

고압산소가스 밸브 개방시 유기재료의 발화

산소가스는 철강의 정련, 화학품의 합성, 더 나아가 의료용 등 여러 분야에서 사용되고 있다. 산소가스는 지연성의 성질을 가지고 있고 착화원, 가연물이 있으면 연소를 일으킨다. 그렇기 때문에 산소가스의 공급설비에서는 발화사고가 반복해서 발생하고, 교육이나 설비개선 등을 행하여 사고억제에 노력하고 있으나 사고를 근절할 수 없는 상황이다. 사고발생 원인의 하나로서 급속하게 밸브를 열었을 때 하류 측 말단부에 가스가 압축됨으로써 압축열(일반적으로 단열압축이라고 불린다)에 의해 가스온도가 상승하여 불순물이나 유류 등이 발화하게 되는 현상이 자주 알려지고 있다. 본고는 일본 大陽日酸(株) 山梨 연구소 쓰찌야 시게루(土屋 茂)씨가 모의시험 장치를 제작하여, 급속하게 밸브를 열었을 때 각종 유기재료의 발화특성을 조사한 것이다.

1. 서언

보통 공업가스 제조사에 입사하면 연수회 등에서 우선 가스 특성에 대한 설명을 듣고, 위험성이 있는 가연성가스, 독성가스와 함께 지연성가스인 산소의 위험성에 대하여 교육을 받는다. 그중에서 고압산소가스는 급속히 밸브를 열면 압축열에 의해 발화의 위험성이 있기 때문에 취급 시에는 충분한 주의를 하도록 요구되어 왔다. 그러나 지금까지 산소가스에 관한 발화사고는 일본고압가스보안협회에서 공표된 것에서도 매년 수 건 정도 발생하며, 밸브 등에서 사용되는 개스킷의 소손 등 경미한 것은 수십 건 이상 일어나고 있는 것으로 추정된다.

사고의 원인으로서 밸브를 급속히 여는 인위적 실수나 라인의 자동화에 따른 각종 자동밸브 등의 조작불량, 제어시스템의 미비, 관리부족에 따른 구성부재의 열화에 의한 발화나 이물질의 발화, 더 나아가 의료용 산소 등의 고압충전(20MPa)에 의한 발화 위험증대 등 환경변화도 있다.

인위적인 실수에는 미숙련 근로자의 조작실수나 역으로 작업에 익숙해져 안전에 대한 주의부족에 따른 깜박 실수, 더 나아가 작업숙련에 의한 과신 때문에 절차를 생략한 조작이나 시간단축을 위해 안전장치를 떼어낸 운전 등, 통상적으로 생각할 수 없을 것 같은 조작에 의해 사고가 발생하고 있다고 사료된다.

사고사례 등에서 이들의 사고원인이 고려될 수 있으나 산소가스는 지연성 가스로서 위험성이 있으므로 이들의 위험성을 이해하고, 공급설비에는 설비나 조작면에서 충분한 안전대책이 필요하다. 大陽日酸(株)는 공업용가스의 안전한 취급기술의 확립을 목적으로 하여 각종 실험을 실시하고 있으며, 연구과제의 하나로서 고압산소가스 중에서 발화특성을 파악하기 위한 실험을 실시하고 있다. 본고에서는 고압산소 분위기 중에서 유기재료 개스킷의 발화온도나, 모의시험 장치를 이용하여 급속히 밸브를 열었을 때 유기재료 개스킷

등의 발화경향 등에 대하여 측정한 결과를 나타냈다.

2. 산소가스의 위험성

10MPa의 압력을 초과하는 고압산소가스 분위기에서는 구성부재의 발화온도 저하나 연소속도가 증가하는 등 1MPa 이하의 경우와는 크게 다른 특성을 나타내는 것이 있고, 위험성이 크게 되는 경우도 있다.

여기서 화재사고가 일어나는 데에는 발화원이 필요하며, 산소가스 분위기중에서의 발화원인은 다음 사항을 고려할 수 있다.

- 급속한 밸브조작 시의 압축열에 의한 온도상승
- 미립자의 배관과의 마찰, 충돌에 의한 열
 - 시공 시나 압축기의 마모에 의해 발생하는 미립자나 금속분이 고속으로 관벽 등에 충돌했을 때에 발생하는 열
- 기기의 마찰·충돌에 의한 열
 - 압축기나 금속제 밸브 등 질량 또는 운동량이 비교적 큰 물체가 충돌했을 때 발생하는 열
- 공명에 의한 열
 - 가스 흐름부에 공동(空洞) 등이 있으면 음향진동이 발생하고, 급격한 온도상승을 일으킨다. 입자가 존재한다거나 가스속도가 높으면 온도는 훨씬 급격히 상승한다.
- 전기아크나 정전기에 의한 발화
 - 모타 브러쉬에서 발생하는 전기아크는 이연성(易燃性) 재료를 발화시킨다. 또한 정전기에 의한 아크도 발화의 가능성이 있는 것으로 알려져 있다.

이들의 발화원과 함께 고체물질의 발화를 좌우하는 요인으로서의 물질의 조성, 순도, 시료의 크기, 형상, 상태, 산화물층의 특징, 시험기구, 발화원, 가스압, 가스조성 등이 있다. 발화원에 의해 발열량이 큰 유기재료가 타면 금속재료로 연소(延燒) 가능성이 있고, 연소(延燒)하면 화염을 수반한 고압가스의 분출이라는 대형사고로 이어질 위험성도 있다.

고압산소가스 설비에서 사용되는 유기재료의 선정이 중요한데, 산소분위기 중에서 유기재료의 발화온도가 측정되어 있다. 승온속도나 분위기 압력의 측정조건에 따라 다르나, 문헌에 의하면 각 재료의 산소분위기 중에서 자연발화온도는 불소수지인 PTFE(폴리테트라플루오르에틸렌)이 400~480 °C, PCTFE(폴리클로로트리플루오르에틸렌)이 350~420 °C, 나일론 66이 200~300 °C, 불소고무가 250~350 °C, 합성고무가 170~400 °C로 되어 있다.

3. 유기재료의 발화시험

3.1 시험장치

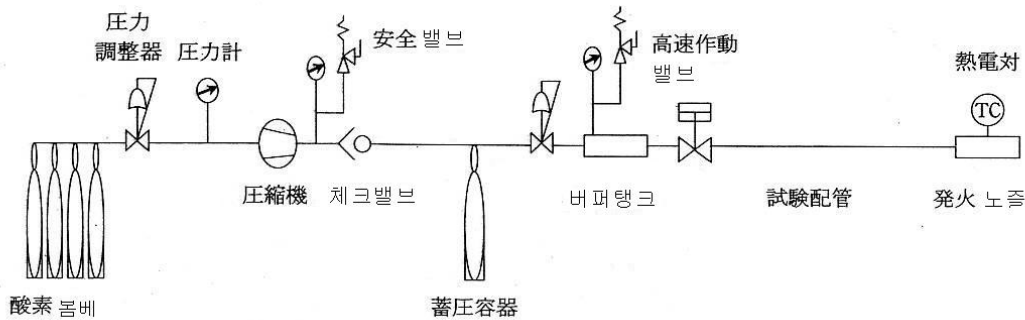
유기재료의 발화온도 측정은 시차주사열량계를 사용했다. 열량계의 사양은 [표1]과 같다. 시료는 석영유리관에 넣어 반응용기 내에 설치한다.

[표1] 발화시험장치 기본사양

제조회사	SETARAM사 (프랑스)
형식	C-500
최고온도	500 °C
최고사용압력	50MPa(현재는 30MPa)
반응용기재질	인코넬 625
반응용기용적	3.7 ml
승온속도	0.01~1.00 °C/min
열량신호검출방식	쌍자형 전열식
열량신호분해능	20 μW
열전대 접점의 수	488개

분위기압력은 압력조정기로 소정의 압력을 설정하고, 가열 중 일정압력을 유지한다. 가열 승온속도는 1 °C/min으로 하고, 열류의 상승 개시점을 발화온도로 했다. [그림 1]은 밸브개방 시의 유기재료 개스킷 발화시험장치 계통을 표시했다.

시험장치는 고압산소가스의 공급설비와 버퍼탱크, 고속작동 밸브, 시험배관과 유기재료 개스킷을 설치한 노즐부로 구성되어 있다. 산소가스는 공업용 산소(산소농도 99.5%, 이상)를 사용하고, 압축기로 승압하여 소정의 압력으로 조정하고 버퍼탱크(용량 3 l)에 충전한다.



[그림 1] 시험장치 계통도

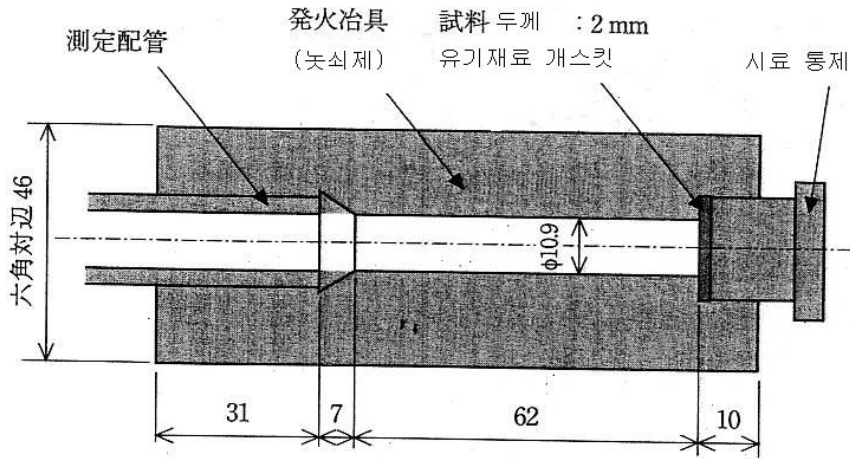
고속작동 밸브(배관내경 ϕ 5.7 mm, L=1,140 mm의 조건에서 10 MPa까지의 승압시간 20 s)의 하류 측에는 배관경이나 길이를 변경(배관내경 ϕ 5.7, 10.9, 11.4 mm, 배관길이 1,090~1,430 mm)하고, 배관형상에 의한 발화영향을 측정할 수 있도록 측정배관을 접속하며, 선단부에는 발화노즐을 설치했다. 발화노즐 선단에는 유기재료 개스킷을 설치할 수 있는 구조로 했다. 시험 가스온도를 일정하게 유지하기 위해 버퍼탱크, 밸브, 시험배관을 히터 등으로 일정온도(분위기 온도 변경 시의 시험이외는 30 °C)로 유지했다.

시험은 배관내의 가스가 산소로 치환될 때까지 충분히 퍼지를 시키고, 가스온도, 밸브의 상류측, 하류측 압력을 소정치(압력지시가 없는 경우는 대기압)로 설정하며, ϕ 19 mm, 두께

2 mm의 원판상에 가공한 유기재료 개스킷을 선단부에 설치한다.

고속작동 밸브를 개방하여 개스킷의 발화유무를 확인한다. 25회 이상 시험을 실시하여 발화한 비율을 발화빈도로 하여 평가하였다. 유기재료 개스킷은 주로 산소가스 설비에서 사용되고 있는 나일론 66, PTFE, PCTFE를 사용했다. 시험에서는 배관형태나 압력, 밸브 개방속도, 유기재료 재질 등을 변경하여 발화조건 등을 측정했다.

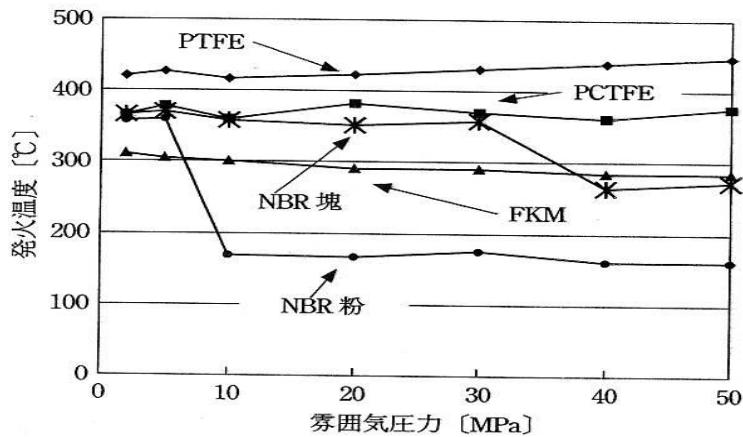
시험배관 ϕ 10.9 mm의 경우 발화 노즐부 형상(타 시험배관에서는 시험배관경에 맞춰 노즐부 내경도 변경)을 [그림 2]에 나타냈다.



[그림 2] 발화 노즐부 형상(단위 : mm)

3.2 각종 유기재료의 발화온도

불소수지(PTFE, PCTFE), 불소고무(FKM : 불화비닐리덴 고무), 합성고무(NBR : 아크릴로니트릴부타디엔 고무)의 각 산소압력에서의 발화온도를 [그림 3]에 나타냈다.



[그림 3] 각종 유기재료의 발화온도

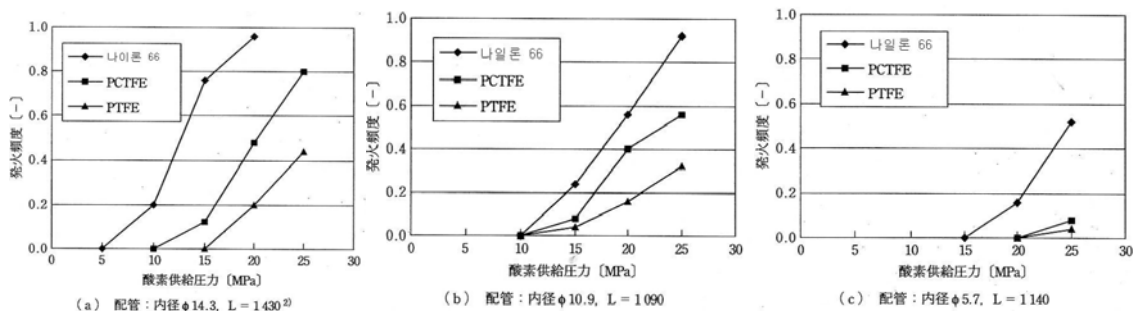
PTFE의 발화온도는 420~450 °C, PCTFE의 발화온도는 360~380 °C, FKM의 발화온도는 280~310 °C로 압력변동에 의한 발화온도에의 영향은 그다지 없었다. 또한 측정시료의 형상을 3 mm 角의 것과 분상의 것으로 실행했는데, 형상에 의한 발화온도의 변화는 없었다.

반면에, NBR의 경우 3 mm 角의 시료는 30 MPa의 압력까지는 발화온도가 350 °C인데, 40

MPa에서는 270 °C로 저하되고, 분상의 시료에서는 5 MPa까지는 350 °C인데, 10 MPa 이상에서는 170 °C로 급속히 저하됐다. 이것은 합성고무에 첨가되고 있는 비교적 발화 온도가 낮은 성분의 것이 비표면적이 커지게 됨에 따라 발화에 이른 것으로 판단된다.

3.3 각종 유기재료 개스킷의 발화빈도

이 시험장치를 이용하여 PTFE, PCTFE, 나일론 66의 발화빈도를 측정된 결과를 [그림 4]에 나타냈다. 여기에서 사용된 각 재료의 산소분위기중에서의 자연발화온도(승온속도 1 °C/min, 압력 10MPa 시)는 PTFE가 475 °C, PCTFE 400 °C, 나일론 66이 217 °C이었고, 급속밸브개방시 발화의 용이함도 자연발화온도와 동일한 경향을 나타내고 있다.



[그림 4] 각종 재료의 발화빈도

배관내경 φ 14.3 mm, L=1,430 mm의 시험배관에서의 결과는 나일론 66은 15 MPa의 압력조건에서 80%, 가까운 발화빈도를 나타내어, 공급라인 등에서의 사용은 부적당하다.

또한 20 MPa를 초과하는 압력에서는 PCTFE의 발화빈도는 약 50 %, PTFE도 약 20 %,로 높게 되어, 20 MPa를 초과하는 압력에서의 유기재료 사용에는 압축열이 일어나지 않도록 조작이나 설비설계의 주의가 필요하다.

시험에서는 배관내경을 변경하여 배관내경의 영향을 조사했는데, 배관내경 φ 5.7 mm의 조건에서는 PCTFE, PTFE 모두 20 MPa 압력에서는 발화가 일어나지 않았으나, 배관내경 φ 10.9 mm의 조건이 되면 PCTFE가 40 %, PTFE가 20 % 약하게 발화빈도가 되며, 배관내경이 10 mm를 초과하면 발화위험성이 크게 되는 것으로 생각된다.

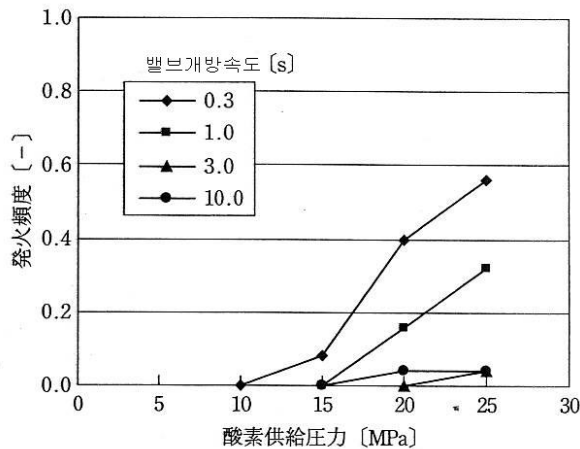
3.4 밸브 개방속도의 영향

발화사고를 막기 위해 <산소가스 라인의 밸브는 천천히 여십시오>라고 언급되어 있는데 어느 정도의 밸브 개방속도로 열면 압축열에 의한 발화를 방지할 수 있을가가 문제이다. 그래서 밸브 개방속도를 변경하여 PCTFE의 발화빈도를 측정했다. 측정결과를 [그림 5]에 나타냈다(배관내경 φ 10.9 mm, L=1,090 mm).

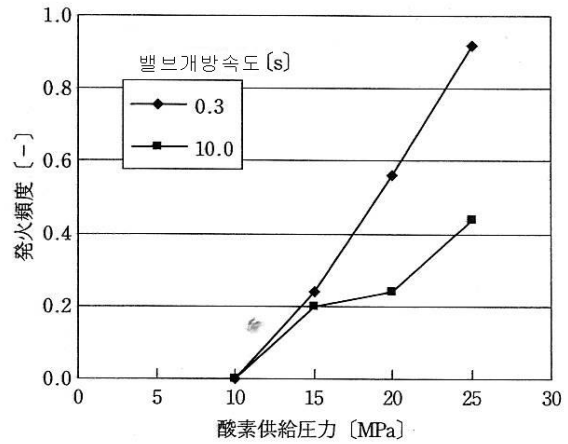
이것은 어디까지나 모의배관에서의 측정결과이며 모든 밸브에 들어맞다 라고는 할 수 없으나 밸브를 3초 이상 걸려서 천천히 열면 압축열에 의한 발화는 어느 정도 막을 수 있을 것으로 생각된다.

또한 동일 시험배관에서 유기재료 개스킷을 나일론 66으로 했을 때 발화빈도 측정결과

를 [그림 6]에 나타냈다.



[그림 5] PCTFE의 각 밸브개방속도에서의 발화빈도



[그림 6] 나일론 66의 각 밸브개방속도에서의 발화빈도

PCTFE의 경우는 3초 이상 걸려서 천천히 밸브를 열면 발화를 억제할 수 있으나 나일론 66은 10초 걸려서 열어도 15 MPa의 압력에서 발화빈도는 약 20%, 정도로, 발화는 억제할 수 없는 것으로 판단되므로, 나일론 66을 공급설비에 사용하는 것은 적당하지 않다고 판단된다.

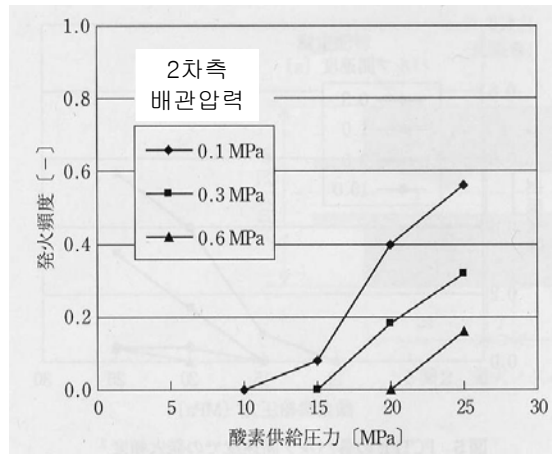
3.5 2차 배관압력의 영향

이처럼 급속히 밸브를 열었을 때의 압축열에 의한 온도상승에 수반하는 발화사고를 방지하기 위해서는 밸브를 천천히 개방하는 것이 효과적이다. 그러나 설비 등의 문제로 급격한 압력변화를 피할 수 없는 경우도 있으며 그 때의 대책으로서 밸브 2차배관의 압력을 어느 정도 높여 놓는 방법이 유효하다. [그림 7]에 시험장치 2차측 배관압력을 높여 놓은 경우와 대기압의 경우의 발화빈도를 비교한 측정결과를 나타냈다(배관내경 ϕ 10.9 mm, L=1,090 mm).

시험조건으로서 유기재료 개스킷은 PCTFE를 사용하고 2차측 배관압력을 0.1 MPa(대기압)과 0.3 및 0.6 MPa로 하여 발화빈도를 비교했다.

그 결과 2차측 배관이 0.1 MPa인 경우는 15 MPa부터 발화가 보이고, 20 MPa에서는 약 반수가 발화하는데, 2차측 배관을 0.3 MPa로 충전하면 15 MPa에서는 발화를 보이지 않으며 20 MPa에서는 약 20%,로 발화가 억제되었다. 더구나, 0.6 MPa로 충전하면 20 MPa에서도 발화는 보이지 않았다.

이처럼 급격한 압력변화를 피할 수 없는 설비에 있어서는 바이패스라인 등을 설치하여 밸브 2차측 배관을 미리 승압시켜 놓도록 하는 시스템이 유효한 것으로 생각된다.



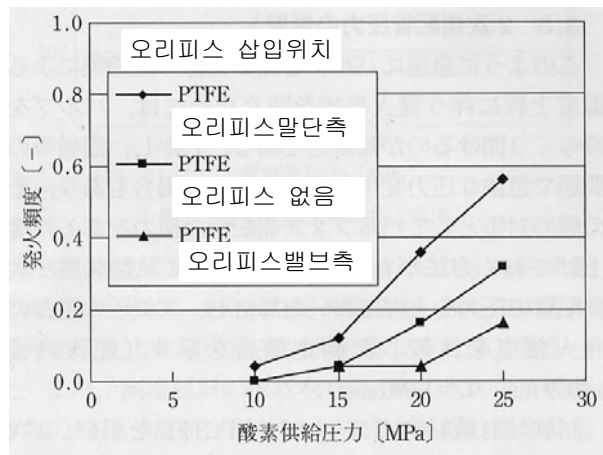
[그림 7] 2차측 배관압력의 발화빈도

3.6 오리피스를 삽입했을 때의 발화특성

밸브를 개방했을 때의 압축열을 억제하기 위해 배관 내에 오리피스를 삽입하는 방법이 있는데, 시험장치를 이용하여 오리피스를 삽입했을 때의 발화온도를 측정했다. 오리피스는 내경 2 mm의 것을 사용하고 밸브의 하류 측 250 mm의 위치와 말단 측으로부터 250 mm의 각각의 위치에 설치했다(배관내경 ϕ 10.9 mm, L=1,300 mm). PTFE 개스킷을 말단에 설치했을 때의 발화빈도를 [그림 8]에 나타냈다.

오리피스를 밸브 하류 측에 삽입했을 때에는 오리피스를 삽입하지 않은 경우에 비해 절반이하로 발화빈도가 억제할 수 있었다.

반면 오리피스를 말단 측에 삽입한 경우는 오리피스를 삽입하지 않은 경우의 2배 가까운 발화빈도가 되었다.



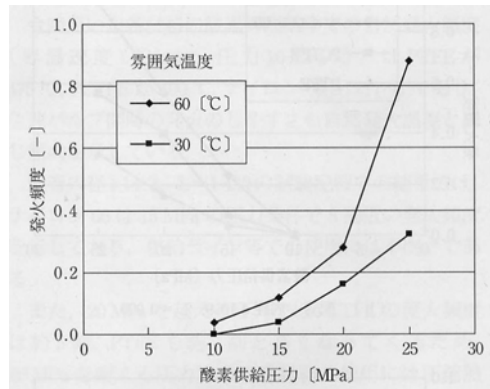
[그림 8] 오리피스 삽입시의 발화빈도

이것은 수치해석 등으로부터 볼 때 오리피스를 말단 측에 삽입하면 2단 압축과 같은 현상이 일어나 말단부에서의 가스온도가 보다 상승하는 것으로 생각된다. 이처럼 오리피스 삽입위치에 따라 발화빈도를 억제할 수 있는 경우와 역으로 상승시키는 경우가 있기 때문에 주의가 필요하다. 또한 말단부 형상에 따라서도 동일한 현상이 일어날 가능성도 있

어 발화를 방지하는 형상의 검토 등 설계에 도움이 되도록 하는 데이터 취득도 추후 검토과제이다.

3.7 분위기 온도의 영향

지금까지의 시험결과는 분위기 온도 30℃에서의 측정이었는데, 분위기 온도를 바꿔서 PTFE의 발화빈도를 측정한 결과를 [그림 9]에 나타냈다(배관내경 ϕ 10.9 mm, L=1,300 mm).

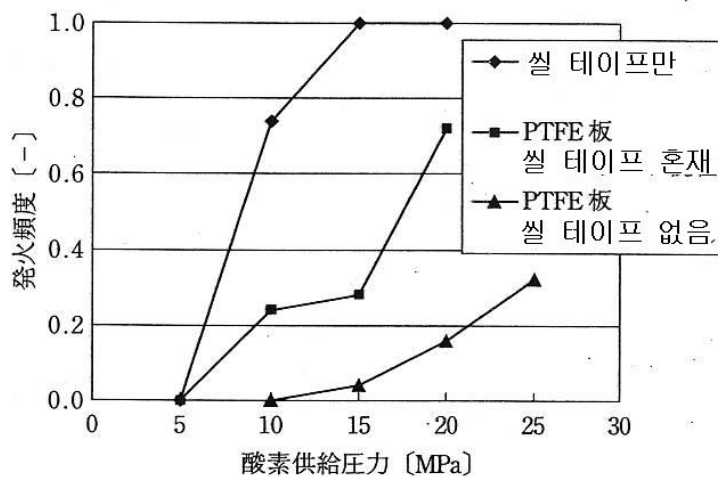


[그림 9] 분위기 온도변경시의 발화빈도

10 MPa에서 20 MPa까지는 약 10%, 정도 발화빈도가 상승하는데, 25 MPa에서는 약 90%, 가 발화하는 등, 발화빈도가 크게 상승하는 조건도 있고, 여름 또는 직사광선이 쬐는 장소에서는 위험성이 증가함을 생각해 볼 수 있다. 그렇기 때문에 설비를 설치할 때에는 온도가 높은 장소나 직사광선이 쬐는 장소에는 설치하지 않도록 주의가 필요하다.

3.8 이물질의 영향

배관 내에 이물질 등이 들어가면 이물질이 착화원이 되어 사고의 원인이 된다. 그래서 정기적인 배관 내의 청소나 이물질 제거를 위한 필터의 설치가 발화사고방지에 중요한데, 이물질이 혼입했을 때의 발화위험성을 조사한 일례를 [그림 10]에 나타냈다.



[그림 10] 씰 테이프 혼입시의 발화빈도

시험장치 말단에 유기재료 개스킷(PTFE)을 설치하고 그 근방에 썬 테이프(PTFE제) 10 mm×13 mm×0.1 t를 삽입했을 때 개스킷의 발화빈도를 측정했다.

15MPa의 압력에서는 PTFE만으로는 발화는 보이지 않았으나 썬 테이프를 혼입하면 PTFE 개스킷은 20 % 이상의 발화빈도가 되었다. 그 때 PTFE 개스킷은 발화하지는 않았어도 썬 테이프의 발화빈도는 70 % 이상이었다. 이것은 일단 썬 테이프가 발화함에 따라, 판상의 PTFE 개스킷도 발화하여 발화빈도가 상승한 것으로 생각된다. 20 MPa의 압력에서는 PTFE 개스킷의 발화빈도는 30 % 정도였으나, 썬 테이프는 모두 발화했다.

이와 같이 동일한 재질이라도 괴상의 것과 얇은 시트상의 것과는 발화빈도가 크게 다른 것을 알 수 있다. 동일하게 유기재료 개스킷 등이 깎여서 발생한 분상의 것도 발화빈도가 크게 되는 것으로 사료되며 발화사고방지를 위해서는 배관내의 정기적인 청소가 중요하다고 생각된다. 이번은 썬 테이프에서의 시험결과뿐만 아니라 유기재료의 형상이나 재질에 따라서는 더욱 발화빈도가 크게 변할 것으로 상정된다.

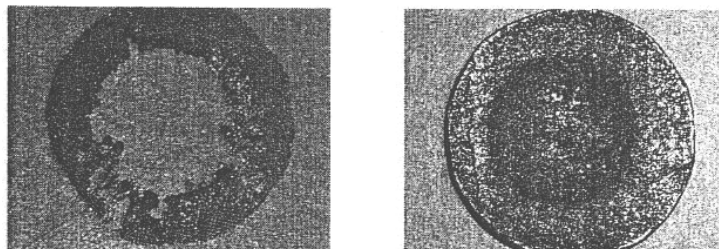
또한, 실제로 사용되고 있는 개스킷은 표면상태가 거칠어져 있는 경우도 있으며, 그 때에는 신품의 개스킷에 비해 발화하기 쉬운 상태가 되어 있을 것으로 상정된다.

3.9 유기재료가 발화했을 때의 연소(延燒)

고압가스 공급설비에서 발화사고를 방지하기 위해서는 발화원의 하나인 이물질의 혼입을 막는 것이 중요하다. 그 때문에 청정한 부재의 사용이나 시공 시의 먼지 혼입방지, 시공 후의 flashing을 충분히 행하는 등의 대책을 행하고 있는데 잔존 이물질이나 구성부재의 마찰부로부터 발생하는 이물질 등에 의한 발화 가능성이 있다. 발화를 방지하기 위해 정기적으로 배관 내의 청소나 이물질 제거를 위한 필터설치를 행하는데, 필터 자신도 이물질의 포집에 의해 발화 위험성도 있고 재질 등의 선정에는 충분한 주의가 필요하다.

그래서 필터의 재질선정 시에도 시험장치를 사용하여 발화특성을 조사하고, 문제가 없음을 확인한 후에 사용하고 있다.

[그림 11]에 스테인레스 망과 인청동제 소결 금속구의 필터에 각각 썬 테이프(PTFE제) 10 mm×13 mm×0.1 t이 포집되어 압축열에 따라 썬 테이프가 발화한 것을 상정하고 그 때의 필터의 영향을 조사한 시험결과를 나타냈다.



(a) 스테인레스제 망 필터 (b) 인청동소결 필터

[그림 11] 각종 필터의 연소(延燒) 특성

스테인레스제의 망에서는 썬 테이프의 발화와 함께 망도 연소하고 필터로서 역할도 못할 뿐만 아니라 고압산소 분위기 중에서는 가연물이 되어 자신의 연소열에 의해 배관 등

으로 연소(延燒)된다는 위험성도 나타난다. 한편, 인청동소결 필터는 썬 테이프가 발화해도 필터의 용융은 발생하지 않아 필터재질로서 우수함을 보였다.

4. 맺는 말

본고에서는 신품의 개스킷을 사용하여 발화빈도를 측정하고, 기초적인 발화경향을 측정했는데 실제의 공급설비에서는 압축기의 금속분, 개스킷이 깎인 분진, 그리스 등의 윤활재 등이 포함되어 있고 3.8항의 썬 테이프를 혼입한 시험과 같이 발화빈도가 상승하는 것을 생각할 수 있다. 금후는 이들 이물질이 혼입했을 때의 발화경향에 대해서도 시험을 실시하여, 얻어진 데이터는 수시 공표할 예정이다. 이들에 의해 얻어진 지견이 사고방지에 도움이 되었으면 한다.

출처 : 安全工學 Vol. 46 No. 3 (2007)

번역 : 조사연구팀 차장 정광웅