

異常發火의 豫防과 熱分析

李 鍾 律

〈삼성종합건설(주)부장〉

註 : 이 글은 日本 勞働省産業 安全研究所에서 發表한 報告書中 우리 社의 異常發火事故事例關係로 調査한 資料에서 발췌한 內容임.

· 有機物을 發火溫度보다 낮은 溫度에서 取扱하거나 貯藏하고 있는 中 發火事故를 일으키는 경우가 종종있어 化學工場等 많은 工場에서 이 같은 異常發火의 防止에 고심하고 있다.

예를들면 發火溫度가 300°C인 物質을 200°C로 乾燥하는 中 發火하는 경우를 말하며 이런問題의 解決에는 乾燥溫度의 分布나 測定과 함께 乾燥物의 熱分析이 有效한 方法으로 活用되고있다.

熱分析의 歷史는 오래되었으며 不燃性가스中에서 주로 無機物의 研究에 應用되어 왔다. 이 方法을 事故豫防에 利用하여 有機物을 空氣等の 支燃性가스中에서 加熱해 그 發熱過程을 調査하므로써 從來의 發火溫度 測定法보다 正確한 情報가 쉽게 얻어져 짧은 時間에 熱安定性的의 評價를 할 수 있게 된다.

1. 異常發火의 事例

化學工業에서 裝置의 保溫, 保冷材에 의한 發火事故가 적지 않다. 報告된 發火事故를 보면 그래스·울(Glass Wool), 岩綿, 珪操土等の 不

燃性斷熱材에 의한 發火事故 42件中 自然發火가 32件에 達하고 있다. 그리고 斷熱材中에서 自然發火한 物質은 潤滑油가 11件 不飽和脂肪酸類가 4件 나머지는 重油나 各種 有機藥品이었다.

一般적으로 反應이나 移送等の 裝置인 保溫된 反應槽나 配管의 表面溫度는 取扱하는 物質의 發火溫度보다 相當히 낮은 온도에서 취급하는것이 常識으로 되어 있다. 潤滑油의 發火溫度도 260°C~360°C이고 不飽和脂肪酸類인 아마인油의 경우 340°C로 상당히 높은 數值인 것을 文獻에서 볼 수 있다. 따라서 낮은 操作溫度의 높은 發火溫度物質은 發火하지 않아야 함에도 現實으로는 事故가 일어나고 있기 때문이다. 이것은 우리뿐만 아니라 世界的으로 가장 事故率이 낮은 化學工場으로 有名한 美國의 듀퐁(Dupont)에서도 이와 같은 原因不明의 爆發事故가 發生하고 있다. 즉 鹽素(Cl₂)供給系에서 有機物과 鹽素의 爆發的反應에 의한 2件的 事故가 그 例이다. 처음은 70年 液體鹽 供給設備의 여과기에 폴리프로필렌 필터를 새로 넣은 후 鹽素를 보내는 도중 필터가 爆發했다.

두번째는 71년에 실리콘油가 들어있는 差壓流

量發信器와 PCB(포리·鹽素化·Bisphenol)가 들어 있는 펌프 등이 設備되어 있는 液體鹽素供給設備의 스테인레스로 만든 볼·발브(Ball Valve)가 爆發한 것으로 多幸히 兩事故에서 負傷者는 나오지 않았다.

이 事故原因을 調查하기 위해 鹽素中の 有機物의 熱安定性試驗이 實施되었으나 이런 類試驗의 大部分이 危險을 수반하기 때문에 防爆壁內의 오토·크레이브(Auto Clave)에서 행해지므로 상당히 힘든 일이다. 그래서 事故의 原因이 포리·프로필렌과 시리론油였던 것과 鹽素中 有機物의 熱安定性試驗의 必要性이 報告되고 있다.

우리社의 경우 反應槽의 攪拌機 密封用으로 使用하는 메카니칼·실(Mechanical Seal)에 注入하는 그리셀린(Glycerine)이 流出되어 反應溫度가 310°C인 反應槽의 保溫材에 浸透되어 自然發火한 事故가 報告되고 있다. 그리셀린은 發火溫度가 390°C이므로 表面溫度가 反應溫度(310°C)보다 80°C나 낮은 反應槽와 接觸해도 發火溫度에 이르지 않는 것은 分明함에도 發火한 事例는 保溫材와 有機物인 그리셀린과의 接觸에 의한 異常發火로 判斷된다.

2. 發火溫度

이와같은 有機物의 發火危險을 豫測하기 위한 方法으로는 여러가지 測定方法이 發表되고 있고 發火溫度도 그 한 方法으로 오래 전부터 利用되어 왔다.

潤滑油나 플라스틱과 같은 液體나 固體에는 美國의 材料試驗協會 規格인 ASTM D 2155가 보통 使用되고 있으나 이것은 一定溫度를 維持하는 200ml의 유리로 된 三角후라스코에 試料를 投入하고 눈으로 發火를 確認할 때까지의 時間을 測定하고 瞬間發火溫度나 最低發火溫度를 求하는 方法이다.

同一한 固體라도 火藥은 크루프式 發火試驗器가 使用되며 이는 鐵製容器에 0.01g의 試料를

投入해 發火遲延時間이 4秒인 時的 溫度를 發火點으로 하고 있다. 이와 같이 規格화된 裝置로 얻어진 發火溫度는 實驗上 再現性 좋으나 一般적으로 容器크기, 形, 材質, 表面狀態 등의 影響을 받기도 하고 材料가 粉末인 경우 粒度의 影響도 無視할 수 없는 등 沸點이나 融點과 같이 物質固有의 定數를 勘案하지 않으면 火災豫防에 利用하기는 어려운 數值이다. 따라서 實際의 發火는 앞서 말한 바와 같이 斷熱性이 좋은 多孔質의 保溫材에 있다거나 高壓의 反應槽나 配管에는 多孔質의 反應殘渣나 녹이 있고 有機物의 酸化分解觸媒가 되기 쉬운 鐵이나 銅 등이 使用되고 있는 場所에서 發生하고 있다. 따라서 從來 規格화된 깨끗한 유리容器內의 大氣壓下 發火溫度보다도 어느 정도 낮은 溫度에서 發火하는 것으로 생각된다. 예를 들면 石炭酸과 같이 反應性이 높은 芳香族化合物의 發火溫度가 700°C이고 油布나 튀김기름 등 自然發火의 危險性이 높은 菜種油, 大豆油가 約 400°C인 것은 有機物쪽이 이상하게 높은 數值을 나타내고 있다.

그러나 數年前부터 여러가지의 熱分析裝置를 利用하여 發火溫度나 熱安定성을 試驗한 結果 그와 같이 이상하게 나타나는 發火溫度의 原因이 어느 程度 밝혀져 理解하게 되었다. 그래서 發火事故의 豫防에 效果的인 熱分析和 그 應用例에 대해 紹介하고자 한다.

3. 事故豫防을 위한 熱分析

固體나 液狀의 物質을 加熱하면 녹거나 分解하고 이때 熱을 吸收하거나 發熱한다. 이 熱變化에서 物質의 性質을 調査하는 것이 熱分析이다. 1887年 佛蘭西의 化學者 루샤트리에는 粘土의 固定을 위해 昇溫速度의 變化曲線을 測定한 것이 示差熱分析의 시작으로 알려져 있다. 그 후 示差熱分析의 研究는 그다지 活潑하지 않았으며 研究對象도 거의 粘土나 無機物에 限定되

있으나 1950年代에 들어서면서 美國에서 論文이急增하기 始作했다. 그러나 有機物의 例는 적고 條件도 實驗에 便利한 不燃性가스가 주로 使用되어졌다.

1960年代 들어서서 石炭의 自然發火나 有機物에 關한 研究가 行해져 事故豫防에 應用되기 始作했고 이어서 高壓支燃性가스用의 裝置가 만들어 지면서는 爆發性物質이 아니라도 發火溫度의 測定이 可能하게 되었다.

한편 예로부터 化學工業 發展에 重要한 道具였던 天秤을 利用하여 示差熱分析과 同一하게 加熱할 때 物質의 重量變化를 調查하는 熱重量測定도 스웨덴의 化學者「벨세리우스」의 努力에 의해 1874년까지 크게 發展해 왔다.

특히 이웃 日本에서는 1915年 熱天秤에 의한 研究를 發表한 以來 活潑한 研究가 계속되어 1920年代에는 木炭이나 無煉炭等の 發火溫度測定도 報告되고 있다.

그러나 示差熱分析과 같이 研究의 對象이 주로 無機物이었고 熱天秤도 거의가 손으로 만든 것이고 市販品은 거의 없는 實情이었다. 그러나 技術의 發展에 의해 1960년에는 美國, 西獨等에서 18機種의 熱天秤이 市販되게 되었고 그 操作도 自動化되어 取扱이 보다 簡便하게 되었다. 이와 같은 示差熱分析, 熱重量測定은 電子技術의 發達과 함께 精密自動化되어 많은 機種이 市販되고 함께 分析化學을 위시하여 無機化學, 프라스틱, 醫藥品의 製造等 各分野에 걸쳐 公認된 測定技術로 認定되었기 때문이다.

그래서 示差熱分析의 定量性을 改善한 示差走査 熱量測定이나 示差熱分析, 熱重量測定等の 裝置도 約 100kg/cm²까지의 高壓下에서도 測定을 쉽게 할 수 있는 새로운 機種이 近年에 急激히 增加하기 始作했다. 또 自然發火를 測定하기 위한 裝置도 市販되는 등 最近 熱分析裝置는 用途에 따른 機種選擇이 大幅으로 改善되었기 때문이다.

4. 熱分析의 應用例

熱分析 및 測定에 대한 그 原理와 構造等에 대해 살펴보고자 한다.

1) 示差熱分析

示差熱分析에 의해 發火溫度를 測定한 歷史는 比較的 새로운 方法이며 同例로서는 大氣壓下에서 「메스러」의 示差熱天秤을 利用해 硝酸나트륨(N₂NO₃)과 카본(Carbon)混合物에 대해 實驗을 하여 그림 1의 曲線上에 溫度가 上昇하는 點을 示差熱分析의 發火溫度라 불렀고 또 油脂等の 發火實驗을 하여 發熱開始溫度를 火災危險溫度라 부르며 事故豫防에 示差熱分析을 利用했다. 다음은 高壓下에서 流動하고 있는 空氣나 高濃度酸素空氣中에서 石炭을 利用해 實驗하여 大氣壓下에서 와는 달리 試料溫度曲線의 急激한 上昇點을 發火溫度로 하거나 示差熱分析曲線의 發熱開始點을 偏位溫度라 부르고 發火溫度 근처의 石炭과 酸素의 反應에 대해 報告하고 있다.

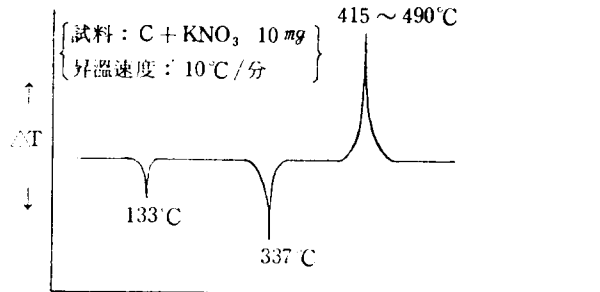


그림 1. 示差熱分析曲線

또 高壓空氣나 酸素中에서 많은 可燃性液體, 固體에 대해 「그림 2」의 裝置로 發火溫度나 發熱開始溫度(앞서의 火災危險溫度나 偏位溫度와 같음)를 測定하고 있다.

그림 3은 그 한예로 耐熱性이 가장 높은 프라스틱인 PTFE(四弗化에치렌樹脂)는 單體로도 또 酸化觸媒를 添加해서도 發火溫度, 發熱溫度의 變化가 거의 없는 뛰어난 性質을 나타내고 있다.

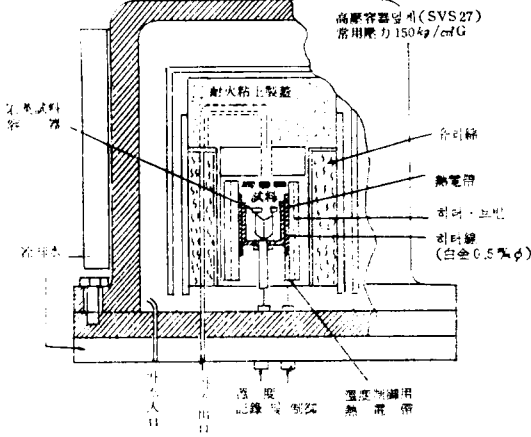
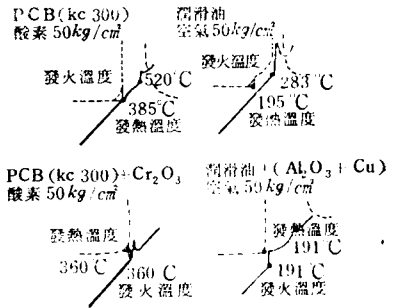
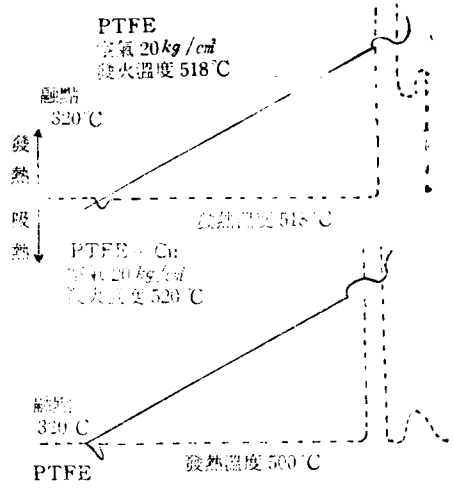


그림 2. 高壓示差熱分析裝置

그리고 難燃性인 PCB(포리염素化레 케닐)는 單體로서의 發火溫度가 520°C 정도로 PTFE의 耐熱性に 匹敵하지만 385°C에서 이미 發熱이 始作되고 있다. 게다가 酸化觸媒로서 酸化크롬(Cr_2O_3)을 添加하면 發熱溫度 附近인 360°C에서 發火해서 發火溫度는 實際로 160°C 程度 내려가 버린다. 또 高壓의 空氣壓縮機에 使用되고 있는 潤滑油의 發火溫度는 試料로서는 283°C이지만 195°C에서 發火해 化學的으로는 그 溫度에서 熱酸化分解가 始作되는 것을 意味하고 있다. 그런데 實際의 高壓空氣壓縮機의 發火事故는 多孔質의 炭素狀物質이나 鐵鑄(쇠늑), 銅等에 潤滑油가 스며든 狀態에서 發生하고 있다. 그래서 알미늄粉末에 銅粉을 섞어 거기에 潤滑油를 스며들게 하여 測定하면 單體의 경우보다 90°C가 낮은 191°C에서 發火하는 경우도 있다.

以上 實驗은 20°C/分으로 昇溫한 것으로 PTFE以外的 많은 有機物은 PCB나 潤滑油와 같이 酸化觸媒나 알미늄과 같이 空氣와의 接觸을 잘 하는 不活性物質이 殘存하면 發火溫度는 單體有機物의 發火溫度보다 약간 낮은 溫度인 發熱溫度附近까지 低下하는 것이 나타나고 있다. 따라서 實際 發火事故는 이 같이 일정한 比率로 溫度를 올리는 경우보다 一定溫度로 維持할때에



PTFE : 聚四弗化樹脂
PCB : 多環鹽素化可列兒
潤滑油 : 航空用飛機專用油
試料溫度曲線
--- : DTA曲線
昇溫速度 : 20°C/分

그림 3. 單一有機物에 添加物을 加했을때의 發火溫度變化

多發하고 있다.

여기 試料를 一定溫度로 維持할 때의 實驗結果를 그림 4에 표시했다.

이 潤滑油는 實際 發火事故를 일으킨 것으로 그림 3의 試料와 同一하지는 않지만 空氣壓力 10kg/cm², 20°C/分으로 昇溫시키는 경우 發火溫度는 266°C, 發熱溫度는 174°C이고 이 數値와 比較하면 이 方法에도 똑같이 發熱溫度까지 發火溫度가 내려가는 것을 이해 할 수 있다.

實際 空氣壓縮機系에는 冷却水의 停止나 連續長時間 運轉 및 補修不良等의 與件으로 이 같은 溫度에 이르는 경우가 있다. 그리고 空氣壓縮機系內에는 알루미늄과 같이 空氣와 接觸을 잘 하

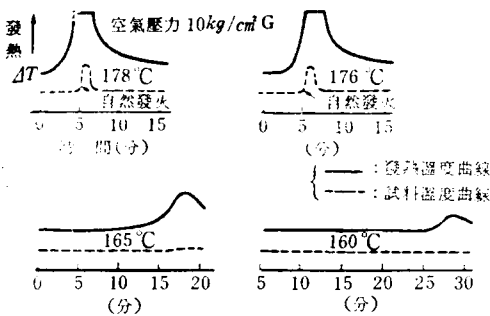


그림 4. 그라스물에 吸着된 潤滑油에 發熱 및 試料의 溫度曲線

는 그라스·올에 類似한 多孔質의 카본狀 物質을 위시해서 녹, 발브의 鑄銅等의 酸化觸媒가 存在하고 있고 여기에 스며든 潤滑油가 意外로 낮은 溫度에서 發火하는 것이다.

따라서 空氣壓縮機의 設計者는 이와 같은 條件을 勘案한 發火溫度를 參考로 하여 機器를 만들고 플랜트 運轉者는 空氣의 冷却이 事故防止上 重要하다는 것을 理解하여야 한다.

또 危險物 貯藏時에도 이 같은 試驗이 安全上 必要하여 그림 5는 美國 某會社製 마이크로示差熱分析裝置와 듀폰의 示差熱分析裝置를 使用 安全上資料를 求한 例이다. 熱에 대해 一般의 化工藥品보다 不安定한 過酸化엔조일의 發火分解 溫度 維持方法으로는 90°C以下로 양으면 長時間貯藏에 견디지 못하는 것으로 나타났고 이의 染料等의 많은 藥品에 대해서도 實驗되고 있다. 近年에는 示差熱分析에 의한 食用油, 潤滑油, 구리스, 프라스틱等의 熱酸化安定성의 評價가 實施되기 始作했다. 特히 從來方法보다도 高壓 示差熱分析裝置를 使用하는 것에 의해 短時間에 結果를 얻을 수 있으므로 熱重量分析和 함께 今後 發展이 期待된다. 또 裝置도 마이크로型에서 오토크레이(Auto-Clave)까지 많은 機種이 市販되고 있어 간단하게 高壓實驗이 可能하게 되었다.

2) 熱重量測定

熱重量測定에 의한 發火溫度의 測定은 日本에

서는 '27년부터 實施되어 60年代에도 카본·블랙等에 關한 報告가 약간 있으나 一般의 有機物의 例는 적다. 그림 6은 포리·아크릴로 니트릴의 熱分解로 酸素中の 曲線은 空氣中과 달리 發火한 경우도 있고 이런 測定이 이같은 現象의 檢出에 쓰였다고 報告하고 있다.

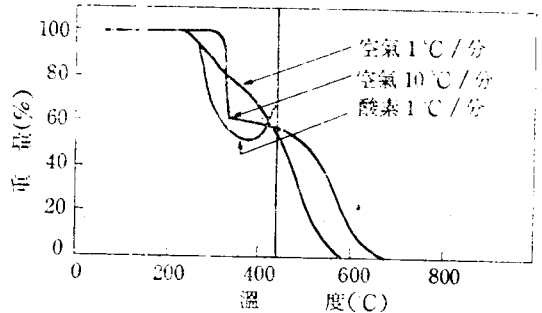


그림 5. 空氣·酸素中の 포리·아크릴로 니트릴의 熱重量

또한 日本의 研究者는 그림 7과 같은 高壓의 熱重量裝置에 의해 示差熱分析和 같이 高壓의 空氣나 酸素中에서 많은 可燃性, 難燃性液體, 固體에 대해 發火溫度나 重量變化를 測定했다. 表 1은 從來 發表되어 있는 食用油의 發火溫度가 異常하게 높은 原因을 알아보기 위해 행한 實驗의 一部로 二重結合數가 많은 脂肪酸족 酸素의 吸收率이 높고 또 重量의 增加가 始作하는 溫度도 낮다. 이 重量의 增加開始溫度는 雰圍氣나 昇溫速度가 同一條件은 아니지만 表 2의 示差熱分析에 의한 發熱溫度와 거의 같은 것으로 不乾性油보다 乾性油가 自然發火하기 쉬운것을 나타내고 있다

發火溫度에 있어서 表 2에는 二重結合數가 많은 쪽이 높아 安全한 것 같이 보이지만 發熱溫度에는 熱重量分析의 結果와 같이 不飽和脂肪酸족이 低溫에서 發熱하고 있다. 튀김기름의 自然發火도 食用油中の 橄欖油(oleic Acid)酸이나 리노린(Linolic Acid)酸이 包含되어 있는 것으로 기름溫度를 150°C로 가정하면 自然發火가 생기는 것으로 推定된다.

表 1. 脂 肪 酸 類 의 酸 素 吸 收

試 料	重量增加開始溫度 (°C)	酸 素 吸 收 (wt. %)	重量增加停止溫度 (°C)	發炎(600°C 까지)	備 考
M·팔미친酸	—	0	178	—	M: 메칠에스테르
M·오레인酸	148	5.0	161	—	昇溫速度: 2.5°C/分
M·리놀酸	96	9.5	133	—	酸素: 10kg/cm ²
M·리노렌配	81	14.8	121	—	試料: 10mg

또 表 2의 發火溫度가 常識과 다른 數值를 나타내고 있는 것은 다음과 같은 것이 原因이다.

表 2. 脂肪酸類의 發熱·發火溫度(大氣中)

試 料	炭 素 數	二重結合數	重發熱溫度 (°C)	發火溫度 (°C)
M·팔미친酸	16	0	176	216
T·팔미친酸	16	0	179	220
T·스테아린酸	18	0	183	230
M·오레인酸	18	1	145	226
T·오레인酸	18	1	157	215
M·리놀酸	18	2	120	270
T·리놀酸	18	2	115	417
M·리놀린酸	18	3	90	430
T·리놀린酸	18	3	92	420

(M: 메칠에스테르 T: 트리·글리세리드)

즉 二重結合을 가지지 않는 팔미친酸이나 스테아린酸은 發熱하는 즉시 發火하지만 二重結合이 많은 것은 酸素와 反應해서 重合物을 生成한다. 이 生成物의 發火溫度가 400°C사이고 이는 從來方法으로 測定된 數值에 近似한 값을 나타내고 있다. 이와 같은 예는 以外에도 많다. 有機物의 發火溫度가 400°C以上인 物質은 이와같이 重合物이거나 炭素를 主成分으로한 熱分解殘渣의 發火溫度로 有機物 本來의 危險度를 나타내는 것이 아니라는 것에 留意해야 한다.

이외 熱重量分析도 示差熱分析과 같이 電氣絕緣材料의 耐熱壽命이나 醫藥品 潤滑油等的 熱安定性試驗에 利用되기 始作하고 있다.

또 熱重量分析과 示差熱分析의 兩面을 同時에 測定할 수 있는 裝置도 오래전부터 市販되고 있어 向後 많은 發展이 期待된다.

3) 其他

示差走査熱量測定은 事故의 豫防을 위해서는 거의 利用되지 않았으나 高壓示差走査熱量測定이 發表되어 지면서도 高壓示差熱分析과 똑같이 熱安定性試驗의 報告가 나오게 되었다. 그림 8은 그 한가지 예이고 高壓의 利點을 잘 나타내고 있다. 또 常壓의 示差走査熱量測定의 試料容器를 密封化하고 試料의 蒸發을 防止해서 火藥類의 熱分析을 하는 方法도 報告되고 있다. 이와 斷熱型的 自然發火試驗裝置로서 200°C以下의 一定溫度를 長時間 正確히 維持하기 위한 機種도 2個社에서 發賣되어 各種油나 石炭等的 自然發火曲線이 測定되기 시작했다.

化學工業의 發火나 爆發事故의 豫防을 위해 近年 熱分析의 利用이 盛行되어 왔다. 그러나 大部分의 資料가 自社만 보존하고 있어 外部에는 거의 發表되지 않고 있으며 報告도 거의 없기때

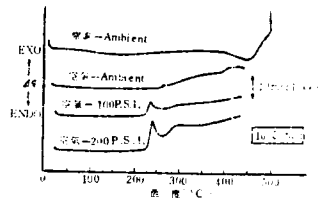


그림 6 示差走査熱分析裝置에 의한 모타油의 測定例

문에 이와 같은 熱安定性이나 發火溫度의 測定에 새로운 手法이나 裝置가 거의 알려지지 않은 것으로 判斷된다. 向後 專門研究所가 設立되어 지고 設備가 갖추어져서 이런 類의 物質에 대한 試驗結果가 公式發表되어진다면 產業界에서의 많은 미스터리인 事故解析이 可能할 것으로 判斷되며 그런면에서 專門研究機關의 設立이 切實하다고 본다. *