화학사고 예방 및 원인규명을 위한

경시변화에 따른 polysiloxane 계열 열매체유의 화재 · 폭발 위험성평가 보고서

2010년도 위험성평가 보고서



경시변화에 따른 polysiloxane 계열 열매체유의 화재·폭발 위험성 평가

요 약 문

본 연구에서는 산업현장 및 실험실에서 주로 사용되는 실리콘 계열의 열매체유(polysiloxane 계열) 3종에 대한 강제노화실험(aging experiment)을 통하여경시변화에 따른 열특성 및 화재폭발 특성 변화를 평가하였다. 자외선 노출 (UV radiation) 및 산화촉진(air bubbling)에 의한 강제노화실험을 통한 경시변화시험(aging test) 결과, S800에서는 불용성 겔이 형성되었으며, 47V20 및 KF-50에서는 휘발성분의 변화가 생성되는 등 단기간에서 시료의 변화를 발생시킬 수 있었다. 경시변화 시료에 대한 열중량 분석 결과, 시간이 경과함에 따라서 휘발분과 잔존 고형분함량에서 시료별로 상이한 변화경향을 보였는데, 47V20은 7일 이후부터 고비점 물질이 생성되어 잔존 고형분 함량이 증가하였으며, KF-50은 초기에 존재하는 고비점 물질이 감소되어 시간이 경과함에 따라서 잔존 고형분량이 감소하였다. 다른 두 종료의 시료와 달리 S800은 뚜렷한경향성이 나타나지 않았는데, 이는 불용성 고형분 생성에 따른 시료의 불균질화로 인한 샘플의 대표성 문제에 기인하는 것으로 판단된다.

DIN 51794 방법에 의한 자연발화점 측정결과, 모든 시료에 대해서 불용성 연소생성물(SiO2)에 의한 스케일로 인하여 규격에서 규정된 자연발화점 측정이불가하였다. HP-DSC를 이용한 자연발화점 분석 결과, S800은 시간이 경과함에 따라서 자연발화점이 최대 10 ℃ 정도 증가하였으며, 47V20은 경시변화 시작전과 비교하여 약 30 ℃ 상승한 값을 보였다. KF-50는 시작전과 비교하여약 24 ℃정도 저하된 값을 보였다. 이와 같은 경향은 TGA분석 결과에서 보인 것처럼 휘발분의 상대적인 변화에 기인하는 것으로 추정된다. 경시변화에 대한



인화점 측정 결과, S800과 47V20은 경시변화에 따라서 인화점이 증가하였으며, KF-50은 감소하는 경향을 보였다. 제조사의 MSDS상의 데이터와의 비교에서 KF-50은 최대 약 60%의 편차를 보였으나, TGA 분석결과와 비교하였을 경우 측정값이 신뢰성이 있는 것으로 판단된다.

이상의 결과에서 대상 시료로 선정된 Polysiloxane 계열의 열매체유는 난연성 연소 생성물인 SiO2의 발생으로 인하여 산화반응이 동반되는 화재폭발 특성관련 실험에서 실험조건에 따라서 결과치가 많은 영향을 받았으며, 이러한이유로 산화유도시간(OIT: Oxidation Induction Time)의 경우는 재현성 있는데이터를 생산할 수 없었다. 그러나 자외선 조사 등에 의한 경시변화 실험에의해서 열매체유의 노화현상을 재현하였으며, 이에 따른 화재폭발 특성 변화를확인 할 수 있었다. 이러한 평가방법은 향후 다환방향족류의 열매체유를 포함한다른 화학물질의 경시변화 및 반응 안정성을 평가하는데 적용하여 관련 위험성 정보를 생산하는데 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

중심어: 실리콘 열매체유, 자연발화점, 인화점, DSC, TGA, OIT

차 례

I. 서 론	1
1. 개요 및 목적	1
2. 평가 대상 및 평가 항목	3
Ⅱ. 평가 장비 및 방법	6
1. 열분석(DSC, TGA) ·······	6
2. 자연발화점(Auto-ignition Temperature) ·······	13
3. 인화점(Flash Point) ·····	17
Ⅲ. 결과 및 고찰	24
1. 열매체유의 경시변화에 따른 열중량 분석	24
2. 열매체유의 경시변화에 따른 자연발화점 변화	34
3. 열매체유의 경시변화에 따른 인화점 변화	43
Ⅳ. 요약 및 결론	46
참고문헌	48
부 록	40
부 록	49



표 차 례

<표 1> 평가 대상 열매체유 3종 (Polysiloxane)	3
<표 2> 열분석 측정방법의 종류	6
<표 3> DSC measuring cell 사양	8
<표 4> TGA 사양 ······	10
<표 5> HP-DSC 사양 ······	12
<표 6> 자연발화점 반복성(repeatability) 최대허용편차-동일 시험자, 장비	17
<표 7> 자연발화점 재현성(reproducibility) 최대허용편차—다른 시험자, 장비	17
<표 8> 인화점 시험 방법의 종류	18
<표 9> 인화점 시험 방법에 따른 승온 속도	23
<표 10> 인화점 측정 계산 방법 및 정밀도	23
<표 11> 열매유 3종에 대한 TGA 분석 결과 요약 ······	33
<표 12> HP-DSC에 의한 S800의 AIT 측정 결과 ······	38
<표 13> HP-DSC에 의한 47V20의 AIT 측정 결과 ······	40
<표 14> HP-DSC에 의한 KF-50의 AIT 측정 결과 ······	41
<표 15> 경시변화 시간경과에 따른 시료별 AIT 측정결과	42
<표 16> 경시변화 시간경과에 따른 시료별 인화점 측정결과	44

그림차례

[그림 1] 경시변화 실험장치	4
[그림 2] DSC(Differential scanning calorimeter) ······	7
[그림 3] TGA(Thermo gravimetric analysis) ·······	9
[그림 4] HP-DSC(High pressure differential scanning calorimeter)	11
[그림 5] ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester ······	14
[그림 6] 태그 밀폐식 인화점 시험장치	19
[그림 7] 펜스키마텐스 밀폐식 인화점 시험장치	20
[그림 8] 클리브랜드 개방식 인화점 시험장치	21
[그림 9] S800의 TGA 분석 결과 (시료별 시간에 따른 변화) ······	25
[그림 10] S800의 TGA 분석 결과 (시료별 온도에 따른 변화)······	25
[그림 11] S800의 경시변화 시험 전 후 ·····	26
[그림 12] S800 침전물의 TGA 분석결과 (N2/ Air 분위기)	26
[그림 13] S800 침전물의 DSC 분석결과 (N2/ Air 분위기) ······	27
[그림 14] 47V20의 경시변화에 따른 TGA 분석결과 [시간에 따른 변화] ·····	28
[그림 15] 47V20의 경시변화에 따른 TGA 분석결과 [온도에 따른 변화]·····	29
[그림 16] 47V20의 시간에 따른 무게감소율 변화 곡선 ······	30
[그림 17] KF-50의 경시변화에 따른 TGA 분석결과 [시간에 따른 변화] ····	31



[그림	18] KF-50의 경시변화에 따른 TGA 분석결과 [온도에 따른 변화] ····	31
[그림	19] KF-50의 시간에 따른 무게감소율 변화 곡선 ·····	32
[그림	20] 시료별 최종 무게감소율 변화 정도	33
[그림	21] 자연발화점 시험 결과 (S-800) ·····	35
[그림	22] Crucible 개방형태에 따른 HP-DSC 측정결과 ····································	37
[그림	23] S800의 AIT측정을 위한 HP-DSC 분석결과 ·····	38
[그림	24] S800의 HP-DSC 분석결과 - 온도에 따른 발열발생속도변화	39
[그림	25] 47V20의 AIT측정을 위한 HP-DSC 분석결과 ······	40
[그림	26] KF-50의 AIT측정을 위한 HP-DSC 분석결과 ······	41
[그림	27] 시료별 경시변화에 따른 AIT 변화 ······	43
[그림	28] 클리브랜드 개방식 인화점 측정방법에 의한 인화점 측정	43
[그림	29] 시료별 경시변화에 따른 인화점 변화	45

Ⅰ. 서 론

1. 개요 및 목적

열전달 매체유(heat transfer fluid)는 온도의 조절이 용이하며, 국부가열에 의한 열분해의 최소화를 통해 화재위험이 낮고, 상압에서 고온을 유지할 수 있고 초기 투자비가 적게 소요되기 때문에 화학 공업 분야 외에 섬유, 건설, 제지, 식품 등의 다양한 분야에서 간접가열 및 냉각장치의 열 전달매체로 사용되어지고 있다. 대부분의 열매체유는 다환방향족류(multi-ring aromatic compound)이며, 일부는 실리콘 함유 탄화수소 혹은 무기염류로 구분되는데, 통상적으로 순환 및 냉각장치를 포함하는 시스템에 의하여 간접적으로 대상물을 가열시키도록 사용된다.

열매체유는 고온 고압에서 사용되기 때문에 공정라인에서 누출이 발생하면 분무되어 에어로졸(aerosol)을 형성하면서 공정 내에서 벌크유체보다 더 넓은 범위로 확산하게 된다. 일반적으로 연소성 액체(combustible liquid)가 인화점이하에서 사용되는 경우 안전하다고 생각하는 경우가 많은데, 실제적으로 연소성 액체의 에어로졸은 인화점보다 낮은 온도에서 공기와 폭발성 혼합물을 형성할 수 있는 것으로 보고되고 있다. FME&R(Factory Mutual Engineering and Research)의 통계자료에 의하면 최근 10년간 열전달유체에 의한 화재 및 폭발사고가 54건 발생하였으며 이로 인한 재산피해가 1억5천만 달러에 이르며, 이중에는 직접피해 규모가 50만 달러에 이르는 열매체유 에어로졸 폭발사고도 있었다. 에어로졸 폭발은 높은 엔탈피 농도와 불균일 혼합물에 의한 빠른 연소속도 때문에 균질 혼합물에 비해서 더 파괴적인 폭발 특성을 보이기도 한다[1-2].

산업현장에서 열매체유에 기인하는 사고는 누출의 위치에 따라서 열매체유 시스템 내부에 발생하는 경우와 외부에서 발생하는 경우로 구분할 수 있다. 외

부에서 발생하는 대표적인 유형의 첫 번재는 파이프가 아닌 배관 부속품의 기 계적 오류에 의해서 누출된 열매체유가 점화원에 의해서 발화되는 것으로 운전 시스템의 고압이 누출된 열매체유를 점화원이 존재하는 원거리까지 이동시키는 구동력이 된다. 두 번째는 보온화재(insulation fire)라고 불리는데, 유리섬유 (glass fiber)나 규산칼슘(calcium silicate)과 같은 보온재로 둘러싸인 배관의 프 랜지나 크랙으로부터 누출된 열매체유가 보온재에 흡수된 후에 지속적으로 보 온재를 타고 이동하는 과정에서 보온재덮개(insulation cover)의 이탈이나 파손 에 의해서 공기에 순간적으로 노출되어 자연발화가 발생하는 현상으로 화재 발 생전까지 외부적으로 아무런 이상이 발견되지 않는 것이 특징이다. 내부에서 발생하는 경우는 대부분 가열히터에서 발생하는 것으로 펌프의 오작동이나 히 터튜브의 파손에 의해서 기인되는데 경우로 발생 가능성은 비교적 낮다[3-4].

일반적으로 열매체유는 대부분이 인화점 이상에서 사용되며 화재 및 폭발의 위험성이 높기 때문에 누출 방지를 위한 대책이 필요하며, 다양한 열매체유의 선정과 사용 시스템의 설계 및 유지 보수와 관련된 정보들은 열매체유의 제조 사 및 문헌을 통해서 얻을 수 있다[5-6]. 그러나 열매체유의 수명은 사용되는 공정의 조건과 사용방법에 따라서 다양하게 변화할 수 있기 때문에 제조사에서 권장하는 교체주기 및 유지보수 기준을 일괄적으로 적용하는 것은 위에서 언급 한 바와 같이 누출시 화재 발생의 잠재적 위험성을 배가 시킬 수 있다. 열매체 유는 장기간 사용하면 산화 및 열분해에 의하여 발생되는 저분자 물질이 전체 열매체유의 자연발화점이나 인화점을 저하시키는 역할을 하며, 해당 시스템이 밀폐계로 운전되는 경우에는 생성된 저휘발 물질이 시스템내에 누적되기 때문 에 이러한 위험성은 더욱 증가한다. 실제로 2009년 3월 구미의 부직포 생산 공 장에서 순환펌프의 mechanical seal 교체작업 중 누출된 고온의 열매체유로 인 한 화재사고가 발생하였다. 해당 사고와 관련된 원인규명 보고서에 의하면 사 용하지 않은 열매체유와 사고현장에서 수거된 사용유의 화재폭발 특성값인 인 화점과 자연발화점에서 큰 차이를 보였는데, 인화점은 사용유가 약 82 ℃정도

낮았으며, 자연발화점도 사용유가 75 ℃정도 낮게 평가되었다[7].

본 연구에서는 몇 가지 열매체유에 대하여 자외선 조사 등의 강제적 산화방 법(forced oxidation method)을 이용. 산화 및 분해반응의 가속화를 통하여 경 시변화(aging test)에 따른 열적특성변화 및 화재폭발 특성을 평가하였으며, 이 를 통하여 산업 현장이나 실험실에서 해당 열매유를 사용함에 있어서 안전한 교체주기 선정 및 유지보수 기준 설정을 위한 기본데이터를 제공하고자 한다.

2. 평가 대상 및 평가 항목

1) 평가 대상

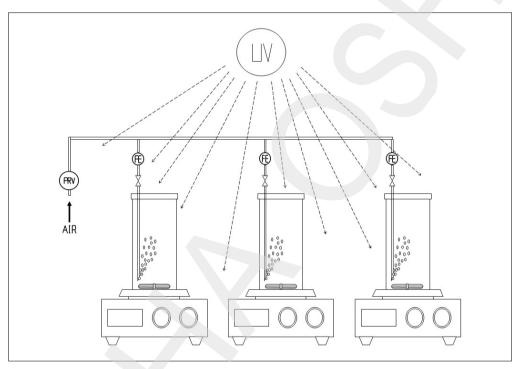
열매체유는 사용목적. 조건 및 제조사에 따라서 다양한 종류가 있으나. 모 든 종류의 열매체유에 대한 평가는 시간 및 경제적 한계가 있기 때문에 본 연 구에서는 실험실이나 소규모 공정에서 항온조 및 가열용 circulator에 사용되는 실리콘베이스의 3가지 열매체유(polysiloxane계열)를 평가대상으로 한정하였으 며, 각 열매체유에 대한 정보는 <표 1>과 같다.

> 가 1>

(Polysiloxane) 3

시료명	Rhodorsil Fluid 47V20	Syltherm 800	KF-50-1000CS
제조사	Rhodia	Dow	ShinEtsu
구성성분	Poly(dimethyl) siloxane	Dimethyl polysiloxane	Methylphenyl polisiloxane
사용범위[℃]	(-50 ~230)	(-40 ~400)	(-60 ~200)
자연발화점[℃]	N/A	385	487
인화점[℃]	> 230	> 160	225

열매체유가 사용되는 공정에서 발생 할 수 있는 경시변화는 공기의 접촉에 의한 산화. 순화펌프 혹은 기계부품과의 마찰 및 열에 의한 분해 등이 있다. 본 연구에서는 이러한 장시간 변화를 실험실 규모에서 단시간에 재현하기 위하여 [그림 1]과 같은 실험 장치를 사용하였다.



1]

[그림 1]에서 지속적인 산소의 공급(300 ml/min)과 교반을 통한 산화반응 가 속분위기를 조성하였으며, 온도조절이 가능한 자석 교반식 핫플레이트를 사용 하여 열매체유를 각 사용조건의 최대온도에서 가열하면서 분해반응을 가속시키 기 위하여 고분자 광경화(photopolymerization)용 자외선램프를 사용하여 자외 선을 지속적으로 시료에 조사하였다.

2) 평가 항목

[그림 1]의 실험 장치를 사용하여 5주 동안 경시변화 시료를 채취하였으며, 각 시료에 대하여 다음과 같은 평가를 실시하였다.

- 열매체유의 산화 및 분해 정도
 - : TGA를 이용하여 온도에 다른 무게감량 정도 및 잔류량 비교를 통해 서 시료의 분해정도를 평가.
- 화재 폭발특성 변화 정도
 - : 인화점 및 자연발화점을 측정하여 시료의 경시변화에 따른 화재폭발 특성 변화정도를 평가.



Ⅱ. 평가 장비 및 방법

1. 열분석(DSC, TGA)

열분석이란 물질의 물리적 변수(physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 2>와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

< 2>

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	ΔΤ	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열흐름	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	ΔL(%)	m

1) 시차주사열량계(DSC; Differential scanning calorimeter)

DSC(시차주사열량계)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속차이(difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(heat flow)은 전도된 전력(transmitted power)에 상당하며 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며

mW·s나 mJ로 표시된다. 전도된 에너지는 시료의 엔탈피(enthalpy) 변화에 상 당하며 시료가 에너지를 흡수하면 에탈피 변화는 흡열(endothermic)이며 에너 지를 방출하면 발열(exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생되는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이 (Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : DSC1

- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



a. DSC



b. Cooler

2] DSC(Differential scanning calorimeter)



나) 장비 구성 및 사양

- DSC는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가 는 measuring cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot. (-90 ~ 30) ℃ 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성 되어 있다.

<	3>	DSC	measuring	cell
---	----	-----	-----------	------

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

(2) 시험방법

- 가) 적용 대상 : 금속, 유무기 화합물, 고분자 등
- 나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 $100~\mu$ 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재 현성에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 알루미늄(Al) 재질의 pan을 sealing tool을 이용하여 밀봉한 후, piercing kit를 이용해 pan의 lid에 작은 구멍을 내어 공기와 접촉하도록 하였다. 시료량은 1 ~ 2 mg, 공기 및 질소 분위기하(유량 50 ml/min)에서 측정하였으며, 30 ~ 600 ℃ 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 분위기하에서의 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 발생된 가스를 정성 분석할 수 있다.

(1)시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : TGA/DSC1

- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



a. TGA

ſ



b. Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

3] TGA(Thermo gravimetric analysis)

나) 장비 구성 및 사양

- Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor 로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) ℃ 의 작동 범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성 분석하는 Mass spectrometer로 구 성되어 있으며 본 시험에서 가스분석은 제외하였다.

<	4>	IGA

항 목	Spec.
온도 범위	(실온 ~ 700) ℃
온도 정밀도	± 0.2 ℃
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 μ 로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성 에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 5 mg 분취하여 alumina (aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후. 질소 및 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 5 ℃/min의 승온속도로 70 ~ 700 ℃ 온도범위에서 측정하였다.

3) 고압시차주사열량계(HP-DSC; High Pressure Differential Scanning Calorimetry)

HP-DSC(고압시차주사열량계)는 DSC와 유사하게 시료와 불활성 기준물질의 열유속 차이에 의해서 온도에 따른 시료의 열적 특성값 및 물리/화학적 변화특성을 측정하는 장비이다. 시료 및 불활성 기준물질에 일정한 압력을 인가함으로써 증발에 의한 영향(흡열과 발열이 동시에 발생하는 경우 두 현상의 평가가불가능)을 배제할 수 있으며, 또한 분위기에 따라서 반응속도 및 정도에 변화(예를 들면, 산소 가압에 의한 산화반응의 가속화 등)를 줄 수 있는 등 DSC와 차별화되는 장점이 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : HP-DSC827

- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



4] HP-DSC(High pressure differential scanning calorimeter)



나) 장비 구성 및 사양

- HP-DSC는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell. Cell에 압력을 인가할 수 있는 Pressure vessel. Pressure에 공급압력 및 purge rate를 조절하기 위한 Pressure controller. (-40 ~ 50) ℃ 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.

<	5>	HP-	DSC
---	----	-----	------------

항 목	Spec.
압력 범위	(0 ~ 10) MPa
온도 범위	(20 ~ 700) ℃
온도 정밀도	± 0.2 ℃
온도 재현성	± 0.1 °C
가열 속도	(0.1 ~ 50) °C/min
측정범위	700 mW

(2) 시험방법

- 가) 적용 대상 : 액체, 고체 형태의 모든 물질. (단, 폭발성 물질은 제외)
- 나) 시험 조건(변수) : 불균질 혼합물의 경우 소량이 투입되는 관계로 결과의 재현성이 영향을 줄 수 있음.
- 다) 시험 절차 : 기본적으로 DSC와 유사하게 시료용기는 알루미늄 (Al) 재질의 pan을 sealing tool을 이용하여 밀봉한 후, piercing kit 를 이용해 pan의 lid에 작은 구멍을 내어 Pressure vessel내의 분위 기와 평형이 되도록 하며, 시료량, 승온속도 등의 조건은 평가목적 및 측정방법에 다양하게 변경하여 실험을 실시하였다.

2. 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 최저발화온도를 측정하는 자동발화를 의미한다.①

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 투입양을 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

가) 장비명: ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester

나) 제작사 : Petrotest(독일)

① 기본적으로 자연발화는 물질내부의 발열속도가 물질외부로의 방열속도를 추월하여 물질 내부에 축적된에 너지가 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.

(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 가열함 으로써 실제적으로 샘플이 투입되는 내부 Flask를 가열, 온도센서 및 발화감지 센서의 설치
- 다) 자동 샘플 투입기: 고점도 물질의 사전가열(pre-heating), 설정된 프로그램에서 지정된 샘플의 자동 공급. Convection Oven 타입으로 최대 90 ℃ 까지 Pre-heating 가능하나, 반응이나 상변화 등 본래의 샘플 상태에 영향을 줄 수 있는 경우는 사전 가열을 실시하지 않는다.



5] ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester

(3) 시험 중 주의사항

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

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

(1) 시험 규격: DIN 51794(2003)

"Determining the ignition temperature of petroleum products"

- (2) 적용 대상 : 인화성 액체 및 가스, 석유제품이나 그 혼합물
- (3) 조건 및 주의사항: 기본적으로 자연발화점이 75 ℃ ~ 650 ℃이내 의 시료는 측정이 가능하나, 발화지연시간이 길거나 측정기간 중 물질 변화(분해, 반응 등)나 상변화가 발생되는 시료는 측정결과의 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 ℃/min 의 속도로 플라스크를 가열한 후 측정 대상 시료의 예상 발화점(임의 결정)의 전후 100 ℃ 범위에서 20℃ 간격 으로 샘플을 투입하여 발화여부를 측정한다.
- 다) 본 시험 : 예비시험에서 측정된 발화온도를 기준으로 ± 5 ℃ 단위로 온도를 조절하여 샘플을 투입, 발화가 되는 최저온도를 결정한다.
- 라) 최종 시험 : 본 시험에서 결정된 발화온도를 기준으로 ± 2 ℃ 단위로 온도를 조절하여 샘플을 투입, 발화가 되는 최저 온도를 자연발화점으로 결정한다.

(5) 결과 평가

3단계의 시험을 통해서 결정된 측정값 중 가장 낮은 온도를 최종 자연발화점으로 결정하며, 총 3회 측정하여 <표 6><표 7>의 반복성 및 재현성 최대허용 편차에 들어오는 결과값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 5 ℃단위로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정.

< 6>

(repeatability)

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

< 7>

(reproducibility)

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

3. 인화점(Flash Point)

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

인화점의 측정 방식에는 밀폐 상태에서 가열하는 방식과 개방 상태에서 가열하는 방식 2 가지가 있으며, 전자의 측정 방식으로 구한 인화점을 밀폐식 인화점, 후자의 측정 방식으로 구한 인화점을 개방식 인화점이라고 한다. 또한 동



일 시료에서는 통상 개방식 인화점이 밀폐식 인화점 보다 높은 값을 나타낸다. 인화점 시험 방법의 종류는 <표 8>과 같다.

8>

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

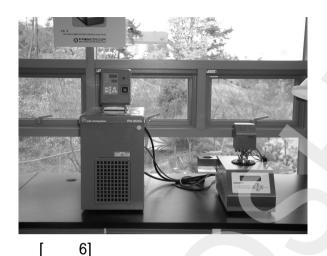
1) 시험장비

(1) 태그 밀폐식

가) 장비명 및 제조사

- 장비명: Fully automated Flash Point Tester TAG4

- 제조사 : Petrotest(독일)



나) 장비 구성 및 사양

- 장비 구성: 인화점 측정 프로그램과 제어기가 있는 TAG4 본체와 정확한 인화점 측정을 위해 -30 ℃ 까지 냉각할 수 있는 저온유지 장치로 구성되어 있다.
- 측정범위 : (-30 ~ 110) ℃

다) 시험 중 주의사항

- 열을 방출하므로 안전한 장소에 설치해야 하며. 경사가 있거나 통 풍이 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 주 의해야 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)



7]

나) 장비 구성 및 사양

- 장비 구성 : 제어부와 시험부, 결과물을 출력할 수 있는 프린터로 구성되어 있으며 제어부와 시험부는 Power Cable과 Signal Cable 로 연결되어 있다.

- 측정범위 : (40 ~ 370) ℃

다) 시험 중 주의사항

- 시료에서 발생하는 유해증기로부터 시험자를 보호하기 위해 자연통

풍챔버 또는 흄 후드 안에 설치하고, 인화점이 55 ℃ 이하인 경우 에는 시험 시 시료에서 발생되는 증기가 난류의 영향을 받아 측정 된 인화점 신뢰도에 영향을 줄 주 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)



8]

나) 장비 구성 및 사양

- 장비 구성 : 제어부와 시험부, 결과물을 출력할 수 있는 프린터로 구성되어 있으며 제어부와 시험부는 Power Cable과 Signal Cable 로 연결되어 있다.
- 측정범위 : (80 ~ 400) ℃

다) 시험 중 주의사항

- 시료에서 발생하는 유해증기로부터 시험자를 보호하기 위해 자연통풍 챔버 또는 흄 후드 안에 설치하고, 인화점이 55 ℃ 이하인 경우에는 시험 시 시료에서 발생되는 증기가 난류의 영향을 받아 측정된 인화점 신뢰도에 영향을 줄 주 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 9>에 근거하여 인화점 시험 방법을 결정한다.
 - 나) <표 9>에 따라 시료컵에 시료를 채운 다음 시험 장치별로 프로그램 Start 버튼을 눌러 인화점 측정을 시작한다.
 - 다) 예상 인화점을 알고 있을 경우 이를 입력하면 <표 9>과 같이 승온 속도와 시험불꽃을 대는 온도간격에 따라 측정하게 된다.
 - 라) 예상 인화점을 모를 경우 사전에 Scanning 모드에서 인화점을 측 정해야 한다.

< 9>

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	ob 70 a	110 ℃ 이하	(F C) %C/H	1.0 ℃ 마다	
	약 70 ml	110 ℃ 초과 (5 ~ 6) €	(5 ~ 6) ℃/분	2.0 ℃ 마다	
클리브랜드 개방식	약 80 ml	80 ℃ 이상	5.5±0.5 °C /분	2.0 ℃ 마다	

(3) 결과 평가

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

< 10>

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



Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 열매체유의 경시변화에 따른 열중량 분석

3종류의 열매체유에 대하여 경시변화 시험에 의한 휘발분 및 고형분 변화정도를 분석하기 위하여 열중량 분석을 실시하였다. 분석을 위한 시료는 경시변화 시험 시작 후 총 35일간 7일 간격으로 채취하였으며, 다음의 조건에서 각각의 시료에 대한 휘발분 및 잔류 고형분 변화정도를 평가하였다.

1) TGA 분석 조건

○ 분위기 : N2 (Purge rate = 100 ml/min)

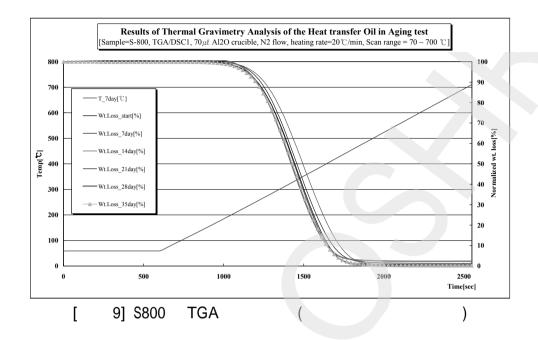
○ cell 종류 및 용량 : Open cap, Al₂O₃ crucible (70 μℓ)

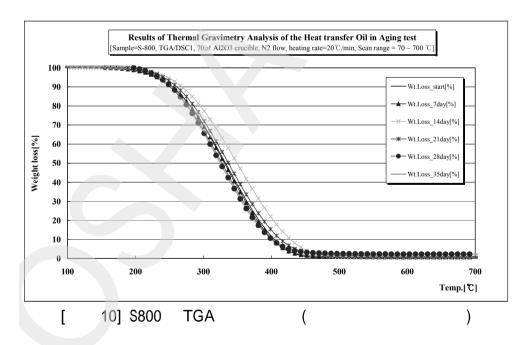
 \circ Scanning range : 70 °C \sim 700 °C

O Heating rate: 20 °C/min

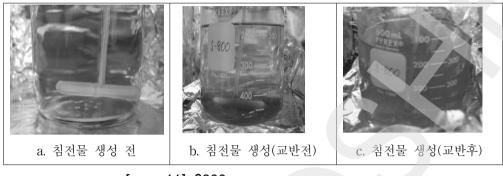
2) Syltherm 800(이하 S800) 분석 결과

[그림 9]는 채취한 시료의 평준화된 무게감소율(normalized weight loss[%])을 시간에 따라서 나타낸 것이고, [그림 10]은 시료의 온도에 따른 무게감소율 변화를 나타낸 것이다. 최종 잔류 고형분 함량은 시료온도 600 ℃ 기준으로 경시변화 개시 후 조금씩 증가하여 28일째 시료에서 약 3%로 가장 큰 값을 보였다가 35일째에는 0.3%로 다시 증가하는 결과가 나타났다. 시간-무게감소 곡선에 대한 1차 미분곡선을 이용한 시료의 무게감소 개시온도는 약 186 ℃로 경시변화 개시 후 3일째에서 가장 낮은 값을 보였다.

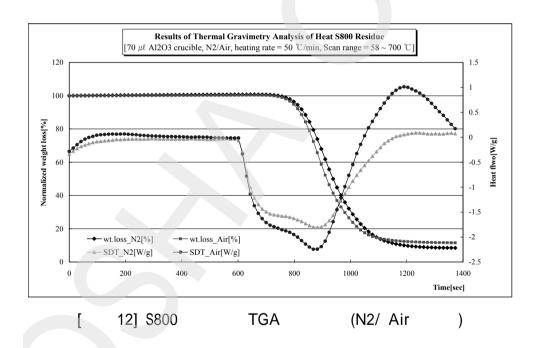




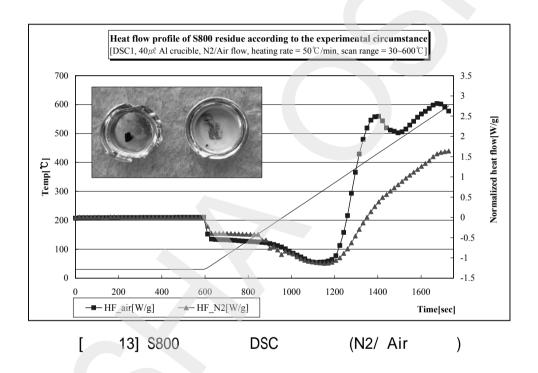
특히 S800의 경우는 다른 두 종류와 달리 경시변화 개시 후 3일째부터 바닥 에 침전물이 생성되면서 투명도가 급격히 저하되는 현상을 보였다.



11] S800 ſ



[그림 11]은 경시변화 실시 전/후의 S800의 모습을 나타내는데, 시험 실시 전에는 자석교반기가 유관으로 확인될 정도이나, 시험 경과 3일 후부터는 생성 된 침전물로 인하여 자석교반기의 유관 확인이 어려울 정도로 투명도가 감소하 였다. [그림 12]과 [그림 13]은 경시변화 시험 종료 후 벽면에 점착되어 있는 침전물의 채취하여 질소/Air 분위기에서 열중량 분석(TGA) 및 시차주사열량 분석(DSC)을 실시한 결과를 나타낸다. 공기분위기에서 측정된 경우 질소분위기에서 생성되는 분해반응에 의한 반응열 이외에 산화반응에 의한 반응열이 360 ℃부근에서 추가적으로 관측되며, [그림 13]의 셀비교 사진에서 볼 수 있듯이 SiO₂ 생성에 의한 흰색의 부착물을 생성한다.



잔류물에 대한 열중량 분석결과를 35일째 액체 시료와 비교하면, 형성된 침착물이 딱딱한 형태가 아닌 액상을 포함하고 있는 겔 형태이기 때문에 50 %무게감소율에 도달하는 온도는 각각 332 ℃, 326 ℃로 유사한 값을 나타냈다. 그러나 600 ℃에서 최종 잔류 고형분 함량은 잔류물이 91.3 %, 35일째 시료가 99.8 %로 잔류물이 약 8%정도 높게 나타났다. 겔 형성(gel formation)과 관련하여 일부 문헌에는 polysiloxane 계열의 경우 겔화(gelation)에 대한 민감성이 있

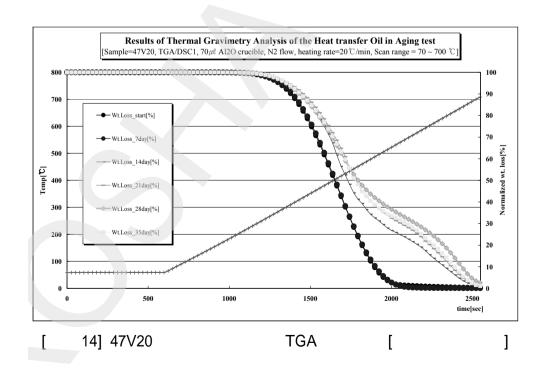


고, 정확한 메카니즘이 규명되지는 않았으나 물과 같은 미량의 불순물이 겔 형성에 촉매로 작용하여 250 °C 이상에서 겔이 형성될 수 있다고 보고되고 있다[8].

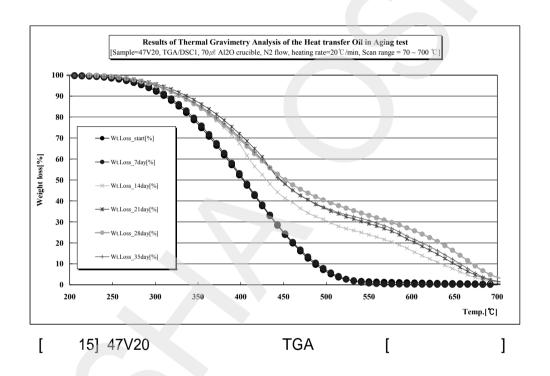
S800의 경시변화 시험결과, 겔 형성 시점을 기준으로 무게감소 개시온도에 변화가 있기는 하였으나, 이후 지속된 시험에서는 시간에 따른 잔류 고형분 및 휘발성분 변화에 대한 경향성 있는 결과를 관측 할 수는 없었다. 기본적으로 한정된 시료의 양으로 분석하는 TGA의 분석특징으로 인하여 겔 형성 후 불균질(heterogeneous)하게 변화된 시료의 특성을 평가하기에는 한계가 있었던 것으로 판단된다.

3) Rhodorsil Fluid 47V20 분석 결과

[그림 14]는 Rhodorsil Fluid 47V20(이하 47V20)의 경시변화에 따라서 채취한 시료의 시간에 따른 무게감소율을 나타내고, [그림 15]은 시료온도에 따른 무게감소율 변화를 나타낸다.

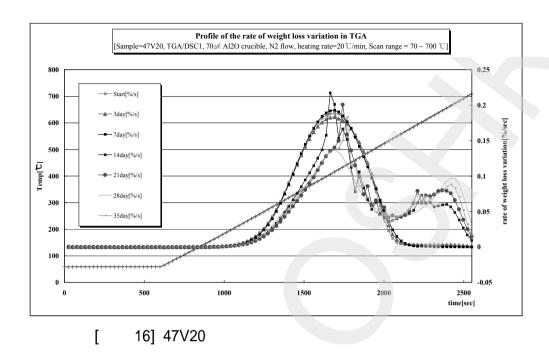


경시변화 개시 후 시간이 증가 할수록 잔존 고형분 함량은 증가하는 경향을 보였다. 시료온도 650 ℃를 기준으로 최종 35일째 시료에서 약 10% 정도 잔존 고형분이 증가하였으며, 28일째 시료에서 약 17%로 가장 큰 증가를 보였다. 47V20의 경우에는 S800과 같이 유관으로 관측 가능한 고형분이 형성되지는 않 았다. 그러나 TGA 분석결과를 살펴보면 경시변화에 따라서 유관으로 관찰되지 않는 고비점 물질이 형성되는 것을 확인할 수 있다.



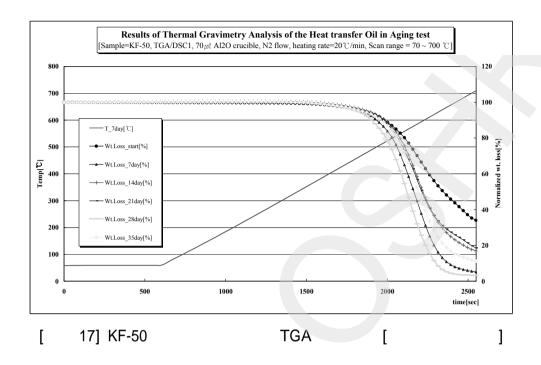
[그림 16]은 47V20의 TGA 결과의 시간-무게감소 곡선에 대한 1차 미분값, 즉 시간에 따른 무게감소율 변화를 보여준다. [그림 16]에서 7일째 까지는 한 개의 변곡점을 보이지만, 이후 경시변화 시료에 대해서는 시료온도 약 500 ℃에서 무게감소 변화율이 감소했다가 재 상승하는 형태로 2개의 변곡점이 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 경시변화 7일을 전후에서 고비점 혹은 분해온도가 높아진 물질이 시료 내에 발생 혹은 존재함을 간접적으로 보여주는 것이다.

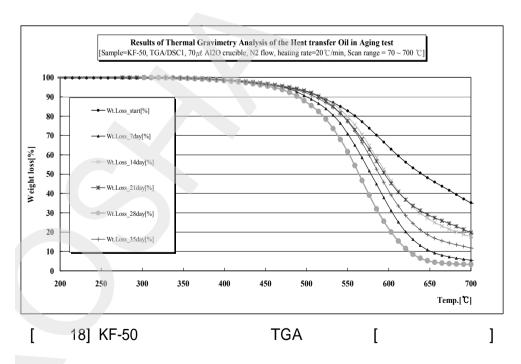




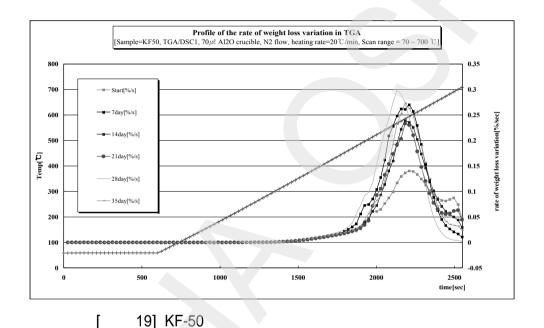
4) KF-50-1000CS 분석 결과

KF-50-1000CS(이하 KF-50)는 Dimethyl기를 갖은 다른 2종의 열매체유와 달리 phenyl기를 갖고 있으며 제조사의 MSDS에 의하면 3종류의 열매체유 중사용 온도범위(-60 ℃ ~ 200 ℃)가 가장 좁다. 또한 다른 두 종류에 비하여 상온에서 점도가 가장 높고 비교적 높은 자연발화점(487 ℃)을 갖는데 이러한 특성은 TGA분석 결과에서도 확연하게 나타난다. [그림 17]은 KF-50의 경시변화에 따라서 채취한 시료의 시간에 따른 무게 감소율을 나타내고, [그림 18]은 시료온도에 따른 무게감소율 변화를 나타낸다. 시간에 따른 무게 감소율을 보면 경시변화가 진행됨에 따라서 편차가 있기는 하지만 잔존 고형분 함량이 증가하는 경향이 있음을 알 수 있다.





700 ℃를 기준으로 한 잔존 고형분 함량 변화에서 경시변화 시작 전 시료가 약 35 % 로 최대값을 보인 후에 최종 35일째 시료에서는 약 12 % 정도의 잔 존 고형분 함량을 보였다. KF-50의 분석에서 시료간 결과에서 발생한 편차는 다른 시료에 비해서 상대적으로 높은 점도로 인하여 분석을 위한 시료 채취과 정에서 발생된 대표성 문제에 기인하는 것으로 판단된다.

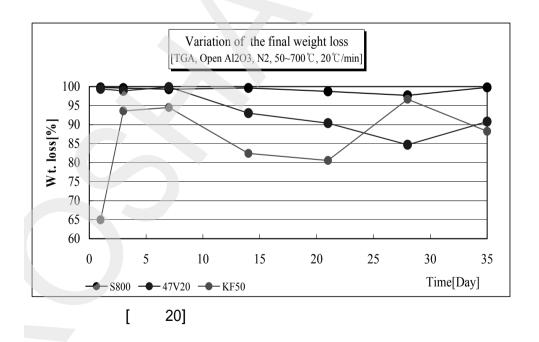


KF-50에서도 47V20에서와 동일하게 S800과 같은 고형분이 형성되지는 않았 다. 그러나 [그림 19]의 시간-무게감소 곡선에 대한 1차 미분값에서 볼 수 있듯 이 경시변화에 대한 변화는 47V20과 반대의 경향을 나타냈다. 즉, 시간이 지날 수록 600 ℃ 이상에 나타나는 변곡점이 관찰되지 않았다. 이것은 경시변화에 따른 잔류 고형분의 감소 경향과 더불어서 KF-50의 경우 시간이 지남에 따라 서 고온 휘발물질이 저온 휘발 물질로 변화된 것으로 추정할 수 있다.

5) 시료별 주요 평가치 비교

< 11> 3 TGA

	Syltherm 800			Rhodorsil Fluid 47V20			KF-50-1000CS		
	Wt.L @600℃	Ts@wt _. L 50%	T_onset	Wt.L @650℃	Ts@wt _. L 50%	T_onset	Wt.L @700℃	Ts@wt.L 50%	T_onset
Start	99.79	332.82	258.15	99.4	402.91	313.93	64.95	642.35	514.65
3Day	99.6	325.45	252.46	98.87	405.69	313.37	93.6	573.35	518.06
7Day	99.33	331.44	255.98	99.89	404.2	318.4	94.5	577.97	517.82
14Day	99.65	348.16	267.17	93.03	429	357.93	82.44	595.91	524.17
21Day	98.73	336.07	257.34	90.39	445.8	366.4	80.57	592.92	522.45
28Day	97.68	323.92	246.04	84.7	451.8	319.1	96.68	561.86	504.17
35Day	99.79	326.51	252.47	90.78	445.85	356.92	88.23	587.34	526.77





<표 11>은 3종의 열매유에 대하여 실시한 경시변화 시험에서 경과시간에 따른 TGA 분석결과를 나타내며. 평가에 사용된 변수는 시료별로 무게감소 변 화율이 0이 되는 온도에서 최종 무게감소율(Wt. L@Temp.), 초기 투입되는 시 료량 대비 50 %의 중량변화가 발생되는 온도(Ts@wt.L 50%), 무게감소가 시 작되는 온도(T onset)이다. [그림 20]은 3종류의 시료에 대하여 경시변화에 따 른 무게 감량변화를 나타내는데. 앞에서 언급하였던 바와 같이 S800의 경우 시 간 경과에 따른 잔존 고형분 함량은 큰 변화가 없었으며, 47V20은 시간 경과에 따라서 잔존 고형분 함량이 증가하는 경향을 보였으며, KF-50은 시간이 지남 에 따라서 잔존 고형분 함량이 감소하는 경향을 보였다.

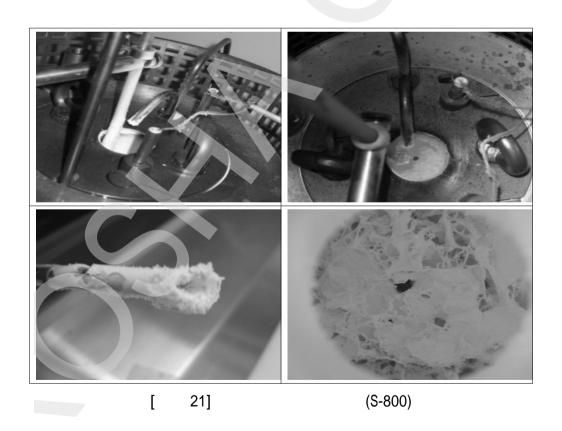
2. 열매체유의 경시변화에 따른 자연발화점 변화

자연발화점은 개요에서 언급했던 바와 같이 인화점과 더불어서 열매체유의 화재폭발특성을 나타내는 주요 파라미터로써, 측정방식에 따라서 정온법과 승 온법으로 구분할 수 있다. 승온법(dvnamic method)은 가연성 분위기에서 시료를 일정한 속도로 가열하여 발열이 발생하는 온도를 측정하는 발열법과 중량 변화가 발생하는 온도를 측정하는 중량법이 대표적이다. 반면에 정온법(isothermal method) 은 일정온도로 유지되는 고체의 표면에 시료를 접촉하여 발화여부를 관측하는 방법으로 대표적으로 알려진 방식이 ASTM E659 방법과 DIN 51794 방법이 있다. 승온법의 경우 발화현상 발생 시점까지 시료가 예열된다는 것과 순수물 질이 아닌 불균질한 혼합물일 경우 저비점 성분에 의한 조성변화의 영향을 많 이 받기 때문에 자연발화점의 평가는 정온법에 의한 것이 일반적이다. 그러나 정온법의 경우 결과값에 대한 시험환경의 영향이 크고 상대적으로 휘발성이 떨 어지는 물질의 경우 시간이 많이 소요되는 단점이 있다. 자연발화점을 측정하는 또 다른 방법으로 고압시차주사열량계(HP-DSC : High pressure Differential Scanning Calorimeter)를 이용하기도 하는데, HP-DSC를 이용하게 되면 비교 적 빠른 승온속도와 고압의 유지가 가능하기 때문에 시료예열 및 휘발영향과

같은 승온법의 단점을 보완 할 수 있다[9]. 본 연구에서는 DIN51794방법과 HP-DSC 방법을 활용하여 경시변화 시료 3종에 대한 자연발화점을 측정하였 으며, 각 측정방법에 의한 결과는 다음 절에서 상세히 다룬다.

1) DIN 51794에 의한 자연발화점 측정

자연발화점 측정장치(ZPA-3 semi-automaic autoignition tester)를 이용하여 3종류의 열매체유에 대한 자연발화점을 측정하였다. 총 3회의 재현성 오차를 만족하는 결과가 나와야 하는 DIN 51794 방법에서 경시변화 실시 전 S800에 대해서만 2회의 자연발화점 측정(1차 결과 = 438 ℃, 2차 결과 = 441 ℃)이 가 능했으나 재현성을 확보하지 못하였다. [그림 21]은 S800에 대한 자연발화점 측정 시 촬영한 시험장비 사진을 나타낸다.





[그림 21]에서 왼쪽 위 사진은 장비상부의 Air purge line과 Flame indicator 상부를 나타내며, 오른쪽 위 사진은 장비상부를 위에서 본 모습이다. 왼쪽 아래 사진은 분리된 Flame indicator의 센서 부위를 확대한 사진이며, 오른쪽 아래 사진은 시료가 투입되는 플라스크의 시험 종료 후 내부 모습을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 발화발생여부를 관측하는 flame indicator와 투입된 시료의 증발이 발생하는 플라스크 내부가 발화 시 발생된 연소생성물(SiO2로 추정됨) 스케일로 덮여 있으며, 이로 인하여 자연발화점의 측정이 불가능했으며, 47V20 및 KF60에 대해서도 동일한 현상으로 인하여 DIN 51794 방법에 의한 자연발화점은 측정이 불가하였다.

2) 고압시차주사열량계(HP-DSC)에 의한 자연발화점 측정

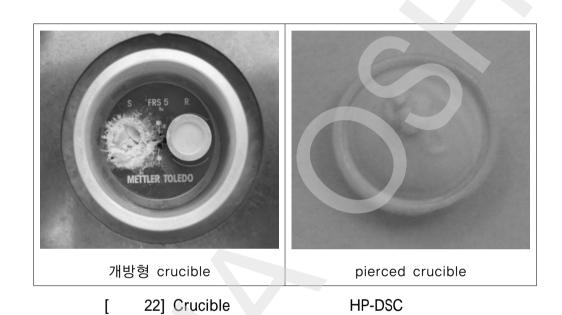
HP-DSC를 이용한 실험 결과로부터 자연발화점을 측정하는 경우, 결과값에 영향을 주는 몇가지 요인이 있다. 시료의 승온속도를 증가시키면 측정되는 자연발화점은 상승하는 경향이 있다. 그리고 일부 탄화수소류의 자연발화점은 제한적인 압력범위에서 Semenov 이론을 따라서 압력이 증가하면 저하되는 경향성을 보인다. 또한 시료 중 산화생성물이 많거나 중합된 물질이 존재하는 경우 2개 이상의 peak이 관측될 수도 있다[10].

경시변화 시험에서 경과시간에 따라서 채취한 3종류의 열매체유에 대한 자연발화점 측정의 상세 조건은 아래와 같다.

- 사용 Crucible: 40 μℓ Aluminium crucible with hole
- 설정 압력: 30 MPa_G
- 승온 속도 : 30 ℃/min
- 온도 범위 : 30 °C ~ 600 °C (Al crucible 적용한계)
- 센서 교정 : 99.998 % Indium pills (제조사 : Impag)

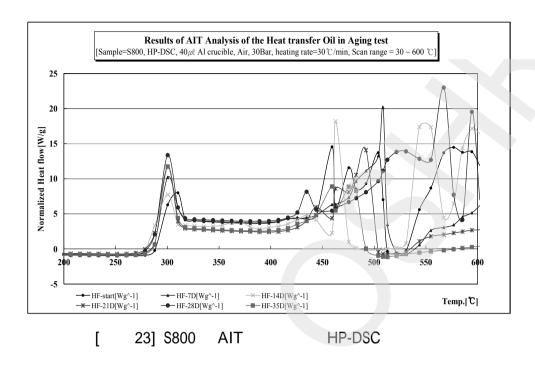
자연발화점의 측정을 위해서는 HP-DSC를 이용하여 상부가 완전히 개방된 crucible을 사용하는 것이 일반적이지만, 열매체유의 경우 DIN 51794 시험결과에서

보듯이 상당한 양의 스케일 발생하였고, [그림 22]에서 보듯이 Open crucible을 사용하는 경우 HP-DSC 센서 및 참조셀(reference cell)까지 상당한 양의 스케 일로 인한 오염이 발생하여 실험결과에 영향을 주었다. 따라서 본 테스트에서 는 상부에 산소접촉을 위한 pierced crucible를 사용하였다.



(1) S800에 대한 자연발화점 측정결과

[그림 23]는 경시변화 시험에서 시간 경과에 따른 6가지 시료에 대한 HP-DSC 측정결과로 시료 온도변화에 따른 발열 경향을 보여준다. 모든 종료의 시료에 서 280 ℃에서 300 ℃ 사이에서 1차 발열 peak이 관측된 후 시료별로 다양한 형태의 2차 발열 peak를 보여준다. 후반부로 갈수록 보이는 불규칙적인 여러 개의 peak는 1차 산화에 의해서 발생된 스케일로 인한 piercing hole의 막힘과 뚫임이 반복되는 과정에서 발생된 것으로 추정된다. 이는 [그림 22]에서 볼 수 있듯이 crucible 상부에 생성된 SiO2 스케일이 불규칙적으로 분출된 형태로 퇴 적되어 있는 것으로 미루어 판단할 수 있다.

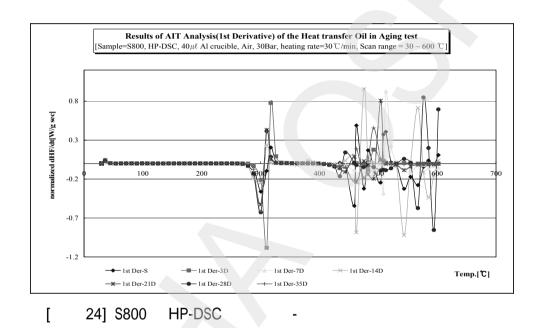


아래 <표 12>는 첫 번째 발열peak와 두 번째 발열 Peak의 onset temperature를 나타낸 것이다.

12> HP-DSC S800 AIT

	Start	7day	14day	21day	28day	35day
To_1st	288.13	285.41	278.68	278.46	280.76	282.08
To_2nd	417.19	417.4	412.6	419.3	428.97	423.97

일반적으로 HP-DSC를 이용한 자연발화점 측정에서 AIT는 시료의 온도를 100 ℃ 이상 상승시키는 발열 peak 발생온도의 onset temperature를 기준으로 설정한다.100 그러나 polysiloxane의 경우 산화반응이 발생하면서 난연성 연소생 성물인 SiO2에 의해서 지속적인 산화반응을 저해시키는 요소로 작용하여 일반 적인 탄화수소의 HP-DSC 결과와는 달리 연소열에 의한 산화반응의 가속이 발생되지 않는다[11]. 따라서 S-800의 자연발화점은 DIN 51794에서 측정되었던 결과(440 ℃)를 참고로 하여 2차 발열 peak의 Onset temperature를 AIT로 설정하였으며, 2차 발열 peak이 여러개 나타나는 경우에는 발열 Peak 군에서 첫번째 peak의 Onset temperature를 AIT 선정의 기준온도로 설정하였다. 참고로 제조사 MSDS에는 S800의 AIT가 385 ℃로 기재되어 있다.



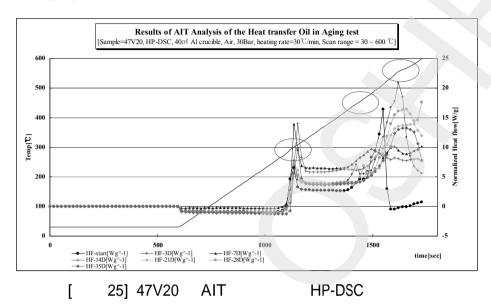
[그림 24]는 온도에 따라서 발생하는 발열속도의 변화율을 나타낸 것으로 이를 이용하여 AIT 온도 설정을 위한 onset temperature을 쉽게 결정 할 수 있다. S800의 경우 시간이 경과함에 따라서 작지만 자연발화점이 증가하는 경향성을 보였으며, 28일째 시료에서 최대 약 10 ℃ 정도 증가하였다.

(2) 47V20에 대한 자연발화점 측정 결과

[그림 25]은 시간경과에 따라서 채취한 47V20 시료에 대한 HP-DSC 결과로 시간에 따른 발열 peak을 보여준다. 그림에서 알 수 있듯이 발열 peak이 발생



되는 구간(붉은선)에서 원래 heating rate를 초과하여 샘플 온도가 상승되는 것 을 볼 수 있다.



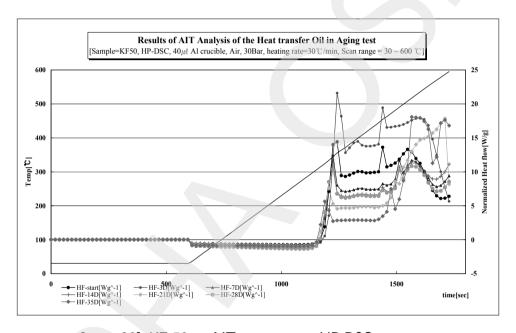
13> HP-DSC 47V20 AIT

	Start	7day	14day	21day	28day	35day
To_1st	277.04	277.69	280.3	278.66	280.29	287.07
To_2nd	444.89	430.64	462.6	468.85	466.89	473.42

47V20에서 2차 발열 peak군의 첫 번째 발열 peak을 AIT 선정 기준온도로 설정하였으며, <표 13>은 시간 경과에 따른 시료별 AIT 특정결과를 요약한 것이다. 시간이 경과함에 따라서 1차 발열 Peak에는 큰 변화가 없으나 AIT값 으로 선정한 2차 발열 Peak의 onset temperature는 서서히 증가하는 경향이 있 다. 이러한 경향성은 TGA 분석 결과에서 보았듯이 고비점 물질의 생성에 기 인하는 것으로 추정되며, 경시변화 시작 전 시료와 비교하여 35일째에는 약 30 [℃] 상승한 473 [℃]의 AIT값을 보였다.

(3) KF-50에 대한 자연발화점 측정 결과

[그림 26]은 시간경과에 따라서 채취한 KF-50 시료에 대한 HP-DSC 결과로 시간에 따른 발열 peak을 보여준다. KF-50에서도 1차 발열 peak의 onset temperature는 유사한 결과를 보여주며, 다른 두 종류와 달리 1차 발열 후 2차 발열이 개시되기까지의 시간은 비교적 짧아지는 모습을 보였다. <표 14>는 시간 경과에 따른 시료별 AIT 특정결과를 요약한 것이다.



26] KF-50 AIT HP-DSC

< 14> HP-DSC KF-50 AIT

	Start	7day	14day	21day	28day	35day
To_1st	313.17	309.88	311.84	309.71	308.45	306.62
To_2nd	460.78	446.32	449.18	449.34	445.40	442.18



47V20과 유사하게 시간이 경과함에 따라서 1차 발열 Peak에는 큰 변화가 없으나 AIT값으로 선정한 2차 발열 Peak의 onset temperature는 47V20과 달 리 서서히 감소하는 경향이 있다. 이러한 경향성은 TGA 분석 결과서 판단하 였던 바와 같이 경시변화 시험 전에 존재하는 저휘발성 물질, 즉 고분자량의 polysiloxane의 결합이 분해된 것에 기인하는 것을 추정된다. KF-50의 경우 경 시변화 시작 전 시료와 비교하여 35일째에는 약 20 ℃ 하강한 442 ℃의 AIT값을 보였다. 제조사에서 제공하는 MSDS에 의하면 KF-50의 AIT값은 487 ℃이다.

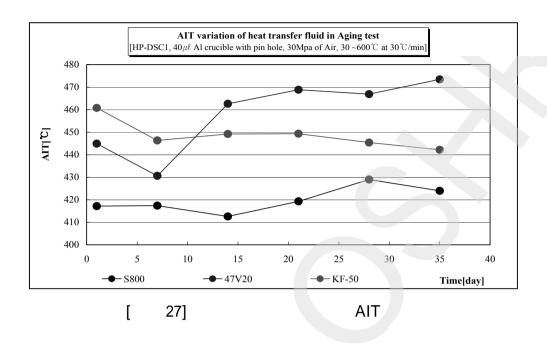
(4) 시료별 경시변화에 따른 AIT 결과 요약

< 15>

AIT

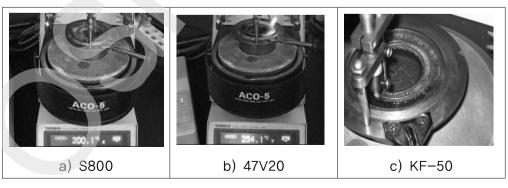
	\$800		47\	/20	KF-50	
	To_1st	To_2nd	To_1st	To_2nd	To_1st	To_2nd
Start	288.13	417.19	277.04	444.89	313.17	460.78
7day	285.41	417.40	277.69	430.64	309.88	446.32
14day	278.68	412.60	280.30	462.6	311.84	449.18
21day	278.46	419.30	278.66	468.85	309.71	449.34
28day	280.76	428.97	280.29	466.89	308.45	445.40
35day	282.08	423.97	287.07	473.42	306.62	442.18

<표 15>는 3종의 열매유에 대하여 실시한 경시변화 시험에서 HP-DSC를 이용하여 경과시간에 따른 1, 2차 발열 peak의 onset temperature를 요약한 것 이며, [그림 27]은 2차 peak의 onset temperature를 기준으로 시료별 시간에 따 른 AIT 변화를 나타낸다. S800과 47V20의 경우 시간이 경과함에 따라서 자연 발화점이 증가하는 경향을 보였으며, KF-50의 경우 시간이 경과함에 따라서 자연발화점이 감소하는 경향을 보였다.



3. 열매체유의 경시변화에 따른 인화점 변화

3종류의 열매체유에 대한 경시변화 시험 시료에 대해서 클래브랜드 개방식 인화점 시험 장치를 사용하여 인화점을 측정하였다. [그림 28]은 인화점 측정과정의 모습을 보여주는데, a)와 b)는 S800과 47V20에 대한 것으로 시료컵 상부에 발생된 연소성 혼합가스가 시험염(LPG pilot flame)에 의해서 착화되는 모습을 나타낸다.



28]



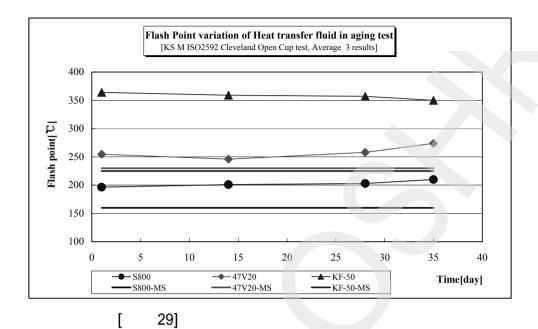
KF-50는 규정된 시료량(80 ml) 투입 시 온도상승에 따른 부피팽창으로 인하 여 발화센서(flame indicator)가 시료에 잠김으로써 인화점이 측정되지 않았다 ([그림 28]의 c). 따라서 KF-50의 경우는 부피팽창으로 감안하여 시료를 40 % 정도 줄여서 투입하여 인화점을 측정하였다. <표 16>은 상기의 방법으로 측정 된 경시변화 시료에 대한 인화점 측정결과를 요약한 것이고.[그림 29]는 경시 변화에 따른 인화점 변화경향을 보여준다. S800과 47V20은 시간이 경과함에 따라서 인화점이 증가하는 경향을 보였는데. S800은 경시변화 시작 전과 비교 하여 최대 약 14 ℃ 정도 상승하였으며, 47V20은 약 20 ℃정도 상승하였다. KF-50은 시간이 경과함에 따라서 인화점이 감소하는 경향을 보였으며, 경시변 화 시작 전과 비교하여 최대 약 24 ℃ 정도 인화점이 저하되었다.

16>

		측정값(COC)		제조사 MSDS 기재값			
	S800	47V20	KF-50	S800-MS	47V20-MS	KF-50-MS	
Start	196.6	254.7	364	160	230	225	
14Day	201	246	359	160	230	225	
28Day	203	258	357	160	230	225	
35Day	210	274	350	160	230	225	

제조사에서 제공하는 MSDS상에 기재된 값과 비교해 보면, S800과 47V20의 인화점 측정결과는 약 8 % 정도의 높은 값을 보였으며, KF-50은 편차가 커 서 약 60 % 정도 높은 값을 보였다.

측정된 인화점과 TGA 분석결과를 비교해 보면 측정된 인화점이 모든 시료 의 중량변화 감소가 시작되는 온도 근처임을 알 수 있으며, MSDS에 기재된 값보다는 측정된 값이 더 신뢰도가 있는 것으로 판단된다.





Ⅳ. 요약 및 결론

산업현장 및 실험실에서 주요 사용되는 실리콘 계열의 열매체유(polysiloxane 계열) 3종에 대한 강제노화실험을 통하여 경시변화(aging test)에 따른 열특성 및 화재폭발 특성 변화를 평가하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

- 자외선 노출(UV radiation) 및 산화반응 촉진(air bubbling)에 의한 강제 노화실험을 통한 경시변화시험(aging test) 결과, S800에서는 불용성 겔이 형성되었으며, 47V20 및 KF-50에서는 휘발성분의 변화가 생성되는 등 단기간에서 시료의 변화를 발생 시킬 수 있었다.
- 경시변화 시료에 대한 열중량 분석 결과, 시간이 경과함에 따라서 휘발분 및 잔존 고형분함량 변화에서 시료별로 상이한 경향을 보였는데, 47V20은 7일 이후부터 고비점 물질이 생성되어 잔존 고형분 함량이 증가하였으며, KF-50은 초기에 존재하는 고비점 물질이 감소되어 시간이 경과함에 따라서 잔존 고형분량이 감소하는 경향을 보였다. 다른 두 종료의 시료와 달리 S800은 뚜렷한 경향성이 나타나지 않았는데, 이는 불용성 고형분 생성에 따른 시료의 불균질화로 인하여 TGA분석이 가지는 한계점인샘플링 대표성에 기인한 것으로 판단된다.
- DIN 51794 방법에 의한 자연발화점 측정에서는 모든 시료에 대해서 불용성 연소생성물(SiO2)에 의한 스케일로 인하여 측정이 불가하였다.
- HP-DSC를 이용한 자연발화점 분석 결과, S800은 시간이 경과함에 따라 서 자연발화점이 최대 10 °C 정도 증가하였으며, 47V20은 경시변화 시작

전과 비교하여 약 30 ℃ 상승한 값을 보였다. 그리고 KF-50의 경우는 시작전과 비교하여 약 24 ℃정도 저하된 값을 보였다. 이와 같은 경향은 TGA분석 결과에서 보인 것처럼 휘발분의 상대적인 변화에 기인한 것으로 추정된다.

○ 경시변화에 대한 인화점 측정 결과, S800과 47V20은 경시변화에 따라서 인화점이 증가하였으며, KF-50은 감소하는 경향을 보였다. 제조사의 MSDS 상의 데이터와는 KF-50에서 최대 약 60%의 편차를 보였는데, TGA 분석 결과와 비교하였을 경우 MSDS보다 측정값이 신뢰성이 있는 것으로 판단된다.

이상의 결과에서 대상 시료로 선정된 Polysiloxane 계열의 열매체유는 난연성 연소 생성물인 SiO2의 발생으로 인하여 산화반응이 동반되는 화재폭발 특성관련 실험에서 실험조건에 따라서 결과치가 많은 영향을 받았으며, 이러한이유로 산화유도시간(OIT: Oxidation Induction Time)은 재현성 있는 데이터를 측정할 수 없었다. 그러나 자외선 조사 등에 의한 경시변화 실험에 의해서열매체유의 노화현상을 재현하고 이에 따른 화재폭발 특성 변화를 확인 할 수있었다. 이러한 평가방법은 향후 다환방향족류의 열매체유를 포함한 다른 화학물질의 경시변화 및 반응 안정성을 평가하는데 적용하여 관련 위험성 정보를생산하는데 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

추가로 본 연구에서 도출된 결과와 실제 산업현장 및 실험실에서 사용되는 열매체유의 산화정도를 연관 짓기 위한 산화유도시간(OIT)의 측정 및 활용에 도움을 주고자 관련 내용과 참고문헌을 부록에 추가로 기재하였다.



참고문헌

- 1) Kiran et. al. "The use of aerosol formation, flammability, and explosion information for heat-transfer fluid selection", Jol. of Hazards Materials, (2003) Vol.104;215.
- 2) C.E. Polymeropoulos, "Flame propagation in aerosols of fuel droplets, fuel vapor and air", Combust. Sci. Technol. 40(1984) 217-232.
- 3) Febo, H. L. "Recognize the potential for heat-transfer-fluid mist explosion", Chem. Eng. Progress, 92(1996) 52-55.
- 4) Oetinger, J. "Troubleshoot your hot oil system", Chem. Eng. Progress, 92(1996) 62–63.
- 5) KOSHA CODE D-37-2004, "열매체 설비에 관한 기술지침", 한국산업안전 보건공단.
- 6) Technical report, Paratherm corporation, http://www.paratherm.com/heat_transfer_fluids.asp
- 7) 위험성평가보고서, 열매유의 화재폭발 특성, 산업안전보건연구원, 2008.
- 8) A. D. Britt, "Thermal stabilizers for silicon fluids", US patent 3,759,970, 1973.
- 9) Robert zalosh et al., "Autoignition temperature data and scaling for amide solvents", Jol. of Loss Prev. Process Ind., 23(2010) 71–76.
- 10) Boleslaw Kowalski, "Determination of spontaneous ignition temperatures of edible oils and fats by pressure differential scanning calorimetry", Thermochimica Acta, 173(1990) 117–172.
- 11) Philip J. Austin et al. "Gasification of Silicon fluids under external thermal radiation part I. Casification rate and global heat of gasification", Fire and Materials, 22(1998) 221–237.

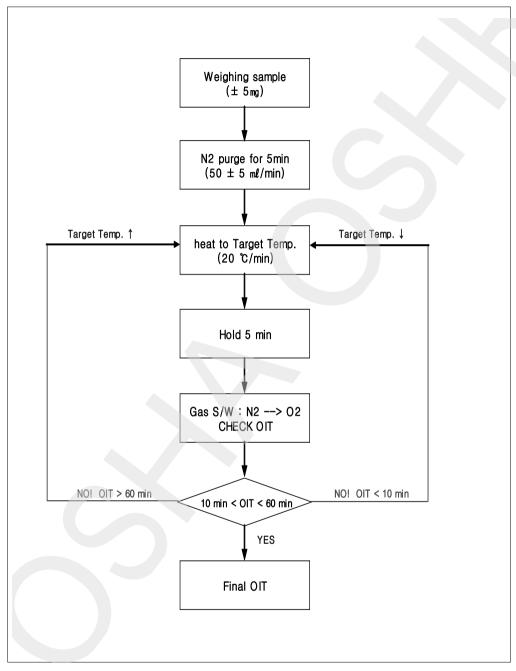
부 록

일반적으로 오일류(식용, 산업용 윤활유 등)나 고분자 재료에 대한 내산화성을 나타내는 파라미터로 산화안정도(oxidation stability)를 사용하여, 이러한 산화안정도를 평가하는 척도로써 산화유도시간(OIT)을 많이 사용한다. 산화유도시간이라 함은 특정 조건에서 시료가 산소(혹은 공기)에 노출되었을 경우 산화반응 속도가 "0"에서 최대속도까지 가속되는데 소요되는 시간을 나타낸다. 다양한 물질에 대한 OIT 측정방법 및 활용에 대한 정보는 여러 문헌을 통해서알아볼 수 있으나, 여기에서는 국제적으로 통용되는 규격화된 측정방법에 대해서 간략하게 소개하며, 자세한 내용은 관련 문헌을 참고하기 바란다[1-6].

- KS M ISO 11357-6 『플라스틱-시차주사열량계-6부 : 산화유도시간의 측정』
 - 적용범위 : 고분자 재료의 산화유도시간 측정(상압 측정)
 - 측정원리: 시험편과 기준물질을 비활성 분위기에서 일정속도로 승온시 킨 후, 특정온도에서 산소분위기로 전환하여 발열 Peak이 발생하는 시간을 측정.



○ 측정과정



KS M ISO 11357-6

OIT

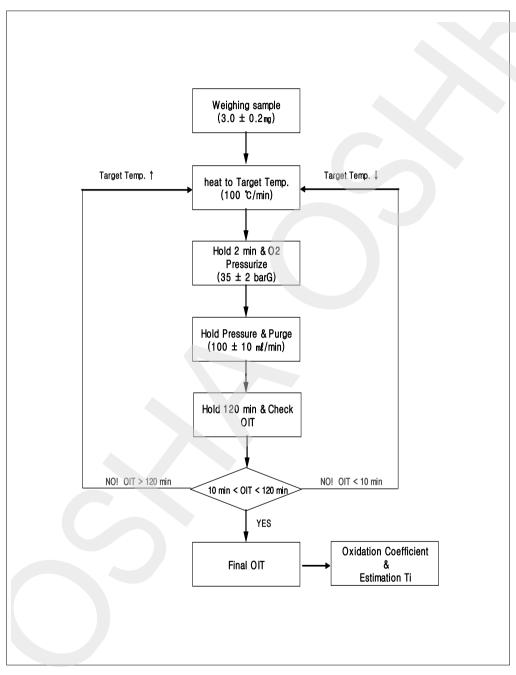
- ASTM D 6186 Standard test method for oxidation induction time of lubricating oils by pressure differential scanning calorimetry(PDSC)
 - 적용범위 : 윤활유의 산화유도시간을 35 bar, 130 ~ 210 °C 범위에서 측정
 - 측정원리 : 가압 조건에서 시험편고 기준물질을 특정온도까지 가열 한 후, 산소를 공급하여 발열 peak이 발생하는 시간을 측정
 - 응 용 : 시험 결과로부터 산화상수(oxidation coefficient)를 도출하여 특정온도에서 OIT를 예측할 수 있음.

 $A = OIT \times EXP(-12000/T_{test})$ $t = A \times EXP(12000/T_{desired})$

- · OIT : 측정된 산화유도시간 [min]
- · T_test : OIT 측정에서 설정한 온도 [K]
- · A: Oxidation coefficient
- · T_desired : OIT 추정을 위한 관심온도 [K]
- · t : 실험값으로부터 추정된 산화유도시간 [min]



○ 측정과정



ASTM D 6186

OIT

부록-참고문헌

- 1) Gerald H. Patterson et al., "Controlling composition and oxidation tests of hydrocarbon and synthetic fluids in a thermal analysis in laboratory", Thermochimica Acta. 243(1994) 277–288.
- 2) Pamela L. Stricklin et al., "The development of a standard method for determining oxidation induction times of hydrocarbon liquids by PDSC", Thermochimica Acta, 243(1994) 201–208.
- 3) Joseph M. Perez, "Oxidative properties of lubricants using thermal analysis", Thermochimica Acta., 357–358(2000) 47–56.
- 4) R. O. Dunn, "Oxidative stability of biodiesel by dynamic mode pressurized-differential scanning calorimetry(P-DSC)", Transaction of the ASABE, 49(2006) 1633-1641.
- 5) ASTM D 6186-03, "Standard test method for oxidative induction time of lubricating oils by pressure differential scanning calorimetry(PDSC)".
- 6) KS M ISO 11357-6, "플라스틱-시차주사열량계-6부:산화유도시간의 측정".

〈〈연 구 진〉〉

연 구 기 관 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

연구책임자 : 이근원 (위험성연구팀장, 화학물질안전보건센터)

연 구 원: 이정석 (연구원, 화학물질안전보건센터)

한우섭 (연구위원, 화학물질안전보건센터)

한인수 (연구원, 화학물질안전보건센터)

이수희 (연구원, 화학물질안전보건센터)

최이락 (연구원, 화학물질안전보건센터)

〈〈연구기간〉〉

 $2010.7.1. \sim 2010.11.30.$

화학사고 예방 및 원인규명을 위한 경시변화에 따른 polysiloxane 계열 열매체유의 화재·폭발 위험성평가 보고서

2011-연구원-581

발 행 일:2011년 5월

발 행 인:강 성 규

발 행 처:한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

화학물질안전보건센터

주 소: 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30(문지동)

전 화:042) 869-0320

F A X: 042) 869-9002

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

ISBN 978-89-93948-10-3

ISBN 978-89-93948-07-3 (전4권)