



열매체유의 인화성과 열안정성

†이근원 · 이정석 · 최이락

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원
(2011년 2월 21일 접수, 2011년 4월 26일 수정, 2011년 4월 21일 채택)

Flammability and Thermal Stabilities of Heat Transfer Oils

†Keun-Won Lee · Jung-Suk Lee · Yi-Rac Choi

Center for Chemical Safety and Health, Occupational Safety & Health Research Institute,
Kosha, Deajeon 305-380, Korea

(Received February 21, 2011; Revised April 26, 2011; Accepted April 21, 2011)

요 약

열매체유는 화학공장의 가열시스템, 열교환 시스템, 가스플랜트 공정, 사출성형 시스템 및 펄프제지 공정 등에 사용된다. 열매체유는 고열이나 산화분해에 아주 안정하고 저항성이 있으며, 누출이나 방출의 경우 점화원을 만나면 쉽게 발화한다. 본 논문은 열매체유의 신유와 사용유에 대해 인화성과 열적 안정성을 고찰하였다. 열매체유의 인화성은 인화점과 자연발화점을 측정하여 평가하였고, 열적안정성은 열안정성시험기와 시차주사열량기를 사용하여 평가하였다. 실험결과로부터 열매체유의 적절한 사용과 취급과 관련된 안전대책 수립을 위해 화재 위험 특성을 제시하였다.

Abstract - Heat transfer oils are used in applications such as heating systems of chemical plant, refinery heat exchange systems, gas plant process, injection molding systems, and pulp and paper processing. These oils are extremely stable and resistance to thermal and oxidative degradation. In the event of a spill or accidental release of heat transfer oils, it can be ignite easily when there is an ignition source. This paper discusses the flammability and thermal stabilities of new and used oils. The flammability of the oils are assessed by measuring changes in flash point and auto ignition temperature. The thermal stability of oils are evaluated by the thermal screening unit (TS^u) and the differential scanning calorimeter (DSC). From the experimental results, it is suggested to give fire hazard characteristics to safe precautions for the proper use and treatment of heat transfer oils.

Key words : heat transfer oils, flammability, thermal stabilities, thermal screening unit, DSC

I. 서 론

열매체유(heat transfer oils)는 열교환기 등을 통하여 공정상의 물질을 간접적으로 가열 또는 냉각시키기 위하여 사용되는 물질로, 화학공업, 플라스틱 및 제지 공업, 의약품 공업 등에 다양하게 사용되고 있

다[1]. 열매체유는 열을 가열하여 발생된 증기의 잠열과 압력을 이용하는 시스템에 비해 고온에서 안정성이 우수하고, 저압의 조건에서도 사용되며, 부식방지성이 뛰어난 등의 장점이 있으나, 일정한 압력 하에서 인화점 이상의 온도로 가열된 상태에서 장시간 작동하게 되면 각종 밸브나 연결부위에서 누출이 일어나기 쉽고, 점화원이 있으면 쉽게 발화할 위험이 크다는 단점도 있다[2].

국내에서 보고된 열매체유에 의한 화재사례를 보면,

†주저자:leekw@kosha.net

2005년 2월 ○○케미칼사에서 열교환기 파열로 인한 열매체유의 유출에 의한 화재와 2009년 3월 (주)OO 공장 열매체유 펌프의 기계니컬실(mechanical seal) 교체작업 중 열매체유가 누출되어 원인 미상의 외부 접화원에 의한 화재 등이 보고되었다. 열매체유의 물리·화학적 특성상 운전조건에 따라 화재의 가능성은 항상 잠재되어 있기 때문에 열매체유의 화재 위험성과 안전대책에 관하여 보고된 바 있다[3].

앞에서 언급한 사고사례에서 보듯이 열매체유에 의한 화재는 누출된 열매체유와 점화원의 반응에 의한 결과로서 열매체유의 상태가 화재발생에 결정적인 영향을 주고 있음을 암시하고 있다. 따라서 본 연구에서는 화재 현장에서 수거된 열매체유를 대상물질로 열분석 및 열안정성 등의 실험을 통하여 해당물질의 인화특성과 열안정성을 평가하여 열매체유의 사용 및 취급과 관련된 위험특성 자료를 제공하여 화재 사고예방에 기여하고자 하였다.

II. 연구대상 공정 및 실험

2.1. 사고공정 개요

연구 대상공정은 2009년 3월 (주)OO 공장의 열매체유 공급펌프의 기계니컬실에서 누유 등이 발견되어 정비보수 작업을 위해 해당공정의 설비전원 및 펌프의 inlet/outlet 밸브를 차단한 후에 볼트를 제거하는 과정에서 플랜지 연결부로부터 배관 내부의 잔류 열매체유가 누출되면서 화재가 발생하였다.

이 공정은 부직포 표면에 양각무늬를 부여하기 위해 엠보싱롤(embossing roll) 표면을 열매에 의해 승온하는 공정으로, 열매 보일러에 의해 320℃로 가열된 1차 열매(S-300)와의 열교환에 의해 280℃로 승온된 2차 열매(Mobiltherm 603)가 열매 이송펌프에 의해 엠보싱롤로 공급된다. 부직포 제조공정 및 열매 순환공정의 주요 공정흐름은 Fig. 1과 같고, 엠보싱롤의 사고공정 사진은 Fig. 2와 같다.

2.2. 실험물질

본 연구에서 사용된 물질은 열매체유로서 신유 및 사용유를 사고발생 사업장에서 제공받은 파라핀 오일계열의 열매체유(Mobiltherm 603)로, 물리화학적 특성은 Table 1에 나타내었다[4].

Fig. 3은 열매체유의 시료상태를 사진으로 나타낸 것으로, 신유는 사용되지 않은 상태로 투명한 무색의 액체이나 사용유는 280℃ 이상 고온에서 장기간 사용되어 열화 및 산화가 진행된 상태로 진한 갈색을 띠고 있다.

2.3. 실험장치 및 방법

(1) 인화점

인화점 시험장비는 태그 밀폐식 장치(TAG4, Petrotest Co., 독일)와 펜스키마텐스 밀폐식 (Pensky-Martens closed cup tester, Tanaka scientific, Ltd., 일본) 및 클리브랜드 개방식(Cleveland open cup tester, Tanaka scientific, Ltd., 일본)을 사용하였다. 실험은 KS M 2010:2004 "원유 및 석유 제품 인화점 시험 방법" 시험규격에 따라 수행하였다.

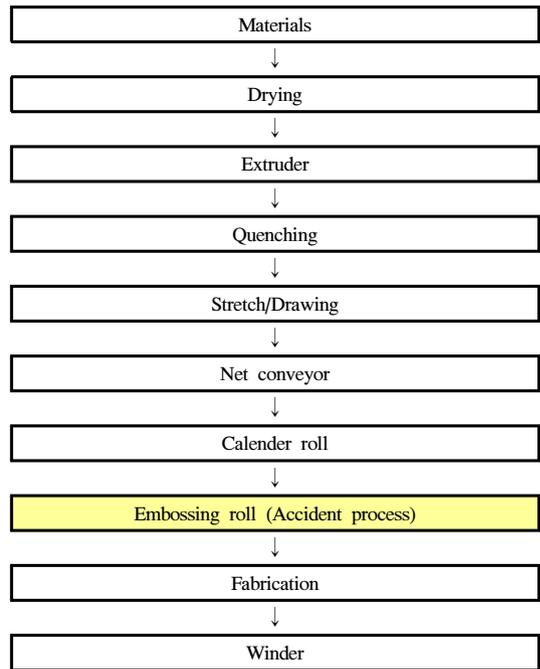


Fig. 1. Flow diagram of non-woven fabric process.

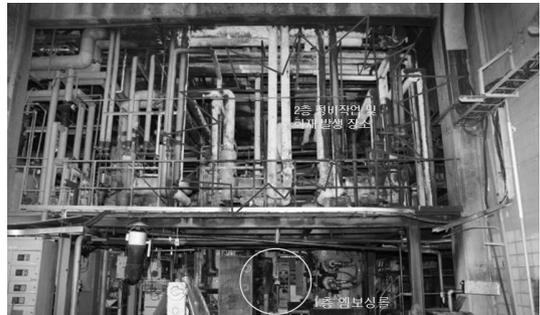
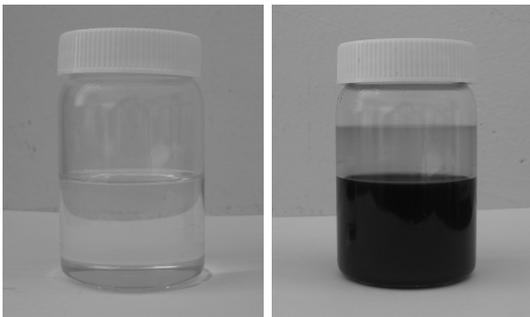


Fig. 2. Photograph of accident process in embossing roll of stage 1 and 2.

Table 1. Chemical and physical properties of heat transfer oils

CAS No.	Structural formula	Flash point	Ignition temperature	Explosive limit	TWA*	TLVs** (LC50, rat)
64742-65-0	complex materials	>194 °C	-	0.9%(LEL) 7.0%(UEL)	10 mg/m ³	5,000 mg/m ³

* TWA : Time Weighted Average
 ** TLVs : Threshold Limit Values



(a) New oil (b) Used oil

Fig. 3. Photograph of heat transfer oils.

(2) 자연발화온도

자연발화온도(autoignition temperature) 측정에 사용된 장비는 ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester (Petrotest Co., 독일)이며, 실험은 DIN 51794 (2003) "Determining the ignition temperature of petroleum products" 규격을 적용하여 자연발화점을 측정하였다.

(3) 열안정성

열안정성(thermal stability)은 영국 HEL사에서 개발한 시험기인 열안정성 시험기(Thermal Screening Unit, TS[®])로 측정하였다. TS[®]는 온도 프로그램에 따른 화학물질의 물리적 특성을 온도의 함수로 측정하는 열분석장치의 일종이다. TS[®]는 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. 열안정성 시험을 통해 외부 가열에 따른 시료의 온도 및 압력 거동을 동시에 측정하여 열적 위험성을 판단하는데 필요한 자료를 얻었다.

(4) 열 분석

시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)는 DSC 1(Mettler Toledo AG, 스위스)로, 실험은

ASTM E2009-02(Standard test method for oxidation onset temperature of hydrocarbons by DSC : Test method C) 시험규격에 따라 수행하였다. 열중량분석기(Thermo Gravimetric Analyzer, TGA)는 TGA/DSC 1 (Mettler Toledo AG, 스위스)를 사용하였다. 시험방법은 시료물질의 양을 약 10 mg을 분취하여 alumina (aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려 놓은 후, 공기 및 질소 분위기(유량 50 ml/min)에서 10 °C/min의 승온속도로 25 ~ 500 °C 온도범위에서 측정하였다. DSC를 이용하여 신유 및 사용유의 산화개시온도 및 열 안정성을 평가하고, TGA를 통해 온도에 따른 휘발물질의 구성비 등을 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 인화점 분석결과

신유 및 사용유에 대한 인화점 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 신유 및 사용유의 인화점은 각각 225 °C, 143 °C로 평균 82 °C의 차이를 보였다. 이것은 TGA분석 결과에서 볼 수 있듯이 사용유에 비교적으로 많이 존재하는 고휘발분 때문이다.

또한 사용유는 신유와 비교하여 실험 횟수에 따라 인화점 분석결과와의 차이(신유 표준편차 = 1.15 °C, 사용유의 표준편차 = 4.16 °C)가 크게 나타났다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 사용유가 갈색을 나타내는 것은 탄화된 고형분에 의한 시료의 불균질성에 기인하는 것으로 판단되며 사용유가 신유에 비하여 화재의 위험성이 증가함을 알 수 있었다.

Table 2. Analysis results of flash point

Heat transfer oils	Flash point by closed cup [°C]			
	1 st	2 nd	3 rd	Mean
New oil	226	226	224	225
Used oil	142	148	140	143

Table 3. Analysis results of Autoignition point

Heat transfer oils	Autoignition point [°C]					
	1 st	2 nd	3 rd	4 th	5 th	Mean
New oil	321	324	321	-	-	322
Used oil	254	250	256	245	243	250

3.2. 자연발화점 분석결과

Table 3은 신유 및 사용유에 대한 자연발화점 결과를 나타낸다. 자연발화점 분석결과, 신유가 사용유보다 높은(평균 72 °C) 결과를 보였다. 또한 사용유는 3회의 시험에서 반복성 오차(5 °C)를 초과하여 2회의 시험을 추가로 실시하였다.

이와 같이 사용유에 있어서 반복성에 문제가 발생하는 것은 인화점에서와 같이 사용유에 존재하는 탄화된 고형분에 기인하는 것으로 판단할 수 있다. 이는 장치에 투입되는 시료의 불균질성이 시료의 증발특성 및 휘발분 조성에 영향을 주기 때문이다. 사용유의 자연발화점(250 °C)은 실 공정 조건인 280 °C보다 30 °C 낮은 값으로 만일 사용유가 운전 중에 공기중에 누출되는 경우에는 자연발화의 가능성이 상존함을 알 수 있다.

3.3. 열안정성 분석결과

대상 시료에 대하여 TS^U 장비를 이용하여 승온 및 등온 2단계에 걸친 온도 프로그램에 따라 시료의 온도 및 압력 변화를 측정된 대표적 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 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 열매체유의 신유 및 사용유 모두 밀폐계에서 비교적 열적으로 안정하다고 할 수 있다.

3.4 열분석 결과

열분석은 대상 시료에 대하여 DSC와 TGA를 사용하여 실시하였다. DSC는 시료의 산화안정성 및 열적 거동을 관찰하고자 공기 및 질소 분위기에서 시료가 담긴 용기의 가스 노출 환경에 따라 3가지 종류의 팬(pan)을 사용하였다. 또한 TGA를 이용해 공기 및 질소 분위기에 따른 열분해 거동을 관찰하였다.

DSC의 경우 공기를 계속 흘려주면서 3개의 시료 용기(pinhole pan, open pan, sealed pan)를 이용하여 300 °C까지 가열한 DSC 분석 곡선 중 대표적인 것을 Fig. 5에 나타내었다. Open pan의 경우 195 °C, 207 °C

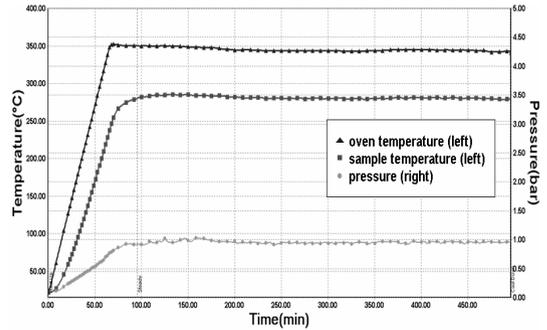


Fig. 4. Analysis curve of used oil in TS^U.

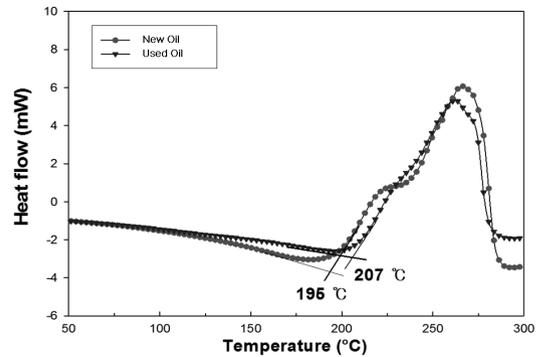


Fig. 5. Heat flow curves with temperatures in open pan.

로 Pinhole pan을 사용한 시험결과에 비해 약간 높게 나타났으며, 발열이 개시되기 전에 Baseline이 서서히 낮아지는 것으로 보아 Open pan에서는 휘발성 물질에 의한 흡열이 서서히 나타남과 동시에 산화가 일어나는 것으로 추정된다.

Pinhole pan 조건 하에서 시험했을 경우 산화개시 온도(oxidation onset temperature)[5]는 신유 및 사용유가 각각 192 °C, 204 °C로 측정되었다. 사용유의 산화개시온도가 높게 나타난 이유는 TGA 분석결과에서 보듯이 사용유의 질량감소가 크게 나타난 것으로 보아 저분자 물질이 낮은 온도에서 열분해 된 것에 기인하는 것으로 판단된다.

완전히 밀봉하여 공기의 지속적인 주입이 없는 Sealed pan을 사용한 실험의 경우 신유 및 사용유의 발열이 170 ~ 180 °C에서 시작되어 235 °C에서 종료되었는데, 이것은 팬 내부에 있던 소량의 공기에 의한 산화로 추정되며, 발열량도 50 J/g 이하로 매우 적었다. 열분해로 인한 발열 피크(peak)는 380 °C 이상에서 급격하게 증가하였다. Pinhole pan을 사용하여

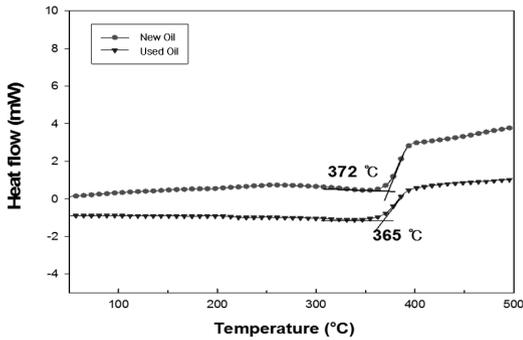


Fig. 6. Heat flow curves with temperatures at nitrogen atmosphere.

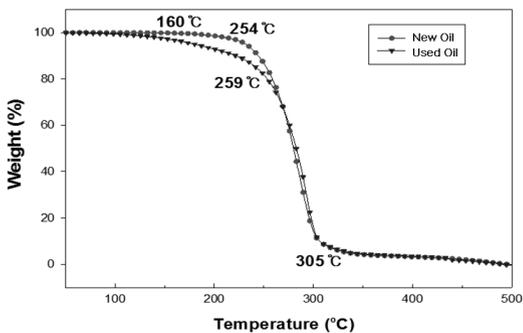


Fig. 7. TGA curves with temperatures in air atmosphere.

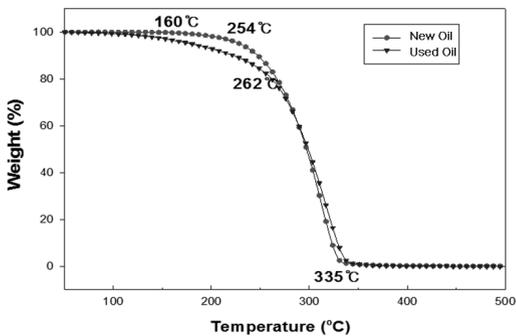


Fig. 8. TGA curves with temperatures in nitrogen atmosphere.

불활성 가스인 질소 분위기하에서 실험한 결과는 Fig. 6과 같다. 신유와 사용유의 발열개시온도는 각각 372 °C, 365 °C로, 이것은 열매체유 구성성분의 탄

화수소 분자들이 고온에서 끊어지면서 일어나는 열분해(thermal decomposition) 현상에 기인한 발열로 판단된다[6].

TGA 분석은 공기와 질소 분위기 하에서 온도변화에 따른 중량감소를 Fig. 7과 Fig. 8에 각각 나타내었다. Fig. 7은 공기 분위기에서 시험한 결과로, 신유는 160 °C에서, 사용유는 76 °C에서 서서히 질량감소가 일어나기 시작하며, 260 °C부근에서부터는 열중량곡선의 기울기가 유사한 형태를 나타내다가 305 °C까지 약 90 %의 질량감소를 보였다. 이때, 260 °C 이전에서 사용유가 더 빠르게 질량감소가 일어나는데, 이것은 이미 고온에서 산화 분해된 저분자들이 휘발되어 나옴에 따른 것으로 추정된다[6]. 질소 분위기 하에서 시험한 결과는 Fig. 8에 나타냈는데, 공기 분위기 하에서의 결과와 유사하며, 다만 질량감소가 대부분 종료되는 온도가 335 °C로 공기 분위기에 비해 승온에 따른 분해속도가 다소 느린 것으로 볼 수 있다.

이상과 같은 실험결과로부터 사용유가 운전 중 공기 중에 누출될 경우 자연발화하거나 점화원에 의해 착화될 가능성이 있기 때문에 성상변화를 분석하여 열매체유의 교환시기를 결정하는 것이 중요하다. 또한 열매체유의 안전한 사용을 위해서는 해당 공정조건에 맞는 열매체유를 선정하고 운전조건에 따른 열적 특성평가를 통해 적절한 유지보수 주기를 선정할 필요가 있다.

IV. 결론

본 연구는 열매체유 펌프의 정비작업 중 열매체유가 누출되어 일어난 화재사고의 원인물질인 열매체유(Mobiltherm 603)의 신유와 사용유에 대한 인화성과 열안정성을 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 신유 및 사용유의 인화점은 각각 225 °C, 143 °C이며, 사용유가 신유에 비하여 화재의 위험성이 증가함을 알 수 있었다.

(2) 신유와 사용유의 자연발화점은 322°C와 250 °C로, 사용유의 자연발화점이 현저하게 낮아지는 결과를 보여주었다. 사용유의 자연발화점은 실 공정조건인 280 °C 보다 30 °C 낮은 값으로, 사용유가 운전 중에 공기중에 누출되는 경우에는 자연발화의 가능성이 상존함을 알 수 있다.

(3) 밀봉셀을 이용하여 TS[®]로 신유 및 사용유에 대해 해당공정의 온도까지 가열하여도 휘발성물질의 증발이나 열분해로 인한 급격한 압력 상승은 관찰되지 않았다. 따라서 열매체유가 밀폐계에서 열적으

로 안정하다는 것을 알 수 있었다.

(4) 신유 및 사용유에 대한 DSC 시험결과, Pinhole pan을 사용하여 공기 분위기 하에서 신유와 사용유의 산화개시온도는 192 °C와 204 °C로 나타났다. 또한, 질소 분위기 하에서 신유와 사용유의 발열개시온도는 372 °C와 365 °C로 나타났다.

따라서 열매체유에 대한 화재예방을 위해서는 정상변화를 주기적으로 분석하여 오일의 교환시기를 결정할 필요가 있다. 또한 안전한 사용을 위해서는 해당 공정조건에 맞는 열매체유를 선정하고, 운전조건에 따른 열적 특성평가를 통해 적절한 유지보수 주기를 선정할 필요가 있다.

참고문헌

- [1] Al-Sammerrai D., "Study of Thermal Stabilities of Some Heat Transfer Oils", *Journal of Thermal Analysis*, **30**, 736-770, (1985)
- [2] Maragkos, A. and Bowen, P. J., "Combustion Hazards due to Impingement of Pressurized Releases of High-Flashpoint Liquid Fuels", *Proceedings of the Combustion Institute*, **29**, 305-311, (2002)
- [3] 이근원, 최이락, "열매유의 화재사고와 안전대책", *안전보건 연구동향*, **4(8)**, 62-70, (2010)
- [4] KOSHA CODE D-37-2004, *열매체 설비에 관한 기술지침*, (2004)
- [5] 임만식, "열매체보일러의 화재위험과 안전대책", *소방기술*, 29 - 37, (1995)
- [6] Young-Shin Cho, Mi-Ja Shim, and Sang-Wook Kim, "Thermal Degradation Kinetics of PE by the Kissinger Equation", *Material Chemistry and Physics*, **52**, 94-97, (1998)

[1] Al-Sammerrai D., "Study of Thermal Stabilities of