



열매유의 열안정성 및 화재특성 위험성평가



차 례

I. 서론	177
1. 개요 및 목적	177
2. 공정 및 평가대상 물질	178
3. 평가 범위 및 평가 항목	179
II. 시험 장비 및 방법	181
1. 점도(Dynamic/Kinematic Viscosity)	181
2. 열안정성(Thermal Stability)	188
3. 열분석(DSC, TGA)	191
4. 인화점(Flash Point)	196
5. 자연발화온도(Auto-ignition Temperature)	201
III. 결과 및 고찰	207
1. 점도(Dynamic/Kinematic Viscosity)	207
2. 열안정성(Thermal Stability)	209
3. 열분석(DSC, TGA)	211
4. 인화점(Flash Point)	218
5. 자연발화온도(Auto-ignition Temperature)	219
IV. 열매유의 위험성과 안전대책	222
V. 요약 및 결론	225
참고문헌	227

I. 서론

1. 개요 및 목적

2009년 3월 (주)OOO 공장 열매유 펌프의 Mechanical Seal 교체작업 중 열매유가 누출되어 원인 미상의 외부 점화원에 의해 화재가 발생하면서 소방서 추산 1,800만원의 물적 피해를 입었다.

열매유(Heat transfer oil)는 열교환기 등을 통하여 공정상의 물질을 간접적으로 가열 또는 냉각시키기 위하여 사용되는 물질로 화학 공업, 플라스틱 및 제지 공업, 의약품 공업 등에 다양하게 사용되어지고 있다. 물을 가열하여 발생된 증기의 잠열과 압력을 이용하는 시스템과 비교하여 열매유는 고온에서도 안정성이 우수하고, 저압의 조건에서 사용되며 부식 방지성이 뛰어나다는 등의 장점이 있으나 인화점 이상의 온도로 가열된 상태에서 일정한 압력 하에서 운전되기 때문에 각종 밸브나 연결부위에 누출이 일어날 경우 점화원이 있으면 쉽게 발화할 위험이 있다.

본 위험성평가 보고서에서는 상기의 사업장에서 발생한 화재 사고의 원인물질인 열매유의 신유(사용전) 및 사용유에 대하여 점도, 열안정성, 열분석, 인화점, 자연발화점의 시험을 실시하여 해당 물질의 열안정성 및 화재특성과 관련된 시험 결과를 제공함으로써 사고 발생의 원인을 규명하고 안전 대책에 대한 자료를 제시함으로써 해당 물질의 사용 및 취급과 관련된 사고 예방에 기여하고자 한다.

2. 공정 및 평가대상 물질

사고발생 공정은 물 표면을 열매유로 승온하는 공정으로서 열매 보일러에 의해 320 ℃로 가열된 1차 열매유와의 열교환에 의해 280 ℃로 승온된 2차 열매유(사고 물질)가 열매 이송펌프에 의해 공급된다. 사고당시 열매유 공급 펌프의 Mechanical Seal의 누유 등이 확인되어 정비보수 작업을 위해 해당 공정의 설비전원 및 펌프의 Inlet/Outlet 밸브를 차단한 후, 볼트를 제거하는 과정에서 플랜지 연결부로부터 배관 내부 잔류 열매유가 누출되면서 화재가 발생하였다.¹³⁾

본 위험성평가에 사용된 물질은 2차 열매유로서 신유 및 사용유를 사고 사업장에서 제공받았으며 물질안전보건자료(MSDS)에는 구성성분이 나와 있지 않으나 KOSHA CODE(D-37-2004)에 의해 파라핀 오일 계열의 혼합물로 추정할 수 있다. [그림 1]에서 신유는 사용되지 않은 상태로 투명한 무색의 액체이며, 사용유는 장기간 고온에서 사용되어 열화 및 산화가 진행된 상태로 진한 갈색을 띠고 있다.



신유



사용유

[그림 1] 신유, 사용유의 시료 형태

13) 영남권 중대산업사고예방센터 출처 『사고조사의견서』 참조

3. 평가 범위 및 평가 항목

1) 평가 범위

영남권 중대산업사고예방센터의 사고조사의견서에 따르면 화재가 나기 직전에 수증기와 같은 고온의 열매유 미스트가 분출되기 시작했다는 작업자의 진술이 있었으며, 오일 미스트가 가득 차면서 원인 미상의 점화원에 의해 화재가 발생한 것으로 보고되었다. 정확한 사고 원인 분석을 위해서는 오일 미스트의 발화 위험성평가가 필요하며 이를 위해 방출 압력, orifice size, 착화원과의 충돌 거리 및 각도, 오일 droplet size 등의 변수에 대한 영향 평가를 위한 별도의 장비가 있어야 하지만 현재 우리 센터에서는 보유하고 있지 않기 때문에 본 위험성평가에서는 보유한 시험장비를 활용하여 열매유의 고온산화(Thermal oxidation)에 의한 열안정성 및 화재 특성에 국한하여 시험 및 평가를 실시하였다.

2) 평가 항목

(1) 점도(Dynamic/Kinematic Viscosity)

점도는 열매유의 물리화학적 특성 중 가장 기본이 되는 성질로서 장기간 사용에 따른 열화 또는 산화에 의해 변하는 값이기 때문에 열매유 제조업체에서는 열매유의 교환 시기를 설정하는 기준 시험 중의 하나로 사용되고 있다.

(2) 열안정성(Thermal Stability)

열안정성 시험을 통해 외부 가열에 따른 시료의 온도 및 압력 거동을 동시에 측정하여 열적 위험성을 판단하는데 필요한 자료를 얻고자 하였다.

(3) 열분석(DSC, TGA)

시차주사열량계(DSC)를 이용하여 신유 및 사용유의 산화개시 온도 및 열안정성을 평가하고, 열중량분석(TGA)을 통해 온도에 따른 휘발물질의 구성비 등을 분석함으로서 향후 진행되는 화재 특성 시험의 가이드라인을 제시하고자 하였다.

(4) 인화점(Flash Point)

인화점은 시료를 가열하여 불꽃을 유면으로 대었을 때 증기와 공기의 혼합 기체가 섬광을 발하며 연소하는 최저의 온도로서, 점도와 마찬가지로 열매유의 교환 시기를 설정하는 기준이 되며 취급 및 사용상의 위험성을 판단하는데 유용하다.

(5) 자연발화온도(Auto-ignition Temperature)

점화원과 직접적인 접촉 없이 스스로 점화 할 수 있는 가장 낮은 온도를 측정하는 시험으로서, 인화점과 마찬가지로 취급 및 사용상의 위험성을 판단하는데 유용하다.

II. 시험 장비 및 방법

1. 점도(Dynamic / Kinematic viscosity)

점도는 유체의 점성 정도를 나타내는 값으로서, 유체의 흐름에 대한 내부 저항을 말한다. 역학(또는 절대)점도(Dynamic viscosity)는 중력을 고려하지 않은 점도로서 유체에 적용된 전단 응력(Shear stress)과 전단 속도(Shear rate) 사이의 비율이며, 점도계를 사용하여 주어진 전단 속도에서 점도를 측정한다. 동점도(Kinematic viscosity)는 중력 하에서 유체의 흐름에 대한 저항을 나타내며, 교정 상수를 갖는 유리제 모세관식 점도계를 사용하여 측정하고자 하는 시료의 일정량을 흘러 보낼 때 걸리는 시간을 측정하여 동점도를 구한다. 역학점도¹⁴⁾ 및 동점도의 계산은 다음과 같다.

$$v = C \times t$$

v : 동점도(mm²/s)
 C : 점도계의 교정 상수(mm²/s²)
 t : 평균 유출 시간(s)

위 식에 따라 계산된 동점도(v)와 밀도(ρ)로부터 절대점도(η)를 계산한다.

$$\eta = v \times \rho \times 10^{-3}$$

η : 역학점도(mPa · s)
 ρ : 동점도 측정시와 같은 온도에서의 밀도(kg/m³)
 v : 동점도(mm²/s)

14) 역학점도는 일반적으로 점도로 칭한다.

1) 점도(Dynamic Viscosity)

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : BROOKFIELD DV-II+ Pro Viscometer

나) 제작사 : BROOKFIELD(미국)

(2) 구성 및 역할

가) 측정범위별로 LV(저점도)와 RV(고점도) 2개의 점도계가 있으며, 예상되는 점도에 따라 [그림 2] a.의 ULA 또는 Spindle을 선택하여 점도를 측정한다.



a. ULA Adaptor



b. 항온조에 설치한 점도계



c. Spindle

[그림 2] 점도 시험기

(3) 시험 중 주의사항

점도계는 반드시 수평으로 놓아야 하고, 비커에 시료를 채운 후 항온조에서 충분한 시간동안 두어 희망온도가 되도록 해야 한다.

(4) 시험방법

본 장비는 점도 측정기기(DV-II+ Pro Viscometer)와 Spindle로 구성되어 있고 Newton의 점도법칙에 근거하여 점도를 구하는 장비이다. 이 시스템에서는 측정하고자 하는 시료의 점도를 예상하고 그 예상된 범위에 맞는 Spindle을 선택하여 점도계에 연결한 후 일정 속도 회전시키면서 점성항력에 의한 속도차이를 이용하여 점도를 구한다.

가) 시험 규격 : KS M ISO 2555: 2002

"플라스틱-액상, 현탁상 또는 분산상의 수지-브룩필드법에 의한 겔보기 점도의 측정"

나) 적용 대상 : 플라스틱-액상, 현탁상 또는 분산상의 수지

(5) 시험 절차

가) 회전수와 Spindle 선택 : 측정할 점도의 값, 희망하는 정확도 및 속도 구매를 고려하여 회전수와 Spindle의 조합을 선택한다.

※ Torque가 100 %에 가까울수록 정확도가 높고 (45 ~ 95) % 범위를 유지하는 것이 좋다

나) 가드를 이용한 경우는 가드를 먼저 붙이고 점도계를 지지대에 설치한다.

다) 기포를 발생시키지 않도록 주의하면서 비커를 제품으로 채운 다음 항온조에 넣고 희망온도에 도달하기 위해 충분한 시간을 방치한다.

- 라) 점도계의 전원을 켜 다음 Spindle을 제거한 후 기기를 초기 화시키기 위해 zeroing을 한다.
- 마) Spindle은 40 °의 각도로 유지하고 제품 안에 가라앉힌다.
- 바) 모터를 돌린 후 점도값이 일정하게 유지되면 점도값을 읽고 기록한다.

(6) 결과 평가

연속 2회 이상 측정값이 서로 3 % 이상의 차이가 나지 않을 때까지 측정하고 평균값을 구한다.

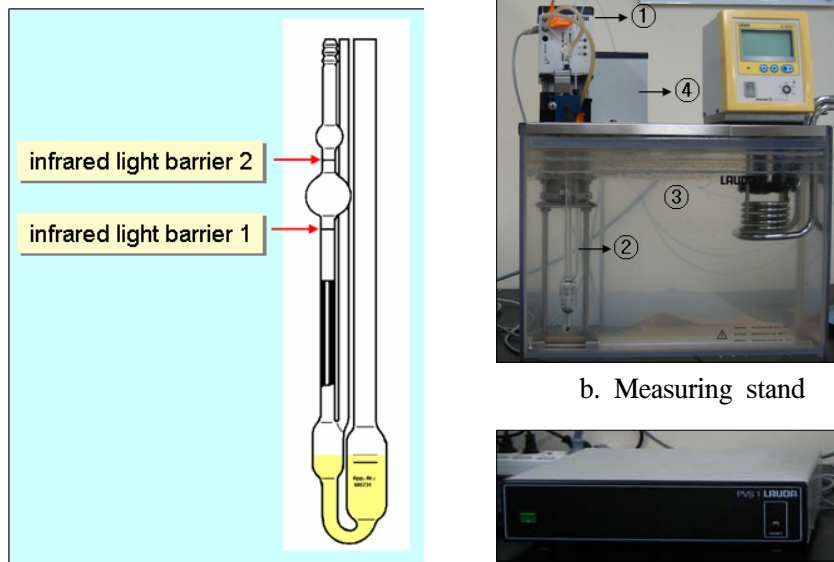
2) 동점도(Kinematic Viscosity)

(1) 장비명 및 제조사 Processor Viscosity System PVS1

- 가) 장비명 : Processor Viscosity System PVS1
- 나) 제작사 : LAUDA(독일)

(2) 구성 및 역할

- 가) Measuring stand [그림 3] b-①: holder로 점도계를 장착할 수 있으며, 펌프를 이용해 시료를 상부 눈금(infrared light barrier 2) 위로 끌어 올려 적외선 감지기를 통해 하부 눈금(infrared light barrier 1)까지 시료가 흐르는 시간을 측정
- 나) Ubbelohde 점도계 [그림 3] b-②
- 다) 항온조 [그림 3] b-③ : 상온에서 100 °C까지 가열할 수 있음.
- 라) VRM(Viscosity Rinsing Module) [그림 3] b-④ : 시험 완료 후 세척용매로 자동 세척할 수 있음.



a. Ubbelohde 점도계

b. Measuring stand

b. Control unit

[그림 3] 동점도 시험기

(3) 시험 중 주의사항

- 가) 시험 온도에서 구성성분 중 휘발분 증발이 일어날 경우, 조성변화로 인하여 측정되는 값에 영향을 줄 수 있기 때문에 순수물질이 아닌 혼합물의 경우는 측정결과의 신뢰도에 영향을 줄 수 있다.
- 나) 실리콘 액체, 플루오르화 탄소 및 기타 액체 등 세척제로 제거하기 어려운 액체들에 사용되는 점도계는 교정하는 동안을 제외하고는 전용으로 사용되어야 한다.

(4) 시험방법

본 장비는 일정한 온도하에서 교정된 점도계의 모세관을 통하여 중력하에서 흐르는 일정한 부피의 유체에 대하여 시간을 측정하며, 동점도는 측정된 유출시간과 점도계 교정상수 곱의 결과이

다. 점도계는 KS M ISO 3105 규격에 적합한 Ubbelohde 점도계를 사용하였다.

가) 시험 규격 : KS M ISO 3104: 2008

“석유제품-투명 및 불투명 액체-동점도 시험방법 및 점도계산“

나) 적용 대상 : 투명 · 불투명 액체 석유제품

다) 시험 조건 : 시료에 고체가 포함되어 있을 경우, 75 μm 필터로 여과해야 하며, 시료가 채워진 점도계가 시험 온도에 도달하도록 30분 이상 항온조에 충분히 유지시킨 후 시험하여야 한다.

(5) 시험 절차

가) 점도계의 선택 : 시료의 예상되는 동점도값을 고려하여 점도계를 선택한다.

나) 점도계 교정 : 점도를 알고 있는 표준시료를 이용해 점도계 상수를 교정한 후, 얻어진 상수로 다른 표준물질의 점도값을 측정하여 규격에 명시된 범위 내에 있을 경우, 해당 점도계의 상수로 인정한다.

다) 예비 시험 : 측정하고자 하는 온도에서 시료가 채워진 점도계를 30분 이상 유지시킨 후, 예비 시험을 통해 벽면을 미리 wetting 시키는데 이는 시료의 온도 평형을 촉진하며, 점도계의 측정의 정확도를 높여 준다.

또한, 시료를 점도계의 모세관 상부 눈금 위로 약 7 mm 지점에 시료의 높이가 위치하도록 펌프를 조절한다.

라) 본 시험 : 펌프가 켜짐과 동시에 시료가 상부 눈금 위로 끌어 올려지며, 펌프가 꺼지면 중력 하에서 자연스럽게 흐르게

되면서 메니스커스가 상부 눈금에서 하부 눈금까지 통과하는 시간이 측정되어 나온다.

(6) 결과 평가

총 3회 측정하여 <표 1>의 측정, 반복 및 재현 정밀도에 들어오는 결과 값에 대하여 최종 동점도 값으로 결정한다.

〈표 1〉 동점도 정밀도

시료	광유	혼합유
온도	40, 100 °C	40, 100 °C
측정 정밀도 (determinability, d)	0.20 %	0.13 %
반복 정밀도 (repeatability, r)	0.11 %	0.26 %
재현 정밀도 (reproducibility, R)	0.054 %	0.76 %

2. 열안정성(Thermal Stability)

열안정성은 영국 HEL사에서 개발한 시험기인 열안정성 시험기(Thermal Screening Unit, TS^u)로 측정하였다. TS^u는 온도 프로그램에 따른 화학물질의 물리적 성질을 온도의 함수로 측정하는 열분석 장치의 일종이다. 열전대와 압력 센서가 있어 열적 및 압력 거동을 동시에 측정할 수 있어 시료의 온도 변화, 압력 변화, 온도 및 압력 상승 속도 등의 결과를 바탕으로 초기 시험에서 폭주반응 여부 및 시료의 저장온도 안정성 분석 등을 판단할 수 있는 자료를 얻을 수 있다.

1) 시험장비

(1) 장비명 및 제조사

- 가) 장비명 : TS^u(Thermal Screening Unit)
- 나) 제조사 : HEL사(영국)

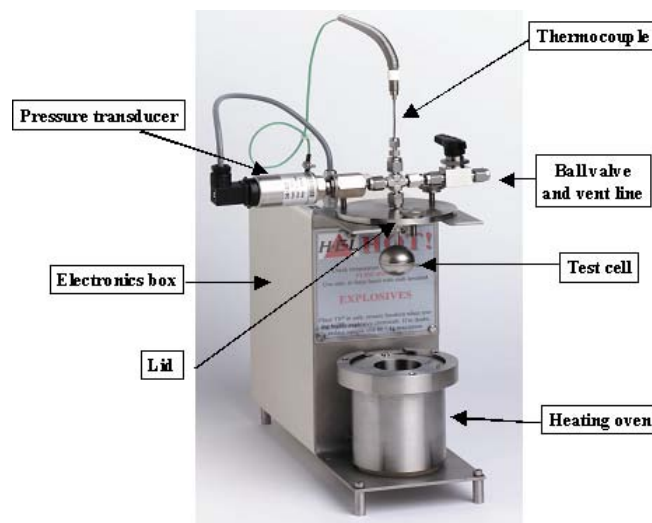
(2) 구성 및 역할

- 가) Test Cell : 시료를 담는 용기로서 Hastelloy 재질로 용량은 8 ml이며 200 bar까지 견딜 수 있다.
- 나) Heating oven : Test cell을 넣어 가열하게 되며 실온에서 400 °C까지 (0.5 ~ 5) °C/min의 속도로 가열할 수 있다.

(3) 시험 중 주의사항

- 가) 시험용기가 과열되면 누출될 수 있기 때문에 흡 후드 안에 설치해야 하며 앞 창문을 내려놓고 사용해야 한다.
- 나) 실험 후 오븐이 실내 온도로 냉각되었는지 확인해야 하며,

냉각 후에도 응축되지 않은 가스의 상당한 압력이 있을 수 있기 때문에 장치를 분리하기 전에 볼 밸브를 서서히 열어 주어야 한다.



[그림 4] TS^u(Thermal Screening Unit) 시험기

2) 시험방법

TS^u는 온도 프로그램 하에서 시료의 온도 및 압력 변화를 측정하는 장치로 200 bar의 압력을 견딜 수 있는 테스트 셀에 시료를 투입한 후 뚜껑에 장착하여 오븐에 넣어 가열하게 된다.

(1) 적용 대상 : 액상 및 고체상의 시료

(2) 조건 및 주의사항 : 미지의 물질, 폭발 가능성 물질 등의 위험한 물질의 최초 시험 시에는 시료 크기를 최소화하여 열전대 끝을 닿을 정도로 투입한다.

(3) 시험 절차

- 가) 시험 용기에 압력을 가하여 압력이 일정한지 확인한다.
- 나) 시험 용기에 시료를 투입한 후, 뚜껑에 나사를 조이고 오븐 내에 장착한다.
- 다) 설정된 온도 프로그램에 따라 시험을 수행한다.

3. 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 있으며 대표적인 방법들은 <표 2>와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

〈표 2〉 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

1) 시차주사열량계(DSC ; Differential Scanning Calorimeter)

DSC(시차주사열량계)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 나타낸다. 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 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 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 등과 같은 물리적 변화를 구할 수 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

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



a. DSC



b. Cooler

[그림 5] DSC(Differential Scanning Calorimeter)

나) 장비 구성 및 사양

- DSC는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.

〈표 3〉 DSC measuring cell 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) °C
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 μ W

(2) 시험방법

가) 시험 규격 : ASTM E2009-02

(Standard test method for oxidation onset temperature of hydrocarbons by DSC : *Test Method C*)

나) 적용 대상 : 금속, 유기물, 고분자 등

다) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 μl 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

다) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 알루미늄(Al) 재질의 pan(container)을 사용하였으며 3가지 조건하에서 시험하였다.

- sealing tool을 이용하여 lid로 밀봉 한 후, piercing kit를 이용하여 pan의 lid에 (50 ~ 100) μm 의 작은 구멍(pinhole)을 내어 공기와 접촉하도록 한 pan
 - sealing tool을 이용하여 lid로 밀봉한 pan(내압 0.2 MPa)
 - lid 없는 open pan
- 시료량은 (3 ~ 3.3) mg, 공기 및 질소 분위기하(유량 50 ml/min)에서 측정하였으며, 승온속도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시키면서 (20 ~ 500) $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

2) 열중량분석기(TGA ; Thermo Gravimetric Analyzer)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발

(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 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 조성비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생한 가스를 정성분석할 수 있다.

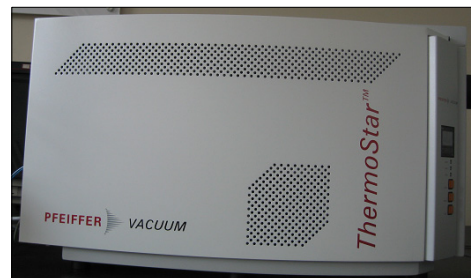
(1)시험장비

가) 장비명 및 제작사

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



a. TGA



b. Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 6] TGA(Thermo Gravimetric Analyzer)

나) 장비 구성 및 사양

- Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C 의 작동 범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있으며 본 시험에서 가스분석은 제외하였다.

〈표 4〉 TGA 사양

항 목	Spec.
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

가) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질

나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µl로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과와 재현성에 영향을 줄 수 있다.

다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 10 mg을 분취하여 alumina (aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후, 공기 및 질소 분위기하(유량 50 ml/min)에서 10 °C/min의 승온속도로 (25 ~ 500) °C 온도범위에서 측정하였다.

4. 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 5>과 같다.

〈표 5〉 인화점 시험 방법의 종류

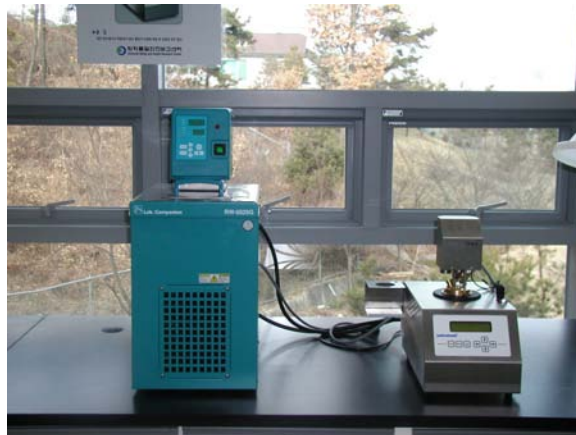
인화점 종류	시험방법	적용기준	적용유종
밀폐식 인화점	태그 밀폐식	인화점이 93 ℃ 이하인 시료 ※ 적용제외 시료 a) 40 ℃의 동점도가 55 mm/s 이상인 시료 b) 시험 조건에서 기름막이 생기는 시료 c) 현탁 물질을 함유하는 시료	원유 가솔린 등유 항공 터빈 연료유
	신속 평형법	인화점이 110 ℃ 이하인 시료	원유, 등유, 경유, 중유, 항공 터빈 연료유
	펜스키마텐스 밀폐식	밀폐식 인화점의 측정이 필요한 시료 및 태그 밀폐식 인화점 시험 방법을 적용할 수 없는 시료	원유, 경유, 중유, 전기 절연유, 방청유, 절삭유제
개방식 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 7] 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 유

발하는 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 8] 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 9] 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 6>에 근거하여 인화점 시험 방법을 결정한다.
- 나) <표 6>에 따라 시료컵에 시료를 채운 다음 시험 장치별로 프로그램 Start 버튼을 눌러 인화점 측정을 시작한다.
- 다) 예상 인화점을 알고 있을 경우 이를 입력하면 <표 6>과 같이 승온 속도와 시험불꽃을 대는 온도간격에 따라 측정하게 된다.
- 라) 예상 인화점을 모를 경우 사전에 Scanning 모드에서 인화점을 측정해야 한다.

〈표 6〉 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 °C 미만	1 °C/60 ± 6 초	0.5 °C 마다
		60 °C 이상	3 °C/60 ± 6 초	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±0.5 °C /분	2.0 °C 마다

(3) 결과 평가

연속된 3회의 결과의 평균값을 사용하며 계산 방법 및 정밀도는 <표 7>에 따른다.

〈표 7〉 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											

5. 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.¹⁵⁾

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.

15) 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 실제로 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 10] 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.
- 라) 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.
- 마) 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 다양한 인자에 의해서 값이 변화될 수 있다. 본 시험 평가에서는 DIN 51794 규격

을 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) °C 이내의 시료는 측정이 가능하나, 발화지연시간이 길거나 측정기간 중 물질변화(분해, 반응 등)나 상변화가 발생하는 시료는 측정 결과의 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 °C/min 의 속도로 플라스크를 가열한 후 측정 대상 시료의 예상 발화점(임의 결정)의 전후 100 °C 범위에서 20°C 간격으로 샘플을 투입하여 발화여부를 측정한다.

다) 본 시험 : 예비시험에서 측정된 발화온도를 기준으로 ± 5 °C 단위로 온도를 조절하여 샘플을 투입, 발화가 되는 최저온도를 결정한다.

라) 최종 시험 : 본 시험에서 결정된 발화온도를 기준으로 ± 2 °C 단위로 온도를 조절하여 샘플을 투입, 발화가 되는 최저온도를 자연발화점으로 결정한다.

(5) 결과 평가

3단계의 시험을 통해서 결정된 측정값 중 가장 낮은 온도를 최

중 자연발화점으로 결정하며, 총 3회 측정하여 <표 8>, <표 9>의 반복성 및 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 5 ℃단위로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정한다.

〈표 8〉 자연발화점 반복성(repeatability) 최대허용편차-동일 시험자, 장비

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

〈표 9〉 자연발화점 재현성(reproducibility) 최대허용편차-다른 시험자, 장비

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

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 점도(Dynamic / Kinematic viscosity)

신유 및 사용유에 대하여 점도 및 동점도 시험을 실시하였으며 결과는 <표 10>과 같다.

1) 결과 요약

<표 10> 점도, 동점도 시험 결과 요약

시험	신유	사용유	온도	비고
점도(mPa · s)	17.05	12.48	40 ℃	spindle:ULA
동점도(mm ² /s)	20.78 ^{a)}	15.81 ~ 16.28	40 ℃	점도계: Ic(상수:약 0.03)

a) 업체 및 공단DB 출처 MSDS상의 동점도값 : 20.3 mm²/s(at 40 ℃)

2) 결과 및 고찰

(1) 점도

신유와 사용유에 대한 점도를 측정한 결과 신유는 17.05 mPa · s, 사용유는 12.48 mPa · s로 사용유의 점도가 낮게 나왔다.

(2) 동점도

가) 신유

- 신유의 동점도는 40 ℃에서 20.78 mm²/s로 측정되었다.

나) 사용유

- 사용유의 경우, 총 12회의 시험을 실시하였으나 상부 눈금에서 하부 눈금까지 내려오는 시간의 편차가 커 계산된 동점도값을 최소값에서 최대값까지 범위로 계산하여 (15.81 ~ 16.28) mm^2/s 을 얻었다. 이는 사용유의 경우, 고온에서 장기간 사용되었기 때문에 고온 산화, 열분해 등으로 노화되면서 타르나 슬러지를 생성하는 등의 변화로 인해 편차가 큰 것으로 추정된다.

2. 열안정성(Thermal Stability)

1) 시험조건

대상 시료에 대하여 TS^U(Thermal Screening Unit) 장비를 이용하여 승온 및 등온 2단계에 걸친 온도 프로그램에 따라 시료의 온도 및 압력 변화를 관찰하였다.

〈표 11〉 TS^U 시험조건 요약

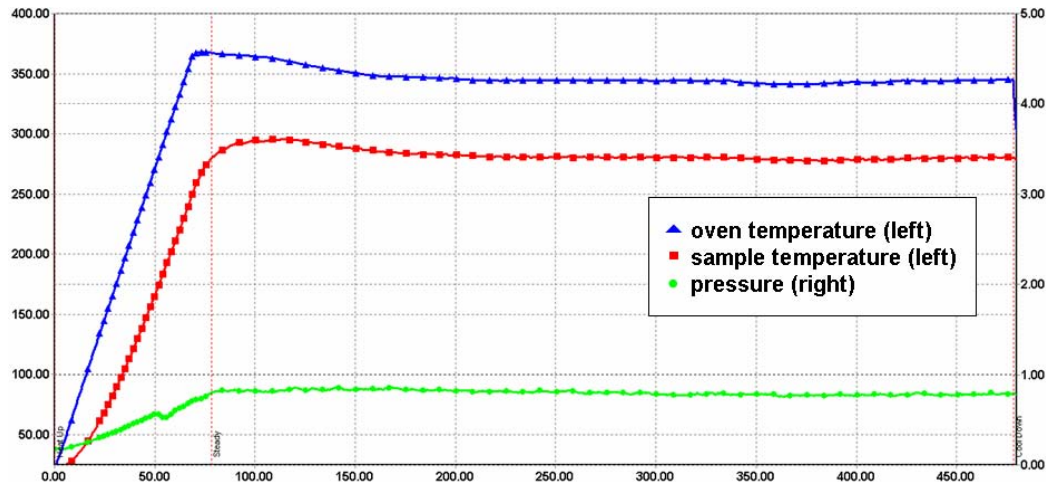
시료	step 1 : 승온		step 2 : 등온	
	승온 속도	온도 범위 ^{a)}	등온 온도 ^{b)}	등온 시간
신유	10 °C/min	~ 366 °C	280 °C	400 min
사용유	10 °C/min	~ 350 °C	280 °C	400 min

a) oven 온도로서 시료의 온도를 280 °C에 맞추기 위해 설정한 온도

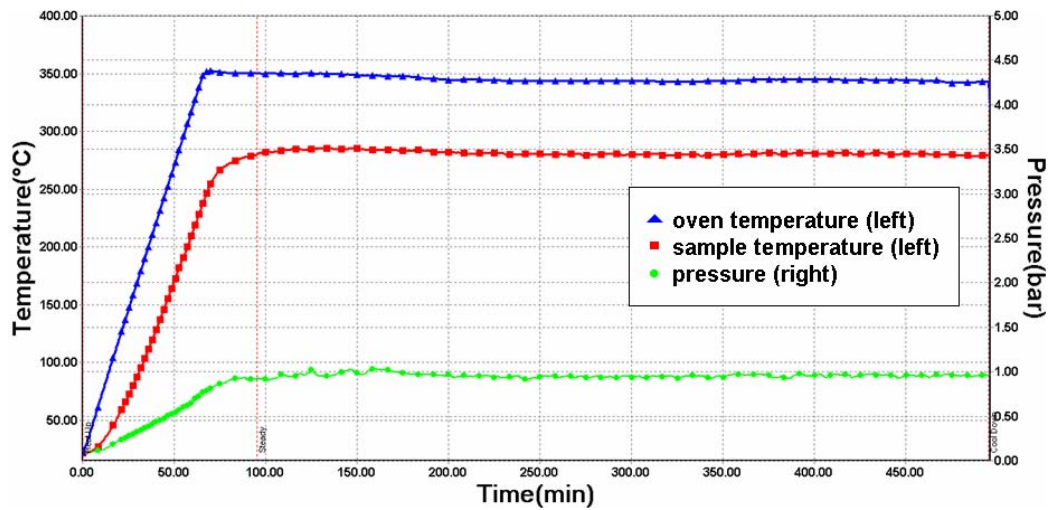
b) sample 온도

2) 결과 및 고찰

신유 및 사용유를 10 °C/min의 속도로 가열한 후, 280 °C에서 400 분간 등온으로 가열한 결과, 분해로 인한 발열 또는 휘발 물질에 의한 급격한 압력 증가 현상은 보이지 않았으며, 압력은 온도에 따라 증가하다가 등온단계에서 1 bar를 넘지 않았다. 이를 통해 열매유의 신유 및 사용유 모두 밀폐계에서 비교적 열적으로 안정하다고 할 수 있다.



[그림 11] 신유의 TS^u 시험 결과



[그림 12] 사용유의 TS^u 시험 결과

3. 열분석(DSC, TGA)

대상 시료에 대하여 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA)를 사용하여 실시하였으며 시험조건 및 결과는 <표 12>, <표 13>, <표 14>와 같다.

1) 시험조건

DSC를 사용하여 공기 및 질소 분위기에서 시료가 담긴 용기의 가스 노출 환경에 따른 시료의 산화안정성 및 열적 거동을 관찰하고자 3가지 종류의 pan을 사용하였다. 또한 TGA를 이용해 공기 및 질소 분위기에 따른 열분해 거동을 관찰하였다.

<표 12> DSC 및 TGA 시험조건 요약

항목	변수	분위기	Pan	Heating rate	비고
DSC	가스 노출 정도	Air	Vented pan ¹⁶⁾	10 °C/min	
		Air	Sealed pan ¹⁷⁾ (폐쇄형)	10 °C/min	
		Air	Open pan ¹⁸⁾ (개방형)	10 °C/min	규격 적용
	가스 종류	N ₂	Vented pan	10 °C/min	
TGA	가스 종류	Air, N ₂	Open pan(개방형)	10 °C/min	

16) sealing tool을 이용하여 cover를 덮은 후, piercing kit를 이용하여 (50 ~ 100) μ m 직경의 구멍 (pinhole)을 내어 내부 압력과 외부 압력을 평형화시킴.

17) sealing tool을 이용하여 cover로 밀봉한 pan으로 내압은 0.2 MPa임.

18) cover를 덮지 않은 완전 개방형으로 ASTM 2009-02 규격을 적용할 수 있음.

(1) 결과요약

〈표 13〉 DSC 시험 결과

1차 발열 peak 요약			
분위기	pan종류	신유	사용유
		발열개시온도[℃]	발열개시온도[℃]
Air	sealed	170(산화) / 397(열분해)	180(산화) / 385(열분해)
	vented	192(산화 및 열분해)	204(산화 및 열분해)
	open	195(산화 및 열분해)	207(산화 및 열분해)
N ₂	vented	372(열분해)	365(열분해)

〈표 14〉 TGA 시험 결과

시료명	분위기	step ^{a)}	중량변화 개시온도	중량변화구간	중량감소율
			[℃]	[℃]	[%]
신유	공기	1	160	160 ~ 280	50
		2		280 ~ 305	40
	질소	1	160	160 ~ 280	31
		2		280 ~ 335	68
사용유	공기	1	76	76 ~ 280	46
		2		280 ~ 305	38
	질소	1	90	90 ~ 280	31
		2		280 ~ 335	69

a) 해당 공정의 열매유 가열온도인 280 ℃를 기준으로 나눔.

(2) 결과 및 고찰

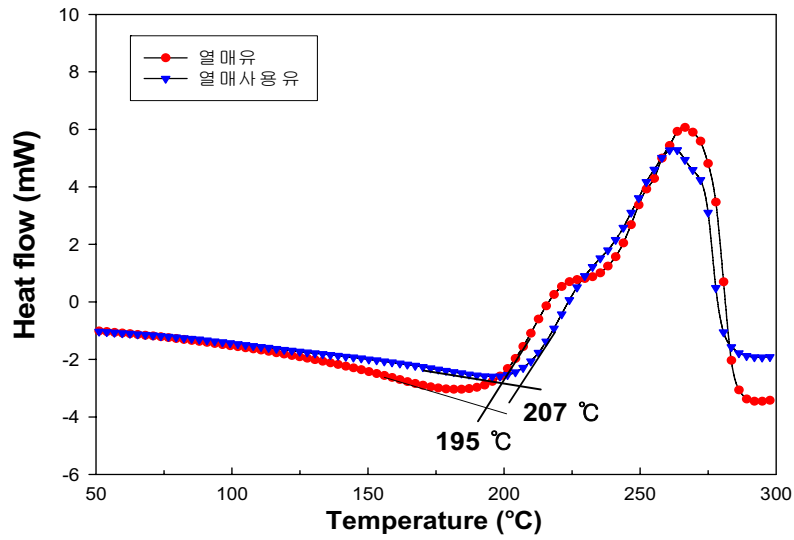
가) DSC

공기를 계속 흘려주면서 Vented pan, Open pan, Sealed pan, 3개의 시료 container를 이용하여 300 °C까지 가열한 결과는 [그림 14], [그림 15], [그림 16]과 같다. cover에 pinhole을 낸 vented pan 조건하에서 시험했을 경우 산화개시온도¹⁹⁾는 신유 및 사용유가 각각 192 °C, 204 °C가 나왔다. open pan의 경우 195 °C, 207 °C로 vented pan을 사용한 시험결과에 비해 약간 높게 나왔으며 발열이 개시되기 전에 baseline이 서서히 낮아지는 것으로 보아 open pan에서는 휘발성 물질에 의한 흡열이 서서히 나타남과 동시에 산화가 일어나는 것으로 추정된다. 완전히 밀봉하여 공기의 지속적인 주입이 없는 sealed pan을 사용한 시험의 경우, 신유 및 사용유의 발열이 (170 ~ 180) °C에서 시작되어 235 °C에서 종료되었으나 이는 pan 내부에 있던 소량의 공기에 의한 산화로 추정되며 발열량도 50 J/g 이하로 미미하다. 열분해로 인한 발열 peak는 380 °C이상에서 급격하게 증가한다. 측정 후, 시료의 상태는 [그림 13]과 같다.

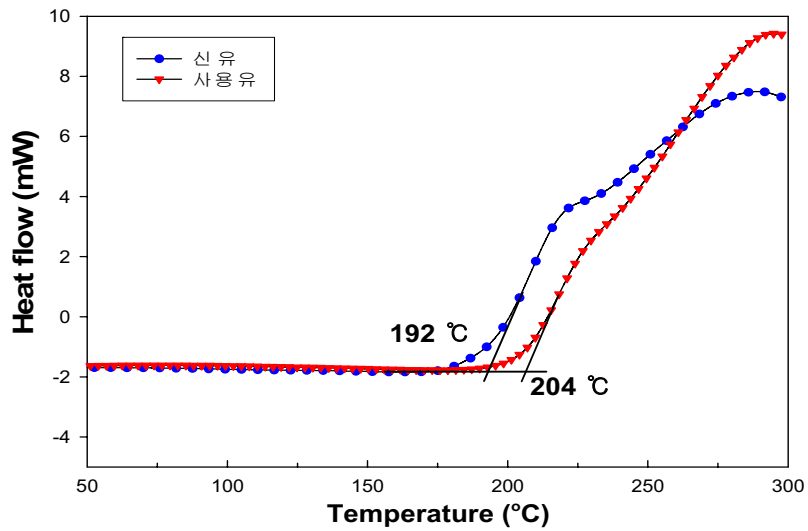
시료명	Open pan	Vented pan	Sealed pan
신유			

[그림 13] 신유의 시험 후 시료의 상태

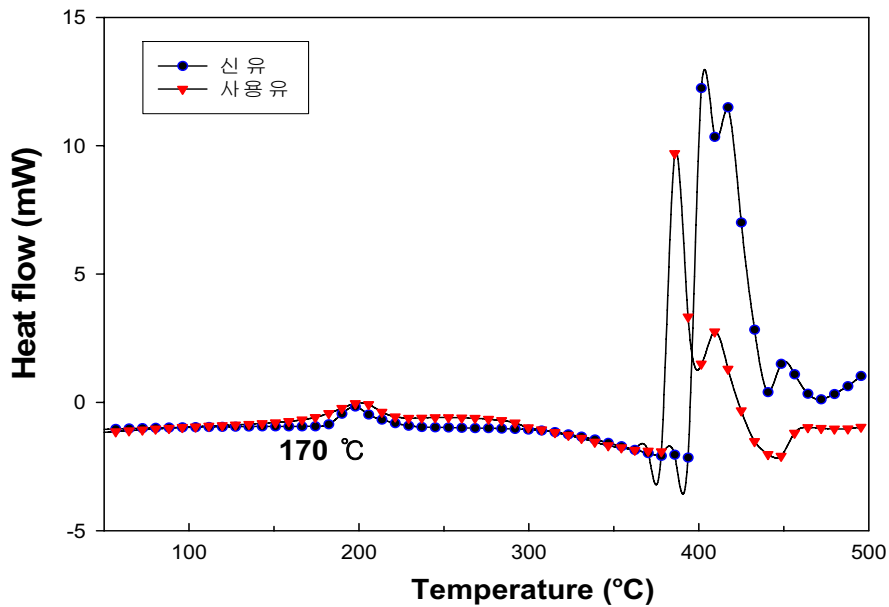
19) 산화개시온도(Oxidation Onset Temperature)는 절대값이 아닌 산화 안정도의 상대적인 측정방법임.



[그림 14] Open pan을 사용한 DSC 시험 결과

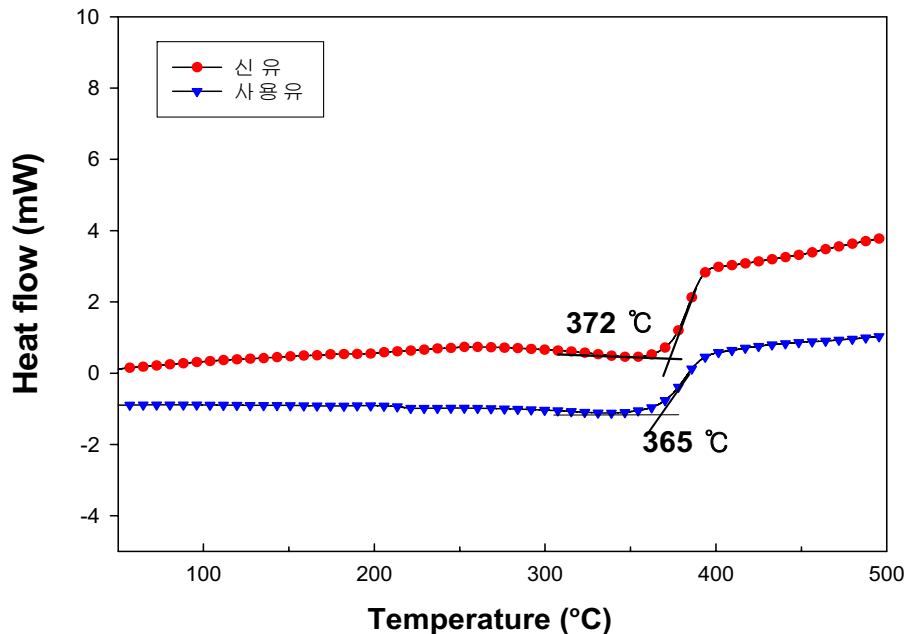


[그림 15] Vented pan을 사용한 DSC 시험 결과



[그림 16] Sealed pan을 사용한 DSC 시험 결과

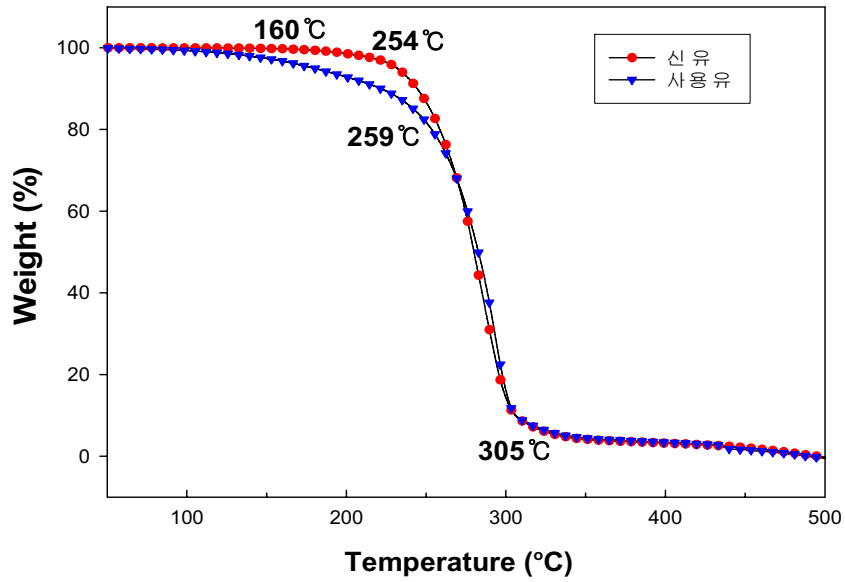
Vented pan을 사용하여 불활성 가스인 질소 분위기하에서 시험한 결과는 [그림 17]과 같고, 신유와 사용유의 발열개시온도는 각각 372 °C, 365 °C로 이는 열매유 구성성분의 탄화수소 분자들이 고온에서 끊어지면서 일어나는 열분해(Thermal decomposition) 현상에 기인한 발열로 볼 수 있다.



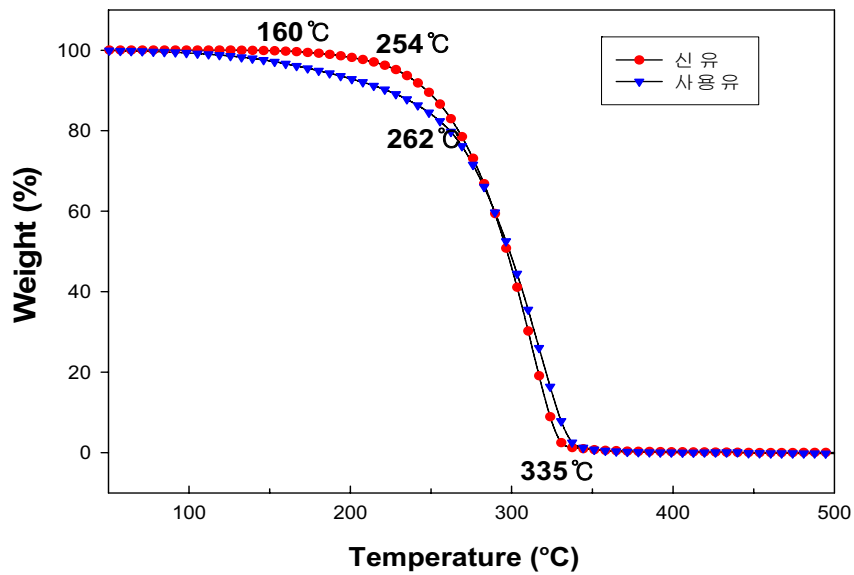
[그림 17] 질소분위기하에서의 DSC 시험 결과

나) TGA

[그림 18]은 공기 분위기에서 시험한 결과로 신유는 160 °C에서, 사용유는 76 °C에서 서서히 질량감소가 일어나기 시작하며 260 °C부근에서부터는 열중량 곡선의 기울기가 유사한 형태를 나타내다가 305 °C까지 약 90 %의 질량감소를 보였다. 260 °C이전에서 사용유가 더 빠르게 질량감소가 일어나는데 이것은 이미 고온에서 산화 분해된 저분자들이 휘발되어 나옴에 따른 것으로 추정된다. 질소분위기하에서 시험한 결과는 [그림 19]과 같으며, 공기분위기하에서의 결과와 유사하며, 다만 질량감소가 대부분 종료되는 온도가 335 °C로 공기 분위기에 비해 승온에 따른 분해속도가 다소 느린 것으로 볼 수 있다.



[그림 18] 공기 분위기하에서의 TGA 시험 결과



[그림 19] 질소 분위기하에서의 TGA 시험 결과

4. 인화점(Flash Point)

1) 결과요약

평가 항목에서 언급한 바와 같이 신유 및 사용유에 대하여 시험규격(KS M 2010 : 2004)에 따라 클리브랜드 개방식 인화점 시험기를 이용하여 인화점을 측정하였다.

〈표 15〉 인화점 측정결과

시료명	측정 방법	측정값 (℃)	측정결과		비고
			평균(℃)	표준편차	
신유	KS 규격	226 226 224	225	1.155	
사용유	KS 규격	142 148 140	143	4.163	총 7회 시험 중 반복허용차(8 ℃) 범위내의 측정값

a) 업체 및 공단DB 출처 MSDS상의 인화점 : >194 ℃(ASTM D-92)

2) 결과 및 고찰

신유 및 사용유의 인화점은 각각 225 ℃, 143 ℃로 큰 차이를 나타냈으며 이는 사용유의 경우 장기간 고온 사용에 의해 열화 및 산화되면서 저비점의 휘발성물질들이 생성되면서 인화점이 낮아진 것으로 보인다.

5. 자연발화점(Autoignition Temperature)

1) 결과요약

시험에 사용된 시료는 열매유 2종(신유, 사용유)으로 각각의 자연발화점 측정 결과는 <표 16>과 같다. 2종 모두 상온에서 어느 정도의 점도를 갖기 때문에 시험 절차상에서 발생될 수 있는 오류(시료 투입 정지(No Drop))를 방지하기 위하여 시료를 투입하기 전에 자동 시료 공급기를 이용하여 시료에 큰 영향을 주지 않는 온도(60 ℃)로 사전 가열을 실시하였다.²⁰⁾

〈표 16〉 자연발화점 측정결과

시료명	특징		AIT 측정값 [℃]
신유	· 무색의 투명한 액체. · 시료 내 불순물 없음. · 연료공급용 tube에 대한 재질 시험에서 VITON에 대한 부식성 없음.		320 (불확도 = 4 ℃)
사용유	· 갈색의 불투명 액체 · 시료 내 불특정 불순물 관찰됨. · 연료공급용 tube에 대한 재질 시험에서 VITON에 대한 부식성 없음.		245 (불확도 = 7 ℃)

20) TGA 등의 열분석 결과에서 사전가열온도(60℃)에서 시료에 영향을 줄 만한 큰 변화는 관찰되지 않았음.

2) 결과 및 고찰

(1) 신유

가) 총 3회의 시험을 실시하였으며, 발화점이 측정된 후에 Flask 내부 및 발화센서 표면에 난용성의 Scale이 발생하였으며, 시험결과는 <표 17>과 같다.

〈표 17〉 신유의 자연발화점 측정 결과

	1회	2회	3회	평균
LAST IP [℃]	321	324	321	322
END IP [℃]	320	320	320	320

LAST IP : 발화센서로 측정된 최저발화온도, END IP : 5 ℃단위로 하향 절삭된 발화온도

(2) 사용유

가) 사용유의 경우, 시험절차상에서 규정된 반복허용오차(AIT가 200 ℃이하인 경우, 반복허용오차 = 5 ℃)를 만족하는 결과가 얻어지지 않았으며, 총 5회의 시험을 실시하여 그중 하위 3개의 측정값을 통계처리하여 해당 물질의 자연발화점으로 결정하였다. 결과는 <표 18>과 같다.

〈표 18〉 사용유의 자연발화점 측정 결과

	1회	2회	3회	4회	5회	평균
LAST IP [℃]	254	250	256	245	243	249.6
END IP [℃]	250	250	255	245	240	248

LAST IP : 발화센서로 측정된 최저발화온도, END IP : 5 ℃단위로 하향 절삭된 발화온도

[그림 20]은 자연발화점 시험 후의 Flask 및 발화센서에 발생한 Scale이다. 사진에서 볼 수 있듯이 열매와 비교하여 사용유의 경우 더 많은 Scale이 발생된 것을 관찰 할 수 있다. 사용유의 자연발화점 측정결과가 신유와 비교하여 편차가 많이 발생한 것은 이러한 Scale의 발생차이에 기인한 열전도의 차이가 원인이 되었을 것으로 추정된다.



[그림 20] 시험 후 플라스크 및 발화센서의 모습

IV. 열매유의 위험성과 안전대책

현재 사용되고 있는 열매유는 광유(Mineral oil), 합성유의 2종류가 있고, 일반적으로 (150 ~ 300) °C의 범위에서 많이 사용되며 제품에 따라 최대 400 °C까지 사용이 가능하다. 또한 본 위험성평가의 대상물질인 신유 및 사용유의 열안정성 시험결과에서 보듯이 열매유는 고온에서도 증기압이 낮기 때문에 열적으로 안정하다. 그러나 인화점 이상의 온도로 가열된 상태로 일정한 압력 하에서 운전되기 때문에 각종 밸브나 연결부위에 누출이 일어날 경우 점화원이 있으면 쉽게 발화할 위험이 있다.

또한 열매유의 화재위험성은 수명과도 밀접한 관계가 있는데 열매유는 밀폐된 상태에서 장기간 가열 사용 되어지면서 고온 산화, 열분해 등에 의해 휘발성물질(저비점물질)과 침전물질(고비점물질)로 분해되는데, 생성된 휘발성물질에 의하여 인화점 및 자연발화점이 낮아져 열매유의 품질 저하를 가져오며 화재위험을 가중시키기 때문에 휘발성물질은 안전하게 배출되어야 하며 침전물질은 안전밸브가 막히거나 가열로 튜브벽에 부착되면 튜브 파열의 원인이 될 수 있기 때문에 적정수준 이상일 경우 주기적으로 제거되어야 하므로 신유와 사용유의 성상변화를 분석하여 교환시기를 결정하는 것이 매우 중요하다. 실제로 신유와 사용유의 시험결과에서 인화점의 경우, 225 °C에서 143 °C로, 자연발화점의 경우 320 °C에서 245 °C로 현저하게 낮아졌음을 알 수 있었으며 사용유의 인화점 및 발화점이 해당 공정에서 열매유의 온도인 280 °C이하이기 때문에 누출되었을 경우, 자연발화 되었거나 점화원에 의해 착화되었을 가능성이 매우 컸음을 뒷받침해준다. 점도 역시 열매유의 노화 정도를 나타내는 기준으로서 시간이 경과함에 따라 폴리페닐계 및 광유의 점도는 증가하고 합성파라핀의 점

도는 감소하게 되는데 본 위험성평가의 대상물질은 합성파라핀유로서 점도 시험결과, 사용유가 신유에 비해 점도값이 20 % 이상 낮은 결과를 보였으며 이는 사고당시 사용된 사용유의 노화가 상당히 진행된 상태였음을 추정할 수 있게 해준다. 일반적으로 인화점 $\pm 25^{\circ}\text{C}$, 점도 $\pm 20\%$, 잔류탄소분이 0.5 % 이상 등의 성상변화가 있을 경우를 교환기준으로 설정하나 열매유의 종류에 따라 다를 수 있기 때문에 열매유 제조업체에서 제시하는 기준에 따르는 것이 좋으며 제조업체에 정기적인 분석관리를 의뢰하는 방법도 있다.

실제 공정에서는 valve를 장착하여 밀폐된 환경에서 가열하고 있으나 장시간 고온 산화가 진행되면서 타르나 슬러지, 코크스 등의 생성으로 인한 오염에 의해 열분해를 가속화시키게 된다. 따라서 고온 산화를 최소화하기 위해 불활성 가스로 보일러 내부를 대기와 차단시키는 것이 좋다. 열분석 시험 결과에서 보듯이 공기(산소)에 노출 정도에 따라 열적 거동이 달라지게 되는데 공기와의 지속적인 접촉 없이 밀폐되었을 경우, 내부에 잔존했던 산소에 의한 산화로 추정되는 작은 발열 peak가 관찰되긴 하나 발열량이 매우 미미하며, 열분해로 인한 발열 peak는 380°C 이상에서 급격하게 증가하였다. 질소분위기하에서 시험한 경우, 열분해가 시작되는 온도는 신유 및 사용유가 각각 372°C , 365°C 로 나타나는 등 공기(산소)와의 접촉이 없을 경우, 해당 공정의 온도에서는 열적으로 안정함을 알 수 있었다.

사고조사의견서에 의하면 차단밸브에 leak가 생기면서 펌프의 이송 압력에 의해 누출된 열매유를 가연물로 추정하고 있고, 또한 수증기와 같은 고온의 열매유 미스트가 가득 차면서 화재가 발생했다는 근로자의 진술이 있었다. 단순 누출도 점화원에 의해 화재에 노출될 수 있지만 일정 압력 하에서 누출될 경우가 더 위험할 수 있는데 이는 분출되면서 생성된 droplet이 벌크 오일에 비해

표면적이 넓어 더 인화하기 쉽기 때문이다. 오일은 압력에 의해 Jet나 Spray²¹⁾ 상태로 분출되는데 고온의 배관이나 설비 등의 고온 표면과 만나면 증기가 발생하면서 증기운(cloud of vapour)이 생성되고, 증기가 고온 표면으로부터 떨어져 이동하면서 냉각, 응축이 일어나면서 미세한 mist droplet 구름을 형성하게 된다. 이 때, 고온 표면 근처의 droplet이 발화하기 충분한 온도로 가열되면서 발화되고 이어 전체 mist 구름으로 번지게 되는 것이다.²²⁾ 따라서 해당 공정에서는 펌프의 Mechanical Seal 정비보수 후 예열시간을 절약하기 위해 열매유 이송 펌프를 정지하지 않은 채 열매라인을 차단밸브로 차단하고 있어 밸브에서 leak가 생길 경우 고온의 열매유가 누출될 수 있기 때문에 보수·검사 시에는 차단밸브 후단에 맹판(Blind)을 설치하거나 열매유 이송펌프를 정지시켜 압력을 해소시킨 상태에서 관내에 정체되어 있는 열매유를 모두 드레인 시켜 격리시킨 후, 정비·보수 작업을 실시해야 한다. 또한 열매유의 누출시를 대비하여 설비 주변의 바닥을 경사지도록 해야 하며 누출이 발생하여 보온재에 스며들 경우 누출부위의 보수를 완료할 때까지 보온재를 제거해야 하고, 화재에 대비하여 steam이나 전역 방출 방식의 CO₂ 소화설비를 설치하는 것이 바람직하다.²³⁾

21) Droplet의 크기에 따라 세가지로 나눌 수 있는데 1 μm 이하는 "smoke"로 불리며, 800 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온 표면과 접촉했을 때 생성된다. "mist"는 (1 ~ 10) μm 의 크기로 흰색을 띠며 (200 ~ 600) $^{\circ}\text{C}$ 의 사이의 고온 표면에서 만들어진다. "spray"는 50 μm 크기 이상의 droplet이며 압력 라인의 누수 등 기계적인 요인에 의해 만들어진다.

22) "Oil mist and machinery space fire" Quality Monitoring Instruments LTD.

23) "사고조사의견서" 영남권 중대산업사고예방센터 출처
"열매체 설비에 관한 기술지침" KOSHA CODE D-37-2004

V. 요약 및 결론

본 위험성평가는 열매유 펌프의 정비 작업 중 열매유가 누출되어 일어난 화재사고의 원인물질에 대한 열안정성 및 화재 특성과 관련된 사항을 조사한 것으로 시험 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 신유 및 사용유를 40 °C에서 점도 시험을 실시한 결과, 점도의 경우 17.05 mPa · s에서 12.48 mPa · s로, 동점도의 경우 20.78 mm²/s에서 최저 15.81 mm²/s로 사용유가 신유에 비해 20 % 이상 낮은 결과를 보여주었으며 사고당시 누출된 사용유의 노화가 상당히 진행된 상태였음을 추정할 수 있다.
2. 밀봉셀을 이용하여 TS^u로 신유 및 사용유에 대한 열안정성 시험을 실시한 결과, 해당 공정의 온도까지 가열하여도 휘발성물질의 증발이나 열분해로 인한 급격한 압력 상승은 관찰되지 않았다.
3. 신유 및 사용유에 대한 DSC 시험 결과, 공기(산소)에 노출되는 정도에 따라 산화 진행 정도에 큰 차이를 보이며 사용유의 산화개시온온도가 신유에 비해 12 °C 높았으며 열분해개시온도는 14 °C가량 더 낮았다. 열중량 분석에서는 사용유가 신유에 비해 260 °C이하에서 더 빠른 분해속도를 나타내었다.
4. 신유 및 사용유의 인화점은 각각 225 °C, 143 °C이며, 자연발화점의 경우 320 °C, 245 °C로 사용유의 인화점 및 자연발화점이 현저하게 낮아지는 결과를 보여주었다.

위와 같은 시험 결과를 바탕으로 장기간 고온에서 사용된 열매유가 누출되었을 경우, 화재의 위험성이 더 높은 것을 알 수 있었으며 이는 사용유의 주기적인 분석을 통한 관리가 매우 중요함을 보여주는 사례라고 할 수 있다. 따라서 본 평가보고서에서 제시한 결과를 토대로 한 안전대책(Ⅳ. 열매유의 위험성과 안전대책)을 포함하여 사업장 특성에 적합한 열매유의 화재 예방대책이 요구되어진다.

참고문헌

1. KOSHA CODE D-37-2004 "열매체 설비에 관한 기술지침"
2. 임만식 (1995) "열매체보일러의 화재위험과 안전대책", 소방기술, 29 - 37.
3. Maragkos, A., & Bowen,P. J. (2002) "Combustion Hazards due to Impingement of Pressurized Releases of High-Flashpoint Liquid Fuels", Proceedings of the Combustion Institute, 29, 305-311
4. Yuan Liming (2006) "Ignition of Hydraulic Fluid Sprays by Open Flames and Hot Surfaces" Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 19, 353-361

