)로 급격하게 변화하여 화재·폭발 분위기를 형성하게 되는데, 이 때 주변 설비의 고온표면, 펌프 등의 전기적 스파크, 각종 렌치·드릴 등의 사용 시 발생하는 기계적 스파크, 정전기 등과 같은 점화원과 반응하여 화재·폭발 사고가 발생하게 된다.

<표 1>은 상업적으로 많이 사용되는 열매체유 55종의 주성분, 허용온도, 인화점, 비점 등을 나타낸 것으로, 이들 열매체유의 최고사용온도를 살펴보면 총 55종 중 1종을 제외한 나머지 54종의 최고사용온도는 인화점 보다 적게는 19°C에서 최고 287°C 가량 높음을 알 수 있다. 물론 열매체유가 모든 경우에 최고사용온도에

서 사용되는 것은 아니지만 대부분의 열매체유가 인화점 이상에서도 사용 가능하도록 제조됨을 알 수 있으며, 실제로 대부분의 산업현장에서 열매체유를 인화점 이상의 운전조건에서 사용하고 있어 열매체유로 인한 화재·폭발 사고가 빈번하게 발생하고 있는 실정이다.

그러나 열매체유를 인화점 이하의 운전조건에서 사용하는 경우에도 열매체유가 고압의 상태로 미세한 크랙(crack) 또는 핀 홀(pin hole)을 통해 누출될 경우, 에어로졸의 형태로 분출되어 인화점 및 발화점보다 낮은 온도에서도 착화될 수 있으므로 주의가 필요하다.

그 밖에도, 열매체유로 인한 화재·폭발사고 중 발생이 빈번한 사례로 보온화재(Insulation Fire)를 들 수 있다. 보온화재는 유리섬유(glass fiber)나 규산칼슘(calcium silicate) 등의 보온재로 둘러싸인 배관의 접합부나 크랙(crack)에서 누출된 열매체유가 보온재에 스며들어 넓은 가연면적에서 열에너지를 축적하고 있다가 보온재 덮개(insulation cover)의 이탈이나 파손 시 공기와 만나 화재가 발생하는 사고로, 자연발화점보다 낮은 온도에서도 발화가 발생할 수 있으므로 주의해야 한다. 다음 <표 2>는 국내에서 열매체유로 인해 발생한 화재·폭발 사고사례를 조사한 자료이다.

<표 2> 열매체유로 인한 화재·폭발 사고사례

일 시	사고 개요
2005년 6월	스팀 제너레이터의 튜브 파열로 인하여 밀폐시스템인 열매체유시스템에 압력이 증가하여 Reactor feed preheater의 신축이음(expansion joint)이 파열되면서 열매체유 누출로 인한 화재 발생
2009년 3월	열매체유 펌프의 Mechanical Seal 교체작업 중 열매체유가 누출되어 원인 미상의 외부 점화원에 의해 화재가 발생
2009년 3월	북음용 조리솥의 격벽 내부에 있던 열매체유가 분출되면서 화재 발생
2012년 2월	코팅기 하부 지하공간 펌프 회전축에서 누출된 아스팔트 고형물을 제거 하던 중 열매체유가 누출되어 화재 발생
2013년 2월	휘발성 유기화합물(VOC)을 소각 처리하는 축열식소각로(RTO)의 열원을 회수하는 열교환기의 입·출구의 열매체유의 온도가 상승하면서 배관 내 열매체유가 비등하여 팽창탱크 벤트부로 배출되면서 자연 발화되어 화재가 발생

2014년 3월	열매탱크(COLD DOW TANK) 열매체유의 LEVEL HUNTING 빈도 증가로 현장 확인 중 탱크 상부의 압력 지시계 용접부위에서 누출 발생
2015년 5월	폴리머 저장탱크 온도 유지를 위해 공급하는 열매체유가 전기히터 Tube에거 누출되어 화재 발생
2016년 2월	지하 보일러실 내에 설치된 열매체유체 순환펌프의 베어링 파손으로 열매체유가 다량 누출되면서 화재 발생
2017년 9월	압착설비에 공급되는 열매배관(운전중)에서 온도계 오지시를 확인하기 위해 온도 센서를 분리하던 중 고온의(250℃) 열매체유가 피재자의 오른 팔에 분출되어 화상(열상)을 입고, 일정시간(4~9분 추정) 후 누출된 열매체유에 의해 화재가 발생
2021년 4월	열매체유 보일러 과열로 유증기가 누출되어 폭발 화재에 의해 화상 입음.

3. 평가 대상 및 항목

가. 평가 대상 시료

2022년 1월 충북 소재 (주)OOO 공장 보일러실에서 건조설비에 열매체유를 공급하는 열매체유 보일러 팽창탱크 2기(A, B)의 화재·폭발로 근로자 1명이 사망하고 3명이 부상을 입는 사고가 발생하였다. 사고 당시 열매체유를 끓는점(326℃) 이상의 고온(335℃)에서 장기간 사용(17개월)함에 따라 밀폐된 공간에서 산화 및 열분해에 의한 열화로 인해 발생한 휘발성 물질이 누출되면서 팽창탱크 A가 폭발하였으며, 이로 인한 화재의 영향으로 팽창탱크 B가 폭발한 것으로 추정된다.

본 위험성평가에서는 상기 사고에 대한 과학적인 원인 분석을 위해 사고발생 공정에서 사용한 열매체유 2종(Therminol 66, Dowtherm RP)의 신유(new oil)와 사용유(used oil)를 대상으로 열분석, 인화점, 자연발화점 등의 물리적 시험을 실시하였다. 뿐만 아니라 국내 화학공장의 열매체유 사용실태 파악 및 안전관리방안 제시를 위해 국내 화학공장에서 사용하고 있는 열매체유 4종을 샘플링하여 추가적으로 실험을 통해 화재·폭발 위험성평가를 실시하였다. <표 3>, <표 4>는 평가 대상 시료 및 각각의 물질안전보건자료(MSDS)에 표기된 열매체유의 주성분, 허용온도 범위, 비점, 인화점, 발화점 등 화재·폭발 특성을 나타내었다.

<표 3> 평가 대상 시료

구분	제품명	사용여부	사용온도	사용기간
사고 물질	Therminol 66	신유	-	-
		사용유(A호기)	335°C	17개월
		사용유(D호기)		
	Dowtherm RP	신유	-	-
		사용유(B호기)	335°C	23개월
		사용유(C호기)		
추가 물질	Jarytherm DBT	사용유	210°C	주기적으로 보충하여 사용
	Mobiltherm 603	사용유	270°C~280°C	주기적으로 보충하여 사용
	Jarytherm BT06	사용유	260°C~270°C	24개월
	NEO-300	사용유	250°C	주기적으로 보충하여 사용

<표 4> 평가 대상 시료의 화재·폭발 특성

제품명 (제조사)	주성분	허용온도(°C)		증기압 (100kPa)	유동점 (°C)	비등점 (°C)	인화점 (°C)	발화점 (°C)
		최고	최저					
Therminol 66	modified terphenyl	0	345	0.754	-2	359	184	374
Dowtherm RP	Diaryl alkyl	0	350	0.96	0	353	194	385
Jarytherm DBT (Arkema)	Dibenzyl Toluene	0	350	0.170 (300°C)	-24	380	212	500
Jarytherm BT06 (Arkema)	Heavy paraffinic distillate	-40	350	3.35 (360°C)	-57	290	154	459
Mobiltherm 603 (Exxonmobil)	Mixture of benzyltoluene and dibenzyltoluene isomers	-7	285	-	-3	360	194	-
NEO-300 (NEO)	Diphenyl Diphenyl oxide	-20	400	0.08 (20°C)	-	257	114	621

나. 평가 항목

1) 열분석(DSC, TGA)

시차주사열량계(DSC)를 이용하여 열매체유 의 산화개시온도 및 열안정성을 평가하고, 열중량분석(TGA)을 통해 온도에 따른 휘발성 물질의 구성비 등을 분석함으로써 향후 진행되는 화재 특성 시험의 가이드라인을 제공한다.

2) 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. 인화점은 물질에 따라 특유한 값을 보이며, 주로 상온에서 액체 상태로 존재하는 인화성 물질의 화재·폭발 위험성을 판단하는 대표적인 기준이 된다. 인화점이 낮을수록 연소하기 쉬우며 그만큼 화재·폭발 위험성은 높아진다.

3) 자연발화점(Auto-ignition Temperature)

외부로부터 불꽃과 같은 점화원을 가까이 접근하지 않더라도 스스로 발화하여 연소를 시작하는 최저온도를 말한다. 인화점과 마찬가지로 물질의 화재·폭발 위험성을 판단하는 대표적인 기준이 되며, 발화점이 높을수록 더 높은 온도에서 불이 붙는다는 것이므로 발화점이 낮은 물질에 비해서 연소하기 어렵다. 발화점은 가열되는 용기의 표면 상태, 압력, 가열속도 등에 영향을 받으며 일반적으로 인화점보다 높다.

일반적으로 자연발화는 ① 물질의 화학반응에 의해 열이 발생하고 ② 발생한 열이 물질 내부에 축적되어 ③ 축적된 열에 의해 물질의 온도가 발화점을 넘어설 때 발생한다. 이들 과정 중 주목해야 과정은 ②의 조건이다. 열의 축적은 물질의 고유 성질인 반응열의 크기에 영향을 받기도 하지만 대부분 물질이 존재하는 환경의 영향을 크게 받는다. 즉 방열되기 쉬운 환경에 있으면 열 축적이 어려운 반면, 방열되기 어려운 환경에 있으면 온도가 낮더라도 발화가 일어날 수 있는 충분한 열이 축적될 수 있다. 일반적으로 발화점이 낮아지는 조건은 다음과 같다.

- 압력이 높을수록 물질의 인력이 증대되고 에너지 축적이 용이해짐으로 발화점은 낮아진다.
- 산소 농도는 클수록 착화가 용이해짐으로 발화점은 낮아진다.
- 물질의 산소친화도가 높을수록 산소와의 반응성도 증가할 것이므로 발화점은 낮아진다.
- 이산화탄소와의 친화도는 낮을수록 소화되기 어렵고 연소가 잘 일어날 것이므로 발화점은 낮아진다.
- 반응표면적이 넓을수록 접촉 가능성이 증대되어 발화가 용이하므로 발화점이 낮아진다.
- 물질의 열전도도(열전도율)가 작을수록 열의 축적이 용이하여 연소가 잘 일어날 것이므로 발화점이 낮아진다.
- 발열량이 클수록 연소가 잘 이루어질 것이므로 발화점은 낮아진다.
- 화학적 활성도가 커질수록 반응성이 증가하는 것이므로 발화점은 낮아진다.
- 활성화에너지는 작을수록 반응성이 커지는 것이므로 발화점은 낮아진다.
- 분자구조가 복잡할수록 열축적이 용이해짐으로 발화점은 낮아진다.
- (물질 내) 습도가 낮을수록 발화가 잘 일어남으로 발화점은 낮아진다.
- 유속이 빠를수록 인화성 액체와 같은 비전도성 물질의 정전기 발생 위험성이 증가하여 연소 가능성이 커지므로 발화점은 낮아지게 된다.

II. 평가 장비 및 방법

1. 열분석 시험

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킬 때 나타나는 열적 특성을 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수를 대상으로 할 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 5>과 같다. 본 시험 평가에서는 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA)를 이용한 열분석을 실시하였다.

<표 5> 열분석 측정방법의 종류

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	ΔT	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열유속	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	$\Delta L(\%)$	m

가. 시차주사열량계법(DSC ; DifferentialScanningCalorimeter)

DSC(시차주사열량계)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속(Heat flow) 차이(difference in heat flow)를 측정한다. 열유속은 와트(W)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말하는데, 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 나타낸다. 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic), 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. 이는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생되는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 등과 같은 물리적 변화를 구할 수 있다. 비교적 소량의 시료로 발열량과 발열개시온도 등을 측정할 수 있기 때문에 화학물질의 열적 위험성을 예측하는 예비 시험으로 매우 유용하다.

1) 시험장비

○ (장비명 및 제작사)

- 장비명 : DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)

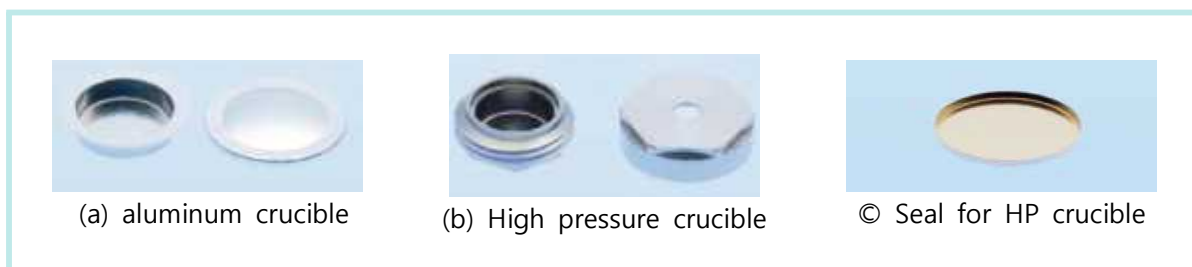
- ### ○ (장비 구성 및 사양)
- DSC는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해 주는 sample robot, $(-0 \sim 30)^{\circ}\text{C}$ 의 작동범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.



(a) DSC

(b) Cooler

[그림 1] DSC(Differential Scanning Calorimeter)



(a) aluminum crucible

(b) High pressure crucible

© Seal for HP crucible

[그림 2] DSC용 crucible(pan)

<표 6> DSC measuring cell 사양

항목	SPEC
온도 범위	(-0 ~ 700)°C
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04

2) 시험방법

- (적용 대상) 유·무기 화합물, 고분자 등
- (시험 조건) 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 μ l 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- (시험 절차) DSC의 시료용기는 2가지 타입을 사용하였다. 알루미늄 재질의 pan에는 시료를 넣은 후, piercing kit를 이용하여 직경 (50~100) μ m의 핀 홀(pin hole)을 만들어 내부압력과 외부압력을 평형화시킨 개방형 조건을 사용하였다. 시료량은 (1~2) mg, 10°C/min의 승온 속도로 (30~600)°C의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.
 - ※ 시료가 반응성이 큰 경우 시료의 용기를 담는 pan의 선택이 매우 중요함. 밀폐형(통상적인 개방형이 아닌) pan의 경우 자가촉매 효과나 시료 내 증발 또는 분해물질에 의한 가압효과를 유발할 수 있으며, 개방된 pan의 경우 물질의 증발 등으로 인해 열손실 등을 유발하여 실제 반응열보다 작게 나올 수 있음

나. 열중량분석기(TGA ; DifferentialScanningCalorimeter)

열중량분석기(TGA, Thermo Gravimetric Analysis)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등

에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성 비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, Mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생한 가스를 정성분석 할 수 있다.

1) 시험장비

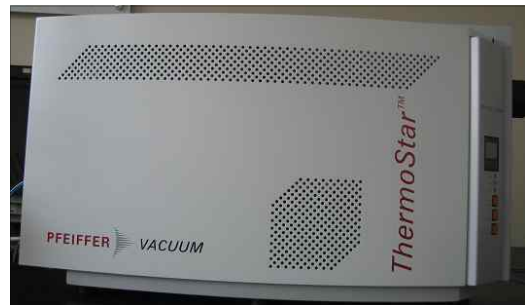
○ (장비명 및 제작사)

- (장비명) TGA
- (제작사) METTLER TOLEDO(스위스)

- (장비 구성 및 사양) Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28~150)℃ 의 작동 범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성 분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있으며 본 시험에서 가스분석은 제외하였다.



(a) TGA



(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 3] TGA(Thermo gravimetric analysis) 장비

<표 7> TGA 시험 장비 제원

항 목	사양
온도 범위	(실온 ~ 1,100)°C
온도 정밀도	± 0.25 K
저울 측정 범위	≤1 g
Balance resolution	0.1 µg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 µl

2) 시험방법

- (적용 대상) 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게 변화가 일어나는 물질
- (시험 조건) 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µl로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- (시험 절차) 시료물질의 양을 약 (5~6) mg을 분취하여 alumina (Aluminum oxide) 재질의 open pan에 시료를 담아 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 m/min)에서 10°C/min의 승온속도로 (30~1,000)°C의 온도범위에서 측정하였다.

2. 인화점 시험

인화점(Flash Point)의 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 8>과 같다.

<표 8> 인화점 시험방법의 종류

구분	시험방법	적용기준	적용유종
밀폐식	태그 밀폐식	인화점 93℃ 이하 적용 (예외 : 고점도(5.5 mm ² /s, 9.5 mm ² /s), 기름막형성, 현탁물질)	원유, 가솔린, 등유, 항공 터빈 연료유
	펜스키마텐스 밀폐식	밀폐식 인화점의 측정이 필요한 시료 및 태그 밀폐식 인화점 방법을 적용할 수 없는 시료	원유, 경유, 중유, 전기 절연유, 방청유, 절삭유
개방식	클리브랜드 개방식	인화점 80℃ 이상인 시료 적용 (예외, 원료 및 원료유)	석유 아스팔트, 유동 파라핀, 에어필터, 방청유, 절연유, 열처리유, 각종 윤활유

가. 시험장비

1) 태그 밀폐식

○ 장비명 및 제조사

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



[그림 4] TAG4

○ 장비 구성 및 사양

- (장비 구성) 인화점 측정 프로그램과 제어기가 있는 TAG4 본체와 정확한 인화점 측정을 위해 -30°C 까지 냉각할 수 있는 저온유지장치로 구성되어 있다.
- (측정 범위) $-30^{\circ}\text{C} \sim 110^{\circ}\text{C}$

○ 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

○ 장비명 및 제조사

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

○ 장비 구성 및 사양

- (장비 구성) 제어부와 시험부, 결과물을 출력할 수 있는 프린터로 구성되어 있으며 제어부와 시험부는 Power Cable과 Signal Cable로 연결되어 있다.
- (측정 범위) $(40 \sim 370)^{\circ}\text{C}$



[그림 5] Pensky-Martens Closed Cup

○ 시험 중 주의사항

- 시료에서 발생하는 유해증기로부터 시험자를 보호하기 위해 자연통 풍챔버 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

○ 장비명 및 제조사

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

○ 장비 구성 및 사양

- (장비 구성) 제어부와 시험부, 결과물을 출력할 수 있는 프린터로 구성되어 있으며 제어부와 시험부는 Power Cable과 Signal Cable로 연결되어 있다.
- (측정 범위) (80~400)℃



[그림 6] Cleveland Open Cup

○ 시험 중 주의사항

- 시료에서 발생하는 유해증기로부터 시험자를 보호하기 위해 자연통풍 챔버 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 Detector에 Bubble이 접촉하여 Error가 발생할 수 있으므로 시험 시 주의를 요한다.

나. 시험 방법

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

2) 시험 절차

- <표 9>에 근거하여 인화점 시험 방법을 결정한다.
- <표 9>에 따라 시료컵에 시료를 채운 다음 시험 장치별로 프로그램 Start 버튼을 눌러 인화점 측정을 시작한다.
- 예상 인화점을 알고 있을 경우 이를 입력하면 <표 9>과 같이 승온 속도와 시험불꽃을 대는 온도간격에 따라 측정하게 된다.
- 예상 인화점을 모를 경우 사전에 Scanning 모드에서 인화점을 측정해야 한다.

<표 9> 인화점 시험방법에 따른 승온 속도

시험방법	시료컵 용량	예상 인화점	승온속도	시험불꽃을 대는 온도 간격
태그 밀폐식	50±0.5 ml	60°C 미만	1°C/60±6초	0.5°C 마다
		60°C 이상	3°C/60±6초	1.0°C 마다
펜스키마텐스 밀폐식	약 70 ml	110°C 이하	(5~6)°C/분	1.0°C 마다
		110°C 초과		2.0°C 마다
클리브랜드 개방식	약 80 ml	80°C 이상	(5.5±0.56)°C/분	2.0°C 마다

3) 결과 평가

연속된 3회의 결과의 평균값을 사용하며 계산 방법 및 정밀도는 <표 10>에 따른다.

<표 10> 인화점 측정 계산 및 정밀도

시험방법	정밀도			계산 방법								
	인화점(℃)	반복허용차	재현허용차									
태그 밀폐식	0 이상 13 미만	1.0	3.5	$F_C = F + 0.25(101.3 - P)$ 여기서 F_C : 인화점(℃) F : 측정 인화점(℃) P : 시험장소의 기압(kPa) * 수치 끝맺음 - 태그 밀폐식 - 펜스키마텐스 밀폐식 : 정수단위								
	13 이상 60 미만	1.0	2.0									
	60 이상 93 미만	2.0	3.5									
펜스키마텐스 밀폐식	104 미만	2	4									
	104 초과	6	8									
클리브랜드 개방식	80 이상	8	16	<table><tr><th>기압</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	보정값(℃)	95.3~88.7	2	88.6~81.3	4	81.2~73.3	6
				기압	보정값(℃)							
				95.3~88.7	2							
				88.6~81.3	4							
				81.2~73.3	6							

3. 자연발화점 시험

일반적으로 자연발화 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 최저발화온도를 측정하는 자동발화를 의미한다.

가. 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.

1) 장비명 및 제조사

- (장비명) ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester
- (제작사) Petrotest(독일)

2) 구성 및 역할

- (Main Controller) 노의 온도 조절 및 기록, 측정을 위한 프로그램 선정 및 Control parameter 설정
- (오븐) Controller에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열함으로써 실제적으로 샘플이 투입되는 내부 Flask를 가열, 온도센서 및 발화감지 센서의 설치
- (자동 샘플 투입기) 고점도 물질의 사전가열(pre-heating), 설정된 프로그램에서 지정된 샘플의 자동 공급. Convection Oven 타입으로 최대 90℃ 까지 Pre-heating 가능하나, 반응이나 상변화 등 본래의 샘플 상태에 영향을 줄 수 있는 경우는 사전 가열을 실시하지 않는다.



[그림 7] ZPA-3

3) 시험 중 주의사항

- ZPA-3를 이용하여 자연발화점을 측정하는 경우, 주변의 환경에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험 중에는 후드 등의 동작을 정지시켜야 한다.
- 유독성 열분해 가스가 발생할 수 있기 때문에 사전에 유해성 정보를 확인하여 적절한 보호구를 착용해야 한다.
- 장시간의 시험 시간이 요구되며, 이 기간 동안 시료의 균질성을 확보하기 위한 별도의 장비(교반)가 없기 때문에 상분리가 일어나거나 휘발분의 증발에 의해서 결정화 등의 상변화가 발생할 우려가 있는 시료는 시험 수행 여부에 대한 사전 검증이 필요하다.
- 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.
- 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 발생 될 수 있기 때문에 사전에 충분한 주의를 요한다.

나. 시험 방법

자연발화점을 측정하는 시험 규격에는 ASTM E 659, NF T200037, DIN 51794 등이 있으며 각각의 규격에 따라서 시험장비의 사양 및 시험절차에 조금씩의 차이가 있다. 자연발화점은 물질의 고유적인 성질이 아니며, 측정하고자하는 시료의 성상, 산소농도, 시험장치 내의 용기 크기 및 가열 속도 등의 다양한 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℃~650℃ 이내의 시료는 측정이 가능하나, 발화지연시간이 길거나 측정기간 중 물질변화(분해, 반응 등)나 상변화가 발생하는 시료는 측정결과의 신뢰도에 영향을 주기 때문에 적용 전에 신중히 검토해야 하고, 폭발성 물질은 적용을 금지한다.

4) 시험 절차

- 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3단계의 시험을 수행
- (예비 시험) 5℃/min 의 속도로 플라스크를 가열한 후 측정 대상시료의 예상 발화점(임의 결정)의 전후 100℃ 범위에서 20℃ 간격으로 샘플을 투입하여 발화여부를 측정한다.
- (본 시험) 예비시험에서 측정된 발화온도를 기준으로 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 단위로 온도를 조절하여 샘플을 투입, 발화가 되는 최저온도를 결정한다.
- (최종 시험) 본 시험에서 결정된 발화온도를 기준으로 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 단위로 온도를 조절하여 샘플을 투입, 발화가 되는 최저 온도를 자연발화점으로 결정한다

<표 11> 자연발화점 반복성 최대허용편차 - 동일 시험자·장비

측정 자연발화점 범위	최대 허용편차
300°C 이하	5°C
300°C 초과	30°C

<표 12> 자연발화점 재현성 최대허용편차 - 다른 시험자·장비

측정 자연발화점 범위	최대 허용편차
300°C 이하	10°C
300°C 초과	20°C

5) 결과 평가

3단계의 시험을 통해서 결정된 측정값 중 가장 낮은 온도를 최종 자연발화점으로 결정하며, 총 3회 측정하여 <표 11>, <표 12>의 반복성 및 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 5°C 단위로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정한다.

Ⅲ. 평가 결과 및 고찰

1. 열분석(DSC, TGA) 시험 결과

가. 시차주사열량계(DSC : Differential Scanning Calorimeter)

공기 및 질소를 계속 흘려주면서 시료를 pan에 넣은 후, piercing kit를 이용하여 덮개에 100 μm 의 핀 홀(pin hole)을 만들어 내·외부 압력을 평형화시킨 개방형 조건에서 시험을 실시하였으며, 그 결과를 <표 13, 14> 및 [그림 8~15]에 나타내었다.

1) 사고발생 시료

공기 분위기에서는 therminol 66, dowtherm RP 모두 산소에 의한 산화분해(oxidative decomposition)반응으로 인한 발열피크를 보였으며, 신유의 발열개시온도는 각각 사용유에 비해 낮았으나 1차 발열피크의 반응열은 더 크게 나타났는데, 이는 신유 내 산화분해 되지 않은 사슬들의 산화분해가 시작되기 때문으로 사료된다. 질소 분위기에서는 특이할 만한 발열피크 없이 휘발에 의한 흡열피크를 보였다.

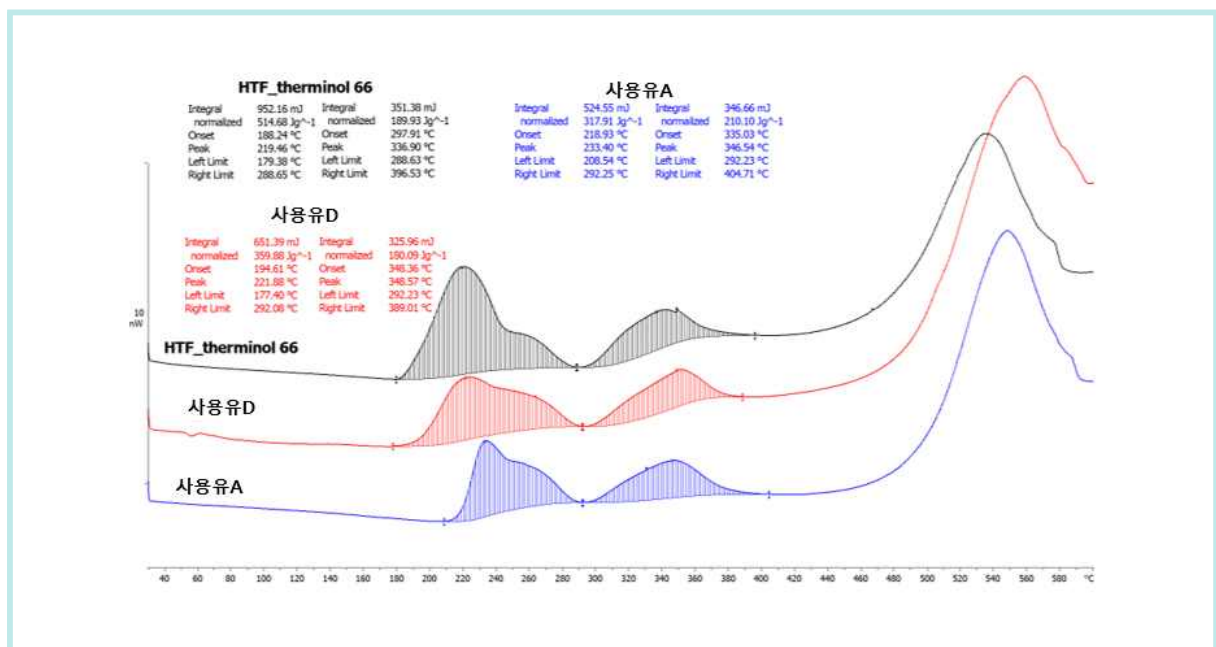
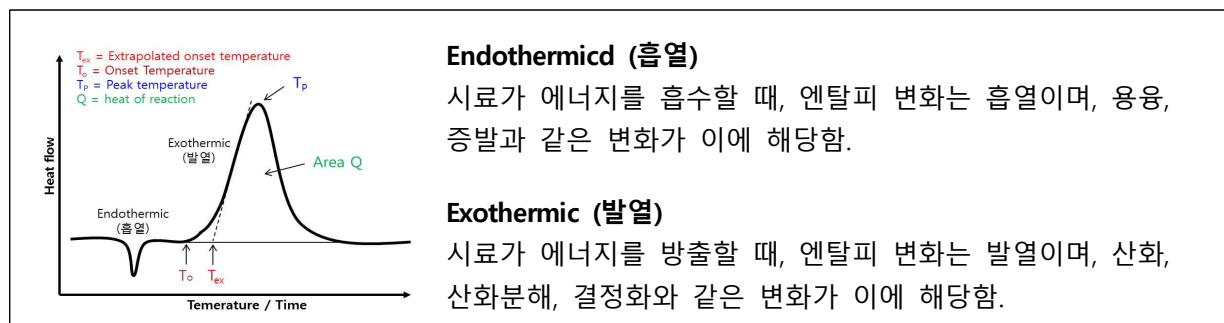
<표 13> DSC 시험 결과 - 사고 물질 2종

분위기	제품명	시료구분	개시온도[°C]	외삽개시온도[°C]	최대온도[°C]	반응열[J/g]
공기	Therminol 66	신유	156	177	207	515
			235	280	312	474
		사용유A	174	195	217	193
			259	319	319	118
		사용유D	160	176	201	202
			255	275	305	146
	Dowtherm RP	신유	179	188	219	515
			289	298	337	190
		사용유B	209	219	233	318
			292	335	347	210
		사용유C	177	195	222	360
			292	348	349	180

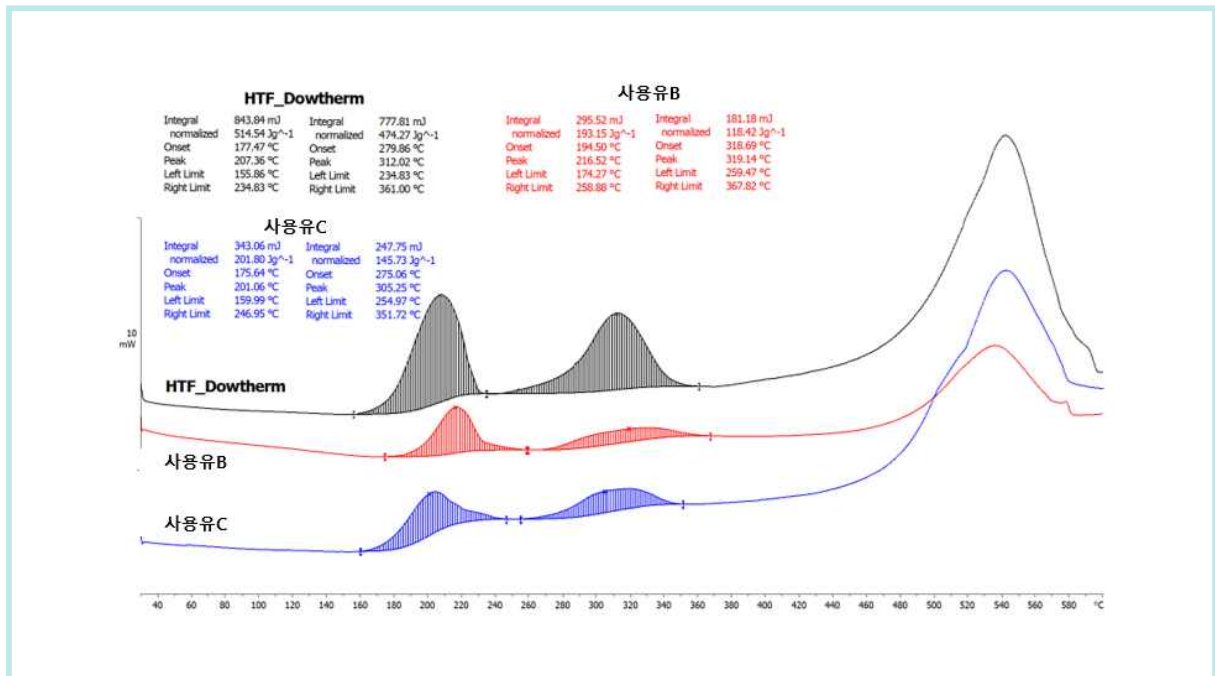
질소	Therminol 66	신유	35	230	290	(-)552
		사용유A	35	156	262	(-)607
		사용유D	61	216	271	(-)216
	Dowtherm RP	신유	35	188	285	(-)580
		사용유B	35	188	288	(-)641
		사용유C	35	229	288	(-)539

- ✓ 개시온도 : 발열 및 흡열반응이 시작되는 지점의 온도로서 기준선(baseline) 이탈 시작점
- ✓ 외삽개시온도 : 기준선과 발열 및 흡열 그래프의 접선을 외삽(extrapolation)하여 만나는 지점의 온도
- ✓ 최대온도 : 구간 내 반응속도가 최대가 되는 온도
- ✓ 반응열 ΔH : 에너지를 흡수하면 흡열, 방출하면 발열 반응임.

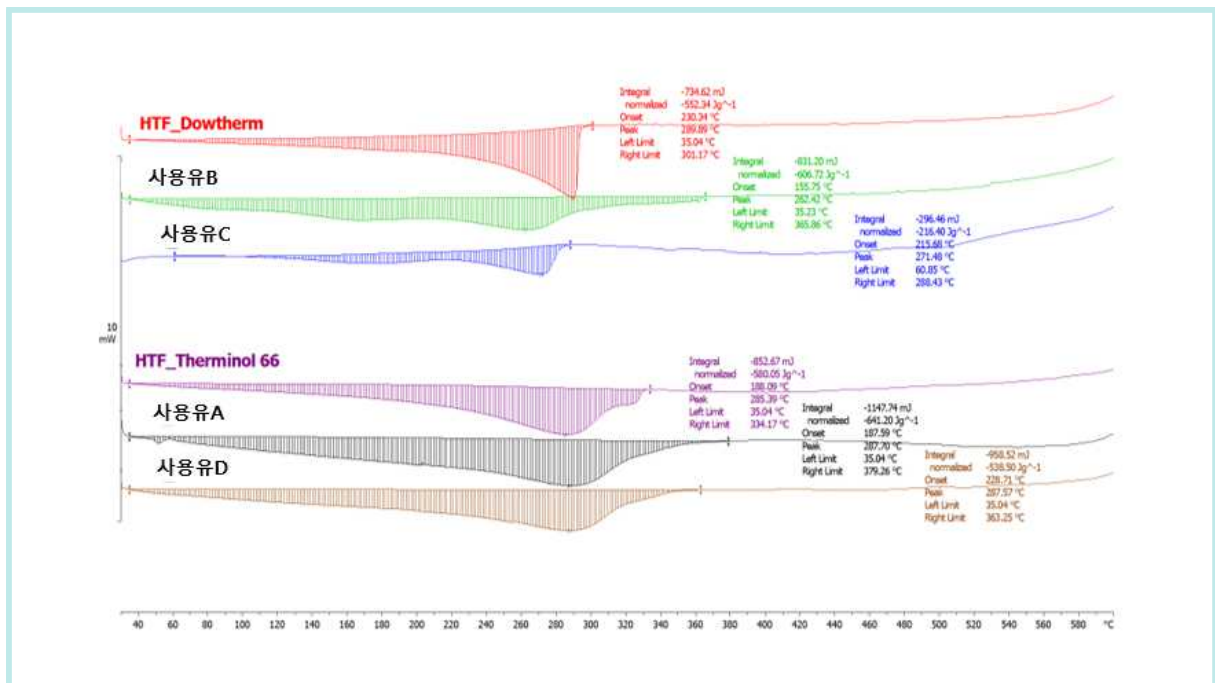
※ 열분석(DSC) 그래프 해석 방법



[그림 8] DSC 시험 결과(공기 분위기) – therminol 66



[그림 9] DSC 시험 결과(공기 분위기) – dowtherm RP



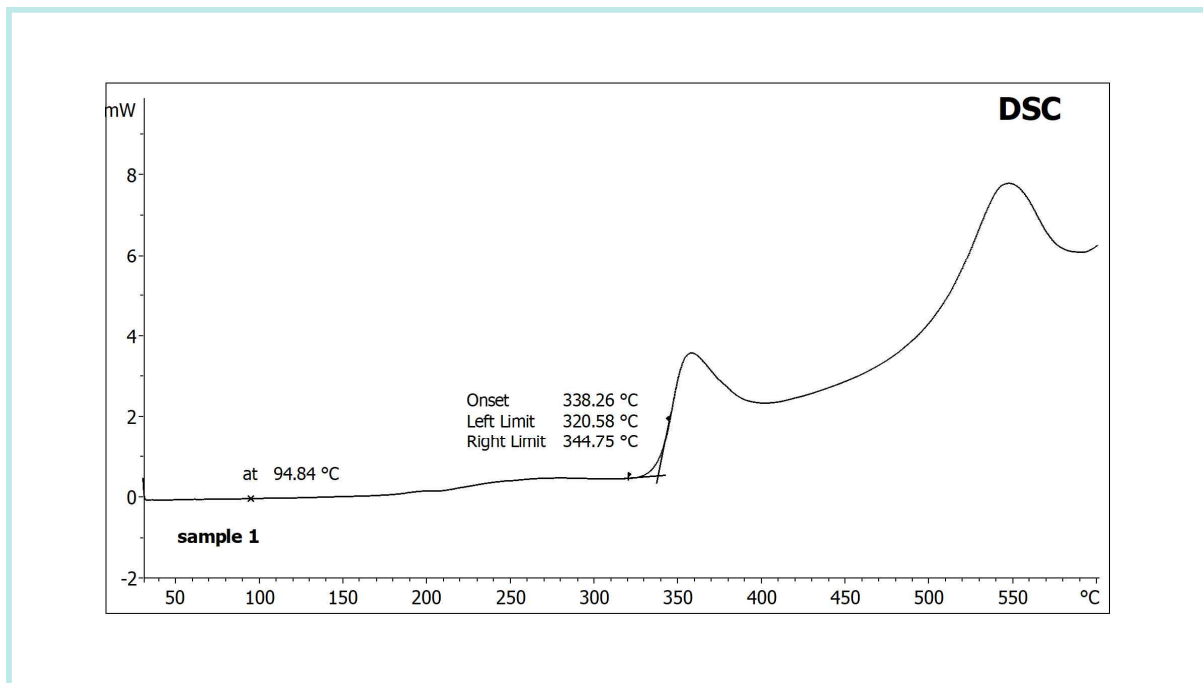
[그림 10] DSC 시험 결과(질소 분위기) – therminol 66 & dowtherm RP

2) 추가 시료

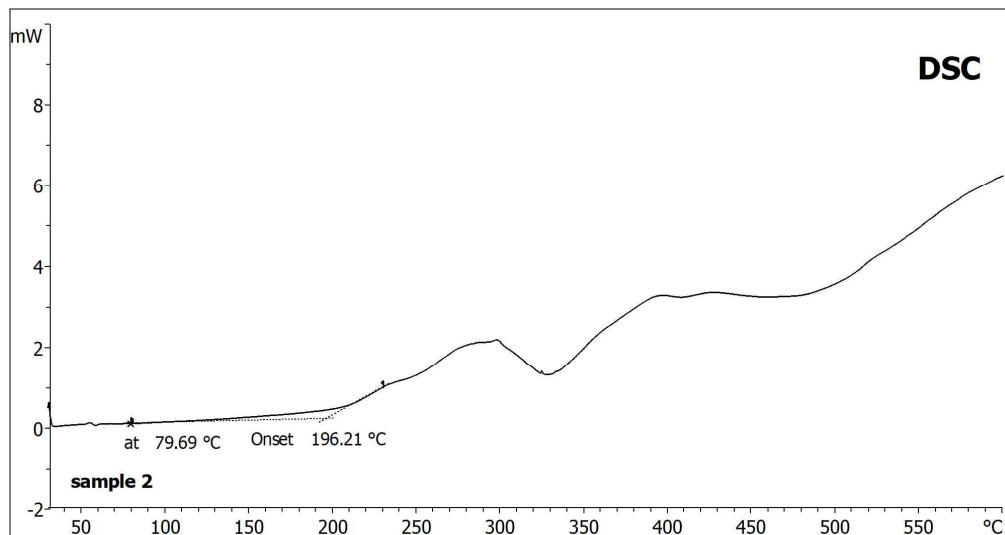
추가 샘플링한 열매체유 4종에 대한 시험 결과, Jarytherm BT06은 152℃, NEO-300는 138℃에서부터 끓는점에 도달하면서 증발에 의한 흡열이 시작되는 것으로 보이며, 이는 장기간 사용에 따른 열화로 인해 분해되면서 비점이 낮은 저분자량 화합물이 생성됨으로 인한 것으로 추정된다. Jarytherm DBT은 95℃, Mobiltherm 603는 80℃에서부터 기준선을 이탈하면서 발열이 시작되었으며 증발에 의한 흡열 과정 없이 산화분해(oxidative decomposition)가 발생하는 것으로 보인다.

<표 14> DSC 시험 결과 - 추가 물질 4종

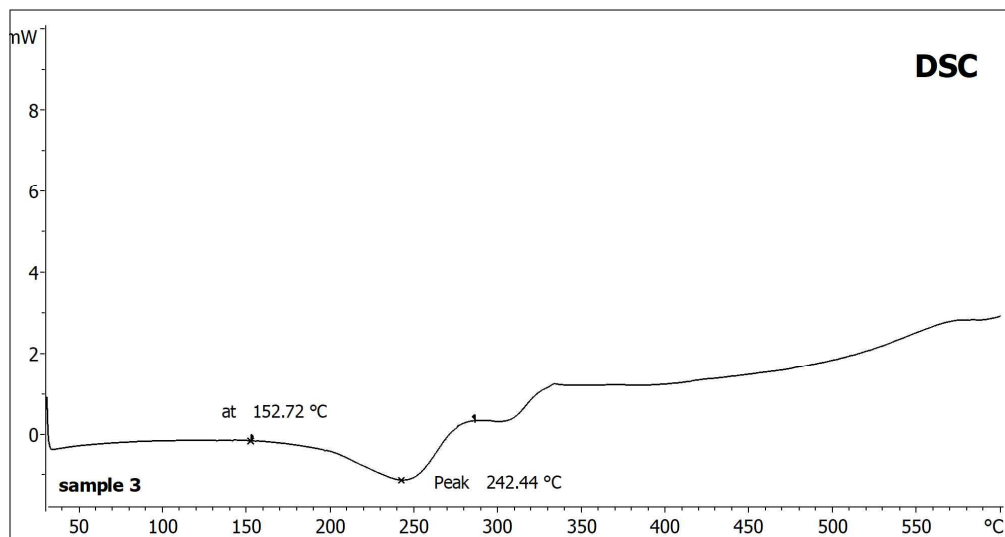
제품명	개시온도[℃]	외삽개시온도[℃]	구분
Jarytherm DBT	95 / 321	338	발열
Mobiltherm 603	80	196	발열
Jarytherm BT06	152	-	흡열
NEO-300	138	-	흡열



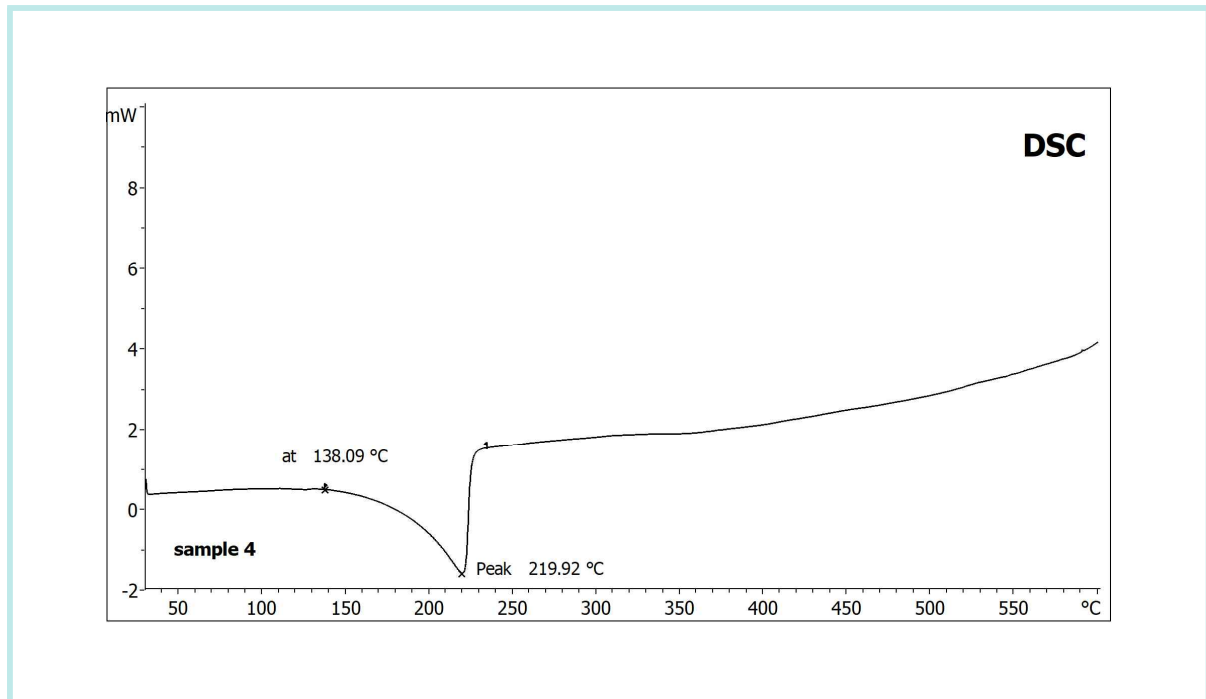
[그림 11] DSC 시험 결과 - Jarytherm DBT



[그림 12] DSC 시험 결과 – Mobiltherm 603



[그림 13] DSC 시험 결과 – Jarytherm BT06



[그림 14] DSC 시험 결과 - NEO-300

나. 열중량분석기(TGA : DifferentialScanningCalorimeter)

공기 및 질소를 계속 흘려주면서 시료를 pan에 넣은 후 덮개를 덮지 않은 개방형 조건에서 시험을 실시하였으며, 그 결과를 <표 15, 16> 및 [그림 15~23]에 나타내었다.

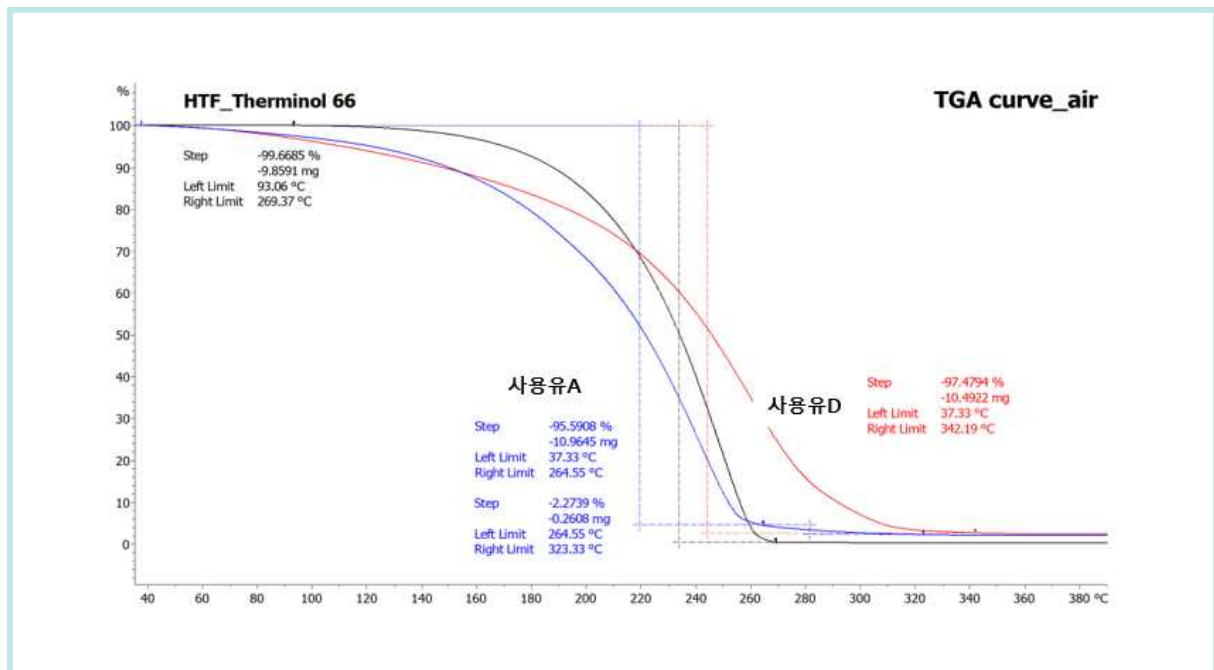
1) 사고발생 시료

공기 및 질소 분위기에서의 질량변화 거동이 유사한 결과를 얻을 수 있었으나, 신유는 (93~96)°C 범위에서 질량감소가 시작되는 반면 사용유는 시료 채취 및 무게측정 등의 준비단계(상온)에서 이미 질량이 지속적으로 감소하고, 신유와 비교하여 같은 온도범위 내에서 더 빠른 속도로 질량이 감소하였다.

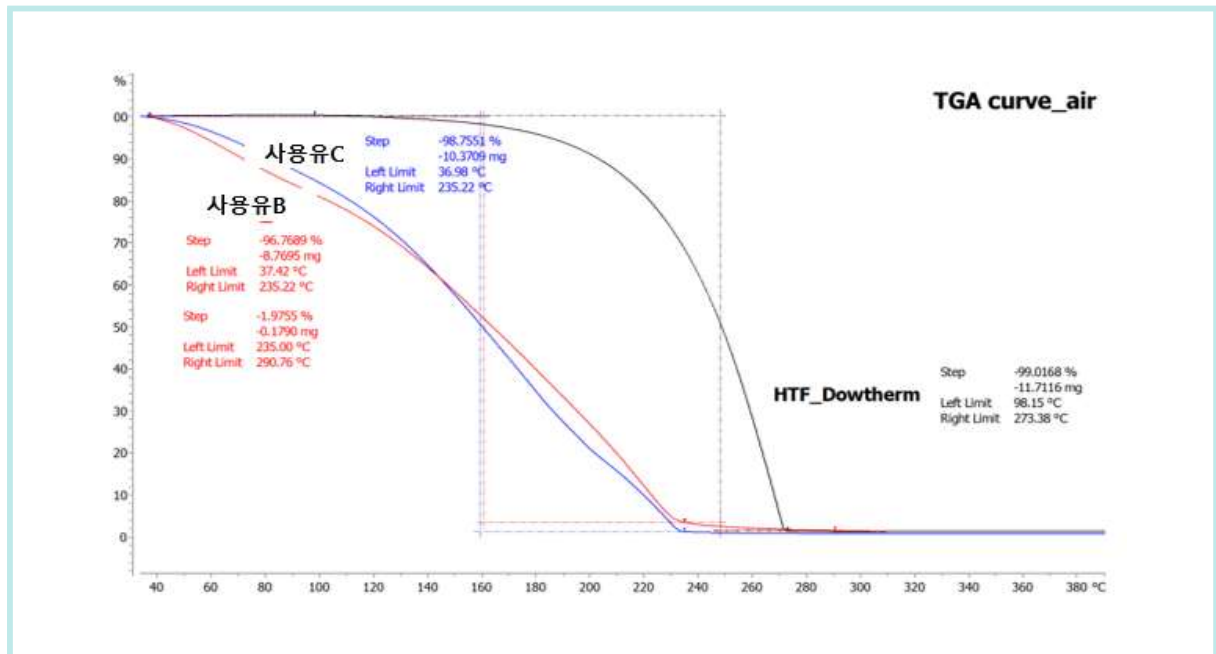
사용유 A와 사용유 B는 첫 번째 질량감소 후, 잔류분에 의한 2차 질량감소를 보이는데 이는 장기간 사용으로 인한 분해생성물인 유기물 슬러지의 분해로 인한 것으로 추정된다.

<표 15> TGA 시험 결과 - 사고 물질 2종

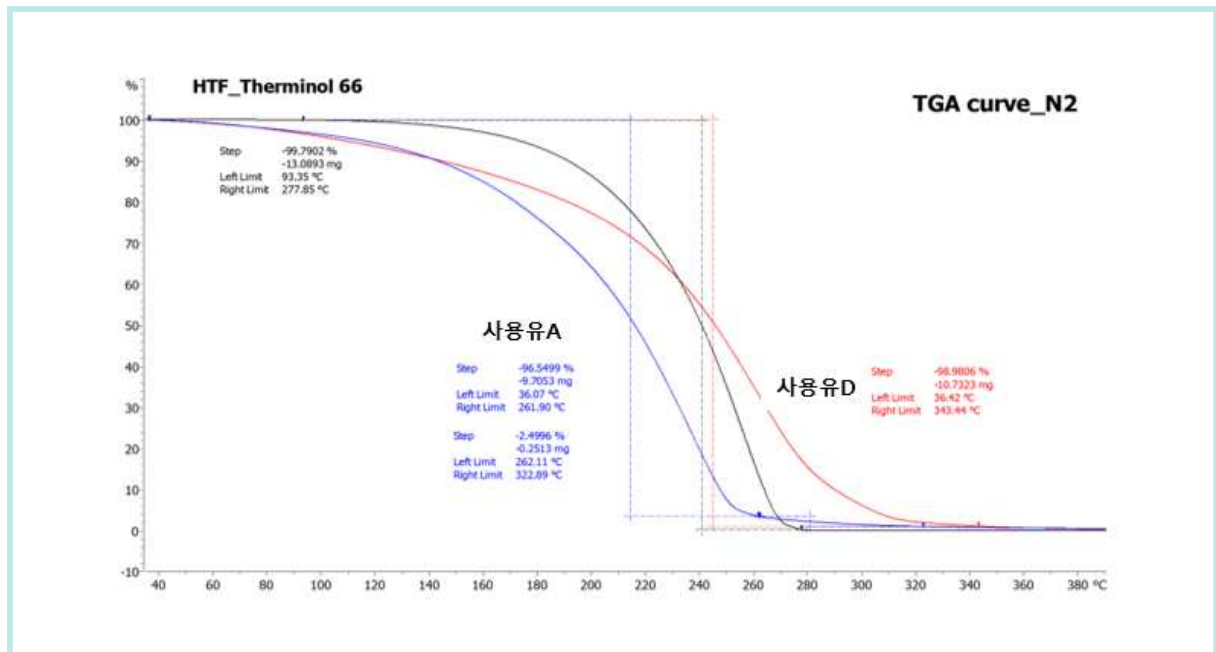
제품명	시료구분	분위기	온도범위 [°C]	질량변화율 [wt %]
therminol 66	신유	공기	93 ~ 269	(-) 100
		질소	93 ~ 278	(-) 100
	사용유A	공기	37 ~ 265 265 ~ 323	(-) 96 (-) 2
		질소	36 ~ 262 262 ~ 323	(-) 97 (-) 2
	사용유D	공기	37 ~ 342	(-) 97
		질소	36 ~ 343	(-) 99
Dowtherm RP	신유	공기	98 ~ 273	(-) 99
		질소	99 ~ 272	(-) 99
	사용유B	공기	37 ~ 235 235 ~ 291	(-) 97 (-) 2
			37 ~ 244 244 ~ 293	(-) 97 (-) 2
	사용유C	공기	37 ~ 235	(-) 99
		질소	38 ~ 231	(-) 99



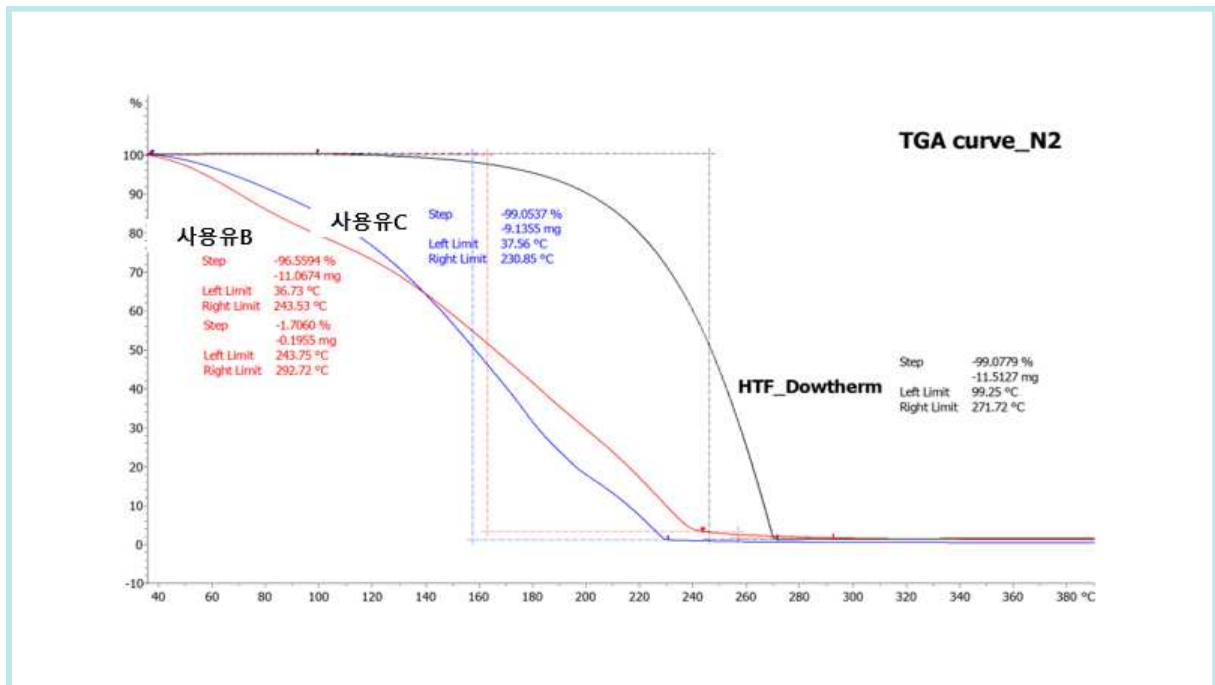
[그림 15] TGA 시험 결과(공기 분위기) - Therminol 66



[그림 16] TGA 시험 결과(공기 분위기) – Dowtherm RP



[그림 17] TGA 시험 결과(질소 분위기) – Therminol 66



[그림 18] TGA 시험 결과 (질소 분위기) – Dowtherm RP

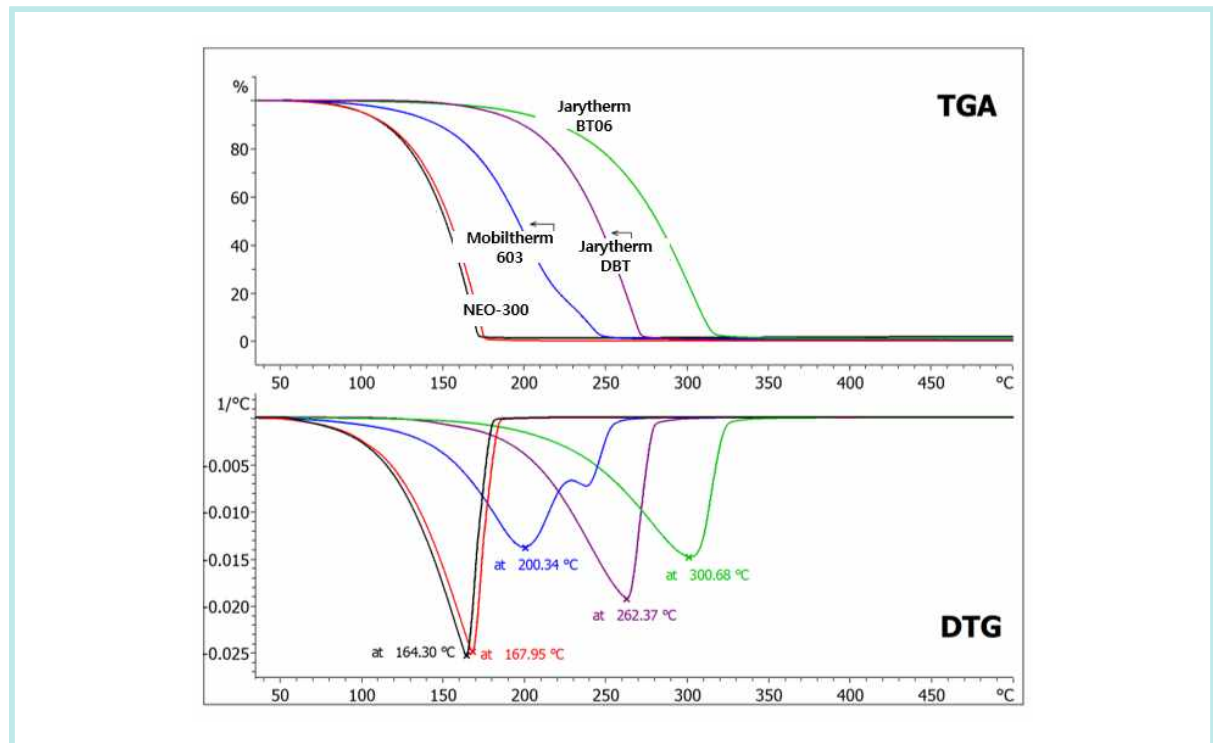
2) 추가 시료

활성(공기) 분위기에서 10℃/min의 승온속도로 (30~500)℃의 온도범위에서 시험한 결과를 <표 16>과 [그림 19~23]에 나타내었다. TGA곡선은 온도에 따른 질량 변화를, DTG곡선은 TGA곡선을 1차 미분한 결과로 DTG 곡선의 분해단계별 최저점은 반응이 가장 빠른 속도로 일어나는 온도로 볼 수 있다.

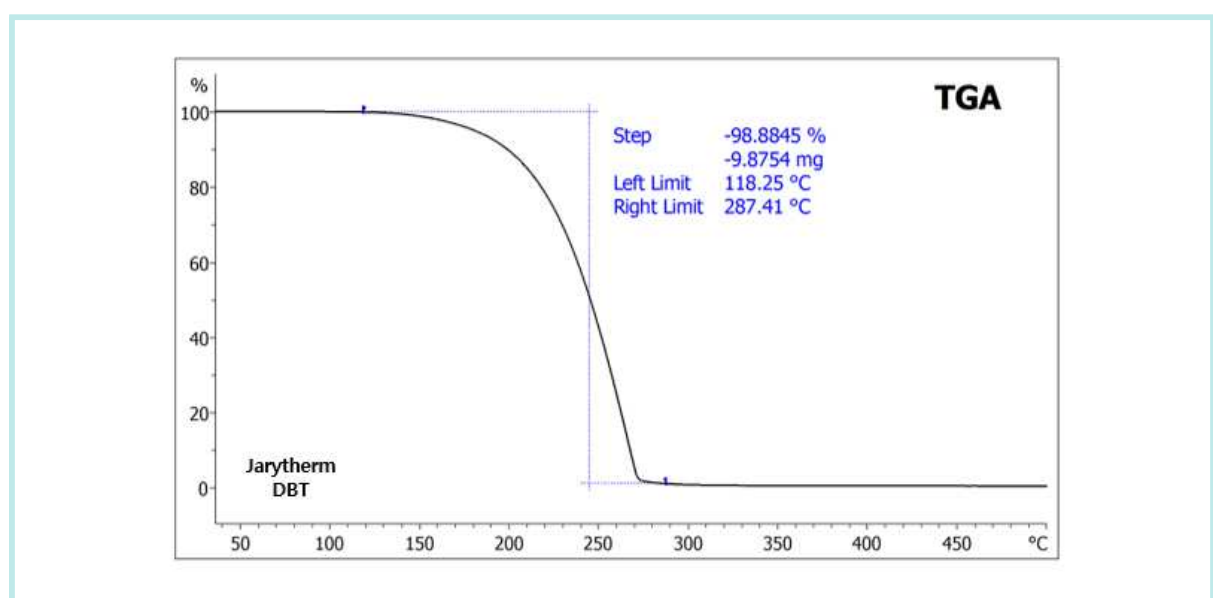
<표 16> TGA 시험 결과 – 추가 물질 4종

제품명	분석결과	
	1단계 (수분 탈착)	
	온도범위 [°C]	질량감소율 [%]
Jarytherm DBT	118 ~ 287	(-) 99
Jarytherm BT06	80 ~ 328	(-) 98
Mobiltherm 603	57 ~ 258	(-) 99
NEO-300	45 ~ 179	(-) 99

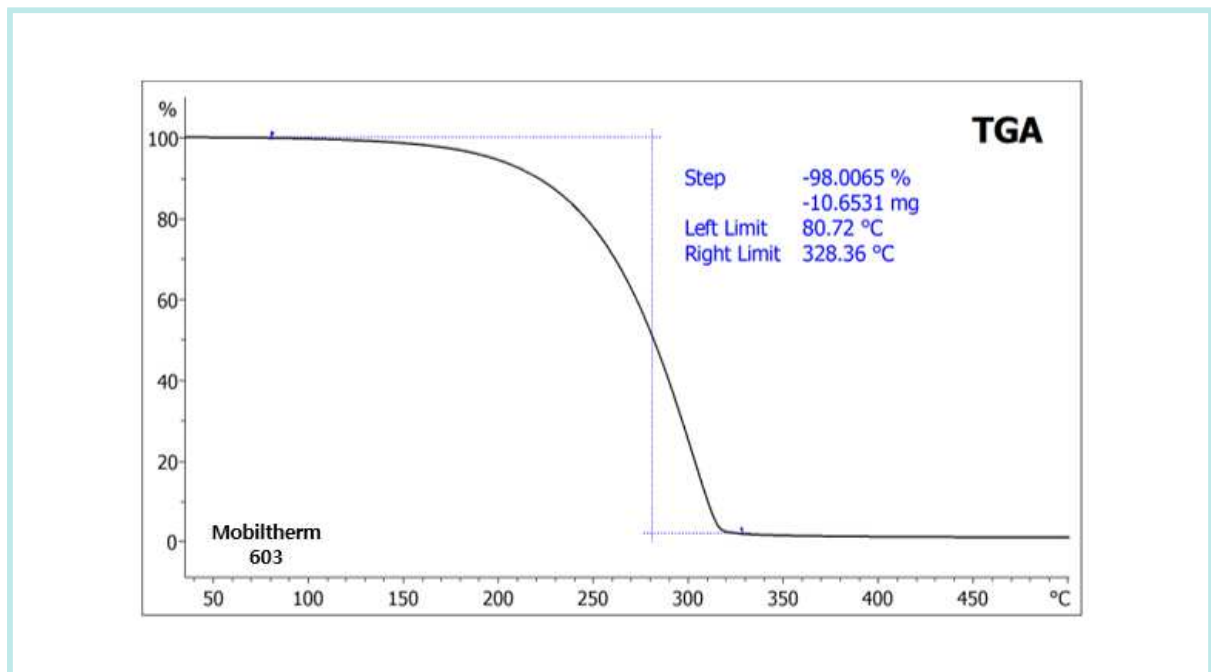
추가 물질 4종 모두 질량감소 구간에서 흡열을 동반하기 때문에 산화분해반응 없이 전량 증발하였으며, NEO-300은 비교적 저온(45℃)에서부터 증발에 의한 질량감소가 시작되고, 179℃에서 질량감소가 종료되었다.



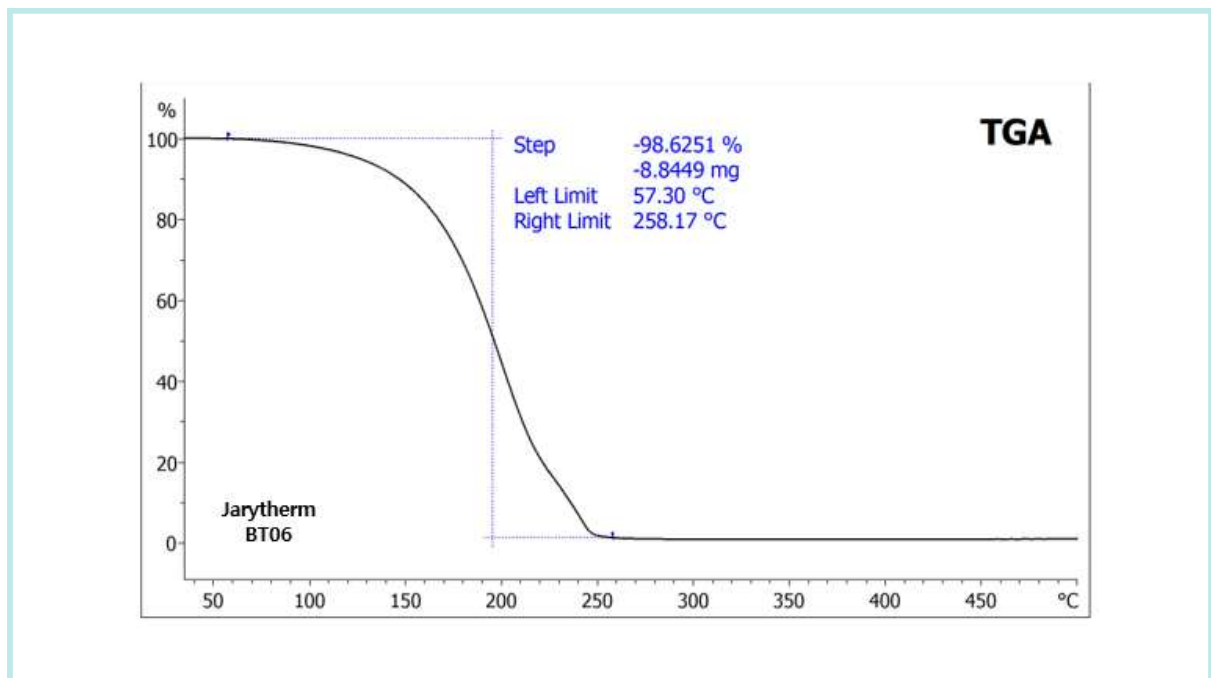
[그림 19] TGA 시험 결과 - 추가 물질 4종



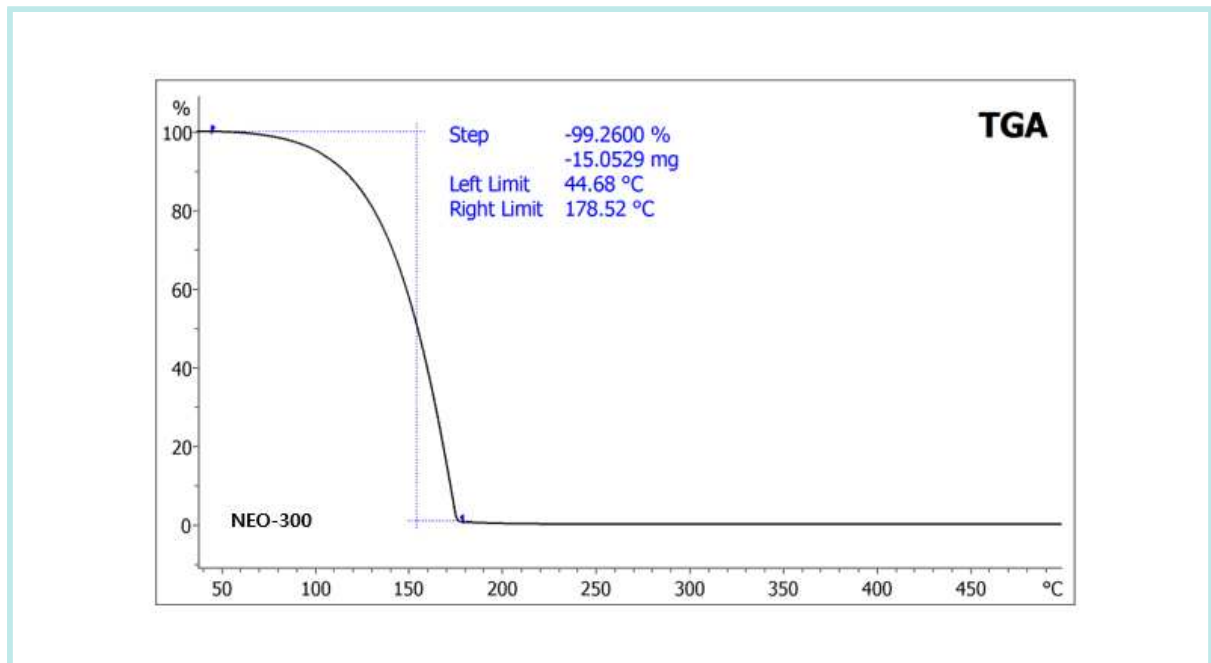
[그림 20] TGA 시험 결과 - Jarytherm DBT



[그림 21] TGA 시험 결과 – Mobiltherm 603



[그림 22] TGA 시험 결과 – Jarytherm BT06



[그림 23] TGA 시험 결과 - NEO-300

2. 인화점 시험 결과

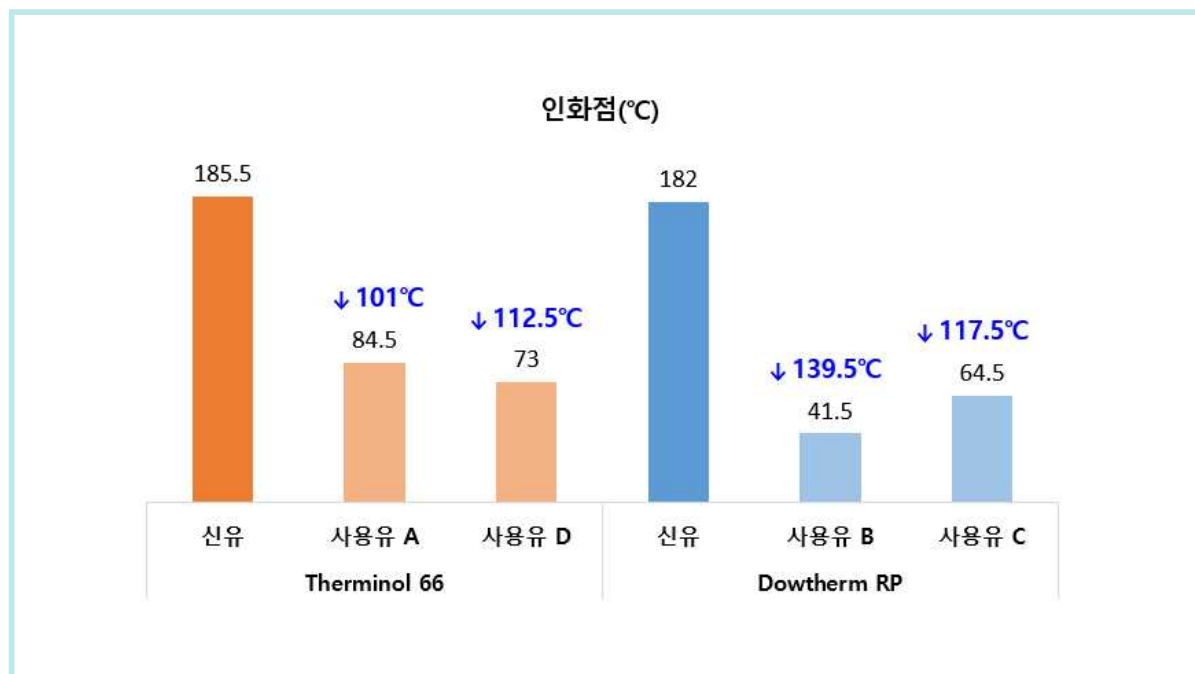
1) 사고발생 시료

사고 열매체유 2종(Therminol 66, Dowtherm-RP)에 대한 신유와 사용유의 인화점 시험 결과를 <표 17> 및 [그림 24]에 나타내었다. Therminol 66, Dowtherm-RP 모두 신유보다 사용유의 인화점이 아주 낮게 측정되었다. 사고발생설비(팽창탱크 A)에서 사용하였던 Therminol 66는 신유가 185°C로 측정되었으나, 사용유 2종(A, D)은 각각 84.5°C, 73°C로 측정되어 사용유가 신유에 비해 100°C 이상 낮게 측정되었다. Dowtherm-RP 역시 신유는 182°C로 측정되었으나, 사용유 2종(B, C)은 각각 41.5°C, 64.5°C로 측정되어 Therminol 66 제품과 같이 사용유가 신유에 비해 100°C 이상 낮게 측정되었다.

사고발생 당시 열매체유(사용유 A)를 인화점(185°C) 이상의 고온(335°C)에서 장기간(17개월) 사용함에 따라 서서히 열화되면서 인화점이 신유 대비 100°C 이상 급격하게 낮아져 화재·폭발 위험성이 증대된 것으로 판단된다. 열매체유를 인화점 이상의 고온에서 사용할 경우 화재·폭발 위험성이 상시 존재하므로 열매체유의 누출을 방지하기 위한 안전관리방안이 무엇보다 요구된다.

<표 17> 인화점 시험 결과 - 사고 물질 2종

구 분	Therminol 66			Dowtherm RP		
	신유	사용유A	사용유D	신유	사용유B	사용유C
인화점[°C]	185.5	84.5	73	182	41.5	54.5



[그림 24] 인화점 시험 결과 - 사고 물질 2종

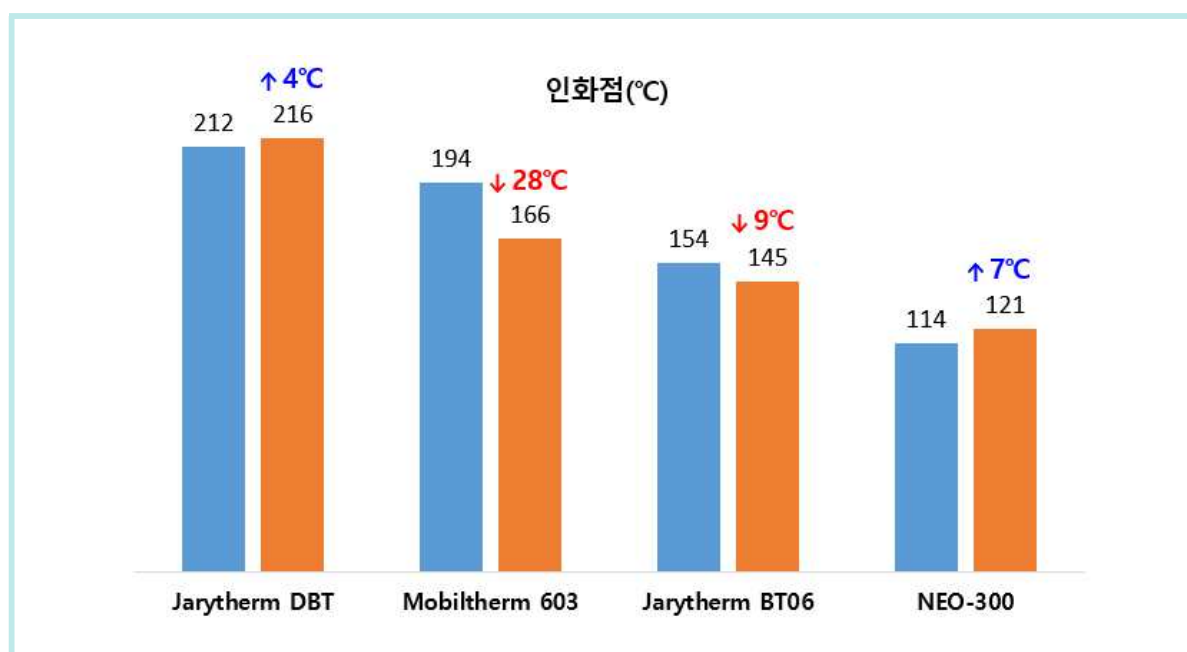
2) 추가 시료

추가 시료 4종에 대한 인화점 시험 결과를 <표 18> 및 [그림 25]에 나타내었다. Jarytherm DBT, NEO-300의 인화점이 신유보다 높게 측정되었으며, Mobiltherm 603, Jarytherm BT06의 인화점은 신유보다 낮게 측정되었다. 특히 사용온도(270°C~280°C)가 제일 높은 Mobiltherm 603의 인화점이 신유 대비 28°C가량 낮게 측정되었다.

<표 18> 인화점 시험 결과 - 추가 물질 4종

(단위: °C)

구분	Jarytherm DBT	Mobiltherm 603	Jarytherm BT06	NEO-300
신유(MSDS)	212	194	154	114
사 용 유 (사용온도)	216 (210)	166 (270~280)	145 (260~270)	121 (250)



[그림 25] 인화점 시험 결과 - 추가 물질 4종

3. 자연발화점 시험 결과

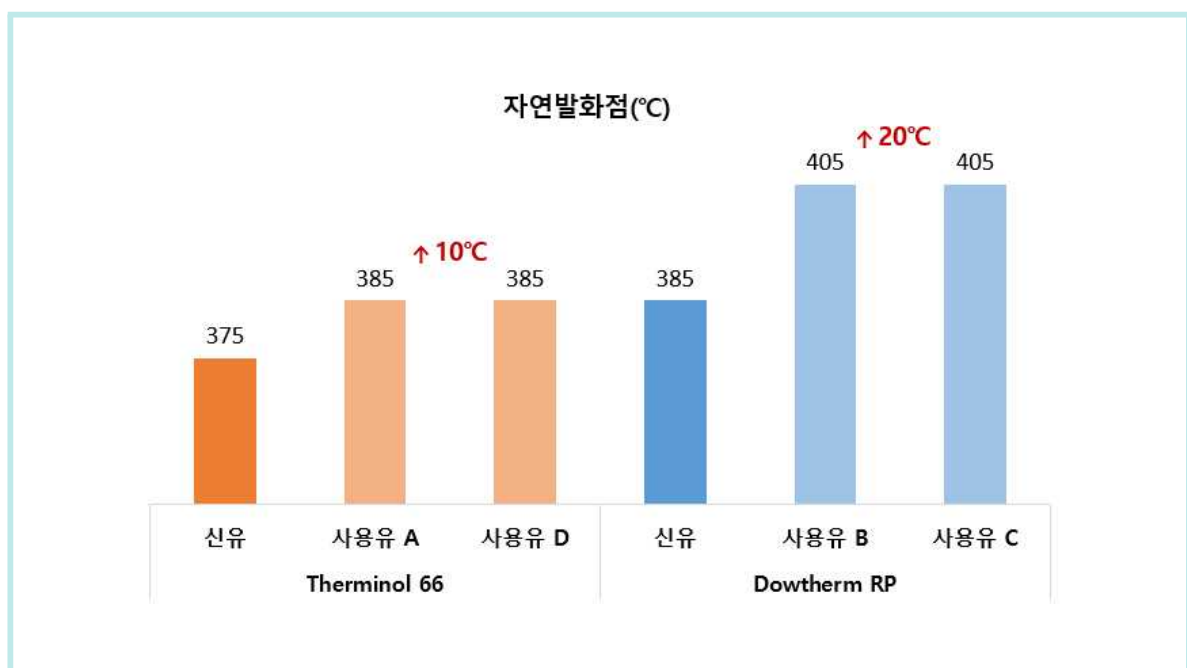
1) 사고발생 시료

발화점은 물질의 온도를 상승시키는 열원의 종류에 따라서 자연발화(spontaneous ignition), 자동발화(auto ignition), 자기발화(pyrophoric ignition)으로 구분되며, 일반적으로 화재·폭발 특성과 관련된 자연발화는 외부에서 열원을 공급하면서 물질의 최저발화온도를 측정하는 자동발화를 의미한다. 본 평가에서는 자동발화점에

해당되는 것으로 사고 열매체유 2종(Therminol 66, Dowtherm-RP)에 대한 신유와 사용유의 자연발화점 시험 결과를 <표 19> 및 [그림 26]에 나타내었다. Therminol 66, Dowtherm-RP 모두 신유보다 사용유의 자연발화점이 각각 10℃ 및 20℃ 가량 높게 측정되었으며, 사용유 간 자연발화점의 차이는 거의 없었다. 이는 열매체유를 일정 이상의 고온에서 장기간 사용할 경우 열 및 산화 분해 등으로 인해 열 축적이 어려워지면서 발화점이 높아진 것으로 추정된다. 열의 축적은 물질의 고유 성질인 반응열의 크기에 영향을 받기도 하지만 가열속도, 표면상태, 압력 등 외부환경의 영향을 크게 받으므로 주의하여야 한다.

<표 19> 자연발화점 시험 결과 - 사고 물질 2종

구 분	Therminol 66			Dowtherm RP		
	신유	사용유A	사용유D	신유	사용유B	사용유C
자연발화점[℃]	375	385	385	385	405	405



[그림 26] 자연발화점 시험 결과 - 사고 물질 2종

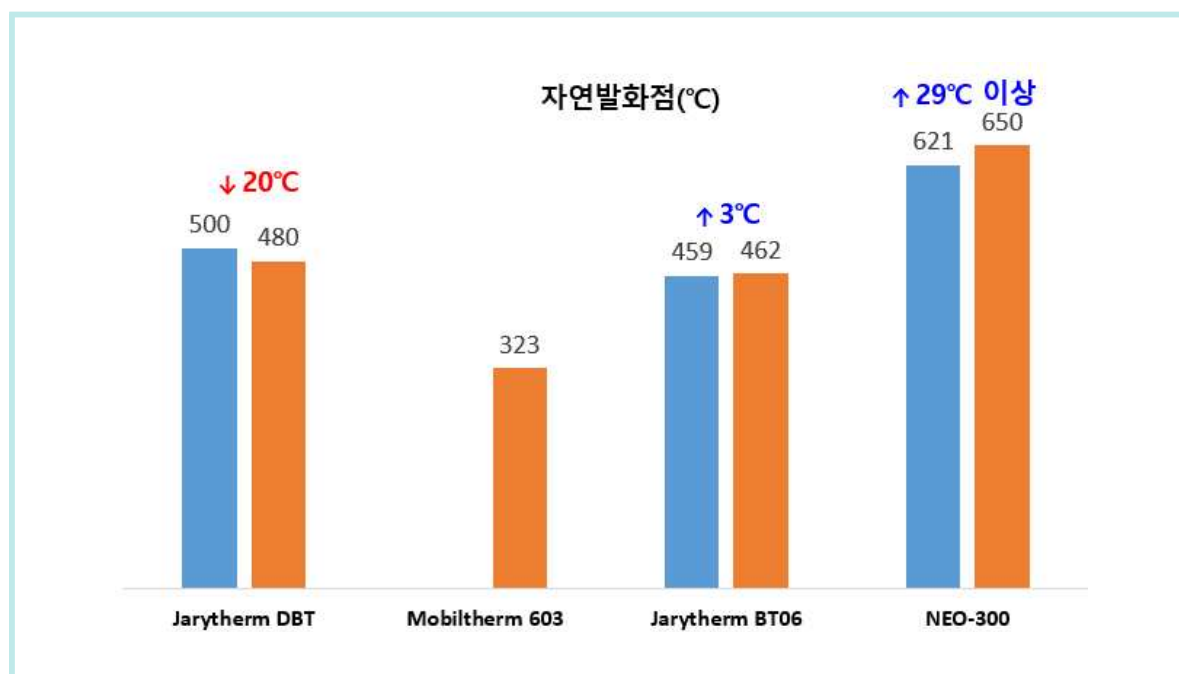
2) 추가 시료

추가 시료 4종에 대한 자연발화점 시험 결과를 <표 20> 및 [그림 27]에 나타내었다. Jarytherm DBT의 자연인화점이 신유보다 높게 낮게 측정되었으며, 나머지 3종의 자연발화점은 신유보다 높게 측정되었다.

<표 20> 자연발화점 시험 결과 - 추가 물질 4종

(단위: °C)

시료명	Jarytherm DBT	Mobiltherm 603	Jarytherm BT06	NEO-300
신유(MSDS)	500	-	459	621
사용유	480 (210)	323 (270~280)	462 (260~270)	650°C 이상으로 측정불가



[그림 27] 자연발화점 시험 결과 - 추가 물질 4종

IV. 요약 및 결론

1. 시험 결과 요약

본 위험성평가에서는 열매체유 보일러의 팽창탱크 화재·폭발 사고의 원인물질인 열매체유의 화재·폭발 위험성을 시험적으로 평가함으로써 열매체유의 화재·폭발 위험성을 재조명하고 향후 동종사고 발생을 예방하기 위한 방안을 제시하고 하였으며, 그 시험 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 열분석(DSC) 결과 사고발생 시료(Therminol 66, Dowtherm RP) 모두 공기 분위기에서는 산소에 의한 산화분해(oxidative decomposition)반응으로 인한 발열피크를 보였으며, 신유의 발열개시온도는 각각 사용유에 비해 낮았으나 1차 발열피크의 반응열은 더 크게 나타났는데, 이는 신유 내 산화분해 되지 않은 사슬들의 산화분해가 시작되기 때문으로 추정된다. 추가 샘플링한 열매체유 4종에 대한 시험 결과, Jarytherm BT06은 152℃, NEO-300은 138℃에서부터 끓는점에 도달하면서 증발에 의한 흡열이 시작되는 것으로 보이며, 이는 장기간 사용에 따른 열화로 인해 분해되면서 비점이 낮은 저분자량 화합물이 생성됨으로 인한 것으로 추정된다. Jarytherm DBT은 95℃, Mobiltherm 603는 80℃ 에서부터 기준선을 이탈하면서 발열이 시작되었으며 증발에 의한 흡열 과정 없이 산화분해(oxidative decomposition)가 발생하는 것으로 보인다.
- 2) 열분석(TGA) 결과 사고발생 시료(Therminol 66, Dowtherm RP) 모두 신유는 (93~96)℃ 범위에서 질량감소가 시작되는 반면 사용유는 시료 채취 및 무게측정 등의 준비단계(상온)에서 이미 질량이 지속적으로 감소하고, 신유와 비교하여 같은 온도범위 내에서 더 빠른 속도로 질량이 감소하였다. 사용유 A와 사용유 B는 첫 번째 질량감소 후, 잔류분에 의한 2차 질량감소를 보이는데 이는 장기간 사용으로 생성된 유기물 슬러지의 분해로 인한 것으로 추정된다. 추가 물질 4종이 경우, 모두 질량감소 구간에서 흡열을 동반하기 때문에 산화분해반응 없이 전량 증발하였으며, NEO-300은 비교적 저온(45℃)

에서부터 증발에 의한 질량감소가 시작되고, 179℃에서 질량감소가 종료되었다.

3) 인화점 측정 결과 사고발생 시료(Therminol 66, Dowtherm RP) 모두 신유보다 사용유의 인화점이 아주 낮게 측정되었다. Therminol 66는 신유가 185℃로 측정되었으나, 사용유 2종(A, D)은 각각 84.5℃, 73℃로 측정되어 사용유가 신유에 비해 100℃ 이상 낮게 측정되었다. Dowtherm-RP 역시 신유는 182℃로 측정되었으나, 사용유 2종(B, C)은 각각 41.5℃, 64.5℃로 측정되어 Therminol 66 제품과 마찬가지로 사용유가 신유에 비해 100℃ 이상 낮게 측정되었다. 추가 시료 4종에 대한 인화점 시험 결과 Jarytherm DBT, NEO-300의 인화점이 신유보다 높게 측정되었으며, Mobiltherm 603, Jarytherm BT06의 인화점은 신유보다 낮게 측정되었다. 특히 사용온도(270℃~280℃)가 제일 높은 Mobiltherm 603의 인화점이 신유 대비 28℃가량 낮게 측정되었다.

4) 자연발화점 측정 결과 사고발생 시료(Therminol 66, Dowtherm RP) 모두 신유보다 사용유의 자연발화점이 각각 10℃ 및 20℃ 가량 높게 측정되었으며, 사용유 간 자연발화점의 차이는 거의 없었다. 추가 시료 4종에 대한 자연발화점 시험 결과 Jarytherm DBT의 자연인화점이 신유보다 높게 낮게 측정되었으며, 나머지 3종의 자연발화점은 신유보다 높게 측정되었다.

2. 열매체유의 위험성 및 안전관리방안

가. 열매체유의 위험성

열매체유 사용 시 화재·폭발 사고를 야기시키는 가장 기본적인 위험성은 밀폐된 설비 내에서 열매체유를 인화점 이상으로 가열하여 사용하는데 있다. 실제 열매체유를 사용하는 대부분의 사업장에서 열매체유를 인화점 이상의 온도에서 사용하고 있어 열매체유의 착화로 인한 화재·폭발 위험성이 상시 존재한다. 특히 열매체유가 공기 중으로 누출될 경우, 가스 상태의 가연성 증기(Combustible Vapor)로 급격하게 변화하여 화재·폭발 분위기를 형성하게 된다. 열매체유는 인화점이 높아

서 공기 중으로 누출되더라도 화재·폭발 위험성이 적을 것으로 인식되기 쉬워 화재·폭발사고 예방에 소홀해질 수 있는데, 인화점이 높을수록 착화의 위험이 줄어들어 화재방지에 유리할 수 있으나 인화점이 높은 것이 이상적이거나 절대적인 것은 아님을 간과해서는 안 된다. 그러나 열매체유를 인화점 이하의 운전조건에서 사용하는 경우에도 열매체유가 고압의 상태로 미세한 크랙(crack) 또는 핀 홀(pin hole)을 통해 누출될 경우, 에어로졸의 형태로 분출되어 인화점 및 발화점보다 낮은 온도에서도 착화될 수 있으므로 이를 예방하기 위한 안전조치 역시 잊어서는 안 된다.

열매체유는 사용온도가 높을수록, 사용기간이 길수록 열분해 및 산화분해로 인해 서서히 열화되어 경질탄화수소 등의 저비점 물질 및 침전물, 슬러지 등의 고비점 물질을 생성하는데, 이는 열매체유의 열안정성 및 열효율 저하, 노화 촉진 등의 원인이 될 뿐만 아니라 화재·폭발 위험성을 증대시켜 예기치 않은 사고를 불러일으킬 수 있다. 특히 저비점 물질은 열매체의 인화점을 낮아지게 할 뿐만 아니라 밀폐된 설비 내에 누적되어 화재·폭발 분위기를 형성하고, 침전물·슬러지 등의 고비점 물질은 안전밸브에 쌓여 정상 작동을 어렵게 하거나 가열로의 튜브 벽에 부착되어 튜브 과열의 원인이 되기도 한다.

그 밖에도, 열매체유로 인한 화재·폭발사고 중 발생이 빈번한 사례로 보온화재(Insulation Fire)가 있다. 보온화재는 유리섬유(glass fiber)나 규산칼슘(calcium silicate) 등의 보온재로 둘러싸인 배관의 접합부나 크랙(crack)에서 누출된 열매체유가 보온재에 스며들어 넓은 가연면적에서 열에너지를 축적하고 있다가 보온재 덮개(insulation cover)의 이탈이나 파손 시 공기와 만나 화재가 발생하는 사고로, 자연발화점보다 낮은 온도에서도 발화가 발생할 수 있으니 주의해야 한다.

나. 열매체유의 안전관리방안

열매체유로 인한 화재·폭발사고를 예방하기 위해선 고온의 열매체유가 공기 중으로 누출되지 않도록 관리하는 것이 무엇보다 중요하다. 특히 이송 배관의 접속부위, 각종 밸브, 용접부, 순환펌프 등 잠재적 누출원에 대한 관리 및 안전조치가 이루어져야 한다. 배관의 접속부위인 플랜지의 체결 불량 및 가스켓·패킹류의 손상, 각종 밸브의 개폐 시 오조작, 순환펌프의 진동에 의한 간격·이완·피로·파괴 발

생, 용접부 및 온도계 노즐 부착부 등의 부식 등에 대한 점검 및 유지관리를 통해 열매체의 누출을 사전에 예방하는 것이 필요하다. 누출원이 보온 처리된 경우 열매체유가 보온재에 스며들어 넓은 가연면적에서 열에너지를 축적하여 자연발화되는 보온화재를 예방하기 위해 보온재는 셀룰라 글라스(Cellular glass)와 같이 비흡습성 재질을 사용해야 한다. 안전밸브 등은 탄소침전물 및 슬러지가 쌓여 정상작동을 방해하지 않도록 정기적인 검사를 통해 이를 예방하여야 하며, 팽창탱크에는 질소 등의 불활성 기체를 주입하여 유입되는 공기로 인해 열매체의 급격한 열화 및 화재·폭발이 발생하지 않도록 조치하여야 한다.

열매체유는 열 안정성 및 산화 안정성이 우수한 물질이지만 일정 이상의 고온에서 장기간 사용할 경우 열분해 및 산화분해로 인해 서서히 열화되어 열매체유의 열안정성 및 열효율 저하, 노화 촉진 등의 원인이 될 뿐만 아니라 화재·폭발 위험성을 증대시켜 예기치 않은 사고를 불러일으킬 수 있으므로 정기적인 검사를 통한 유지·관리가 필요하다. 열매체유의 수명은 운전조건과 사용방법에 따라 달라질 수 있기 때문에 제조사에서 권장하는 교체주기 및 유지보수 기준을 일괄적으로 적용하는 것은 화재·폭발의 잠재적 위험성을 증대시킬 수 있으므로 사업장별로 열매체유를 취급하는 공정조건 및 사용방법에 따른 교체 및 유지·관리 기준을 설정하고 이를 반영하여 열매체유의 성능 및 열화 여부에 대한 정기적인 검사를 실시하여야 한다.

일반적으로 열매체유의 열화여부를 판단하기 위해선 점도, 산가(Acid number), 아세톤 불용성분, 수분함량 등에 대한 분석이 요구된다. 첫째, 점도는 열매체유의 유동성 및 열전달 효율에 영향을 미치는데, 점도가 작아질수록 열전달효율 및 유동성이 좋아지나 점도의 변화는 열매체유가 열화되고 있다는 것을 나타낸다. 시간이 경과함에 따라 폴리페닐계 및 광유의 점도는 증가하고 합성파라핀의 점도는 감소하는 경향이 있다. 둘째, 산가(Acid number)를 측정하면 열매체유의 수화 또는 산화에 의해 산으로 변화되는 정도를 추정할 수 있으며, 산가의 허용 최대치는 파라핀계가 열매체유 1 g당 4.0 mg KOH, 폴리페닐계가 열매체유 1 g당 1.0 mg KOH이다. 셋째, 탄소 및 고체성분과 스케일의 양을 측정함으로써 열매체유의 열화여부를 판단할 수 있으며, 침식을 방지할 수 있는 최대치는 열매체유 100 ml당 50 mg이다. 마지막으로 수분은 저비점 물질 및 산의 생성 원인이 되며, 수분함량의 최대치는 합성파라핀이 2000 ppm, 방향족 화합물은 400 ppm이다.

참고문헌

- 1) KOSHA GUIDE “(D-40-2013) 열매유 보일러에 관한 기술지침”
- 2) 최이락 외, “열매유의 열안정성 및 화재특성 위험성평가”, 산업안전보건연구원, 2017.
- 3) 한인수 외, “국내 화학공장의 열매체유 사용실태와 위험성 분석”, 산업안전보건연구원, 2013
- 4) 이정석 외, “경시변화에 따른 polysiloxane 계열 열매체유의 화재·폭발 위험성평가”, 산업안전보건연구원, 2010
- 5) 구채철 외, “Butadiene Popcorn Polymer의 자연발화 위험성에 관한 연구”, 한국화재소방학회, 2019
- 6) 이주엽, “열매체유 시스템에서 위험성 평가에 의한 안전관리 개선 방안 연구”, 인천대학교, 2013
- 7) 이근원 외, “공정안전관리 사업장의 열매체유 사용실태에 관한 연구”, 한국가스학회, 2014

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업안전연구실
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부)
 - 연구원 : 임진호 (위험성연구부)
서동현 (위험성연구부)
최이락 (위험성연구부)
이준영 (위험성연구부)
김형욱 (위험성연구부)
 - 연구기간 : 2022. 9. 14. ~ 2022. 11. 30.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

열매체유의 화재·폭발 위험성평가

2022-산업안전보건연구원-832

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업안전연구실
 - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장
 - 발 행 일 : 2022년 월
 - 주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - 전 화 : 042) 869-0334
 - F A X : 042) 863-9003
 - Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
-