



레조르시놀의 화재·폭발 위험성 평가

†이근원·최이락·송세욱

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원
(2013년 7월 24일 접수, 2013년 8월 27일 수정, 2013년 8월 27일 채택)

Hazard Evaluation on Fire and Explosion Characteristics of Resorcinol

†Keun Won Lee · Yi Rac Choi · Se Wook Song

Center for Chemical Safety and Health, Occupational Safety & Health Research Institute, Kosha, Deajeon 305-380, Korea
(Received July 24, 2013; Revised August 27, 2013; Accepted August 27, 2013)

요약

레조르시놀은 목재 및 타이어용 접착제, 합성수지 염료의 원료 등으로 널리 사용되고 있다. 이 물질은 상온에서 흰색 결정으로 분진은 공기 중에서 폭발성 혼합물을 형성할 수 있고 밀폐 공간에서 열에 노출 되었을 경우 폭발 위험성이 있다고 알려져 있다. 본 연구에서는 레조르시놀 취급시 화재 및 폭발 사고 등의 예방을 위한 해당 물질의 열분석, 열안정성, 분진폭발특성 및 최소점화에너지 등의 화재·폭발위험 특성을 평가하였다. 이들 연구결과는 레조르시놀의 사용 및 취급 시 공정의 안전 정보로 활용될 수 있을 것이다.

Abstract - Resorcinol is widely used as a wood, tire adhesives, and a raw material of synthetic dye. This material with white crystals at room temperature, the particulates in the air can form explosive mixtures. It is known to be an explosion hazard when exposed to heat in a confined space. The study was evaluated fire and explosion characteristics of the resorcinol through thermal analysis, thermal stability, dust explosion characteristics, and the minimum ignition energy. From this study, it can be used to provide a safety information in the using and handling process of the resorcinol.

Key words : resorcinol, fire and explosion, dust explosion, safety information

1. 서 론

레조르시놀은 살균력이 뛰어나 방부제나 살균제로 사용되며, 목재 및 타이어용 접착제, 합성수지 염료의 원료 등으로 널리 사용되고 있다. 이 물질은 상온에서 흰색 결정으로 분진은 공기 중에서 폭발성 혼합물을 형성할 수 있고 밀폐 공간에서 열에 노출 되었을 경우 폭발 위험성이 있다고 알려져 있다[1]. 2012년 4월 일본 미쓰이화학(Mitsui Chemicals)의 레조르시놀(Resorcinol)제조 공장의 산화반응기가 폭발

하여 1명이 사망하고 25명이 부상을 입는 사고가 있었다[2]. 그러나, 레조르시놀에 관한 물질 자체에 관한 독성 위험성에 관한 연구는 일부 보고 되었으나 [3], 화재 폭발 위험성은 잘 알려져 있지 않다. 국내 분진 폭발 연구로는 알루미늄과 마그네슘 합금 분진 폭발특성에 미치는 영향을 20 L 구형 분진폭발시험장치를 사용하여 실험적으로 조사하였다[4-5]. 본 연구에서는 화학물질의 원료나 중간체로 많이 사용되고 있는 레조르시놀 취급시 해당 물질의 열분석, 열안정성, 분진폭발특성 및 최소점화에너지 등의 화재·폭발위험 특성을 평가하였다. 이러한 특성평가를 통해 레조르시놀의 취급 공정의 안전 정보를 제공함으로써 화재·폭발위험 사고에 기여하고자 한다.

†Corresponding author: leekw@kosha.net

Copyright © 2013 by The Korean Institute of Gas

II. 실험

1. 실험물질

본 연구에 사용된 실험물질은 레조르시놀로 Sigma-Aldrich에서 구입하였으며, 순도는 99 % 이상이다. 레조르시놀은 상온에서 백색의 결정상태이며, 레조르신(resorcin), 1,3-dihydroxybenzene, meta-dihydroxybenzene, 1,3-benzene diol, 3-hydroxyphenol, 로 불리기도 한다. 한국산업안전보건공단의 MSDS와 해외자료 DB를 검색하여 시료의 물리화학적 특성을 Table 1에 나타내었다[1].

2. 실험장치 및 방법

2.1. 열 분석기

본 실에서 사용한 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter)는 DSC 1(Mettler Toledo AG, 스위스)으로, 실험은 ASTM E2009-02(Standard test method for oxidation onset temperature of hydrocarbons by DSC : Test method C) 시험 규격에 따라 수행하였다. 열중량분석기(Thermo Gravimetric Analyzer, TGA)는 TGA/DSC 1 (Mettler Toledo AG, 스위스)을 사용하였다. 시험방법은 시료물질의 양을 일정량 5~10 mg을 분취하여 alumina (aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후, 공기 및 질소 분위기(유량 50 ml/min)에서 10 °C/min의 승온속도로 30 ~ 500 °C 온도범위에서 측정하였다. HP DSC의 경우, sealing tool을 이용하여 cover를 덮은 후, piercing kit를 이용하여 50 ~ 100 μ m 직경의 구멍(pinhole)을 내어 내부 압력과 외부 압력을 평형화시킨 pan(alumim 재질)을 사용하여 10 bar의 가압조건에서 실험하였다. TGA/SDTA를 이용해 공기 분위기에서 온도에 따른 열중량 변화를 관찰하였다.

2.2. 가속속도열량계(ARC)

가속속도열량계(ARC)은 영국 THT사에서 개발한 장치로서 수 g정도의 시료를 단일상태에서 발열개시 온도, 시간에 따른 온도 및 압력의 변화 등을 열적 위험성을 측정할 수 있는 장비이다. 실험은 Hastelloy 재질의 bomb에 1.09 g의 시료를 분취하여 oven에 투입한다. 가속속도열량계의 운전조건은 온도범위는 150 ~ 400 °C, Heat-Wait-Seek의 운전모드, 0.02 °C/min의 발열 detection sensitivity, 5 °C의 Heat step temperature로 설정하여 시료의 열안정성 실험을 평가하였다.

2.3. 분진폭발 특성 실험장치

본 실험에서 사용한 장치는 스위스 Kuhner 사에서 제작한 Modified Hartmann apparatus (Fig. 1)와 Siwek 20-L Apparatus (Fig. 2)이다. Modified Hartmann apparatus는[6] 분진을 원통형의 유리 튜브(1.2 L)에 넣고 약 10 kJ의 연속적인 전기적 에너지를 가한 후 압축 공기(7 bar)로 해당 분진을 부유시켜 폭발성을 관찰한다. 실험은 분진농도가 30 ~ 1,000 g/m³ 범위에서 반복적으로 수행하였다.

Siwek 20-L apparatus는 밀폐된 20 L의 구형 용기로 분진/공기 혼합물의 폭발 특성을 측정하는 장비이다. 부유분진의 최대폭발압력(P_{max}), 분진폭발지수(K_{st})를 산출하기 위한 일정 농도의 분진을 6 L의 분진 저장 컨테이너에 넣고 20 bar의 공기를 불어 넣어 분진 컨테이너에서 혼합시킨다. 밸브를 순간적으로 열어 분진-공기 혼합물을 20 L의 구형 용기 내에 부유·분산시킨 후, 두 전극사이로 전압을 인가하여 화학점화기(chemical igniters)에 의한 해당 농도에서의 분진-공기 혼합물의 폭발 여부 및 폭발 시 발생하는 압력을 관찰하였다. 화학점화기는 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 측정 시에는 10 kJ을, 점화

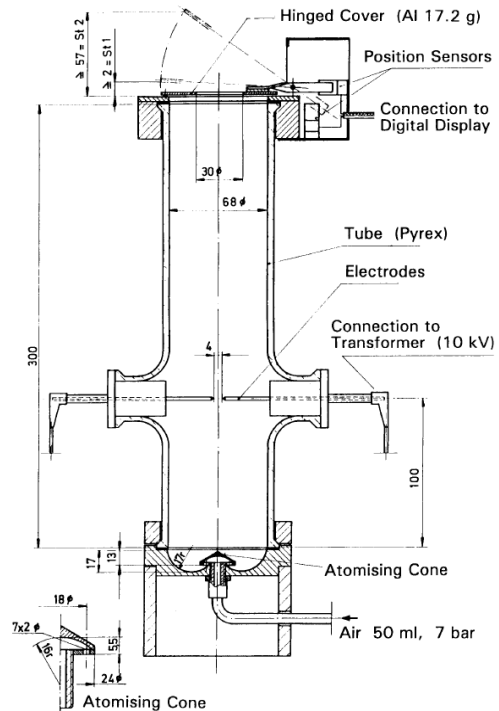


Fig. 1. Modified Hartmann apparatus.

Table 1. Physico-chemical properties of resorcinol

Sample	CAS No.	M.P [°C]	B.P [°C]	Flash point [°C]	Auto ignition temp. [°C]
Resorcinol	108-46-3	~110	277	171	342

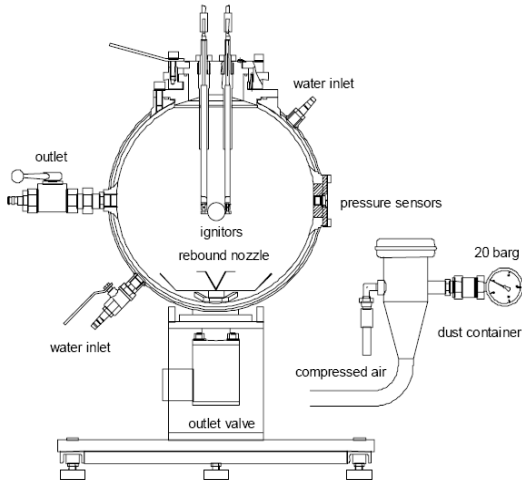


Fig. 2. Siwek 20-L apparatus.

지연시간은 60 ms로 설정하여 실험을 실시한다. 다양한 분진농도 범위의 반복 실험을 통하여 폭발성, P_{max} , $(dP/dt)_{max}$, LEL 등의 폭발특성을 측정하였다.

최소점화에너지(MIE) 측정시험은 Modified Hartmann apparatus를 사용하여 국제규격 EN 13821 (2002)에 따라 수행하였다. MIE 측정은 분진이 점화될 수 있는 최적의 농도와 난류의 강도를 고려하여야 하기 때문에 각 변수의 변화를 주면서 반복 시험을 실시하여야 한다[7-8]. 본 실험에서는 일정 농도의 분진을 튜브에 넣고 압축 공기로 분사시켜 해당 분진을 점화시킬 수 있을 정도의 에너지를 가하여 점화를 확인한 후 해당 농도에서 10회 이상 점화가 이루어지지 않을 때까지 에너지를 줄여주면서 반복 실험을 하면서 해당물질의 최소점화에너지 범위를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 열분석 결과

레조르시놀의 분해 및 발열상태를 관찰하기 위해 DSC 분석 결과를 Fig.1에 나타내었다. 레조르시놀은 α -form(녹는점 108 °C), β -form(녹는점 110 °C) 두 개의 결정 상태로 존재하며, Fig. 3에서 보는 바

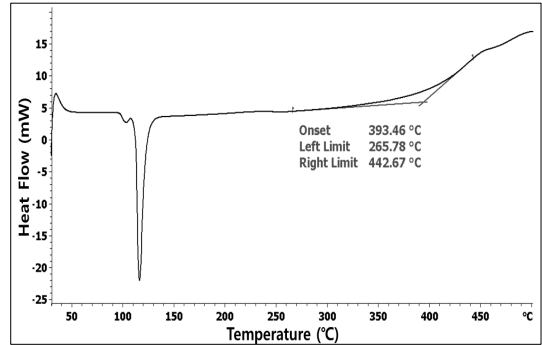


Fig. 3. Heat flow curve in DSC.

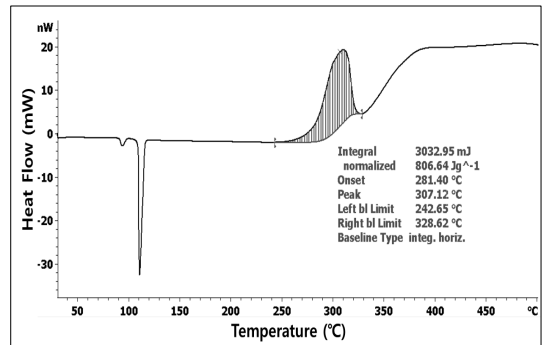


Fig. 4. Heat flow curve in HP DSC.

와 같이 각각의 결정 상태의 녹는점에서 흡열 피크를 보이며, 265 °C 부근에서 서서히 발열이 시작되며 이는 용융된 레조르시놀의 열적 산화(thermal oxidation)로 인한 분해로 추정된다.

Fig. 4는 HP DSC 분석 결과를 나타낸 것으로 각각의 결정 상태의 녹는점에서 흡열 피크를 보였다. 레조르시놀은 243 °C 부근에서 서서히 발열이 시작되며 281 °C에서 급격히 증가하였으며 329 °C에서는 다른 거동을 보이며 발열 피크가 이어졌다. 이는 첫 번째 발열 피크는 DSC 결과와 마찬가지로 용융된 레조르시놀의 열적산화로 인한 주쇄(main chain)의 분해로 추정되며, 이후는 탄화생성물의 산화반응에 의한 발열 현상으로 해석할 수 있다.

Fig. 5은 10 °C/min의 승온속도로 공기 분위기하

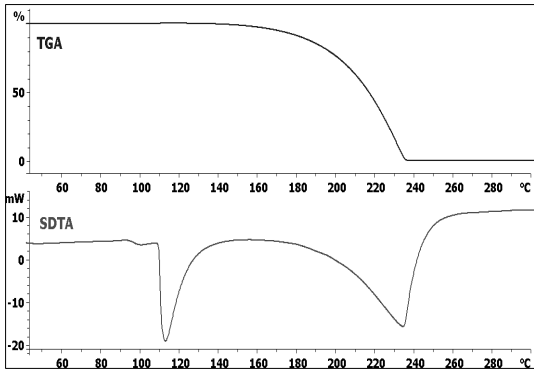


Fig. 5. TGA and SDTA curves of resorcinol.

에서 측정한 열중량 분석 결과로 중량변화를 나타내는 TGA curve, 열유량 변화를 나타내는 SDTA curve 로 나타내었다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 Bimodal의 형태로 2단계의 흡열 피크를 보이고 있으며, 녹는점인 110 °C 부근에서 무게변화 없이 용융되었음을 알 수 있으며, 이후 서서히 기화되면서 240 °C 이하에서 완료되었다.

2. 가속속도열량계(ARC) 분석 결과

레조르노시놀의 열 안정성을 평가하기 위해 가속 속도열량계를 사용한 실험 결과를 Fig. 6과 Table 2에 나타내었다. Fig. 6은 시간의 변화에 따른 시료의 온도 및 압력 변화를 나타낸 것이며, Table 2는 시료의 열안정성 분석 결과 값을 나타낸 것이다. Fig. 6와 Table 2에서 알 수 있듯이 레조르시놀의 발열개시온도는 290.3 °C로 측정되었다. 발열개시온도에서의 온도상승속도는 0.02 °C/min이었으며, 압력은 3.9 bar로 나타났다. 또한 단열온도상승(ΔTad)은 23.58 °C로 시료의 최종온도는 314.1 °C로 측정되었으며, 최종온도에서의 압력은 18.3 bar로 나타났다.

3. 폭발특성 분석 결과

3.1. 분진 농도에 따른 폭발 등급

레조르시놀의 분진농도에 따른 폭발등급 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보듯이 레조르시놀의 분진농도가 증가할수록 폭발가능성이 있는 것으로 판정되었다. 또한, 분진폭발 하한계는 60 g/m³으로 나타났다. 폭발등급을 평가한 결과 폭발지수(Kst)가 St 0 및 St 1로 나타났다. 여기서, 폭발지수는 분진의 폭발강도의 척도로서, Kst 값은 폭발용기 부피에 영향을 받는 실험치인 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)max]에 의하여 Cubic law인 다음의 식

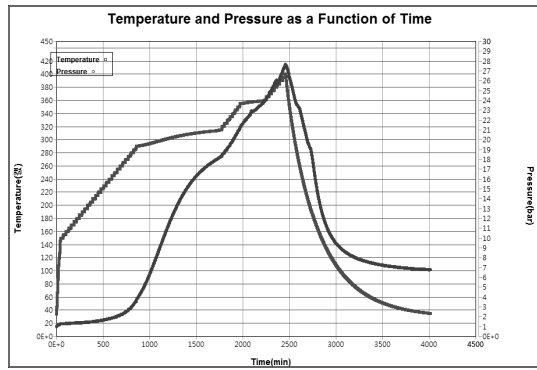


Fig. 6. Temperature and pressure curves with time in ARC.

Table 2. Analysis values on thermal stabilities

Items	Analysis values
Onset temperature (°C)	290.3
Onset temperature rate (°C/min)	0.02
Max. rate temperature (°C)	297.4
Max. temperature rate (°C/min)	0.04
Adiabatic temperature rise (°C)	23.8
Final temperature (°C)	314.1
Pressure at onset temperature (bar)	3.9
Pressure at final temperature (bar)	18.3

Table 3. Explosibility results according to dust concentration

Concentration [g/m ³]	Explosion results	Class
30	non-explosion	St 0
100	explosion	St 1
200	explosion	St 1
500	explosion	St 1
1,000	explosion	St 1

으로 계산되어진다[9].

$$Kst = (dP/dt)_{max} \cdot V^{1/3} \text{ [bar} \cdot \text{m/s]}$$

Table 4. Class of dust explosion

Class	K_{st} [bar·m/s]	Explosion characteristics
St 1	> 0 to 200	weak explosion
St 2	> 200 to 300	large-scale explosion
St 3	> 300	extremely dust explosion

최대폭발압력상승속도는 폭발최대압력(P_{max})와 달리 폭발용기의 용적에 따라 값이 달라진다. 일반적으로 용기가 증가할수록 $(dP/dt)_{max}$ 값은 감소한다. K_{st} 값의 주된 용도는 폭발압력의 경감을 위한 폭발방산구의 설계와 자동폭발억제장치의 방호대책을 강구하는데 중요한 데이터로 활용된다. 분진폭발지수인 K_{st} 값에 따라 폭발등급은 Table 4와 같이 세 개의 등급으로 나뉜다.

3.2. 분진농도에 따른 최대폭발압력과 최대폭발압력 상승속도

분진의 최대폭발압력을 측정하기 위해, Siwek 20-L apparatus를 이용하여 시험조건을 용기 내부온도를 20 °C 및 초기압력을 대기압(101.3 kPa)으로 설정하고 다양한 농도에서 발생하는 폭발압력을 측정하였다. 여러 분진농도에 따라 측정된 폭발압력(P_m) 측정 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보느냐와 같이 125 g/m³의 농도에서 2.9 bar의 폭발압력을 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력도 증가하다가 1,500 및 1,700 g/m³의 농도에서 최대폭발압력인 약 7.3 bar를 나타내었고 이후의 농도에서는 감소하였다.

레조르시놀의 최대폭발압력상승속도를 분진농도를 변화시키면서 분진폭발 시 발생하는 $(dP/dt)_{max}$ 를 측정하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 레조르시놀의 폭발압력상승속도는 125 g/m³에서 약 40 bar/s를 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력상승속도도 증가하다가 1,500 g/m³의 농도에서 최대폭발압력상승속도인 약 507 bar/s를 나타내었으며, 이후의 농도에서는 다시 감소하는 현상을 나타내었다.

레조르시놀의 최대폭발압력상승속도로 부터 Cubic law를 적용한 분진폭발지수 K_{st} 값은 약 138 [m·bar/s]로 계산되어지며, 이는 Table 4의 폭발등급으로 구분하면 St 1으로 분류되어 “폭발에 의한 위험성이 낮은 분진”에 속하는 것을 알 수 있었다.

3.3. 최소점화에너지(MIE) 분석 결과

부유된 분진을 점화시킬 수 있는 최소점화에너지를 측정하기 위하여 다양한 농도 및 점화지연시간(tv)을 90 ms, 120 ms, 150 ms 로 변화하면서 실험을

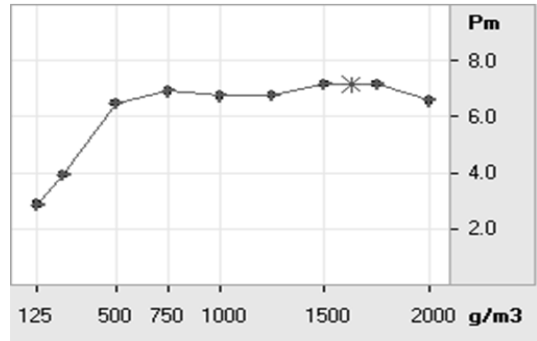


Fig. 7. Maximum explosion pressure with dust concentration.

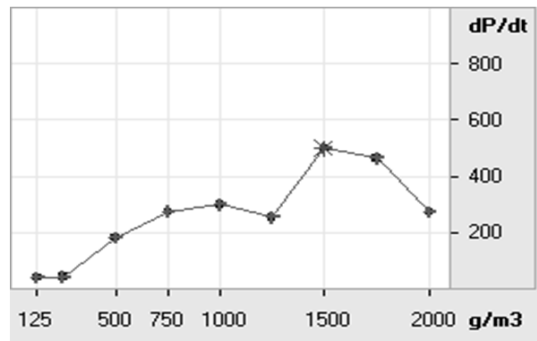


Fig. 8. Maximum rate of pressure rise with dust concentration.

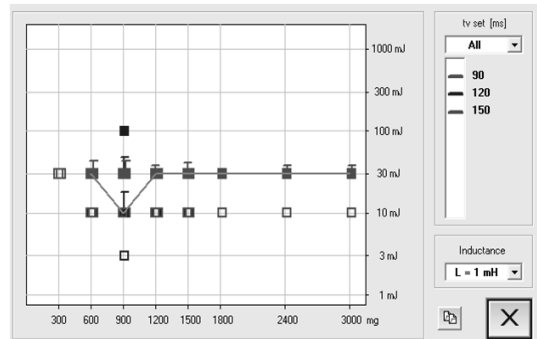


Fig. 9. Minimum ignition energy of resorcinol (□ : no explosion, ■ : explosion).

실시한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 본 실험에서는 실질적인 최소점화에너지를 측정하기 위하여 인덕턴스가 있는 상태(L = 1)에서 최소점화에너지를 측

Table 5. Ignition sensitivity according to minimum ignition energy of dust

Minimum ignition energy	Classification	Remarks
MIE \geq 10 mJ	normal ignition sensitivity	inductance (L) : 0
3 mJ \leq MIE < 10 mJ	particularly ignition sensitive	inductance (L) : 0
MIE < 3 mJ	extremely ignition sensitive	inductance (L) : 0

정하였다. 점화지연시간 90 및 150 ms에서 30 mJ의 점화에너지에서는 다양한 농도에서 점화가 이루어 졌으며, 점화에너지 10 mJ에서는 점화 현상이 발생하지 않았으나, 점화지연시간 120 ms, 점화에너지 10 mJ에서 900 mg/1.2 L의 농도에서만 점화 현상이 관찰되었다. 따라서 레조르시놀 분진의 최소점화에너지는 3 mJ < MIE < 10 mJ로 나타났다.

부유분진의 점화 민감도는 위험성평가 및 방호대책 수립을 위하여 중요한 인자이다. VDI 2263 Part 6[5]에서는 최소점화에너지가 3 mJ \leq MIE < 10 mJ 이면 Table 5와 같이 레조르시놀 분진은 Particularly ignition sensitive로 분류되어진다. 일반적인 분진공정에서는 점화 민감도가 Normal ignition sensitivity일 경우 분진폭발을 방지하기 위하여 효과적인 점화원 제거만으로도 어느 정도 충분한 효과가 있다. 그러나, Particularly ignition sensitive 일 경우 실질적인 점화원 제거가 이루어질 수 있도록 기술적인 대책이 필요하다. Table 5에서 인덕턴스(Inductance)가 없는 상태에서 측정된 최소점화에너지를 기준으로 하여 분류하였으나, 일반적으로 인덕턴스가 존재하는 상태에서 측정된 최소점화에너지가 더 작기 때문에 안전을 위한 관점에서 볼 때 본 기준을 적용하여도 무방하다고 할 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 레조르시놀 취급시 화재 및 폭발 사고 등의 예방을 위한 화재·폭발위험 특성 자료를 제공하기 위한 목적으로 해당 물질의 열분석, 열안정성, 분진폭발특성, 및 최소점화에너지 등의 화재·폭발위험 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) DSC 시험 결과, 대기압 하의 밀폐 조건하에서는 265 °C 부근에서, 10 bar의 가압조건 하에서는 243 °C 부근에서 서서히 발열이 시작되었으며, 가압

시 281 °C에서 급격히 증가하였다.

(2) 가속속도열량계(ARC) 시험 결과, 레조르시놀의 발열개시온도는 290 °C로 측정되었다. 발열개시온도에서의 온도상승속도는 0.02 °C/min이었으며, 압력은 3.9 bar로 단일조건 하에서 급격한 온도 및 압력 증가 현상은 관찰되지 않았다.

(3) 레질시놀 분진농도가 증가할수록 폭발압력도 증가하다가 1,500 및 1,700 g/m³의 농도에서 최대폭발압력인 약 7.3 bar를 나타내었고, 그 이후의 농도에서는 감소하였다.

(4) 분진의 폭발특성 시험 결과 분진폭발지수인 Kst 값에 따른 폭발등급은 St 1 [0 < Kst < 200, bar·m/s]으로 폭발에 의한 위험성이 약한 분진으로 판명되었다. 최소점화에너지(MIE) 측정결과, 3 mJ < MIE < 10 mJ이며, 점화민감도는 Particularly ignition sensitive로 분류되었다.

참고문헌

- [1] K.W. Lee et. al., "Hazard evaluation of thermal stabilities and fire · explosion characteristics of resorcinol", OSHRI-22, KOSHA, (2013)
- [2] www.mitsuichemicals.com/120829e.pdf, "Explosion and fire at Iwakuni-Ohtake works", (2012)
- [3] Barry S. Lynch et al., "Toxicology review and risk assessment of resorcinol", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **36**, 198-210, (2002)
- [4] W.S. Han and K.W. Lee, "Properties of explosion and flame velocity with content ratio in Mg-Al alloy particles", *KIGAS*, **16**(4), 32-37, (2012).
- [5] W.S. Han and S.H. Lee, "Explosion hazards and flame velocity in aluminum powders", *KIGAS*, **16**(5), 7-13, (2012)
- [6] Norbert Jaeger and Richard Siwek, "Prevent Explosions of Combustible Dust", *Chemical Engineering Progress*, 25-37, June (1999)
- [7] VDI 2263, "Dust fires and dust explosions ; hazards, assessment, protective measures", (1992)
- [8] VDI 2263 part 1, "Dust fires and dust explosions ; hazards, assessment, protective measures ; test methods for the determination of the safety characteristic of dusts", (2003)
- [9] VDI 2263 part 6, "Dust fires and dust explosions; hazards, assessment, protective measures ; dust fires and explosion protection in dust extracting installations", (2007)