산업재해예방
안전보건공단
산업안전보건연구원

감광제 제조공정에서의 화재·폭발 위험성평가

2014년도 화학물질 위험성평가 보고서

산업안전보건연구원 화학물질센터

감광제 제조공정에서의 화재·폭발 위험성평가

요 약 문

최근 들어 전자제품의 기술혁신과 최첨단화에 따라 반도체 및 TFT-LCD 제조 공정 중 포토공정(Photo-lithography) 등에 중요한 화학물질인 감광제의 수요가 급증하고 있다. 감광제를 제조하기 위해서는 고분자수지(Resin), 용제(Solvent), 광활성제(PhotoActive Compound;PAC) 등의 원료가 필요하다. 그러나 감광제 및 감광제 제조 원료에 사용되는 화학물질의 물리화학적 특성 및 물리적 위험성에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

또한 2013년 1월 전북 소재 OOOO 감광제 원료 생산공정에서 원심분리기를 이용하여 감광제 원료, 물, 톨루엔을 분리하는 작업 중 원심분리기 내부에서 폭발이 발생하여 작업자 1명이 사망하고 원심기 2기가 전파한 사고가 발생하였고, 2013년 3월 청주 소재 공장에서 감광액 1ℓ가 누출되는 사고가 발생되었다.

따라서 본 위험성평가 보고서에서는 감광제 제조공정 및 감광제 원료 제조 공정에서 발생되는 혼합물의 물리화학적 특성 및 화재·폭발 특성을 측정하고 평가하여, 위험성을 사전에 제거하고 안전한 사용을 위한 정보를 제공하고자 한다. 이를 위하여 감광제 제조 관련 공정 운전 중에 발생될 수 있는 혼합물을 아세톤 혼합물을 중심으로 선정하였고, 감광제 제조 관련 공정에서 혼합물을 직접 샘플링하여 위험성 평가를 실시하였다.

선정된 혼합물에 대해 끓는점, 비중, 인화점, Reid 증기압, 폭발한계, 동점도, 열분석 등을 통하여 물리화학적 특성을 측정하고, 문헌에서 인용된 예측방법과 비교·검토 하였다. 그리고 이 결과를 바탕으로 물리적 위험성평가를 실시하였다.

이상의 결과를 요약하면 아세톤을 포함하는 혼합물의 경우, 일부 물리화학적 특성에서는 측정값과 추정값이 허용오차 범위 내에서 일치하는 결과를 나타냈으며, 몰분율에 따른 경향성을 보임으로 인하여 평가범위 이외의 혼합조성에 대한 특성을 추정할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 폭발한계, 인화점 등에서는 측정값과 추정값 사이에 오차 범위를 초과하는 차이가 발생하였다. 감광제 제조 관련 공정의 운전 중에 직접 샘플링한 시료에서는 커다란 위험성을 발견되지 않았고 사고당시의 혼합물 상태를 재현한 시료에서는 폭발위험분위기 형성의 가능성이 있음을 추정할 수 있었다.

지금까지의 연구 결과들을 종합하여 볼 때 감광제 제조 관련 공정 중 발생될 수 있는 혼합물의 물리화학적 특성 및 화재·폭발 위험성을 평가하고 공정설계 등에 반영할 경우에는 문헌들을 이용한 추정값이 다소 신뢰성이 떨어지기 때문에 이를 사용하기보다는 실제

KOSHA OSHRI

운전 조건을 고려하여 측정한 실험데이터를 사용하는 것이 더욱더 안전할 것으로 판단된다.

중심어 : 감광제(Photoresist), 광활성제(PAC, Photo Active Compound), 아세톤(Acetone), 톨루엔(Toluene), 프로필렌 글리콜 모노에틸 아세테이트(PGMEA), 끓는점, 비중, Reid 증기압, 인화점, 폭발하한계, 열분석

KOSHA OSHRI

차 례

요 약 문 ·· i

Ⅰ. 서 론 ·· 1

Ⅱ. 감광제 제조공정 및 사고사례 ·· 3

2-1. 감광제 제조 관련 공정 ·· 3
2-2. 사고 사례 ·· 5

Ⅲ. 실 험 ·· 8

3-1. 실험대상 혼합물 및 특성 ·· 8
1) 톨루엔(Toluene) ·· 8
2) 아세톤(Acetone) ·· 9
3) PGMEA(Propylene Glycol monoMethyl Ether Acetate) ········· 10

3-2. 실험장비 및 방법 ·· 12
1) 끓는점(boiling point) ·· 12
2) 비중(specific gravity) ·· 15
3) 인화점(flash point) ·· 18
4) 증기압(vapor pressure) ·· 22
5) 폭발한계(explosion limit) ·· 27
6) 동점도(Kinematic viscosity) ·· 33
7) 열분석(DSC, TGA) ·· 35
8) 시차주사열량계(DSC) ·· 35
9) 열중량분석기(TGA) ·· 37

KOSHA OSHRI

IV. 감광제 제조공정 혼합물의 물리화학적 위험성 평가 ···· 39
4-1. 사고 시료 혼합물의 위험성 ···· 40
4-2. 감광제 제조 관련 샘플링 혼합물의 위험성 ···· 43
4-3. 감광제 제조 관련 혼합물의 위험성 ···· 48
4-4. 사고예방 대책 ···· 61
V. 요약 및 결론 ···· 63
참고문헌 ···· 65
부록 ···· 67

KOSHA OSHRI

표 차 례

<표 1> 실험대상 주요물질의 물질안전보건자료 요약 ···· 11
<표 2> MSDS DB별 순수 물질의 끓는점 데이터 비교 ···· 12
<표 3> 액체의 밀도 및 비중 측정방법의 종류 ···· 15
<표 4> MSDS DB별 순수 물질의 비중 데이터 비교 ···· 15
<표 5> 온도에 따른 순수 물질의 밀도계산을 위한 상수 ···· 16
<표 6> 인화점 시험 방법의 종류 ···· 19
<표 7> MSDS DB별 순수 물질의 인화점[℃] 데이터 비교 ···· 19
<표 8> 끓는점 데이터를 이용한 순수 물질의 인화점 추정 ···· 20
<표 9> 화학물질의 증기압 측정법의 종류 및 측정범위 ···· 24
<표 10> MSDS DB별 순수 물질의 증기압[mmHg] 데이터 비교 ···· 24
<표 11> 변형된 Antonie식의 파라메타 및 증기압 추정 결과(@25 ℃) ···· 25
<표 12> MSDS DB별 순수 물질의 폭발하한계[%] 추정 결과 비교 ···· 28
<표 13> 순수 물질의 폭발하한계[%] 추정 결과 비교 ···· 30
<표 14> 열분석 측정방법의 종류 ···· 35
<표 15> DSC measuring cell 사양 ···· 36
<표 16> TGA 사양 ···· 38
<표 17> 평가대상 혼합물 구성 비율 ···· 40
<표 18> 사고 재현 시료의 끓는점 측정결과 ···· 41
<표 19> 사고 재현 시료의 Reid 증기압 측정결과 ···· 41
<표 20> 사고 재현 시료의 인화점 측정결과 ···· 42
<표 21> DSC 및 TGA 시험조건 요약 ···· 43
<표 22> 샘플링 시료의 동점도 시험 결과 ···· 47
<표 23> 샘플링 시료의 인화점 측정결과 ···· 47
<표 24> 샘플링 시료의 끓는점 측정결과 ···· 48
<표 25> 아세톤 혼합물에 대한 끓는점 측정결과 ···· 49

KOSHA OSHRI

<표 26> 아세톤 혼합물에 대한 끓는점 추정결과 …… 50
<표 27> 아세톤 혼합물에 대한 비중 측정결과 …… 51
<표 28> 아세톤 혼합물의 비중 추정결과와 측정값의 결과 비교 …… 53
<표 29> 아세톤 혼합물의 인화점 측정 결과 …… 54
<표 30> 아세톤 혼합물의 인화점 추정 결과 …… 56
<표 31> 아세톤 혼합물에 Reid 증기압 측정 결과 …… 57
<표 32> 아세톤 혼합물의 Reid 증기압[kPa] 측정값과 추정값의 비교 …… 58
<표 33> 아세톤 혼합물의 폭발하한계 측정결과와 추정결과 비교 …… 60

KOSHA OSHRI

그 림 차 례

[그림 1] 노블락 수지 제조 공정흐름도 ···· 3
[그림 2] 광활성제 제조 공정흐름도 ···· 4
[그림 3] 감광제 제조 공정흐름도 ···· 5
[그림 4] 사고발생 공장의 광활성제 제조 공정흐름도 ···· 5
[그림 5] 세척 공정 흐름도 ···· 6
[그림 6] 압력에 의한 끓는점 결정을 위한 Nomograph ···· 13
[그림 7] 끓는점 측정장치 ···· 14
[그림 8] 액체의 비중 측정장치 ···· 17
[그림 9] 테그밀폐식 인화점 시험장치 ···· 21
[그림 10] Reid 증기압 측정장치 ···· 26
[그림 11] 온도와 가연성 물질의 연소 특성간의 관계 ···· 27
[그림 12] 폭발한계 측정 장치 ···· 31
[그림 13] ASTM E 681-09에 의한 폭발하한계 시험절차 ···· 32
[그림 14] 동점도 시험기 ···· 33
[그림 15] DSC(Differential Scanning Calorimeter) ···· 36
[그림 16] TGA(Thermo Gravimetric Analyzer) ···· 37
[그림 17] 샘플링 시료의 사진 ···· 39
[그림 18] 시료 2의 DSC curve (개방형 pan 사용) ···· 44
[그림 19] 시료 2의 DSC curve (밀폐형 pan 사용) ···· 44
[그림 20] 시료 3의 DSC curve (개방형 pan 사용) ···· 45
[그림 21] 시료 3의 DSC curve (밀폐형 pan 사용) ···· 45
[그림 22] 시료 2의 TGA curve ···· 46
[그림 23] 시료 3의 TGA curve ···· 46
[그림 24] 이성분계 아세톤 혼합물의 몰분율에 따른 끓는점 변화 ···· 49
[그림 25] 열역학적 관계식별 끓는점 추정결과의 편차 ···· 51

KOSHA OSHRI

[그림 26] 이성분계 아세톤 혼합물의 몰분율에 따른 비중 변화 ······················ 52
[그림 27] 이성분계 아세톤 혼합물의 몰분율에 따른 인화점 변화 ················· 54
[그림 28] 이성분계 아세톤 혼합물의 모델별 인화점 추정 결과 ······················ 56
[그림 29] 이성분계 아세톤 혼합물의 몰분율에 따른 Reid 증기압 변화 ······ 57
[그림 30] 아세톤 혼합물의 종류별 Reid 증기압 측정결과와 모델별 추정결과와의 비교 59
[그림 31] 이성분계 아세톤 혼합물의 몰분율에 따른 폭발하한계 변화 ········ 60

KOSHA OSHRI

I. 서 론

2013년 1월 전북 소재 OO(주) 감광제 원료 생산 공정에서 원심분리기를 이용하여 감광제 원료, 물, 톨루엔을 분리하는 작업 중 원심분리기 내부에서 폭발이 발생하여 작업자 1명이 사망하고 원심기 2기가 전파한 사고가 발생하였고, 2013년 3월 청주 소재 공장에서 감광액 1ℓ가 누출되는 사고가 발생되었다.

일반적으로 감광제(Photoresist)는 특정한 파장의 빛에 반응하여 화학적 변화를 일으킨 후 물리적, 화학적 성질의 변화를 이용하여 특정한 패턴을 전사할 수 있게 하는 화학물질로서 반도체 회로소자 제조 공정 중 리소그래피(Lithography)[1]에 사용되는 핵심 재료이다.

감광제는 고분자수지(Resin), 용제(Solvent), 광활성제(PAC, PhotoActive Compound), 첨가제(Additives)로 구성되어 있다. 이중 용제는 감광제를 액체 상태로 유지시켜 기판에 도포하기 쉽게 만들고, 고분자수지는 고분자 물질로서 막의 기계적인 성질을 결정하며, 광활성제는 빛에 의한 광화학 반응을 일으킨다. 포지티브 광활성제의 경우 광활성제가 고분자가 용매에 녹는 것을 억제하는 용해 억제제(Dissolution inhibitor) 역할을 하는데 빛에 노출되지 않으면 감광제에 용매에 녹는 것을 억제해 주다가 자외선에 조사되면 구조가 깨지면서 더 이상 용매 억제기능을 하지 못해 결국 빛에 조사된 부분이 선택적으로 녹아 들어가게 된다. 이러한 기작을 용해억제형이라고 한다. 또 하나의 예로 화학증폭 레지스트(CAR, Chemically Amplified Resist)가 있는데 여기에는 촉매작용을 하는 광활성제가 들어 있어 약간의 빛으로도 사슬 반응을 일으키고 궁극적으로 아주 적은 양의 빛으로도 고감도를 유지할 수 있도록 만들어졌다. 이는 최근의 단파장 빛들이 흡수가 잘 되어 적은 양의 빛으로도 해상도를 유지해야 하기 때문이다.

감광제는 크게 두 가지로 나뉘는데 감광된 부분의 현상액에 대한 용해도에 따라 포지티브형과 네거티브형 감광제로 나뉜다. 포지티브형 감광제는 노광된 부분이 현상액에 용해되며, 네거티브형 감광제는 노광된 부분이 녹지 않고 노광되지 않은 부분이 용해되어 나타난다. 감광제의 성분을 보면 크게 용제를 제외하고 2성분, 3성분으로 구성되는데 파장이 긴 G-선(436 nm), I-선(365 nm)의 자외선 경우는 이성분계를 주로 사용했으나 최근에 단파장(KrF(248 nm), ArF(193 nm), F2(157 nm))쪽으로 기술이 발전함에 따라 점차 3성분계로 바뀌고 있다.

반도체 생산에 사용되는 이성분계 감광제는 DNQ(DiazoNaphthoQuinone)와 노블락 수

1) 원하는 회로설계를 유리판위에 금속패턴으로 만들어 놓은 마스크(mask)라는 원판에 빛을 쬐어 생기는 그림자를 웨이퍼 상에 전사시켜 복사하는 기술이며 반도체의 제조 공정에서 설계된 패턴을 웨이퍼 상에 형성하는 가장 중요한 공정

지(Novolak resin)로 구성되어 있으며, DNQ는 알칼리 수용액에 불용성인 광활성제(PAC)으로서 용해억제제(Dissolution inhibitor)로 작용하지만, 자외선에 노광되면 인덴케텐을 형성하고, 생성된 인덴케텐은 물과 반응하여 알칼리 가용인 3-인덴칼본산으로 변하게 되어 현상액인 알칼리 수용액에 잘 녹는 용해 촉진제로 작용하게 된다. 즉, NQD(NaphthoQuinone Diazide)를 15~25(weight %)로 넣은 노볼락 수지막을 노광함으로서 노광 영역의 용해성이 증가하고 포지티브 상이 남게 된다.

노블락 수지는 산 촉매(옥살산 등)하에서 페놀계 화합물(m/p-cresol 등)과 포름알데히드의 축합반응으로 합성되며, 물성을 개선하기 위해 페놀계 화합물로서 m/p-cresol과 함께 2,5-dimethylphenol, 3,5-dimethylphenol 등을 첨가하기도 한다.

용매로는 PGMEA(Propylene Glycol monoMethyl Ether Acetate)가 주로 사용되고, 감광제 구성의 중요 성분으로 점도에 따라 약 55~85 %를 포함되고 있다. 이것은 고비점(약 145℃), 저증기압(약 0.3kPa, 실온)으로서 누출된 경우 증발이 빨리 일어나지 않는 특징이 있다. 그리고 PGME(Propylene glycol monomethyl ether)도 사용된다. 첨가제는 감광제에 산화억제, 평활성, 접착성 증가 등의 기능을 부여하기 위해 사용된다.

본 위험성평가 보고서에서는 최근 들어 전자제품의 기술혁신과 최첨단화에 따라 수요가 급증하고 있는 반도체 및 TFT-LCD 제조의 포토공정(Photo-lithography) 등에 주로 사용되고 있는 감광제를 생산하는 공정과 이에 원료로 사용되는 고분자수지(Resin), 광활성제(PAC) 등을 생산하는 공정을 고찰하여 공정 중에 발생되는 혼합물의 물리화학적 특성과 물리적 위험성 평가하고자 한다. 또한, 감광제 제조 관련 공정에서 발생되는 혼합물의 위험성 정보를 사업장 및 근로자들에게 제공하여 감광제 제조 관련 공정 및 동종업종의 유사한 사고예방에 도움을 주고자 한다.

KOSHA OSHRI

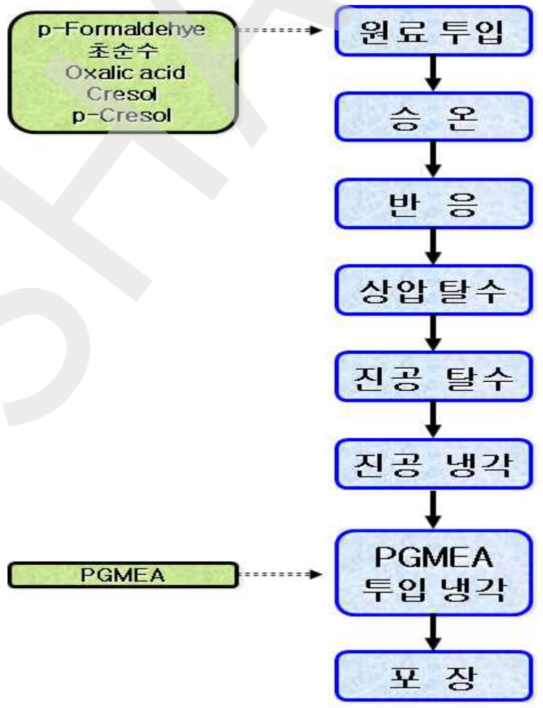
Ⅱ. 감광제 제조공정 및 사고사례

2-1. 감광제 제조 관련 공정

감광제는 제조 관련 공정은 감광제의 원료인 고분자수지(Resin)와 광활성제(PAC)를 제조하는 공정, 이러한 원료를 혼합하여 감광제를 제조하는 공정 등으로 구분할 수 있다.

1) 노블락 수지 제조

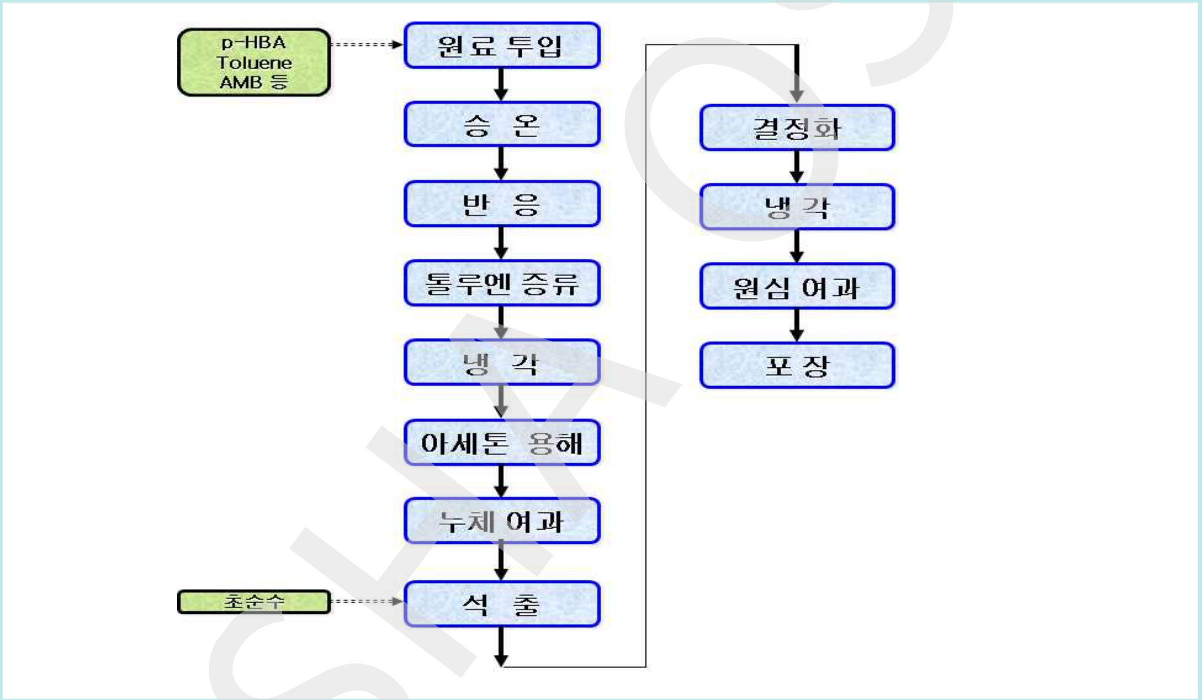
노블락 수지 제조공정의 하나로서 제조 순서는 [그림 1]과 같다. 원료로 Cresol, p-Cresol, p-Formaldehyde, 초순수, Oxalic Acid를 투입하고 교반한다. 그 후 열매체유를 이용하여 승온 후 환류 반응을 진행한다. 반응이 종료되면 축합수를 제거하기 위해 상압에서 170 ℃까지 증류한다. 과량으로 들어가는 Cresol을 제거하기 위해 열원을 가하면서 190 ℃까지 진공탈수를 실시 후 냉각을 시킨다. 상압상태에서 PGMEA를 투입하여 50 ℃ 냉각 후 제품을 포장한다.



[그림 1] 노블락 수지 제조 공정흐름도

2) 광활성제 제조

광활성제(PAC) 제조공정의 하나로서 제조 순서는 [그림 2]와 같다. 반응을 위해 원료인 P-HBA(p-Hydroxy Benzoic Acid) 등을 투입하고 제품색상 변질을 막기 위해 질소 치환 및 퍼지를 하여 준다. 그 후 반응기에 톨루엔을 유량계를 조절하여 적하 투입을 해주고 스팀을 사용하여 승온시키고, 질소는 승온시까지 계속 투입하여 준다. 유수분리기에서 물과 톨루엔을 분리해 주며 순환반응을 한다. 반응이 종료되면 과량으로 들어가는 톨루엔을 증류 후에 냉각수를 이용해 40 ℃ 이하로 냉각을 시킨다. 냉각된 대상물질에 아세톤을 투입하여 용해시키고 누체여과기를 사용하여 여과시킨다. 이온수를 투입하여 제품을 석출시켜 결정화한 후 냉각시킨다. 그 후 원심분리기로 여과를 진행한 후 제품을 포장한다.

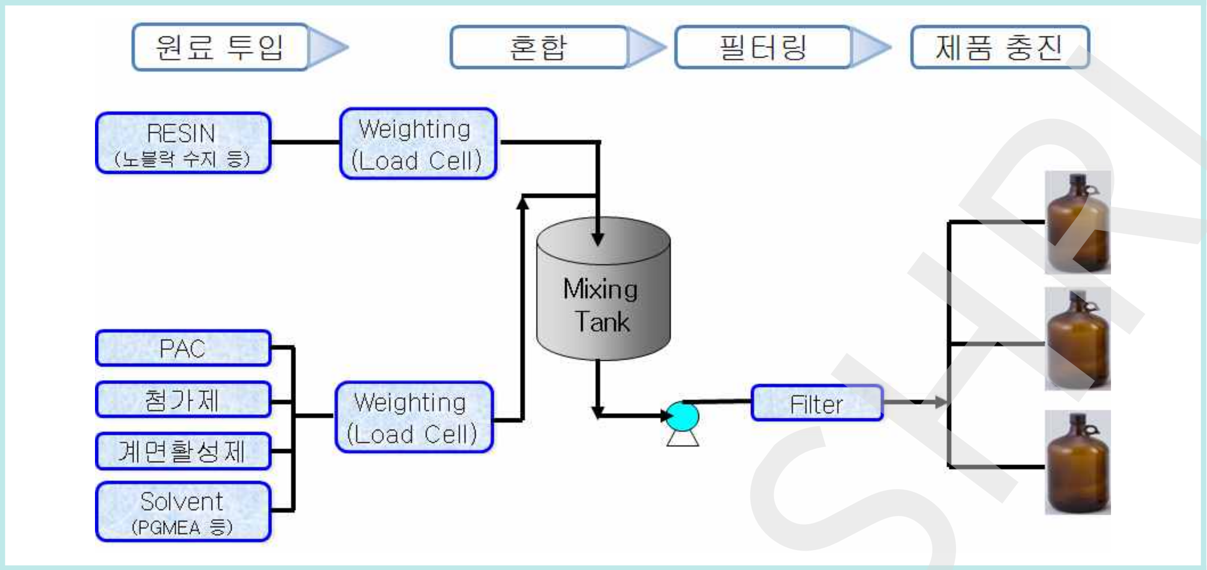


[그림 2] 광활성제 제조 공정흐름도

3) 감광제 제조

제조 순서는 [그림 3]과 같이 혼합탱크에 PGMEA와 노블락 수지를 투입하여 노블락 수지를 용해시키고, PAC, 첨가제, 계면활성제 등을 추가 투입하여 혼합탱크에서 교반기를 이용하여 혼합시킨다. 그 후에 점도 조정을 실시하고, 여러 개의 필터를 사용하여 원하는 입도까지 여과를 실시한 후 제품을 제조한다. 이 후 병 등에 충진하고 포장하여 출하한다.

KOSHA OSHRI

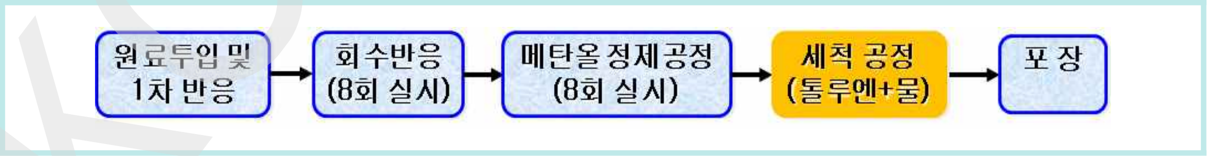


[그림 3] 감광제 제조 공정흐름도

2-2. 사고 사례

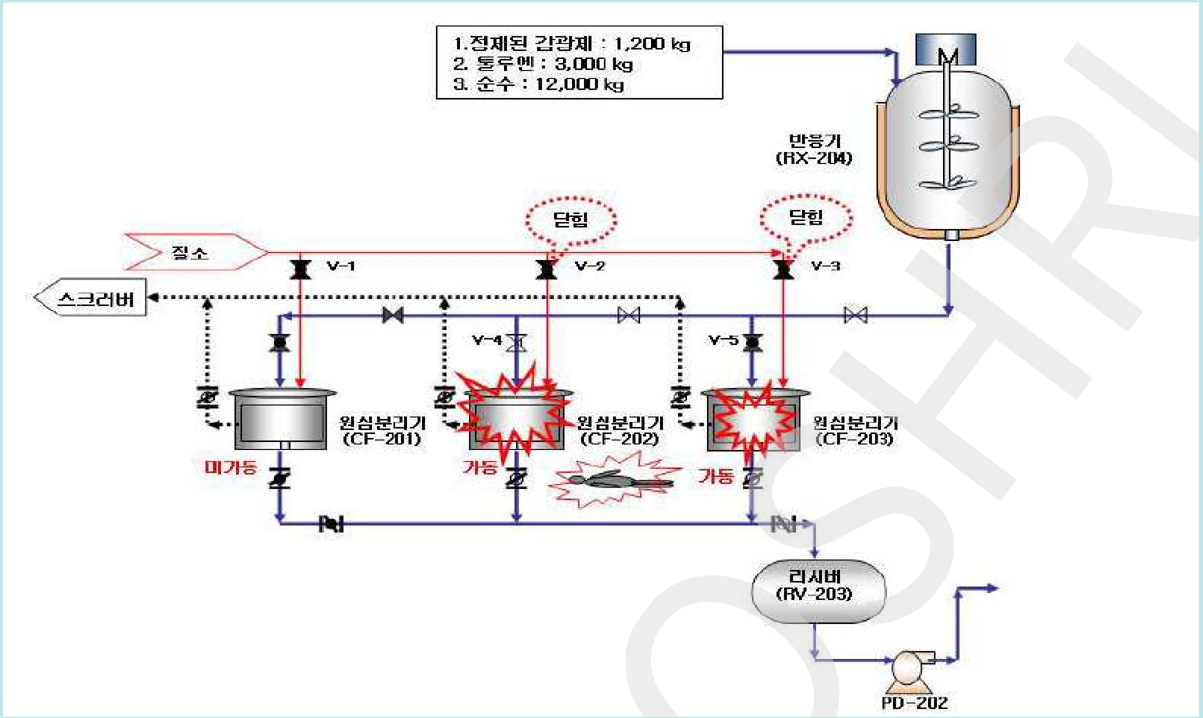
2013년 1월 11일(금) 전북 소재 ○○(주) 감광제 원료 생산 공정에서 원심분리기를 이용하여 감광제 원료, 물, 톨루엔을 분리하는 작업 중 원심분리기의 내부로 대상물질을 공급받던 중 대상물질에 포함된 톨루엔과 물의 혼합물 증기농도가 폭발범위 내에 있는 상태에서 원심분리기의 고속 회전으로 발생된 정전기 등의 점화원에 의해 화재·폭발이 발생하여 작업자 1명 사망, 원심기 2대가 전파되는 사고가 발생하였다.

사고가 발생한 공장은 감광제의 원료인 광활성제를 제조하는 장소로 [그림 4]와 같이 반응기에 원료를 투입하여 최초 1차 반응시키고, 여과기를 통과한 여과액을 다시 반응시키는 회수 반응 8회 실시, 제품인 감광제(wet cake)를 메탄올로 정제하는 메탄올 정제 공정 8회 실시, 마지막으로 메탄올로 정제된 제품을 반응기(RX-204)에서 톨루엔과 물(순수)로 세척 후 원심분리기를 이용하여 제품을 생산하는 공정으로 구성되어 있다.



[그림 4] 사고발생 공장의 광활성제 제조 공정흐름도

KOSHA OSHRI



[그림 5] 세척 공정 흐름도

이 중에 사고공정은 세척공정으로 공정 흐름은 [그림 5]와 같으며 작업순서는 다음과 같다.

1) 원료투입

반응기(RX-204)에 정제된 감광제(wet cake)를 맨홀을 통해 약 1,200 kg 투입한 후, 배관을 통해 톨루엔 3,000 kg을 투입(약 40분 소요)과 동시에 교반기로 교반시작(약 105 RPM)하고 그 다음 물 12,000 kg을 투입(약 50분 소요)하면서 승온을 시작한다.

2) 승온

반응기(RX-204)의 온도를 75~82 ℃까지 1시간 동안에 스팀으로 승온하고 이 온도를 3 시간 동안 유지한다.

3) 냉각

냉각수로 1시간 동안 15 ℃까지 냉각을 실시한다.

4) 원심분리 여과 공정

냉각에 의해 반응기의 내부 온도가 15 ℃로 낮아지면 원심분리기로 공급하고 질소를 투입하여 원심분리여과를 진행하고 작업자는 대상물질이 원심분리기에서 원하는 양의 고체상 제품(약 100 kg)이 될 때까지 대상물질 공급배관의 밸브를 수시로 열어 원심분리기로 공급(약 30~50분 소요)한다. 원하는 양의 제품이 원심분리기로 투입되면 대상물질 공급밸브를 닫고 1시간 동안 회전시키고 초순수 세정(washing)은 공급 완료 후와 공급이 중단되고 회전 시작 후 30분이 경과된 시점에 30 LPM으로 2분간 실시한다.

사고 당시 [그림 5]에서 같이 총 3기의 원심분리기 중 1기(CF-201)는 고장으로 미가동 상태이고, 2기(CF-202, CF-203)만 가동 중이었으며, 2기중 CF-203의 대상물질 공급배관 밸브(V-5)는 닫혀있고 나머지 CF-202로의 대상물질 공급배관 밸브(V-4)는 열려있는 상태였으며, CF-202와 CF-203에 번갈아 가며 대상물질을 공급 중이였던 것으로 추정된다. CF-202와 CF-203의 질소 공급배관 밸브(V-2, V-3)가 닫혀있어 원심분리기 내부의 대상물질에 포함된 톨루엔과 물의 혼합물 증기농도가 폭발하한농도에 도달하여 원심분리기의 고속회전으로 인해 발생한 정전기 등에 의한 점화원에 의해 폭발이 발생된 것으로 추정된다.

또한, 원심분리기 내부에서 폭발한 것으로 추정되는데 그 이유는 운전 중에 원심분리기의 덮개는 볼트로 고정되어 밀폐되어 있어야 하나 덮개가 열린 상태였으며, CF-202의 내부 투시 유리의 파손, 덮개를 고정하는 볼트 고정부위 휨, 스크레버로 연결되는 배관에 설치된 플럭시블 호스의 변형(폭발당시 순간적인 진공형성으로 내부로 쭈그러짐)등이 있으며, CF-202에 이웃한 CF-203의 덮개가 열려 있는 것으로 보아 CF-202에서 1차 폭발이 있었고 연결된 배관(하부의 폐액 드레인 배관 4인치)을 통해 화염이 CF-203으로 전파되었을 것으로 추정된다.

KOSHA OSHRI

Ⅲ. 실 험

3-1. 실험대상 혼합물 및 특성

실험대상 혼합물로 아세톤-톨루엔, 아세톤-물, 아세톤-PGMEA의 아세톤 혼합물과 사고 당시 재현 혼합물, 감광제 제조 관련 공정에서 샘플링한 혼합물을 선정하였으며, 아세톤, 톨루엔, 및 PGMEA의 주요 특성은 다음과 같다.

1) 톨루엔(Toluene)

톨루엔(화학식: $C_6H_5CH_3$, CAS No.: 108-88-3, 분자량: 92.14)은 천연 수지인 톨루 발삼(tolu balsam)의 건류에 의해 얻어진 “toluol”로부터 유래된 이름으로 벤젠의 수소원자 1개를 메틸기(methyl group)로 치환한 화합물로 무색의 액체이며, IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)명으로는 메틸벤젠(methyl benzene)이라고 한다. 19세기 후반에는 석탄 건류의 부산물을 이용하여 생산하였으나, 현재는 대부분이 원유 정제분류의 촉매개량(catalytic reforming)에 의해 생산되고 있다. 물에는 녹지 않지만 에탄올, 에테르, 벤젠 등 대부분의 유기용매와는 임의의 비율로 혼합하며, 상온에서 공기 중으로 쉽게 날아가는 대표적인 휘발성 유기화학물(VOC) 중에 하나이다. 정제되지 않은 대부분의 톨루엔은 옥탄가를 높이기 위하여 휘발유에 첨가하는 BTX(Benzene, Toluene, Xylene) 혼합물의 제조용으로, 정제된 톨루엔의 50 % 정도는 벤젠을 생산하는 데 사용된다. 특히 물리화학적인 특성이 비슷한 벤젠에 비해 톨루엔은 독성이 낮고 가격이 저렴하기 때문에 페인트, 코팅제, 접착제, 잉크 및 청소용제 등의 용매와 나일론, 폴리우레탄 등의 폴리머 제조 등 광범위하게 사용된다.

톨루엔은 인화점이 4 ℃인 인화성액체이며 산화성물질과 혼합시 폭발할 우려가 있다. 2007년 환경부 유해화학물질 사고사례집에 의하면 2000년부터 2006년까지 발생한 화학물질관련 사고 중 톨루엔이 18건으로 가장 많았고, 염산 15건, 유사휘발유 15건, 황산 12건, 시너 12건, 휘발유 10건, 석유 9건, 암모니아 7건, 수소 7건, 솔벤트 7건의 순으로 나타났다. 이들 화학물질에 의한 사고는 전체 사고건수의 약 36 %를 차지하며, 톨루엔이 구성성분으로 첨가되는 시너와 유사휘발유 등을 포함하면 톨루엔에 의한 사고가 전체 화학물질 사고의 약 19.9 %를 차지하는 것으로 추정할 수 있다.

톨루엔은 인체와 동물을 대상으로 한 연구들에서 일반적으로 암을 유발하지 않는 것으로 나타났으나, 신경계에 영향을 줄 수 있는 것으로 알려져 있다. 통상 적은 양의 톨루엔에 노출된 경우 피곤, 무력감, 술에 취한 것 같은 행동, 기억 상실, 구토, 식욕 부진, 청력과 시력 저하 등의 증세가 나타날 수 있으며 이러한 증세들은 톨루엔에 대한 노출이 중지될 경우 일반적으로 사라지는 것으로 알려져 있다. 짧은 시간에 과량의 톨루엔을 흡입하게 되면 빈혈, 어지럼증, 졸림 등의 증세가 나타나며 심할 경우 의식불명, 사망에 이르게 되고 높은 농도의 톨루엔 노출은 신장에 이상을 유발하는 것으로 알려져 있다. 국내 톨루엔 중독에 대한 재해사례는 톨루엔 단독으로 노출되기 보다는 다른 유기용제와 함께 복합적으로 노출된 경우가 많으며, 환기가 불량한 사업장 환경에서 급성적으로 단기노출에 의한 질식 및 신경학적 증상의 발현이 대부분인 것으로 알려져 있다. 톨루엔 역시 산안법에 의하여 관리대상 유해물질로 지정되어 관리되고 있다. 현재 톨루엔의 국내 유통량을 정확히 확인 할 수 없으나 2010년 환경부의 유독물영업자 등의 실적보고에 의하면 제조량이 약 92만 톤이고 수입량이 약 36만 톤인 것으로 조사되었다.

2) 아세톤

아세톤(화학식: CH_3COCH_3, CAS No.: 67-64-1, 분자량: 58.08)은 향기가 있는 무색의 액체로서 케톤[2)]의 가장 간단한 형태로, 양쪽에 하나씩 총 두(di)개의 메틸기(methyl)와 결합하고 있기 때문에 IUPAC 명으로 디메틸케톤(dimethylketone)이라고 부르기도 한다. 또한 탄소가 총 세 개인 프로판(propane)에서 변형된 케톤(ketone)이라는 의미에서 프로판온(propanone)이라고 부르기도 한다.

공업과 화학에서 중요한 유기용매이며, 물에 잘 녹으며 유기용매로서 다른 유기물질과도 잘 섞인다. 그래서 물로 세척이 되지 않는 물질을 아세톤으로 처리하면 쉽게 세척할 수 있어 일상생활에 많이 사용된다. 예를 들어, 페인트를 지우는 데 쓰이며, 손톱에 바른 에나멜을 지우는 데에도 많이 쓰인다. 그렇지만 인화성이 강해 불이 잘 붙으며, 폭발의 위험이 있기 때문에 화기에 가까이 두어서는 안 된다. 2차 알코올인 아이소프로판올을 산화시키면 얻을 수 있다.

가장 단순한 지방성 케톤인 아세톤은 공업용 용매와 화학 중간물질로 널리 이용된다. 또한 디아세톤 알코올, 아세틸렌, 무수아세트산, 메틸 이소부틸 알코올, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 이소부틸 카르비놀, 메틸 이소부틸 케톤, 메타크릴산, 메타크릴산 메틸, 비소페놀

2) 탄소가 산소와 이중결합을 하고 있고 그 탄소가 또 다른 두 개의 결합자리를 가지고 있어 두 알킬기(alkyl group)들과 결합하고 있는 형태의 화합물인 RCOR'의 총칭이다. 2차 알코올을 산화시켜 얻을 수 있으며 탄소 사슬이 적은 것은 물에 잘 녹는다. 탄소가 3개인 아세톤은 여러 가지 유기화합물을 잘 녹이는 성질이 있어 용매로 쓰인다.

KOSHA OSHRI

A, 클로로포름, 요오드포름, 이소포론, 이소프렌, 브로모포름, 연기 없는 가루, 폭발물, 윤활유, 페인트, 니스, 래커, 인쇄 잉크, 방수제, 접착제, 셀룰로오스 수지, 아세트산 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 아크릴 섬유, 레이온, 인조견, 합성고무, 폴리우레탄 발포제, 사진용 필름 등을 제조하는데 사용된다.

그리고 아세톤의 약 24배 이상 부피의 아세틸렌 가스를 녹일 수 있으므로 아세틸렌 가스를 보관하는데 유용하다. 아세틸렌 가스는 아세틸렌 실린더의 충전제인 다공성 물질에 녹아 있는 아세톤에 용해된다. 이 저장 방법은 70 ℉(21.1 ℃)에서 250 psig(1724 kPa)를 사용할 수 있다. 또한 가죽 및 고무 제조 산업에서 접합용 용매로 사용되며 정밀 기계의 청소와 건조에 사용된다. 즉, Acetone의 주요용도는 1)화학원료 2) 상업제품에 쓰이는 용매 3) 공업용 용제의 세가지 범주로 나누어 볼수 있다.

독성 영향으로는 진정, 현기증, 의식소실과 같은 중추신경계 억제작용이 흔하게 나타나고 흡입 시 오심, 구토, 두통, 홍분, 메스꺼움, 피로, 기관지 자극의 증상이 나타날 수 있다. 액체 아세톤에 장기간 또는 반복적으로 노출되면 피부가 탈지되거나 건조해질 수 있다. 흡연시 노출되어 호흡기계 자극을 유발할 수 있어 미국 정부는 담배 함유 유해 물질 93종 중 하나로 지정하고 있다.

3) PGMEA(Propylene Glycol monoMethyl Ether Acetate)

PGMEA(화학식: $CH_3CO2CH(CH_3)CH_2OCH_3$, CAS No.: 108-65-6, 분자량: 132.16)은 IUPAC명으로 1-메톡시-2-프로판닐 아세테이트(1-Methoxy-2-propanyl acetate)이라고 부르기도 한다.

PGMEA는 감광제 제조, 유기 절연막 형성 등을 위한 용매로 사용되며, 알콜계 용제에 비하여 휘발성이 매우 적으며, 인화점도 높고 유리나 박막 재료에 손상을 주지 않기 때문에 LCD 뿐만 아니라 유기박막트랜지스터의 절연막에도 사용된다. 또한 프로필렌 글리콜 메틸 에테르아세테이트의 제조(PMA)의 화학중간체, 건조공정 중에 고분자 융합을 촉진하기 위한 수성페인트 및 잉크용 유착제(Coalescing agent), 페인트, 니스, 잉크, 스트리퍼, 세척제 및 탈지제에 대한 용매, 자동차, 건축, 금속마무리에 대한 코팅 등에 사용된다.

PGMEA는 다른 용매에 비해 독성이 낮으나 눈에 들어갈 경우 예방차원에서 두 눈을 흐르는 물로 씻고 피부와 접촉시에는 비누와 물로 충분히 씻어내어야 한다.

<표 1> 실험대상 주요물질의 물질안전보건자료 요약

	Unit	아세톤	톨루엔	PGMEA
CAS No.		68-12-2	108-88-3	78-93-3
분자식		C_3H_6O	C_7H_8	$C_6H_{12}O_3$
외관		무색-액체	무색-액체	무색-액체
유해·위험성		인화성 액체(구분 2)	인화성 액체(구분 2)	인화성 액체(구분 3)
분자량	g/mol	58.08	92.14	132.16
녹는점/어는점	℃	-94	-93	-87
끓는점	℃	56	110~111	145~146
인화점	℃	-17(C. C.)	4.0(C. C.)	43(C. C.)
폭발범위	%	2.0~13.0	1.2~7.0	1.3~13.1
증기압	kPa	24.53(20 ℃)	2.91(20 ℃)	0.337(20 ℃)
용해도	g/mℓ_H_2O	가용성	526 mg/ℓ@25 ℃	19.8 g/ℓ@25 ℃
증기밀도	공기=1	2	3.14	4.6
밀도(g/mℓ)	물=1	0.791 (25 ℃)	0.865 (25 ℃)	0.97 (25 ℃)
자연발화온도	℃	465	535	315
NFPA(H)	0 ~ 4	2	2	0
NFPA(F)	0 ~ 4	2	3	2
NFPA(R)	0 ~ 4	0	0	0
급성독성 (경구)	LD50 mg/kg	5,800 (mouse)	5,580 (mouse)	8,532 (mouse)
급성독성 (흡입)	LC50 mg/㎥	50,100 (8hr mouse)	12,500 (4hr mouse)	4,345ppm (6hr mouse)

※ C. C. : Closed Cup, Sigma Aldrich MSDS참조

KOSHA OSHRI

3-2. 실험장비 및 방법

1) 끓는점(boiling point)

끓는점은 액체 물질의 증기압이 외부 압력과 같아져 끓기 시작하는 온도를 말한다. 끓는다는 것은 물질의 운동에너지가 상대적으로 큰 분자들이 외부 압력을 이기고 기포로 성장할 수 있는 것으로, 액체 표면에서 분자가 액면을 이탈하는 증발과는 달리 지속적인 에너지를 열로 전달받을 수 있는 곳이 통상 기포가 발생하는 곳이 된다. 통상 MSDS상에서 끓는점은 대기압(1기압)을 말하며, 압력이 고정되는 경우 끓는점은 그 물질의 고유한 상수가 된다.

끓는점을 측정하는 방법에는 기체-액체 평형에 의한 끓는점 측정기(Ebulliometer)를 이용하는 방법, Siwoloboff법에 의한 기포발생을 측정하는 방법과 시차열분석을 이용하는 방법이 있다. 이중에서 끓는점 측정기를 사용하는 경우에는 기체-액체 평형을 이용하기 때문에 끓는점에 대한 압력의 영향을 관측할 수 있으며, Siwoloboff법은 광전지 검출(Photocell detection)과 접목하여 대기압 하에서 끓는점을 비교적 쉽게 측정할 수 있다. 시차열분석을 이용하면 비교적 짧은 시간 내에 끓는점을 측정할 수 있으나, 끓는점이 불순물에 의한 영향을 받기 때문에 시료가 순수물질이 아닌 경우에는 결과의 신뢰성 및 재현성이 다른 두 가지 방법에 비하여 떨어질 수 있다.

감광제 제조 관련 공정에서 발생되는 혼합물을 구성하는 아세톤 등 3가지 순수물질에 대한 끓는점 데이터를 대표적인 국내외 MSDS DB[3)]를 조사하여 <표 2>에 나타내었으며, DB간의 큰 차이는 나타나지 않았다.

<표 2> MSDS DB별 순수물질의 끓는점[℃] 데이터 비교

	아세톤	톨루엔	PGMEA
KOSHA	56.1	111	145~147
HSDB	56.05	110.6	146*
Sigma Aldrich	56	110~111	145~146
CHRIS	56.1	110.6	150

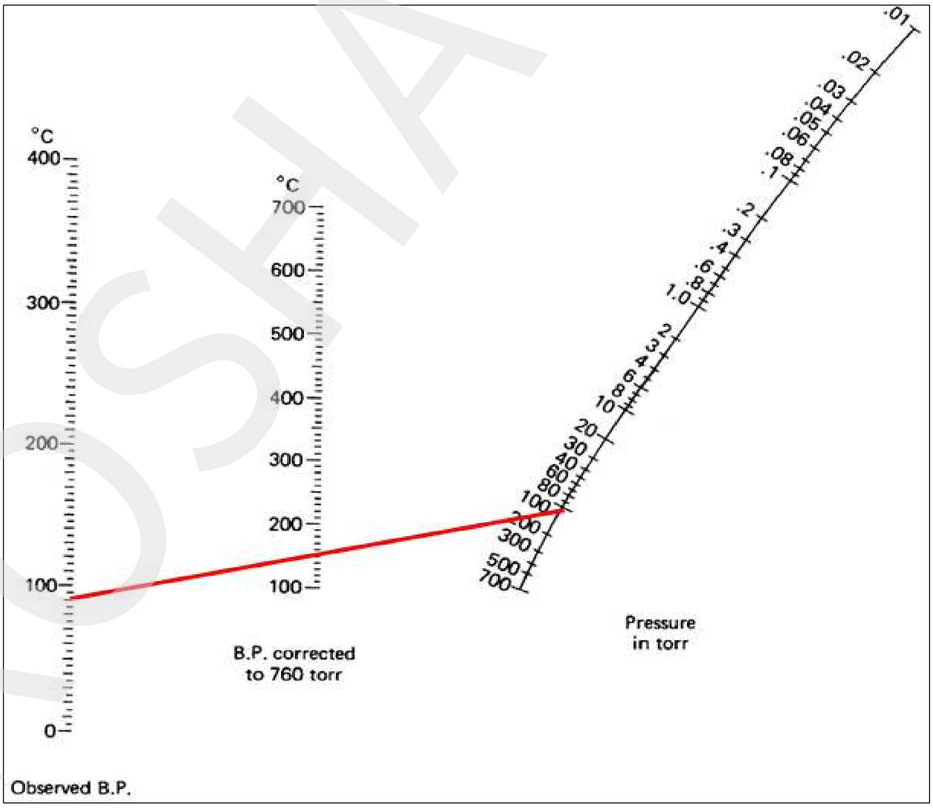
* PGMEA는 HSDB 대신 삼전순약공업(주) MSDS DB 사용

3) HSDB(Hazardous Substance Data Bank), CHRIS(Chemical Hazard Response Information System)

앞서 언급한 바와 같이 끓는점은 외부압력과 평형을 전제로 하여 측정되는 것으로써 압력이 변화되면 물질의 끓는점은 변동 될 수 있으며, 모든 화학물질은 사용되는 공정의 조건에 따라서 다양한 압력에서 사용될 수 있기 때문에 이에 대한 고려가 필요하다. 일반적으로 대기압 이상의 조건에서는 증기압의 온도 의존성을 이용하여 산출하는데 대표적인 것으로 다음과 같이 표현되는 Clausius-Clapeyron 방정식을 들 수 있다.

$$\log P = \frac{\triangle H_V}{2.3RT} + C \qquad \text{식 (1)}$$

식 (1)에서 P는 “Pascals”로 표현되는 물질의 증기압, $\triangle H_V$는 “J/mol”로 표현되는 물질의 증발잠열이고, R은 기체상수로 8.314 J/k mol이며, T는 열역학적 온도 K를, C는 물질별 고유 상수를 나타낸다. 그리고 진공 증류와 같이 대기압 이하에서 사용되는 경우에는 앞서 언급한 끓는점은 측정 장치를 이용하여 해당 진공 조건하에서 기체-액체 상평형을 이용하는 것이 정확하지만 통상적으로는 [그림 6]과 같은 『온도-압력 Nomograph』를 이용하여 추정할 수 있다. 예를 들어 대기압에서 끓는점이 146 ℃인 PGMEA의 경우에 압력이 13.33 kPa(100 torr)로 낮아지는 경우에는 끓는점이 약 90 ℃로 낮아지게 된다.



[그림 6] 압력에 의한 끓는점 결정을 위한 Nomograph

KOSHA OSHRI

본 평가에서는 Siwoloboff법과 광전지 검출방법을 활용한 장비를 이용하여 끓는점을 측정하였다. [그림 7]은 끓는점 측정에 사용된 Mettler Toledo사의 『Melting point/range and boiling point measurement instrument(모델명 : FP90/FP81)』를 나타낸다. 시험장비는 FP90의 central processor와 FP81의 measuring cell로 구성되어져 있고 bubble frequency를 이용하여 액체의 끓는점을 측정할 수 있다. 끓는점을 시험할 경우 액체시료를 capillary tube에 담아 FP81의 measuring cell에 투입한 후 FP90의 central processor로 장비를 작동시켜 광학검출시스템에서 heating rate에 따른 시료의 bubble frequency를 photo sensor에서 감지함으로써 끓는점을 측정한다. 장비의 측정범위는 상온에서 최대 375 ℃까지이며, 시료의 승온속도는 0.1에서 10 ℃/min 까지 조절할 수 있게 되어 있다.

[그림 7] 끓는점 측정 장치

이 장비의 경우 레이저 투과에 의한 기포발생 및 상승 빈도를 기준으로 끓는점을 측정하기 때문에 시료가 불투명하여 레이저의 투과가 불가하거나, 점성이 높아서 승온 과정에서 급격한 비등이 발생하는 경우에는 신뢰도 있는 결과를 얻을 수 없다. 평가에 적용되는 표준시험규격은 『KS M 1071-2 : 2007 "화학물질의 끓는점 측정방법에 대한 지침-광전지 검출"』로 시험절차를 간략하게 살펴보면 다음과 같다.

(1) 액체시료를 주사기로 boiling point tube에 (15~18) mm정도 충전하고 그 tube 속에 boiling capillary를 삽입. 이때 시료 충전시 기포가 생기지 않도록 주의한다.

(2) FP81 measuring cell에 tube를 투입하여 온도를 상승시키면 bubble은 광원에 reflection 되고 photosensor에서 detection 하여 끓는점을 측정한다.

(3) 측정 중 발생하는 기포의 발생빈도(bubble frequency)가 0.6 Hz이하인 경우에는 재측정하고, 3회 반복 시험한 3개의 data를 가지고 평균값과 표준편차를 구하여 평균값을 측정값으로 기록한다.

KOSHA OSHRI

2) 비중(specific gravity)

일반적으로 비중은 시료의 밀도와 물의 밀도의 비로서 무차원량(dimensionless)을 갖기 때문에 단위계가 달라도 같은 수치를 얻을 수 있는 이점이 있어 상대밀도라고도 하며 많이 사용된다. 고체 및 액체 시료의 비중은 시료 및 물의 온도 조건을 나타내는 기호를 덧붙여 나타내는데, 『비중(20/20 ℃)』는 20 ℃의 액체 또는 고체 시료의 밀도와 20 ℃에서 물의 밀도의 비 또는 압력조건을 생략한 경우에 20 ℃의 기체 시료의 밀도와 20 ℃건조 공기의 밀도의 비를 의미한다. KS M 0004에 의하면 액체의 밀도 및 비중 측정방법은 대표적으로 4가지가 있으며 각 방법에 따른 특징을 살펴보면 <표 3>과 같다.

<표 3> 액체의 밀도 및 비중 측정방법의 종류

측정방법	방법별 특징
부액계법	액체에 띄운 부액계의 눈금을 통해 밀도 및 비중 계산, 계량법상의 계량기로서 측정 조작이 간단
비중병법	비중병을 사용, 비중병의 부피를 교정한 후 그것에 넣은 시료의 질량을 달고, 밀도를 측정. 정밀도가 높게 측정할 수 있으나 조작이 복잡. 워든 비중병, 게이뤼삭 비중병, 허버트 비중병, 눈금 피크노미터 및 오스트발트 피크노미터 법 등이 있음.
진동식 밀도계법	관 모양 시료 셀의 고유진동 주기는 셀 내의 유체의 밀도와 상관되므로 표준물질을 사용하여 이 관계를 셀 상수로 구하고, 시료의 밀도를 측정, 측정 조작이 간단하며, 소량의 시료로 측정가능하고 감도가 높음
천칭법	밀도를 알고 있는 고체를 액체 속에 담갔을 때 받는 부력을 천칭을 측정하여 시료의 밀도를 측정

감광제 제조 관련 공정에서 발생되는 혼합물을 구성하는 아세톤 등 3가지 순수물질에 대한 비중 데이터를 대표적인 국내외 MSDS DB를 조사하여 <표 4>에 나타내었다.

<표 4> MSDS DB별 순수물질의 비중 데이터 비교

	아세톤	톨루엔	PGMEA
KOSHA	0.8	0.8636	0.965~0.967(20 ℃)
HSDB	0.7845(20 ℃)	0.8636(20 ℃)	0.960*
Sigma Aldrich	0.791g/㎤(25 ℃)	0.865(25 ℃)	0.97(25 ℃)
CHRIS	0.791(20 ℃)	0.867(20 ℃)	0.969(20 ℃)

* PGMEA는 HSDB 대신 삼전순약공업(주) MSDS DB 사용

<표 4>에서 볼 수 있듯이 DB간의 약간의 차이를 나타냈는데, 이는 온도에 의한 차이를 제외하고는 끝자리 표기에 의한 것으로 큰 차이는 없다고 볼 수 있다. 한편, 비중과 관련된 액체의 밀도는 온도의 함수로써 설비의 크기를 결정하거나, 증류 조건 등에서 환류비의 결정과 같이 공정상에서 중요한 변수이기 때문에 온도에 따른 밀도의 변화를 결정하는 것은 중요하다. 그러나 통상의 시험조건 이외의 범위에서는 측정이 불가하기 때문에 식 (2)와 같은 추정식을 사용하기도 한다. 식 (2)는 실험 데이터 및 문헌값을 회귀분석(regression analysis)하여 얻어진 것으로 약 1300 종의 유기용제에 적용할 수 있는 것으로 알려져 있다.

$$density = A \cdot B^{-\left(1-\frac{T}{T_C}\right)^n} \qquad \text{식 (2)}$$

식 (2)에서 밀도의 단위는 “g/mL”이며, A, B, n은 상기 식 (2)를 적용하기 위한 상수값이며, T_C는 Kelvin스케일의 임계온도(critical temperature)를 나타낸다. <표 5>에는 아세톤 등 3종의 순수 물질의 온도에 따른 밀도 추정을 위한 상수값과 식 (2)를 적용할 수 있는 온도의 범위(T_min~T_max)를 요약하여 나타낸 것이다.

<표 5> 온도에 따른 순수 물질의 밀도계산을 위한 상수

	아세톤	톨루엔	PGMEA*
A	0.27728	0.29999	0.28801
B	0.25760	0.27108	0.22760
n	0.29903	0.29779	0.28570
Tc [K]	508.20	591.79	597.00
T_min [K]	178.45	178.18	211.45
T_max [K]	508.20	591.79	597.00

* PGMEA($C_6H_{12}O_3$) : 2-Ethoxyethyl acetate(CAS No.:115-15-9, ($C_6H_{12}O_3$)) 사용

본 평가에서 비중을 측정하기 위하여 사용한 장비는 천칭법을 응용한 것으로서 [그림 8]의 Mettler Toledo사의 『AX Balance and Density determination kit』을 사용하였다. 해당 장비는 시료의 부력을 계산하기 위한 어댑터를 교체함으로써 액체 및 고체의 비중을 측정할 수 있으며, 최대 질량이 (100~200) g이고 0.1 mg까지 읽을 수 있는 전자저울, 온도계, 부력측정을 위한 추(sinker), 비이커, holder 등으로 구성되어 있다.

[그림 8] 액체의 비중 측정 장치

이중에서 추는 밀도를 알고 있고 시료보다 밀도가 크고 부피가 5에서 10 mL사이인 것을 사용하며, 추를 매달기 위한 실은 충분한 강도를 가지며 측정을 위한 액체에 대해 내용제성을 지닌 것으로 시료 속에서 실의 부피 변화에 의한 오차를 무시할 수 있는 것이어야 한다.

비중의 측정을 위한 시험방법은 『KS M 0004 : 1997 "화학제품의 비중 측정방법-5.4 천칭법(액체의 밀도 및 비중의 측정방법)"』에 의하며 시험절차 및 비중 산출하는 과정을 간략하게 살펴보면 다음과 같다.

(1) Sinker의 하부가 비커 받침 위 (20~30) mm에 오도록 매다는 실을 사용하여 추의 매달기 고리에 장착한다.

(2) Sinker 및 매다는 실의 겉보기 질량을 공기 중에서 0.1 mg까지 측정 (W1).

(3) (20 ± 0.5) ℃로 유지한 시료를 넣은 비커에 sinker를 담그고 이 비커를 비커 받침 위에 얹고 매다는 실을 고리에 장착한다.

(4) Sinker를 시료 안에 매달고 액 속에서의 겉보기 질량을 0.1 mg까지 측정(W2).

(5) 즉시 시험액의 온도를 읽고 (20 ± 0.5)℃임을 확인하고, 온도가 그 허용차 내에 없을 경우, 위 과정을 반복하여 재측정 실시한다.

위 과정을 통해서 산출된 결과와 식 (3)과 식 (4)를 이용하여 시료의 밀도(20℃) 및 비중(20/20℃)을 산출한다.

$$D = \frac{(W_1 - W_2) \cdot D_w}{W_1} = \frac{(W_1 - W_2)}{V} \qquad \text{식 (3)}$$

$$S = \frac{D}{0.9982} \qquad \text{식 (4)}$$

식 (3)과 식 (4)에서 각 기호가 의미하는 바는 다음과 같다.

D : 밀도(20 ℃)(g/cm^3)
S : 비중(20/20 ℃)
W_1 : Sinker 및 매다는 실의 공의 중에서의 겉보기 질량(g)
W_2 : Sinker 및 매다는 실의 시료 중에서의 겉보기 질량(g)
D_w : Sinker의 밀도(20 ℃)
V : Sinker의 부피
0.9982 : 20 ℃에서의 물의 밀도(g/cm^3)

3) 인화점(flash point)

인화점은 기체 또는 휘발성 액체에서 발생하는 증기가 공기와 섞여서 인화성(가연성) 또는 폭발성 혼합기체를 형성하고, 여기에 불꽃을 가까이 댔을 때 순간적으로 섬광을 내면서 연소하는, 즉 인화되는 최저의 온도를 말한다. 인화점을 넘어서 가열을 더 계속하면 불꽃을 가까이 댔을 때 계속해서 연소하는 온도에 이르는데, 이 온도를 연소점이라고 하여 인화점과 구별한다. 인화점은 물질에 따라 특유한 값을 보이며, 주로 액체의 인화성을 판단하는 수치로서 중요하며, 경우에 따라서는 일정한 끓는점이나 녹는점을 보이지 않는 시료의 종류를 조사하기 위해서 사용되기도 한다. 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. 동일 시료에서는 통상 개방식 인화점이 밀폐식 인화점 보다 높은 값을 나타내며, 대표적인 인화점 시험 방법의 종류를 <표 6>에 요약하여 나타내었다.

감광제 제조 관련 공정에서 발생되는 혼합물을 구성하는 아세톤 등 3가지 순수물질에 대한 인화점 데이터를 대표적인 국내외 MSDS DB를 조사하여 <표 7>에 나타내었다. 아세톤은 DB간 약간의 차이가 나타났다.

관련 국제시험규격(KS M 2010 : 2008)에 의하면 태그밀폐식 인화점의 경우에 허용되는 재현오차가 약 3.5 ℃로 규정되어 있으며, 순수 시료에 대한 실제 시험에서 상기 두 DB와는 재현오차[4] 범위에서 일치하였다. 차이가 두드러지게 나는 다른 DB의 인화점 데이터는 시험방법 및 시험규격에 차이가 있을 것으로 추정된다. 인화점은 앞서 살펴본 바와 같이

4) 재현오차 : 동일한 시험물질을 다른 사람이 다른 장소에서 동일한 시험장비와 동일한 시험규격에 대하여 실시하였을 경우에 허용되는 오차범위

특정 조건에서 폭발성 혼합 증기의 형성과 관련되기 때문에 해당 물질의 끓는점과 연관될 수 있으며 이를 추정하기 위한 연관식들이 제안되었다. 식 (5)로 표현되는 Satyarayana and Rao의 제안한 식, L. Catoire 등이 제안한 식 (6), E. M. Valenzuela 등이 제안한 식 (7) 등이 대표적인 순수물질의 인화점 추정식이라 할 수 있다.

<표 6> 인화점 시험 방법의 종류

인화점 종류	시험방법	적용기준	적용 유종
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	원유 가솔린 등유 항공 터빈 연료유
	신속 평형법	인화점이 110 ℃이하인 시료	원유, 등유, 경유, 중유, 항공 터빈 연료유
	펜스키마텐스 밀폐식	밀폐식 인화점의 측정이 필요한 시료 및 태그 밀폐식 인화점 시험 방법을 적용할 수 없는 시료	원유, 경유, 중유, 전기 절연유, 방청유, 절삭유제
개방식 인화점	클리블랜드 개방식	인화점이 80 ℃이상인 시료. 다만 원유 및 연료유는 제외	석유 아스팔트, 유동 파라핀, 에어필터유, 석유 왁스, 방청유, 전기 절연유, 열처리유, 절삭유제, 각종 윤활유

<표 7> MSDS DB별 순수물질의 인화점[℃] 데이터 비교

	아세톤	Toluene	PGMEA
KOSHA	-17(C. C.)	4(C. C.)	42(C. C.)
HSDB	-20(C. C.)	4.4(C. C.)/16(O. C.)	-
Sigma Aldrich	-17(C. C.)	4(C. C.)	43(C. C.)
CHRIS	-17.2(C. C.)	4.4(C. C.)/12.8(O. C.)	45.6(O. C.)

* C. C. : Closed Cup test(밀폐식 인화점), O.C : Open Cup test(개방식 인화점)

KOSHA OSHRI

$$T_{FP} = a + \frac{b\left(\frac{c}{T_b}\right)^2 \cdot \exp\left(-\frac{c}{T_b}\right)}{\left(1-\exp\left(-\frac{c}{T_b}\right)\right)^2} \qquad \text{식 (5)}$$

$$T_{FP} = 1.477 \times T_b^{0.79686} \times \triangle H_{vap}^{0.16845} \times n_c^{-0.05948}, \qquad \text{식 (6)}$$
$$\triangle H_{vap} = A\left(1-\frac{T}{Tc}\right)^n$$

$$\frac{T_{FP}}{T_b} = \beta_0 + \beta_1\left(\frac{\triangle H_c}{\triangle H_{vap1}}\right) \qquad \text{식 (7)}$$

식 (5), 식 (6) 및 식 (7)에서 T_{FP}와 T_b는 Kelvin 단위를 갖는 인화점과 끓는점, a, b, c는 화학물질 그룹별 상수 그리고 n_c는 화학물질 내 탄소원자의 개수를 각각 나타낸다. 그리고 $\triangle H_{vap}$는 [kJ/mol] 단위를 갖는 298.15 K에서 순수 물질의 증발잠열로 Modified Watson 식에 의해서 추정될 수 있고, A, n은 화학물질 그룹별 상수, Tc는 임계 온도(K)로 표현된다. 또한, $\triangle H_{vap1}$는 [열량/질량, kJ/kg 등] 단위를 갖는 끓는점에서의 증발잠열, $\triangle H_c$는 [열량/질량, kJ/kg 등] 단위를 갖는 연소열을 나타낸다.

식 (5), 식 (6) 및 식 (7)을 이용하여 감광제 제조 관련 공정에서 발생되는 혼합물을 구성하는 아세톤 등 3가지 순수물질에 대한 인화점 추정을 위한 상수와 추정 결과를 <표 8>에 나타내었다.

<표 8> 끓는점 데이터를 이용한 순수 물질의 인화점 추정

	Satyarayana and Rao					L. Catoire et. al.		
	a	b	c	T_b [K]	T_{FP} [℃]	$\triangle H_{vap}$ [kJ/mol]	n_c	T_{FP} [℃]
아세톤	225.1	537.6	2217	329.26	**-19.0**	32.19	3	**-21.3**
톨루엔	225.1	537.6	2217	383.78	**7.9**	38.34	7	**5.7**
PGMEA	260.8	449.2	2217	419.15	**51.7**	49.77	6	**42.1**

KOSHA OSHRI

	E. M. Valenauela					
	β_0	β_1	T_b [K]	$\triangle H_c$ [Btu/1b]	$\triangle H_{vap}$ [Btu/1b]	T_{FP} [℃]
아세톤	0.819	-0.0007476	329.26	12,300	222.30	**-17.1**
톨루엔	0.819	-0.0007476	418.15	17,400	151.18	**8.1**
PGMEA	0.819	-0.0007476	419.15	23,800(J/g)	296.0(J/g)	**44.9**

결과에서 알 수 있듯이 식 (5), 식 (6) 및 식 (7)에 의한 인화점 추정값과 MSDB의 순수 물질 DB값과 차이를 보였다. 식 (5)는 1-파라메터 추정식으로 끓는점만을 이용하여 인화점을 예측하며, 식 (6)은 3-파라메터 추정식으로 끓는점 이외에 증발잠열 및 탄소 개수 등 2가지의 추가적인 변수를 이용하기 때문에 보다 정확한 값을 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 역시 측정값과는 차이를 보이기 때문에 위험성평가 등의 목적을 위한 경우에는 순수 물질이라도 추정값보다는 가능하면 시험에 의한 측정결과를 사용하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

본 평가에서는 인화점을 측정하기 위한 장비는 [그림 9]에 보이는 PETROTEST사의 『Fully automated flash pointer TAG 4』를 사용하였다.

[그림 9] 테그밀폐식 인화점 시험 장치

KOSHA OSHRI

해당 장비는 시료온도와 화염발생 여부를 감지하는 멀티헤드, 점화시스템 그리고 시료의 온도조절과 착화를 조작하는 컨트롤러로 구성된 장비본체와 시료의 저온 유지를 위한 별도의 냉각기로 구성되어 있으며, 착화를 위한 시험염(pilot flame)은 전기식 점화장치에 의해서 시료에 인가된다. 인화점 표준 시험규격인 『KS M 2010 : 2008 "원유 및 석유 제품 인화점 시험방법-태그 밀폐식 시험방법"』에 의하면 해당 장비는 인화점이 93 ℃이하인 시료에 적용하며, 통상 시험범위는 (-30~110) ℃이다.

그러나 동점도가 40 ℃에서 5.5 mm^2/s이상이거나 25 ℃에서 9.5 mm^2/s이상인 시료와 시험 조건에서 기름막이 생기거나 현탁 물질을 함유하는 시료는 적용할 수 없다. 시험 규격에 의한 시험절차 및 결과 산출과정을 간략하게 살펴보면 다음과 같다.

(1) Heating block 및 컵을 예상 인화점 이하 17 ℃까지 사전 냉각한다.

(2) 시험컵을 세척하여 불순물을 제거하고 컵 안쪽 표시선(50 ± 0.5) mL까지 시료를 채운 후에 시험컵 뚜껑에 멀티헤드를 삽입하여 본체의 항온조에 장착한다.

(3) 사전 설정한 프로그램에 따라 예상 인화점보다 11 ℃낮은 온도까지 까지 냉각 또는 가열하여 시료 온도가 예상인화점 아래 5 ℃의 온도에 도달하게 되면 시험염을 인가하여 착화여부를 측정하고, 이때 시료의 승온속도 및 시험염의 인가는 예상 인화점(EFP)에 따라서 조절한다.

- 승온속도 : EFP < 60 ℃ (1 ℃/min), EFP > 60 ℃ (3 ℃/min)
- 시험염 인가 : EFP < 60 ℃ (0.5 ℃마다), EFP > 60 ℃ (1 ℃마다)

(4) 최종값(FP_c)은 다음식에 따라서 측정 장소의 압력($P[kPa]$)을 보정하여 0.5 ℃단위로 끝맺음하여 산출한다.($FP_c = FP + 0.25(101.3 - P)$)

4) 증기압(vapor pressure)

액체 내부의 분자들은 일정한 에너지를 가지고 운동하고 있으며, 분자간에는 인력이 작용하며, 일반적으로 액체 표면에 위치하는 분자들은 액체 내부에 있는 분자들에 비해서 분자간 인력이 약하다. 따라서 일부 더 높은 에너지를 가지고 운동하는 분자들은 액체로부터 떨어져 나와서 기체 상태가 되기도 하는데, 이러한 과정을 증발(vaporization)이라고 하며, 끓음(boiling)과 구분하고 있다.

증기압은 액체 또는 고체에서 물질이 증발하는 압력으로 열역학적으로 증기가 고체나 액체와 동적 평형 상태에 있을 때의 포화증기압을 말한다. 다른 표현으로는 증발속도와 응축속도가 같아 동적 평형을 이루고 있을 때 외부의 증기가 갖는 압력을 증기압이라고 한다. 또한 증기압은 어떠한 액체의 증발속도와 관련이 있기 때문에, 실온 상태에서 증기압

KOSHA OSHRI

이 매우 높은 액체상태의 물질은 휘발성을 갖는 물질이라고 표현되기도 한다.

예를 들면 액체 표면에서는 끊임없이 기체가 증발하는데, 밀폐된 용기의 경우 어느 한도에 이르면 증발이 일어나지 않고, 안에 있는 용액은 그 이상 줄어들지 않는데, 이는 같은 시간 동안 증발하는 분자의 수와 응축되어 액체 속으로 들어오는 기체분자의 수가 같아지는 동적 평형상태가 되기 때문이며, 이 상태에 있을 때 기체를 그 액체의 포화증기, 그 압력을 증기압(포화증기압)이라 한다. 개방된 용기 속에 있는 액체가 증발을 계속하는 것은 액체와 접하는 물질이 포화증기압에 이르지 못하기 때문이다. 증기압은 같은 물질이라도 온도가 높아짐에 따라 더욱 커진다.

증발과 증기 압력은 분자간 인력과 온도라는 두 가지 요인에 의해 영향을 받는데, 분자간의 인력이 강할수록 인력을 극복하기 어렵기 때문에 증발이 잘 일어나지 않지만, 온도가 높을수록 분자들의 평균 운동 에너지가 커져서 더 쉽게 분자들간의 인력을 극복할 수 있기 때문에 증발이 잘 일어난다. 증기 압력은 용기의 크기나 모양에 무관하고, 액체와 기체가 공존하는 한 같은 온도에서는 같은 증기 압력을 나타낸다.

증기압은 화학공학 및 석유화학공정에서 화학물질 저장탱크의 설계, Vent 시스템 설계와 증류와 같은 기체-액체 단위조작 등과 관련하여 공학적으로 중요한 물리화학적 특성중의 하나이다. 그리고 가연성 물질인 경우에는 인화성 혹은 폭발성 혼합증기를 형성할 수 있는 가능성에 대한 척도로써 물리적 위험성 관점에서도 중요하며, 휘발에 의한 대기 중 노출로 인한 근로자에 대한 화학물질의 직접적인 노출 가능성 및 강도와 관련해서는 산업위생학적으로도 큰 의미를 갖는 물리화학적 특성이라고 할 수 있다.

대표적인 증기압 측정법의 적용과 측정범위를 요약하여 <표 9>에 나타내었다. 증기압을 측정하는 방법에는 장치 및 측정범위에 따라서 동적방법(dynamic method), 정적방법(static method), Isoteniscope방법, 분출방법(effusion method), 가스포화방법(gas saturation method), 회전자방법(spinning rotor method) 등이 있으며, 동적방법처럼 온도를 변화시켜가면서 특정온도에서 시료의 증기압을 측정할 수도 있다.

감광제 제조 관련 공정에서 발생되는 혼합물을 구성하는 아세톤 등 3가지 순수물질에 대한 증기압 데이터를 대표적인 국내외 MSDS DB를 조사하여 <표 10>에 나타내었다. <표 10>에서 볼 수 있는 바와 같이 온도가 명기된 경우에 같은 온도에서 증기압 데이터의 차이는 나타나지 않았다. CHRIS의 경우 다른 DB에 비해서 높은 값을 보였는데, 이는 측정온도가 상대적으로 높은 Reid 증기압 측정방법을 사용했기 때문이다. 앞서 언급한 바와 같이 증기압은 온도 및 분자 간 인력에 영향을 받으나 순수 물질인 경우에는 온도에 크게 의존한다.

KOSHA OSHRI

<표 9> 화학물질의 증기압 측정법의 종류 및 측정범위

측정법	물 질		권장범위
	고체	액체	
동적방법(Dynamic method)	저융점	가능	103 Pa부터 2×103 Pa까지 2×103 Pa부터 105 Pa까지
정적방법(Static method)	가능	가능	10 Pa부터 105 Pa까지
Isoteniscope 법	가능	가능	102 Pa부터 105 Pa까지
분출방법 (Effusion method vap. pres. balance)	가능	가능	10-3 Pa부터 1 Pa까지
분출방법 질량감소 (Effusion method weight loss)	가능	가능	10-3 Pa부터 1 Pa까지
가스포화방법(Gas saturation method)	가능	가능	10-5 Pa부터 103 Pa까지
회전자방법(Spinning rotor method)	가능	가능	10-4 Pa부터 0.5 Pa까지

<표 10> MSDS DB별 순수 물질의 증기압[kPa] 데이터 비교

	아세톤	톨루엔	PGMEA
KOSHA	24 (20 ℃)	3.79 (25 ℃)	0.50
HSDB	30.80 (25 ℃)	3.79 (25 ℃)	0.49 (20 ℃)
Sigma Aldrich	24.53 (20 ℃)	2.91 (20 ℃)	0.337 (20 ℃)
CHRIS	49.99 (37.8 ℃)	7.58(37.8 ℃)	0.355 (20 ℃)-Dow자료

순수 물질인 경우 증기압을 온도의 함수로써 추정할 수 있으며, 대표적인 것이 Antoine 방정식이다.

$$\log_{10}P = A + B/T + C\log_{10}T + DT + ET^2 \qquad \text{식 (8)}$$

식 (8)은 변형된 Antoine 방정식의 일종으로 약 1400개의 유기물질에 대한 증기압 데이터를 회귀분석 하여 얻어졌다. 식 (8)에서 증기압과 온도는 각각 “mmHg”와 “Kelvin”이며, A, B, C, D는 각 유기혼합물에 대한 회귀상수(regression coefficient)를 나타낸다. 본 평가

KOSHA OSHRI

에서는 감광제 제조 관련 공정에서 발생되는 혼합물을 구성하는 아세톤 등 3가지 순수물질과 물에 대한 증기압에 대한 온도 의존성을 추정하기 위한 상수와 25 ℃에서 추정한 결과값을 <표 11>에 나타내었다.

<표 11> 변형된 Antoine식의 상수 및 증기압 추정 결과(@25 ℃)

		아세톤	톨루엔	PGMEA*	물
A		28.58840	34.07750	1.9276	29.8605
B		-2469.000	-3037.900	-3145.1	-3152.2
C		-7.3510	-9.164	5.7407	-7.3037
D		2.80E-10	1.03E-11	-2.10E-02	2.42E-09
E		2.74E-06	2.70E-06	1.18E-05	1.81E-06
T_min [℃]		-94.70	-94.97	-61.7	0.01
T_max [℃]		235.05	318.64	323.85	373.98
P[mmHg]	추정값	30.78	3.79	0.22@20 ℃	3.17
	HSDB	30.80	3.79	0.337@20 ℃ (Sigma Aldrich)	3.17

* PGMEA($C_6H_{12}O_3$) : 2-Ethoxyethyl acetate(CAS No.:115-15-9, ($C_6H_{12}O_3$)) 사용

본 평가에서 증기압 측정은 37.8 ℃에서 화학물질의 증기압을 측정하는 Reid법에 의해 수행되었으며, 측정 장비는 [그림 10]에 보이는 HERZOG사의 『SEMI-Automatic Vapor Pressure Tester』를 사용하였다. 해당 장비는 압력 및 온도조절를 위하여 시료 chamber가 설치되는 항온조와 3개의 시료 chamber 그리고 압력 교정을 위한 manometer로 구성되어 있다. 시험을 위한 표준규격은 『KS M ISO 3007 : 2012 "석유제품-증기압 시험방법-리드법"』으로 180 kPa 이하의 증기압 측정으로 액화 석유가스를 제외한 휘발성 원유 및 휘발성이며 비점주성인 석유 제품의 절대 증기압을 측정하는데 적용한다. 그러나 이 규격은 수용성 알코올 등 산소 화합물을 함유하는 연료유 및 증기압이 180 kPa을 초과하는 화학물질의 경우는 적용하는데 한계가 있다.

[그림 10] Reid 증기압 측정 장치

시험 규격에 의한 시험절차 및 결과 산출을 간략하게 살펴보면 다음과 같다.

(1) 시료용기와 시료는 마개를 열기 전에 (0∼1) ℃로 냉각한다.

(2) 개봉된 시료실과 시료 주입용 연결관을 냉각 중탕에 두고 (0∼1) ℃에 이를 때까지 충분히 냉각한다.

(3) 압력계를 공기실에 부착하고 공기실은 (37.8 ± 0.1) ℃로 유지되는 물중탕의 수면으로부터 최소한 25 mm 이상 담구어 10분 이상 유지하며, 시료실이 시료로 채워지기 전까지는 공기실을 중탕에서 보관한다.

(4) 냉각된 시료 용기를 중탕에서 꺼내어 마개를 열고 냉각된 시료 주입용 연결관과 공기관을 삽입하여, 냉각된 시료를 재빨리 비우고 그것을 시료 주입용 연결관의 시료 주입관 위에 설치한다.

(5) 기구 전체를 신속하게 거꾸로 하여 시료실을 수직의 위치에 놓고, 또 시료 주입관의 끝이 시료실 바닥에서 6 mm 이내에 오도록 하여, 시료실이 넘치도록 채우고 실험대 위에서 가볍게 두드려 시료내에 기포를 제거한 후에 시료 중 일부라도 손실되었다면 시료실을 다시 넘칠 때 까지 채운 후 신속하게 공기실을 시료실에 연결한다.

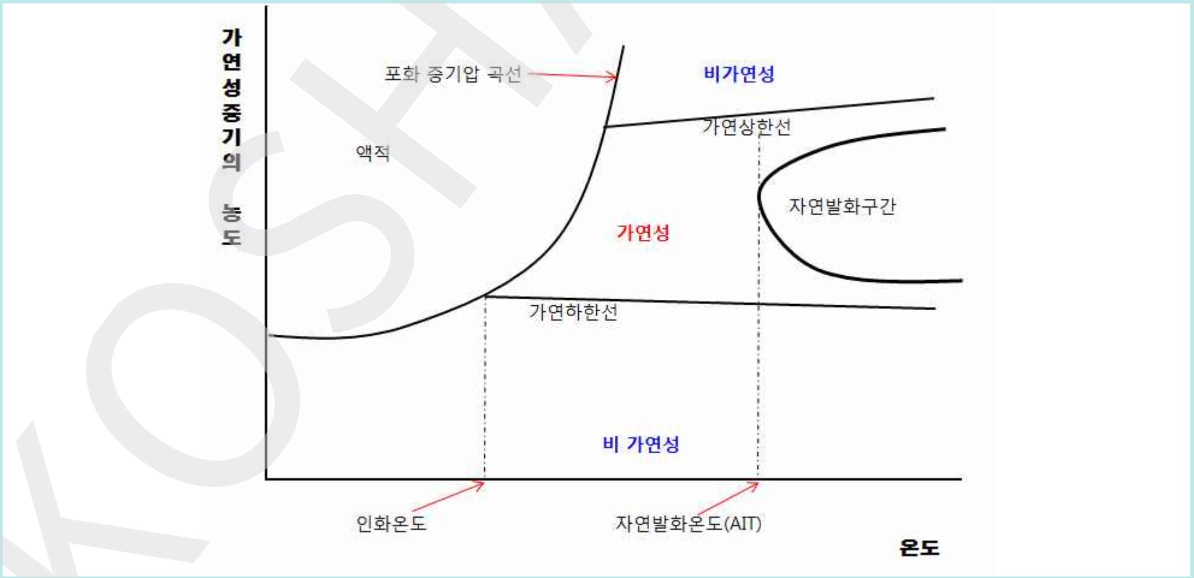
(6) 조립된 증기압 시험기를 거꾸로 하여 시료실의 시료를 공기실로 흘러들게 한 후 시험기를 위 아래로 심하게 흔들어 조립된 시험기를 37.8 ℃로 유지되는 항온조에 넣고 시료와 공기실의 연결부가 수면보다 아래로 오도록 비스듬하게 항온조 안에 넣고, 누출 여부를 확인 후 공기실의 위가 적어도 수면 아래 25 mm 깊이까지 잠기게 장착한다.

KOSHA OSHRI

(7) 평형상태가 실제로 이루어졌는지 확인하기 위하여 시험기를 흔들고 압력계의 수치를 측정하는 것을 2분 이상의 간격으로, 이 조작을 5회 반복하고 마지막 연속 2회 압력계의 읽음이 동일할 때까지 측정한다.

5) 폭발한계(explosion limit)

가연성가스 또는 증기와 공기의 혼합물은 특정한 농도(조성) 이상에서만 착화하여 연소가 일어난다. 이는 점화에 의해서 가연성 혼합물의 연소가 발생해도 발생된 열량이 점화원 주변에 있는 미연소 혼합기체를 발화온도까지 가열시키지 못하면 연소가 지속되지 않기 때문이다. 이렇게 가연성 증기와 공기에 최소점화에너지 이상의 착화원이 인가되었을 때 화염이 전파될 수 있는 가연성 혼합물을 형성할 수 있는 가연물의 농도범위를 연소한계(flammable limit) 혹은 폭발한계(explosion limit)라고 한다. 이러한 연소범위 중에서 화염전파가 발생할 수 있는 혼합물을 형성하는 가연물의 가장 낮은 농도를 폭발(연소)하한계(LFL : Lower flammable limit)라고 하고 가장 높은 농도를 폭발(연소)상한계(UFL : Upper flammable limit)라고 한다. 일반적으로 폭발범위가 벗어나는 경우에는 최소점화에너지 이상의 착화원이 있어도 화염전파가 일어나지 않는다. [그림 11]에 폭발한계를 포함하여 온도와 가연성물질의 연소 특성간의 관계를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 폭발한계는 온도에 의해서 영향을 받는데, 일반적으로 온도가 증가하면 UFL은 증가하고 LFL은 감소하는 것으로 알려져 있다.



[그림 11] 온도와 가연성 물질의 연소 특성간의 관계

이렇게 가연성 혼합가스의 폭발한계는 폭발성 분위기를 형성하는 주위와 관련된 다양한 인자들에 의해 영향을 받는데, 이러한 인자들에는 초기온도, 압력, 산소농도, 가연성 물질의 연소열, 분자량, 발화원의 특성, 불활성 가스의 농도, 폭발한계 측정 용기의 크기 및 화염전파방향 등이 있다. 특히 LFL은 온도가 100 ℃증가할 때마다 8 %감소하고, UFL은 8 %증가하는 것으로 알려져 있고, 대단히 낮은 압력을 제외하고 압력은 LFL에 거의 영향을 주지 않지만 UFL은 압력이 증가할 때 현격히 증가되어 연소범위가 넓어지는 것으로 알려져 있다. 이러한 폭발한계와 온도 및 압력과의 관계를 나타내는 것으로 식 (9), 식 (10) 및 식 (11)이 알려져 있다.

$$LFL_T = LFL_{25} - (0.8LFL_{25} \times 10^{-3})(T-25) \quad \text{식 (9)}$$

$$UFL_T = UFL_{25} + (0.8\,UFL_{25} \times 10^{-3})(T-25) \quad \text{식 (10)}$$

$$UFL_p = UFL + 20.6(\log P + 1) \quad \text{식 (11)}$$

식 (9)에서 LFL_{25}과 UFL_{25}는 각각 25 ℃에서 측정된 물질의 폭발하한계, 상한계농도이며, T는 “℃”로 표현되는 관심온도를 나타낸다. 그리고 식 (11)에서 UFL과 UFL_p는 각각 상압과 관심이 있는 압력(P)에서 해당 물질의 폭발상한농도를 나타내며, 압력은 “MPa” 단위를 갖는다. 가연성 증기에 의한 폭발성 혼합물 형성의 억제를 통하여 화재폭발을 예방 한다는 관점에서는 폭발한계를 나타내는 두 가지 특성 값 중에서는 폭발하한계 값이 더 큰 의미를 갖는다. 이는 환기(혹은 밀폐된 시스템의 경우 불활성 가스에 의한 치환)를 통하여 특정 조건에서 가연성 증기의 농도를 쉽게 폭발하한계보다 낮은 범위로 이동 시킬 수 있기 때문이다.

감광제 제조 관련 공정에서 발생되는 혼합물을 구성하는 아세톤 등 3가지 순수물질에 대한 폭발한계 데이터를 대표적인 국내외 MSDS DB를 조사하여 <표 12>에 나타내었다

<표 12> MSDS DB별 순수물질의 폭발한계[%] 데이터 비교

	아세톤	톨루엔	PGMEA
KOSHA	2.2~13	1.1~7.1	1.5~10.8
HSDB	2.5~12.8	1.1~7.1	1.5~7.0
Sigma Aldrich	2~13	1.2~7	1.3~13.1
CHRIS	2.6~12.8	1.27~7	1.3~13.1

KOSHA OSHRI

폭발하한계는 앞서 언급한 바와 같이 온도, 압력, 측정 장치, 착화원의 종류와 같이 다양한 인자에 의해서 영향을 받기 때문에 동일한 물질에 대해서도 상이한 값을 나타낼 수 있는데, <표 12>에서 보이는 DB간의 차이는 이에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 특정 화학물질의 폭발한계 데이터를 사용하는 경우에는 해당 물질에 대한 폭발한계 시험결과를 포함하여 다양한 데이터를 중복하여 검토할 필요가 있다.

폭발한계는 화재 폭발을 예방하기 위하여 반드시 알아야 할 중요한 자료 중의 하나로써 가연성 물질의 안전한 취급을 위해서는 이러한 폭발한계에 대한 정확한 지식이 필요하나, 경우에 따라서 실험값이나 문헌값이 없는 경우에는 추산을 해야 할 필요가 있다. 순수물질의 폭발하한계를 추정하는 식에는 여러 가지가 있는데, 대표적으로 인화점, 화학양론 및 연소열을 이용하는 방법이 있다. 식 (12)는 인화점에 의한 폭발하한계 추정식으로 인화점과 인화점에서 해당물질의 증기압데이터를 통해서 폭발하한계를 추정한다.

$$LFL_e = \frac{P_{FP}}{P_o} \times 100 \qquad \text{식 (12)}$$

식 (12)에서 LEL_e는 “%”단위를 가지며 추정된 폭발하한농도, P_{FP}와 P_o는 각각 밀폐식으로 측정된 인화점에서 해당물질의 증기압과 표준압력(101.3 kPa)을 나타낸다.

$$LFL_e = 0.55\, C_s \qquad \text{식 (13)}$$

식 (13)은 화학양론을 이용한 것으로 추정대상 물질이 탄소, 수소, 산소만으로 구성된 물질로 연소시 CO2 및 H20로 완전 연소되는 물질에 적용할 수 있다. 식 (13)에서 C_S는 공기 중 연소물질이 양론조성으로 식 (14)과 같이 표현된다. 할로겐 원자의 수를 의미한다.

$$C_s = \frac{100}{4.76{*}\,C + 1.19{*}\,H - 2.38{*}\,O + 1} \qquad \text{식 (14)}$$

식 (15)는 연소열을 이용하여 화학물질의 폭발하한계를 추정하는 실험식으로 연소열은 “kJ/mol”의 단위를 갖는다.

$$LFL_e = 4.354 \times 10^3 / (-\Delta H_{comb}) \qquad \text{식 (15)}$$

식 (15)를 활용하기 위한 각 물질에 대한 연소열 데이터는 열량계를 이용한 측정값이나 문헌을 통해서 구할 수 있다.

<표 13> 순수 물질의 폭발하한계[%] 추정 결과 비교

	아세톤	톨루엔	PGMEA*
From Eq. 12	2.88(인화점 -20℃)	1.13(인화점 4.0℃)	0.97(인화점 43℃)
From Eq. 13	2.74	1.25	1.5
From Eq. 15[5]	2.58	1.17	1.36
DB 평균값	2.33	1.18	1.28

* PGMEA($C_6H_{12}O_3$) : 2-Ethoxyethyl acetate(CAS No.:115-15-9, ($C_6H_{12}O_3$)) 사용

각 순수물질들에 대하여 앞서 언급한 3가지 방식에 의해 추산된 폭발하한계 결과를 요약하여 <표 13>에 나타내었다. 결과를 좀 더 자세히 살펴보면 평균적으로 화공양론에 의한 추정식이 MSDS DB로부터 조사된 결과에서 가장 큰 편차를 보였으며, 연소열 데이터에 의한 추정결과가 비교적 다른 두 가지 방식에 비해서 작은 편차를 보였다. 그러나 앞서 언급한 바와 같이 폭발한계는 다양한 인자에 영향을 받기 때문에 이론에 의한 폭발하한계의 추정값은 참고를 위한 것으로 해당 데이터가 중요한 상수가 되는 경우에는 사용하고자 하는 물질과 조건에 따라서 실험에 의해서 결정하는 것이 바람직하다고 할 수 있겠다. 만일 실험값이 없어서 추정을 해야 하는 경우에는 이러한 사항을 고려하여 충분한 안전율을 적용해야 한다.

본 평가에서 폭발한계는 [그림 12]에서 보이는 Chilworth technology사의 『Flammable Range Apparatus』에 의해서 측정되었다. 해당 장비는 온도 조절용 컨백션 오븐, 진공 펌프, 반응 vessel 및 점화시스템으로 구성되어 있다.

시험을 위한 표준 규격은 『ASTM E 681-09 : 2009 “Concentration limits of flammability of chemicals (vapors and gases)”』로 진공상태의 플라스크에 원하는 양만큼 화학물질을 주입한 다음 공기(산소)와 혼합하여 완전혼합과 열적평형 상태를 만든 후에 점화원을 가하여 폭발한계를 측정한다. 해당 시험 규격은 대기압 하에서 공기와 함께 가연성 혼합물을 형성할 수 있을 만큼의 충분한 증기압을 갖는 화학물질에 적용되며, 불포화화합물, 유기산화물, 에스터 등을 포함한 반응성 물질에는 적용할 수 없다.

5) 식 (13)을 적용하기 위한 3가지 순수물질의 연소열에 대한 CHETAH P/G DB 값은 아세톤, Toluene, PGMEA가 각각 1688.45, 3771.88 및 3197.24 kJ/mol 임.

[그림 12] 폭발한계 측정 장치

만일 상온에서 충분한 휘발성 증기를 형성하지 않는 경우에는 오븐의 온도를 상승시켜서 측정할 수 있으며 최대측정가능 온도는 150 ℃이다. 또한 산화제 증가에 따라 폭발압력이 증가하기 때문에 공기 보다 더 강한 산화제를 사용하면 안 되며, 고진공(-0.95 barg)으로 인해 플라스크가 파열될 가능성이 있으므로 적당한 차폐물을 설치해야 한다. 시험 규격을 이용하여 폭발하한계를 측정하기 위한 시험절차 및 결과 산출과정에 대하여 간략하게 살펴보면 다음과 같다.

(1) 진공펌프를 작동시켜 플라스크 내부를 가능한 -0.95 barg 이상의 진공상태로 만들고 약 5분정도 그대로 유지한다.

(2) 공기유입밸브를 서서히 열어 공기가 서서히 플라스크 내부로 들어가 압력이 약 0 bar를 나타내게 하고 다시 진공을 만들어 앞의 과정을 3회 이상 반복한 후, 플라스크 내부를 다시 진공상태로 만든다.

(3) 최초 시료량을 시료 유입구를 통하여 투입 후, stirrer bar에 의하여 액체시료가 완전히 기화되도록 유지한다.

(4) 공기유입밸브를 서서히 열어 공기를 유입시켜, 내부 압력을 0 bar로 조정하고, 기화된 시료와 유입된 공기가 완전혼합과 열적 평형을 이루기 위해 최소 5분 간 교반을 유지한다.

(5) 온도와 압력을 기록하고 주위를 어둡게 하고 관측창을 통해 플라스크를 주시하면서 점화스위치를 작동, 점화여부와 화염 전파를 관찰한다.

※ 화염전파는 플라스크 벽면까지 도달하거나 최소 벽면으로부터 13 mm 이내까지

KOSHA OSHRI

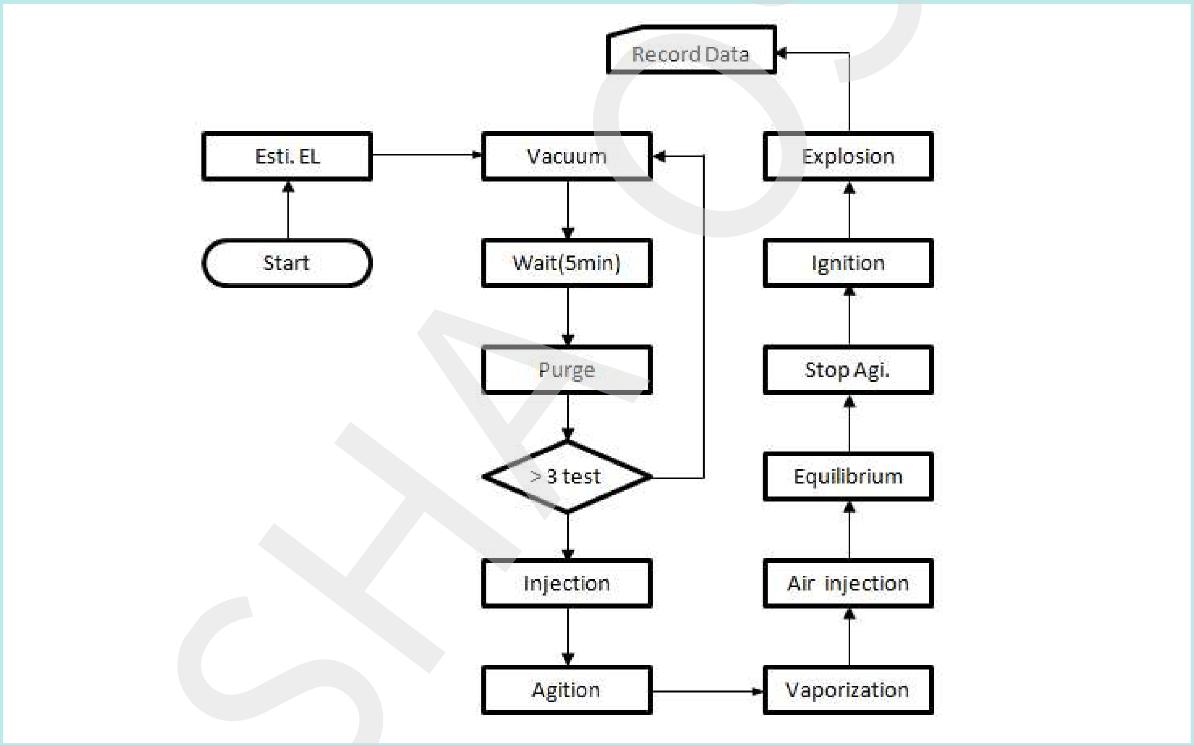
도달할 경우 "폭발", 그렇지 않은 경우 "비폭발" 판정한다.

(6) "폭발"이 관찰되면 시료량을 낮춰서 위 과정을 반복하고, "비폭발"이 관찰되면 시료량을 높여서 위 과정을 반복한다.

※ 시료량의 변경 기준 : 보통 0.1 mL 또는 0.05 mL

(7) "폭발"이 관찰되면 그보다 낮은 시료량에서 최소 2회 이상 반복하여 "비폭발"을 확인한다.

이상의 과정은 [그림 13]과 같이 나타낼 수 있으며, 반복한 후 시험 물질의 폭발하한계 농도는 식 (16)를 이용하여 "%" 농도로 환산하여 표기한다.



[그림 13] ASTM E 681-09에 의한 폭발하한계 시험절차

$$LFL = \frac{(L)(d)(T)}{(MW)(P)} \times \frac{(V_O)(P_O)(100\%)}{(V)(T_O)} \qquad \text{식 (16)}$$

식 (16)에서 L은 폭발이 발생한 조건에서 투입된 시료량과 폭발이 발생하지 않은 시료량의 평균값, V는 플라스크의 볼륨(5 L), T는 시험온도(K), MW는 투입되는 시료의 분자량(g/mol), P는 시험압력(kPa), Vo는 Po, To에서 시료 1 mol의 부피를 나타내며, Po와 To는 표준압력과 온도로 각각 101.3 kPa과 273 K이다.

6) 동점도(Kinematic Viscosity)

(1) 장비명 및 제조사

Processor Viscosity System PVS1 / LAUDA(독일)

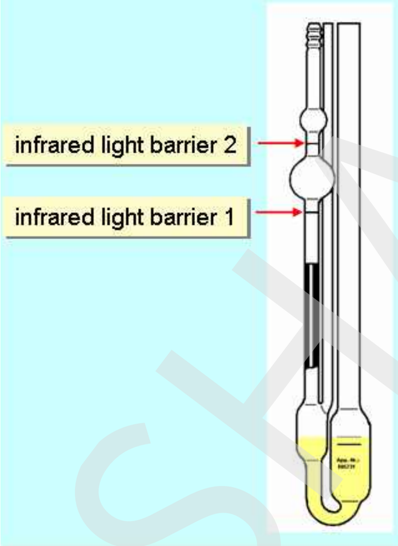
(2) 구성 및 역할

① Measuring stand [그림 14] b-①: holder로 점도계를 장착할 수 있으며, 펌프를 이용해 시료를 상부 눈금(infrared light barrier 2) 위로 끌어 올려 적외선 감지기를 통해 하부 눈금(infrared light barrier 1)까지 시료가 흐르는 시간을 측정

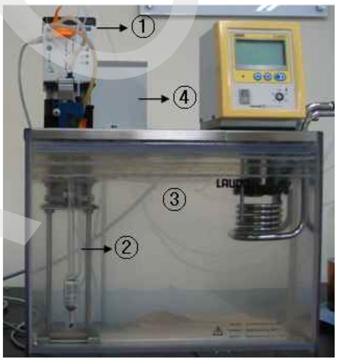
② Ubbelohde 점도계 [그림 14] b-②

③ 항온조 [그림 14] b-③ : 상온에서 100 ℃까지 가열할 수 있음.

④ VRM(Viscosity Rinsing Module) [그림 14] b-④ : 시험 완료 후 세척용매로 자동 세척할 수 있음.



a. Ubbelohde 점도계



b. Measuring stand

b. Control unit

[그림 14] 동점도 시험기

(3) 시험 중 주의사항

① 시험 온도에서 구성성분 중 휘발분 증발이 일어날 경우, 조성변화로 인하여 측정되는 값에 영향을 줄 수 있기 때문에 순수물질이 아닌 혼합물의 경우는 측정 결과의 신뢰도에 영향을 줄 수 있다

② 실리콘 액체, 플루오르화 탄소 및 기타 액체 등 세척제로 제거하기 어려운 액체들에 사용되는 점도계는 교정하는 동안을 제외하고는 전용으로 사용되어야

KOSHA OSHRI

한다.

(4) 시험방법

본 장비는 일정한 온도하에서 교정된 점도계의 모세관을 통하여 중력하에서 흐르는 일정한 부피의 유체에 대하여 시간을 측정하며, 동점도는 측정된 유출시간과 점도계 교정상수 곱의 결과이다. 점도계는 KS M ISO 3105 규격에 적합한 Ubbelohde 점도계를 사용하였다.

① 시험 규격 : KS M ISO 3104: 2008 "석유제품-투명 및 불투명 액체-동점도 시험방법 및 점도계산“

② 적용 대상 : 투명·불투명 액체 석유제품

③ 시험 조건 : 시료에 고체가 포함되어 있을 경우, 75 ㎛ 필터로 여과해야 하며, 시료가 채워진 점도계가 시험 온도에 도달하도록 30분 이상 항온조에 충분히 유지시킨 후 시험하여야 한다.

(5) 시험 절차

① 점도계의 선택

시료의 예상되는 동점도 값을 고려하여 점도계를 선택한다.

② 점도계 교정

점도를 알고 있는 표준시료를 이용해 점도계 상수를 교정한 후, 얻어진 상수로 다른 표준물질의 점도값을 측정하여 규격에 명시된 범위 내에 있을 경우, 해당 점도계의 상수로 인정한다.

③ 예비 시험

측정하고자 하는 온도에서 시료가 채워진 점도계를 30분 이상 유지시킨 후, 예비 시험을 통해 벽면을 미리 wetting 시키는데 이는 시료의 온도 평형을 촉진하며, 점도계의 측정의 정확도를 높여 준다. 또한, 시료를 점도계의 모세관 상부 눈금 위로 약 7 mm 지점에 시료의 높이가 위치하도록 펌프를 조절한다.

④ 본 시험

펌프가 켜짐과 동시에 시료가 상부 눈금 위로 끌어 올려지며, 펌프가 꺼지면 중력 하에서 자연스럽게 흐르게 되면서 메니스커스가 상부 눈금에서 하부 눈금까지 통과하는 시간이 측정되어 나온다.

KOSHA OSHRI

7) 열분석(DSC, TGA)

열분석이란 물질의 물리적 변수(physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 14>와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

<표 14> 열분석 측정방법의 종류

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

8) 시차주사열량계(DSC ; Differential scanning calorimeter)

DSC(시차주사열량계)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 나타낸다. 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생되는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)

KOSHA OSHRI

[그림 15] DSC(Differential scanning calorimeter)

나) 장비 구성 및 사양

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

<표 15> DSC measuring cell 사양

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

(2) 시험방법

가) 시험 규격 : ASTM E 537-12
(Standard test method for the thermal stability of chemicals by Differential Scanning Calorimeter)

나) 적용 대상 : 금속, 유무기 화합물, 고분자 등

다) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 ㎕이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

KOSHA OSHRI

다) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 알루미늄(Al) 재질의 pan을 사용하였으며, pan에 시료를 담은 후, piercing kit를 이용해 1 mm 가량의 pinhole을 뚫은 lid로 sealing tool을 이용하여 밀봉하였다.
시료량은 (1 ~ 2) mg, 공기 분위기하(유량 50 mℓ/min)에서 측정하였으며, (2~ 20) ℃/min의 승온속도로 (30 ~ 500) ℃의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

9) 열중량분석기(TGA ; Thermo Gravimetric Analyzer)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, Mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생된 가스를 정성분석 할 수 있다.

(1)시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : TGA/DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)

(a) TGA (b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 16] TGA(Thermo gravimetric analysis)

나) 장비 구성 및 사양

KOSHA OSHRI

- Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) ℃ 의 작동 범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있으며 본 시험에서 가스분석은 제외하였다.

<표 16> TGA 사양

항 목	사양
온도 범위	(실온 ~ 1,100) ℃
온도 정밀도	± 0.25 K
저울 측정 범위	≤1 g
Balance resolution	0.1 ㎍
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 ㎕

(2) 시험방법

가) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질

나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 ㎕로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 2 mg을 분취하여 alumina (Aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 ㎖/min)에서 10 ℃/min의 승온속도 30~ 800 ℃로 온도범위에서 측정하였다.

KOSHA OSHRI

Ⅳ. 감광제 제조공정 혼합물의 물리화학적 위험성평가

사고 보고서를 참고로 사고시 혼합물 구성비로 혼합물을 제조하여 위험성을 평가하였다. 그리고 감광제 제조 공정에서 감광제 원료를 혼합 후 이송하는 배관에 설치되어 있는 필터의 하부 드레인 배관에 축적된 물질과 광활성제 제조 공정에서 제품 충진 전단계 공정에 설치되어 있는 원심분리기의 여과시 상부에 모여 있는 물질을 샘플링([그림 17]) 하여 물리화학적 특성 및 위험성을 평가하였다.

또한 감광제 제조 관련 공정 중에 사용되는 물질 중 반제품 용해 및 세척 등에 사용되는 아세톤과 혼합으로 인해 화재, 폭발의 잠재 위험성이 발생할 수 있는 경우를 추정하여 아세톤-톨루엔, 아세톤-PGMEA, 아세톤-물의 혼합물을 선정하였고, 이에 대한 물리화학적 특성 및 위험성을 평가하기 위해 각각 4 가지 다른 조성으로 혼합하여 총 12종의 혼합물을 제조하였다. 각각의 혼합물 구성 내용은 <표 17>과 같으며, 아세톤-톨루엔의 이성분계 혼합물 등과 같이 두 물질을 혼합할 때에는 사전에 NOAA의 「CRW3[6] : Chemical reactivity worksheet 3」를 사용하여 혼합시 위험성을 예측하였다.

a. 시료 2

b. 시료 3

[그림 17] 샘플링 시료 사진

6) NOAA(National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 개발한 화학물질의 혼합위험성을 예측하는 무료 소프트웨어로 혼합위험성 이외에 개별 물질의 위험성에 대한 정보 취득이 가능. 단, 촉매에 의한 효과는 예측할 수 없음. 자세한 내용은 부록 자료 참조.

<표 17> 평가대상 혼합물 구성 비율

시료명	비율(Vol. %)
시료1 (사고 당시 비율로 제조)	물 : 톨루엔 = 4.0 : 1.0 (wight)
시료2 (감광제 제조공정 샘플링)	주성분 PGMEA
시료3 (광활성제 제조공정 샘플링)	주성분 물
시료4	아세톤 : 톨루엔 = 1.0 : 0.25
시료5	아세톤 : 톨루엔 = 1.0 : 0.5
시료6	아세톤 : 톨루엔 = 1.0 : 1.0
시료7	아세톤 : 톨루엔 = 1.0 : 2.0
시료8	아세톤 : 물 = 1.0 : 0.25
시료9	아세톤 : 물 = 1.0 : 0.5
시료10	아세톤 : 물 = 1.0 : 1.0
시료11	아세톤 : 물 = 1.0 : 2.0
시료12	아세톤 : PGMEA = 1.0 : 0.25
시료13	아세톤 : PGMEA = 1.0 : 0.5
시료14	아세톤 : PGMEA = 1.0 : 1.0
시료15	아세톤 : PGMEA = 1.0 : 2.0

4-1. 사고 시료 혼합물의 위험성

2013년 1월 전북 소재 OOOO(주) 감광제 원료 생산 공정에서의 원심분리기 폭발사고 조사보고서를 참조하여 사고 당시 재현 혼합물(시료 1)을 만들었다. 이 시료는 톨루엔과 물로 구성되어 서로 섞이지 않고 층분리 되므로 초음파를 가하여 교반한 후 시험을 실시하였다.

KOSHA OSHRI

1) 사고 재현 시료의 끓는점(Boiling Point)

시료 1에 대하여 시험규격(KS M 1071-2:2007, 화학물질의 끓는점 측정방법에 대한 지침)에 따라 Metter Toledo FP90/FB81을 사용하여 끓는점을 측정하였다. 결과는 <표 18>과 같다.

(1) 결과 요약

<표 18> 사고 재현 시료의 끓는점 측정결과

시료명	측정방법	측정값 (℃)	측정결과		비고
			평균(℃)	표준편차	
시료 1	KS 규격	84.5 85.1 85.7	85.1	0.600	추정값 84.3℃

(2) 결과 고찰

이성분계 비혼합성 액체(immiscible liquid)의 끓는점은 두 순수물질의 몰분율에 관계없이 증기압을 합하여 대기압(760 mmHg)과 같아질 때 얻어진다. 즉, 톨루엔-물의 혼합물은 84.3 ℃에서 순수한 톨루엔의 증기압은 337.52 mmHg이고 순수한 물의 증기압은 422.48 mmHg로서 합하면 76 0mmHg이 되어 끓기 시작해야 하는데 시험 결과값과 0.8 ℃의 차이는 있었지만 85.1 ℃에서 끓음 현상이 발생되었다.

2) 사고 재현 시료의 Reid 증기압(Reid vapor pressure)

시료 1에 대하여 시험규격(KS M ISO 3007:2012, 석유제품 및 석유계 원유-증기압 시험방법-리드법)에 따라 SEMI-Automatic Vapor Pressure Tester를 사용하여 Reid 증기압을 측정하였다. 결과는 <표 19>와 같다.

(1) 결과 요약

<표 19> 사고 재현 시료 Reid 증기압 측정결과

시료명	측정 방법	측정값 (kPa)	측정결과		비고
			평균(kPa)	표준편차	
시료 1	KS 규격	14.9 15.0 14.5	14.8	0.265	추정값 13.7 kPa@37.8

KOSHA OSHRI

(2) 결과 고찰

이성분계 비혼합성 액체(immiscible liquid)의 증기압은 두 순수물질의 몰분율에 관계없이 각각의 증기압을 합하면 얻어진다. 즉, 톨루엔-물 구성된 혼합물의 37.8℃에서 순수한 톨루엔의 증기압은 7.12 kPa이고, 순수한 물의 증기압은 6.56 kPa로서 합하면 13.7 kPa이 된다. 시험 결과값과 1.1 kPa 차이는 있었지만 이는 톨루엔과 물의 극소량의 혼합, 측정오차 등에 기인한다고 추정된다.

3) 사고 재현 시료의 인화점(Flash Point)

시료 1에 대하여 시험규격(KS M 2010:2008, 원유 및 석유 제품 인화점 시험 방법-태그밀폐식 시험방법)에 따라 태그밀폐식 시험기를 이용하여 인화점을 측정하였다. 결과는 <표 20>와 같다.

(1) 결과 요약

<표 20> 사고 재현 시료 인화점 측정결과

시료명	측정 방법	측정값 (℃)	측정결과		비고
			보정값	표준편차	
시료 1	KS 규격	3.5 3.0 3.0	3.0	0.289	톨루엔 인화점 6.5 ℃ (보정값)

(2) 결과 고찰

이성분계 비혼합성 액체(immiscible liquid)의 경우 태그 밀폐식 시험방법에 의한 인화점 측정이 적합하지 않으나 사고현장의 원심분리기 운전 조건을 고려하여 실험을 실시하였다. 톨루엔-물 혼합물의 인화점 측정값이 3.0 ℃로 순수한 톨루엔의 인화점 측정값 6.5 ℃ 보다 3.5 ℃ 낮았다. 이러한 현상은 층분리 되어 하층에 있는 물 분자가 상층에 있는 톨루엔 분자들에 영향을 주어 톨루엔만 단독으로 존재할 때보다 톨루엔 분자와 분자사이의 결합력을 느슨하게 하여 톨루엔 분자가 쉽게 액표면에서 이탈되어 증발되도록 하는 현상에 기인한 것이라고 추정된다.

KOSHA OSHRI

4-2. 감광제 제조 관련 샘플링 혼합물의 위험성

1) 샘플링 시료의 열분석(DSC, TGA)

(1) 시험 조건

시료 2, 시료 3 에 대하여 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA)를 사용하여 실시하였으며 시험 조건은 <표 21>와 같다.

<표 21> DSC 및 TGA 시험 조건 요약

항목	분위기	승온속도	가열범위	Pan
DSC	air	5 ℃/min	(30 ~ 300) ℃	High pressure crucible[7] (밀폐형)
	air	5 ℃/min	(30 ~ 500) ℃	Vented pan[8] (개방형)
	N_2	5 ℃/min	(30 ~ 500) ℃	
TGA	air	10 ℃/min	(30 ~ 800) ℃	Open pan (개방형)
	N_2	10 ℃/min	(30 ~ 800) ℃	

(2) 결과 및 고찰

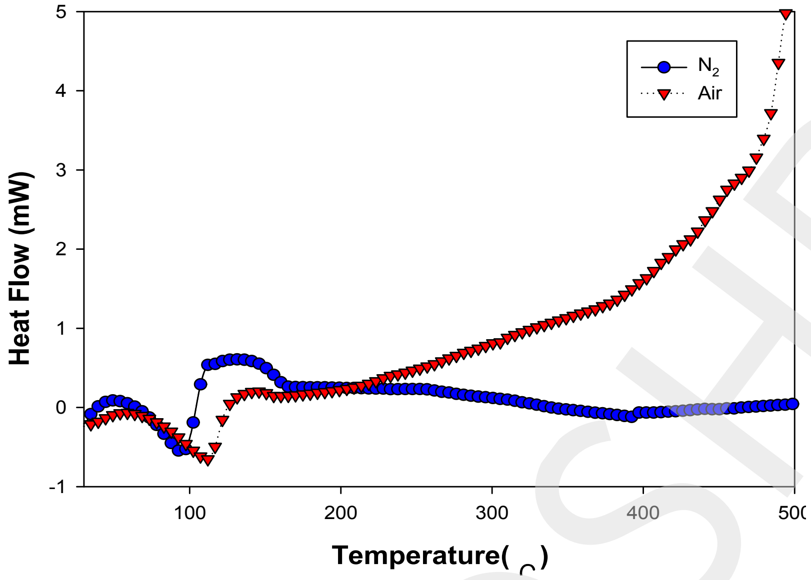
가) DSC 분석

[그림 18]은 50 ml/min 유량의 air 및 N_2 분위기에서 5 ℃/min의 승온속도로 수행한 DSC 실험 결과로서 시료 2의 샘플링 과정부터 시료 내 휘발성물질의 증발에 의한 지속적인 질량감소가 일어나며 이는 DSC 그래프에서 (30 ~ 130) ℃ 부근까지 흡열이 관찰되는 것으로도 알 수 있다. air 분위기에서 시료 2는 200 ℃를 넘어가면서 서서히 발열이 시작되며 400 ℃ 부근에서 급격히 증가하였다. 질소 분위기의 경우, 급격한 발열은 관찰되지 않았으며, 무산소조건의 열분해로 추정되는 넓은 흡열 피크를 보였다.

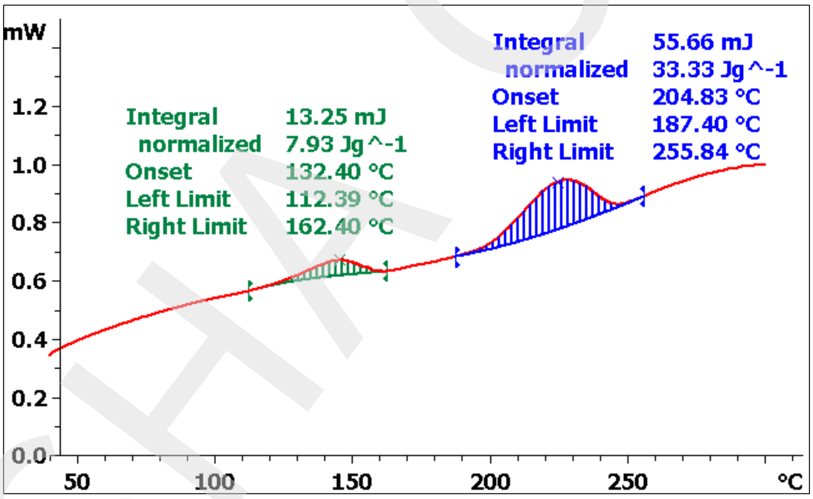
7) sealing tool을 이용하여 cover로 밀봉한 stainless steel재질의 pan으로 내압은 10 bar임. (증발에 의한 흡열을 배재하고 분해 등에 의한 발열반응을 관찰하기 위함)

8) sealing tool을 이용하여 cover를 덮은 후, piercing kit를 이용하여 (50 ~ 100) ㎛ 직경의 구멍(pinhole)을 내어 내부 압력과 외부 압력을 평형화시킴.

KOSHA OSHRI



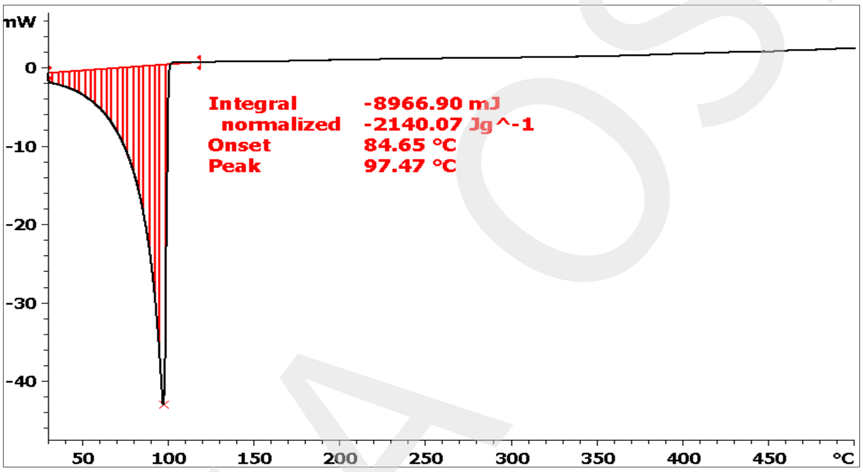
[그림 18] 시료 2의 DSC curve (개방형 pan 사용)



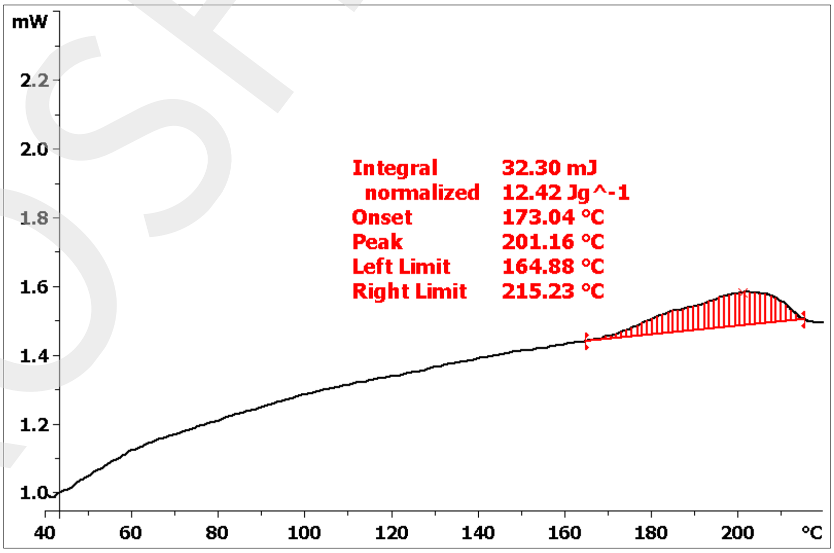
[그림 19] 시료 2의 DSC curve (밀폐형 pan 사용)

[그림 19]는 시료 내 휘발성물질의 영향을 배제하고 반응, 분해 등에 의한 발열 반응을 관찰하고자 밀폐형 pan에 시료를 담고 5 ℃/min의 승온속도로 수행한 DSC curve로서 (110 ~ 250) ℃ 범위에서 8 J/g, 33 J/g 2개의 작은 발열 피크가 관찰되었다. 이를 통해 200℃ 이후부터 시료 2 의 주성분인 PGMEA 및 소량의 불순물이 산화열분해가 진행되고 있는 것을 추정할 수 있다. 또한 일부 연구결과에서 반도체 사업장에서 널리 사용되고 있는 노블락 수지(크레졸-포름알데히드계수지)와 감광성 물질 등이 함유된 감광제(Photoresist)에 대한 열분해(150 ℃~420 ℃) 실험 결과 미량의 벤젠, 톨루엔, 에틸벤젠, 크실렌, 페놀과 같은 부산물이 발생할 수 있다는 결과

를 참조하면 산화열분해 되어 벤젠 등과 같은 물질이 발생될 가능성이 있다고 추정된다. [그림 20]은 시료 3을 50 ml/min 유량의 N2 분위기에서 5 ℃/min의 승온 속도로 수행한 DSC 실험 결과로서 DSC 그래프에서 (30 ~ 110) ℃ 부근까지 흡열이 일어났으며 이때 전량 증발된 것으로 추정되며 이후 가열하여도 기준선에 변화가 없는 것으로 보아 화학반응이나 분해 등의 변화는 관찰되지 않았다. [그림 21]은 시료 3을 밀폐형 pan에 담아 5 ℃/min의 승온속도로 수행한 DSC curve로서 (165 ~ 215) ℃ 범위에서 12 J/g의 발열피크가 관찰되었다. 이를 통해 주성분인 물이 증발되고 남아있는 소량의 불순물이 산화열분해가 진행되고 있는 것을 추정할 수 있다.



[그림 20] 시료 3의 DSC curve (개방형 pan 사용)

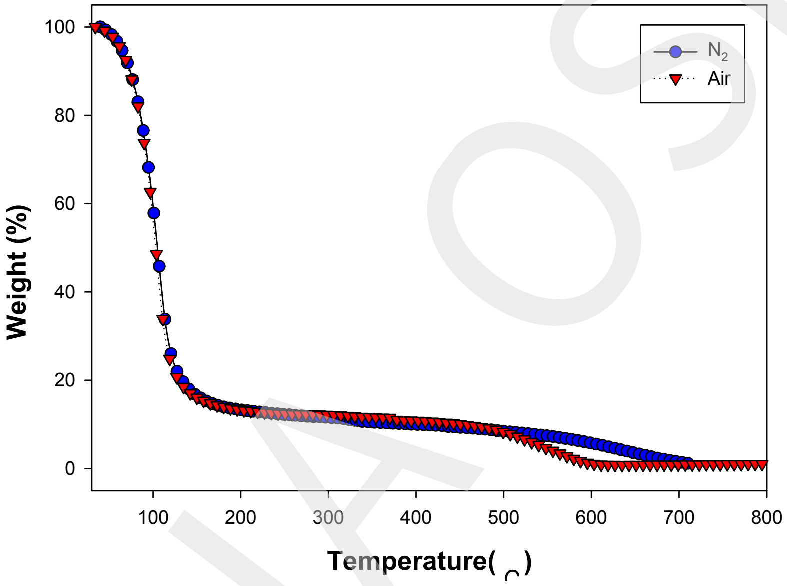


[그림 21] 시료 3의 DSC curve (밀폐형 pan 사용)

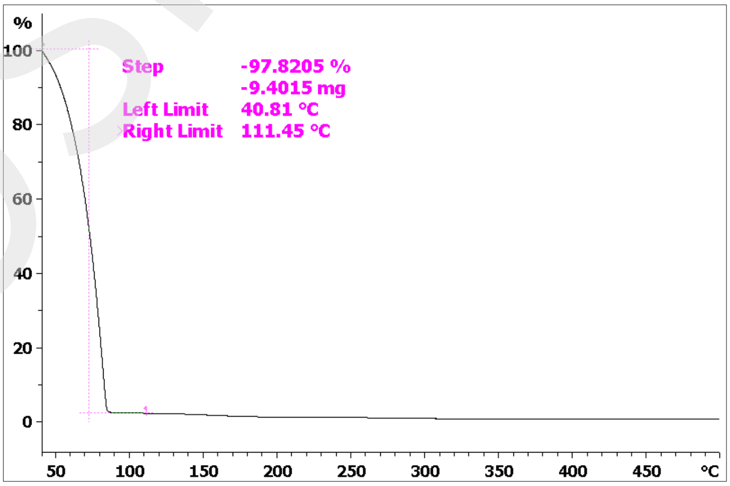
KOSHA OSHRI

나) TGA

[그림 22]은 air 및 N2 조건에서의 열중량 변화를 나타낸 TGA 그래프로 (30 ~ 150) ℃ 범위에서 약 83 %의 중량감소가 일어나지만 시료를 채취하여 무게를 재는 과정 및 시료를 기기의 저울에 올려놓고 시험을 시작하기 위해 대기하는 과정에서 지속적으로 무게가 감소하기 때문에 시료내 저온에서 휘발하는 물질의 비율은 83 % 보다 더 많을 것으로 추정된다. [그림 23]은 N_2 조건에서 시료 3의 열중량 변화를 나타낸 TGA 그래프로 100 ℃ 이하에서 시료 무게의 97 % 이상 감소하였다.



[그림 22] 시료 2의 TGA curve



[그림 23] 시료 3의 TGA curve

KOSHA OSHRI

2) 샘플링 시료의 동점도(Kinematic viscosity)

시료 2에 대하여 시험규격(KS M ISO 3104 : 2008, 석유제품-투명 및 불투명 액체-동점도 시험방법 및 점도 계산)에 따라 Processor Viscosity System PVS1를 사용하여 동점도를 측정하였다. 결과는 <표 22>와 같다.

(1) 결과 요약

<표 22> 샘플링 시료의 동점도 시험 결과

시험항목	결과값	온도	비고
동점도(㎟/s)	2.316	30 ℃	Capillary : 0b(상수: 약 0.005)

(2) 결과 고찰

시료 2는 수 ㎛ 감광제 입자를 거르는 필터의 하부 드레인 배관에서 모여 있는 물질을 샘플링한 시료로서 Wet Cake 상태가 아니라 물(동점도 0.801 ㎟/s@30)과 비슷한 상태의 액체임을 알 수 있다.

3) 샘플링 시료의 인화점(Flash Point)

시료 2에 대하여 시험규격(KS M 2010 : 2008, 원유 및 석유 제품 인화점 시험 방법-태그 밀폐식 시험방법)에 따라 태그밀폐식 시험기를 이용하여 인화점을 측정하였다. 결과는 <표 23>과 같다.

(1) 결과 요약

<표 23> 샘플링 시료의 인화점 측정결과

시료명	측정 방법	측정값 (℃)	측정결과		비고
			보정값(℃)	표준편차	
시료 2	KS 규격	48 48.5 48.5	48.5	0.289	PGMEA 인화점 43℃ (Sigma Aldrich)

(2) 결과 고찰

인화점이 감광제 제조시 사용되는 용매인 PGMEA와 유사하고, GC-MSD 이용 정성분석 및 GC 이용 정량분석한 결과 PGMEA가 약 75%로 분석되었다. 그러므로 시

료 2는 주성분이 PGMEA이고, 여기에 기타 소량의 유기용제 및 물이 함유된 혼합물로 추정할 수 있다.

4) 샘플링 시료의 끓는점(Boiling Point)

시료 2와 시료 3에 대하여 시험규격(KS M 1071-2 : 2007, 화학물질의 끓는점 측정방법에 대한 지침)에 Metter Toledo FP90/FB81을 사용하여 끓는점을 측정하였다. 결과는 <표 24>와 같다.

(1) 결과 요약

<표 24> 샘플링 시료의 끓는점 측정결과

시료명	측정 방법	측정값 (℃)	측정결과		비고
			평균(℃)	표준편차	
시료 3	KS 규격	97.4 97.8 97.8	97.7	0.231	시료 2는 약 150℃에서 육안으로 끓음 현상은 감지되었으나 PGMEA와 소량 불순물의 반응 생성물로 인해 광전지 검출 안됨

(2) 결과 고찰

시료 2의 끓는점은 끓는점이 146 ℃인 PGMEA와 유사하였고, 감광제 제조 관련 공정의 원심분리기 여과시의 상부에 있는 물질을 샘플링한 시료 3의 끓는점이 물과 유사한 것으로 보아, 시료 3은 주로 물과 소량의 유기용제로 구성된 혼합물인 것으로 추정되어진다.

4-3. 감광제 제조 관련 혼합물의 위험성

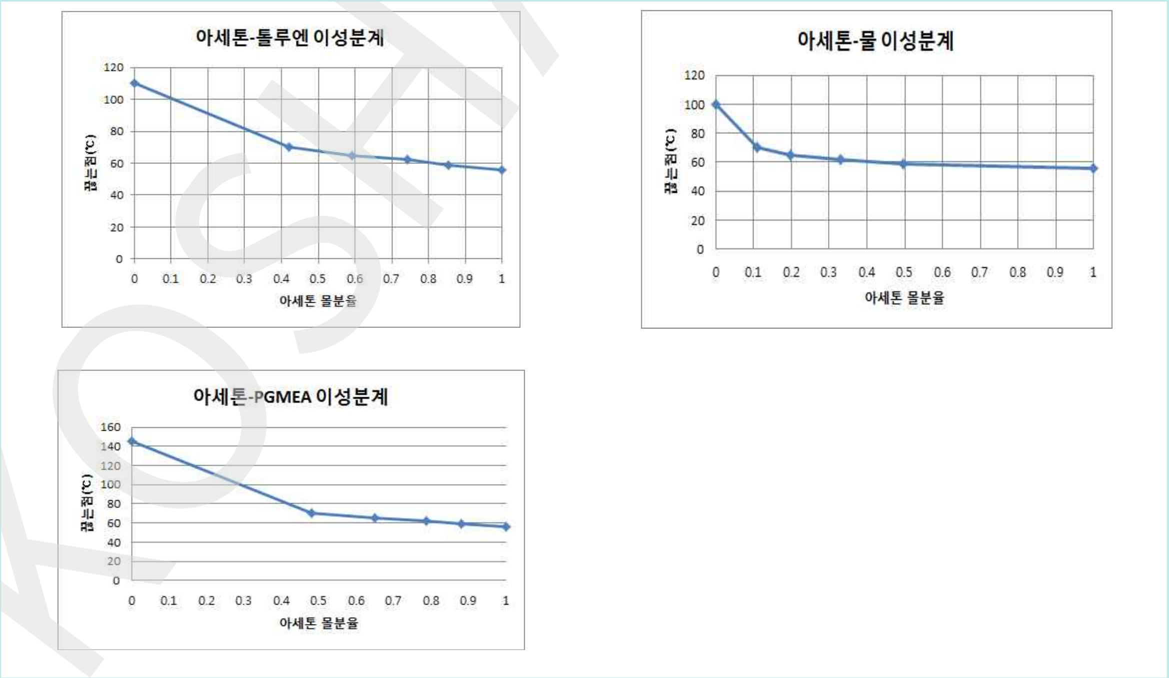
시험장치 및 시험규격을 이용하여 앞서 언급한 아세톤을 포함한 혼합물 12종에 대한 물리화학적 특성 및 화재·폭발 특성에 대한 평가를 실시하였으며, 각 항목별 결과를 살펴보면 다음과 같다.

1) 끓는점(boiling point)

아세톤을 포함하는 혼합물 12종에 대하여 광학식 측정법에 의한 끓는점 측정결과를 <표 25>에 나타내었다.

<표 25> 아세톤 혼합물에 대한 끓는점 측정결과

시료명	측정값 [℃]				
	1	2	3	평균	표준편차
시료4	58.6	58.8	59.0	58.80	0.200
시료5	62.2	62.2	62.1	62.17	0.058
시료6	64.8	65.0	65.0	64.93	0.115
시료7	70.2	70.6	70.4	70.40	0.200
시료8	60.2	60.6	60.3	60.37	0.208
시료9	61.9	62.3	62.4	62.20	0.265
시료10	64.2	64.4	64.3	64.30	0.100
시료11	70.2	70.6	70.4	70.40	0.200
시료12	59.2	59.6	59.9	59.57	0.351
시료13	61.9	62.0	62.3	62.07	0.208
시료14	66.6	66.6	66.3	66.50	0.173
시료15	78.2	78.6	78.9	78.57	0.351



[그림 24] 이성분계 아세톤 혼합물의 몰분율에 따른 끓는점 변화

KOSHA OSHRI

[그림 24]에서 볼 수 있는 바와 같이 혼합물의 끓는점은 혼합물 구성성분 중 저비점 성분의 몰분율이 높아질수록 혼합물의 끓는점도 낮아지는 경향을 보였다. 그러나 몰분율에 따라서 직선적인 관계에 있지는 않는 것으로 나타났다.

앞서 설명한 바와 같이 끓음(boiling)은 액체 내부로부터 기화가 발생하는 상태로 일정한 압력에서 액체의 내부로부터 기화가 일어나는 온도를 끓는점이라 하며 순수한 물질의 경우에는 일정한 값을 갖는다. 그러나 혼합물질의 경우에는 섞이는 물질의 특성에 따라서 끓는점이 변화하게 되며, 이러한 혼합물의 끓는점은 열역학적 관계식을 이용한 기체-액체 평형관계를 이용하여 추정할 수 있다. <표 26>은 대표적인 열역학적 관계식[9)]을 이용하여 아세톤을 포함하는 혼합물 12종에 대한 끓는점 추정값과 측정값을 비교하여 나타낸 것이다. [그림 25]는 각각의 혼합물에 대하여 측정값과 열역학적 관계식을 이용한 추정값 사이의 편차를 나타낸 것으로 이상용액 모델식에 의한 추정이 평균적으로 약 12.6 ℃의 차이를 보여서 가장 큰 편차를 나타냈다.

<표 26> 아세톤 혼합물에 대한 끓는점 추정결과

시료명	측정값	추정값 [℃]			절대 편차 [℃]		
		IDEAL	UNIFAC	NRTL	IDEAL	UNIFAC	NRTL
시료4	58.8	60.1	59.2	60.1	1.29	0.39	1.29
시료5	62.2	63.4	61.6	63.4	1.22	0.61	1.22
시료6	64.9	68.8	65.6	68.8	3.93	0.67	3.93
시료7	70.4	76.5	71.8	76.5	6.07	1.37	6.07
시료8	60.4	72.1	60.1	60.7	11.67	0.32	0.29
시료9	62.2	79.6	62.0	62.5	17.37	0.22	0.3
시료10	64.3	86.7	63.9	64.6	22.44	0.36	0.27
시료11	70.4	92.2	67.2	68.2	21.8	3.17	2.21
시료12	59.6	66.8	-	-	7.2	-	-
시료13	62.1	75.2	-	-	13.1	-	-
시료14	66.5	87.7	-	-	21.2	-	-
시료15	78.6	102.9	-	-	24.3	-	-

9) IDEAL은 혼합용액이 이상용액의 거동을 보임. 이상용액은 Raoult의 법칙을 따르는 것으로 묽은 용액에 대해 그 증기압 내림의 크기가 용액 중의 용질의 몰분율에 비례하는 것으로 물성추정을 증기압과 상태방정식 이용함. UNIFAC(UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients)과 NRTL(Non-Random Two-Liquid model)은 비이상 용액의 활동도계수를 결정하기 위한 모델.

KOSHA OSHRI

반면에 UNIFAC 모델식에 의한 편차는 혼합물별로 살펴보면 아세톤-톨루엔 혼합물의 경우 약 0.76 ℃, 아세톤-물 혼합물의 경우는 약 1.0 ℃로 다른 모델식보다 상대적으로 작은 편차를 보였다.

[그림 25] 열역학적 관계식별 끓는점 추정결과의 편차

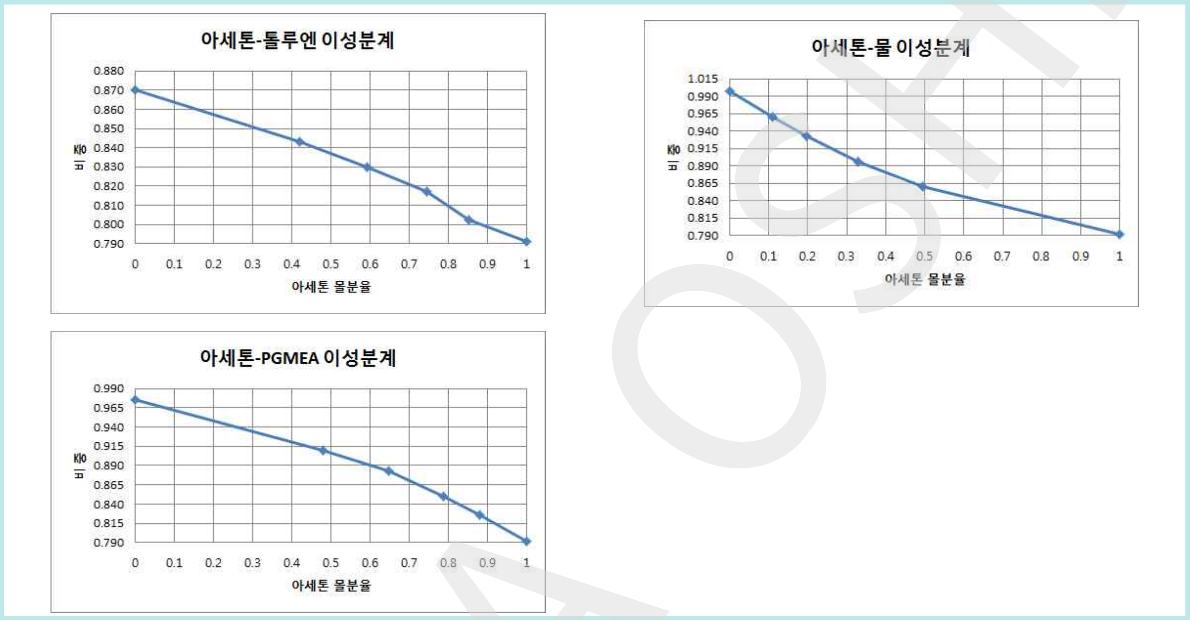
2) 비중(specific gravity)

아세톤을 포함하는 혼합물 12종에 대하여 천칭법에 의해 측정된 비중의 측정결과를 <표 27>에 나타내었다. 비중은 혼합물의 밀도와 관련되며 이는 구성 성분의 질량과 직접적인 관련이 있기 때문에 각 구성성분의 물분율에 직선적인 관계가 있다고 할 수 있으며 이는 [그림 26]를 통해서 확인할 수 있다.

<표 27> 아세톤 혼합물에 대한 비중 측정결과

시료명	측정값	측정불확도
시료4 (아세톤:톨루엔=1:0.25)	0.8025	0.0003 (신뢰수준 95 %, *k* = 2.57)
시료5 (아세톤:톨루엔=1:0.5)	0.8172	0.0006 (신뢰수준 95 %, *k* = 4.30)
시료6 (아세톤:톨루엔=1:1)	0.8300	0.0003 (신뢰수준 95 %, *k* = 3.18)
시료7 (아세톤:톨루엔=1:2)	0.8429	0.0002 (신뢰수준 약95 %, *k* = 2)
시료8 (아세톤:물=1:0.25)	0.8597	0.0010 (신뢰수준 95 %, *k* = 4.30)
시료9 (아세톤:물=1:0.5)	0.8965	0.0004 (신뢰수준 95 %, *k* = 3.18)
시료10 (아세톤:물=1:1)	0.9325	0.0006 (신뢰수준 95 %, *k* = 4.30)
시료11 (아세톤:물=1:2)	0.9607	0.0002 (신뢰수준 약 95 %, *k* = 2)

시료12 (아세톤:PGMEA=1:0.25)	0.8262	0.0002 (신뢰수준 95 %, *k* = 2.57)
시료13 (아세톤:PGMEA=1:0.5)	0.8499	0.0011 ((신뢰수준 95 %, *k* = 4.30)
시료14 (아세톤:PGMEA=1:1)	0.8833	0.0003 (신뢰수준 95 %, *k* = 2.78)
시료15 (아세톤:PGMEA=1:2)	0.9099	0.0007 (신뢰수준 95 %, *k* = 4.30)



[그림 26] 이성분계 아세톤 혼합물의 몰분율에 따른 비중 변화

앞서 언급한 바와 같이 비중은 관심이 있는 온도에서 해당 물질의 밀도와 동일 온도에서 물의 밀도의 비를 나타내기 때문에 측정하는 시료 및 측정환경의 온도에 대한 제어가 상당히 중요하게 된다. 또한 혼합물의 비중은 각 순수물질의 밀도와 혼합 비율을 알면 밀도(질량/부피)의 정의로부터 추정이 가능하다.

본 평가에서는 측정과정에서 시료의 평균온도가 (20 ± 5) ℃가 유지되도록 하였으며, 각 순수물질의 밀도 추정을 위한 온도는 실제 시료의 측정 평균온도 20.0 ℃로 설정하였다. 그리고 비중산출은 위한 물의 밀도는 측정 평균 온도에서 0.9979 g/mL로 식 (17)의 온도(단위 : ℃)에 대한 물의 밀도관계식을 이용하였으며, 각 순수 물질의 밀도는 3-2 에서 언급된 식 (2)를 사용하였다.

$$\rho_{H_2O}\,[kg/m^3] = -0.0037 \times T^2 - 0.0573\,T + 1000.5 \qquad \text{식 (17)}$$

<표 28>은 아세톤 혼합물의 비중 추정결과와 측정결과를 나타낸 것으로 결과에서 볼 수 있듯이 추정값은 측정값과 평균 0.017의 절대편차를 보여 실험결과와 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

<표 28> 아세톤 혼합물의 비중 추정결과와 측정값의 결과 비교

시료명	측정값	추정 밀도값[g/ml]	추정 비중값	절대 편차
시료4	0.8025	0.8030	0.8047	0.0022
시료5	0.8172	0.8116	0.8133	0.0039
시료6	0.8300	0.8235	0.8253	0.0047
시료7	0.8429	0.8370	0.8388	0.0041
시료8	0.8597	0.8956	0.8975	0.0378
시료9	0.8965	0.9299	0.9319	0.0354
시료10	0.9325	0.9572	0.9592	0.0267
시료11	0.9607	0.9753	0.9774	0.0167
시료12	0.8262	0.8135	0.8152	0.0110
시료13	0.8499	0.8308	0.8326	0.0173
시료14	0.8833	0.8564	0.8582	0.0251
시료15	0.9099	0.8875	0.8894	0.0205

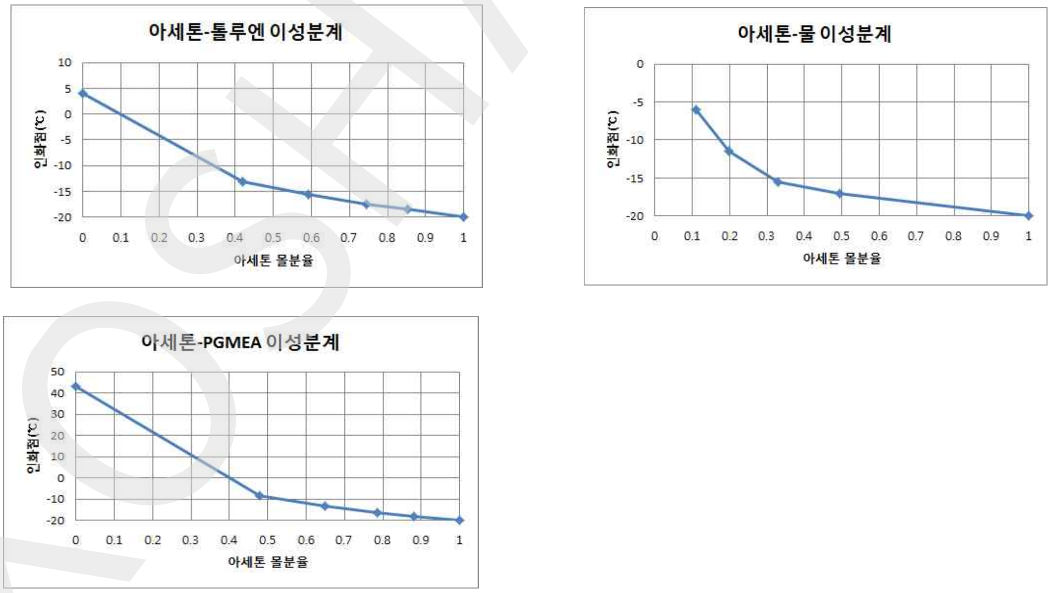
3) 인화점(flash point)

아세톤을 포함하는 혼합물 12종에 대하여 태그밀폐식 방법에 의한 인화점 측정결과를 <표 29>에 나타내었다. 결과에서 볼 수 있듯이 인화점은 비중처럼 구성성분의 몰분율의 증감에 따라 비례적인 관계를 보이지 않았으며, 낮은 인화점을 갖는 구성 성분에 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 즉, 평가대상 혼합물에서 톨루엔과 PGMEA보다는 낮은 인화점을 갖는 아세톤에 의한 영향이 큰 것으로 나타났다.

KOSHA OSHRI

<표 29> 아세톤 혼합물의 인화점 측정 결과

시료명	측정값 [℃]				
	1	2	3	평 균	표준편차
시료4	-18.5	-19.0	-18.5	-18.5	0.289
시료5	-17.5	-17.5	-17.5	-17.5	0
시료6	-15.5	-15.5	-15.5	-15.5	0
시료7	-13.0	-13.5	-13.0	-13.0	0.289
시료8	-17.0	-17.0	-17.0	-17.0	0
시료9	-15.0	-15.5	-15.5	-15.5	0.303
시료10	-11.5	-12.0	-11.5	-11.5	0.296
시료11	-6.0	-6.0	-6.0	-6.0	0.014
시료12	-18.0	-18.5	-18.0	-18.0	0.289
시료13	-16.5	-16.5	-16.5	-16.5	0
시료14	-13.0	-13.0	-13.0	-13.0	0
시료15	-8.5	-8.5	-8.5	-8.5	0



[그림 27] 이성분계 아세톤 혼합물의 몰분율에 따른 인화점 변화

KOSHA OSHRI

그 중에서 대표적인 것이 『기체-액체 평형상태의 가연성 혼합물에서 각 성분의 폭발하한계와 기상 몰분율의 비의 합은 일정하다』는 르샤틀리에 방법으로 폭발하한계를 인화점에서의 포화증기압관계를 이용하여 산출할 수 있다. 그리고 이 경우 활동도계수는 혼합물의 특성에 따라서 열역학적 모델을 이용하여 결정할 수 있으며, 이상용액으로 가정하는 경우에는 1로 가정할 수 있으며 식은 아래와 같다.

$$\frac{x_1 P_1^{sat}}{P_{1,fp}^{sat}} + \frac{x_2 P_2^{sat}}{P_{2,fp}^{sat}} = 1 \qquad \text{식 (18)}$$

여기서, $P_{i,fp}^{sat}$ 는 인화점에서의 포화증기압(kPa), P_i^{sat}는 포화증기압(kPa),

x_i 는 액상 몰분율

이 외에 Laurent 등은 혼합물의 증발엔탈피와 끓는점 그리고 분자내 탄소의 개수를 이용하며 인화점을 추정하였다. Hshieh 등은 혼합물질의 끓는점 데이터만을 이용하여 식 (19)로 인화점을 추정하고, 494개 유기물질에 대해서 검증하였는데 평균 약 11.66 ℃의 표준편차를 갖는다고 하였다.

$$T_{FP} = -54.5377 + 0.5883\,T_b + 0.00022\,T_b^2 \qquad \text{식 (19)}$$

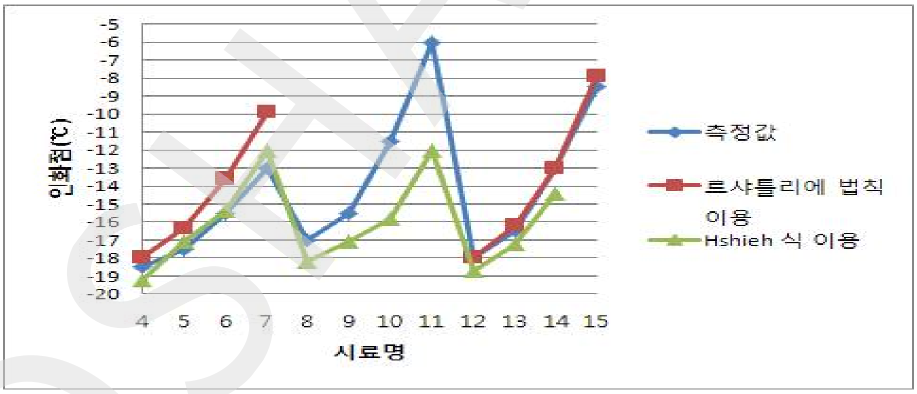
여기서, T_{FP}, T_b 는 ℃

<표 30>와 [그림 28]은 식 (18)과 식 (19)의 방법들을 이용하여 추정한 아세톤 혼합물의 인화점 추정결과를 나타낸 것이다. 즉, 르샤틀리에 법칙을 이용한 경우에 활동도계수는 이상용액을 가정하여 모든 혼합물에 대하여 1로 추정하였다. 결과로부터 알 수 있듯이 12종 아세톤 혼합물에 대한 추정 결과 “측정값과 차이는 있으나 비교적 측정값에 근사한 결과를 보였다. 전체 추정결과 중 시료 10에 Hshieh의 식을 적용한 인화점 추정값을 제외하고 태그밀폐식 인화점의 최대 재현성 허용오차인 3.5 ℃를 만족하였다. 그러나 반복성 허용오차인 1.0 ℃를 적용하면 그 결과는 전체 시료 추정값 중 르샤틀리에 법칙을 이용 중 3개, Hshieh 등의 식 이용 중 6개가 범위를 벗어난다. 이상의 결과에서 보는 바와 같이 혼합물의 인화점은 혼합물을 구성하는 성분간의 영향 등에 따라서 영향을 받기 때문에 예비검토 단계나 평가를 위한 자료수집 차원에서는 추정값을 사용할 수 있겠으나, 공정의 안전성 평가 및 설계 등의 목적을 위해서는 해당 물질에 대한 측정값을 사용하는 것이 보다 신뢰할 수 있는 방법이라 할 수 있겠다.

KOSHA OSHRI

<표 30> 아세톤 혼합물의 인화점[℃] 추정 결과

시료명	측정값	르샤틀리에 법칙 이용	Hshieh 식 이용
시료4	-18.5	-18.0	-19.2
시료5	-17.5	-16.3	-17.1
시료6	-15.5	-13.6	-15.4
시료7	-13.0	-9.9	-12.0
시료8	-17.0	측정값이 물의 어는점 0℃ 이하이므로 계산 불가능	-18.2
시료9	-15.5		-17.1
시료10	-11.5		-15.8
시료11	-6.0		-12.0
시료12	-18.0	-18.0	-18.7
시료13	-16.5	-16.2	-17.2
시료14	-13.0	-13.0	-14.4
시료15	-8.5	-7.9	-6.9



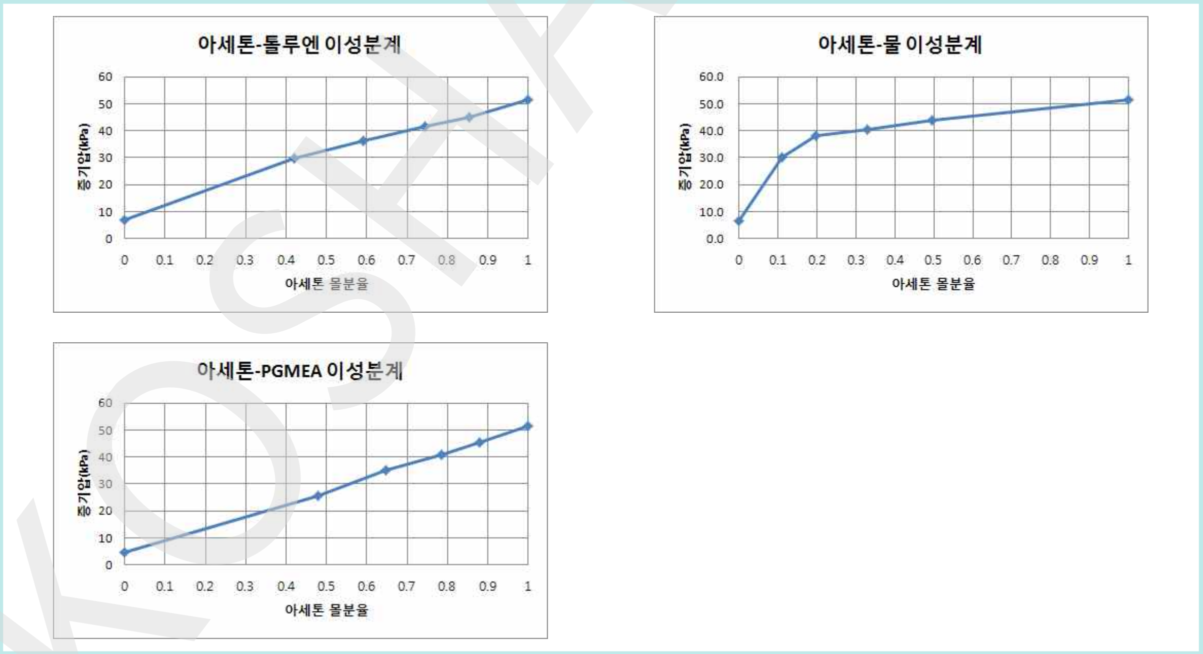
[그림 28] 이성분계 아세톤 혼합물의 모델별 인화점 추정 결과

4) Reid 증기압(Reid vapor pressure)

아세톤을 포함하는 혼합물 12종에 대하여 37.8 ℃에서 증기압을 측정하는 Reid법에 의한 증기압 측정결과를 요약하여 <표 31>에 나타내었다. 모든 시료에 대해서 반복된 시험결과는 해당 시험규격에서 규정하고 있는 반복허용 오차(3.2 kPa)를 만족하였다.

<표 31> 아세톤 혼합물의 Reid 증기압 측정 결과

시료명	측정값 [℃]				
	1	2	3	평 균	표준편차
시료4	45.2	44.9	45.4	45.2	0.252
시료5	41.5	41.3	41.6	41.5	0.153
시료6	36.1	36.4	36.0	36.2	0.208
시료7	30.3	29.2	29.9	29.8	0.557
시료8	43.9	43.5	44.0	43.8	0.265
시료9	40.4	40.3	40.5	40.4	0.100
시료10	37.9	37.8	38.3	38.0	0.265
시료11	30.6	29.9	30.4	30.3	0.361
시료12	45.4	45.3	45.3	45.3	0.058
시료13	41.1	40.8	40.9	40.9	0.153
시료14	35.1	35.0	35.2	35.1	0.100
시료15	25.7	25.6	25.8	25.7	0.100



[그림 29] 이성분계 아세톤 혼합물의 몰분율에 따른 Reid 증기압 변화

[그림 29]는 아세톤-톨루엔, 아세톤-물 및 아세톤-PGMEA의 이성분계 혼합물에 대하여 아세톤 몰분율에 따른 증기압 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 아세톤-톨루엔과 아세톤-PGMEA 이성분계 혼합물은 아세톤의 몰분율에 증가에 따라 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보이고 있으나, 아세톤-물의 이성분계 혼합물은 아세톤의 몰분율이 0.2 이상부터는 증기압이 높은 아세톤의 증기압에 의존하는 것으로 나타났다.

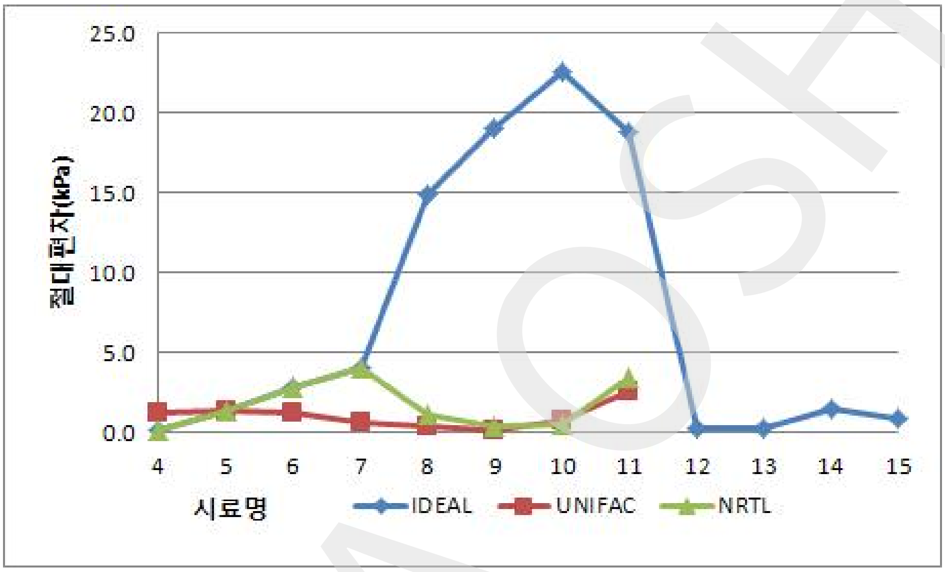
증기압은 액상과 기상이 평형을 이루고 있을 때 액상의 온도에서 평형상태에 있는 증기상의 압력을 말한다. 여러 성분이 섞여 있는 혼합물의 증기압은 앞서 언급하였던 끓는점이나 인화점과 같이 구성 성분 간의 친화력에 따라서 변화되며 혼합물의 형태에 따라서 다양한 방법으로 추정할 수 있다. 기상만이 존재하는 경우에는 흔히 알려진 달톤의 분압법칙에 의해서 추정가능하며, 액상과 기상이 혼재하는 혼합물은 기상의 압력과 액체의 증기압의 합으로 추정한다. Reid 증기압은 37.8 ℃에서 액체의 증기압으로 평가 대상 혼합물은 해당 온도에서 모두 액체로 존재하기 때문에 구성분성의 몰분율과 포화증기압의 곱으로 표현되는 라울의 법칙을 이용하여 추정하는 것이 가장 일반적이다. <표 32>에 증기압 측정 장치에 의한 실제 측정값과 Raoult의 법칙을 이용한 이상용액 모델식과 열역학적 특성치를 이용한 UNIFAC 모델식 및 NRTL 모델식을 사용한 추정값과의 비교 결과를 나타냈다.

<표 32> 아세톤 혼합물의 Reid 증기압[kPa] 측정값과 추정값의 비교

시료명	측정값	추정값 [℃]			절대 편차 [℃]		
		IDEAL	UNIFAC	NRTL	IDEAL	UNIFAC	NRTL
시료4	45.2	45.1	46.5	45.1	0.14	1.28	0.14
시료5	41.5	40.2	42.8	40.2	1.31	1.35	1.31
시료6	36.2	33.4	37.5	33.4	2.77	1.28	2.77
시료7	29.8	25.8	30.5	25.8	4.01	0.67	4.01
시료8	43.8	28.9	43.4	42.7	14.92	0.39	1.07
시료9	40.4	21.4	40.2	40.0	19.02	0.17	0.39
시료10	38.0	15.4	37.2	37.5	22.58	0.79	0.52
시료11	30.3	11.5	32.9	33.7	18.83	2.57	3.37
시료12	45.3	45.5	-	-	0.20	-	-
시료13	40.9	40.7	-	-	0.20	-	-
시료14	35.1	33.6	-	-	1.50	-	-
시료15	25.7	24.9	-	-	0.80	-	-

KOSHA OSHRI

[그림 30]는 추정 방법에 따라서 실제 측정결과와 추정결과의 차이를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 UNIFAC 모델식에 의한 추정은 다른 방법에 비하여 측정값에 보다 근사한 결과를 보여줬다. 증기압이 높은 아세톤과 증기압이 낮은 물 또는 톨루엔과의 이성분계 혼합물 구성시에 아세톤의 몰분율이 낮을수록 측정 결과값과 추정 결과값의 편차가 많이 발생하는 경향을 보였다.



[그림 30] 아세톤 혼합물의 종류별 Reid증기압 측정결과와 모델별 추정결과의 비교

5) 폭발한계(explosion limit)

아세톤을 포함하는 혼합물 12종 대한 폭발하한계는 표준 시험방법인『ASTM E 681-09』에 의하여 측정되었으며, 아세톤-물의 혼합물 시료는 현장작업 조건을 고려하여 30 ℃에서 폭발하한계를 평가하였고, 아세톤-톨루엔, 아세톤-PGMEA 혼합물 시료는 시험규격을 만족하는 시료의 완전증발이 발생하지 않는 관계로 내부 플라스크 온도를 40 ℃로 상승시켜서 폭발하한계 평가를 실시하였다. 그리고 아세톤-톨루엔 등의 혼합물 분자량은 각각 물질의 분자량에 몰분율을 곱하여 구하였다.

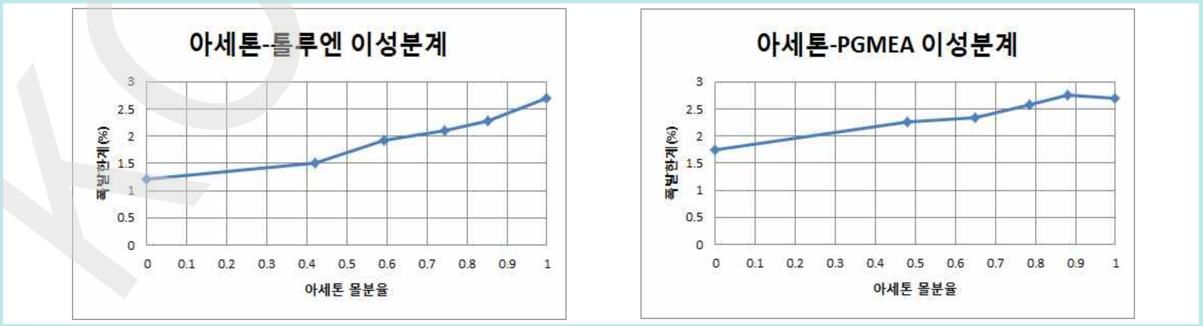
모든 시료에 대하여 점화원에 스파크가 인가됨과 동시에 표준 시험규격에서 규정하고 있는 “폭발”의 판정기준인 “전 방향으로 화염전파”가 발생된 경우에 폭발로 판정하였고 폭발하한계 측정결과와 추정결과의 비교를 <표 33>에 나타내었다.

KOSHA OSHRI

<표 33> 아세톤 혼합물의 폭발하한계 측정결과와 추정결과 비교

시료명	측정값(%)	추정값 [%]			
		르샤틀리에의 법칙	인화점 사용 (UNIFAC 이용)	절대 편차	
				르샤틀리에	인화점
시료4	2.28	2.29	2.90	0.01	0.6
시료5	2.11	2.06	2.84	0.05	0.7
시료6	1.93	1.81	2.79	0.12	0.9
시료7	1.51	1.59	2.59	0.08	1.1
시료8	6.00	5.45	2.68	0.55	3.3
시료9	9.89	8.20	2.63	1.69	7.3
시료10	-	-	-	-	-
시료11	-	-	-	-	-
시료12	2.75	2.54	-	0.21	-
시료13	2.58	2.42	-	0.16	-
시료14	2.35	2.27	-	0.08	-
시료15	2.27	2.11	-	0.16	-
아세톤(100)%	2.70	-	-	-	-
톨루엔(100)%	1.22	-	-	-	-
PGMEA(100)%	1.75	-	-	-	-

[그림 31]은 아세톤-톨루엔 및 아세톤-PGMEA의 이성분계 혼합물에 대해서 아세톤 몰분율에 따른 혼합물의 폭발하한계값 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 아세톤-톨루엔 및 아세톤-PGMEA의 이성분계 혼합물 경우에는 아세톤의 몰분율 증가에 따라 증가되는 경향을 나타냈으나, 아세톤-물 혼합물의 경우 물이 비인화성 증기이므로 물의 몰분율이 증가함에 따라 반복성 및 재현성이 나타나지 않았다.



[그림 31] 이성분계 아세톤 혼합물의 몰분율에 따른 폭발하한계 변화

KOSHA OSHRI

앞서 설명하였듯이 순수물질에 대한 폭발한계는 몇 가지 실험식에 의해서 추정할 수 있다. 혼합물의 폭발하한계 역시 다양한 추정 방법들이 알려져 있는데 대표적인 것이 르샤틀리에 법칙과 열역학 가정을 동시에 이용하는 방법과 혼합물의 실제 측정된 인화점을 이용하는 방법이다. 이러한 두 가지 방법을 이용하여 12종 혼합물에 대한 폭발하한계의 측정결과와 추정 결과의 비교를 <표 33>에 나타내었다. 아세톤-톨루엔의 이성분계 혼합물에 르샤틀리에 법칙을 적용한 폭발하한계 추정이 반복성과 재현성 오차 0.1% 이하로 나타났으나, 나머지 혼합물은 반복성 및 재현성 오차와 차이를 보여 이론식에 의한 추정한 값을 실제 공정의 안전성 평가나 설계에 활용하기에는 무리가 있다고 할 수 있겠다. 따라서 혼합물의 폭발하한계에 대한 추정값을 사용할 경우에는 충분한 안전율(safety factor)을 고려할 필요가 있으며, 만일 해당 값이 중요한 영향을 주는 인자인 경우에는 추정보다는 실제 사용조건에서 실험에 의한 데이터를 취득하여 활용하는 것이 보다 안전하다고 할 수 있겠다.

4-4. 사고예방 대책

2013년 1월 11일(금) 전주 소재 ○○상사(주) 감광제 원료 생산 공정의 원심분리기 내부에서 발생한 폭발사고에 대하여 실제로 원심분리기 내부에서 폭발위험분위기 형성이 가능한지를 추정하기 위해 톨루엔과 물로 구성된 혼합물에 대하여 인화점, 끓는점, 증기압 측정 실험하였다. 톨루엔과 물로 구성된 혼합물은 비혼화성 혼합물로서 끓는점의 경우 물(100 ℃)과 톨루엔(110~111℃)의 끓는점보다 낮은 물과 톨루엔 증기압의 합이 대기압이 되는 온도인 약 85 ℃로 측정되었고, 증기압의 경우는 해당 온도에서의 각각의 물질이 나타내는 증기압의 합으로 측정되었다. 그리고 인화점의 경우 인화성 물질인 순수 톨루엔의 인화점보다 낮은 온도에서 측정되었다. 이러한 물리적 현상들을 종합하여 볼 때 톨루엔과 물의 혼합증기에 의한 폭발위험분위기 형성이 가능할 것으로 추정된다.

동종 유사재해를 예방하기 위해서는 설비적 측면에서는 원심분리기 전단에 건조기 설치하여 인화성 증기를 제거 후 원심분리기로 대상물질이 공급되어 여과되는 시스템과 같이 사전에 폭발위험분위기 형성을 억제하는 시스템이나, 원심분리기로 투입되는 질소 공급배관에 설치된 밸브는 원심분리기 모터의 On/Off와 연동되는 자동밸브로 교체 및 질소 공급 중단시 경보음이 울리도록 인터록을 구성하고, 충분한 질소 퍼지 후 대상물질이 투입되는 시스템으로의 개선이 필요하다. 또한 원심분리기 특성상 고속회전시 정전기 발생이 필연적이므로 원심분리기 주요 부분에 축적된 정전기가 즉시 지면으로 방출되도록 설비를 갖추어야 한다. 안전운전 절차적 측면에서는 원심분리기를 가동하기 전과 원심분리기로 대상물

KOSHA OSHRI

질을 투입할 때에만 질소를 투입하도록 되어 있는 안전운전 지침서의 작업절차를 대상물질의 분리작업이 끝날 때까지 계속적 질소 공급 및 질소 공급중단에 따른 화재·폭발을 예방하기 위한 행동조치요령의 보완이 작성이 요구된다. 관리적 측면에서는 인화성 액체가 투입되는 원심분리기 내부와 같은 폭발위험장소에서의 폭발위험분위기 형성 제거방법과 방폭형 전기·기계 기구의 설치 및 사용, 작업시 안전운전절차 등에 대한 연간 교육일정에 따른 교육과 훈련이 필요하다.

KOSHA OSHRI

V. 요약 및 결론

본 보고서에서는 2013년 1월 전북 소재 OOOO(주) 감광제 원료 생산 공정에서 폭발사고를 참고하여 폭발사고시 혼합물 구성비로 폭발 발생 혼합물을 제조, 감광제 제조 공정과 광활성제 제조 공정에서의 혼합물 샘플링 및 감광제 제조 관련 공정 중 발생가능한 아세톤 혼합물(아세톤-톨루엔, 아세톤-물, 아세톤-PGMEA, 각 혼합물을 부피비에 따라 4가지 다른 조성 선정)을 제조하여 물리화학적 특성 및 물리적 위험성에서 대하여 측정하고 평가하였다.

즉, 폭발사고 재현 혼합물에 대해서는 끓는점, Reid 증기압 및 인화점을, 샘플링 혼합물에 대해서는 열분석, 끓는점, 인화점, 주성분 분석 등의 실험을 실시하여 위험성을 평가하였다. 또한 아세톤 혼합물에 대해서는 혼합물 구성 개별물질의 끓는점, 인화점 및 폭발한계 등의 측정방법과 추정방법을 검토하고 기존 MSDS DB데이터와 비교를 실시하였다. 그리고 아세톤 혼합물 12종에 대해서는 표준 시험방법에 의하여 물리화학적 특성과 위험성을 측정하고 평가하여, 문헌에 인용된 추정방법과 비교·분석하였다. 이를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

사고발생 재현 혼합물인 톨루엔-물 혼합물의 경우, 비혼화성 액체로서 끓는점의 온도가 각각의 끓는점보다 낮은 온도에서 형성되었고, 증기압은 각각의 증기압의 합으로 나타났다. 그리고 인화점은 순수한 톨루엔의 인화점 온도보다 낮은 온도를 보였다. 이러한 물리적 현상을 고려할 때 톨루엔-물 혼합물의 증기는 폭발위험분위기를 형성하여 점화원이 존재하다면 폭발발생이 가능하다고 추정된다.

혼합물 샘플링의 경우, 열분석, 주성분 및 인화점 등을 이용하여 물리화학적 특성 및 물리적 위험성을 평가하였으나 커다란 위험성은 발견되지 않았다. 그러나 온도, 압력 등의 공정운전 조건이 변하고 새로운 화학물질이 추가된다면 충분한 위험성평가 및 검토가 필요할 것으로 판단된다.

아세톤 혼합물의 경우, 끓는점은 혼합물 구성성분 중 저비점 성분의 몰분율이 높아질수록 혼합물의 끓는점도 낮아지는 경향을 보였고, 비중은 구성성분의 물분율의 증감에 따라 일정한 경향을 보였다. 그리고 인화점은 낮은 인화점을 갖는 구성 성분에 더 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 증기압은 아세톤-톨루엔과 아세톤-PGMEA 혼합물은 아세톤의 몰분율에 증가에 따라 증가하는 경향을 보였으나, 아세톤-물 혼합물은 아세톤의 몰분율이 0.2 이상부터는 아세톤의 증기압에 의존하는 것으로 나타났다. 또한 폭발하한계는 아세톤-톨

루엔과 아세톤-PGMEA 혼합물은 아세톤의 몰분율 증가에 따라 증가되는 경향을 나타났다.

동종업종의 유사재해를 예방하기 위해서는 설비적 측면으로 질소 공급중단에 따른 안전연동장치 설치, 안전운전 절차적 측면에서는 질소 공급중단에 따른 화재·폭발을 예방하기 위한 행동조치요령의 작성이 필요한 것으로 판단된다.

지금까지의 연구 결과들을 종합하여 볼 때 감광제 제조 관련 공정 중 발생될 수 있는 혼합물의 물리화학적 특성 및 화재·폭발 위험성을 평가하고 공정설계 등에 반영할 경우에는 문헌들을 이용한 추정값이 다소 신뢰성이 떨어지기 때문에 이를 사용하기보다는 실제 운전 조건을 고려하여 측정한 실험데이터를 사용하는 것이 더욱더 안전할 것으로 판단되며, 본 연구에서 도출되어진 결과가 감광제 제조 관련 사업장의 사고예방과 안전운전에 도움이 되기를 기원한다.

KOSHA OSHRI

참고문헌

1) 김상태 등 “반도체 산업 기술 및 포토레지스트의 기술 동향”, Polymer Science and Technology Vol. 16, No. 1, (2005).
2) 최남욱 등 “반도체용 고분자 소재의 표면 및 계면 특성”, Polymer Science and Technology Vol. 17, No. 2, (2006).
3) 이제욱 “포토레지스트용 노블락 수지의 합성 및 특성”, 충북대학교 석사논문, (2007).
4) 한국산업안전보건공단, “감광제 원료 공정 원심분리기 폭발사고 조사보고서”, 광주지역본부 중대산업사고예방 기술지원팀, (2013).
5) WIKIPEDIA, “Acetone”, http://en.wikipedia.org/wiki/Acetone.
6) WIKIPEDIA, “Toluene”, http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene.
7) WIKIPEDIA, “PGMEA”, http://en.wikipedia.org/wiki/PGMEA.
8) 식품의약품안전평가원, “Acetone”, http://www.nifds.go.kr/toxinfo/Index.
9) 한국산업안전보건공단, “화학물질유통/사용실태조사 결과보고서-톨루엔”, (2007).
10) 환경부, “유해화학물질 사고사례집”, (2007).
11) 하동명, “아세톤의 화재 및 폭발 특성치 측정 및 고찰”, 한국안전학회지, 제25권 제4호, (2010)
12) KS M 0004 “화학제품의 비중 측정방법”, (1997).
13) KS M ISO 3007 “석유제품-증기압 시험방법-리드법”, (2012).
14) KS M 1071-2 “화학물질의 끓는점 측정방법에 대한 지침”, (2007).
15) KS M 2010 “원유 및 석유 제품 인화점 시험방법”, (2010).
16) ASTM E 681-09 “Standard test method for concentration limits of flammability of chemicals (vapors and gases)”, (2009).
17) Crowl, D. A. and Louvar, J. F., “화학공정안전”, 동화기술(2004).
18) 하동명 등, “이성분계 혼합물의 하부인화점 측정”, Jol. of the Korean Society of Safety, Vol. 28, No. 1, pp. 35-39, (2013).
19) 하동명 등, “이성분계 혼합물의 최소인화점 현상의 측정”, Jol. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng, Vo.l. 25, No. 3, pp. 113-118, (2011).
20) Edna M. Valenzuela et al., “Prediction models for the flash point of pure components”, Jol. of Loss Prevention in the Process Industries 24, pp. 753-757, (2011)
21) Horng-Jang Liaw, Vincent Gerbaud, Yi-Hua Li, “Prediction of Miscible Mixtures Flash-point from UNIFAC group contribution methods”, Fluid Phase Equilibria,

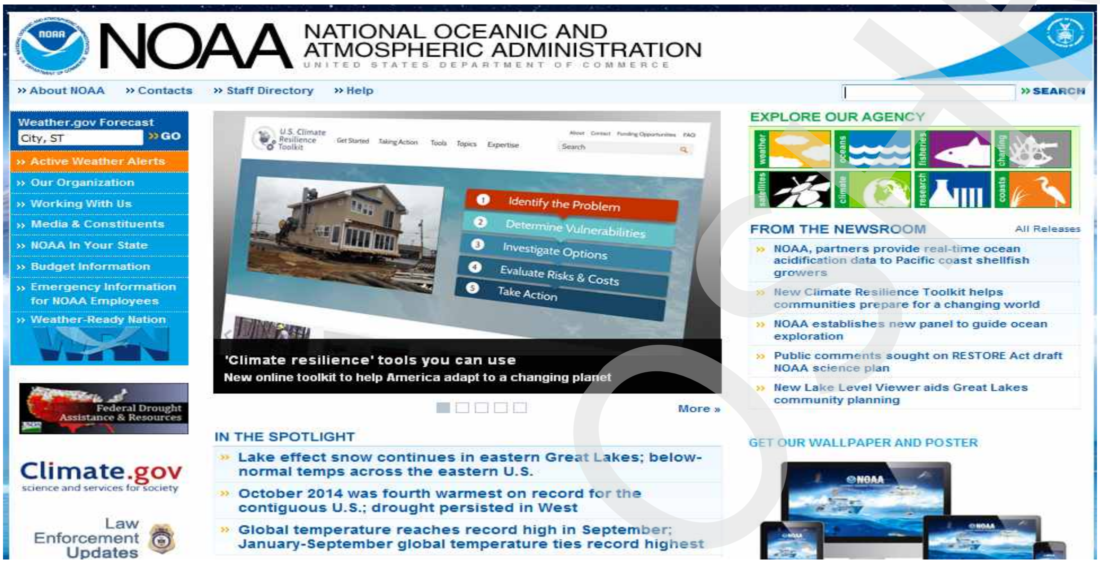
KOSHA OSHRI

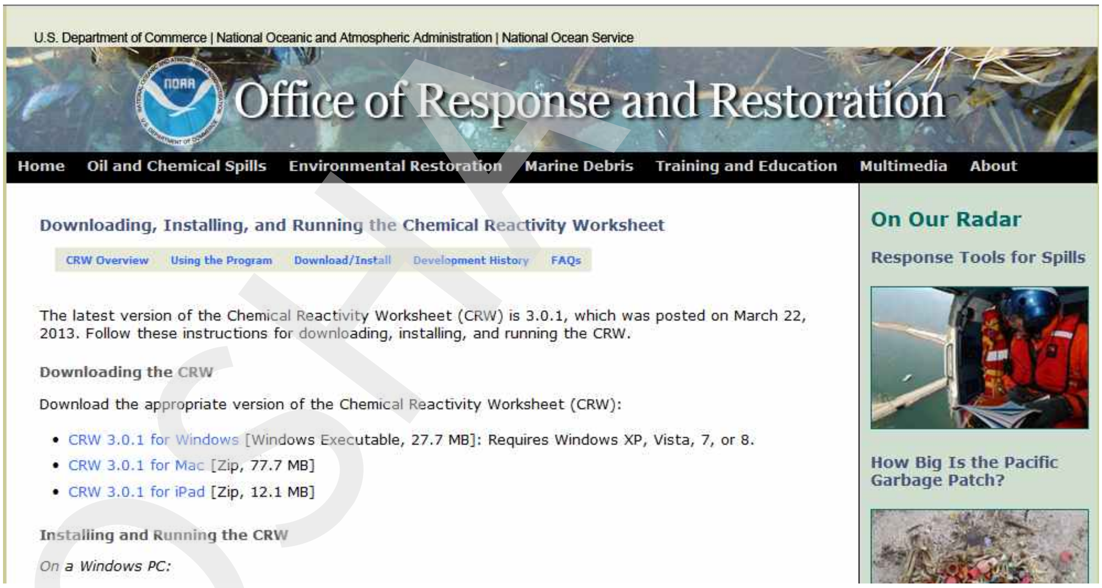
Vol. 300, Issues 1–2, (2011).
22) Laurent Catoire, “A unique equation to estimate flash points of selected pure liquids application to the correction of probably erroneous flash point values”, Jol. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 33, No. 4, (2004).
23) Hshieh, F., “Note:correlation of closed-cup flash points with normal boiling points for silicone and general organic compounds”, Fire Mat., Vol. 21, pp. 277-282, (1997)
24) Satyarayana, K., and Rao, P. G., “Improved equation to estimate flash points of organic compounds”, J. Hazard Mat., Vol. 32, pp. 81-85, (1992)
25) Liaw, H. J., Tang, C. L. and Lai, J. S., “A model for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid”, Combustion and Flame, Vol. 138, pp. 308-319, (2004).
26) Keshavarz, M. H. and Ghanbarzad, M., “Simple method for reliable predicting flash points of unsaturated hydrocarbons”, Jol. Hazardous materials, Vol. 193, pp. 335-341, (2011).
27) Vidal, M., Rogers, W. J., Holste, J. C. and Mannan, M. S., “A review of estimation methods for flash points and flammability limits”, Process safety progress, Vol. 23, No. 1, pp. 47-55, (2004).
28) Hristova, M. and Tchaoushev, S., “Calculation of flash points and flammability limits of substance and mixtures”, J. Univ. Chem. Tech. and Metal., Vol. 43, No. 3, pp. 291-296, (2006).
29) Catoire, L. and Paulmier. S., “Estimation of closed cup flash points of combustible solvent blends”, J. Phy. Chem. Ref. Data, Vol. 35, No. 1, pp. 9-14, (2006).
30) Melherm, G. A., “A detailed method for estimating mixture flammability limits using chemical equilibrium”, Process safety progress, Vol. 16, No. 4, pp. 203-218, (1997).
31) Yaws, C. L., “Chemical properties handbook”, McGraw-Hill handbook, (1999).
32) 한국산업안전보건공단, “반도체산업 근로자를 위한 건강관리 길잡이”, 산업안전보건연구원, (2012).

KOSHA OSHRI

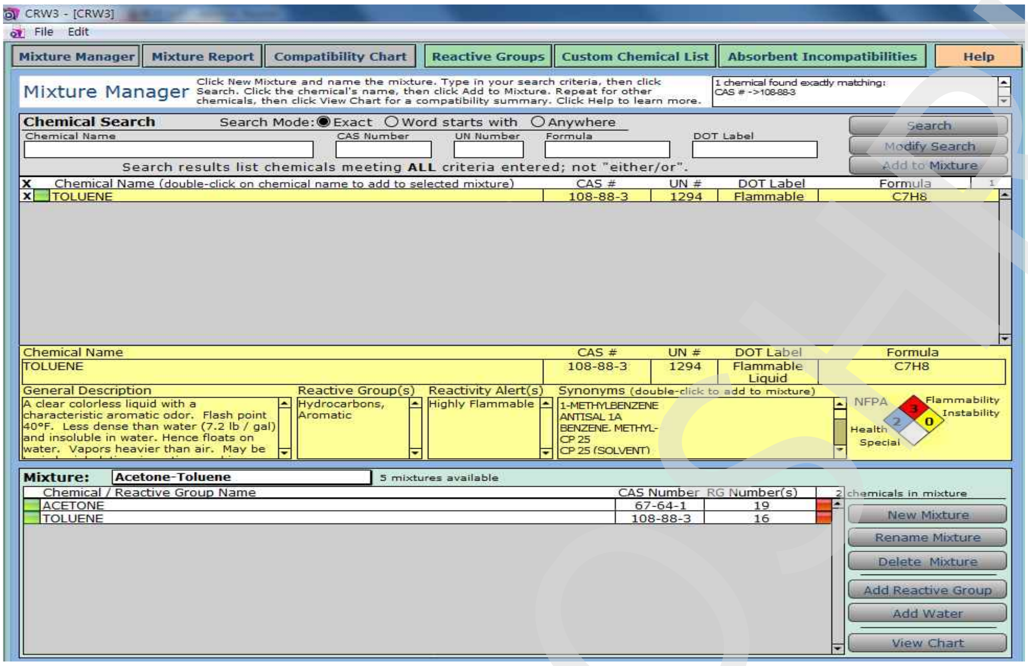
부 록

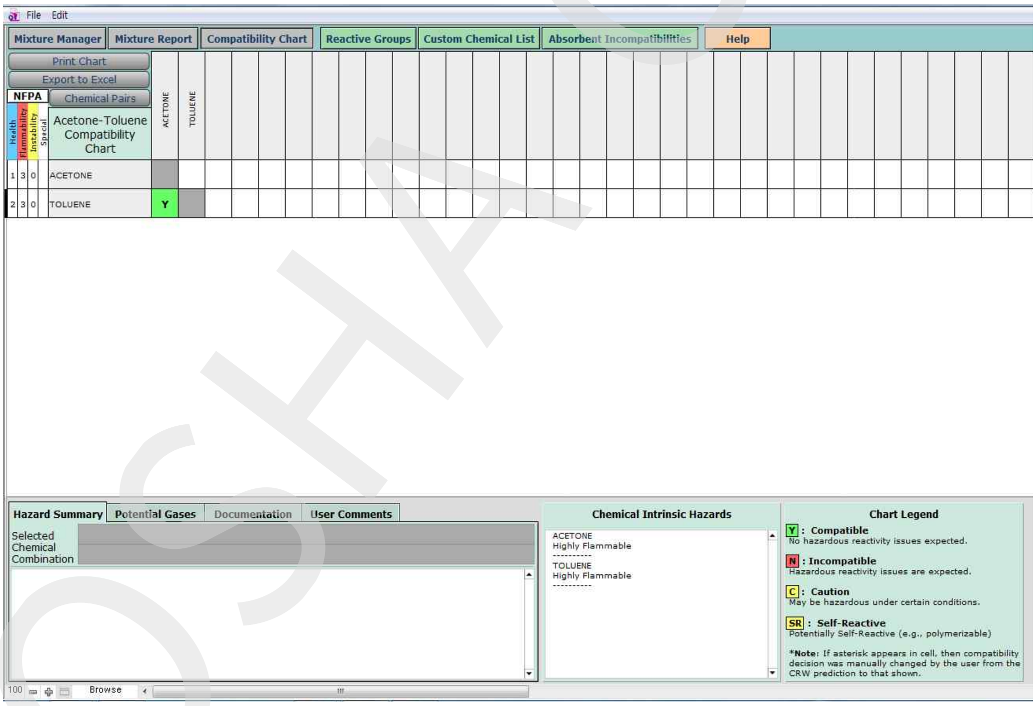
■ NOAA의 Chemical Reactivity Worksheet(http://response.restoration.noaa.gov/crw)





■ CRW3 실행 화면 및 결과(아세톤-톨루엔의 이성분계 혼합물)





연 구 진

· **연 구 기 관** : 안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질센터

· **연구책임자** : 이근원 (위험성연구팀장)

· **연 구 원** : 이주엽 (연구위원, 화학물질센터)
한우섭 (연구위원, 화학물질센터)
한인수 (연구위원, 화학물질센터)
이정석 (연구원, 화학물질센터)
최이락 (연구원, 화학물질센터)

· **연 구 기 간** : 2014. 6. 22. ~ 2014. 11. 21.

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

감광제 제조공정에서의 화재·폭발 위험성평가

2015-연구원-212

· **발 행 처** : 안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질센터

· **발 행 인** : 산업안전보건연구원장 권혁면

· **발 행 일** : 2015년 3월

· **주 소** : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30

· **전 화** : 042) 869-0325

· **F A X** : 042) 863-9002

· **Hompage** : http://oshri.kosha.or.kr