

보건분야-연구자료
연구원 2008-141-1478

밀폐공간 작업의 화재·폭발 예방 연구

- 이천 냉동창고 화재·폭발 사고 확산원인 규명 관련 -

류보혁·이종한·유계묵·박현희·김정수·정광재



요 약 문

1. 연구목적 및 필요성

- 2008년 1월 경기도 이천 소재 모 냉동창고 지하 설비공사 현장에서 화재·폭발 사고로 인하여 작업 중이던 근로자 40 명이 사망하고 10여명이 부상하는 재해가 발생함에 따라 화재의 확산원인을 규명하고 예방대책을 수립하여 유사재해의 발생을 방지하기 위함

2. 연구방법 및 내용

1) 조사연구

- 가연성 물질의 물리·화학적 특성 분석
 - 화재현장에서 사용한 물질의 인화성 여부확인
 - 물질안전보건자료(MSDS) 등의 자료 검토 및 정밀 분석
- 폴리우레탄 폼의 연소 특성

2) 실험연구

- 밀폐공간 내 인화성 물질의 증기 농도분포 실험
 - 밀폐공간 내에서 사용되는 인화성 물질의 화재·폭발 위험성을 평가하기 위해 시간대별 높이별로 농도분포 측정
 - 일정 크기의 밀폐공간 내에서 인화성물질을 자연 증발시켜 시간의 경과에 따른 밀폐공간 내의 높이별 인화성(물질의) 증기 농도를 측정함으로써 작업장 내 인화성물질 취급작업에 따른 인화성증기의 발생분포를 추정

○ 냉동창고 환기 시뮬레이션

- 냉동창고 내에서의 가연성 물질을 확산시키기 위한 환기의 적정여부 판단
- 현장 작업상황, 환기상태 및 기타 조건 등을 기초로 도면을 이용한 환기 시뮬레이션을 실시하여 환기상태 및 가연성물질의 농도 분포 예측

○ 폴리우레탄 발포작업시 증기 발생 실험

- 폴리우레탄 발포시 발생하는 증기의 종류 확인
- 밀폐공간에서 우레탄 뿔칠작업 후 발포 반응시 발생하는 증기의 종류 및 농도를 일정시간 동안 연속적으로 측정하여 실시간 분석

○ 폴리우레탄 발포 챔버에 대한 화재 시험 및 발열량 측정

- 폴리우레탄 발포작업 후의 가연 특성 확인
- 우레탄 뿔칠작업 완료하고 일정기간(약 1주일) 경과후 발포제 증기가 잔류한 밀폐공간 내에서 우레탄 폼의 가연성 여부 및 발열량을 측정

3. 연구결과

이 연구에서 인화성 물질의 존재여부, 지하 냉동창고의 환기상태, 폴리우레탄 발포시 증기 발생 등에 대한 연구를 수행한 결과,

○ 냉동창고 공사현장에서 사용한 가연성 물질 중 산업안전보건법 상의 인화성 물질은 배관 보냉재 부착용 접착제, PVC 접착제, 노즐세척제 등이었음

○ 지하층에 대한 환기 시뮬레이션을 실시한 결과 지하층 중앙통로 및 냉동실 내부 등 대부분의 구역이 공기 순환이 거의 이루어지지 아니하는 공간이었음

○ 밀폐공간 내부에서 접착제 증기를 이용한 농도분포 실험 결과, 증기가 상부에서 발생할 경우 초기부터 공간 내의 증기농도가 거의 균일하게 분포하였으며, 증기가 바닥에서 발생하는 경우 초기에는 하부의 증기농도가 상부에 비해 매우 높게 나타나지만 시간이 경과함에 따라 공간 내의 증기가

균일하게 분포하였음

- 우레탄 뿜칠 후 7 일간 발생한 증기를 분석한 결과, 노즐세척제인 에틸렌 글리콜모노에틸에테르의 최대 농도는 4.8 ppm으로 측정되었고, 폴리우레탄 증기 HCFC-141b는 뿜칠작업 직후에는 348 ppm이었으나 24 시간 경과 후에는 50 ppm 이하로 감소하였음
- 우레탄 뿜칠 후 7 일간 밀폐상태를 유지한 챔버 공간 내에서 점화시험한 결과 점화되지 않았음

4. 활용 및 기대효과

○ 활용방안

- 국내 밀폐공간 화재·폭발 예방을 위한 관련기준 제·개정(안)
- 밀폐공간 내 작업 시 화재·폭발 예방을 위한 지침
- 인화성 물질 취급 및 우레탄 발포 작업 시 필요한 적절한 환기대책 제시

○ 기대효과

- 지하 구조물 등 유사 밀폐공간 내 작업시 화재·폭발로 인한 산업 재해 예방에 기여
- 인화성 물질 취급 및 우레탄 발포 등의 작업시 발생할 수 있는 건강장해 예방을 위한 보건관리 방향 제시

5. 중 심 어

밀폐공간, 인화성 물질, 화재·폭발, 환기, 발포, 폴리우레탄 폼

차 례

I. 서 론	13
1. 연구배경	13
2. 연구범위 및 내용	16
3. 연구방법	17
II. 밀폐 시설물 공사의 위험성	21
1. 이천 냉동창고 시설공사	21
2. 폴리우레탄 폼 개요	33
III. 연구결과	42
1. 냉동창고내 사용물질의 특성	42
2. 현장 사용화학물질에 대한 위험성 평가	50
3. 냉동창고 환기 시뮬레이션	82
4. 냉동창고 공사 중 환기 방안	97
5. 집착제 증기농도 분포 실험	109
6. 폴리우레탄 발포 실험	120
7. 폴리우레탄 폼 연소시험	124
IV. 고 찰	131
V. 결 론	135
참고문헌	137

표 차 례

〈표 I-1〉 밀폐공간에서의 주요 화재·폭발 발생현황	13
〈표 I-2〉 밀폐공간에서의 질식재해 발생현황('99-'07년)	14
〈표 I-3〉 연구원의 화재·폭발 및 질식재해 예방과 관련된 주요 연구	15
〈표 I-4〉 위험성 평가에 사용된 시험장비명	18
〈표 I-5〉 환기 시뮬레이션 조건	19
〈표 I-6〉 폴리우레탄 폼 연소시험체	20
〈표 II-1〉 폴리우레탄 폼 시공내역	31
〈표 II-2〉 Polymer MDI와 Monomeric MDI의 비교	36
〈표 II-3〉 대표적인 Amine 촉매	38
〈표 II-4〉 대표적인 할로겐계 및 인계 난연제	39
〈표 II-5〉 사슬연장제와 가교제	41
〈표 III-1〉 냉동창고 주요 화학물질 물성표	43
〈표 III-2〉 폴리우레탄 착화점 측정값	46
〈표 III-3〉 단열재별 화재특성 및 성능 비교	47
〈표 III-4〉 KS F 2271에 의한 폴리우레탄 폼 난연성능 시험결과	47
〈표 III-5〉 KS F 2271 난연성능 평가기준	48
〈표 III-6〉 열분석 측정방법의 종류	50
〈표 III-7〉 대상 시료의 DSC 측정 결과	51
〈표 III-8〉 대상 시료의 TGA 측정 결과	56
〈표 III-9〉 시험대상 시료별 증기압 측정결과	62

〈표 III-10〉 인화점 시험 방법의 종류	64
〈표 III-11〉 인화점 측정결과	65
〈표 III-12〉 시험 대상 시료별 자연발화점 측정결과	70
〈표 III-13〉 폭발한계 측정결과	74
〈표 III-14〉 우레탄 뿔칠작업용 B용액 폭발한계 측정모습	75
〈표 III-15〉 우레탄 뿔칠용 노즐 세척액(EC) 폭발한계 측정모습 ...	76
〈표 III-16〉 접착제(ID-700) 폭발한계 측정모습	77
〈표 III-17〉 접착제(IS-108) 폭발한계 측정모습	78
〈표 III-18〉 PVC용 접착제 폭발한계 측정모습	79
〈표 III-19〉 HCFC-141b 폭발한계 측정모습	80
〈표 III-20〉 챔버 I 실험조건	109
〈표 III-21〉 챔버 II 실험조건	110
〈표 III-22〉 폴리우레탄 폼 발포 후 일시별 HCFC-141b 농도 ...	123
〈표 III-23〉 폴리우레탄 폼 연소 시험체별 착화시간	126
〈표 III-24〉 모서리 접촉점화 연소시험조건	128
〈표 III-25〉 모서리 접촉점화 연소시험결과	128

그림 차례

[그림 II-1] 지하층 출입구 전경(북측방향)	22
[그림 II-2] 지상층 전경(남동쪽 방향)	22
[그림 II-3] 냉동창고 지하층 평면도	24
[그림 II-4] 협력업체의 도급관계도	26
[그림 II-5] 냉동창고 지하작업 배치도	30
[그림 II-6] 냉동실 내부의 우레탄 폼 및 갈바륨	32
[그림 II-7] 우레탄 결합	33
[그림 II-8] 폴리우레탄 형성반응	33
[그림 II-9] 폴리우레탄 폼 생성원리	34
[그림 II-10] MDI 제조공정	35
[그림 II-11] MDI 이성체	35
[그림 II-12] 변성 MDI	36
[그림 II-13] 폴리올 형성반응	37
[그림 III-1] 냉동창고 화학물질 사용 위치도	44
[그림 III-2] 우레탄 뿔칠작업용 A용액(MDI)의 DSC 결과	52
[그림 III-3] 우레탄 뿔칠작업용 B용액(PPG)의 DSC 결과	53
[그림 III-4] 우레탄 뿔칠용 노즐 세척액(EC)의 DSC 결과	54
[그림 III-5] 접착제 ID-700의 DSC 결과	55
[그림 III-6] PVC용 접착제의 DSC 결과	55
[그림 III-7] 우레탄 뿔칠작업용 A용액(MDI)의 TGA 결과	57
[그림 III-8] 우레탄 뿔칠작업용 B용액(PPG)의 TGA 결과	57

[그림 III-9] 우레탄 뿔칠용 노즐 세척액(EC)의 TGA 결과	59
[그림 III-10] 접착제 ID-700의 TGA 결과	60
[그림 III-11] PVC용 접착제의 TGA 결과	60
[그림 III-12] 우레탄 뿔칠작업용 B용액 인화점(클리브랜드) 측정 시 Foam 발생	66
[그림 III-13] HCFC-141b 태그 밀폐식 인화점 측정 시 검은 연기 발생	68
[그림 III-14] HCFC-141b 클리브랜드 개방식 인화점 측정 시 불꽃 확대 현상	69
[그림 III-15] 우레탄 뿔칠작업용 A용액의 자연발화점 시험 후	71
[그림 III-16] 우레탄 뿔칠작업용 B용액의 자연발화점 시험 후	72
[그림 III-17] 여러 연소 특성간의 관계	73
[그림 III-18] 접착제(ID-700) 폭발한계 화염전과 연속사진	77
[그림 III-19] 접착제(IS-108) 폭발한계 화염전과 연속사진	78
[그림 III-20] PVC용 접착제 폭발한계 화염전과 연속사진	79
[그림 III-21] HCFC-141b 폭발한계 화염전과 연속사진	81
[그림 III-22] 이동식 환기팬	83
[그림 III-23] 환기상황 도면 설명	83
[그림 III-24] 우레탄 뿔칠작업 시 냉동창고 구역별 공기나이 ¹⁾ (높이 3m)	84
[그림 III-25] 우레탄 뿔칠작업 시 냉동창고 구역별 유속(높이 3m)	85

1) 급기구를 통해 실내로 들어온 공기가 실내 임의의 지점에 도달할 때까지 걸리는 시간을 공기나이(age of air)라고 하며, 이 값이 작을수록 급기구에서 임의지점에 도달하는 시간이 짧다는 것으로, 이것은 곧 환기(급기효율)가 잘 이루어진다는 것을 뜻함

[그림 III-26] 본드 작업시(1) 냉동창고 구역별 공기나이 (높이 3m)	86
[그림 III-27] 본드 작업시(1) 냉동창고 구역별 유속(높이 3m)	87
[그림 III-28] 본드 작업시(2) 냉동창고 구역별 공기나이 (높이 3m)	88
[그림 III-29] 본드 작업시(2) 냉동 창고 구역별 유속(높이 3m) ...	89
[그림 III-30] 우레탄 뿔칠작업(1) 시 냉동실 높이별 공기나이 (가로방향단면, $X=10m$)	90
[그림 III-31] 우레탄 뿔칠작업(1) 시 냉동실 높이별 유속 (가로방향단면, $X=10m$)	91
[그림 III-32] 냉동실 높이별 기류(출입문 측에서 바라보는 방향) ..	91
[그림 III-33] 우레탄 뿔칠작업(1) 시 냉동실 천장 기류 (천장에서 보는 방향, $Z=5m$)	92
[그림 III-34] 우레탄 뿔칠작업(2) 시 냉동실 높이별 공기나이 (가로방향단면, $X=1m, 10m, 19m$)	93
[그림 III-35] 우레탄 뿔칠작업(2) 시 냉동실 기류흐름 및 유속(가로방향 단면, $X=1m, 5m, 10m, 15m, 19m$)	
[그림 III-36] 우레탄 뿔칠작업(2) 시 냉동실 기류흐름 및 유속 (천장에서 바라보는 방향 $z=5m$)	95
[그림 III-37] 우레탄 뿔칠작업(2) 시 냉동실 기류흐름 및 유속 (가로방향단면, $z=5m$)	95
[그림 III-38] 냉동창고 천장 급기구 설치 시 구역별 공기나이(높이 3 m)	98
[그림 III-39] 냉동창고 내 제트팬 설치 시 냉동창고 구역별 공기나이 (높이 3 m)	99

[그림 III-40] 급배기팬 설치 시 냉동실 높이별 공기나이 (가로방향 단면, $X=10\text{ m}$)	100
[그림 III-41] 급기덕트 설치 시 냉동실 높이별 공기나이 (가로방향 단면, $X=10\text{ m}$)	101
[그림 III-42] 최대공기나이를 3,600초(1시간)로 설정한 경우의 스펙트럼	103
[그림 III-43] 최대공기나이를 10,000초(2.8시간)로 설정한 경우의 스펙트럼	104
[그림 III-44] 최대공기나이를 20,000초(5.6시간)로 설정한 경우의 스펙트럼	105
[그림 III-45] 최대공기나이를 36,000초(10시간)로 설정한 경우의 스펙트럼	106
[그림 III-46] 최대공기나이를 100,000초(27.8시간)로 설정한 경우의 스펙트럼	107
[그림 III-47] 최대공기나이를 360,000초(100시간)로 설정한 경우의 스펙트럼	108
[그림 III-48] 챔버 II 입체도	110
[그림 III-49] 실험장치 구성 (챔버 I)	111
[그림 III-50] 실험장치 구성 (챔버 II)	111
[그림 III-51] Case I-1 실험결과	112
[그림 III-52] Case I-2 실험결과	113
[그림 III-53] Case II-1 실험결과	114
[그림 III-54] Case II-2 실험결과	115
[그림 III-55] Case II-3 실험결과	116
[그림 III-56] Case II-4 실험결과	117

[그림 III-57] Case II-5 실험결과	118
[그림 III-58] Case II-6 실험결과	119
[그림 III-59] 폴리우레탄 폼 발포 시험체	120
[그림 III-60] 시험체 내부 폴리우레탄 폼 발포후의 모습	121
[그림 III-61] 이동식 FTIR	122
[그림 III-62] 폴리우레탄 발포 후 일시별 HCFC-141b 농도	123
[그림 III-63] 접촉점화 연소시험-착화전	124
[그림 III-64] 접촉점화 연소시험-착화후	124
[그림 III-65] 점화코일	125
[그림 III-66] 점화원 제거 및 자연소화 후 내부 모습	127
[그림 III-67] 모서리 접촉점화 연소초기	129
[그림 III-68] 모서리 접촉점화 화염확산	129
[그림 III-69] 모서리 접촉점화 강제소화	130
[그림 III-70] 모서리 접촉점화 강제소화 후 시험체 내부	130

I. 서론

1. 연구배경

2008년 1월 경기도 이천시 소재 모 냉동창고 지하 설비공사 현장에서 화재·폭발 사고가 발생하여 현장에서 작업중이던 근로자 40 명이 사망하고 10여명이 부상하는 재해가 발생하였다.

화재·폭발 현장에 대한 관계기관의 사후조사결과 화재·폭발의 정확한 발생 원인은 밝혀지지 않고 있으나 대형 냉동창고의 특성상 환기가 불충분한 밀폐된 공간에서 폴리우레탄 폼, 신너 등의 가연성 물질을 다량으로 취급·사용하는 공사과정에서 발생한 것으로 추정되며, 이러한 유사재해는 1998년 10월 부산시 소재 냉동창고에서도 발생하는 등 지속적으로 반복발생되고 있다(<표 I-1> 참조).

<표 I-1> 밀폐공간에서의 주요 화재·폭발 발생현황

차 례	일 시	소재지	작업내용	인명피해	
				사망	부상
1	'08. 1. 7	경기도 이천시	폴리우레탄 발포후 배관보온 작업	40	10
2	'07. 8. 9	경기도 의왕시	화장품용기 코팅작업	6	2
3	'98.10.29	부산시 서구	우레탄 발포작업	27	16
4	'94. 2.27	전남 나주군	우레탄 발포후 배관보온 작업	5	2

또한 이러한 밀폐공간에서는 점화원에 의한 화재·폭발 사고 외에도 산소결핍 또는 독성가스에 의한 질식재해가 매년 반복적으로 발생하고 있으며, 최근에는 증가추세에 있다(<표 I-2>).

<표 I-2> 밀폐공간에서의 질식재해 발생현황('99-'07년)

구 분		평균	계	'99	'00	'01	'02	'03	'04	'05	'06	'07
발생건수		14.4	130	10	10	19	11	17	12	16	16	19
재해자수	재해자(명)	26.3	237	30	19	32	25	22	20	25	27	37
	사망자(명)	19.9	179	17	16	26	11	21	16	22	20	30
	사망률(%)	75.5		56.7	84.2	81.3	44.0	95.5	80.0	88.0	74.1	81.1

주) 사망률(%)은 (사망자/피해자)×100 임

밀폐공간 내에서 화재에 의해 발생된 연소가스의 유독성 및 유동에 관한 연구는 많은 연구자들에 의해 활발하게 진행되어 왔으며, 이러한 연구는 연소가스 유동을 예측할 수 있어 피난방향을 제시함으로 인명피해를 줄이고 유사 재해 시 신속한 대처 능력을 향상시키기 위한 것이며, 밀폐공간내의 공기 이동 및 열전달에 관한 연구결과도 쉽게 찾아볼 수 있으며, 밀폐공간 내부의 마감재로 사용되는 우레탄에 대한 화재시험 및 난연 특성에 대한 연구는 상당히 많이 이루어졌다(<표 I-3> 참조).

밀폐공간내의 화재 발생시 연소가스 발생 특성 등 화재발생 이후의 시점에 대한 연구사례는 위와 같이 다수 찾아볼 수 있었으나 밀폐공간내의 인화성 물질 취급으로 화재·폭발은 대규모 인명손상을 유발하는 데 비하여 밀폐공간의 화재·폭발 예방에 관한 연구는 미진한 편이었다. 다만, 현병옥(2001)이 그의 석사학위 논문에서 '94년 전남 나주군 소재 냉동창고 화재·폭발에 대해 사례를 조사하여 예방대책을 제시하였다.

<표 I-3> 연구원의 화재·폭발 및 질식재해 예방과 관련된 주요 연구

- 니트로 화합물의 화재·폭발 특성자료 개발(김관웅, 2003)
- 건설현장 화재예방 기술지침 개발연구(김일수, 1999)
- 산업용 단열재의 화재위험 특성에 관한 연구(이근원, 1999)
- 가연성 혼합물질의 최소 점화 에너지에 미치는 정전기의 영향에 관한 연구
(이관형, 1996)
- 가연성 액체로 인한 폭발 화재 방지대책에 관한 연구(정판석, 1993)

본 연구에서는 이천 냉동창고 화재·폭발에 관련된 위험물질 및 환경에 대한 세밀한 분석과 실험을 통하여 동종재해를 예방하는 데 필요한 결과를 도출하고자 한다.

2. 연구범위 및 내용

이 연구는 경기도 이천시 소재 냉동창고 공사현장에서 발생한 화재와 관련하여 냉동창고 공사현장의 각종 환경이나 조건이 화재의 전파와 확산에 기여하였는지의 여부를 연구하기 위하여 수행되었다.

연구를 위하여 우선 화재 당시 냉동창고 내에서 이루어지고 있었던 배관 보냉작업 등 하도급업체별 상세한 작업내역과 지하 냉동창고내 부위별 폴리우레탄 폼 발포 시공내역 및 폴리우레탄 폼의 반응특성에 대하여 조사하였다.

또한 혼합물질에 대한 물성을 정확히 파악하기 위하여는 공사현장에서 사용중이던 물질에 대한 열분석, 증기압, 인화점, 자연발화점, 폭발한계 등의 항목에 대한 위험성평가를 실시하였다.

그리고 지하 냉동창고의 환기상태를 예측하기 위하여 AirPak 프로그램을 이용하여 환기시뮬레이션을 실시하였다. 환기시뮬레이션은 지하창고 출입문의 개폐여부, 이동식 환기팬 사용여부, 지상으로 통하는 계단 출입문의 개폐상태 등의 조건을 다양하게 설정하여 여러 경우의 환기상태를 추정하였다.

밀폐공간 내에서 인화성 물질의 증기가 발생할 경우, 공간 내 높이별/시간별로 증기의 농도분포 상태를 파악하기 위하여 밀폐공간 챔버를 제작하여 밀폐공간에서의 증기농도 분포실험을 실시하였다.

냉동창고에 대한 폴리우레탄 뿔칠 작업후에 발생하는 가스의 농도를 파악하기 위하여 밀폐공간 모형을 제작하여 재해발생 현장에서와 같은 방식으로 뿔칠 작업을 실시하여 시간대별 발생가스의 종류와 농도를 분석하였다.

폴리우레탄 발포실험 시 내부 가스농도 분석을 위하여 시험챔버를 4 개 제작하였으며 각각의 내부 공기상태를 다르게 조성하여 연소시험을 실시하였다. 연소시험은 챔버별로 착화시간과 발열량을 비교하기 위해 실시하였다.

3. 연구방법

냉동창고 공사현장에서 사용된 각종 화학물질의 사용량과 인화점 등의 물리적 특성을 공단 전산망 및 국내외 MSDS를 조사하여 인화성 물질에 의한 화재 확산 가능성 여부를 파악하였다.

화학물질에 대한 위험성 평가는 화학물질안전보건센터 위험성연구팀에서 실시하였는데, 열분석은 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 변화 특성을 분석하는 것으로 시차주사열량계와 열중량분석기에 의한 열분석을 실시하였다.

증기압 측정방법은 동적시험법, 정적시험법, 리드법 등 측정범위와 원리에 따라 다양한 방법이 있는데 본 연구에서는 리드법을 사용하여 증기압을 측정하였다. 리드증기압을 많이 사용하는 이유는 대기압에서 측정되기 때문에 실제 공정에서 유용하게 사용될 수 있기 때문이다.

인화점을 측정하는 방식은 밀폐식과 개방식이 있는데 본 연구에서는 물질의 특성에 따라 태그 밀폐식과 클리브랜드 개방식을 사용하였다.

자연발화점은 공기중의 물질이 점화원과 직접적인 접촉없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 최저온도로 우레탄 뿔칠작업용 A 용액 및 B 용액, 노즐세척액, HCFC-141b 등에 대하여 측정하였다.

폭발하한계 측정과 관련하여 HCFC-141b는 시험규격(ASTM E 681-04)에 준하여 실험하였고, 완전증발이 일어나지 않는 우레탄 뿔칠작업용 A 용액, B 용액, 접착제 3종의 경우 폭발유무와 폭발 시 현상을 관측하는데 목적을 두고 실험을 실시하였다.

<표 I -4> 위험성평가에 사용된 시험장비명

시험항목		장비명	제조사
열분석	시차주사열량계	TA2000	TA Instrument
	열중량분석기	SDt2960 Simultaneous TGA-DTA	TA Instrument(미국)
증기압		Semiautomatic Vapor Pressure Tester (Reid method)	Walter Herzog(독일)
인화점	태그 밀폐식	Fully automated Flash Point Tester TAG4	Petrotest(독일)
	펜스키마텐스 밀폐식	Pensky-Martens Closed Cup Automatic Flash Pointer Tester	Tanaka Scientific Limited (일본)
	클리브랜드 개방식	Cleveland Open Cup Automatic Flash Point Tester	Tanaka Scientific Limited (일본)
자연발화점		ZPA-3 Semiautomatic autoignition	Petrotest(독일)
폭발한계		Flammable Range Apparatus	The Chilworth Technology (영국)

위험성 평가에 사용된 시험장비명은 <표 I -4> 와 같으며 장비별 상세 사양은 화학물질안전보건센터 위험성연구팀에서 발간된 위험성 평가 보고서에 기술되어 있다.

환기시뮬레이션은 지하 냉동창고 전구간에 대한 시험과 개별 냉동실에 대한 시뮬레이션으로 구분하여 실시하였는데 각 Case별 환기 시뮬레이션 조건을 요약하면 <표 I -5>와 같다.

<표 I -5> 환기 시뮬레이션 조건

시뮬레이션 대상	시뮬레이션 Case	환 기 조 건
지하 냉동창고 전구역	Case I	이동식 환기팬 가동 지게차 출입문 및 오버헤드 도어 개방 지상1층 연결계단 출입문 개방
	Case II	이동식 환기팬 미가동 지게차 출입문 및 오버헤드 도어 개방 지상1층 연결계단 출입문 개방
	Case III	이동식 환기팬 미가동 지게차 출입문 및 오버헤드 도어 개방 지상1층 연결계단 출입문 닫힘
개별 냉동실	Case IV-1	출입문이 중앙에 있음
	Case IV-2	출입문이 한 쪽에 치우쳐 있음

접착제 증기농도 분포 실험은 아크릴 소재를 이용하여 2개의 직육면체 밀폐 공간을 제작하였으며 인화성 물질을 함유하고 있는 접착제를 밀폐공간 내부의 상부 또는 하부에 배치한 후 자연 증발시켜 밀폐공간 내부의 상부, 중앙, 하부 높이에서의 인화성 물질 증기농도를 측정하였다.

우레탄 뿔칠작업 후에 공간 내부에서 발생하는 가스의 종류 및 농도를 파악하기 위하여 한국건설기술연구원에서 폴리우레탄 폼 발포실험을 실시하였다. 밀폐공간 챔버는 내용적이 1 m³인 육면체로 문 안쪽면을 제외한 내벽 5면에 각각 두께 10 cm로 뿔칠한 후 이동식 FTIR을 이용하여 챔버 내부에서 발생하는 가스의 종류와 농도에 대한 분석을 실시하였다.

발포실험에 사용한 4개의 밀폐공간 발포챔버는 내부의 공기 분위기 조건을 다르게 조성시켜 연소시험을 실시하였다. 각 챔버는 밀폐공간 내부의 공기중 점화 및 폴리우레탄 폼 바닥면에 대한 접촉점화를 각각 시도하였다. 연소시험에 사용된 각 챔버의 내부 공기 조건은 <표 I -6>과 같다.

<표 I -6> 폴리우레탄 폼 연소 시험체

구 분	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
시험 조건	시험체 발포 7일 경과 밀폐상태	발포 7일 경과 시험체내부 환기	발포 7일 경과 HCFC-141b 추가(약 1%)	발포 7일 경과 톨루엔 추가 (약 0.5%)
비 고	공기중 점화	공기중 및 접촉 점화	공기중 및 접촉 점화	공기중 및 접촉 점화

II. 밀폐 시설물 공사의 위험성

1. 이천 냉동창고 시설공사

가. 공사개요 및 냉동창고의 크기

2008년 1월 7일 10시 45분경 경기도 이천시에 소재한 K냉동의 냉동창고 공사현장에서 화재·폭발이 발생하여 작업중이던 근로자 40 명이 사망하고 10 여명이 부상하는 재해가 발생하였다.

개인사업자인 K냉동의 냉동창고 신축공사는 (주)K사에서 담당하였으며, 냉동창고 시공내역중 냉동설비공사는 K냉동에서 별도로 (주)Y엔지니어링에 분리발주를 하였다. (주)K사에서 수주한 건축공사금액은 108억이고 공사기간은 2007.6.29~2007.12.31 까지이며, (주)Y엔지니어링에서 수주한 냉동설비공사는 공사금액이 24억2천만원이고 공사기간은 2007.9.28~2008.2.28까지였다. 사고일 당시 건축공사의 공정률은 100 %이고 냉동설비공사의 공정률은 98 %였다.

냉동창고는 지하 1층 및 지상 2층으로 구성되어 있으며 지하층은 냉장·냉동 창고로 사용하고 지상 1층은 택배창고로, 지상 2층은 중층구조로서 사무실로 사용할 예정이었다.

지하 1층 냉동창고는 PC(Pre-casted Concrete) 조립구조로 시공되었으며, 지상 1층 물류창고는 철골구조로 시공되었다. 외부벽체와 내부 냉동실 칸막이는 스티로폼 샌드위치 패널(Styrofoam Sandwich Panel)로 시공하였다.

화재진압 후 현장 상황은 다음의 사진 [그림 Ⅱ-1] 및 [그림 Ⅱ-2]와 같다.



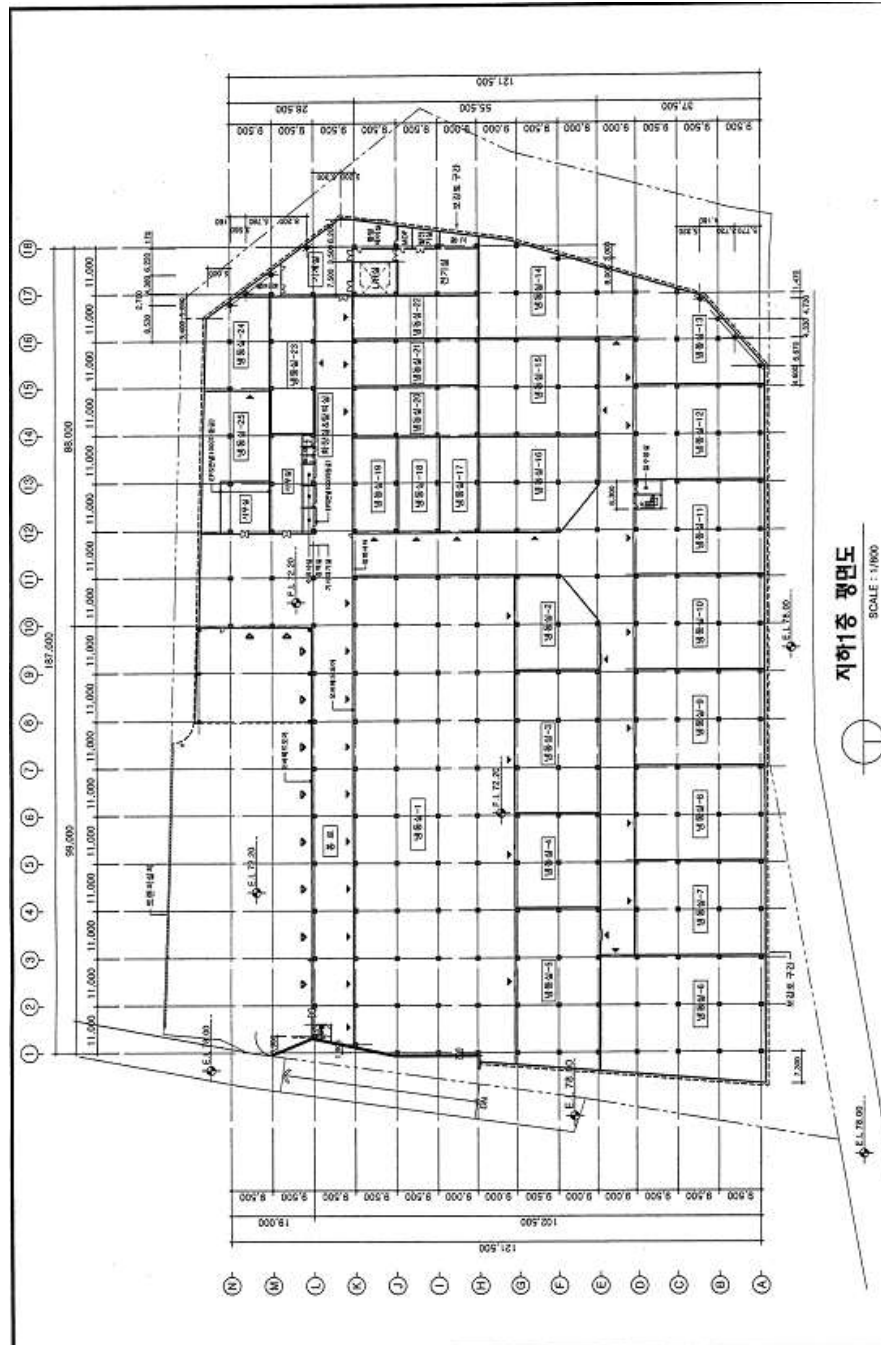
[그림 Ⅱ-1] 지하층 출입구 전경(북측방향)



[그림 Ⅱ-2] 지상층 전경(남동쪽 방향)

지하층의 규모는 바닥면적이 22,338.35 m²로 국제축구연맹(FIFA)에서 정한 월드컵 축구경기장의 라인내 면적인 7,140 m²(105 m × 68 m)의 3.13 배에 해당하는 것으로서 매우 넓은 크기였다.

지하층 공간은 #1 냉동실에서부터 #25 냉동실까지 25 개의 냉동실과 사무실, 기계실, L/R 실(Low Pressure Receiver, 냉매제 순환 펌프실), 전기실 등으로 구성되어 있다. 지하층의 평면도는 [그림 II-3] 과 같다.



[그림 II-3] 냉동창고 지하층 평면도

나. 하도급업체별 공사내역

냉동설비공사를 수주받은 (주)Y엔지니어링은, 동력제어공사는 H기업(주)에, 냉동배관공사는 D엔지니어링에, 배관보온공사는 H코리아에 하도급을 주어 공사를 수행하다가 재해가 발생하였다.

재해발생 당일('08.1.7)은 냉동 및 냉동창고의 준공('08.1.12) 5 일전으로 건축공사 부분과 냉동 및 냉동창고 부분의 잔여 마무리 공정이 복합적으로 진행중이었으며 원도급업체 및 하도급업체 관계자 54 명이 관리 및 작업을 진행중이었다.

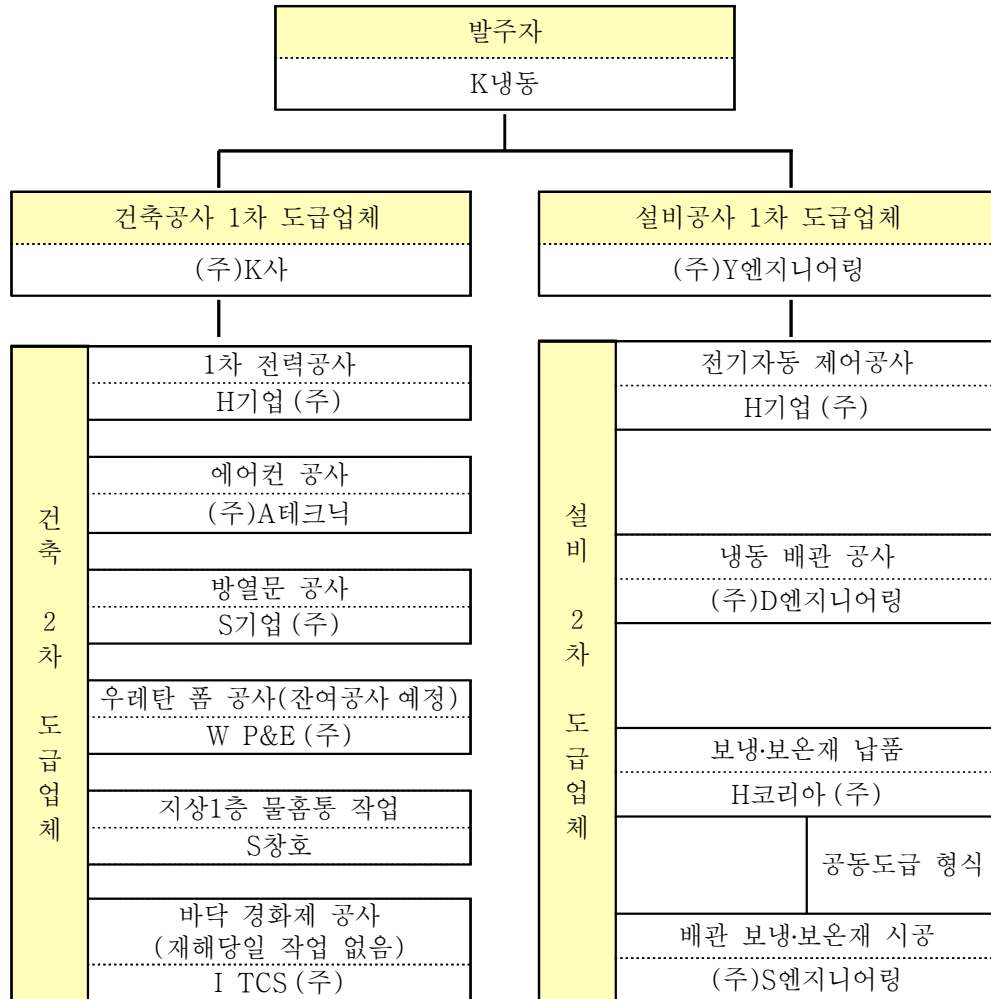
재해발생 하도급업체별 당일 지하 1 층 냉동창고 내에서의 작업내용은 다음과 같으며, [그림 II-4]에 도식으로 정리하였다.

1) (주)Y엔지니어링

소속 근로자 3 명이 기계실 입구 통로에서 L/R 실(Low Pressure Receiver, 냉매제 순환 펌프실) 내부의 냉매제 저장 용기(Tank)로 냉매제(상품명 R-22) 주입작업을 진행중이었다.

재해 전일(1월6일) 냉매제 순환 설비의 시험가동을 위하여 냉매제 총 주입량 20 ton 중 약 3 ton의 주입 작업을 22:00 까지 실시한 후, 재해 당일 08:00 경부터 냉매제 주입 작업을 재개하여 재해시까지 진행중이었다.

지하 1층 현장 내에는 개당 950 kg 용량의 냉매제 용기 15 개와 100 kg 용량의 용기 6개를 반입하여 재해 전일 950 kg 용기 3 개를 사용하였고, 재해 당시에는 1 개의 용기를 사용 중이었는데, 사용 예정인 11 개의 냉매제 용기는 냉동실 1호 내부에 보관하고 있었다.



설비공사 2차 도급 공종중 배관 보냉·보온재 시공은 H코리아(주)에 도급을 주었으나, H코리아(주)는 자재납품만 담당하였고 보냉·보온재 시공은 (주)S엔지니어링에 계약서 없이 재하도급을 주어 공동도급 형태로 시공하였음

[그림 II-4] 협력업체의 도급관계도

2) H코리아(주) 및 (주)S엔지니어링

소속 근로자 21 명이 L/R실 내 및 #6 냉동실 ~ #13 냉동실 전면 통로상에서 배관(냉동, 냉장, 공조, Hot Gas 등 4종류의 배관)에 보냉·보온용 고무 발포 보냉·보온재(두께 32 mm)를 시공 중이었다. 2007년 12월 28일 현장에 처음 출역하였으나 본 작업은 2007년 12월 29일부터 시작하였다.

배관 보냉·보온재 시공은 관 직경별로 관외부에 관경과 동일한 원형(또는 배관 직경이 큰 경우 판형)의 보냉·보온재를 감는 방법으로 작업을 하였으며, 고무 발포 보냉·보온재의 부착을 위하여 이음매 부분에 솔을 이용 고무전용 접착제(상품명 ID-700)를 발라 부착 후 이음매 외부에 난연성 접착 테이프를 붙여 마감하는 방법으로 작업하였음

※ 접착제 사용량(추정) : 1 kg/인/일 × 15인 × 10 일 = 약 150 kg

동 작업시 판형 보냉·보온재 재단을 담당하는 근로자(약 5명)와 접착제를 사용하여 보냉·보온재 시공을 근로자(약 20명)로 구분하여 작업을 하였으며, L/R 실내 근로자는 이동식 비계(일명 BT)를 사용하여 고소 작업을 실시하였고 6호~13호 전면 통로상 작업 근로자는 이동식 고소작업대(Scissor Lift, 일명 렌탈)를 일정 간격으로 위치시켜 작업대 위에서 작업을 실시하였다.

3) H기업(주)

소속 근로자 17명중 9명은 건축공종인 1차 전력공사의 잔여 공정인 전기 배관공사(Race Way : 전기 배선 덮개 및 부속품 일체) 부품 가공 및 설치 작업에 투입되었고, 8 명의 근로자는 냉동창고 설비공종에 투입되어 전기실내에서 자동제어반의 전기 자동 제어공사를 진행 중에 있었다.

1차 전력공사로 시공 중이던 전기배관 설치 및 전화선 설치 공사는 7명의 근로자가 각각 사무실 전면 통로 및 냉동실 3, 7, 9호 내에서 작업을 하였으며, 천정부에 설치하는 전선관 작업은 이동식 고소작업대를 이용하여 작업을 수행

하였다.

현장소장 및 전기팀장은 사무실 전면 통로에서 작업관리중이었으며, 냉동설비 공종인 자동 제어반 자동 제어공사 등은 8 명의 근로자가 기계실 및 전기실 내에서 작업을 수행하였다.

4) D엔지니어링

소속 근로자 7 명은 냉동실 2호와 16호 사이 중앙 통로 및 냉동실 21호와 23호 사이 통로 상에서 배수용(Drain) PVC관 보온작업을 진행중이었으며, PVC관 보온작업 시 사용하는 접착제(상품명 스피드)는 2007년 12월 25일경부터 약 3~4 kg을 현장 내에 반입하여 사용 중이었다.

5) (주)A테크닉

대표와 근로자 1 명은 사무실에서 에어컨 설치 및 점검 작업중이었다.

6) S기업(주)

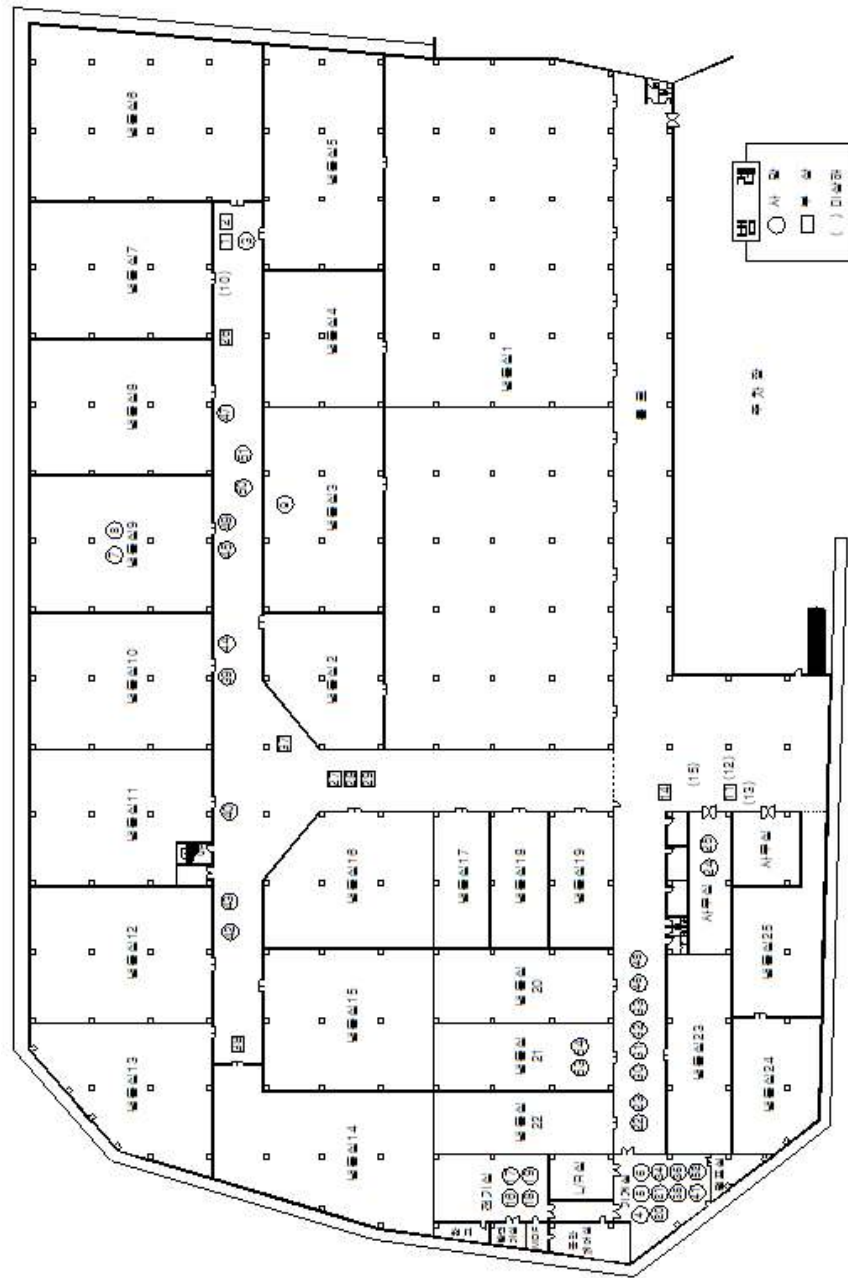
소속 근로자 1 명은 냉동실 7, 8호 전면 통로에서 냉동실 방열문 제어선 설치 작업중이었다.

6) (주)K냉장

발주업체와 관계사인 (주)K냉장 소속 직원 2 명은 냉동창고의 전반적인 작업상황을 점검중이었으며, (주)K사 직영 청소원 1 명은 청소작업중이었다.

화재 발생 당시 지하 1층 냉동창고 현장내에서 작업중이던 관리자 및 근로자 54 명 중 화재 초기에 입구에서 가까운 위치에서 작업하던 근로자 4명은 무

사히 대피하였으나 10 명은 탈출과정에서 화상을 입었으며 40 명은 현장내에서 화상 및 질식으로 사망하였다. 사고 당일 지하창고내의 근로자 배치도는 [그림 II-5] 와 같다.



[그림 II-5] 냉동창고 지하작업 배치도

다. 폴리우레탄 폼 시공내역

(주)K사에서 시공한 냉동창고 신축공사의 공사기간은 2007. 6. 29 ~ 2007. 12. 31까지이며, 2007년 11월 5일에 준공허가를 받았으나 일부 공사가 미흡하여 사고 당일에 에어컨 및 방열문의 A/S 공사를 하고 있었다.

2007년 9월 1일부터 9월 21일까지 바닥에 폴리우레탄 포설작업을 하였고 10월중에 7일 정도 천장부 우레탄 뿔칠작업을 하였으며, 11월 1일부터 12월 30일경까지 벽면을 비롯한 전면 우레탄 뿔칠작업을 실시하였다.

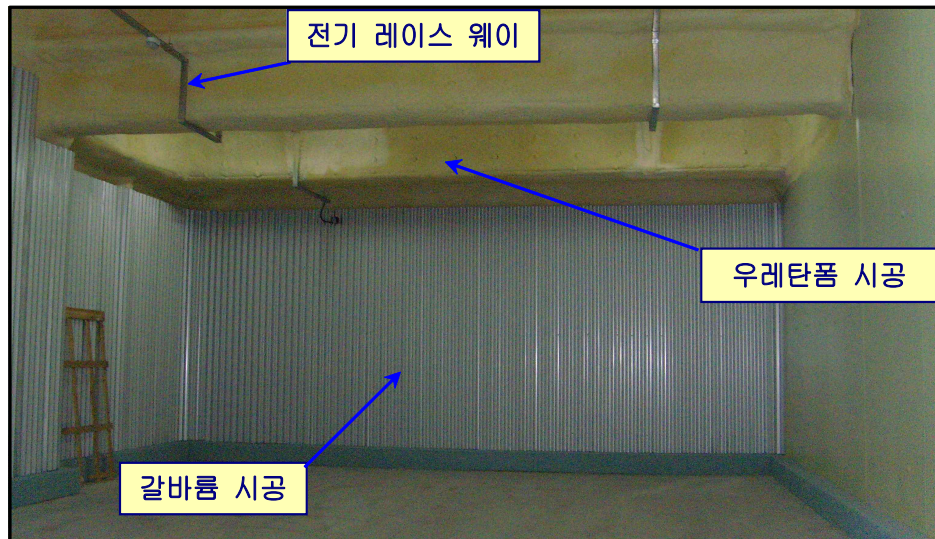
따라서, 우레탄 뿔칠작업은 12월 30일경에 거의 완료되었고, 사고 당일에는 우레탄 뿔칠작업이 수행되지 않았던 것으로 파악되었으며, 사고 당일 우레탄 재료인 PPG가 15 드럼이 입고되어 냉동실 18호실에 보관되어 있었다.

지하층은 냉동창고로 사용할 목적으로 시공되었으며, 단위공간의 단열을 위해 벽체건물 내부의 벽체는 폴리우레탄 폼으로 시공하였는데 벽체별 폴리우레탄 폼 시공내역은 다음의 <표 II-1> 과 같다.

<표 II-1> 폴리우레탄 폼 시공내역

시공 위치	시공두께(mm)	비 고
바 닥	75	
창고와 통로 천장	150	
기계실 및 사무실 천장	100	
외벽내부 및 통로 벽	100	
창고 칸막이 벽	50	한쪽면만 시공

지하층 냉동실을 구분하는 칸막이는 스티로폼 샌드위치 패널(Styrofoam Sandwich Panel)로 시공한후 패널에 <표II-1>에서 정한 두께만큼 폴리우레탄 발포시공을 하였으며, 칸막이 벽의 경우 폴리우레탄 폼 표면을 두께 0.5 mm의 갈바륨(Galvanized Steel Sheet, 아연도금 파형 철판)으로 마감처리하였다([그림 II-6]).

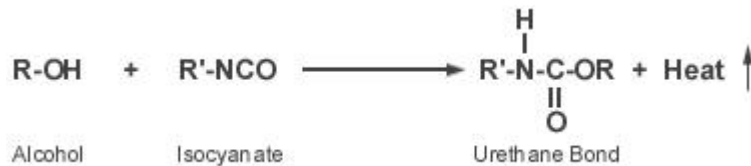


[그림 II-6] 냉동실 내부의 우레탄 폼 및 갈바륨

2. 폴리우레탄 폼 개요

가. 폴리우레탄 결합반응

폴리우레탄결합(Urethane Bond)은 활성 수산기(-OH)를 가지고 있는 알코올과 이소시아네이트기(Isocyanate Group, -N=C=O)를 가지고 있는 이소시아네이트(Isocyanate)가 부가 중합반응(Addition Polymerization Reaction)에 의해 반응열을 발생시키면 형성된다([그림 II-7]).



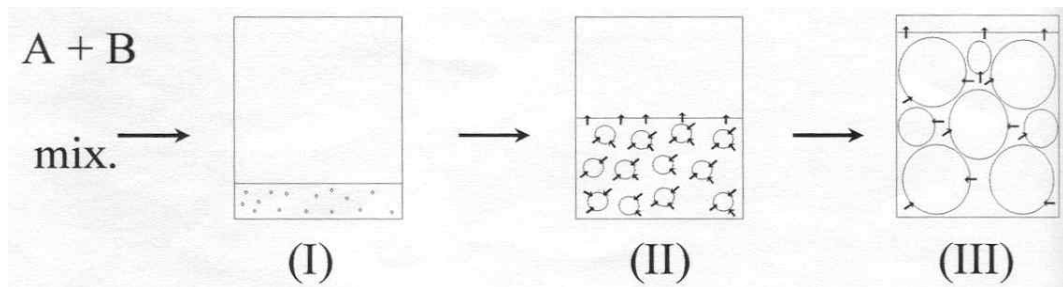
[그림 II-7] 우레탄 결합

1개 이상의 이소시아네이트기 (NCO Group)를 갖고 있는 이소시아네이트류와 1개 이상의 수산기(-OH)를 갖는 알코올류를 다관능기(Polyfunctional)라고 하며 관능기가 적정조건 하에서 고온의 열을 발산시키면서, [-NHCOO-]_n의 구조를 가진 화합물질을 생성시키는데 이것을 우레탄 결합(Urethane Bond)이라고 하며, 1,000 이상의 분자가 결합된 것을 폴리우레탄(Polyurethane)이라고 한다([그림 II-8]).



[그림 II-8] 폴리우레탄 형성반응

폴리우레탄 뿔칠작업을 실시하는 업계에서는 일반적으로 MDI, TDI 등의 이소시아네이트를 A 액이라 부르고 폴리올(다관능 알코올)을 B 액이라고 부르고, A, B 액을 혼합하면 발열반응이 일어나면서 기포가 형성되며 20~30배 정도 부피가 증가하는데 이 과정을 모형으로 나타내면 [그림 II-9]와 같다.

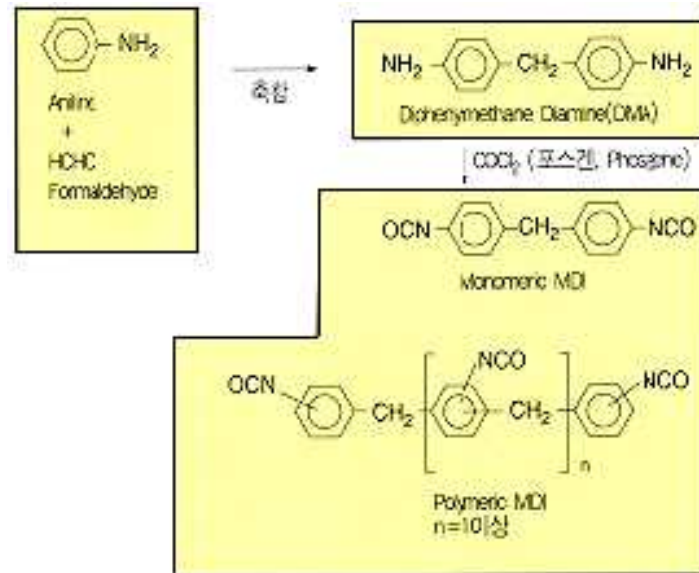


[그림 II-9] 폴리우레탄 폼 생성원리

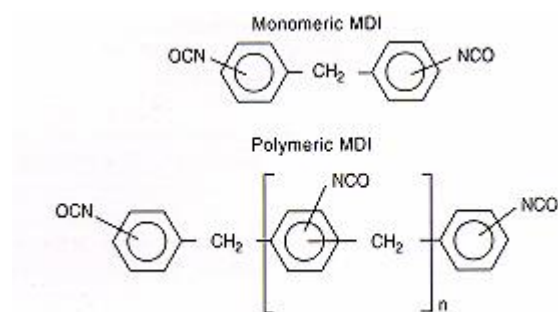
나. 폴리우레탄 원료

1) MDI (4,4' -Diphenylmethane diisocyanate)

아닐린(Aniline)과 포름알데히드(Formaldehyde)가 축합(Condensation)되어 생성된 디페닐메탄디아민(MDA, Diphenylmethane Diamine)에 포스젠(Phosgene, COCl₂)을 처리(포스젠화, Phosgenation)하여 얻어지는 물질이 MDI이다([그림 II-10]). 반응생성물은 [그림 II-11]에서와 같이 여러 종류의 이성체 및 다핵체를 포함하지만, 이것을 정제하면 Pure MDI(혹은 Crude MDI)로 분리된다.

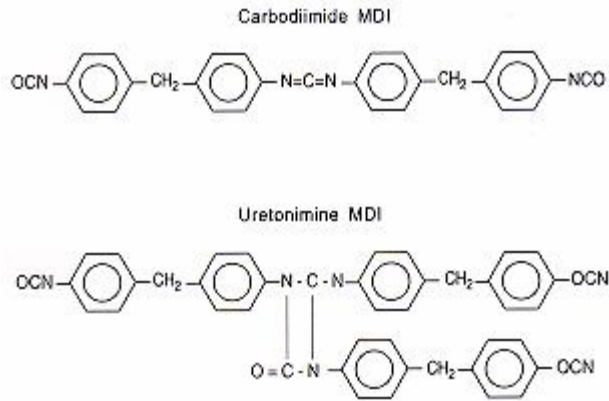


[그림 II-10] MDI 제조과정



[그림 II-11] MDI 이성체

Monomeric MDI는 상온에서 백색 고체이기 때문에 카르보디이미드 (Carbodiimide) 변성 MDI 혹은 우레톤이민(Uretonimine) 변성 MDI와 같은 액상(Liquid)으로 변성시켜 사용한다([그림 II-12]).



[그림 II-12] 변성 MDI

Polymeric MDI는 상온에서 액체이며, 제품의 평균관능기수는 2.3~3.0 수준이고 점도(Viscosity)와 반응성 및 NCO % 함량에 의해 특성화된다. 제품의 점도는 제품의 평균분자량 및 NCO % 함량에 의해 좌우된다.

Monomeric MDI는 스팅텍스(Spandex), 합성피혁(Leather) 엘라스토머(Elastomer), 코팅(Coating) 및 실란트(Sealant) 등 주로 무발포 폴리우레탄에 사용된다. Polymeric MDI는 냉장고, 컨테이너, 스프레이(Spray), 건축용 단열재 제조 및 자동차의 내장재 제조 등 주로 발포 폴리우레탄 폼 제조에 널리 사용된다. Polymer MDI와 Monomeric MDI의 물성을 비교하면 <표 II-2>와 같다.

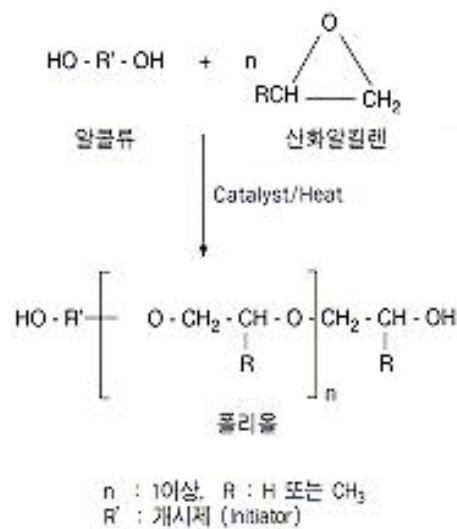
<표 II-2> Polymer MDI와 Monomeric MDI의 비교

구 분	Monomeric MDI	Polymeric MDI
분자량	250.3	360~400
성상(실온)	고체	액체
색 상	백색~담황색	갈색
비 중	1.19 at 40 °C	1.24 at 25 °C
점도(cps at 25 °C)	-	100~3,000

2) 폴리올

폴리올은 분자 중에 수산기 (Hydroxyl Group, -OH) 혹은 아민기 (Amine Group, -NH₂)를 2개 이상 갖는 다관능(Multifunctional) 알코올 또는 방향족 아민 등의 개시제(Initiator)와 산화프로필렌(Propylene Oxide, PO) 또는 산화에틸렌(Ethylene Oxide, EO)을 적정 조건 하에서 반응시켜 얻어 지는 물질로서, 폴리우레탄 제조에 필수적인 원료이다([그림 II-13]).

폴리올은 크게 폴리에테르 폴리올(Polyether Polyol)과 폴리에스테르 폴리올(Polyester Polyol)로 분류하여 사용하는 용도에 알맞게 개시제 및 제품의 분자량을 변화시켜 사용하고 있다.



[그림 II-13] 폴리올 형성반응

개시제와 산화알킬렌의 종류에 따라 다양한 고객의 요구에 알맞는 폴리올 제품을 만들 수 있다. 또한 사용하는 산화알킬렌의 투입량을 조절함으로써 제품의 점도 및 분자량을 조절할 수 있다.

3) 촉매

일반적으로 화학반응 속도는 원재료의 화학구조와 반응혼합물의 온도와 함께 사용하는 촉매에 의해 영향을 받는다.

이소시아네이트와 활성수소 함유 화합물(폴리올)의 반응에 사용되는 촉매는 사용량에 따라 반응성 외에 반응 혼합물의 유동성과 폼 등 생성물의 표면/Core 층 형성에 관여하는 공정상의 제반사항과 얻어진 생성물의 물성에 영향을 미친다. 폴리우레탄 폼 제조에 널리 상용되는 촉매는 3급 아민(Tertiary Amine) 화합물이며 시중에서 유통되고 있는 제품들을 소개하면 <표 II-3>과 같다. 이들 각각의 제품들은 제품의 특성에 따라 폴리우레탄 폼 제조시 특정반응만을 촉진하는 역할을 하기 때문에 두 종류 이상의 촉매를 조합하여 사용하는 것이 보편화되어 있다.

<표 II-3> 대표적인 Amine 촉매

촉 매	구 조	상 품 명
DMCHA	Dimethylcyclohexylamine	Kao. 10 / Polycat 8 / TOSOH DMCHA
TMHDA	Tetramethylenediamine	Kao. 1 / TOSOH MR / Niox A-6
PMDETA	Pentametylenediethylene diamine	Kao. 3 / TOSOH DT Polycat 5
TEDA	Tetraethylenediamine	Polycat DABCO / TOSOH TEDA

4) 실리콘 정포제

폴리우레탄 폼 제조에 사용하는 실리콘 정포제는 주로 다음의 역할을 하고 있다.

- ① 원료의 혼합을 용이하게 한다(유화작용).
- ② 우레탄 계의 표면장력을 낮춰 기포성장을 돕는다.
- ③ 기포를 성장시키고, 기포간 압력차를 낮추어 가스의 확산을 막고 우레탄

셀이 커지고 불균일화되는 것을 예방한다(셀 성장).

- ④ 점도 상승시 기포 불안정화로 인한 셀의 파괴, 합일 및 셀막이 얇어지는 등의 문제를 예방하여 폼의 꺼짐현상이 없도록 한다(우레탄 셀막의 안정화).
- ⑤ 폼의 유동성과 몰드발포시 충전성을 좋게 하여 제품밀도를 균일하게 한다.
- ⑥ 경질 폼 : 셀의 독립기포율을 높여 단열성을 개선한다.
- ⑦ 연질 폼 : 셀의 연통화 및 연통화 정도를 조절한다.

5) 난연제

난연제에 대한 요구성능은 다음과 같다.

- ① 원재료, 첨가물과의 혼합성이 좋을 것
- ② 최종제품의 기계적인 성질에 영향을 주지 않을 것
- ③ 연소시 발연 및 독성가스의 발생이 적을 것

일반적으로 널리 사용되고 있는 난연제는 할로젠(Halogen)계와 인(Phosphate)계로 구분되고 비반응형(첨가제형)과 반응형으로 제품을 구분할 수 있다.

<표 II-4> 대표적인 할로젠계 및 인계 난연제

구 분	난 연 제
비반응형 (첨가제형)	트리스(2, 4 - 디클로로프로필)포스페이트 트리스(2 - 클로로프로필)포스페이트(일명:TCPP) 트리스(2 - 클로로에틸)포스페이트(일명:TCEP) 염소화 유기 폴리포스페이트
반응형	트리스(폴리옥시알킬렌)포스페이트 트리스(염소화폴리올)포스포네이트 트리클로로부틸렌옥사이드 폴리에테르폴리올

할로젠계 난연제는 연소에 의해 원자 및 분자인 가스상태로 난연작용을 한다.
인계 난연제는 연소에 의해 우레탄 결합을 끊고 탈수소/탈수반응을 거쳐 화재를

진압하는 탄화층을 형성시킨다. 널리 사용되고 있는 난연제는 <표 II-4>와 같다.

6) 발포제

발포 폴리우레탄 폼의 제조방법은 크게 두 가지로 구분된다. 하나는 물과 이소시아네이트의 반응에 따라 발생하는 CO_2 가스에 의한 화학적인 발포이고, 또 다른 하나는 발포제 사용에 의한 물리적인 발포이다.

모노플루오로트리클로로메탄(Monofluorotrichloromethane, R-11)은 극히 낮은 열전도성과 낮은 비점을 갖는 물리적 발포제로 널리 사용되고 있다. 그러나 최근에는 염소화합물이 오존층의 파괴에 영향을 준다고 알려져 있어 사용이 제한되고 있기 때문에, 대체발포제로 HCFC-141b를 사용하고 있으며, 일부분에서는 Cyclopentane 등 오존층 파괴에 영향을 전혀 주지 않는 대체발포제도 사용하고 있다.

7) 사슬연장제 및 가교제

중합 내지 분자간 결합을 강하게 하기 위해 사용되는 반응성 단분자인 디올(Diol), 디아민(Diamine)과 같은 2 관능성 물질을 사슬연장제라고 하고, 트리올(Triol), 테트라올(Tetraol), 폴리아민(Polyamine)과 같은 다관능성 물질을 가교제(Cross Linker)라고 한다.

사슬연장제도 과잉의 이소시아네이트와 반응하여 알로파네이트(Allophanate)와 뷰렛(Biuret) 구조가 되어 가교제가 되기도 한다. 대표적인 사슬연장제와 가교제를 보면 <표 II-5>와 같다.

<표 II-5> 사슬연장제와 가교제

구 분	사슬연장제 및 가교제
디올 (Diol)	에틸렌글리콜(Ethylene Glycol) 프로필렌글리콜(Propylene Glycol) 1, 4-부탄디올(1, 4-butandiol)
트리올 (Triol)	글리세린(Glycerine) 트리메틸올프로판(Trimethylol propane)
테트라올 (Tetraol)	펜타에리스리톨(Pentaerythritol) 옥시프로필화 에틸렌 디아민 (Oxypropylated ethylene diamine)
디아민 (Diamine)	헥사메틸렌디아민(Hexamethylenediamine) m-페닐렌디아민(m-Phenylenediamine)
아미노알콜 (Aminoalchol)	디에탄올아민(Diethanolamine, DEOA) 트리에탄올아민(Triethanolamine, TEOA)

Ⅲ. 연구결과

1. 냉동창고 내 사용물질의 특성

냉동창고내에서는 A 액이라 하는 Crude MDI 및 B 액이라 불리우는 PPG, 발포제인 HCFC-141b(1,1-디클로로-1-플루오르에탄) 등의 원료를 이용한 발포 작업이 거의 완료된 상태였는데 발포제 HCFC-141b는 B 액에 사전에 혼합되어 있었다. 냉동배관 보냉재의 접착을 위하여 톨루엔이 30~50 % 함유된 상표명 ID-700 이라는 접착제를 사용하고 있었으며, 우레탄 뿔칠을 위한 노즐 세척제로서 EC(에틸렌글리콜 모노에틸에테르)를 사용하고 있었고, MEK(메틸에틸 케톤)가 주성분인 PVC 용 접착제도 일부 사용하고 있었다. 사용된 화학물질의 MSDS 등 문헌상 조사된 주요 물성은 <표 Ⅲ-1>과 같고, 냉동창고 내 화학물질 사용 위치는 [그림 Ⅲ-1]과 같다.

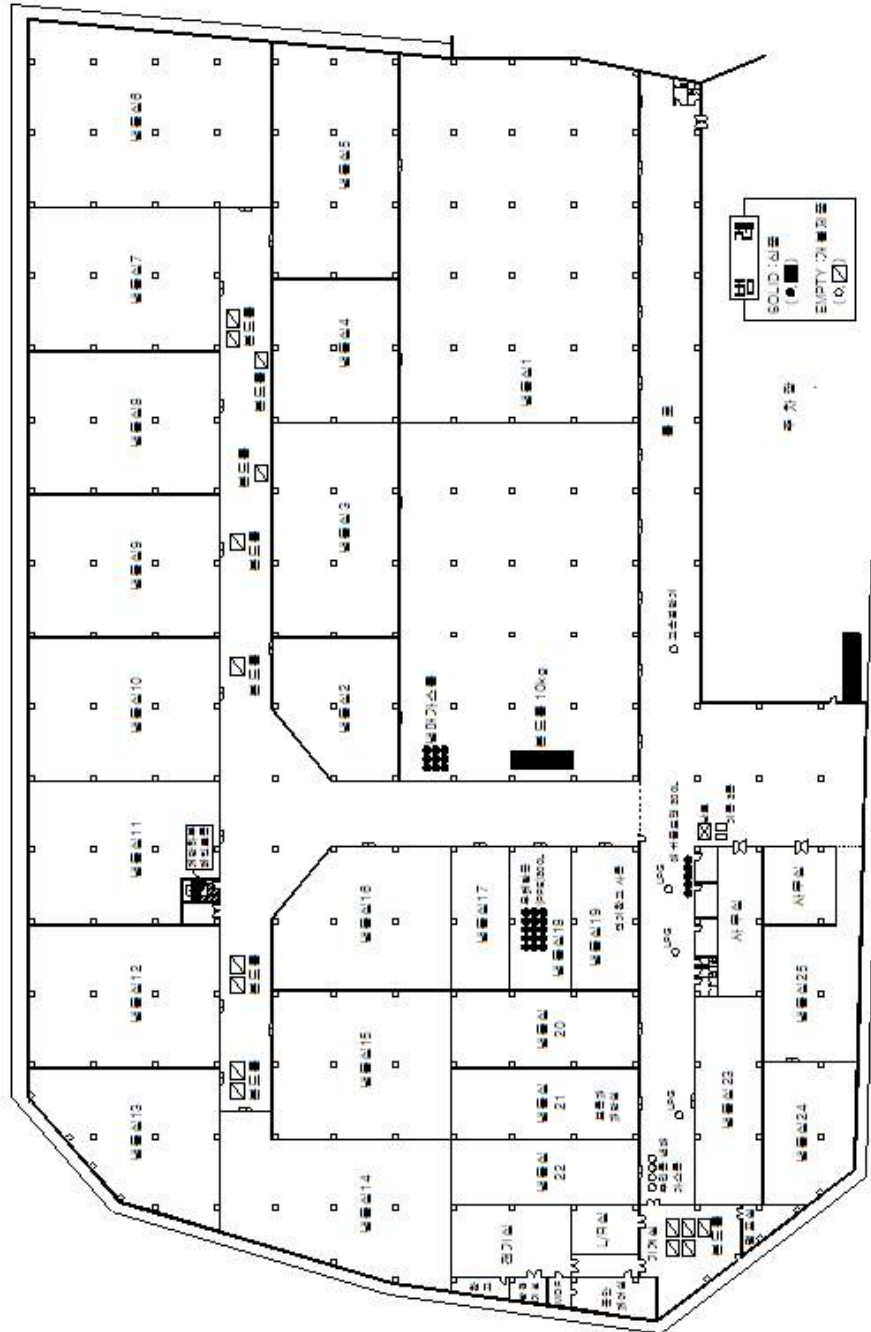
가. 접착제

냉동배관의 보냉재 접착용으로 사용된 유성접착제(상품명 : ID-700)는 인화성 액체 함유율이 72 ± 2 % (톨루엔 30~50 %, 아세톤 10~30 %)이고, 합성고무, 합성수지 및 첨가제 등이 포함되어 있으며 인화점이 낮아(인화점 -10°C) 점화원 존재시 화재·폭발 가능성이 매우 높다.

냉동창고내 드레인 배관 설치 작업시 사용된 PVC용 접착제(상품명 : 스피드)는 인화성액체가 77.6 % (Methy Ethyl Ketone 75.5 %) 함유되어 있고, 인화점이 낮아(인화점 -5.6°C) 점화원 존재시 화재·폭발 가능성이 매우 높다.

<표 III-1> 냉동장치 주요 화학물질 특성표

물 질 명	구성성분	인화점(℃)	발화점(℃)	증기압(kPa)	증기밀도 (공기=1)	폭발한계(%)	
						하한값	상한값
MDI(A액)	MDI	177~218	≥600	3.9E-5	-	-	-
PPG(B액)	PPG	185	201	<0.0013	-	-	-
HCFC-141b(B액에 포함)	HCFC-141b	-	325~550	79.9	4.0	6.4~7.6	15.1~15.5
ID-700(보냉재 점착제)	블루엔: 30~50 % 아세톤: 10~30 % 합성고무: 10~20 % 합성수지: 15~25 % 첨가제: 0~5 % ※ 인화성 액체 계: 72±2 %	(블루엔) -10	(블루엔) 40.4~465	(블루엔) 3.79	(블루엔) 3.03~3.11	(블루엔) 1.2~2.5	(블루엔) 7.1~13.0
IS-108(보냉재 점착제)	블루엔, 합성수지 등	(블루엔) -10	(블루엔) 40.4~465	(블루엔) 3.79	(블루엔) 3.03~3.11	(블루엔) 1.2~2.5	(블루엔) 7.1~13.0
스피드(PVC 점착제)	MEK: 75.5 % PVC 수지: 22.4 % 테트라하이드로퓨란: 1.4 % 시클로헥산: 0.7 %	(MEK) -5.6	(MEK) 505	(MEK) 0.57~19.3	(MEK) 2.5	(MEK) 1.4	(MEK) 11.4
EC(노즐 세척제)	EC: 100 %	1.7~15.6	235	0.51	3.0	1.7	15.6



[그림 Ⅲ-1] 냉동창고 화학물질 사용 위치도

나. 발포제

폴리우레탄 폼 생성시 발포제로 사용되는 HCFC-141b는 PPG가 주성분인 B 액에 25 % 첨가되어 있으며, 발포시 발열반응(60 ℃까지 온도 상승 가능)이 일어나며, 이 때 발생된 증기가 폭발범위(6.4~15.1 %)내로 존재하면 점화원 존재시 화재 위험성이 있는 것으로 알려져 있다.

발포제(HCFC-141b)는 대기온도에서는 액체상태이나 비점(32 ℃)이 낮아 폴리우레탄 발포작업시 증발되어 90 % 이상은 발포시 공기와 혼합되어 대기 중에 확산되고, 10 % 미만이 발포제 내 기공(Cell)에 함침되는 것으로 추정하고 있다.

냉동창고의 천장 및 내벽 등에 시공된 우레탄 뿔칠작업시 함침된 HCFC-141b 증기는 대기 중의 공기와 치환되어 공기 중에 확산될 가능성이 있으나, 치환하는데 소요되는 시간은 약 200 년으로 추산되어 기공(Cell)에 함침된 HCFC-141b 증기가 폭발범위를 형성할 정도로 대기 중에 확산될 양은 희박하나, 고열로 인한 분해 및 함침된 증기배출로 가연물이 될 수는 있다.

다. 노즐 세척제

우레탄 뿔칠용 노즐 세척제로 사용된 EC(에틸렌글리콜 모노에틸에테르)는 인화점이 44 ℃로써 표준상태(20 ℃, 1 기압)에서는 인화성이 없으나, 고온의 화염에 의해서는 인화 가능성이 있다.

※ 냉동기 냉매로 주입된 프레온 가스(HCFC-22, 통상 R-22라고 불리움)는 폭발성이 없고 불에 타지 않아 폭발 가능성은 없다.

라. 발포 폴리우레탄 폼

우레탄 원액 A·B 액이 1:1 혼합 뿔칠된 고체로서 가연성 물질이며 1,000 ~ 1,100℃ 정도의 고온에 접촉되면 녹으면서 서서히 연소하고 일정시간이 경

과되면 발화되고 일시에 확산연소되는 특성이 있다.

고온의 열을 가하면 폴리우레탄 발포체의 성상은 초기에는 흰 연기를 내면서 분해반응을 일으키다 발포체가 녹아 타면서 검은 연기를 발생시킨다. 이 경우 일반화재보다 진화가 어렵게 된다. 다만 중합반응시 생성되는 이산화탄소와 프레온가스는 화재위험성을 감소시키는 역할을 하게 된다.

'98년 부산냉동창고 화재 후 인제대(김광일 교수)의 실험결과에 의하면 냉동창고에 사용된 폴리우레탄 폼의 착화점은 598 ℃로 조사되었다(<표 III-2>).

<표 III-2> 폴리우레탄 착화점 측정값

연번	가열원으로부터 이격거리(cm)	온도(℃)	착화여부	시료상태
1	1.5	1,000 이상	착화	연소와 함께 검은연기
2	2.0	703	착화	연소와 함께 검은연기
3	2.5	598	착화	연소와 함께 검은연기
4	3.0	388	착화하지 않음	고체→액체, 흰연기

한편, '99년도 한국산업안전공단(산업안전보건연구원 이근원 연구위원)의 실험에 의하면 폴리우레탄 폼의 종류별 착화점을 측정결과 372~390 ℃로 나타났으며 타 종류의 단열재와 비교결과 단열성능은 우수하나 내화성능은 미흡한 것으로 조사되었다(<표 III-3>).

<표 III-3> 단열재별 화재특성 및 성능 비교

단열재 종류	단열성능	착화 용이성	화재전파	내화성능	연기발생량
Expanded polystyrene	2	5	5	5	5
Polyurethane foam	1	5	3	5	4
Polyisocyanurate foam	1	3	3	4	4
Modified phenol foam	?	2	3	3	3
Glass Foam	?	1	1	1	1
Mineral wool	3	1	1	1	1

※ 1 최고성능, 5 최저성능

그리고 한국건설기술연구원에서 KS F 2271의 규정에 따라 실시한 폴리우레탄 폼 난연시험결과에 따르면 폴리우레탄 폼은 등급외 판정을 받았다(<표 III-4>). KS F 2271에 의한 난연성능 평가기준은 <표 III-5>와 같다.

<표 III-4> KS F 2271에 의한 폴리우레탄 폼 난연성능 시험결과

표면시험 및 부가시험				가스유해성시험	판 정
표준온도곡선을 초과하는 시간(초)	온도·시간 면적(℃·분)	잔염시간(초)	발연계수(CA)	마우스행동 정지시간	
19.6	597.3	60	367	5분3초	등급외

<표 III-5> KS F 2271 난연성능 평가기준

시험방법	평 가 기 준
기재시험	- 노내온도(750±10 ℃)를 50 ℃ 이상 초과상승하지 않을 것
표면시험	- 시험체 전체에 걸친 용융, 시험체 뒷면에 대한 균열, 방화상 현저하게 해로운 변형이 없을 것 - 30초 이상 잔류 불꽃이 없을 것 - 난연1급은 표준온도곡선을 초과하지 않을 것(난연 2급 및 난연 3급은 배기곡선과 표준곡선의 면적이 각각 100 이하, 350 이하일 것) - 발연계수는 난연 1급 30, 난연 2급 60, 난연 3급 120을 초과하지 않을 것
부가시험	- 표준온도곡선을 넘은 온도 시간 면적 150 이하 - 발연계수 60 이하 - 90 초 초과의 잔류 불꽃이 없을 것
가스유해성시험	- 마우스행동정지 시간이 9분보다 클 것

일본우레탄산업연구소(Japan Urethane Industry Institute, JUII), 일본우레탄 품협회(Japan Urethane Foam Association, JUFA), 일본우레탄원재료협회(Japan Urethane Raw Material Association, JURA) 등의 기관에서 공동 발행한 보고서에 의하면 다른 유기화합물 중합체와 마찬가지로 가연성이라고 언급하고 있다.

미국 산업안전보건청(Occupational Safety and Health Administration, OSHA)에서 발행된 폴리우레탄 화재 위험성 관련 자료에서 폴리우레탄 폼에 대해 "화재지연제", "화염억제제", "자기소화성" 등의 성능은 소형 화재일 때에는 의미가 있지만 대형 화재인 경우에는 해당되지 않는다고 기술하였다.

※ 일부 실험에서 일반 가옥의 화재인 경우에는 최대 온도가 1,900 ℃ 정도이지만 내부가 폴리우레탄 폼으로 마감된 건물에서 화재가 발생할 경우 30초 이내에 5,500 ℃ 까지 온도가 상승할 수 있음이 나타났다.

OSHA에서는 폴리우레탄 폼의 화재를 방지하기 위해서 다음 사항을 규정하고 있다.

- 화염, 절단 및 용접 토치, 강력한 열원, 가연성 재료 등을 폴리우레탄 폼 시설물 내에 비치하여서는 안된다.
- 화기작업은 화기작업에 대한 위험성평가를 실시하고 지정된 관리자의 승인을 득한 후에 실시하여야 한다. 화기작업을 직접 수행하는 근로자는 위험성평가 및 작업승인을 할 수 없다.
- 화기작업은 폴리우레탄 폼 등 가연성물질로부터 10 m 이상 이격된 곳에서 실시하되, 만약 10 m 이내에서 화기작업을 해야 한다면 방화커버를 이용하여 열과 스파크를 차단고, 화재감시자를 배치하여야 한다.
- 용접 또는 절단용 금속재료가 폴리우레탄 폼에 접촉되지 않도록 하여야 한다.
- 화기작업을 실시하는 근로자들이 잘 볼 수 있는 장소에 경고표지판을 설치하여야 한다.
- 작업자들이 이용하기 쉬운 장소에 소화기를 비치하고, 모든 작업자들에게 소화기 사용법을 교육하여야 한다.
- 건설현장에서 발생하는 폐자재는 가연특성을 고려하여 매일 지정된 장소에 처리하여야 한다.

2. 현장 사용화학물질에 대한 위험성 평가

냉동창고 시공현장에서 사용된 재료중 가연성물질, 즉 MDI 등 7개 물질에 대한 위험성 평가는 '08.1.24~2.15 에 산업안전보건연구원 화학물질안전보건센터 위험성연구팀에서 실시하였다. 평가항목으로는 열분석, 증기압, 인화점, 자연발화점, 폭발한계 등 5개 분야에 대하여 위험성 평가를 실시하였다.

가. 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 있는데 대표적인 방법들은 <표 III-6>과 같으며 본 시험 평가에서는 DSC(시차주사열량계, Differential scanning calorimetry)와 TGA(열중량분석기, Thermo gravimetric analyzer)를 이용한 열분석을 실시하였다.

<표 III-6> 열분석 측정방법의 종류

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

우레탄 뿔칠작업용 A 용액, 우레탄 뿔칠작업용 B 용액, 우레탄 뿔칠용 노즐 세척액, 접착제(ID-700), PVC용 접착제에 대한 열분석 시험결과는 <표 III-7>

과 같다. HCFC-141b의 경우 끓는점이 낮아 시료 준비과정에서 휘발되어 측정이 불가하였다.

1) DSC(시차주사열량계) 분석결과

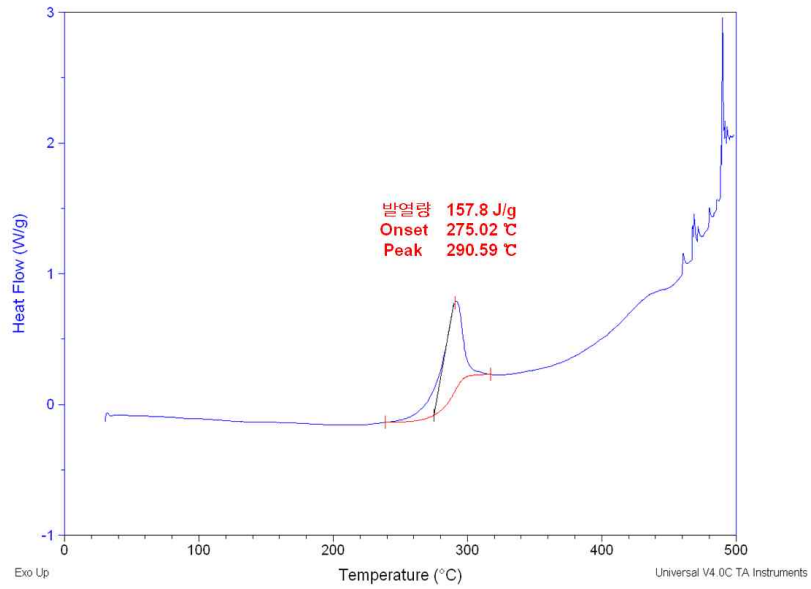
<표 III-7> 대상 시료의 DSC 측정 결과

시료명	시료량 (mg)	발열개시온도 (℃)	비 고
우레탄 작업용 A용액(MDI)	4.1	275.02	- 온도가 증가함에 따라 발열량도 증가하여 정확한 발열량 계산 불가
우레탄 작업용 B용액(PPG)	3.2	244.69	- 온도가 증가함에 따라 발열량도 증가하여 정확한 발열량 계산 불가
우레탄 노즐 세척액(EC)	3.6	-	- 흡열개시온도 : 92.73 ℃ - 흡열최고온도 : 115.76 ℃ - 흡열량 : 481.1 J/g
접착제(ID-700)	3.5	241.74	- 온도가 증가함에 따라 발열량도 증가하여 정확한 발열량 계산 불가
PVC용 접착제	4.3	272.69	- 온도가 증가함에 따라 발열량도 증가하여 정확한 발열량 계산 불가

※ DSC, TGA 분석결과 접착제 IS-108는 ID-700과 유사함.

① 우레탄 뿜칠작업용 A 용액

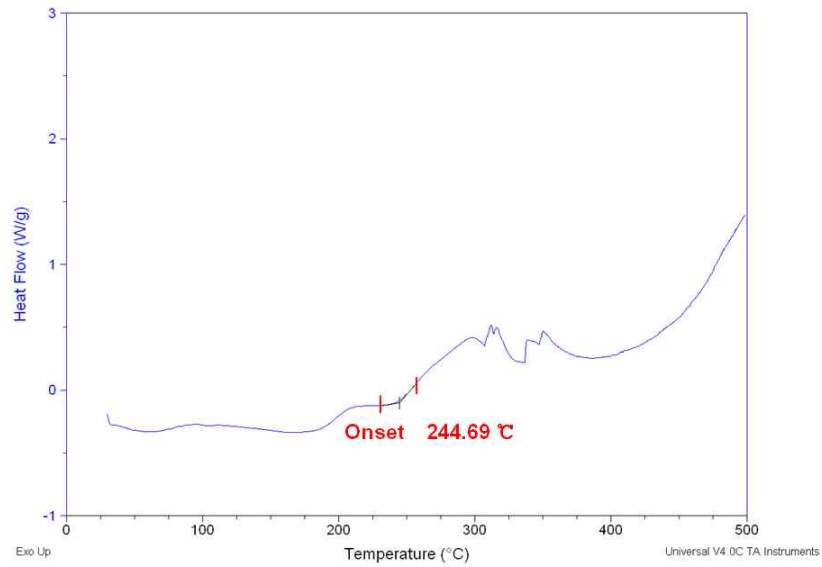
275 ℃에서 열분해가 시작되면서 발열 피크를 보이며 310 ℃부근에서 흡열과 동시에 2차 분해반응이 일어나며, MDI의 끓는점은 314 ℃이나 더 낮은 온도에서 분해되는 것으로 보아 첨가제가 들어간 혼합물로 추정된다([그림 III-2]).



[그림 III-2] 우레탄 뿔칠작업용 A 용액(MDI)의 DSC 결과

② 우레탄 뿔칠작업용 B 용액

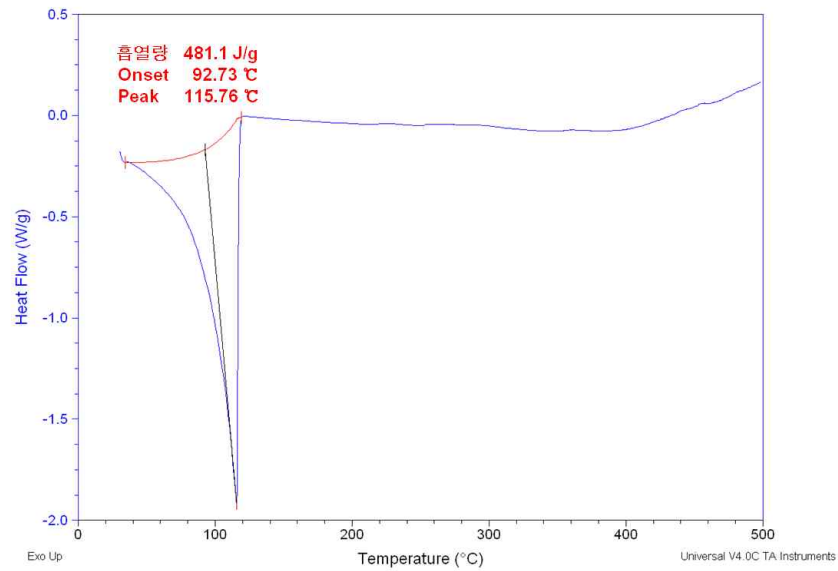
210 °C까지 저분자의 휘발 및 고분자의 용융으로 보이는 폭넓은 흡열 피크를 보이다가 245 °C에서 열분해가 시작되면서 발열이 일어난다([그림 III-3]).



[그림 III-3] 우레탄 뿔칠작업용 B 용액(PPG)의 DSC 결과

③ 우레탄 뿔칠용 노즐 세척액(EC)

93 °C에서 증발이 일어나기 시작하며 특이할 만한 발열은 관찰되지 않았다 ([그림 III-4]).



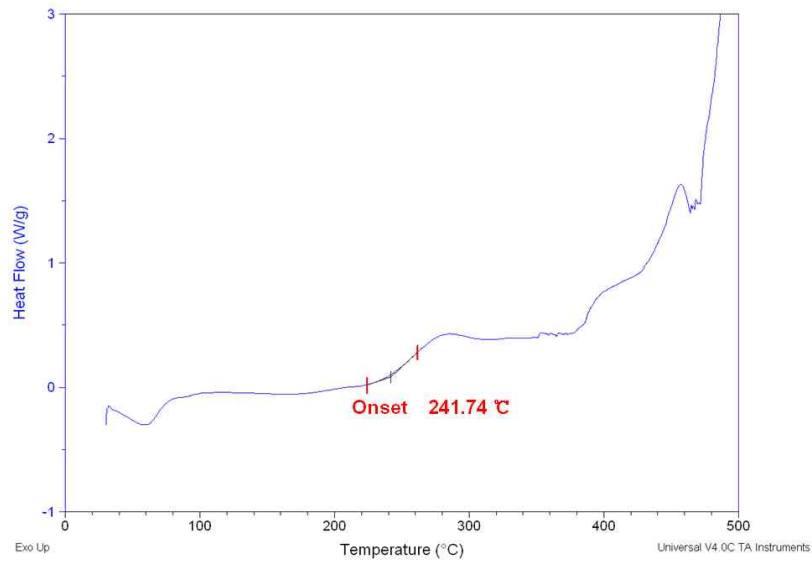
[그림 III-4] 우레탄 뿜칠용 노즐 세척액(EC)의 DSC 결과

④ 접착제(ID-700)

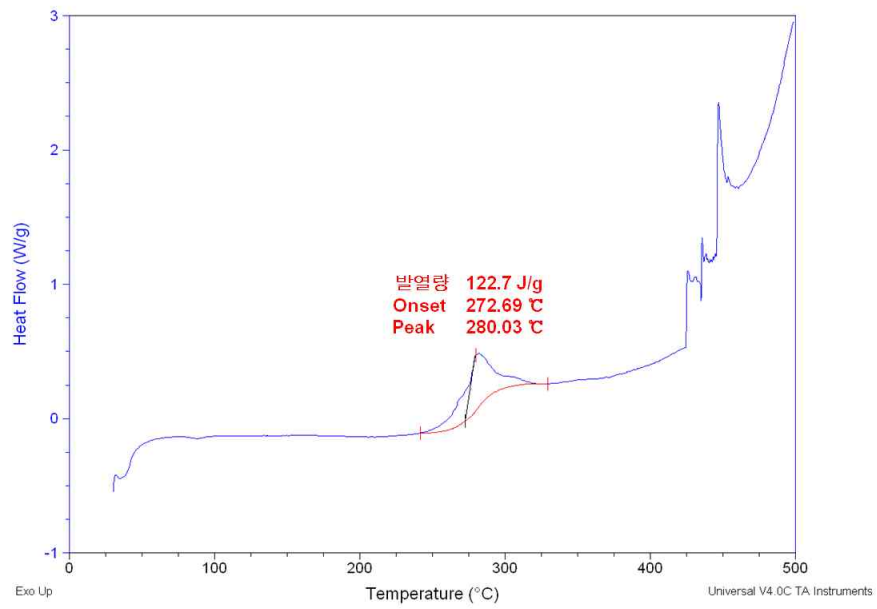
100 °C 이하에서 함유된 용제가 증발하면서 흡열 피크를 보이며 242 °C에서 열분해가 시작되면서 발열 Peak를 보였다([그림 III-5]).

⑤ PVC용 접착제

80 °C 이하에서 함유된 용제가 증발하면서 흡열이 일어났으며 273 °C에서 열분해가 시작되면서 발열 피크를 보이다가 420 °C 부근에서 2차적으로 급격한 발열이 일어났다([그림 III-6]).



[그림 III-5] 접착제 ID-700의 DSC 결과



[그림 III-6] PVC용 접착제의 DSC 결과

2) TGA(열중량분석기) 분석결과

<표 III-8> 대상 시료의 TGA 측정 결과

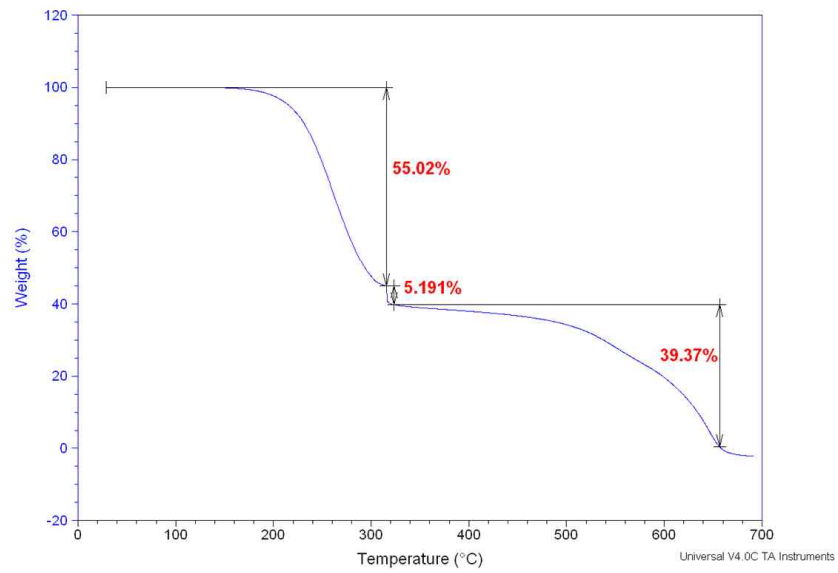
시료명	시료량(mg)	구간별 질량 손실율 (wt %)
우레탄 뿔칠작업용 A용액(MDI)	12.82	- 구간1(180 ~ 315 ℃) : 55.02 % - 구간2(315 ~ 316 ℃) : 5.19 % - 구간3(316 ~ 660 ℃) : 39.37 %
우레탄 뿔칠작업용 B용액(PPG)	13.04	- 구간1(30 ~ 361 ℃) : 89.70 % - 구간2(362 ~ 552 ℃) : 6.29 %
우레탄 뿔칠용 노즐 세척액(EC)	13.45	- 구간1(30 ~ 101 ℃) : 95.45 %
접착제(ID-700)	10.44	- 구간1(30 ~ 160 ℃) : 20.05 % - 구간2(160 ~ 431 ℃) : 36.89 % - 구간3(431 ~ 582 ℃) : 24.72 %
PVC용 접착제 (스피드)	11.63	- 구간1(30 ~ 95 ℃) : 15.51 % - 구간2(95 ~ 224 ℃) : 10.92 % - 구간3(224 ~ 359 ℃) : 35.05 % - 구간4(359 ~ 600 ℃) : 20.71 %

① 우레탄 뿔칠작업용 A 용액

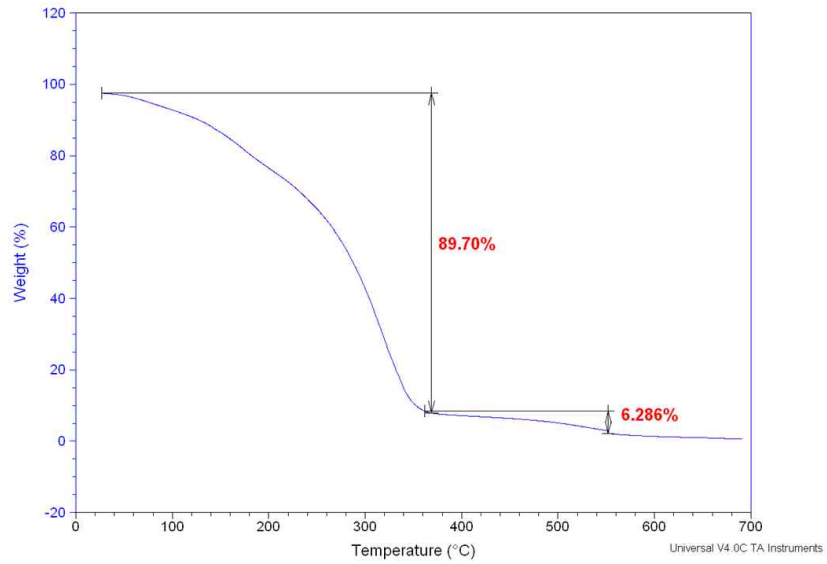
구간 1에서 1차 열분해가 시작되는데 이는 순수 MDI외에 첨가제 등의 분해로 인한 질량 손실로 보이며 구간 2인 MDI 끓는점 부근에서 소량 증발하다가 다시 열분해가 일어났다([그림 III-7]).

② 우레탄 뿔칠작업용 B용액

실온에서부터 온도가 증가함에 따라 지속적으로 분해가 일어나며 360 ℃까지 대부분의 고분자 사슬이 분해되었다([그림 III-8]).



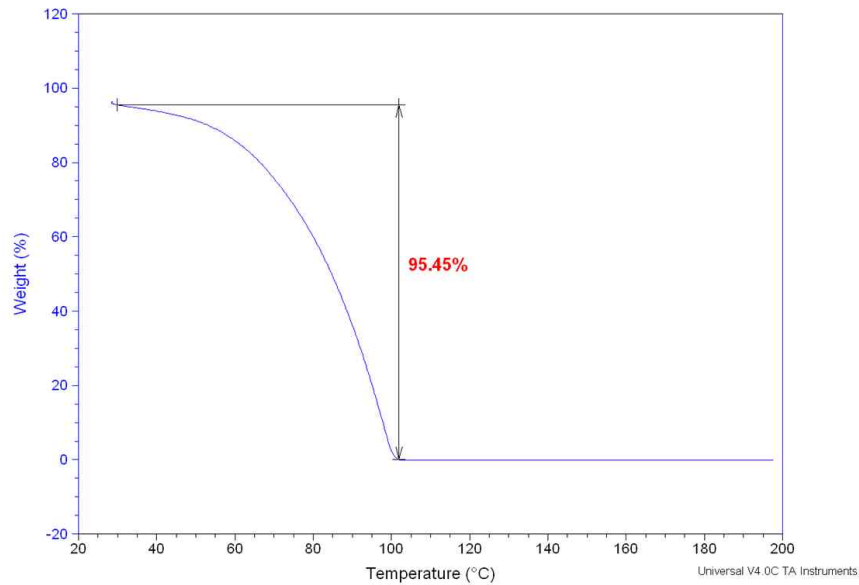
[그림 III-7] 우레탄 뿔칠작업용 A 용액(MDI)의 TGA 결과



[그림 III-8] 우레탄 뿜칠작업용 B 용액(PPG)의 TGA 결과

③ 우레탄 뿜칠용 노즐 세척제(EC)

101 °C이하에서 완전히 휘발되었다([그림 III-9]).



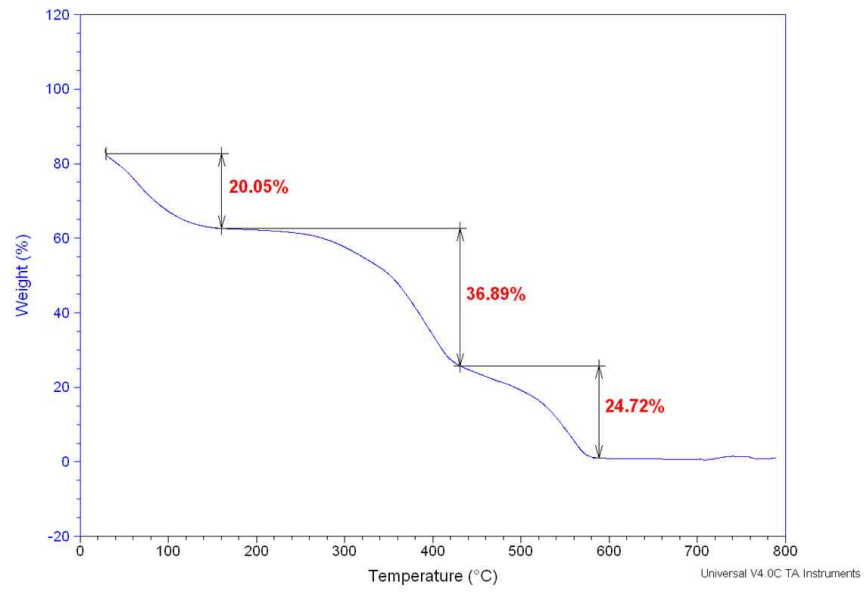
[그림 III-9] 우레탄 뿜칠용 노즐 세척액(EC)의 TGA 결과

④ 접착제(ID-700)

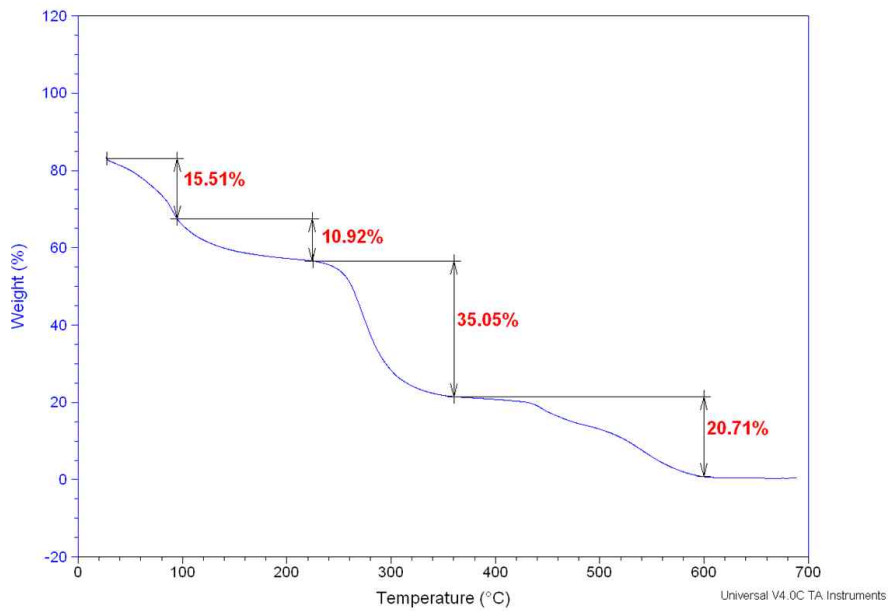
구간 1에서 함유된 용제가 증발된 후, 2단계에 걸쳐 열분해가 일어나면서 질량손실을 보였다.

⑤ PVC용 접착제(스피드)

구간 1과 구간 2에 걸쳐 함유된 용제가 증발됨. 구간 3에서 고분자 사슬의 분해가 일어나고 이후 탄소가 산화되면서 2차 분해가 일어났다.



[그림 III-10] 접착제 ID-700의 TGA 결과



[그림 III-11] PVC용 접착제의 TGA 결과

나. 증기압

물질이 액체상태에 있다는 것을 정하는 가장 중요한 특성 중에 하나가 그 물질의 증기압이다. 액체가 진공에 걸린 벌브 안에 있으면, 액체의 온도와 본성에 의해서 결정되는 일정한 증기압에 도달할 때까지 분자들은 액체상으로부터 계속적으로 나와서 기체상으로 들어간다. 이 때 평형에 도달한 압력을 그 액체의 증기압이라 부른다. 이 평형 증기압은 정해진 온도에서 액상과 기상이 평형상태로 각각 존재하는 한, 존재하는 액체와 기체의 양에 관계없이 일정하다. 온도가 증가함에 따라서 증기압 또한 임계점까지 상승하며, 임계점에서는 두 개의 상이 균일하게 되어서 한 개의 상을 갖는 유체가 된다. 요약하면, 증기압이란 주어진 온도에서 상변화가 일어나게 되는 일정한 압력을 말한다, 즉, 주어진 온도에서 두 상(액체, 기체)이 평형상태로 공존할 수 있는 압력을 뜻한다. 따라서 증기압은 온도의 함수이다.

증기압 측정방법은 동적시험법(Dynamic method), 정적시험법(Static method), 리드법(Reid method) 등 측정범위 및 원리에 따라 다양하다. 본 위험성 평가에서 사용된 증기압측정은 리드법(Reid method)을 사용하였다. 리드법(Reid method)에 의한 증기압측정은 대기압에서 실시되기 때문에 진공상태에서 측정되는 동적 또는 정적 시험법에서 측정되는 증기압보다 약간 낮다. 그러나 리드 증기압을 많이 사용하는 이유는 대기압에서 측정되기 때문에 실제 공정에서 유용하게 사용될 수 있기 때문이다.

액체의 증기압 데이터는 안정성 파라미터를 제공하기 때문에 화학물질의 위험성 평가에 중요하다. 이 파라미터는 해당 물질의 가연 위험성 분류에 고려되어진다. 즉, 그 물질을 사용하는 작업환경이 (얼마나 쉽게) 연소범위를 형성할 수 있는지의 판단 자료를 제공해 준다.

리드법에 의한 증기압은 37.8 °C(100 °F)에서 측정되며, 본 시험 평가에서도 이 온도(37.8 °C)에서 시험을 실시하였다. 따라서 본 보고서의 측정결과에서 사용되는 리드 증기압은 37.8 °C에서의 측정된 값을 의미한다.

시료의 성상 및 구성성분의 특성에 기인하여 시험규격(KS M ISO 3007)을 적용하지 못한 시료가 있으며, 각 시료별 시험 결과는 <표 III-9>와 같다.

<표 III-9> 시험대상 시료별 증기압 측정결과

시 료 명	측정값[kPa]	측정결과		비 고
		평균 [kPa]	측정불확도 [kPa]	
우레탄 뿔칠작업용 A용액	-	-		측정불가
우레탄 뿔칠작업용 B용액	87.6 / 87.3 / 87.8	87.6	0.7	시험규격 적용
우레탄 뿔칠용 노즐 세척액	0.7 / 0.5 / 0.8	0.7	0.7	시험규격 적용
HCFC-141b	121.1 / 121.5 / 122.8	121.8	1.8	시험규격 적용

1) 우레탄 뿔칠작업용 A 용액

우레탄 뿔칠작업용 A 용액을 1 °C로 냉각하였을 때 물질의 높은 점도로 인해서 해당 시험규격(KS M ISO 3007:2003)을 적용할 수 없으나, 실제로 리드 증기압 측정시험을 실시한 결과 물질의 높은 점성으로 인하여 일정시간 동안 Chamber 내의 압력이 평형을 이루지 않아 측정을 할 수 없었다.

2) 우레탄 뿔칠작업용 B 용액

우레탄 뿔칠작업용 B 용액의 리드 증기압은 87.6 kPa로 측정되었으며, 이는 높은 리드 증기압을 가진 물질이라고 할 수 있다. 본 물질이 높은 증기압을 가

지는 것은 우레탄 뿔칠작업용 B 용액에 내에 포함되어 있는 HCFC-141b의 영향으로 추정되며, 따라서 상온에서 많은 양의 HCFC-141b의 증기가 발생할 것으로 판단된다. 또한 HCFC-141b가 가연성 물질일 경우(인화점 및 폭발한계 시험결과 참조) 높은 휘발성과 증기밀도(4.0, Air=1)로 인하여 액체물질 표면 부근에서는 폭발상한(UFL)을 초과할 수도 있을 것으로 사료된다.

3) 우레탄 뿔칠용 노즐 세척액

우레탄 뿔칠용 노즐 세척액의 리드 증기압은 0.7 kPa로 측정되었으며, 이는 리드 증기압이 아주 낮다고 볼 수 있다. 따라서 본 물질은 상온에서 많은 휘발은 발생하지 않을 것으로 판단된다. 이는 우레탄 노즐 세척액 물질의 폭발하한(LFL)이 아주 낮지 않는 한 상온에서의 인화 가능성은 작다고 사료된다.

4) HCFC-141b

HCFC-141b의 리드 증기압은 121.8 kPa로 측정되었으며, 이는 일반적으로 휘발성이 강한 화학물질의 리드 증기압보다 상당히 높다고 할 수 있다. 따라서 본 물질은 아주 높은 휘발성을 가진 물질로 판단된다. 또한 HCFC-141b 역시 우레탄 뿔칠작업용 B용액과 같은 이유로 액체물질 표면 부근에서는 폭발상한(UFL)을 초과할 수도 있을 것으로 사료된다.

※ 휘발성이 강한 화학물질의 리드 증기압 문헌값

- cyclohexane : 22.5 kPa
- cyclopentane : 68.3 kPa
- methanol : 32.0 kPa
- toluene : 7.1 kPa

다. 인화점

인화점은 시료를 가열하여 작은 불꽃을 유면에 가까이 대었을 때, 기름의 증기와 공기의 혼합 기체가 섬광을 받으며 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 III-10>과 같다.

<표 III-10> 인화점 시험 방법의 종류

인화점 종류	시험방법	적 용 기 준
밀폐식 인화점	태그 밀폐식	인화점이 93 ℃ 이하인 시료 ※ 적용제외 시료 a) 40 ℃의 동점도가 5.5 mm ² /s 이상인 시료 b) 시험 조건에서 기름막이 생기는 시료 c) 현탁 물질을 함유하는 시료
	신속평형법	인화점이 110 ℃ 이하인 시료
	펜스키마텐스 밀폐식	밀폐식 인화점의 측정이 필요한 시료 및 태그 밀폐식 인화점 시험 방법을 적용할 수 없는 시료
개방식 인화점	클리브랜드 개방식	인화점이 80 ℃ 이상인 시료. 다만 원유 및 연료유는 제외

우레탄 뿔칠작업용 A 용액, B 용액, 우레탄 뿔칠용 노즐 세척액, HCFC-141b는 시험규격(KS M 2010 : 2004)에 따라 실험하였고, 접착제 3종의 경우 어느 시험법에도 적용할 수 없으나, 낮은 인화점을 갖는 물질이 포함되어 있어 태그 밀폐식으로 측정하였다. 시료별 인화점 측정결과는 <표 III-11>와 같다.

<표 III-11> 인화점 측정결과

시료명	측정 기기	측정 방법	측정값 (℃)	측정결과		비 고
				평균(℃)	표준편차	
우레탄 뿔칠작업용 A 용액(Crude MDI)	ACO	KS 규격	229 225 227	227	2.000	
우레탄 뿔칠작업용 B 용액 (PPG, HCFC-141b)	ACO	KS 규격	-	-	-	측정 중 Foam 발생 3-2)-(2) 참조
우레탄 뿔칠용 노즐 세척액(EC)	TAG	KS 규격	46.5 47.0 46.5	46.5	0.289	
접착제 (ID-700)	TAG	비규격	-16.0 -16.0	-16.0	-	
접착제 (IS-108)	TAG	비규격	-26.5 -26.5	-26.5	-	
PVC용 접착제	TAG	비규격	-18.0 -17.0 -17.0	-17.5	0.577	
HCFC-141b	TAG	KS 규격	-	-	-	측정 중 검은 연기 발생 3-2)-(7) 참조
	ACO	KS 규격	-	-	-	불꽃 확대 현상 3-2)-(8) 참조

1) 우레탄 뿔칠작업용 A 용액(클리브랜드 개방식)

인화점 : 227 ℃, 측정불확도 : 4 ℃(신뢰수준 = 약 95 %, k=2)

2) 우레탄 뿔칠작업용 B 용액(클리브랜드 개방식)

① 우레탄 뿔칠작업용 B 용액에는 증기압이 높은 HCFC-141b가 함유되어

시료컵 주위로부터 약 26.9 °C에 Foam이 발생하기 시작하여 31.0 °C에 액면 전체로 Foam이 발생하였다.

- ② Foam이 Flash Detector에 접촉하여 시험이 중단되어 측정이 불가하였다 ([그림 III-12]).



- a) 약 26.9 °C에 시료컵 가장자리에서 Foam이 발생하기 시작



- b) 약 31.0 °C에는 Foam이 시료컵 액면 전체에 발생하여 액면 위로 올라 오기 시작



- c) Foam이 시료컵 위의 Flash Detector에 접촉되어 시험 중단

[그림 III-12] 우레탄 뿜칠작업용 B 용액 인화점(클리브랜드) 측정 시 Foam 발생

3) 우레탄 노즐 세척액(태그 밀폐식)

인화점 : 46.5 °C, 측정불확도 : 1.0 °C(신뢰수준 = 약 95 %, k=2)

4) 접착제(ID-700)(태그 밀폐식)

- ① 접착제의 경우 낮은 인화점을 갖는 물질(톨루엔, 아세톤)이 포함되어 있어 저온 측정이 가능한 태그 밀폐식으로 측정이 가능하나, 규격(KS M 2010 : 2004)에 따르면 점도가 높은 물질은 측정대상에서 제외되기 때문에 규격에 의한 실험으로 볼 수 없다.
- ② 2회 반복 측정한 결과 인화점은 $-16.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이다.
(2회 측정치 : $-16.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-16.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)

5) 접착제(IS-108)(태그 밀폐식)

- ① IS-108도 낮은 인화점을 갖는 물질(톨루엔, 아세톤)이 포함되어 있어 저온 측정이 가능한 태그 밀폐식으로 측정하였으나, 점도가 높아 규격에 의한 실험으로 볼 수 없다.
- ② 4회 측정 중 신뢰할만한 데이터 2회 평균값은 $-26.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이다.
(2회 측정치 : $-26.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-26.5\text{ }^{\circ}\text{C}$)

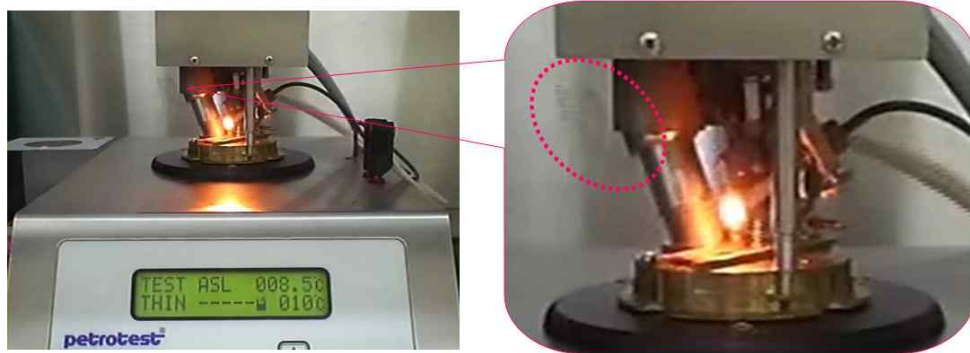
6) PVC용 접착제(태그 밀폐식)

- ① 본 시료 또한 낮은 인화점을 갖는 물질(MEK 등)이 포함되어 있어 저온 측정이 가능한 태그 밀폐식으로 측정하였으나, 점도가 높아 규격에 의한 실험으로 볼 수 없다.
- ② 4회 측정 중 신뢰할만한 데이터 3회 평균값은 $-17.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이다.
(3 측정치 : $-18.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-17.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-17.0\text{ }^{\circ}\text{C}$)

7) HCFC-141b(태그 밀폐식, 클리브랜드 개방식)

① 태그 밀폐식

- 태그 밀폐식에 의한 인화점 측정은 -22.0°C 까지 사전에 냉각하여 -15.0°C 부터 0.5°C 단위로 시험불꽃 점화를 실시하였으나, 측정 결과 기기의 Detector에 의한 인화점은 측정되지 않았다.
 - [그림 III-13] 과 같이 -3.5°C 부터 시험불꽃이 시료컵 내부로 점화되는 순간 검은 연기가 발생하였다.
- (온도가 올라갈수록 검은 연기가 확실하게 육안으로 보임)

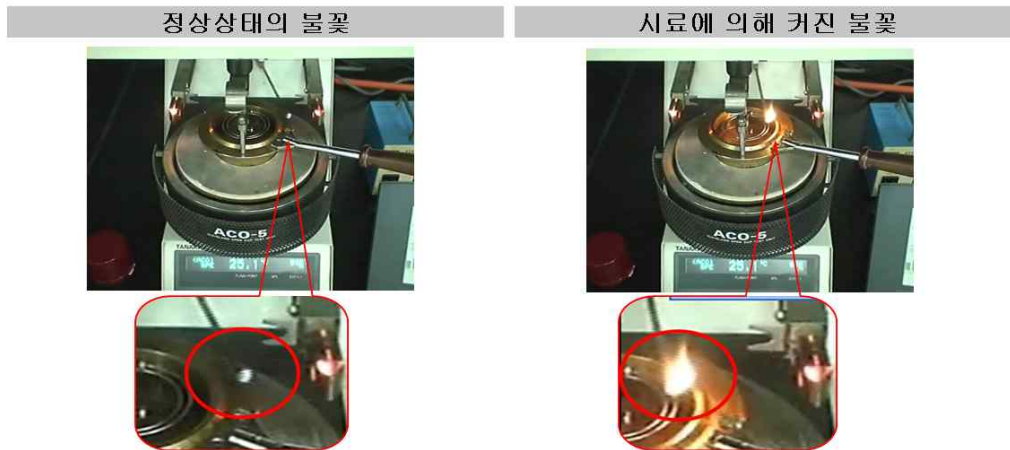


[그림 III-13] HCFC-141b 태그 밀폐식 인화점 측정 시 검은 연기 발생

② 클리브랜드 개방식

- 클리브랜드 개방식(ACO)에 의한 인화점 측정은 2.3°C 까지 사전 냉각하여 $3 \sim 32.6^{\circ}\text{C}$ 까지 1°C 단위로 시험불꽃 점화 실시하였다.(규격상 2°C 간격으로 불꽃 점화가 실시되나, 1°C 간격으로 시험자가 매뉴얼로 점화 실시)
- 인화점을 측정한 결과 비점 부근에서 급격하게 끓는 현상에 의해 Flash Detector에 시료가 접촉되어 시험이 중단되었다.

- 특히, [그림 III-14]와 같이 시험불꽃이 시료 위로 지나갈 때 불꽃 크기가 커지는 현상이 보였다. 이는 HCFC-141b 증기가 시험불꽃(LPG 연료를 사용하는 불꽃)에 의해 타는 것으로 추정된다.



[그림 III-14] HCFC-141b 클리브랜드 개방식 인화점 측정 시 불꽃 확대 현상

라. 자연발화점

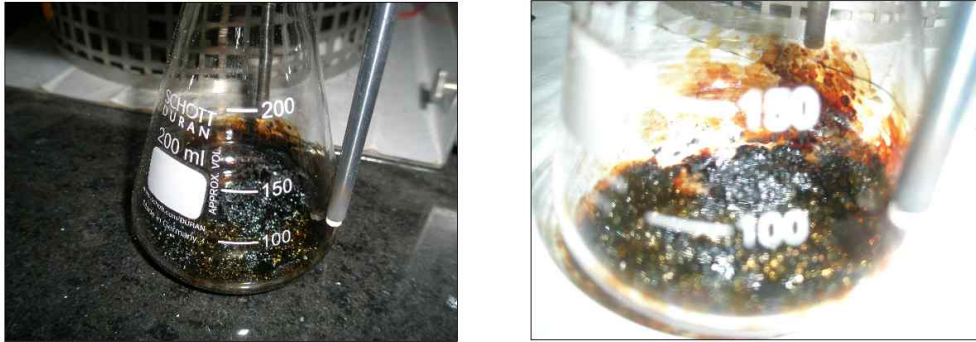
자연발화는 공기 중의 물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접적인 접촉 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 현상을 말하며, 자연발화점은 자연발화 현상이 일어날 수 있는 최저 온도를 말한다. 일반적으로 자연발화의 발생 메커니즘은 열발화 이론에서 출발하며, 물질의 온도를 상승시키는 열원의 종류에 따라서 자연발화(Spontaneous ignition), 자동발화(Auto ignition), 자기발화(Pyrophoric ignition)으로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재·폭발 특성과 관련된 자연발화는 외부에서 열원을 공급하면서 물질의 최저 발화온도를 측정하는 자동발화를 의미한다. 시료별 시험 결과는 <표 III-12>와 같다.

<표 III-12> 시험 대상 시료별 자연발화점 측정결과

시료명	사전가열여부	측정값	문헌값	비 고
우레탄 뿔칠 작업용 A 용액	○	650 ℃ 이상	600 ℃ 이상	- 사전가열온도 = 40 ℃ - 장비의 최대운전온도(650 ℃이하)에서 측정 안됨
우레탄 뿔칠 작업용 B 용액	○	360 ℃	201 ℃	- 사전가열온도 = 30 ℃ - 구성 성분 중 HCFC-141b의 휘발성으로 시험 규격 적용 불가 - 측정값은 시험 시 측정된 값 중 가장 낮은 값
우레탄 뿔칠용 노즐 세척액	×	230 ℃	235 ℃	- 시험 규격에 준하여 시험 실시 - 시험 중 가장 낮게 측정된 자연발화점 231℃
HCFC-141b	×	573 ℃	325 ~ 550 ℃	- 강한 휘발성으로 시험 규격 적용 불가. - 측정값은 시험 시 측정된 값 중 가장 낮은 값

1) 우레탄 뿔칠작업용 A 용액

- ① 높은 점도로 인하여 자동 시료 투입기에 장착되어 있는 Drop counter에 의한 투입량 조절이 불가하여, pre-heater를 이용하여 40 ℃ 정도로 사전 가열을 실시하였다.
- ② DSC 시험 결과를 바탕으로 예비 시험 단계에서 1차 예상 AIT 값으로 250 ℃를 입력하였으나, 시료투입범위인 150 ~ 350 ℃ 까지 발화현상 관찰되지 않았다.
- ③ 예상 발화점을 550 ℃로 변경하여 장비 최대 운전 범위인 650 ℃ 까지 시험을 실시하였으나, 역시 발화 현상은 관찰되지 않았다. 시험 종료 후 Flask 내부에는 [그림 III-15]에서 볼수 있듯이 다량의 Scale이 형성되어 있었으며, 생성된 Scale로 인하여 flask 내부에 투입되는 시료로의 열전달이 영향을 받아서 측정이 불가한 것으로 추정된다.



[그림 III-15] 우레탄 뿔칠작업용 A 용액의 자연발화점 시험 후

2) 우레탄 뿔칠작업용 B 용액

- ① 점도의 영향을 고려하여 Pre-heater를 사용, 30 ℃ 정도로 사전 가열을 실시하였다.
- ② 예비 단계에서 예상 자연발화온도로 400 ℃를 설정하여 시험을 실시하였으나, 시료 중 포함되어 있는 발포제(HCFC-141b)의 증발로 인한 시료 중 고비점 물질(PPG)의 농도 증가로 발화점이 측정되지 않고 예상 발화점이 계속 증가하는 현상을 보였다.
- ③ 시험 종료 후 flask 장비를 해체하여 플라스크 내부를 관찰한 결과 [그림 III-16]과 같은 scale이 생성되었으며, 우레탄 뿔칠작업용 A 용액과 동일하게 측정에 영향을 주었을 것으로 추정된다.



[그림 III-16] 우레탄 뿔칠작업용 B 용액의 자연발화점 시험 후

- ④ 연속된 2회의 규격 시험에서 해당 시료의 발화점이 측정되지 않았으며 플라스크를 교체한 후, 시험 규격을 무시하고(규격 시험을 실시할 경우 예비 단계에서 투입되는 다량의 시료에 의한 Scale의 영향을 없애기 위함) 비 규격 시험을 실시, 발화점을 측정하였다.

3) 우레탄 뿔칠용 노즐 세척액(EC)

특이사항 없이 규격 시험을 통하여 연속된 3회 측정하였으며, 해당 시료의 자연발화점은 규격상 5 °C 절하된 값으로 230 °C이다.

4) HCFC-141b

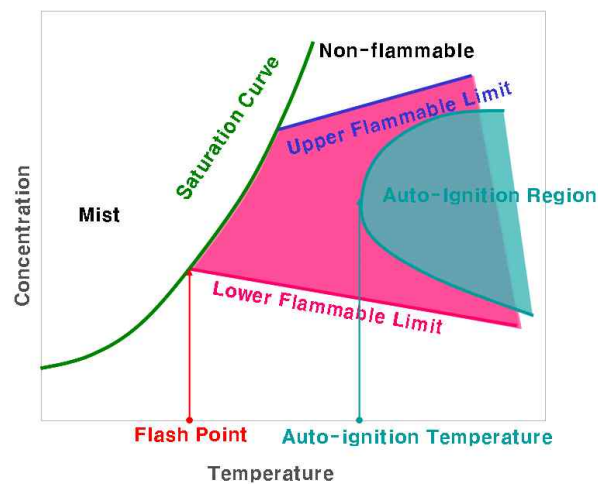
앞에서 언급한 바와 같이 물질 자체의 가연성에 대한 여부를 확인하기 위하여 시험을 실시 하였으나 시료 자체가 가지는 강한 휘발성(증기압 측정 결과, 37.8 °C에서 121.8 kPa)으로 인하여 예비 단계의 시료 holding 시간동안 시료가 증발됨으로 인하여 계속해서 시험이 중단되었다. (drop counter에서 No drop signal에 의한 프로그램 가동 중단 발생)

수 회의 규격 시험에 의한 관련 시험 절차에서 재현성 있는 연속된 3회의 데이터를 확보하지 못함에 따라 1회의 비규격시험을 통하여 시료의 발화점(573 °C)을 측정하였다.

마. 폭발한계

증기와 공기의 혼합물은 증기가 특정 농도 범위일 경우에서만 착화하여 연소하는데, 이 혼합기체의 증기 농도 범위의 최소치가 폭발하한(LFL; Lower Flammable Limit)이고, 최대치가 폭발상한(UFL; Upper Flammable Limit)이라고 하고, 폭발한계 범위 보다 낮거나 높을 경우 폭발(연소)이 일어나지 않는다. 폭발한계 값은 일반적으로 부피 백분율(volume % 또는 %)로 표기하고, 분자량을 모르는 물질의 경우 mg/l 로 표기한다.

일반적으로 폭발한계는 온도에 따라 증가한다. LFL은 온도가 100 °C 증가할 때마다 약 8 % 감소하고, UFL은 약 8 % 증가한다. 압력에 대해서 LFL은 거의 영향이 없으나 UFL은 현격히 증가한다([그림 III-17]).



[그림 III-17] 여러 연소 특성간의 관계

HCFC-141b는 시험규격(ASTM E 681-04)에 준하여 실험하였고, 완전증발이 일어나지 않는 우레탄 뿔칠작업용 A 용액, B 용액, 접착제 3종의 경우 폭발유무와 폭발 시 현상을 관측하는 데 목적을 두고 실험을 실시하였다(<표 III-13>).

<표 III-13> 폭발한계 측정결과

시료명	폭발유무	증발유무	온도(℃)	결 과	규격적용 여부
우레탄 작업용 A용액 (Crude MDI)	NI	×	25	폭발안함	비규격
우레탄 작업용 B용액 (PPG + HCFC-141b)	SI	×	25 (50)	· LFL : 측정불가 · 작은 화염 발생 1.9 ml/ℓ at 50 ℃	비규격
우레탄 노즐 세척액(EC)	I	○	50	· LFL = 2.05 % at 50 ℃ (68 mg/ℓ)	규격
접착제 (ID-700)	I	×	25	· 급격한 폭발&화염전파 1.28 %(60 mg/ℓ)	비규격
접착제 (IS-108)	I	×	25	· 폭발&화염전파 1.28 %(60 mg/ℓ)	비규격
PVC용 접착제	I	×	25	· 폭발&화염전파 2.83 %(120 mg/ℓ)	비규격
HCFC-141b	SI	○	25	· 작은 화염 발생 9.36 % ~ 14.82 %	규격

※ I(Ignition) : 폭발&화염전파

SI(Small Ignition) : 폭발로 인정되는 화염전파는 아니나 특정 투입량(괄호 안의 값)에서 착화에 의한 작은 화염이 발생

NI(No Ignition) : 폭발하지 않음

1) 우레탄 뿜칠작업용 A 용액

인화점 측정결과(227 ℃)로 볼 때, 25 ℃에서 폭발한계 측정이 안되고, 장비 특성상(최대 150 ℃) 인화점 이상으로 가열이 불가하여 측정이 불가능하였다. 25 ℃ 조건에서 0.4 ml/ℓ 투입 시 폭발하지 않았다.

나. 우레탄 뿔칠작업용 B 용액

동일 시료량(1.9 ml/ℓ) 투입 시 25 ℃에서는 아무런 현상이 없었으나, 50 ℃로 가열 시 HCFC-141b가 충분히 증발되면 수직방향의 작은 화염이 발생하였다(<표 III-14>).

<표 III-14> 우레탄 뿔칠작업용 B용액 폭발한계 측정결과

순번	화염전파모습	시험조건 및 결과		비 고
1		시료량	1.9 ml/ℓ	점화원에서 아크 발생
		온도	25 ℃	
		압력	100.2 kPa	※ 비중 측정 시 휘발성 물질로 인해 정확한 측정이 불가하여 mg/ℓ 단위 사용(이하 동일)
		폭발유무	NI(No Ignition)	
		증발유무	×	
2		시료량	1.9 ml/ℓ	50 ℃로 가열하여 실시
		온도	50 ℃	아크 발생 후 수직방향의 작은 화염 발생
		압력	100.2 kPa	
		폭발유무	SI(Small Ignition)	
		증발유무	×	
3		시료량	2.4 ml/ℓ	점화원에서 아크 발생
		온도	25 ℃	
		압력	100.2 kPa	
		폭발유무	NI(No Ignition)	
		증발유무	×	

3) 우레탄 뿔칠용 노즐 세척액(EC)

인화점 측정결과(46.5 ℃)로 볼 때 폭발한계는 최소 인화점 온도 이상에서 의미를 갖고, 완전증발이 일어나는 50 ℃까지 가열하여 실험한 결과는 폭발한(LFL)²⁾ = 2.05 % at 50 ℃이다(<표 III-15>).

<표 III-15> 우레탄 뿜칠용 노즐 세척액(EC) 폭발한계 측정결과

순번	화염전파모습	시험조건 및 결과		비 고
1		시료량	74 mg/ℓ	25 ℃에서 완전증발이 되지 않고, 폭발되지 않음 (완전증발이 안되어 부피비로 환산 불가)
		온도	25 ℃	
		압력	100.2 kPa	
		폭발유무	NI(No Ignition)	
		증발유무	×	
2		시료량	74 ml/ℓ (2.21 %)	0.40 ml를 50 ℃로 가열하여 완전증발 후 점화 시 폭발 및 화염전파
		온도	50 ℃	
		압력	100.2 kPa	
		폭발유무	I(Ignition)	
		증발유무	○	
3		시료량	71 mg/ℓ (2.10 %)	화염전파가 일어나는 최저 농도
		온도	50 ℃	
		압력	100.2 kPa	
		폭발유무	I(Ignition)	
		증발유무	○	
4		시료량	67 mg/ℓ (1.99 %)	화염전파가 일어나지 않는 최고농도 ※ 3번, 4번 평균값
		온도	50 ℃	
		압력	100.2 kPa	
		폭발유무	NI(No Ignition)	
		증발유무	○	

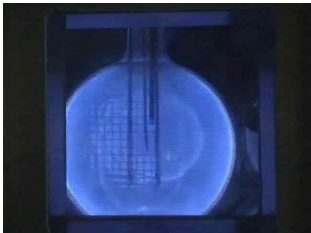
4) 접착제(ID-700)

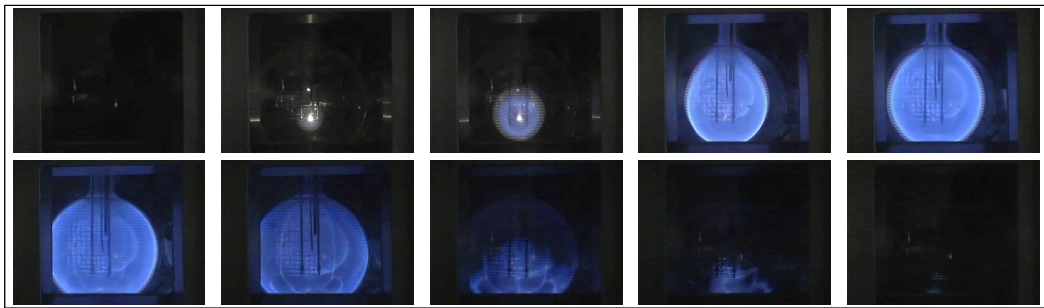
증기농도 1.28 %(ID-700 투입량 0.304 g)에 맞추어 폭발 및 화염전파 여부를 관찰하였다. 25 ℃ 조건 하에서 시료를 투입한 후 충분한 시간동안 휘발성 물질이 증발되도록 둔 다음 점화원을 가한 결과 급격한 폭발 현상과 화염전파 현

2) LFL 1회 측정치(3번, 4번의 평균값)를 3회 측정하여 평균값을 폭발하한(LFL)로 결정함.

상이 일어났다(<표 III-16>, [그림 III-18]).

<표 III-16> 접착제(ID-700) 폭발한계 측정결과

순번	화염전파모습	시험조건 및 결과		비 고
1		시료량	60 mg/ℓ (1.28 %)	• 완전증발이 일어나지 않았음. • 급격한 폭발현상 및 화염전파 현상 발생 • 1.28 %는 아세톤, 톨루엔 기준으로 계산
		온도	25 ℃	
		압력	100.2 kPa	
		폭발유무	I(Ignition)	
		증발유무	×	



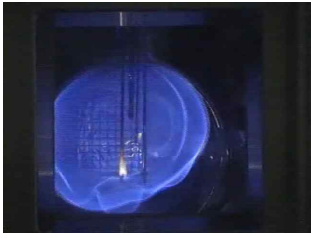
※ 화면 간격 : 0.1 초, 화염전파시간 : 약 0.9 초

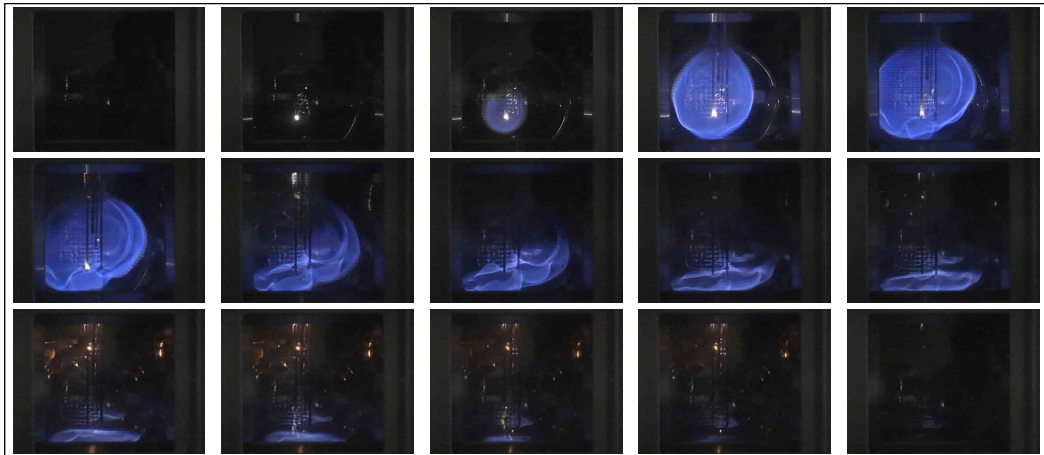
[그림 III-18] 접착제(ID-700) 폭발한계 화염전파 연속사진

5) 접착제(IS-108)

ID-700과 IS-108이 제조사에 의해 동일 물질임이 확인되어 ID-700과 동일한 조건 하에서 폭발 및 화염전파 여부를 관찰하였다. 25 ℃ 조건 하에서 시료를 투입한 후 충분한 시간동안 휘발성 물질이 증발되도록 둔 다음 점화원을 가한 결과 급격한 폭발현상과 화염전파 현상이 일어났다(<표 III-17>, [그림 III-19]).

<표 III-17> 접착제(IS-108) 폭발한계 측정결과

순번	화염전파모습	시험조건 및 결과		비 고
1		시료량	60 mg/ℓ (1.28 %)	· 완전증발이 일어나지 않았음. · 급격한 폭발현상 및 화염전파 현상 발생 · 1.28 %는 아세톤, 톨루엔 기준으로 계산
		온도	25 ℃	
		압력	100.2 kPa	
		폭발유무	I(Ignition)	
		증발유무	×	



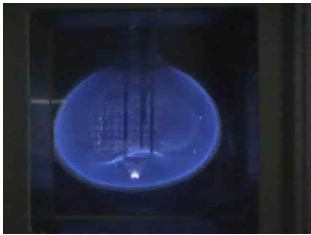
※ 화면 간격 : 0.1 초, 화염전파시간 : 약 1.4 초

[그림 III-19] 접착제(IS-108) 폭발한계 화염전파 연속사진

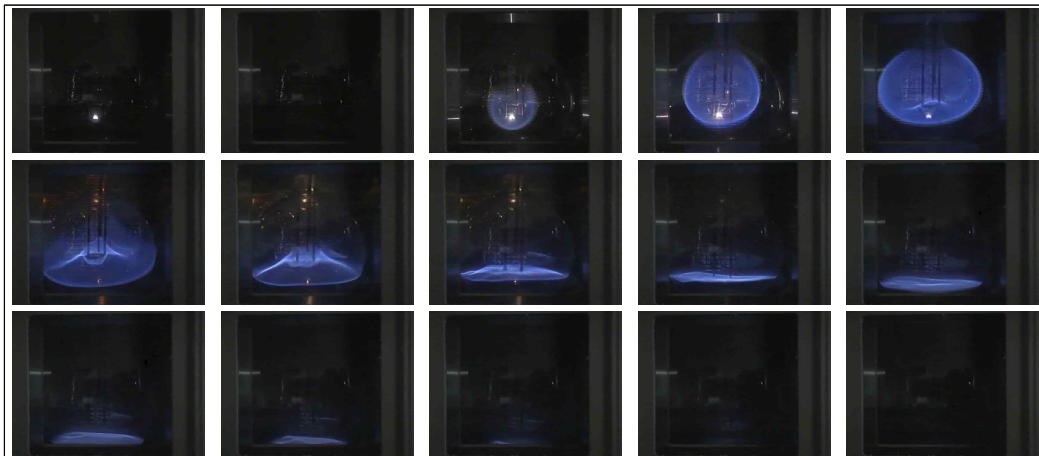
6) PVC용 접착제

ID-700과 동일한 조건 하에서 시작하여 60 mg/ℓ, 80 mg/ℓ, 100 mg/ℓ, 120 mg/ℓ로 4회 폭발 및 화염전파 여부를 관찰한 결과 25 ℃ 120 mg/ℓ (2.83 %)에서 급격한 폭발과 화염전파 현상이 일어났다.

<표 III-18> PVC용 접착제 폭발한계 측정모습

순번	화염전파모습	시험조건 및 결과		비 고
1		시료량	120 mg/ℓ (2.83 %)	· 완전증발이 일어나지 않았음.
		온도	25 ℃	· 급격한 폭발현상 및 화염전파 현상 발생
		압력	100.2 kPa	· 2.83 %는 MEK 등을
		폭발유무	I(Ignition)	기준으로 계산
		증발유무	×	

ID-700과 IS-108의 경우 60 mg/ℓ에서 급격한 화염전파 현상이 일어나는 반면, PVC용 접착제는 120 mg/ℓ에서 화염전파 현상이 관찰되었다(<표 III-18>, [그림 III-20]).



※ 화면 간격 : 0.1 초, 화염전파시간 : 약 1.4 초

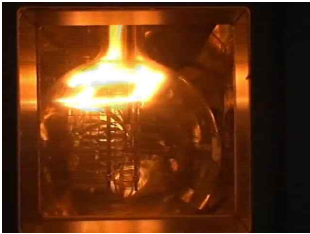
[그림 III-20] PVC용 접착제 폭발한계 화염전파 연속사진

7) HCFC-141b

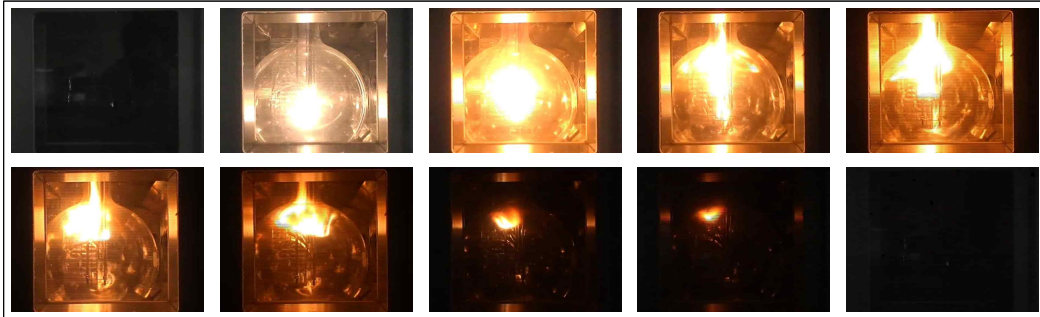
시험 방법(ASTM E 681-04)에 의하면 탄화수소의 경우 화염전파는 점화원으로부터 모든 방향으로 화염전파가 일어나야 폭발로 인정하고 있고, 탄화수소

이외의 특정물질은 상반구 90 도 이상 화염전파가 일어나야 폭발로 인정하도록 규정하고 있다. HCFC-141b의 경우 화염전파가 작게 발생하여 15 회 측정치 모두 규격에 의한 화염전파로 인정할 수 없으나, 443 mg/ℓ (9.36 %) ~ 701 mg/ℓ (14.82 %) 범위에서 화염이 발생한다.

<표 III-19> HCFC-141b 폭발한계 측정모습

순번	화염전파모습	시험조건 및 결과		비 고
1		시료량	443 mg/ℓ (9.36 %)	작은 화염이 발생하는 최저 농도
		온도	25 ℃	
		압력	100.2 kPa	
		폭발유무	SI(Small Ignition)	
		증발유무	○	
2		시료량	701 mg/ℓ (14.82 %)	작은 화염이 발생하는 최고 농도
		온도	25 ℃	
		압력	100.2 kPa	
		폭발유무	SI(Small Ignition)	
		증발유무	○	

점화원(아크)을 가하기 전에 플라스크 내부를 평형상태로 완전혼합이 일어나도록 해야 한다. HCFC-141b의 경우 증기밀도가 공기보다 4배가 무겁기 때문에 Stirring bar로는 완전혼합이 이루어지도록 하기에 어려움이 있다(<표 III-19>, [그림 III-20]).



※ 화면 간격 : 0.1 초, 화염전파시간 : 약 0.9 초

[그림 III-21] HCFC-141b 폭발한계 화염전파 연속사진

3. 냉동창고 환기 시뮬레이션

화재·폭발이 발생한 냉동창고 내 환기의 적절성 여부를 평가하기 위하여, 작업장소·작업내용과 환기조건 등 다양한 조건을 전제로 하여 컴퓨터를 이용해 환기 시뮬레이션을 실시하였다.

Case I ~ Case III은 지하 냉동창고 전 구간에 대한 시뮬레이션이며, Case IV-1 및 Case IV-2는 개별 냉동실에 대한 시뮬레이션이다.

Case I은 지하창고로 통하는 지게차 출입문과 오버헤드 도어가 열려있고 지상 1층 연결계단으로 통하는 출입문도 열려 있으며 이동식 환기팬을 6대 사용하는 경우이다. Case II는 이동식 환기팬은 사용되지 않고 그 외의 조건은 Case I과 같은 경우이다. Case III은 다른 조건은 Case II와 같으나 지상 1층 연결계단의 출입문이 닫혀있는 경우이다.

Case IV-1은 냉동실 외부통로에서 보았을 때 냉동실의 출입문이 중앙에 있는 경우이며 Case IV-2는 #13 냉동실과 같이 출입문이 한쪽에 치우쳐 있는 경우이다.

가. CASE I : 우레탄 발포 작업시 강제환기 실시(최상의 환기상태)

지하 냉동창고내 전구역에 대한 최상의 환기상태가 유지되고 있을 경우의 조건은 다음과 같이 볼 수 있다.

- ① 이동식 환기팬(지름 60 cm, 최대 풍량 420 m³/분) 5~6 대 가동([그림 III-22])

※ 환기팬 압력손실 및 효율을 고려하여 현 실풍량 210 m³/분으로 가정

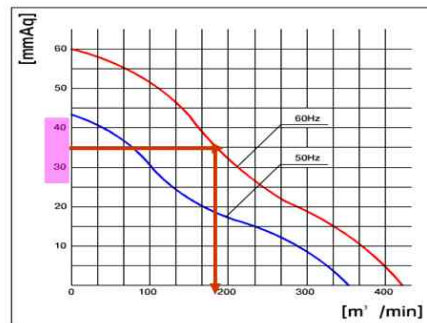
- ② 지하와 1층 연결 계단에 3대 및 작업장 내부에 3 대의 급기팬 가동([그림 III-23])

- ③ 각 냉동실 우레탄 발포작업 시는 출입구에 급·배기팬 각 1 대 가동

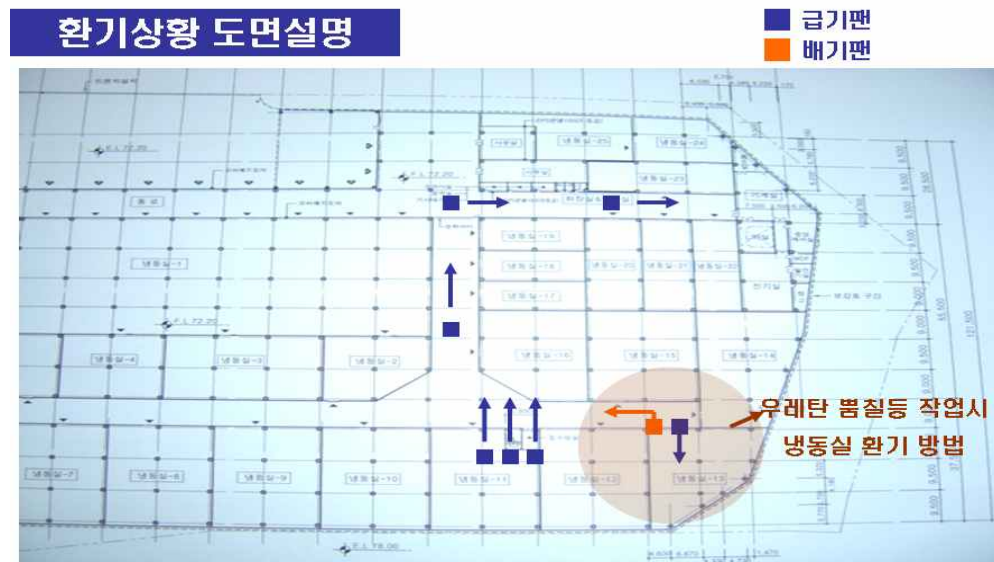
- ④ 배기 덕트의 끝이 외부로 연결되지 않음
- ⑤ 주차장 측의 오버헤드도어 및 지게차 출입문은 개방 상태로 가정



製品名 Model	電源 Source	直径 Fan Size	周波数 Frequency	電流 Current	消費電力 Input	回転数 Revolution per minute	出力 Output	極数 Pole	最大風量 Air Volume	最大静壓 Air Pressure	騒音 Noise Level	重量 Weight
	V	cm	Hz	A	W	RPM	KW		m ³ /min	mmAq	dB(A)	kg
DTV-600CA	1φ 220V	60	50	5.00	850	1,460	1.5	4	353	43	90	60.0
	60	60	6.50	1,360	1,750				420	60		
	3φ 220/380V	60	50	5.65/3.40	970	1,470	1.5	4	353	43	90	60.0
			60	5.20/3.00	1,350	1,750			420	60		



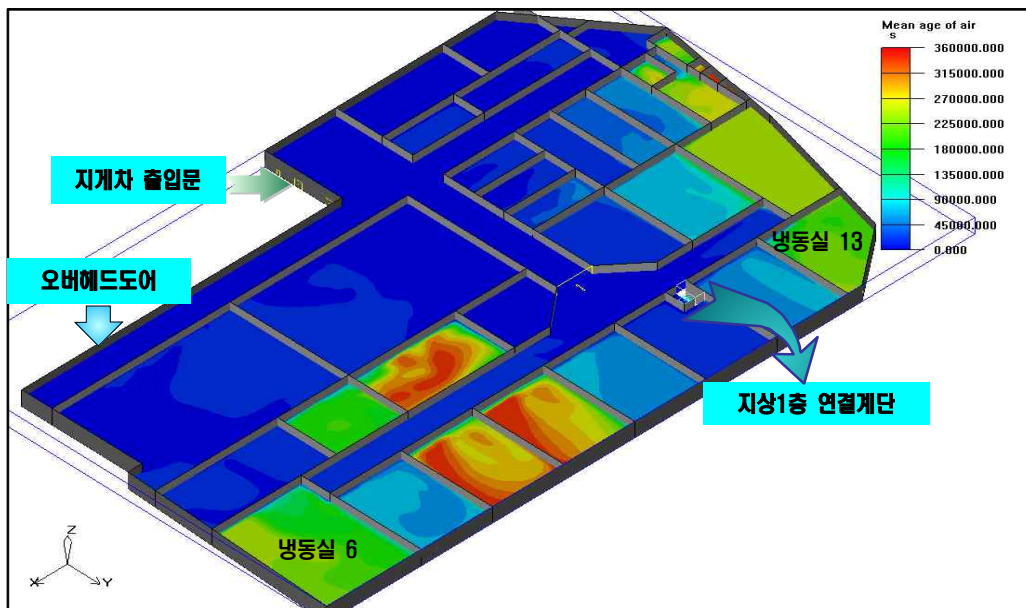
[그림 Ⅲ-22] 이동식 환기팬



[그림 Ⅲ-23] 환기상황 도면 설명

CASE I 에 대한 환기 시뮬레이션을 실시하여 3 m 높이에서의 구역별 환기 정도를 색상으로 표현한 결과는 [그림 III-24]와 같다.

푸른색 (45,000 초)	:약 0.08 회/시간 이상 (0.5 일/회)
하늘색 (90,000 초)	:약 0.04 회/시간 (1 일/회)
연두색 (180,000 초)	:약 0.02 회/시간 (2 일/회)
노란색 (270,000 초)	:약 0.013 회/시간 (3 일/회)
붉은색 (360,000 초)	:약 0.01 회/시간 이하 (4 일/회)



[그림 III-24] 우레탄 뿔칠작업시 냉동창고 구역별 공기나이³⁾ (높이 3 m)

CASE I 의 경우에 냉동창고 주요 구역별 공기 나이를 산출한 결과는 다음과 같다.

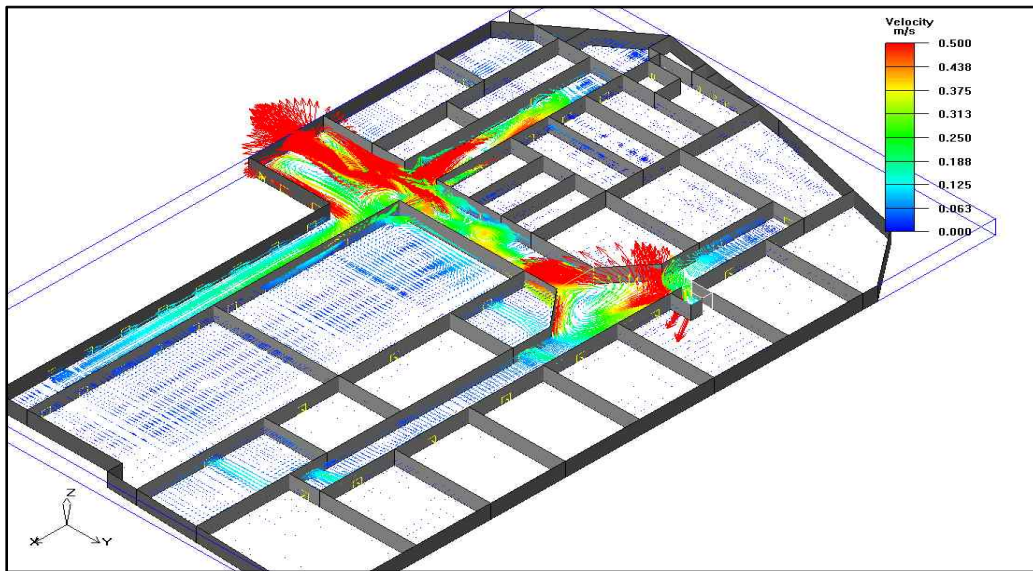
- ① #6 및 #13 냉동실 사이의 복도 (21,699 초) : 평균 0.1659 회/시간 (교환 주기 : 6 시간/회)

3) 급기구를 통해 실내로 들어온 공기가 실내 임의의 지점에 도달할 때까지 걸리는 시간을 공기나이(age of air)라고 하며, 이 값이 작을수록 급기구에서 임의지점에 도달하는 시간이 짧다는 것으로, 이것은 곧 환기(급기효율)가 잘 이루어진다는 것을 뜻함

② #13 냉동실 (200,751 초) : 평균 0.0179 회/시간 (2.3 일/회)

③ L/R 실 (177,165 초) : 평균 0.0203 회/시간 (2.1 일/회)

한편 3 m 높이에서 구역별 유속을 색상으로 표현한 결과는 [그림 III-25]와 같다.



[그림 III-25] 우레탄 뿔칠작업시 냉동 창고 구역별 유속(높이 3 m)

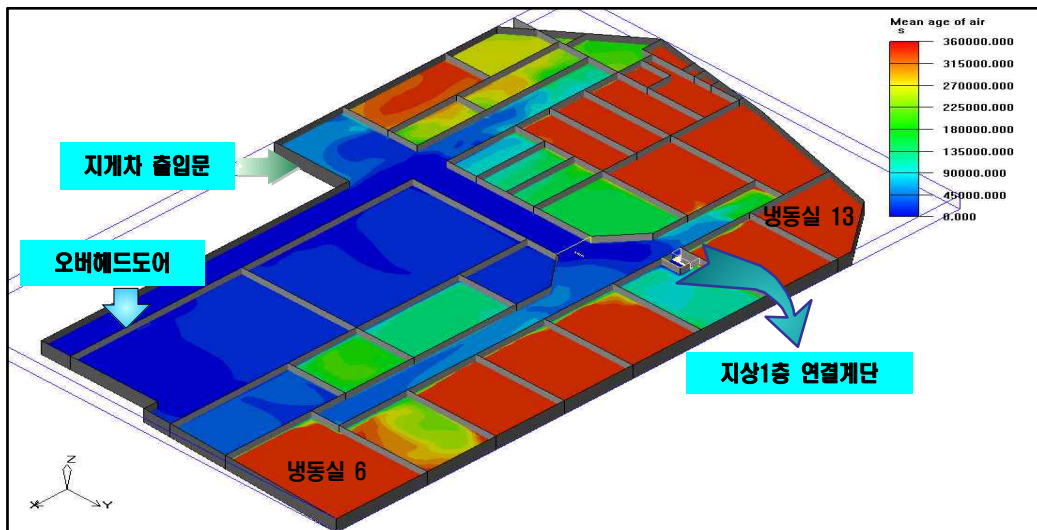
나. CASE II : 본드 작업 1(지게차 출입문과 지상 1층 연결 계단 개방)

냉동창고 지게차 출입문과 지상 1층 연결계단이 개방되어 있을 경우의 조건은 다음과 같다.

- ① 이동식 환기팬을 사용하지 않음
- ② 주차장 측 오버헤드도어 개방 및 외기 유입(자연유속 0.1 m/s)
- ③ 주차장 측 지게차 출입문 및 지하에서 지상 1 층으로 연결되는 통로 개방

CASE II에 대한 환기 시뮬레이션을 실시하여 3 m 높이에서의 구역별 환기 정도를 색상으로 표현한 결과는 [그림 III-26]과 같다.

푸른색(45,000 초) : 약 0.08 회/시간 이상 (0.5 일/회)
 하늘색 (90,000 초) : 약 0.04 회/시간 (1 일/회)
 연두색(180,000 초) : 약 0.02 회/시간 (2 일/회)
 노란색(270,000 초) : 약 0.013 회/시간 (3 일/회)
 붉은색(360,000 초) : 약 0.01 회/시간 이하 (4 일/회)



[그림 III-26] 본드 작업시(1) 냉동창고 구역별 공기나이 (높이 3 m)

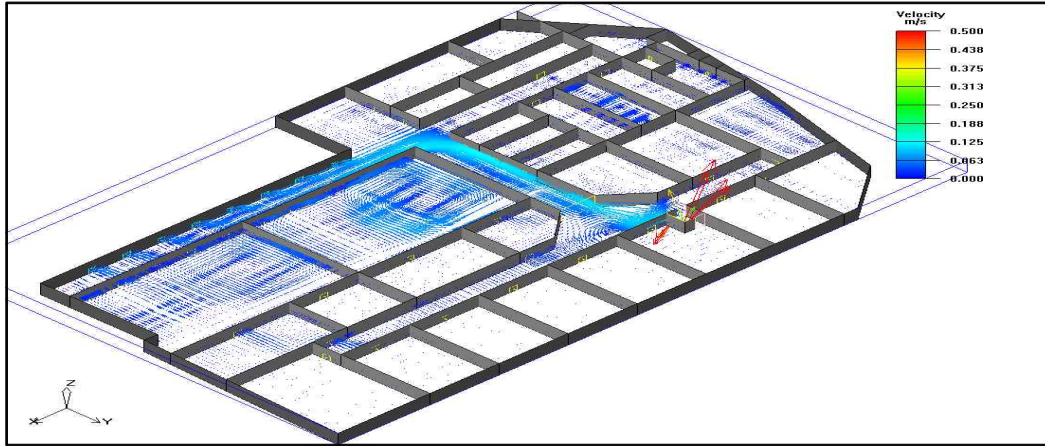
CASE II의 경우에 냉동창고 주요 구역별 공기 나이를 산출한 결과는 다음과 같다.

① #6 및 #13 냉동실 사이의 복도 (85,699 초) : 평균 0.042 회/시간 (교환 주기 : 1 일/회)

② #13 냉동실 (608,630 초) : 평균 0.0059 회/시간 (7 일/회)

③ L/R 실 (470,841 초) : 평균 0.0076 회/시간 (5.5 일/회)

한편 3 m 높이에서 구역별 유속을 색상으로 표현한 결과는 [그림 III-27]과 같다.



[그림 III-27] 본드 작업시(1) 냉동창고 구역별 유속(높이 3 m)

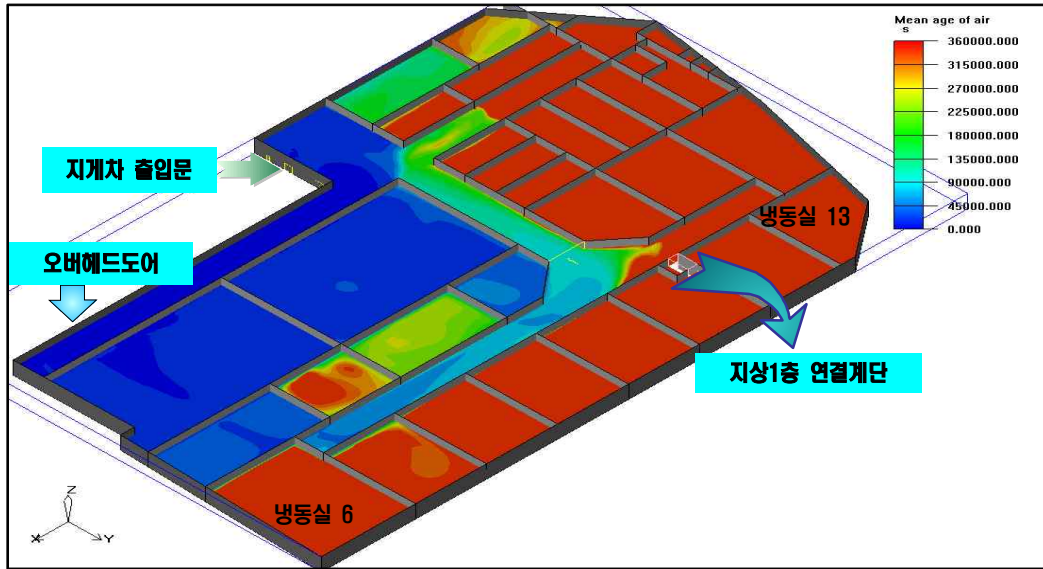
다. CASE III: 본드 작업시 2 (지게차 출입문 개방 시)

냉동창고 지게차 출입문이 개방되어 있을 경우의 조건은 다음과 같다.

- ① 이동식 환기팬을 사용하지 않음.
- ② 주차장 측 오버헤드도어의 개방 및 외기 유입(자연유속 0.1 m/s)
- ③ 주차장 측 지게차 출입문 개방상태, 지상 1층 연결계단 차폐상태

CASE III에 대한 환기 시뮬레이션을 실시하여 3 m 높이에서의 구역별 환기 정도를 색상으로 표현한 결과는 [그림 III-28]과 같다.

푸른색 (45,000 초)	: 약 0.08 회/시간 이상 (0.5 일/회)
하늘색 (90,000 초)	: 약 0.04 회/시간 (1 일/회)
연두색 (180,000 초)	: 약 0.02 회/시간 (2 일/회)
노란색 (270,000 초)	: 약 0.013 회/시간 (3 일/회)
붉은색 (360,000 초)	: 약 0.01 회/시간 이하 (4 일/회)



[그림 III-28] 본드 작업시(2) 냉동창고 구역별 공기나이 (높이 3 m)

CASE III의 경우에 냉동창고 주요 구역별 공기 나이를 산출한 결과는 다음과 같다.

- ① #6 및 #13 냉동실 사이의 복도 (1,113,810 초) : 평균 0.003235 회/시간 (13 일/회)
- ② #12 및 #13 냉동실 사이의 복도 (3,630,450 초) : 평균 0.001 회/시간 (교환 주기 : 42 일/회)
- ③ #13 냉동실(5,758,900 초) : 평균 0.000625 회/시간 (67 일/회))

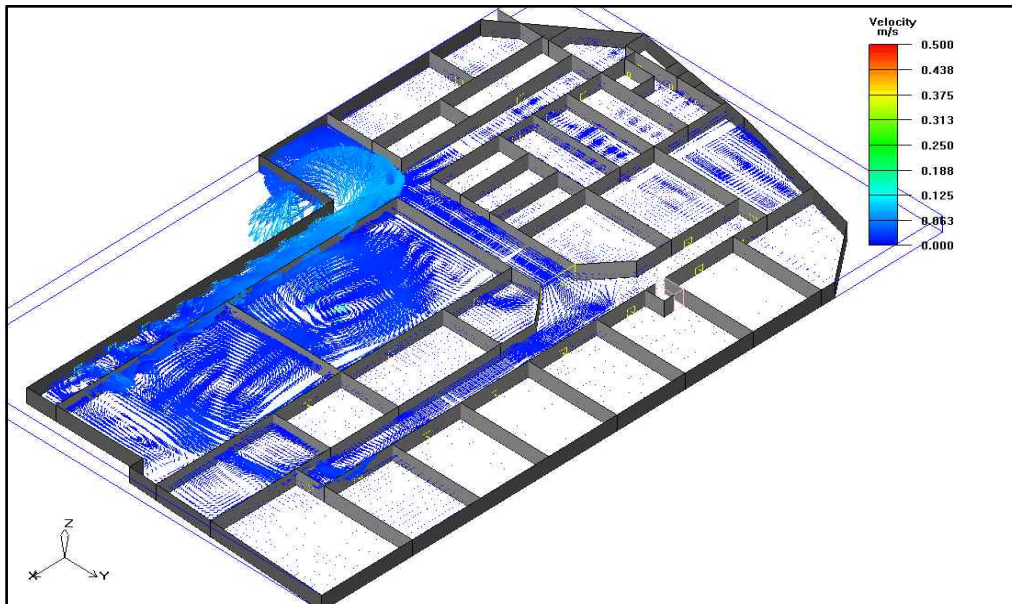
#12 및 #13 냉동실 간의 공기교환량을 추정하면 다음과 같다.

- ① #12 및 #13 냉동실 사이의 체적 : $1,782 \text{ m}^3$ (가로 33 m × 세로 9 m × 높이 6 m)
- ② 해당 체적의 1회 공기교환 시간 : 42 일/회
- ③ 공기교환량 : $1,782 \text{ m}^3 / 42 \text{ 일} = 0.0295 \text{ m}^3/\text{분}$

L/R 실의 공기 교환량을 추정하면 다음과 같다.

- ① L/R 실의 체적 : 427.5 m^3 (가로 $9.5 \text{ m} \times$ 세로 $7.5 \text{ m} \times$ 높이 6 m)
- ② 해당 체적의 1회 공기교환 시간 : 2,157,820 초/회 (25 일/회)
- ③ 시간당 공기교환율 : 0.00167 회/시간

한편 3 m 높이에서 구역별 유속을 색상으로 표현한 결과는 [그림 III-29]와 같다.



[그림 III-29] 본드 작업시(2) 냉동 창고 구역별 유속(높이 3 m)

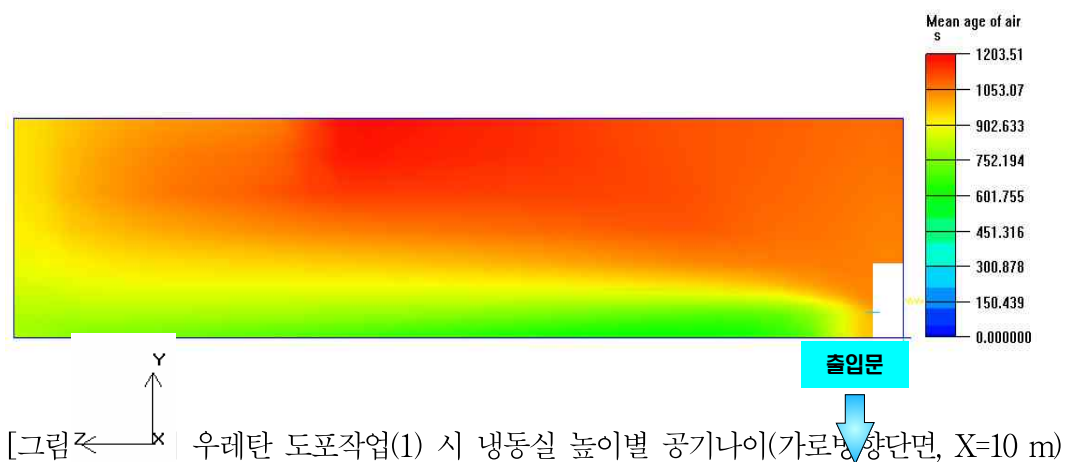
라. CASE IV: 우레탄 뿔칠작업시 개별 냉동실 환기상황

냉동창고내에서 우레탄 발포작업시 개별 냉동실의 환기상황을 예측하기 위한 가정 사항은 다음과 같다([그림 III-30]). 냉동실은 다양한 크기로 존재하는 표준형인 #6~#12 냉동실의 크기는 $28.5 \text{ m} \times 22.0 \text{ m} \times 6.0 \text{ m}$ (가로×세로×높이)이다.

- ① 이동식 환기팬 (지름 60 cm, 최대 풍량 420 m³/분) 2대 가동 (각 급기 1대, 배기 1대)

※ 환기팬 압력손실 및 효율을 고려하여 현 실풍량 210 m³/분으로 가정

- ② 출입구 위치에 이동식 환기팬 위치

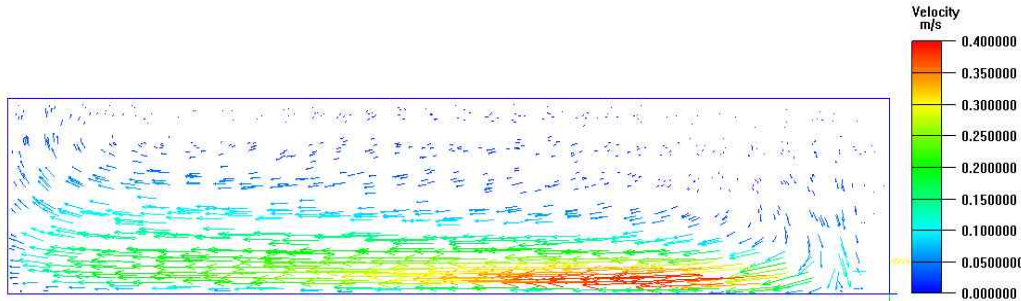


[Case IV-1 : 출입문이 냉동실 중앙에 위치]

CASE IV에서 냉동실 출입문이 중앙에 있을 경우의 공기나이를 산출하면 다음과 같다.

- 바닥 0~2 m : 평균 878 초 (4 회/시간)
- 바닥 3~6 m : 평균 1,183 초 (3 회/시간)

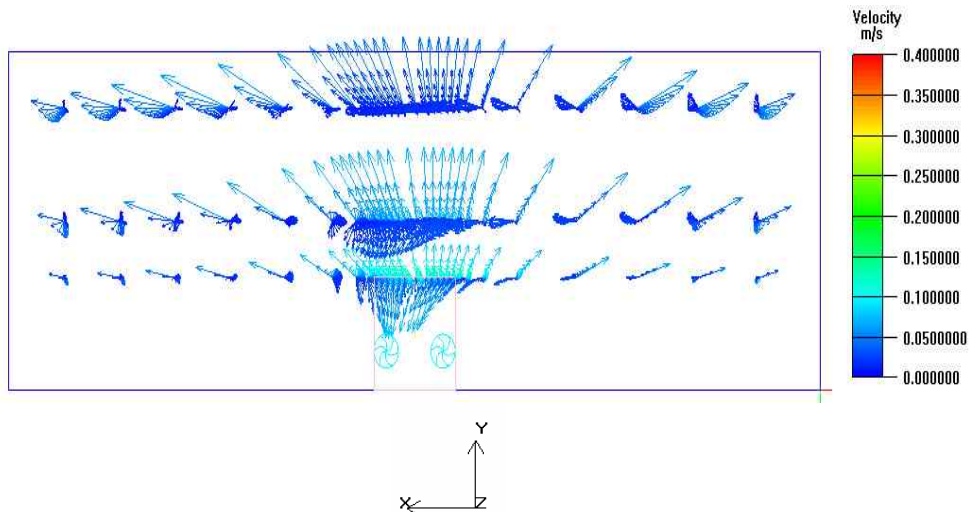
냉동실 출입문이 중앙에 있을 경우의 높이별 유속을 가로방향 단면으로 표시하면 [그림 Ⅲ-31]과 같다.



[그림 III-31] 우레탄 뿔칠작업(1) 시 냉동실 높이별 유속(가로방향단면, X=10 m)

냉동실내 높이별 유속을 살펴보면 환기팬으로 불어주는 유속이 바닥 면에서는 약 0.4 %으로 진행되나 맞은편 벽면 방향에 부딪혀 천장방향으로 진행되면서 유속이 급속히 저하됨을 알 수 있다.

우레탄 뿔칠작업시 냉동실내 기류를 출입문측에서 바라보는 기준으로 시뮬레이션한 결과는 [그림 III-32]과 같다.

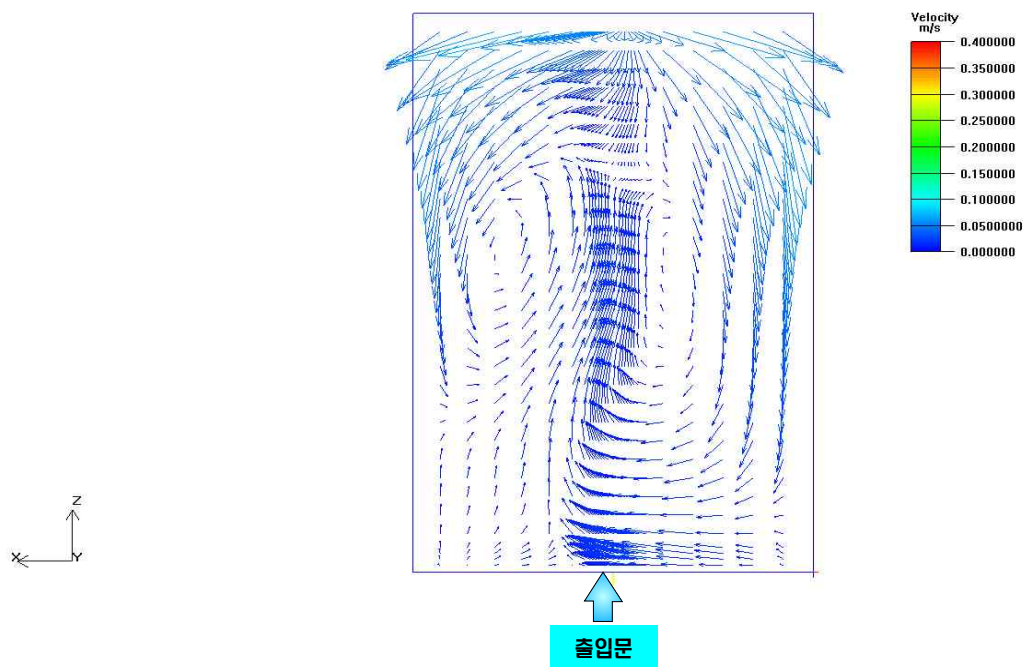


[그림 III-32] 냉동실 높이별 기류(출입문 측에서 바라보는 방향)

이 경우 높이별 기류 방향을 살펴보면, 출입구가 위치한 높이 약 2 m 이하

에서는 환기팬을 통해 외부로 배기되는 양상을 보이거나 출입문 상부로는 천장부위로 공기가 상향되는 것을 확인할 수 있다.

우레탄 뿔칠작업시 냉동실 천장부근의 기류를 시뮬레이션한 결과는 [그림 III-33]과 같다.



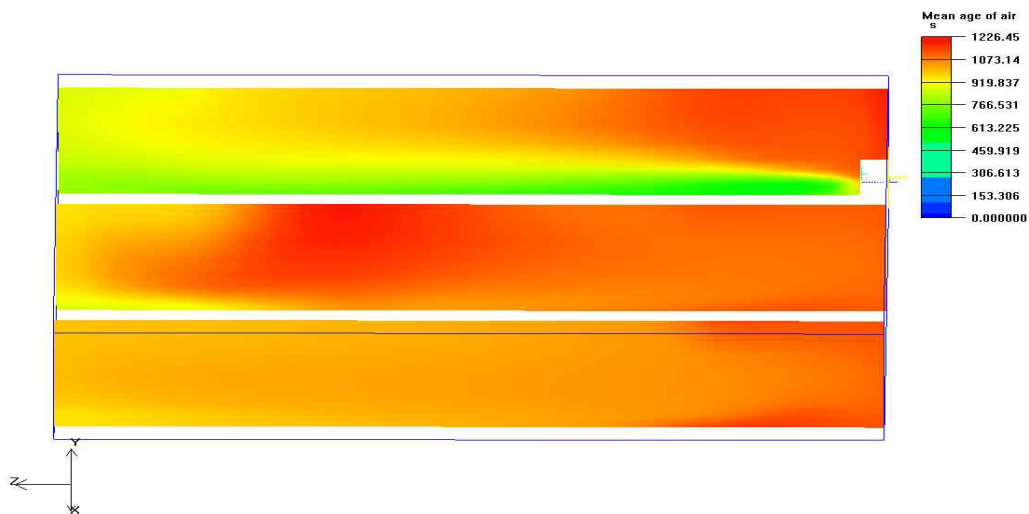
[그림 III-33] 우레탄 뿔칠작업(1) 시 냉동실 천장 기류(천장에서 보는 방향, Z=5 m)

이 경우 천장 면으로 상향된 기류가 천장부위에서 맴돌이 현상을 보임을 알 수 있다.

[Case IV-2 : 출입문이 냉동실 오른쪽에 편향된 위치(#13 냉동실)]

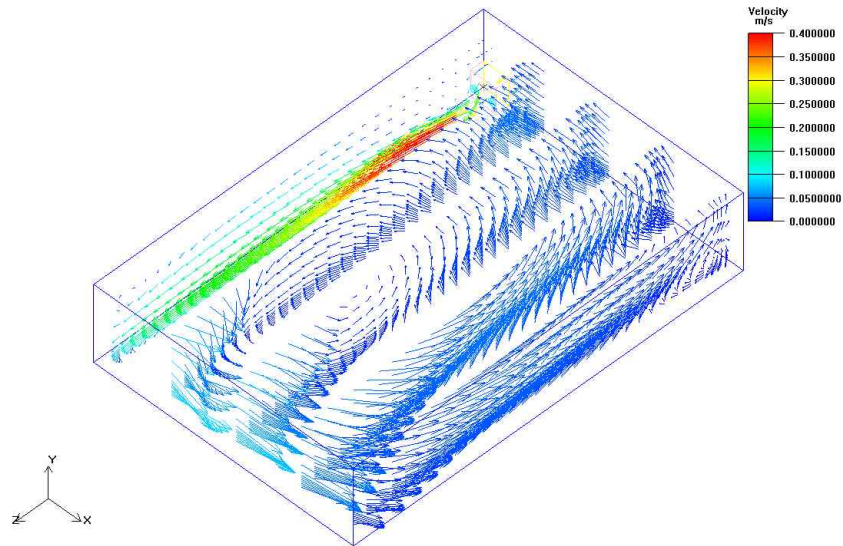
Case IV-2는 냉동실의 출입문이 냉동실 입구 중앙에 있지 않고 냉동실 입구 오른쪽에 치우친 경우 즉 #13 냉동실에 대하여 환기 시뮬레이션을 실시한 결과이다.

#13 냉동실에서 우레탄 뿔칠작업을 실시할 경우 냉동실내 높이별 공기나이를 산출하여 그림으로 표시한 결과는 [그림 III-34]와 같다.



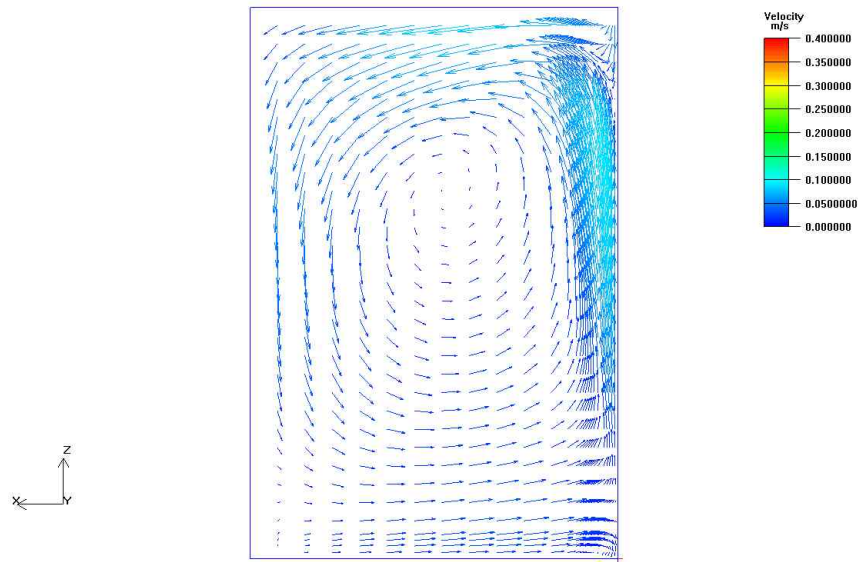
[그림 III-34] 우레탄 뿔칠작업(2) 시 냉동실 높이별 공기나이
(가로방향 단면, X=1 m, 10 m, 19 m)

또한 #13 냉동실에서 우레탄 뿔칠작업을 실시할 경우 냉동실내 기류 흐름 및 유속을 표시한 결과는 [그림 III-35]와 같다.

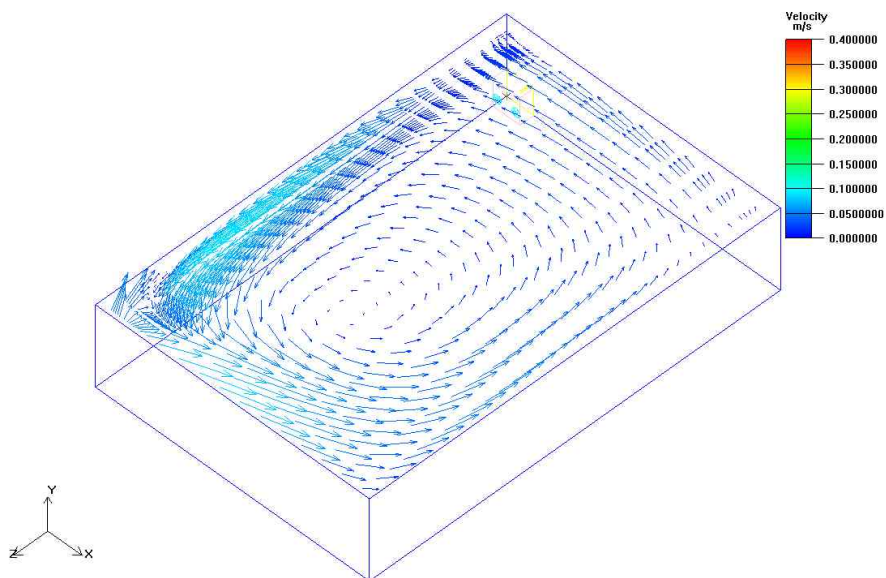


[그림 III-35] 우레탄 뿔칠작업(2) 시 냉동실 기류흐름 및 유속
(가로방향 단면, X=1 m, 5 m, 10 m, 15 m, 19 m)

#13 냉동실에서 폴리우레탄 뿔칠작업을 실시할 경우 냉동실 기류흐름을 천장에서 바라본 그림은 [그림 III-36]과 같고, 가로방향 단면을 표시한 결과는 [그림 III-37]과 같다.



[그림 III-36] 우레탄 뿔칠작업(2) 시 냉동실 기류흐름 및 유속(천장에서 바라보는 방향 $z=5$ m)



[그림 III-37] 우레탄 뿔칠작업(2) 시 냉동실 기류흐름 및 유속(가로방향단면, $z=5$ m)

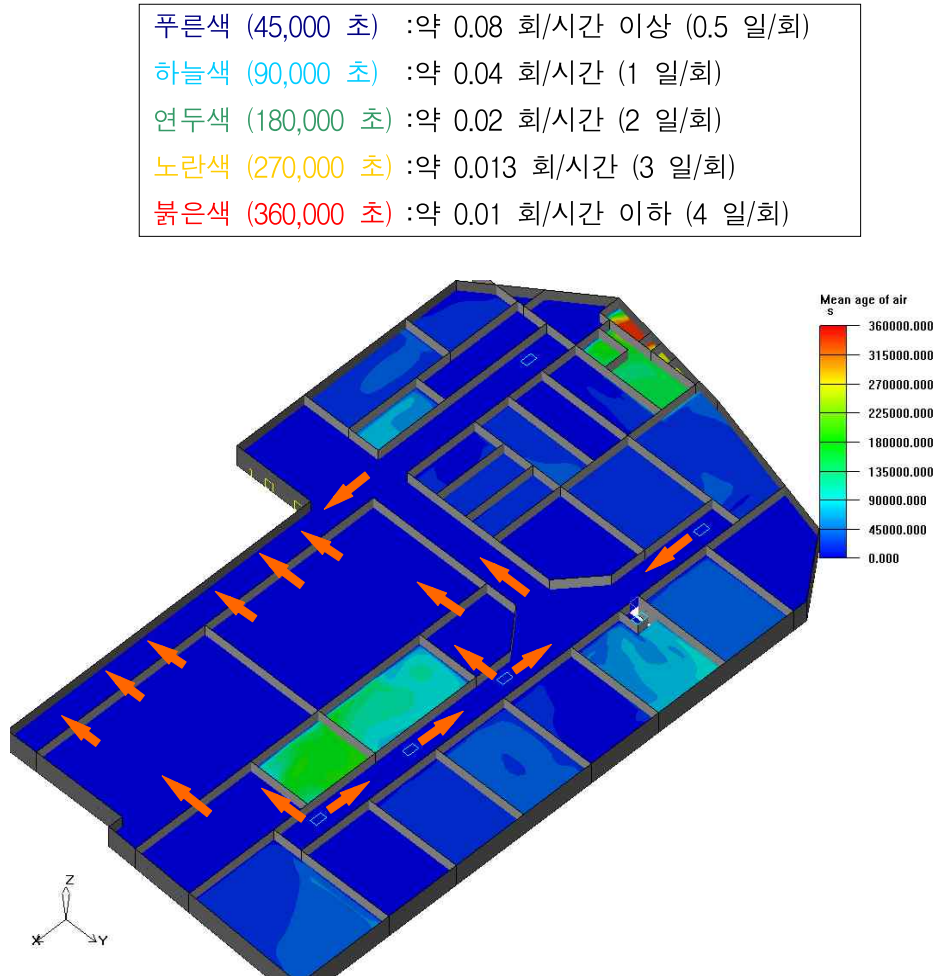
[그림 Ⅲ-36]과 [그림 Ⅲ-37]을 보면 #13 냉동실에서 우레탄 뿔칠작업을 실시할 경우 환기팬이 편향되어 있어 작업장 내부방향으로 큰 기류흐름이 형성되고 천장부위에서는 맴돌이 현상이 발생함을 알 수 있다.

4. 냉동창고 공사 중 환기 방안

가. 냉동창고 내부 전반적인 환기방안

1) 냉동창고 천장 급기구 설치

화재·폭발이 발생한 냉동창고 내 환기를 효과적으로 실시하기 위한 방안으로 건설작업이 진행되는 동안 냉동창고의 개방면인 오버헤드도어를 배기구로 사용하고, 차량출입구와 먼 위치의 천장에 개방구를 만들어 강제급기(최대 풍량 420 m³/분)를 시키는 형태를 컴퓨터를 사용하여 시뮬레이션하였다. 냉동창고 천장 개방구는 안쪽 복도에 4개, L/R실 입구 측 복도에 1개 총 5개를 설치하였다.



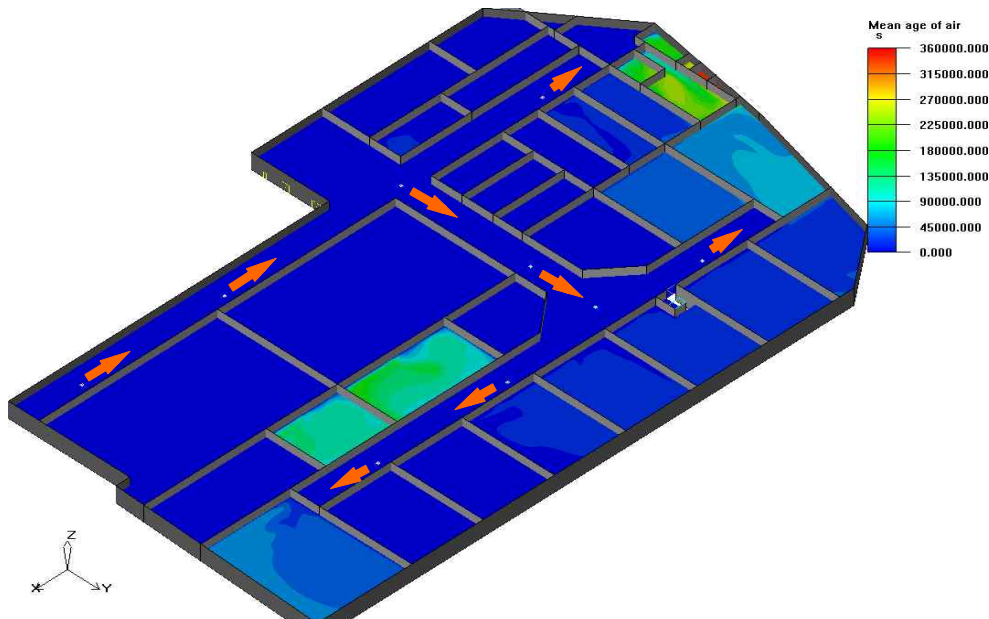
[그림 III-38] 냉동창고 천장 급기구 설치 시 구역별 공기나이 (높이 3 m)

이 경우의 냉동창고 주요 구역별 공기 나이를 산출한 결과는 다음과 같다.

- ① #6 및 #13 냉동실 사이의 복도 (2,105 초) : 평균 1.7 회/시간 (교환 주기 : 35분/회)
- ② #13 냉동실 (5,447 초) : 평균 0.66 회/시간 (90분/회)
- ③ L/R 실 (138,283 초) : 평균 0.026 회/시간 (약 38시간/회)

2) 오버헤드도어 강제 급기

냉동창고 내부에 제트팬(최대 풍량 300 m³/분)으로 기류방향을 형성하여 오버헤드도어 방향에서 급기를 실시하고 반대편 출입문 방향에서 배기하는 형태로 컴퓨터를 사용하여 시뮬레이션 하였다. 제트팬은 오버헤드 도어 방향 복도에 3개, L/R실 입구 측 복도에 1개, 중앙통로에 2개, 냉동실 앞 통로에 3개 총 9개를 설치하였다.



[그림 III-39] 냉동창고 내 제트팬 설치 시 냉동창고 구역별 공기나이 (높이 3 m)

이 경우 냉동창고 주요 구역별 공기 나이를 산출한 결과는 다음과 같다.

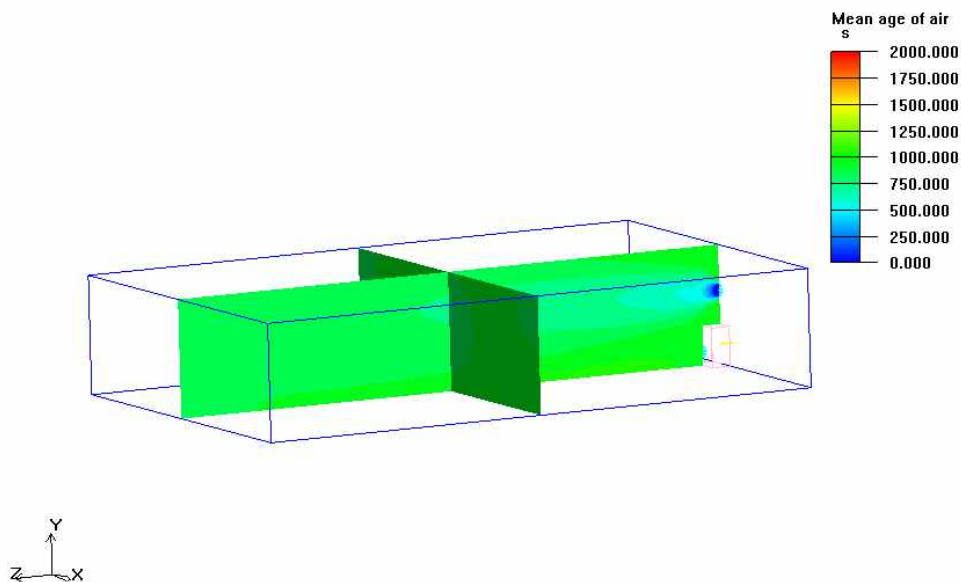
- ① #6 및 #13 냉동실 사이의 복도 (3,171 초) : 평균 1.14 회/시간 (교환 주기 : 53분/회)
- ② #13 냉동실 (33,585 초) : 평균 0.11 회/시간 (교환 주기 : 약 9.3시간/회)
- ③ L/R 실 (142,179 초) : 평균 0.025 회/시간 (교환 주기 : 약 39시간/회)

나. 개별 냉동실 내부 환기방안

1) 출입구에 급배기팬 설치

냉동창고 내에서 우레탄 발포 작업 시 개별 냉동실의 환기상황을 예측하기 위한 가정 사항은 다음과 같다. 냉동실의 크기는 30 m × 20 m × 6 m(가로×세로×높이)로 가정하였다. 이동식 환기팬은 (지름 60 cm, 최대 풍량 420 m³/분)을 사용하는 것으로 가정하였다. 출입문 입구 상부 4 m 높이에서 강제급기를 실시하고 하부에서 강제배기하는 상황으로 시뮬레이션하였다.

※ 환기팬 압력손실 및 효율을 고려하여 현 실풍량 210 m³/분으로 가정



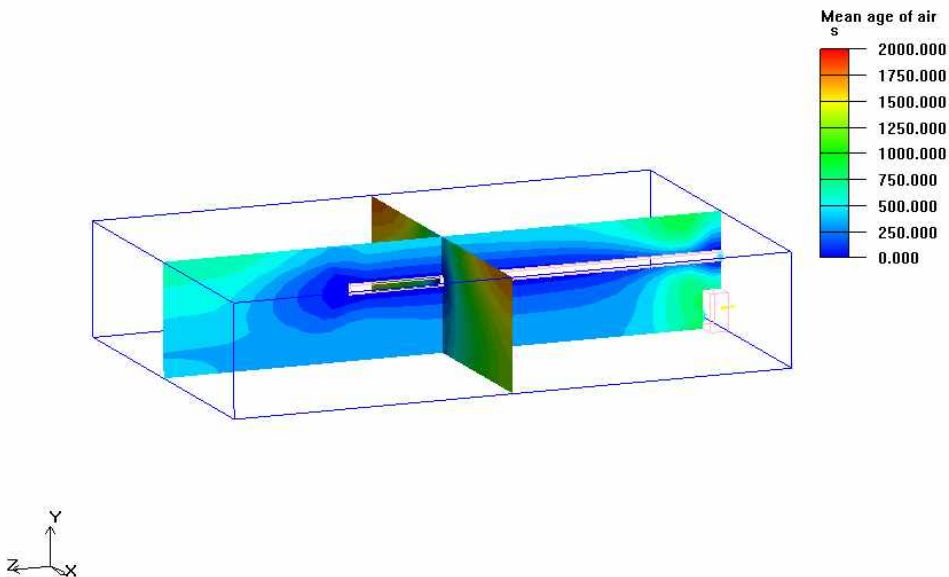
[그림 III-40] 급배기팬 설치 시 냉동실 높이별 공기나이(가로방향단면, X=10 m)

냉동실 출입문이 중앙에 있을 경우에 출입구에 급배기팬을 설치·가동하였을 때의 공기나이를 산출하면 다음과 같다.

- 바닥에서 0~2 m 높이 : 평균 978 초(3.68 회/시간, 교환주기 : 약 0.27 시간/회)
- 바닥에서 3~6 m 높이 : 평균 878 초(4.1 회/시간, 교환주기 : 약 0.24 시간/회)
- 환기방안(2) 작업자 위치 : 평균 922초(약 4회/시간, 교환주기 : 약 0.25 시간/회)

2) 급배기팬 및 급기덕트 설치

환기방안 (3)과 같이 냉동실 출입구에 급배기팬을 설치하고 급기팬에서 작업자 위치 인근까지 급기덕트를 연장 설치한 경우에 대하여 환기 시뮬레이션을 실시하였다. 4 m 길이의 덕트를, 작업자 통해에 방해되지 않도록 바닥에서 4 m 높이에 설치하는 것으로 가정하였다.



[그림 III-41] 급기덕트 설치 시 냉동실 높이별 공기나이(가로방향단면, X=10 m)

냉동실 출입문이 중앙에 있을 경우에 출입구에 급배기팬을 설치하고 급기덕트를 4 m 정도 연장하였을 때의 공기나이를 산출하면 다음과 같다.

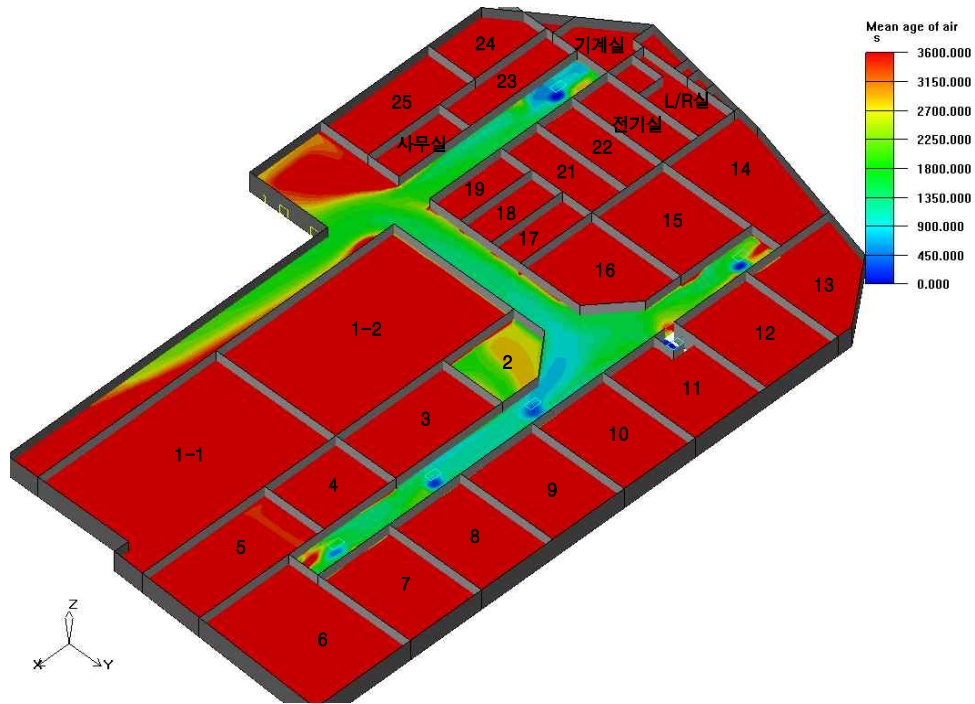
- 바닥 0~2 m : 평균 900 초 (4 회/시간, 0.25시간/회)
- 바닥 3~6 m : 평균 733 초 (4.9 회/시간, 0.20시간/회)
- 작업자 위치 (급기덕트 유입구를 중심으로 가로 10m × 세로 10m × 높이 6m 이내의 구역) : 평균 503 초 (약 7회/시간, 0.14시간/회)

다. 공기나이 스펙트럼 변화를 통한 공기정체구역 확인

냉동창고 천장에 급기구를 설치한 환기방안(1)의 환기시물레이션한 결과에 대하여 최대공기나이 범위를 달리 설정하여 냉동창고 내부 구역별로 환기가 원활하게 이루어지는 모습을 쉽게 볼 수 있도록 했다.

1) 최대공기나이를 3,600초(1시간)로 설정

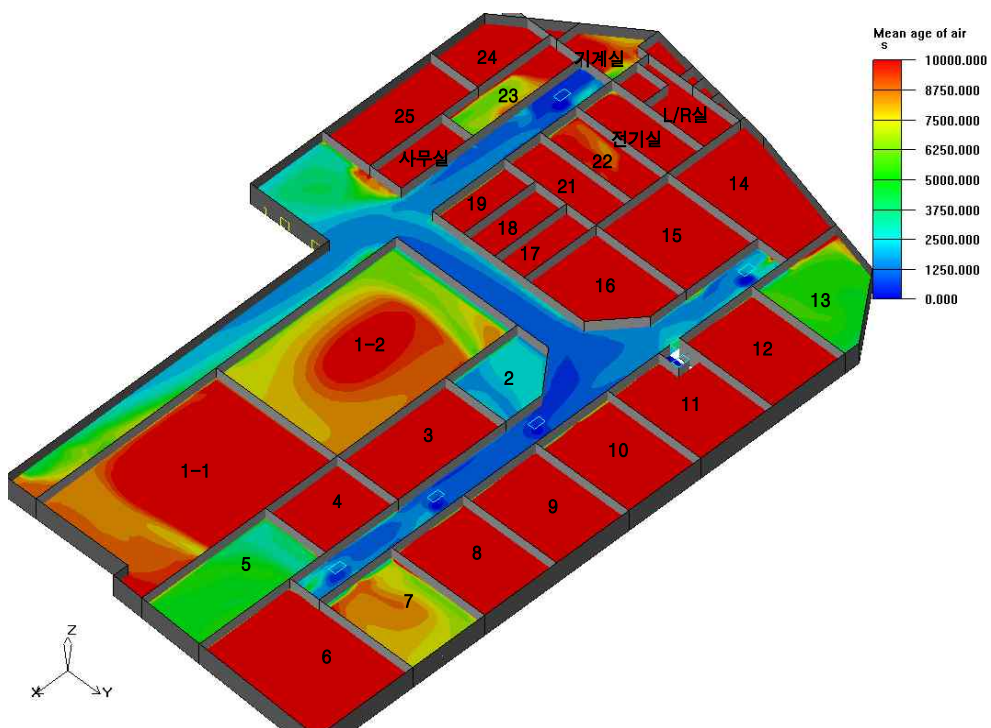
환기시물레이션 실시 후 최대공기나이를 3,600초(1시간)로 설정해보면 냉동창고 내부의 통로구역과 2번 냉동실만 초록색을 보이고 있다. 즉, 통로 천장에 급기구를 설치하여 강제급기할 경우 통로구역과 2번 냉동실이 가장 환기상태가 양호함을 알 수 있다.



[그림 III-42] 최대공기나이를 3,600초(1시간)로 설정한 경우의 스펙트럼

2) 최대공기나이를 10,000초(2.8시간)로 설정

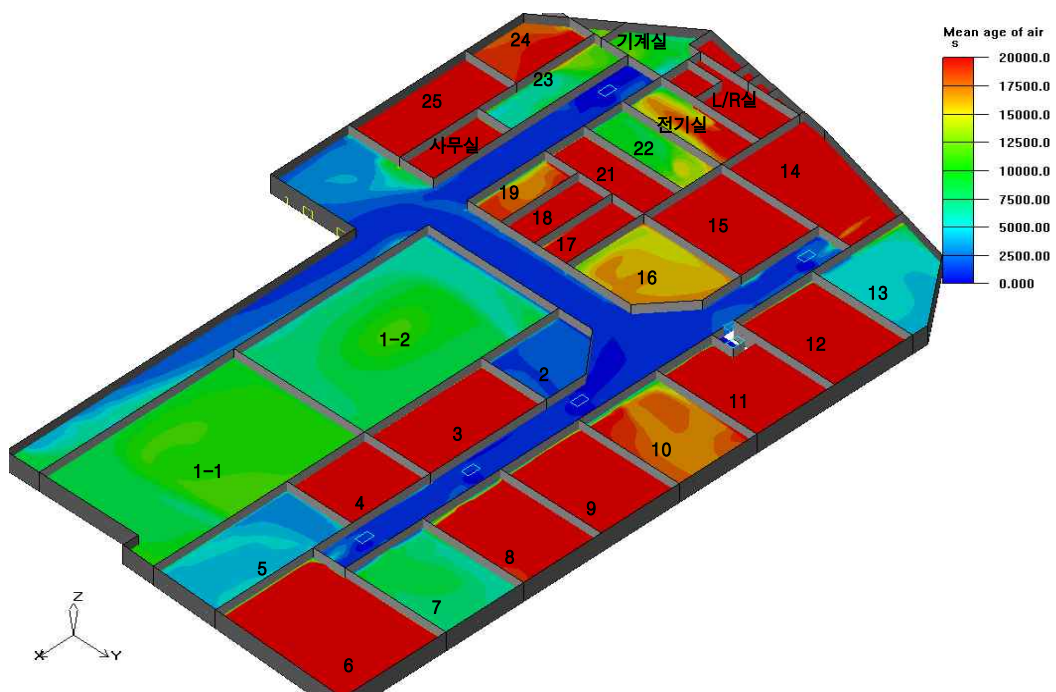
최대공기나이를 10,000초(2.8시간)로 설정해보면 5번과 23번 냉동실이 초록색으로 변화하고 있음을 보이고 있으며, 1-1 및 1-2번 냉동실이 국부적으로 우선 환기되고 있음을 알 수 있다.



[그림 III-43] 최대공기나이를 10,000초(2.8시간)로 설정한 경우의 스펙트럼

3) 최대공기나이를 20,000초(5.6시간)로 설정

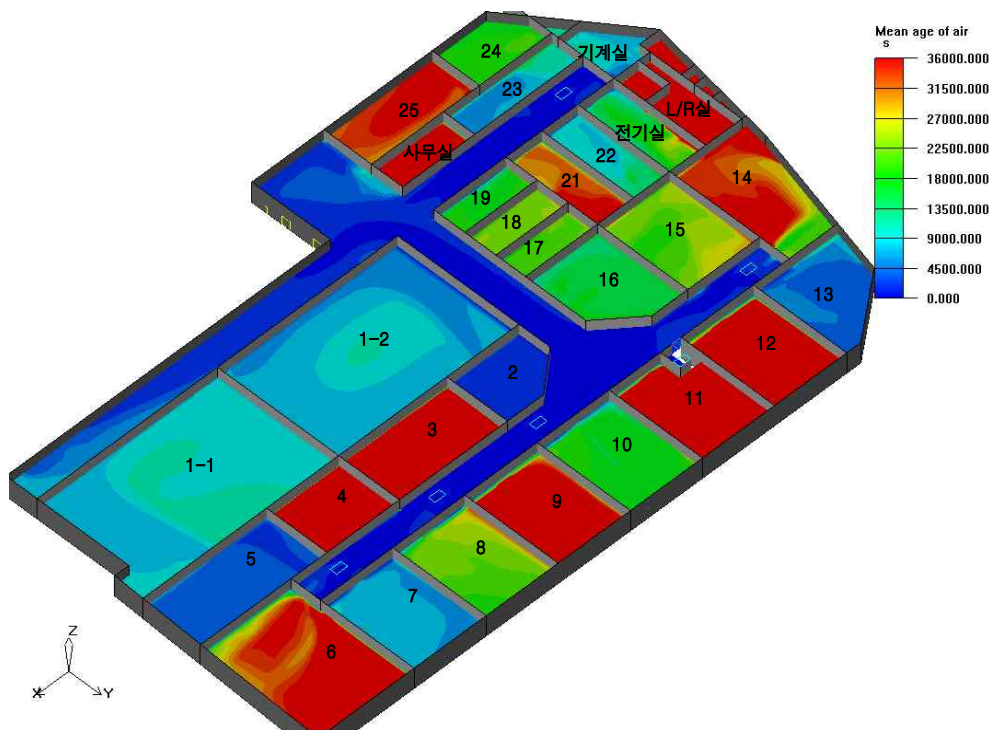
최대공기나이를 20,000초(5.6시간)로 설정해보면 7번, 22번 냉동실과 기계실이 초록색으로 변화하고 있어 적색구역에 비해 우선 환기되고 있음을 알 수 있다.



[그림 III-44] 최대공기나이를 20,000초(5.6시간)로 설정한 경우의 스펙트럼

4) 최대공기나이를 36,000초(10시간)로 설정

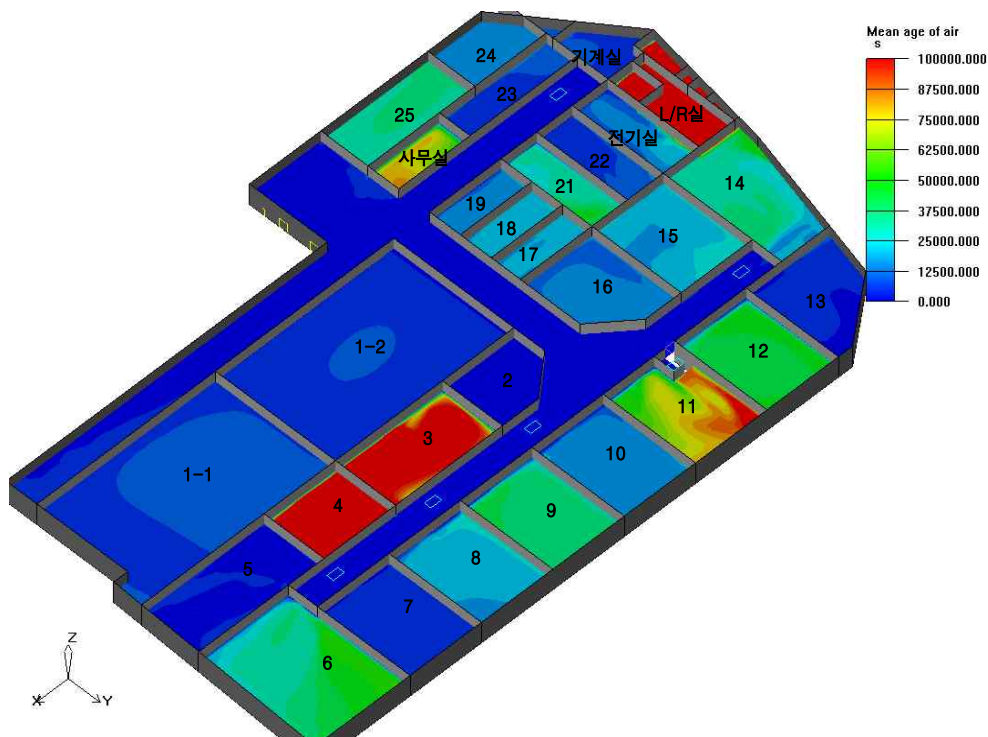
최대공기나이를 36,000초(10시간)로 설정해보면 8번, 10번, 15번~19번, 24번, 전기실 등이 적색구역에 비해 우선 환기되고 있음을 알 수 있다.



[그림 III-45] 최대공기나이를 36,000초(10시간)로 설정한 경우의 스펙트럼

5) 최대공기나이를 100,000초(27.8시간)로 설정

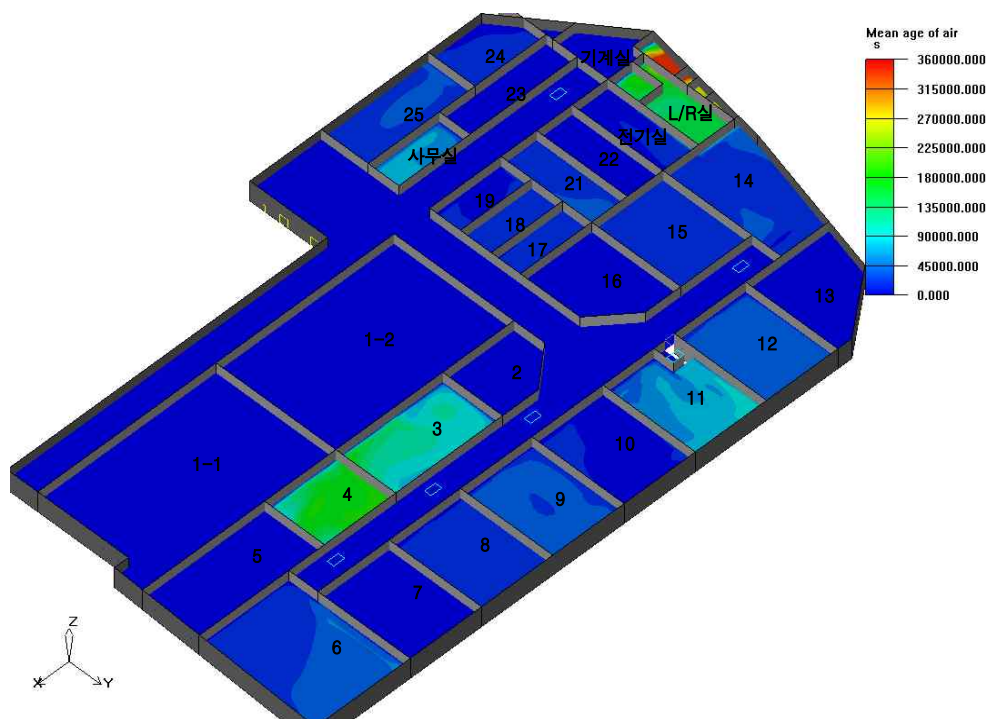
최대공기나이를 100,000초(27.8시간)로 설정해보면 3번~4번 냉동실과 L/R실이 가장 환기가 어려움을 알 수 있다.



[그림 III-46] 최대공기나이를 100,000초(27.8시간)로 설정한 경우의 스펙트럼

6) 최대공기나이를 360,000초(100시간)로 설정

최대공기나이를 360,000초(100시간)로 설정해보면 통로 천장에 급기구를 설치하여 강제급기하는 방식의 환기를 실시할 경우 역시 3번~4번 냉동실과 L/R실이 가장 환기가 어려움을 알 수 있다.



[그림 III-47] 최대공기나이를 360,000초(100시간)로 설정한 경우의 스펙트럼

5. 접착제 증기농도 분포 실험

밀폐공간 내부의 높이별 인화성 물질 증기농도를 측정하기 위한 시험체는 아크릴 소재를 이용하여 2개의 직육면체를 제작하였으며 그 사양은 다음과 같다.

- 챔버 I : 0.158 m³(0.4 m × 0.38 m × 1.04 m)
- 챔버 II : 1.458 m³(0.9 m × 0.9 m × 1.8 m)

증기농도 측정장치는 INNOVA Air Tech Instruments 사의 복합가스측정기 모델 1309를 사용하였으며, 실험재료는 냉동창고에서 사용된 제품인 유성접착제(ID-700)를 사용하였는데 접착제에는 톨루엔(30~50 %), 아세톤(10~30 %) 등의 인화성 물질이 함유되어 있다. 일정 소량의 유성접착제(ID-700)를 밀폐챔버내 상부, 하부 및 상·하부 동시에 위치시켜 시간대별 농도를 측정하였다. 챔버 I에서의 실험조건은 <표 III-20>과 같다.

<표 III-20> 챔버 I 실험조건

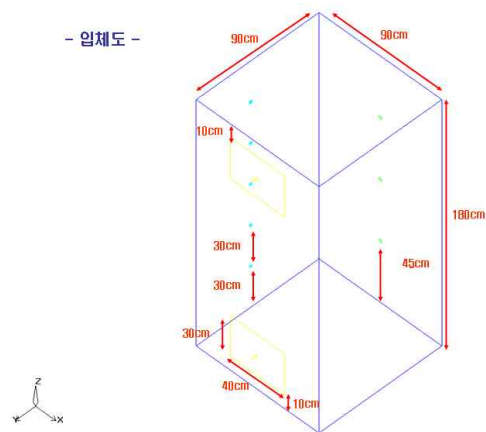
구 분	접착제		예상농도 (ppm)	비 고
	위치	무게(g)		
Case I-1	상	1.35	1,500	접착제에 유기용제 70% 함유 가정
Case I-2	하	1.32	1,500	

챔버 I 은 높이가 104 cm이고 챔버 천장에서부터 25 cm(상), 50 cm(중), 75 cm(하) 세 곳의 위치에 측정공이 있으며, 챔버 II는 높이가 180 cm이고 챔버 천장에서부터 30 cm(상), 90 cm(중), 150 cm(하) 세 곳의 위치에 측정공이 있는데 챔버별 상중하 높이의 측정공에 튜브를 연결하여 복합가스측정기에서 농도를 분석하였다. 챔버 II에서의 실험조건은 <표 III-21>과 같다.

<표 III-21> 챔버 II 실험조건

구 분	접착제		예상농도 (ppm)	비 고
	위치	무게(g)		
Case II-1	상	14.56	1,500	접착제에 유기용제 70% 함유 가정
Case II-2	하	14.31	1,500	
Case II-3	상	44.74	5,000	
Case II-4	하	44.0	5,000	
Case II-5	상/ 하	45.43	5,000	
Case II-6	상/ 하	-	(상부 개방)	

챔버 II의 명세는 [그림 III-38]과 같다.



[그림 III-48] 챔버 II 입체도

챔버 I 및 챔버 II를 복합가스측정기와 연결한 모습은 [그림 III-39] 및 [그림 III-40]과 같다.



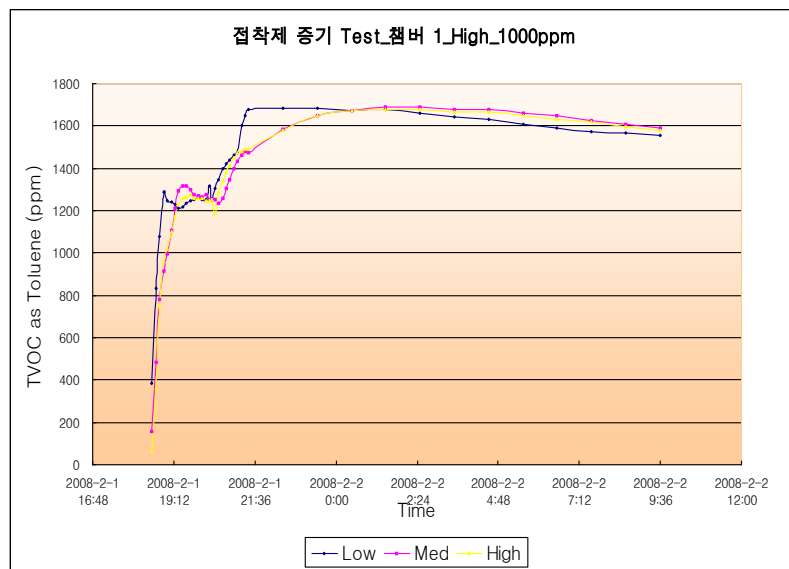
[그림 Ⅲ-49] 실험장치 구성 (챔버 I)



[그림 Ⅲ-50] 실험장치 구성 (챔버 II)

Case I -1에 대한 실험결과는 [그림 III-40]과 같다.

- 접착제 위치 : 상부
- 밀폐공간내 예상 평균농도 : 1,500ppm



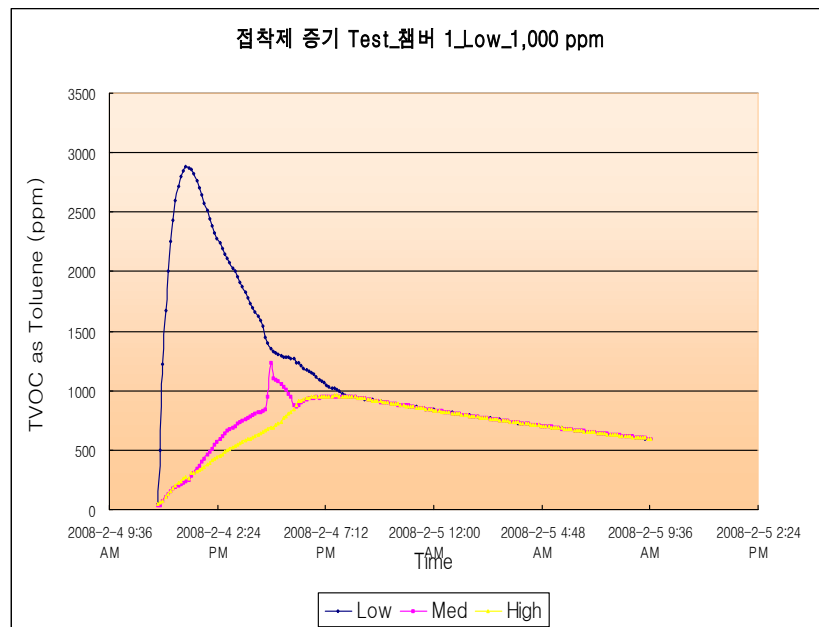
[그림 III-51] Case I -1 실험결과

Case I -1의 실험시간은 약 15 시간이 소요되었으며,

- 실험초기 하(Low) 위치에서 다소 높은 농도수준이 나타났고
- 측정 1 시간 이내에 각각의 포트에서 균질화된 농도 분포를 보였으며,
- 약 6시간 후 최고 농도 수준(약 1,600 ppm)이 나타난 후 점차 농도가 감소하였다.

Case I -2에 대한 실험결과는 [그림 III-42]와 같다.

- 접착제 위치 : 하부
- 밀폐공간내 예상 평균농도 : 1,500ppm



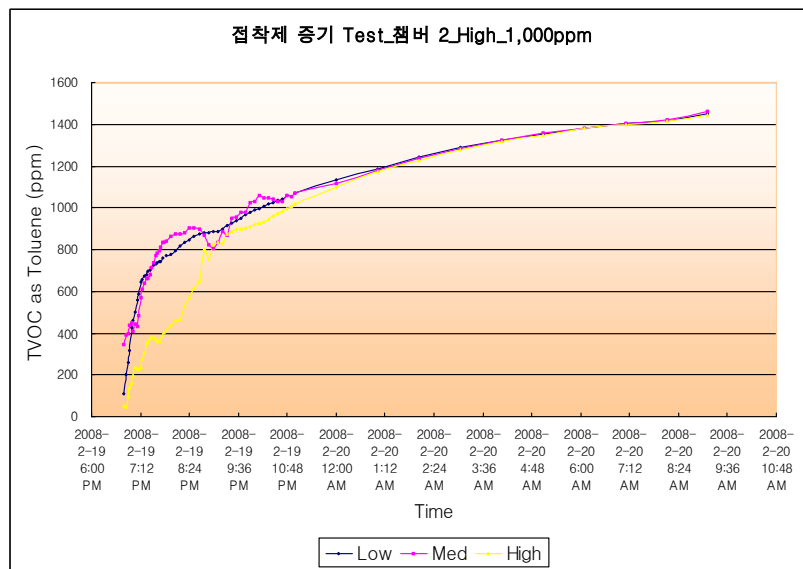
[그림 III-52] Case I -2 실험결과

Case I -2의 실험시간은 약 22 시간이 소요되었으며,

- 실험초기 측정위치 하(Low)에서 상대적으로 높은 농도 값이 형성되었으며,
- 약 1시간 정도 약 2,800 ppm까지 농도가 급격히 상승하다가 피크 값에 이른 후 감소하기 시작하여 약 10 시간 후 1,000 ppm 농도에서 측정위치 상(High), 중(Med)과 접점을 이루면서 챔버 내 증기농도가 균질화되었다.

Case II-1에 대한 실험결과는 [그림 III-43]과 같다.

- 접착제 위치 : 상부
- 밀폐공간내 예상 평균농도 : 1,500ppm



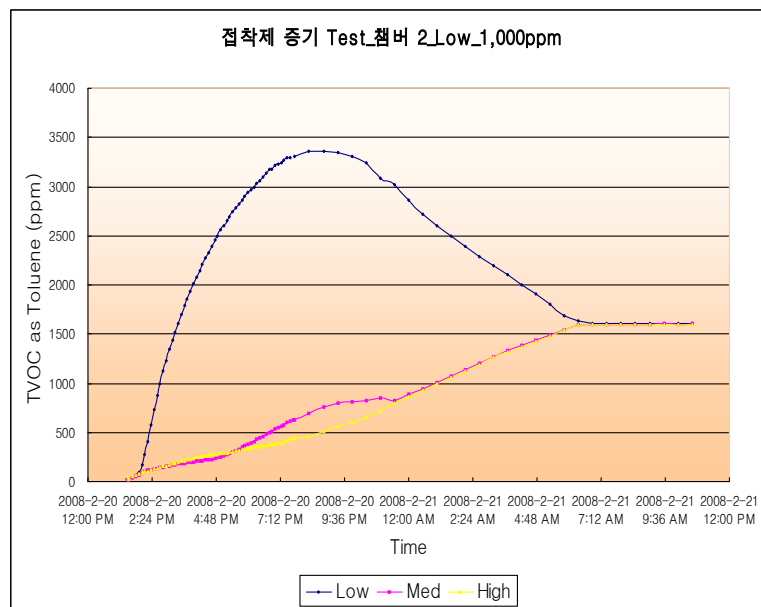
[그림 III-53] Case II-1 실험결과

Case II-1의 실험시간은 약 15시간 소요되었으며,

- 실험초기에 측정위치 중(Med), 하(Low)는 유사한 농도분포를 가졌으나 측정위치 상(High)에서는 상대적으로 낮은 농도 값을 형성하였으며
- 약 3시간 후 상(High), 중(Med), 하(Low)의 농도는 약 900 ppm에서 균질화되면서 동시 상승하였다.

Case II-2에 대한 실험결과는 [그림 III-44]와 같다.

- 접착제 위치 : 하부
- 밀폐공간내 예상 평균농도 : 1,500ppm



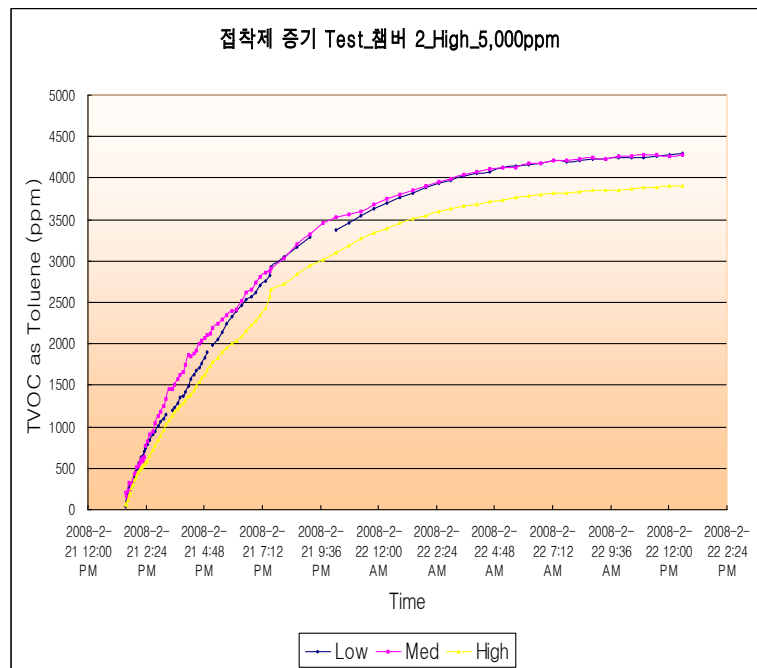
[그림 III-54] Case II-2 실험결과

Case II-2의 실험시간은 약 21시간 소요되었으며,

- 실험초기에 측정위치 하(Low)에서 상대적으로 높은 농도 값을 형성하였고
- 약 7 시간 경과 시까지 약 3,300 ppm까지 농도가 급격히 상승하다가 피크 값에 이른 후 감소하기 시작하였으며
- 약 20시간 후 1,600 ppm 농도에서 측정위치 상(High), 중(Med)에서 접점을 이루면서 챔버 내 공기 농도가 균질화되었다.

Case II-3에 대한 실험결과는 [그림 III-45]와 같다.

- 접착제 위치 : 상부
- 밀폐공간내 예상 평균농도 : 5,000ppm



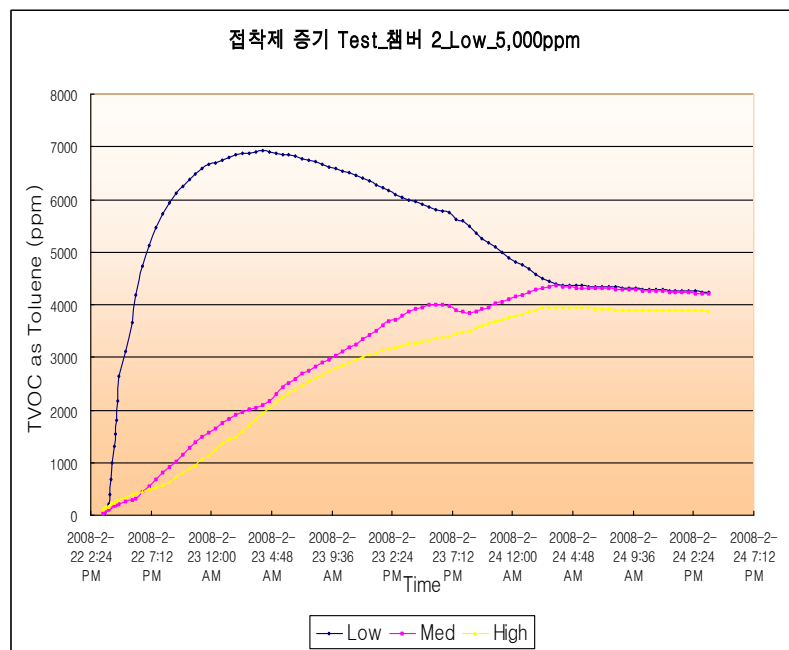
[그림 III-55] Case II-3 실험결과

Case II-3의 실험시간은 약 23 시간 소요되었으며,

- 측정위치 중(Med), 하(Low)는 유사한 농도분포를 이루며 동시 상승하였고
- 측정위치 상(High)에서는 상대적으로 낮은 농도값을 형성하면서 상승하였으며
- 측정위치 중(Med), 하(Low)는 약 4,200 ppm까지 상승하고 상(High)은 약 3,900 ppm까지 상승하였다.

Case II-4에 대한 실험결과는 [그림 III-46]과 같다.

- 접착제 위치 : 하부
- 밀폐공간내 예상 평균농도 : 5,000ppm



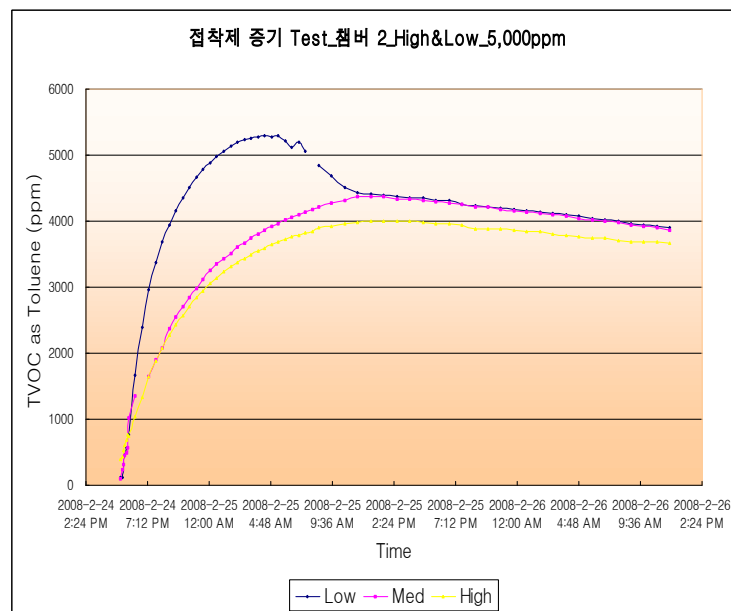
[그림 III-56] Case II-4 실험결과

Case II-4의 실험시간은 약 48 시간 소요되었으며,

- 실험초기 측정위치 하(Low)에서 상대적으로 높은 농도값을 형성하였고
- 약 16 시간 경과 시까지 약 6,800 ppm까지 농도가 급격히 상승하다가 피크 값에 이른 후 감소하기 시작하였으며
- 약 36시간 후 4,000 ppm 농도에서 측정위치 상(High), 중(Med)에서 접점을 이루면서 챔버 내 공기 농도가 균질화되었다.

Case II-5에 대한 실험결과는 [그림 III-47]과 같다.

- 접착제 위치 : 상부/하부(2개소)
- 밀폐공간내 예상 평균농도 : 5,000ppm



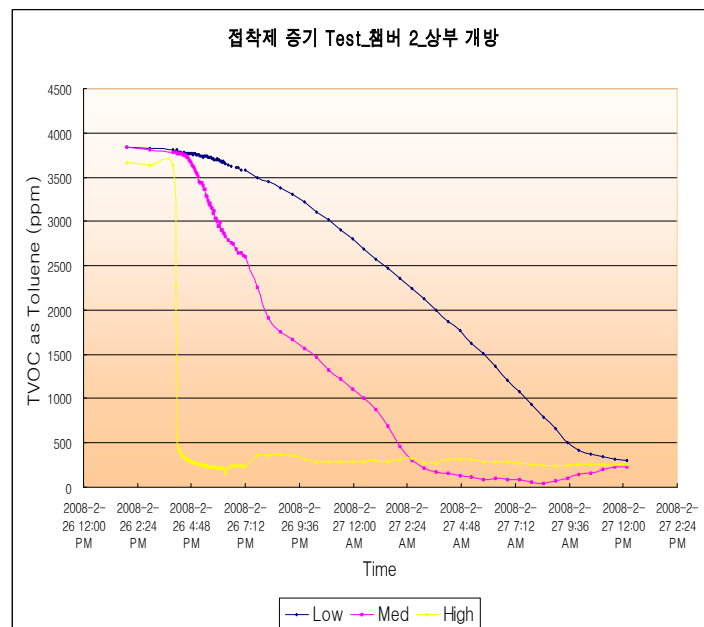
[그림 III-57] Case II-5 실험결과

Case II-5의 실험시간은 약 45 시간 소요되었으며,

- 실험초기 측정위치 하(Low)에서 다소 상대적으로 높은 농도값을 형성하였고
- 접착제 위치가 하부에만 존재하는 경우보다 측정위치 중(Med) 및 상(High)과의 편차는 작았으며
- 약 12 시간 경과 시까지 약 5,200 ppm까지 농도가 급격히 상승하다가 peak 값에 이른 후 감소하기 시작하였고
- 약 18시간 후 4,400 ppm 농도에서 측정위치 상(High), 중(Med)과 접점을 이루면서 챔버 내 공기 농도가 균질화되었다.

Case II-6에 대한 실험결과는 [그림 III-48]과 같다.

- 접착제 위치 : 상부/하부(2개소)
- 밀폐공간 상부 개방



[그림 III-58] Case II-6 실험결과

Case II-6의 실험시간은 약 20 시간 소요되었으며,

- 개구부 위치에 설치된 측정공 상(High)에서는 개구부의 개방과 동시에 농도가 약 300 ppm까지 급속히 하락하였고
- 측정위치 중(Med), 상(High)의 순으로 점차 농도가 감소하여 약 19 시간 후 접착제 증기가 약 300 ppm로 균질화 되면서 희석되었다.

6. 폴리우레탄 발포 실험

우레탄 뿔칠 후에 발생하는 가스의 종류와 농도를 분석하기 위한 실험은 경기도 화성시에 소재한 한국건설기술연구원 화재실험실습동에서 '08.4.22~4.29 동안 7일간 실시되었다.

폴리우레탄 뿔칠작업용으로 사용되는 밀폐공간 챔버는 1.4 m × 1.4 m × 0.8 m(가로×세로×높이)로서 내용적이 1m³인 육면체를 제작하였다([그림 III-49]). 육면체 내부에서 출입문을 제외한 내벽 5면에 각각 두께 10 cm씩 뿔칠하였다([그림 III-50]).

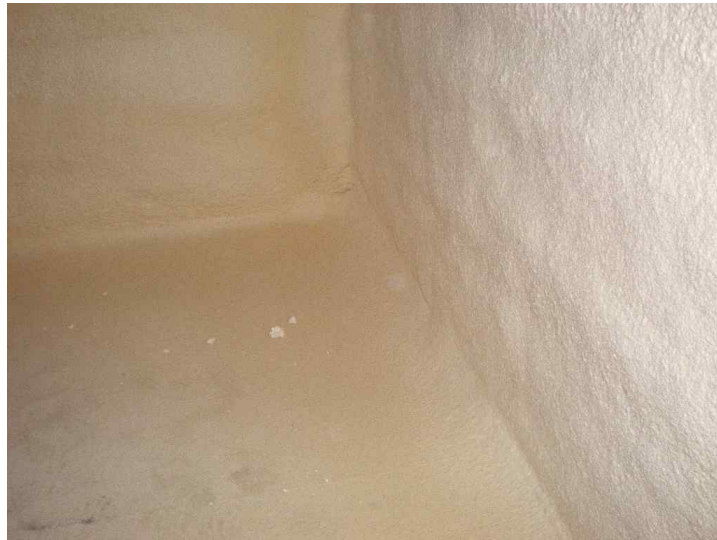


[그림 III-59] 폴리우레탄 폼 발포 시험체

우레탄 뿔칠작업은 이천 냉동창고에서 뿔칠작업을 하였던 업체인 U사에서 수행하였으며, 우레탄 원료로서 A 액은 금호미쓰이화학(주)의 COSMONATE

M-200, B 액은 한국포리올(주)의 NIXOL RNF-224L을 사용하였는데 모두 이천 냉동창고에 사용되었던 것과 동일한 제품이었다.

시험체 내부에 대한 뿔칠작업 완료 후에는 출입문을 닫아 밀폐하였으며, 이 동식 FTIR (MIDAC Corporation 의 Model 14001)을 연결하여 7 일간 증기 농도를 측정하였다. FTIR은 시험체 중앙에서공기 흡입용 노즐을 통해 분당 30ℓ 씩 시료공기를 흡입하여 5 초 간격으로 IR 방식의 검출기를 통해 내부의 증기 농도를 측정하고 컴퓨터에 기록하였다. 분석장치로 흡입된 공기는 다시 챔버내로 재주입시켜 시료공기 흡입에 따른 농도 변화를 최소화하도록 주의를 기울였다.



[그림 III-60] 시험체 내부 폴리우레탄 폼 발포 후의 모습

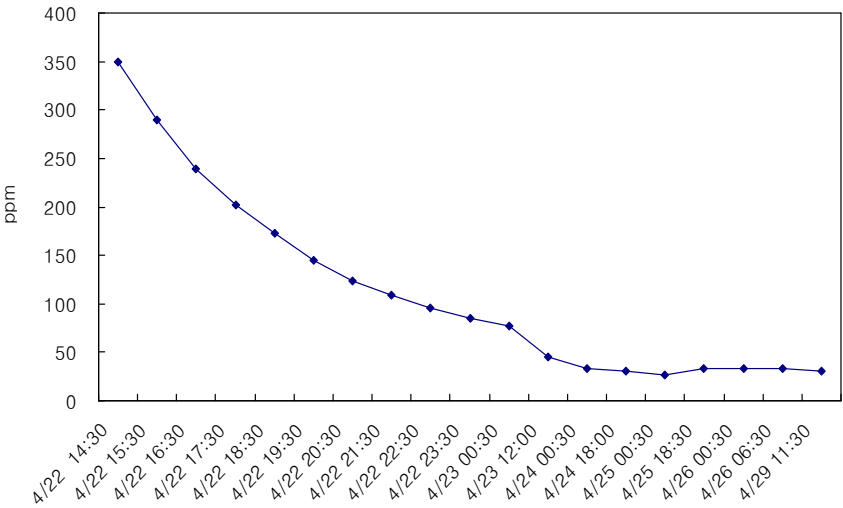


[그림 III-61] 이동식 FTIR

폴리우레탄 폼 시험체 내부의 가스 성분을 측정한 결과, 발생 가스는 주로 폴리우레탄 폼 발포제로서 B 액(폴리올)에 함유되어 있던 HCFC-141b와 발포용 노즐 세척제인 EC로 나타났다.

EC는 뿔칠작업 직후의 농도측정시에도 4.8 ppm으로 측정되는 등 가연물에 대한 조연기능을 하기에는 부족한 아주 낮은 농도였다.

그리고 HCFC-141b의 농도는 뿔칠작업 직후에 348 ppm으로 측정되었고 뿔칠 24 시간 후에는 50 ppm 이하로 농도가 급격히 감소하였다. 그런데 우레탄 원료 B 액에 발포제가 25 % 함유되어 있음을 감안하면 폴리우레탄 폼 발포작업 후에 발포제가 시험체 외부로 상당량 확산되었거나 우레탄 기포에 남아 있을 것으로 추측할 수 있다.



[그림 III-62] 폴리우레탄 폼 발포 후 일시별 HCFC-141b 농도

<표 III-22> 폴리우레탄 폼 발포 후 일시별 HCFC-141b 농도

일시	4/22 14:30	4/22 15:30	4/22 16:30	4/22 17:30	4/22 18:30	4/22 19:30	4/22 20:30	4/22 21:30	4/22 22:30	4/22 23:30
농도(ppm)	349	289	240	202	172	145	124	108	96	85
일시	4/23 00:30	4/23 12:00	4/24 00:30	4/24 18:00	4/25 00:30	4/25 18:30	4/26 00:30	4/26 06:30	4/29 11:30	
농도(ppm)	77	45	33	31	26	33	33	33	30	

7. 폴리우레탄 폼 연소시험

연소시험은 시험체 내부에 우레탄 뿔칠작업을 실시하고 7 일이 경과한 시점에서 내부 발생가스 농도 측정을 완료한 후 실시하였다.



[그림 III-63] 접촉점화 연소시험-착화전 [그림 III-64] 접촉점화 연소시험-착화후

시험체에 대한 점화원으로는 점화코일방식을 사용하였으며 점화코일의 에너지는 슬라이더를 이용하여 최대 100 J/sec 까지 조정할 수 있도록 하였다([그림 III-55]). 각 시험체에 대하여 공기중 점화와 접촉 점화 등 2 가지 방법으로 점화를 시도하였다.

공기중 점화는 점화코일을 시험체 내부공간 가운데에 배치하여 에너지를 인가하였으며, 접촉점화는 시험체 내부의 바닥면에 점화코일을 접촉시켜 에너지를 인가하는 방식으로 실시하였다.



[그림 III-65] 점화코일

연소시험을 위해 제작된 시험체(case) 4개는 모두 동일한 크기인데, 시험체 1은 우레탄의 뿔칠작업 후 연소시험이 종료되는 시점까지 육면체를 밀폐시킨 상태를 유지하였으며, 시험체 2는 뿔칠작업 후 밀폐하였다가 연소시험 직전에 환기를 실시한 상태에서 연소시험을 실시하였다. 시험체 3은 밀폐된 발포 시험체 내부공간에 연소시험 직전 HCFC-141b를 배치하여 공간내 HCFC-141b의 농도를 1 % 정도 높인 후 연소시험을 실시하였으며, 시험체 4는 밀폐된 발포 시험체 내부공간에 톨루엔의 농도를 0.5 % 정도 증가시켜 연소시험을 실시하였다. 또한 시험체간 착화시간을 비교하기 위하여 톨루엔 농도를 폭발하한계(1.1%)까지 높이지 않고 폭발하한계의 50 % 수준으로 농도를 설정하여 시험을 실시하였다.

시험체(case)별 착화환경 및 착화시간 측정결과는 <표 III-23>과 같다.

<표 III-23> 폴리우레탄 폼 시험체별 착화시간

구 분		Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
시험 조건		발포 7일 경과 밀폐상태	발포 7일 경과 시험체내부 환기	발포 7일 경과 HCFC-141b 추가(약 1%)	발포 7일 경과 톨루엔 추가 (약 0.5%)
착화 시간	공기중 점화	미착화	(2-1) 미착화	(3-1) 미착화	(4-1) 미착화
	접촉 점화	-	(2-2) 30 초	(3-2) 45 초	(4-2) 10 초
비 고		-	-	점화원 제거시 자동소화	

점화환경이 상이한 4개의 시험체 내부에서 공기중 점화, 즉 100 J/sec의 에너지를 5 분간 시험체 내부 공기에 가하였으나 어느 시험체에서도 착화되지 않았다.

공기중 점화시험후 공기중 점화에 사용된 시험체 내부 바닥면에 점화코일을 접촉시켜 접촉점화를 시도하였다. 접촉점화는 Case 2~Case 4 등 3개의 시험체에 대하여 실시하였는데 3개의 시험체 모두 점화가 이루어졌다. 그러나 3개 시험체의 접촉점화시 착화시간은 시험체 환경별로 상이하였다. 폴리우레탄 폼 발포 후 자연상태인 Case 2-2에 대한 착화시간은 30 초로 측정되었으며, 시험체 내부에 HCFC-141b를 추가한 Case 3-2의 착화시간은 45 초로 측정되었다. 이로 미루어 폴리우레탄 발포제인 HCFC-141b는 폴리우레탄 폼의 착화를 지연시키는 효과가 있음을 알 수 있다. 시험체 내부에 톨루엔 농도를 높인 Case 4-2에 대한 연소시험결과 10 초로 측정되었는데, 이로 미루어 밀폐공간 내의 톨루엔 증기는 연소물의 착화시간을 단축시키는 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

접촉점화를 시도한 3개의 시험체 중 Case 2-2의 경우, 점화원을 제거한 후에도 연소가 계속되었으나 나머지 두개의 시험체는 점화원을 제거한 후에는 자동소화되는 현상이 발생하였다([그림 III-56]). Case 2-2에서 화염확산이 발생한 현상에 대하여 연소시험실시기관 전문가들과의 토의결과 Case 2-2의 우연한 특이성인 것으로 판단된다.



[그림 III-66] 점화원 제거 및 자연소화 후 내부 모습

2개의 시험체에서 내부 바닥면에 대한 접촉점화시험을 실시한 결과, 점화원의 제거시 자연소화됨에 따라 내부 모서리 위치에서 접촉점화를 시도하고 Large Cone Calorimeter를 이용한 연소시험을 실시하였다. 모서리에 대한 접촉 점화시험을 실시한 결과, 착화후 102 초만에 화염확산현상이 발생하였으며 에너지 가열후 약 2 분후에 시험체 내부에서 점화원을 제거하여도 급격한 연소가 계속 진행되었다([그림 III-57], [그림 III-58], [그림 III-59], [그림 III-60]). 이때의 시험조건과 시험결과는 <표 III-24>, <표 III-25>와 같다.

<표 III-24> 모서리 접촉점화 연소시험조건

구 분	시험조건
AMB. Temperature	18.00 degC
AMB. Pressure	101.33 kPa
Relative Humidity	75.00%
Duct Diameter	1.60 m
Specific extinction area	8.70 m ² /g
Unknow E Value	13.10 MJ/kg
Velocity profile shape factor	1
Smoke profile factor	0.97
Reynolds number correction	1.08

<표 III-25> 모서리 접촉점화 연소시험결과

시험항목	Average	Peak	Time(s)
Time to ignition	-	-	102 secs
Flameout	-	-	214 secs
Heat release rate(kW)	38.61	696.51	214
CO(ppm)	0.33	20.64	214
CO2(%)	0.01	0.03	214



[그림 III-67] 모서리 접촉점화 연소초기



[그림 III-68] 모서리 접촉점화 화염 확산



[그림 III-69] 모서리 접촉점화 강제소화



[그림 III-70] 모서리 접촉점화 강제소화후 시험체 내부

IV. 고찰

경기도 이천시 소재 K 냉동의 냉동창고 신축공사 중 2008.1.7(월) 10:45 경 대형화재가 발생하여 40 명이 사망하고 10 여명이 부상하였다.

따라서 이 연구에서는 이 화재의 확산원인과 대책 위주로 고찰하고자 하였다.

냉동창고는 지하의 1개층과 지상의 1층 및 중층으로 구성되어 있는데 지하층은 냉동창고로 사용할 예정이었고 지하층의 바닥면적은 22,338.35 m²로서 축구경기장의 3.13 배에 해당하는 크기였다.

지하층 공간은 25 개의 냉동실을 포함하여 기계실, L/R 실(Low Pressure Receiver), 전기실, 사무실 등으로 구성되어 있고, 냉동실 1개의 크기는 냉동실의 위치에 따라 차이는 있지만 대표적인 형태의 크기는 22 m(가로) × 28.5 m(세로) × 6 m(높이)였다.

냉동창고의 단열을 위하여 냉동실내부의 바닥, 천장, 벽면 등에는 일정 두께의 폴리우레탄 폼 발포작업을 실시하였는데 화재당일 이전에 모두 완료된 상태였으며, 화재 당일에는 배관의 보냉작업과 기계실, 및 전기실 작업을 수행중이었다.

배관의 보냉작업은 관 외부에 관경과 동일한 원형 또는 판형의 보냉재를 감싸는 방법으로 수행되었으며, 보냉재의 이음매 부분에 고무접착제를 사용한 접착작업이 수행되었다.

공사현장에서 사용된 화학물질은 폴리우레탄 폼의 양대 원료인 A 용액 및 B 용액, 우레탄 뿔칠용 노즐세척액, 보냉재용 접착제, PVC용 접착제 등이 있었다.

A 용액은 국내 K-1 화학에서 생산된 제품인데 MDI (4,4'-Diphenylmethane diisocyanate) 원액으로 구성되어 있었다. B 용액은 K-2 화학에서 생산된 제품인데 PPG(Polypropyleneglycol)가 75 % 함유되어 있고 발포제인 HCFC- 141b가 25 % 함유되어 있으며 우레탄의 성능향상을 위한 기타 첨가제도 일부 함유되어 있었다.

공사현장에서 사용된 화학물질에 대한 문헌검토 및 위험성 평가 시험 결과 인화성물질로 분류할 수 있는 물질은 보냉재 접착제인 ID-700 및 IS-108, PVC 접착제인 스피드, 노즐세척제인 EC 등이 있었다. 폴리우레탄 원료인 A 용액 및 B 용액 그리고 B 용액에 함유되어 있는 발포제 HCFC- 141b 등은 인화성 물질이 아닌 것으로 조사되었다.

지하층에 대한 환기 시뮬레이션은 다양한 조건으로 실시되었는데, 지하층 전 구역에 대한 환기 시뮬레이션과 1개 냉동실의 내부에 대한 시뮬레이션을 각각 실시하였다. 근로자들의 진술자료에 따라 지하층으로 연결되는 지게차 출입문과 오버헤드도어는 모든 조건에서 열려있었던 것으로 가정하였다.

먼저 지게차 출입문, 오버헤드 도어, 지상1층 연결계단 출입문 등이 모두 개방되어 있고, 이동식 환기팬을 가동하는 상태, 즉 지하층의 가장 양호한 환기상태를 가정하여 환기 시뮬레이션을 실시하였다. 시뮬레이션을 실시한 결과 관계기관에서 화재의 발생지점으로 추정하고 있는 13번 냉동실의 경우 2.3일에 1회 공기가 교환되고 있으며, L/R 실의 경우 2.1일에 1회 공기가 교환되는 등 매우 냉동실내의 환기가 매우 불량한 상태였다.

지상 1층 연결계단 출입문이 닫혀있고 이동식 환기팬을 가동하지 않은 상태, 즉 지하층의 공기 이동이 가장 미흡한 상태를 가정하여 시뮬레이션을 실시한 결과 12번 냉동실과 13번 냉동실 사이의 통로에서는 42일에 1회 공기가 교환되었으며 13번 냉동실 내부는 67일에 1회 공기가 교환되는 것으로 예상되었다.

냉동실 입구에 이동식 환기팬을 설치하여 급배기를 실시할 경우 냉동실 내부에 대한 환기 시뮬레이션을 실시한 결과 냉동실 내부 상부측에는 공기가 쉽게 교환되지 않고 천장부위에서 맴돌이 현상을 나타내는 것으로 분석되었다.

지하 냉동창고 내부 공사 시 최선의 방안을 도출하기 위하여 다양한 조건을 설정하여 시뮬레이션을 실시한 결과, 이천냉동창고의 경우처럼 건축물이 경사면에 시공되어 건물의 한 측면은 지하구조이고 반대편의 한 측면은 지상에 개방되어 있는 구조인 경우에는, 냉동창고의 지하부분측 통로의 천장에 급기구를 시공하여 강제급기를 실시하고 반대편 지상부분의 개방측면을 배기구로 사용하는 방식이 가장 공기교환이 잘 되는 것으로 나타났다. 이 경우 #6 및 #13 냉동

실 사이의 통로구역은 시간당 1.7회 공기교환이 이루어지는 것으로 나타났다.

개별 냉동실에 대한 환기방안으로는, 출입구에 급배기 송풍기를 설치하여 강제급기를 실시하되 급기덕트를 작업자 인근까지 연장·설치하고 배기는 출입구 위치에서 실시하는 방안이 가장 효율적인 것으로 나타났으며, 이 경우 작업자 위치에서의 공기교환은 시간당 7회 이루어지는 것으로 나타났다.

밀폐공간 챔버를 제작하여 밀폐공간 내에서 인화성 물질의 증기가 발생할 경우 시간 경과에 따른 높이별 인화성 물질의 농도를 측정하였다. 실험에 사용된 인화성물질은 냉동창고에서 실제 사용한 고무 접착제(ID-700)로서 톨루엔이 30~50 %, 아세톤이 10~30 % 함유되어 있었다. 주성분인 톨루엔의 증기밀도는 3.14로서 공기보다 3 배 정도 무거우며, 증기압은 28.4 mmHg로서 물(23.8 mmHg)보다 약간 높은 값을 갖고 있었다.

실험결과 인화성물질이 공간내 상부에서 발생할 경우 거의 처음부터 공간내의 증기농도가 균일하게 분포함을 알 수 있었으며, 공간내 하부에서 증기가 발생할 경우 초기에는 하부의 농도가 매우 높게 나타나 시간이 경과함에 따라 공간내의 증기 농도가 균일하게 됨을 알 수 있었다.

내부 체적이 1 m³인 직육면체 형태의 시험체를 제작하여 내부에 우레탄 뿔칠작업을 실시한 후 7 일간 시간의 경과별 발생가스의 농도를 측정하였다.

시험체 내부에서 발생하는 가스는 발포제인 HCFC-141b와 노즐세척제인 EC로 분석되었는데 EC의 농도는 뿔칠작업 직후에도 최대값이 4.8 ppm으로 측정되는 등 매우 낮은 농도였다. HCFC-141b의 농도는 뿔칠작업 직후에 348 ppm으로 측정되었고 뿔칠 24 시간 후에는 50 ppm 이하로 농도가 급격히 감소하였다.

우레탄 원료 B 액에 발포제가 25 % 함유되어 있고 발포제는 폴리우레탄 폼의 생성반응에 소요되지 아니한 점을 감안하면 우레탄 뿔칠작업시 발포제 증기가 시험체 외부로 상당량 확산되었거나 폴리우레탄 폼의 기포 내부에 남아 있을 것으로 판단할 수 있다.

발생가스 농도의 측정을 완료한 시험체는 연소시험에 사용되었다. 시험체는 4개를 제작하여 시험체 내부의 조건을 다르게 하여 연소시험을 실시하였다. 시

험체 내부에 대한 우레탄 뿔칠작업 후 7 일간 밀폐한 시험체, 내부를 환기시킨 시험체, 내부에 HCFC-141b 농도를 1 % 추가한 시험체, 내부에 톨루엔 농도를 0.5 % 추가한 시험체 등에 대하여 연소시험을 실시하였다.

시험체 내부의 중앙에 점화코일을 설치하여 100 J/sec의 에너지를 가하면서 공기중 점화를 시도한 결과 어느 시험체에서도 착화되지 아니하였다. 그 다음엔 시험체 내부 바닥에 대한 접촉점화를 시도한 결과 모든 시험체에서 착화되었는데, 발포후 자연 상태의 시험체는 착화시간이 30 초로 측정되었다. 내부에 HCFC-141b 농도를 1 % 추가한 시험체에 대한 접촉점화 시험결과 착화시간은 45 초로 측정되었는데 발포제인 HCFC-141b 증기는 착화를 지연시키는 효과가 있음을 알 수 있다. 내부에 톨루엔 농도를 0.5 % 추가한 시험체에 대한 접촉점화시험결과 착화시간은 10 초로 측정되어 가장 빨랐으며, 톨루엔은 예상대로 착화시간을 단축시킴을 알 수 있다.

시험체 내부 바닥에 대한 연소시험에서 다수의 경우에 있어 점화원을 제거할 경우 자동소화되었다. 냉동창고에 사용된 폴리우레탄 폼의 연소 성능을 조사하기 위하여 시험체 내부 모서리 접촉점화를 시도하여 Large Cone Calorimeter에 의한 열방출량 및 일산화탄소 농도 등을 측정하였다. 모서리 접촉점화시험 결과 화원을 제거하여도 연소가 계속되었고 짧은 시간(102 초)에 화염확산현상이 진행되었다. 214 초 동안 연소시험을 실시한 결과 최대 열방출량이 696.51 kW로 측정되었다.

V. 결 론

폴리우레탄 폼의 가연성에 대한 문헌 검토 및 본 연구에서의 연소시험을 통하여 폴리우레탄 폼은 대형화재에 매우 취약함을 알 수 있으며, 폴리우레탄 폼 발포작업이 이루어지는 건축물의 화재를 예방하기 위해서 다음의 결론이 도출되고 대책이 필요하다.

1. 대형 건축물 시공 시 내부의 원활한 환기를 위해서는 건축물의 한쪽 측면에서 강제급기를 실시하고 반대쪽 측면에서 배기가 이루어지도록 전체환기를 실시하여야 한다.
 - 가. 건축물이 경사면에 시공되어 한쪽 측면이 지하층인 경우에는 지하층과 인접한 건축물 내부 통로의 천장에 일정한 간격으로 급기구를 시공하여 강제급기를 실시하고 건축물의 반대쪽 지상층의 개방면으로 배기되도록 하여야 한다. 건축물 내부구조 및 크기에 따라 환기량이 달라지는데, 다양한 조건으로 환기시뮬레이션을 실시하여 건축물 내부의 많은 구역에서 공기교환이 가장 잘 이루어지도록 급기구 위치 및 크기, 송풍량 등을 선택하여야 한다.
 - 나. 건축물의 공사 시 천장에 급기구를 설치하기 어려운 경우에는 지상층 개방된 면을 급기구와 배기구로 동시에 사용하여야 한다. 대형창고의 경우, 하역운반기계의 이동과 물품이송을 위하여 내부 높이가 대개 6 m 정도되므로, 급기를 상부에서 실시하고 배기를 하부에서 실시하는 것이 작업자에 지장을 주지 않는다. 면적이 넓은 건축물의 내부 공간을 효율적으로 환기하기 위해서는, 송풍량의 손실을 최소화하면서 유입공기가 멀리까지 도달하는 제트팬을 직렬로 다수 설치하여 사용하여야 하며 이 경우 급기덕트를 설치않아도 되는 이점이 있다.
2. 개별 냉동실에 대한 환기방안으로는, 냉동실 내부에서 뿜칠 등의 작업 시 냉동실 출입구에 이동식 급배기장치를 설치하고 급기덕트를 작업자 인근 위치까지 연장·설치하여 강제 급배기를 실시하여야 한다. 이 때의 공기

이동은 작업자의 호흡영역을 경유하는 전체환기가 이루어지므로 작업자는 취급물질에 따른 적합한 방식은 호흡용 보호구를 착용하여야 하며, 배기 장치에는 고성능필터 등 공기정화장치가 설치되어야 한다.

3. 건축물 내부에 폴리우레탄 폼 발포작업을 실시하는 경우 다음의 일반적인 화재예방대책을 준수하여야 한다.

- 가. 폴리우레탄 폼의 난연성을 증가시키기 위하여 원료내에 첨가제를 추가하거나 폴리우레탄 폼의 화학구조를 변경시키는 것은 난연성 증가에 크게 기여하지 못한다. 대부분의 유기화합물 중합체는 가연성이다.
- 나. 폴리우레탄 폼의 발포작업 완료 후에는 폴리우레탄 폼에 열원이 직접 전달되지 않도록 벽면, 천장 등 폼 외면에 난연성 재료를 이용한 마감을 실시하는 것이 좋다.
- 다. 폴리우레탄 폼 인근에서 용접 또는 절단 토치의 사용을 억제하여야 하며, 만약 폴리우레탄 폼과 10 m 이내의 거리에서 토치를 사용할 경우에는 폴리우레탄 폼을 방화덮개 등으로 덮어서 열원으로부터 보호하여야 한다.
- 라. 폴리우레탄 폼 인근에서 화기작업을 수행할 경우 화재발생에 대비한 위험성 평가를 실시하고 작업승인을 득하도록 하여야 한다. 화기작업을 직접 수행하는 근로자는 위험성 평가 및 작업승인을 담당할 수 없다.
- 마. 화기작업을 실시할 경우 경고표지판을 설치하고 화재감시자를 배치하여야 한다.
- 바. 건축물 내에서 인화성물질이 함유된 접착제 등의 유기용제를 사용할 경우 인화성물질의 증기가 폭발하한농도의 25 %에 도달하지 않아야 하고 노출기준을 초과하지 않도록 충분한 환기를 실시하여야 한다.
- 사. 휘발성 액체는 발생원의 표면적이 넓을수록 증발량이 급격히 증가하므로 인화성물질의 용기 및 인화성물질이 묻은 형질 등은 덮개를 덮어서 보관하여야 한다.

참 고 문 헌

1. 가스 관리 및 측정 핸드북(2006), 하니웰애널리틱스(주)
2. 강성동(2002). 다중이용업소 바닥마감재의 연소가스 독성평가에 관한 실험 연구, 서울시립대학교 도시과학대학원 방재공학과 석사학위 논문
3. 백은규, 주귀돈, 성민석 등, CFD를 이용한 환기시스템 평가 및 개선방안 연구(Ⅱ)
4. 이병우, 권성필, 최금란, 사공정호 등(2006). 실내장식물 등 화재위험성 평가시험 용역 최종보고서, 한국소방검정공사
5. 재해조사의견서(2008), 한국산업안전공단 경기남부지도원
6. 정지연, 김판기, 이정주, 이진국 등(2007). 고분자화합물 취급 공정에서의 유해물질 발생실태 및 개선연구, 산업안전보건연구원
7. 조선업 작업환경 개선을 위한 환기장치의 설치기준 및 활용방법(2006), 한국산업안전공단 부산지역본부
8. 현병옥(2001). 건설현장에서 유해·위험물질 취급시 질식·화재·폭발등으로 인한 재해사고의 사례 및 예방대책에 관한 연구, 조선대학교 산업대학원 화학공학과 석사학위 논문
9. Application and technical notes guide(2005), RAE Systems, Inc.
10. OSHA Hazard information bulletins(2005), Safety Hazard Information Bulletin on Fire Hazard of Polyurethane and Other Organic Foam Insulation Aboard Ships and in Construction, OSHA
11. Q & A on Fire and Fire Prevention of Rigid Polyurethane Foam(2000), Japan Urethane Industry Institute 등
12. T/S 핸드북(2008), http://www.kmci.co.kr/technology/1_2_1.asp, 금호미쓰이화학(주)

A Experimental Study to Prevent Fire and Explosion in Case of Working in Confined Space

Bo-Hyuk Ryu, Jong-Han Lee, Kye-Mook Yoo, Hyun-Hee Park,
Jung-Soo Kim, Kwang-Jae Chung

*Center for Safety and Hygiene Research,
Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA
34-4, Gusan-Dong, Bupyeong-Ku, Incheon 403-711, Korea*

<Abstract>

Forty people were killed and 10 others were injured in a raging fire ignited by explosion inside a cold storage warehouse under construction in Icheon, Gyeonggi province. Recently similar blaze accidents have happened several times in warehouse construction. To prevent similar accidents, 5 laboratory experiments were studied.

First, we reviewed physical and chemical properties of 7 materials used in warehouse include 3 inflammable chemicals (1 duct-cooling-sponge adhesive which consists of 50% toluene and 20% acetone, 1 PVC adhesive consists of methyl ethyl ketone and 1 nozzle cleanser consists of ethylene glycol mono ethyl ether)

Second, CFD(Computerized Fluid Dynamics) simulation was carried out to find out ventilation condition in warehouse. Results from simulation in

basement's cold storage room and central aisle, most area showed low air change per hour.

Third, inflammable vapour's concentration was observed in 2m-height Acryl chamber and concentration measured in 3 different heights (0.5m, 1m, 1.8m). When inflammable material source located at the top of chamber, the concentration showed almost similar at the 3 heights. When inflammable material source located at the bottom of chamber, the concentration showed big difference among each 3 chamber height. Height at 0.5m showed almost 2 times higher concentration than average concentration.

Forth, we made 4 confined spaces (W 1.2m $\times$ L 1.2m $\times$ H 0.8m) to check the generated gas while spraying polyurethane foam same as cold storage warehouse. Ethylene glycol mono ethyl ether from nozzle cleanser showed 4.8 ppm and HCFC-141b from forming agent showed 348 ppm right after spraying and it has decreased to 50 ppm within 24 hours.

7 days after polyurethane spraying, keeping the confined space conditions, we ignited the space with electric heatin coil wire which have 100J/sec by touching the bottom of space. First test box(confined space) ignited after 30 sec-heating, second test which added 1% of HCFC-141b ignited after 45 sec-heating, third test shic added 0.5% of Toluene ignited after 10 sec-heating. This imply that HCFC-141b delayed ignition and Toluene help the ignition.

Ignitiation could not continued to fire at all 4 test boxes when igniting on bottom of the space, whereas igniting on edge of the box, it continued to fire even after elimination the heating coil wire. The

blaze spread out 102 sec after igniting and showed 696.51kW of heat release after 214sec.

Key words: Confined space, Flammable material, Fire & Explosion, Ventilation, Foaming, Polyurethane foam

〈〈연 구 진〉〉

연구기관 : 산업안전보건연구원

연구책임자 : 류보혁 (소장, 안전위생연구센터)

연 구 원 : 이종한 (팀장, 산업위생연구팀)

유계묵 (연구위원, 산업위생연구팀)

박현희 (연구원, 산업위생연구팀)

김정수 (연구원, 안전공학연구팀)

정광재 (연구원, 산업위생연구팀)

참여연구원 : 이근원 (팀장, 위험성연구팀)

이정석 (연구원, 위험성연구팀)

〈〈연 구 기 간〉〉

2008. 4. 15 ~ 2008. 6. 30

본 연구보고서에 기재된 내용은 연구책임자의 개인적 견해이며, 우리 연구원의 공식견해와 다를 수도 있음을 알려드립니다.

산업안전보건연구원장

밀폐공간 작업의 화재·폭발 예방 연구

(보건분야 - 연구자료 연구원 2008-141-1478)

발 행 일 : 2008년 6월 30일
발 행 인 : 산업안전보건연구원 원장 박두용
연구책임자 : 안전위생연구센터 소장 류보혁
발 행 처 : 한국산업안전공단 산업안전보건연구원
주 소 : 인천광역시 부평구 구산동 34-4
전 화 : (032) 5100-785
F A X : (032) 518-0864
Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>

인쇄 : (사)리트릭 (02.2269-1919)

[비매품]