



화학사고 예방 및 원인규명을 위한

HDPE 분말의 화재 · 폭발 위험성평가

2013년도 위험성평가 보고서

HDPE 분말의 화재·폭발 위험성평가

요 약 문

본 보고서에서는 HDPE(High Density Polyethylene)분진에 의한 화재폭발사고를 방지하고 동종 사고 예방을 위하여 발화 및 폭발특성에 대한 시험평가 자료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

이를 위해 HDPE 분진의 화재폭발 민감도에 대하여 최저발화온도, 열분석, 그리고 폭발하한농도를 조사하였고 폭발로 인하여 인적, 시설물에 대한 폭발피해를 평가하기 위하여 최대폭발압력, 분진폭발지수 등에 대한 시험을 실시하였다. 분진의 화재폭발특성에 영향을 주는 인자로서 분진 입경이 있는데 입도 특성에 따른 폭발특성을 제시하기 위하여 습식 입도분석기(Beckman Coulter LS 13320)를 사용하여 입도분포를 측정하였다.

화재폭발특성 시험평가로는 부유분체(Dust Clouds)의 화재폭발 위험성 데이터를 조사하기 위해서 실시하였으며 부유 분진의 발화위험특성을 알기 위하여 공기중에 분산된 상태에서의 최소발화온도시험을 수행하였다. 또한 퇴적 상태 분진의 발화특성을 조사하기 위하여 TGA 및 DSC 시험을 실시하였다. 본 평가시험에서 사용된 시료는 건조 등의 전처리를 하지 않았으며 22~24 °C의 온도환경 조건에서 시험을 실시하였다. 부유상태의 분진의 폭발특성값을 알면 분진 폭발 시 피해를 사전에 추정할 수 있으며 피해를 최소화하기 위한 방호장치를 결정하는데 중요한 자료가 된다. 폭발특성값으로서 폭발하한계, 최소발화에너지, 최소발화온도 등은 분진이 얼마나 폭발하기 쉬운지를 알 수 있는 파라메타이며, 최대폭발압력, 분진폭발지수(Kst) 등으로 폭발 시의 피해크기를 예상할 수 있다. 습식 입도분석기를 사용하여 HDPE의 입도분포를 측정하였으며 그 결과 체적 기준의 평균입경은 61.6 μm 의 결과를 얻었다. 그러나 각 분진 입경



크기에 따른 입자 수 분포를 조사한 수 밀도(Number density) 분석에 의하면 0.4~4 μm 의 작은 입자가 매우 많았다. 이러한 HDPE 시료의 분진특성으로 인하여 HDPE 시료의 착화 위험성은 0.4~4 μm 의 미세 분진에 의해 지배될 것으로 추정된다. HDPE 분진(평균입경 61.6 μm)의 폭발하한농도는 30 g/m^3 로서 일반적 유기물 분진에 비하여 매우 낮았다. 최대폭발압력(P_{max})은 7.3 bar, 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{\text{max}}]$ 는 218.9 [bar/s]가 얻어졌다. 또한 폭발지수(Kst)는 59.4 [$\text{m} \cdot \text{bar}/\text{s}$]로서 분진폭발등급은 1등급(St 1)에 해당되며 약한 폭발성을 가지고 있다. HDPE 분진 시료는 100 g/m^3 이하의 저 농도에서 일반적인 유기물 분진에 비하여 매우 높은 폭발압력(4.9 bar)을 나타냈는데 원인으로는 0.4~4 μm 범위의 미세 입자의 수 밀도가 높은 HDPE의 분진 특성에 의한 것으로 판단된다. HDPE 분진폭발로 인한 피해예측을 위하여 화염전파속도(Flame velocity, V_f)의 추정식($V_f = V^{1/3} \cdot [(dP/dt)_m / P_m]$)을 제안하고 농도변화에 따른 화염전파속도를 계산하였다. 그 결과 화염전파속도는 농도와 함께 변화하는데 500 g/m^3 에서 8.2 m/s의 전파속도를 가지며 최대를 나타내고 750 g/m^3 및 1000 g/m^3 에서의 폭발압력이 각각 6.9 및 6.1 bar로 크게 감소하였다. HDPE의 V_f 는 폭발하한계 근방(60 g/m^3)에서 3.1 m/s로 전파속도가 매우 빠른 특징을 가지고 있기 때문에 HDPE의 취급 설비에서 비정상작업시의 보수 작업시에는 분진폭발방지를 위해 분진의 완전 제거가 필요하다. HDPE의 점화에너지(IE)를 농도 변화에 따라 조사한 결과 1~10 mJ의 범위로 나타났으며 최소점화에너지(MIE)는 1 mJ이었다. 특히 1200~1800 g/m^3 의 농도 범위에서의 MIE는 1 mJ이하로서 매우 위험성이 높은 것으로 조사되었다. 일반적으로 가연성 가스의 MIE는 1 mJ이하로 나타나는데 본 평가에서 검토된 HDPE의 착화위험성은 가연성가스와 유사한 크기를 갖고 있는 것으로 판단된다. 이와 같이 매우 작은 MIE를 갖는 원인으로서 0.4~4 μm 의 미세 입자가 매우 많이 포함되어 있는 HDPE 시료의 분체 특성에 의한 것으로 추정된다. HDPE의 최저발화온도(MIT ; Minimum Ignition Temperature)를 조사한 결과, HDPE의 발화온도는 100 g/m^3 에서는 800 $^{\circ}\text{C}$ 가 얻어졌으며 농도 증가와 함께 감소하여 500 g/m^3 에서는

600 °C, 1000 g/m³에서는 최저온도(MIT)인 560 °C가 얻어졌으며 그 이상의 농도에서는 발화온도가 증가하였다. 실험용 장치에서는 입자의 체류시간이 증가하여 발화온도에 필요한 열적평형에 도달하기가 쉬워지므로 MIT는 감소할 수 있으며 이러한 이유로 인하여 실험실적 소규모 시험에서 얻어진 HDPE의 MIT 측정 결과를 실험용 장치에 적용하는 경우에는 충분한 검토가 필요하다. HDPE 분진의 열중량분석(TGA) 결과, 질소 분위기의 10 °C/min의 승온속도에서는 약 121 °C에서 용융에 의한 흡열(111.3 J/g)이 발생하고 약 207 °C에서 산화로 보이는 발열(3.2 J/g)이 일어났으며 약 250 °C부근에서 질량감소가 시작되어 440 °C를 넘어서면서 급격히 중량이 감소되었다. 또한 공기 분위기의 10 °C/min의 승온속도에서는 121 °C에서 용융에 의한 흡열(100.8 J/g)이 발생하고 약 207 °C에서 300 °C까지 산화반응으로 추정되는 발열(296.5 J/g)이 일어나며 약 250 °C부근에서 질량감소 시작되어 380 °C를 넘어서면서 급격히 중량 감소와 발열(5.4 kJ/g) 동반되는데 이러한 중량감소는 산화반응에 의한 분해 및 발열로 추정되었다.

중심어 : HDPE, 고밀도폴리에틸렌, 폭발하한농도, 폭발압력, 최소점화에너지, 최소발화온도, 열분해성

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 개요 및 목적	1
2. 시험평가 물질	2
3. 평가 범위 및 항목	3
II. 시험 장비 및 방법	7
1. 입도분석	7
2. 부유 분진의 화재·폭발특성 시험	10
3. 시차주사열량계(DSC)	14
4. 열중량분석기(TGA)	17
5. 부유 분진 최소발화온도 시험장치	19
III. 결과 및 고찰	22
1. 입도분석	22
2. 부유분진의 폭발특성	25
3. 최소점화에너지	32
4. 최소발화온도	35
5. 열분해 특성	37

IV. 요약 및 결론	41
-------------------	----

참고문헌	44
------------	----

표 차 례

<표 1> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이상의 시료	9
<표 2> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이하의 시료	9
<표 3> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격	14
<표 4> 열분석 측정방법의 종류	14
<표 5> DSC measuring cell 사양	16
<표 6> TGA 사양	18
<표 7> HDPE의 입도분포 시험결과	23
<표 8> HDPE 분진의 폭발특성 측정 결과	29
<표 9> HDPE의 TGA 시험 결과 (질소 분위기)	38
<표 10> HDPE의 TGA 시험 결과 (공기 분위기)	40

그림 차례

[그림 1] 입도분석 장치	8
[그림 2] Modified Hartmann Apparatus	11
[그림 3] Siwek 20-L Apparatus	12
[그림 4] DSC(Differential scanning calorimeter)	15
[그림 5] TGA(Thermo gravimetric analysis)	18
[그림 6] 부유분진 발화온도 시험장치	20
[그림 7] 부유분진 발화온도 시험장치 개요도	21
[그림 8] 체적 기준의 HDPE의 입도분포 결과	22
[그림 9] HDPE의 평균 입경 측정 결과	23
[그림 10] 수밀도 기준의 HDPE의 입도분포 측정 예	24
[그림 11] 표면적 기준의 HDPE의 입도분포 측정 예	25
[그림 12] HDPE 농도변화에 따른 폭발압력 측정결과	26
[그림 13] HDPE 농도변화에 따른 폭발압력상승속도 측정결과	27
[그림 14] HDPE의 폭발압력과 폭발강도지수의 관계	28
[그림 15] HDPE의 폭발하한농도 측정결과	29
[그림 16] HDPE의 농도 변화에 따른 화염전파속도(V_f)의 계산	30
[그림 17] HDPE의 폭발 연소 후의 잔사	31
[그림 18] HDPE의 최소점화에너지의 측정결과 (지연 시간 90 ms) ...	32
[그림 19] $t_v=120$ HDPE의 최소점화에너지의 측정결과 (지연 시간 120 ms)	33

[그림 20] $t_v=150$ HDPE의 최소점화에너지의 측정결과 (지연 시간 150 ms) ……	34
[그림 21] 부유 HDPE의 최소점화에너지의 측정결과 ……………	35
[그림 22] 농도 조건에 따른 부유 HDPE의 발화온도 ……………	37
[그림 23] 질소 분위기에서의 HDPE의 TGA분석 결과 ……………	38
[그림 24] 공기 분위기에서의 HDPE의 TGA분석 결과 ……………	39

I. 서 론

1. 개요 및 목적

2013년 3월 14일 20시 50분경에 전남 여수시 화치동에 소재하고 있는 (주)○○○○ 여수공장 내의 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)공장 분진 제품의 저장탱크용 사일로 2층에서 정비보수 업체인 (주)○○○○ 소속의 근로자들이 사일로 하부 측면에 맨홀 설치를 위해서 구멍을 뚫은 후에 맨홀을 용접하는 작업 중에 사일로 내부에 잔존한 HDPE 분진이 용접 불꽃에 착화되어 폭발사고가 발생하였다. 이 폭발사고로 인하여 사일로 상부에서 플랫폼 설치작업을 하고 있던 협력업체 근로자 9명 중에서 5명이 사망하고 4명이 중상을 입었다. 또한 지상으로부터 약 8 m의 높이에 위치하고 있는 사일로 중간층에서는 맨홀 설치 작업 중이던 근로자 6명 중에서 1명이 사망하고 5명이 부상을 입었다. 원청업체인 (주)○○○○ 소속의 작업감독자는 지상과 중간층에서 각각 1명씩 있었는데 2명 모두가 함께 작업을 하다가 부상을 당하였으며, 이 폭발사고로 인한 총 재해자 수는 사망 6명과 부상 11명이 발생하였다.

HDPE 분진은 쇼핑백, 식품 포장필름 등에 사용되는 플라스틱 제품을 만드는 원료이다. HDPE 생산 공정은 원료인 에틸렌과 촉매를 섞어 1차 반응기에서 반응시키고 제품 후처리에서 미반응 가스를 회수해 중간제품인 사일로에 모아 압출과정을 거친다. 이후 압출시킨 제품은 최종제품 저장소를 거쳐 포장 출하되는데 HDPE의 중간제품인 분말상태를 저장하는 사일로 저장조의 내부 검사를 위해 2층 맨홀을 설치 과정에서 보강판을 용접하던 중에 폭발사고가 발생하였다. 사고 직후의 조사에서는 분진에 의한 폭발인지 잔존한 가스에 의한 폭발인지에 대해서 관계자의 진술이 엇갈려 폭발원인 물질이 명확하지 않은 상황이었다.

그러나 국과수와 안전보건공단이 실시한 사고조사 결과에 따르면 발생한 사



일로 저장시설에서는 정비작업을 위하여 공장에서 취급중인 에틸렌을 비롯한 대부분의 위험물은 제거되었으며 사일로 내에 일부 미 제거된 HDPE 분진에 의한 폭발사고인 것으로 나타났다. 사일로 내의 HDPE의 양이 많지 않았기 때문에 대형 폭발로 이어지지는 않았지만 많은 인원의 작업자가 폭발장소에 밀집하여 작업이 이루어지고 있었기 때문에 큰 인명피해가 발생한 것으로 조사되었다.

사고조사를 위하여 원인물질의 상세한 폭발특성과 사고 후의 동종 폭발사고 예방대책을 위하여 전남동부지도원에서는 HDPE 분진에 대한 폭발위험성 자료가 필요하여 사고현장에 있던 동일 HDPE 분진에 대한 폭발특성 등의 시험을 연구원 화학물질센터 위험성연구팀에 의뢰하게 되었다.

본 보고서에서는 HDPE 분진에 대한 발화특성과 화재폭발 위험성평가를 통하여 폭발특성 자료를 확보하고 안전 예방대책을 검토하여 동종 폭발사고를 예방하는데 기여하는 것을 목적으로 한다. 구체적인 위험성평가로서는 HDPE 분진의 화재폭발 민감도에 대하여 최저발화온도, 열분석, 그리고 폭발하한농도를 조사하였고 폭발로 인하여 인적, 시설물에 대한 폭발피해를 평가하기 위하여 최대폭발압력, 분진폭발지수 등에 대한 시험을 실시하였다.

2. 시험평가 물질

본 위험성평가의 대상 물질인 고밀도폴리에틸렌(HDPE) 분진은 에틸렌의 중합반응을 통해 제품 후처리의 건조 과정을 거쳐 분말 상태의 중간제품이 사일로에 저장된 과정에 있어서 폭발사고가 발생한 것으로서 폭발이 발생한 사일로 내에서 미연소 분진을 채취하는 것이 불가하였다. 그러므로 동일 조건의 분진을 사용하기 위하여 폭발사고가 발생한 사일로 인접한 동 규모의 사일로 내에 저장되어 있던 미연소의 분진을 채취하여 사용하였는데, 폭발이 발생한 HDPE 분진과 같은 공정에서 제조된 분진이기 때문에 폭발특성에 영향을 주는 분체 특성은 같다고 할 수 있을 것이다. HDPE 분진 시료에 대해서는 건조, 분쇄 등의 전처리는 실시하지 않았으며 사업장에서 제공된 분진 상태의 조건에서 시험평가를 수행하였다.

3. 평가 범위 및 항목

1) 평가 범위

사업장에 있어서 분진 형태의 원료를 사용하여 제품을 제조하거나 가공하는 과정에서 분진이 다량으로 발생하는 공정은 다양하게 존재하고 있다. 사업장에서 취급하는 분체의 종류나 조건은 다양하기 때문에 사용 분체의 위험성을 정확히 파악하는 것은 쉽지 않으며 그 위험성을 인지하지 못하여 발생하는 경우가 많다. 분진의 화재폭발을 방지하고 이를 예방하기 위한 안전대책을 강구하기 위해서는 평가 대상 분진이 얼마나 쉽게 착화하고 만일 착화가 되어 화재폭발로 이어졌을 경우에는 어느 정도의 위험성을 가지고 있는지를 사전에 상세히 조사하는 것이 중요하다. 이를 위해서 발화 및 화재폭발 특성에 대한 관련 평가시험을 하고 있다.

본 위험성평가에서는 먼저 부유분진(Dust Clouds)의 상태에서의 폭발특성을 조사하였다. 부유분진에 대한 폭발위험성 시험평가 항목은 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발한하계(LEL) 등이 있다. 또한 부유분진의 발화 위험성을 알기 위하여 일정 농도 조건에서의 발화온도를 측정하여 발화할 수 있는 가장 낮은 온도인 최저발화온도를 조사하였다.

퇴적 분진은 그 자체만으로 폭발 위험성이 있을 뿐만 아니라 화재 발생 시에는 피해 확대의 요인으로 작용할 수 있다. 퇴적 분진의 발화특성을 조사하기 위한 방법으로서 열중량분석시험장치(TGA ; Thermo-gravimetric analysis) 및 시차주사열량시험(DSC ; Differential scanning calorimeter)를 활용하여 승온속도에 따른 열적 발화거동을 검토하고 퇴적 상태 분진의 최소발화온도를 이해하기 위한 자료로서 활용하고자 하였다.

2) 평가 항목

HDPE 분진에 대한 시험평가는 입도분포시험 외에 물리적 화재폭발특성 평



가를 위한 3가지 시험분야로 구분하여 실시하였다. 분진의 화재폭발특성에 영향을 주는 인자로서 분진 입경이 있는데 이러한 입도분포(Particle Size Distribution)를 측정하여 입도 특성에 따른 폭발특성을 제시하기 위한 기본적 시험에 해당된다. 화재폭발특성 시험평가로는 부유분체(Dust Clouds)의 화재·폭발 위험성 데이터를 조사하기 위해서 실시하며, 부유 분진의 발화위험특성을 알기 위하여 공기중에 분산된 상태에서의 최소발화온도시험을 수행하였다. 또한 퇴적 상태 분진의 발화특성을 조사하기 위하여 TGA 및 DSC 시험을 실시하였는데 열분석 시험평가에 사용된 시료는 건조 등의 전처리를 하지 않았으며 22~24 ℃의 온도환경 조건에서 시험을 실시하였다.

(1) 입도분석(Particle Size Analysis)

입도분포는 분진의 폭발특성 및 화염전파 특성에 큰 영향을 주는 인자이므로 해당 분진의 입도특성에 따른 분진폭발 특성 데이터를 파악하고 그 위험성을 검토하기 위하여 측정이 필요하다.

(2) 부유분진(Dust Clouds)의 화재·폭발특성 시험

부유분진(dust clouds)의 폭발특성치는 아래와 같이 최대폭발압력(Pmax) 등 4개 항목에 대하여 실시하였으며, 본 시험·평가로서 해당 부유분진의 폭발가능여부 등을 알 수 있다. 또한 Pmax와 폭발지수(Kst)로 폭발강도를 알 수 있는 자료를 제공하여 줌으로써 분진 폭발 시의 피해를 사전에 예측할 수 있으므로 피해를 최소화 하기 위한 방호장치(폭발압력방산구, 폭발억제장치 등) 설계 시에 활용할 수 있다. 폭발하한계로부터 분진폭발의 감도를 제시하여 줌으로써 얼마나 쉽게 착화 가능한지에 대한 위험성의 지표로 활용될 수 있다.

가) 최대폭발압력(Pmax)

나) 폭발압력상승속도(dP/dt)

다) 분진폭발지수(Kst)

라) 폭발하한계(LEL)

(3) 부유 분진의 최소발화온도 시험

국내에서 발생한 분진 화재폭발사고사례를 보면 사고 원인이 되는 주요 착화원은 충격마찰, 정전기, 자연발화, 용접용단 순으로 많은 것으로 나타나고 있다. 충격마찰은 충격이나 마찰에 따른 스파크 불꽃을 의미하는 것이 아니며 고온입자인 불꽃에 의해 부유분진 입자가 착화할 가능성은 높지가 않다. 고온입자가 퇴적 분진층에 옮겨져 퇴적분진이 착화하거나 개스킷이 연소하여 착화원이 되는 사고사례가 많이 보고되고 있다. 충격마찰에 의한 착화원은 외부로부터 혼입된 이물질에 의한 경우와 장치 일부가 파손하여 생긴 파편에 의한 경우로 구분되어지는데 장치 일부의 파편에 의한 것이 60~70 %의 비율을 차지하고 있다. 이러한 결과는 장치의 보수와 관리의 미비가 분진폭발 사고의 주요 근본원인으로 작용하고 있다는 것을 의미하고 있다. 자연발화는 분진폭발 원인으로 작용하는 착화원으로서 최소발화에너지와 함께 정량적인 시험평가조사가 가능한 폭발특성값이라 할 수 있다. 충격마찰이나 정전기 등의 착화원은 금속 분진폭발 예방을 위한 정성적 파라메타로서의 평가와 활용은 가능하지만 정량적인 폭발특성값으로 평가할 수는 없기 때문에 구체적인 안전대책 활용에는 어려움이 있다.

금속분진의 발화위험성평가를 위한 시험은 IEC 61241-2-1 및 ASTM E2021-01에 시험장치의 규격과 시험방법이 제시되고 있다. 부유 및 퇴적 금속분진의 최저발화온도는 발화온도에 영향을 주는 파라메타가 많아 관련연구와 기존 문헌자료가 충분하지가 않고 활용성이 어려운 문제가 있다. 발화온도는 분진 착화전의 위험성을 나타내는 지표이면서 분진폭발 발생의 3요소 중에서 착화원에 해당되므로 분진폭발 대책을 위해 중요하게 다루어야 할 요소이다. 국내 분진



폭발사고사례를 살펴보면 부유 및 퇴적 상태에서의 최저발화온도 안전자료가 분진폭발 방지를 위한 착화원 예방과 사고피해 최소화 대책으로 효과적으로 사용될 수 있었을 것으로 판단되는 사례가 적지 않다. 그러나 발화온도 관련 안전자료에 대한 부족으로 국내 관련 사업장에서는 동종 재해예방 대책은 부족한 상황이다. 본 평가보고서에서는 부유 분진의 발화위험성을 알기 위하여 최저발화온도에 대한 시험을 통하여 정량적인 착화원 관리에 활용할 수 있는 자료를 제시하고자 하였다.

(4) 열중량 분석(TGA) 시험

시차주사열량계(DSC)와 열중량분석장치(TGA)를 이용하여 HDPE 분진의 분해온도 등을 측정하여 열안전성을 평가하고, 그 결과를 바탕으로 HDPE 분진 시료의 폭발특성값과의 차이점을 검토하고자 하였다.

(5) 시차주사열량계(DSC) 시험

시료를 정해진 승온속도로 가열하여 반응이 일어나는 온도와 엔탈피를 측정하여 열적 위험성을 판단할 수 있는 가이드라인을 제시할 수 있다.

II. 시험 장비 및 방법

1. 입도분석(Particle Size Analysis)

입도 분석기는 일정한 부피의 에멀전(Emulsion)이나 분말(powder) 상태의 시료에 대하여 입도 및 입도분포를 측정하는 분석 장비이다.

상업적으로 생산되어 사용하고 있는 입도 분석기는 분석 원리에 따라 현미경법, 침강법, 광산란법(Laser scattering) 등 크게 세 분류로 나눌 수 있다. 또한 시료의 분산 상태에 따라 습식과 건식으로 나눌 수 있는데 습식은 물, 알코올과 같은 액상의 매질에 측정하고자 하는 물질을 분산시켜 분석하는 방법이며 건식은 압축공기 혹은 진공으로 분진형태의 시료를 부유시켜 측정하는 방법이다. 본 시험에 사용된 시험장비 LS 13320은 광산란법에 적합하도록 설계되어 있으며 습식 방식으로 시료를 투입한다.

광산란법은 시료 입자들에 의해 산란된 빛의 패턴을 측정하여 입자 크기 및 분포를 측정하는 방법이다. 시료를 투입하여 적정한 농도의 시료가 순환하는 cell에 레이저가 투사되면 이 레이저는 입자에 의해 표면에서 산란되게 되고, 수십개의 검출기(각각의 검출기는 고유의 각도값을 가짐)가 산란되는 레이저의 빛의 각도를 측정하게 되며 이를 통해 입자의 크기 및 분포를 측정하게 된다.

1) 시험장비

본 시험장비는 ISO-13320-1의 Laser Scattering Method에 적합하도록 설계되었으며 습식 방법으로 시료를 투입하도록 되어 있다.

(1) 장비명

가) 장비명 : LS 13320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer

나) 제조사 : Beckman Counter



[그림 1] 입도분석 장치

(2) 장비 구성 및 사양

가) 장비 구성 : 렌즈, 검출기 등이 내부에 장착된 본체와 습식 시료 투입부로 구성되어 있다.

나) 측정 가능한 입도범위 : $0.4 \sim 1,000 \mu\text{m}$

(3) 시험 중 주의사항

분산매 선택 시에 시료가 녹지 않는 액체로 선택하여야 한다.

2) 시험 방법

(1) 시험 규격 : KS A ISO 11357-1

(입자 크기 분석-레이저 회절법-제1부 : 일반원리)

(2) 시험 절차

가) 시료의 준비 : 시료를 굴절률을 알고 있는 분산용 액체(에탄올)에 분산시키며 필요할 경우 Sonicator를 사용한다.

나) 시험 순서 : Software program의 실행 순서를 선택하여 실행시키면 세척, bubble 제거, blank 측정 등의 과정을 거친 후, 시료를 투입하면 입도 측정이 시작된다. 이 때 투입되는 시료의 농도는 obscuration 8~12 % 내에 있어야 한다.

(3) 결과 평가

총 3회 측정하여 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과값에 대하여 통계적 처리 절차를 거쳐 최종 입도값으로 결정한다. 재현성 허용 편차는 <표 1> 및 <표 2>와 같다.

<표 1> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이상의 시료

입도 평균값	최대허용편차
X ₁₀	5 %
X ₅₀	3 %
X ₉₀	5 %

<표 2> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이하의 시료

입도 평균값	최대허용편차
X ₁₀	10 %
X ₅₀	6 %
X ₉₀	10 %



2. 부유 분진의 화재 · 폭발특성 시험

연소성 분진(Combustible dust)이 공정에서 가공되거나 취급하는 경우에는 언제든지 폭발 위험성이 존재한다. 분진폭발 위험성의 크고 작음은 분진의 유형과 가공 방법에 따라 다르다. 분진폭발 위험성평가 및 폭발 예방기술은 아래에서 기술될 시험 평가에 의한 결과에 의해 결정된다.

부유분진의 폭발 특성치는 폭발성 여부(Explosibility), 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발하한계(LEL), 최소산소농도(LOC) 등이 있다. 분진폭발특성치 측정을 위한 국제표준의 실험장비는 1 m³와 20-L Apparatus의 두 가지 장비가 있으며, 최근에는 편리하고 비용이 적게 드는 20-L Apparatus를 많이 사용하고 있다. 또한 분진폭발 특성값의 일부를 사전시험(Screening Test) 할 수 있는 장비로서 Modified Hartmann Apparatus도 사용되고 있다.

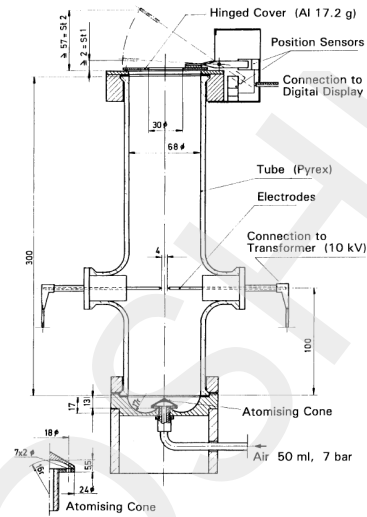
1) 시험장비

(1) Modified Hartmann Apparatus

본 장비는 분진/공기 혼합물의 폭발성 여부 등을 측정할 수 있는 시험장비이다. 분진을 원통형의 유리 튜브(1.2 L)에 넣고 약 10 J의 연속적인 전기적 에너지를 가한 후 압축 공기(7 bar)로 해당 분진을 부유시켜 폭발성을 관찰한다.

가) 장비명 : Modified Hartmann apparatus

나) 제작사 : Kuhner(스위스)



[그림 2] Modified Hartmann Apparatus

(2) Siwek 20-L Apparatus

본 시험장비는 분진/공기 혼합물의 폭발 파라미터를 밀폐된 20 L의 구형 용기로 측정하는 장비이다. 장비에서 측정할 수 있는 폭발 파라미터로는 dust explosibility, low explosion limit(LEL), Maximum explosion overpressure (Pmax), Maximum explosion constant (Kmax), Dust explosion index (Kst), Limiting oxygen concentration(LOC) 등이다.

분진 분사압력, 점화지연시간(일반적으로 60 ms로 설정)은 시험항목에 따라 설정할 수 있으며, 분진폭발을 위한 점화원으로는 화학점화기(Chemical ignitor)를 사용한다. 용기 내부의 온도는 폭발특성치에 영향을 주는 인자이므로 용기 내부온도가 시험조건을 유지할 수 있도록 별도의 온도조절장치를 사용하여야 한다.

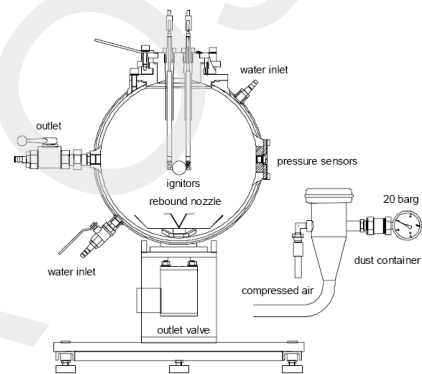
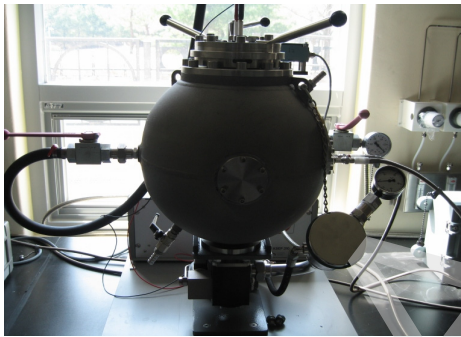
가) 장 비 명 : Siwek 20-L Apparatus

나) 제 작 사 : Kühner(스위스)

다) 운전압력 : 0~30 bar

라) 장비의 구성

- 20-L-sphere
- Control unit KSEP 310
- Measurement and Control System KSEP 332
- Pressure Measure System
- Software program



[그림 3] Siwek 20-L Apparatus

2) 시험 방법

(1) 폭발성(Explosibility)

분진 폭발성 시험은 Modified Hartmann Apparatus로 측정되며, 대략적인 분진폭발 등급 및 폭발하한계도 측정할 수 있다.

분진을 장비의 원통형 유리 튜브 바닥에 넣고 점화원(continuous spark : 약 10 J)을 발생시킨 후 분진을 압축공기를 이용하여 부유시키면서 점화여부를 관찰한다. 시험은 넓은 농도 범위($30 \sim 1,000 \text{ g/m}^3$)에서 반복적으로 시행하여야 한다.

시료 분진이 착화되거나 시험장비에 경첩으로 구성되어 있는 커버가 열리게 되면 분진폭발이 가능한 물질로 분류되며, Indicating Instrument가 1을 지시하는 분진폭발은 실제 St 1(dust explosion class) 분진으로 간주된다. 하지만 St 0과 St 2의 분진으로서 판명하기 위해서는 추가적으로 20-L Apparatus를 활용한 시험이 수행되어야 한다. 만약 점화가 이루어지지 않았다면 분진폭발 가능성이 없는 것으로 완전히 간주되어서는 안 되며, 추가적으로 20-L Apparatus로 추가 시험을 실시한 후에 판정하여야 한다.

(2) 최대폭발압력, 폭발하한계, 최대압력상승속도

부유분진의 최대폭발압력(P_{max}), 분진폭발지수(K_{st})를 산출하기 위한 최대압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$, 폭발하한계(LEL)는 Siwek 20-L Apparatus로 측정한다. 일정 농도의 분진을 6 리터의 분진 저장 컨테이너에 넣고 20 bar의 공기를 불어 넣어 분진 컨테이너에서 혼합시키고, 밸브를 순간적으로 열어 분진-공기 혼합물을 20 리터의 구형 용기 내에 부유·분산시킨 후에, 두 전극사이로 전압을 인가하여 화학점화기(Chemical Igniters)에 의한 해당 농도에서의 분진-공기 혼합물의 폭발 여부 및 폭발 시에 발생하는 압력을 관찰하고 분진폭발에 따른 최대압력상승속도와 최대압력을 측정하는 것이다. 화학점화기는 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 측정 시에는 10 kJ을, 폭발하한계 측정시에는 2 kJ을 사용하며, 점화지연시간은 60 ms로 설정하여 실험을 실시한다. 다양한 분진농도 범위의 반복 실험을 통하여 폭발성, P_{max} , $(dP/dt)_{max}$, LEL 등의 폭발 파라미터를 측정한다. 분진폭발특성 시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 <표 3>과 같다.

〈표 3〉 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격

시험항목	시험규격
P _{max}	EN 14034-1 Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1 : Determination of the maximum explosion pressure P _{max} of dust clouds
(dP/dt) _{max}	EN 14034-2 Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 2 : Determination of the maximum rate of explosion pressure rise (dP/dt) _{max} of dust clouds
LEL	EN 14034-3 Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 3 : Determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds

3. 시차주사열량계 (DSC)

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 4>와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

〈표 4〉 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

시차주사열량계(DSC; Differential scanning calorimeter)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 밀리ват트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 $\text{mW} \cdot \text{s}$ 나 mJ 로 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 발생하는 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)



a. DSC



b. Cooler

[그림 4] DSC(Differential scanning calorimeter)

나) 장비 구성 및 사양

- DSC는 시료가 담긴 Pan과 표준물질로 사용되는 비어 있는 Pan이 들어가는 Measuring cell, Sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 Sample robot, (-90~30) °C의 작동 범위를 갖는 Cooler로 구성되어 있다.

〈표 5〉 DSC measuring cell 사양

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

(2) 시험방법

가) 시험 규격 : ASTM E 537-07

(Standard test method for the thermal stability of chemicals by Differential Scanning Calorimeter)

가) 적용 대상 : 금속, 유기 화합물, 고분자 등

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

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 및 질소 분위기하(유량 50 ml/min)에서 측정하였으며, (1~10) °C/min의 승온속도로 (30~500) °C의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

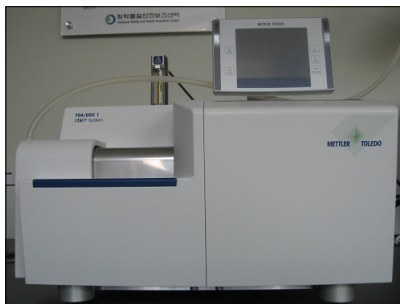
4. 열중량분석기 (TGA)

열중량분석기(TGA; Thermo gravimetric analyzer)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 분위기 하에서 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 후에 Mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생된 가스를 정성분석할 수 있다.

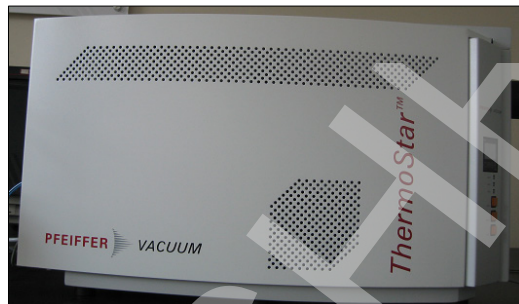
(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

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



a. TGA



b. Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 5] TGA(Thermo gravimetric analysis)

나) 장비 구성 및 사양

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

〈표 6〉 TGA 사양

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

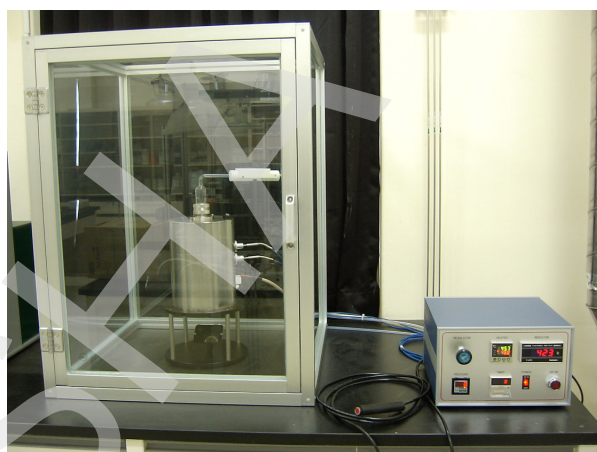
(2) 시험방법

- 가) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도 증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 μl 로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과와 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 18 mg을 분취하여 Alumina (aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 (30~50) $^{\circ}\text{C}$ 온도범위에서 측정하였다.

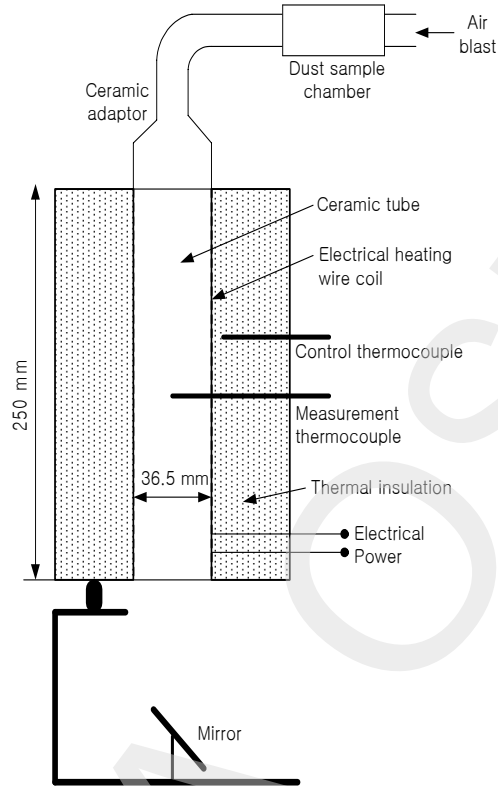
5. 부유 분진 최소발화온도 시험장치

분진운이 존재하는 공간의 온도를 상승시키면 분진은 발화하게 되는데, 이때의 분진운 입자 주위를 둘러싸고 있는 분위기 온도를 최저발화온도(MIT ; Minimum Ignition Temperature)라고 한다. 최저발화온도에는 분진화염이 연소 반응을 통하여 분진 입자 간을 전파한다는 개념이 포함되어 있지 않기 때문에 폭발하한농도 이하에서도 발화온도가 존재할 수 있다. 분진폭발사고 방지 관점에서 건조설비에서와 같이 일정 크기 이상의 공간에 다량의 분진이 분산 부유하고 그러한 분진운을 가열하는 공정 조건에서는 발화온도가 매우 중요한 폭발 특성값이 된다. 분진의 발화온도 정의는 일정 온도장에 있어서 분진입자가 충분히 긴 시간 동안 체류하는 경우의 값이지만, 실제 실험에서는 충분한 체류시간이 어려우므로 발화온도는 분진농도, 측정장치, 측정방법에 따라 달라질 수 있다. 부유분진을 대상으로 발화온도를 측정하는 경우에는 일정 온도로 유지한 공간에 부유 분진운을 분산시켜서 발화하는 최저 온도를 조사한다. 본 연구에

서 사용한 부유분진의 최소발화온도 실험장치를 [그림 6]에 나타냈는데, IEC 61241-2-1(1994) 시험규격 (Methods for Determining the Minimum Ignition Temperatures of Dust)에 준하고 있다. 실험장치는 크게 가열로, 분진운 시료 홀더, 온도조절장치, 압축공기 제어장치 등으로 구성되어 있다. 부유분진 발화 온도 측정을 위한 장치 개략을 [그림 7]에 나타냈다. 구체적인 시험방법은 시험 분진을 분진홀더에 장착하고 0.5 bar의 압축공기를 0.3 sec 동안 사용하여 일정 온도로 가열된 로의 내부로 분진운을 부유시킨다. 사용한 공기는 압축된 공기 봄베를 사용하였으며 시험장치에의 공기 공급 전에 수분과 이물질 제거장치를 설치하였다. 분산된 분진운이 발화하여 가열로 하단부의 개방구에까지 화염이 전파하는지를 비디오카메라 등을 사용하여 관찰하고 화염전파 기준을 통하여 발화 유무를 판정한다. 부유 분진의 농도는 분진홀더에 장착한 시료중량을 가열로의 체적으로 나누어서 구한다.



[그림 6] 부유분진 발화온도 시험장치

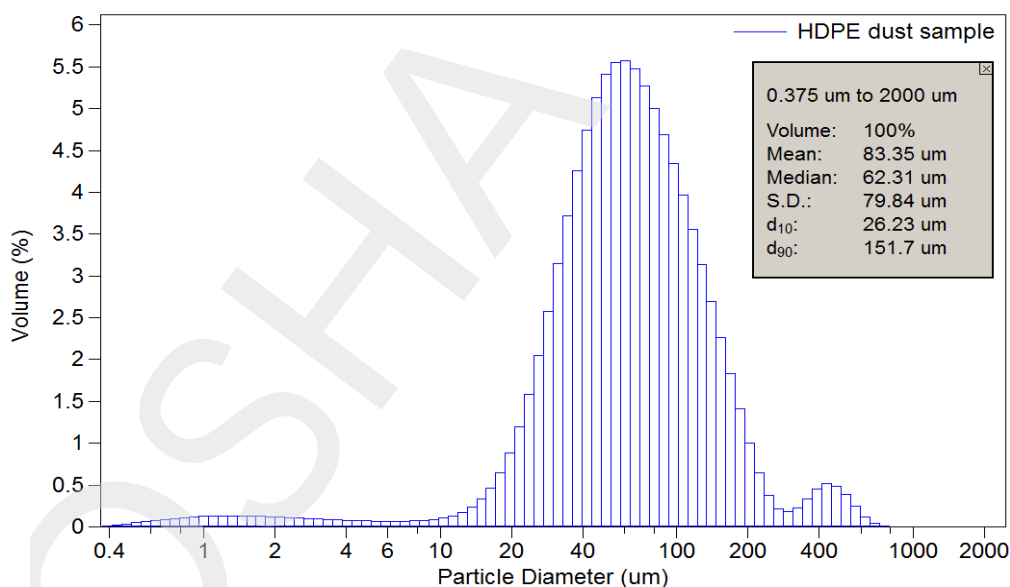


[그림 7] 부유분진 발화온도 시험장치 개요도

III. 결과 및 고찰

1. 입도분석

폭발사고 현장의 사일로에서 채취된 HDPE의 입경 특성에 따른 폭발위험성을 조사하기 위하여 레이저 회절법 원리를 응용한 습식 입도분석기(Beckman Coulter LS 13320)를 사용하여 입도 분포를 측정하였다. 체적 기준에 따른 HDPE의 입도 측정 예를 [그림 8]에 나타냈다. HDPE 분진의 입도 범위는 0.4~800 μm 의 매우 넓은 분체 특성을 가지고 있으며 평균 입경은 62.31 μm 로 조사되었다. 분진 입경은 폭발특성에 영향을 주는 주요 인자로서 분진 폭발강도나 폭발 민감성을 변화시킨다.

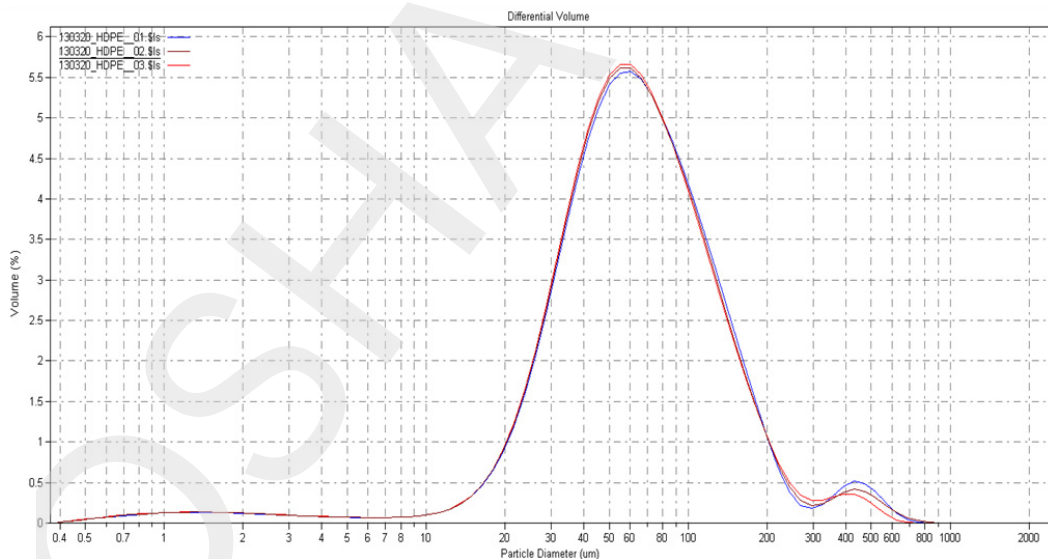


[그림 8] 체적 기준의 HDPE의 입도분포 결과

일반적으로 입경이 작을수록 폭발하한농도는 낮아지고 폭발압력은 증가하는 경향을 나타낸다. 동일 측정 조건에서 HDPE의 입도분포를 측정한 시험 결과를 <표 7>에 나타냈으며 평균 입경은 61.6 μm 의 결과를 얻었다. HDPE의 평균 입경 측정 결과를 [그림 9]에 나타냈다. HDPE의 입도 분포가 매우 넓고 평균 입경도 비교적 크게 나타나고 있어 입경 특성만을 고려한다면 폭발성이 크지는 않을 것으로 추정된다.

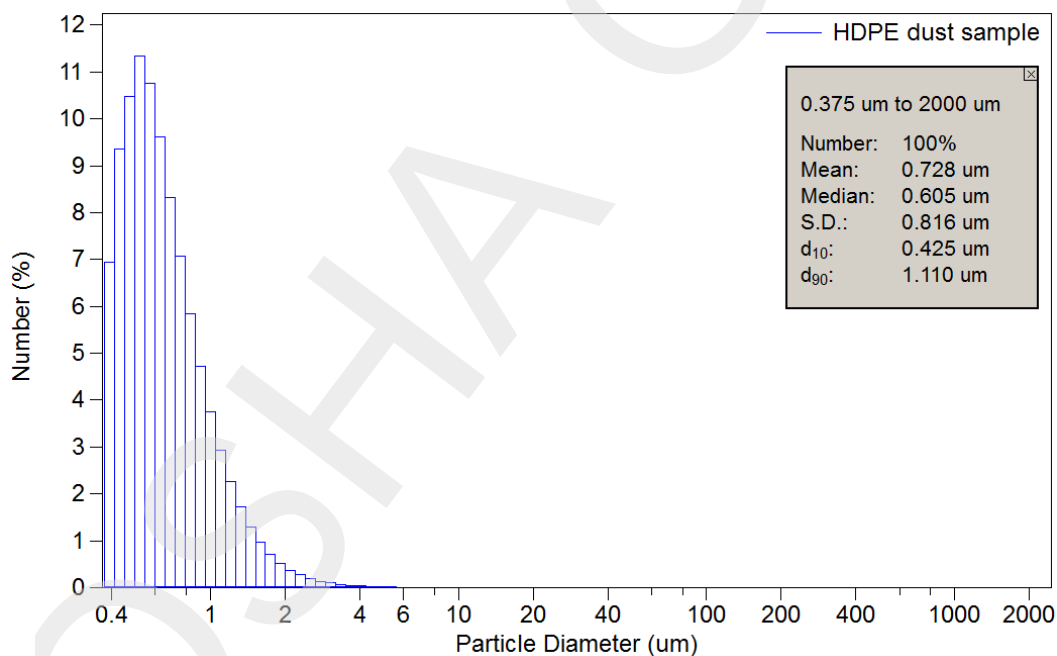
<표 7> HDPE의 입도분포 시험결과

HDPE	시험결과					
	mean	Median	S.D	d10	d50	d90
측정 1	83.30	62.30	79.80	26.20	62.30	152.00
측정 2	81.80	61.50	77.80	26.00	61.50	150.00
측정 3	79.30	61.00	69.30	25.90	61.00	147.00
평균	81.47	61.60	75.63	26.03	61.60	149.67



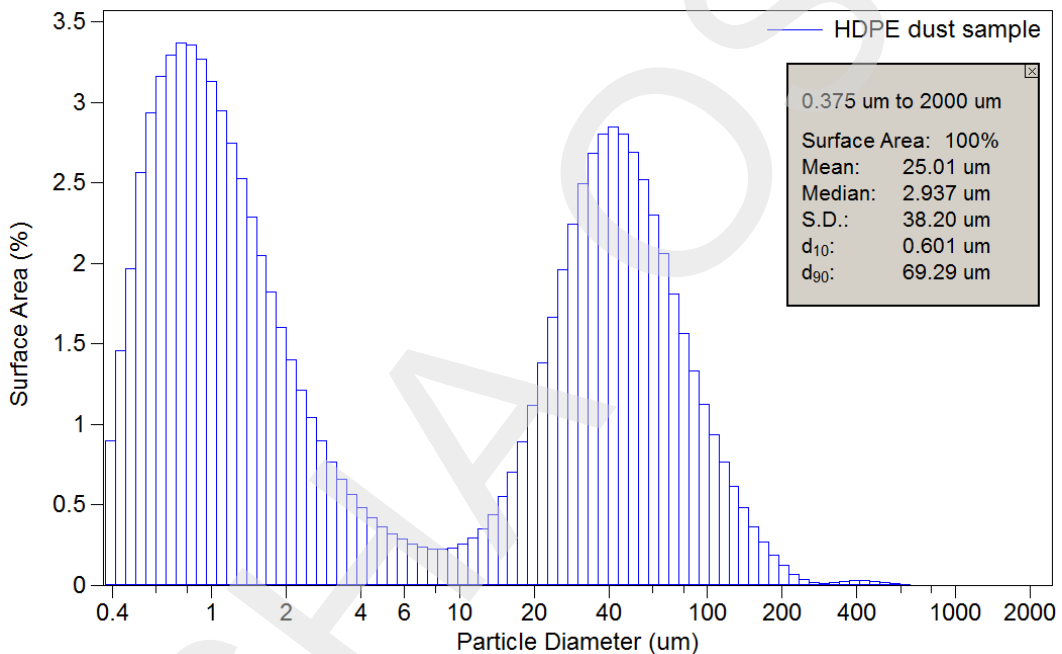
[그림 9] HDPE의 평균 입경 측정 결과

HDPE의 분진 특성을 보다 상세히 조사하기 위해서 각 분진 입자의 입경 크기에 따른 입자 갯수가 어떻게 분포되어 있는지를 분석하였다. [그림 10]은 수밀도(Number density) 기준에 의하여 HDPE의 입도분포를 측정한 예이다. HDPE 시료의 구성 비율에 있어서 0.4~4 μm 의 작은 입자가 매우 많은 것을 알 수 있다. 부유 분진 운에 착화 에너지가 가해지는 경우에는 작은 입자들이 먼저 열분해하여 가연성가스가 발생하기 때문에 착화 위험성은 작은 입자들이 많을수록 높아질 것으로 예상할 수 있다. 또한 착화 후의 화염전파에 있어서도 작은 입자들이 먼저 열분해하여 화염을 형성하고 여기에서 발생한 에너지가 보다 큰 분진 입자들의 열분해 에너지로 작용하게 된다. 이와 같은 입도 분석 결과로부터 HDPE 시료는 폭발하기 쉬운 분진 특성을 가질 것으로 판단된다.



[그림 10] 수밀도 기준의 HDPE의 입도분포 측정 예

HDPE 시료의 입경에 따른 분진 표면적을 분석하여 [그림 11]에 나타냈다. 분진의 표면적은 산화반응 크기와 관련된 분체 특성으로서 표면적이 증가할수록 연소속도는 증가하므로 폭발위험성은 높아진다. 입자 표면적은 $0.4 \sim 4 \mu\text{m}$ 및 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 의 입도 범위에서 상대적으로 큰 경향을 보이고 있는데, 특히 HDPE 시료 분진의 착화 위험성은 $0.4 \sim 4 \mu\text{m}$ 의 미세 분진에 의해 지배될 것으로 추정된다.

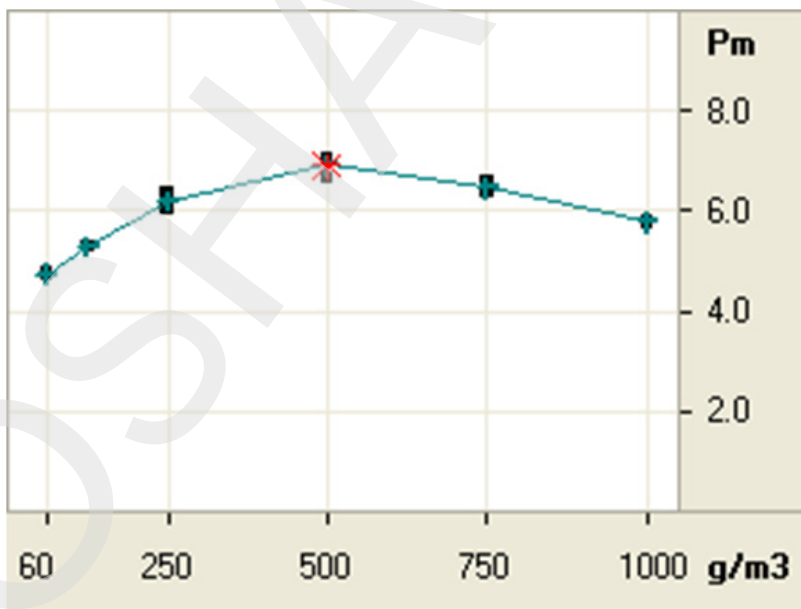


[그림 11] 표면적 기준의 HDPE의 입도분포 측정 예

2. 부유분진의 폭발특성

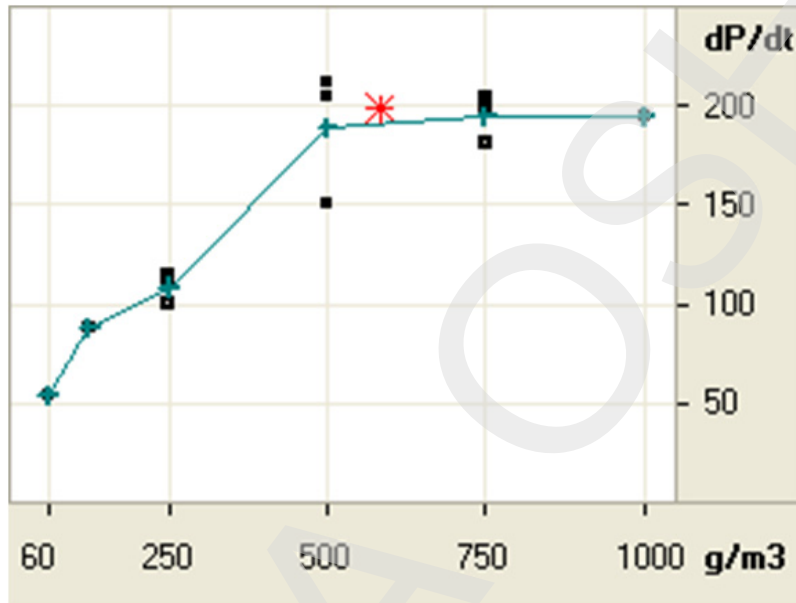
HDPE 시료 분진의 농도 변화에 따른 폭발압력(P_m)을 측정하였으며 시험 예를 [그림 12]에 나타냈다. P_m 은 폭발하한농도에 가까운 60 g/m^3

에서 4.9 bar로 나타났으며 농도 증가에 따라 P_m 은 급격한 증가 경향을 보이며 500 g/m³에서 최대폭발압력(P_{mzx})인 7.3 bar가 얻어졌다. 농도 500 g/m³이상의 농도에서 P_m 은 감소하기 시작하는데 1000 g/m³에서 6.1 bar로 낮아지고 있다. HDPE 분진의 폭발하한농도 근방의 60 g/m³에서 P_m 이 4.9 bar로서 희박 농도에서의 폭발에 의한 압력 발생이 비교적 높게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 100 g/m³ 이하의 저 농도 HDPE 분진에서의 높은 P_m (4.9 bar)은 일반적인 유기물 분진에 비하여 매우 높았으며 평균입경 33 μ m의 Al 분진의 P_m (약 3.2 bar) 및 평균입경 38 μ m의 Mg 분진의 P_m (약 4.5 bar)과 비교해도 높은 특성을 나타내고 있다. HDPE 분진의 평균입경(61.6 μ m)이 Al 및 Mg 분진의 평균입경(각각 33, 38 μ m)보다 크에도 불구하고 P_m 이 높다는 것은 HDPE 분진에 있어서 0.4~4 μ m범위의 미세 입자의 수 밀도가 높은 것이 원인으로 추정된다.



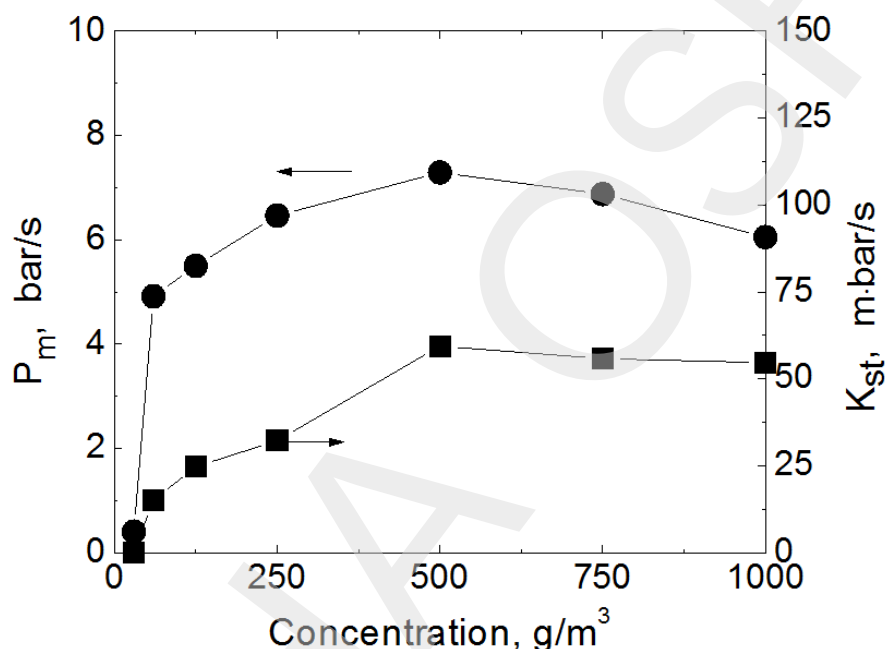
[그림 12] HDPE 농도변화에 따른 폭발압력 측정결과

[그림 13]은 HDPE의 농도를 변화시키면서 측정한 폭발압력상승속도(dt/dP)를 나타낸 것이다. (dt/dP)는 500 g/m^3 에서 약 200 [bar/s] 로서 최대값을 보이며 그 이상의 농도에서는 매우 완만하게 감소하고 있다.



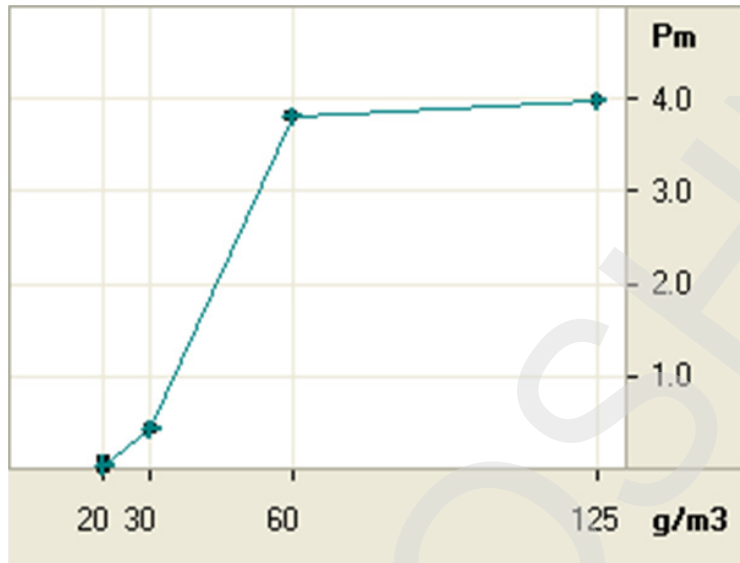
[그림 13] HDPE 농도변화에 따른 폭발압력상승속도 측정결과

HDPE 분진의 폭발압력(P_m)과 폭발강도지수(K_{st})의 관계를 [그림 14]에 제시하였다. P_m 과 K_{st} 는 분진폭발에 따른 설비의 피해 저감을 위한 장치의 설계 및 폭발방산구 면적의 설정 시에 필요한 폭발 특성값으로서 활용성이 높은 안전기술 자료이다. HDPE의 K_{st} 는 약 59.4 [$m \cdot bar/s$]로서 폭발등급은 1등급(St 1)에 해당되며 약한 폭발성을 가지고 있다.



[그림 14] HDPE의 폭발압력과 폭발강도지수의 관계

HDPE의 폭발하한농도 측정 예를 [그림 15]에 나타냈다. 폭발하한 근처의 농도에서는 화염전파가 유지 가능한 최저농도이기 때문에 분진 화염전파속도는 0.1 m/s 이하로 측정되며 폭발압력도 0.4 bar로 매우 작게 나타나고 있다. 이러한 폭발압력은 분진운의 분산 상태에 따라 달라지며 분진의 분산 상태는 지연시간(t_v)[ms]에 영향을 받기 때문에 실험에서의 지연시간 설정은 폭발하한계에 영향을 주는 요소가 된다. HDPE 분진의 폭발특성 측정 결과를 <표 8>에 요약하여 나타내었다.



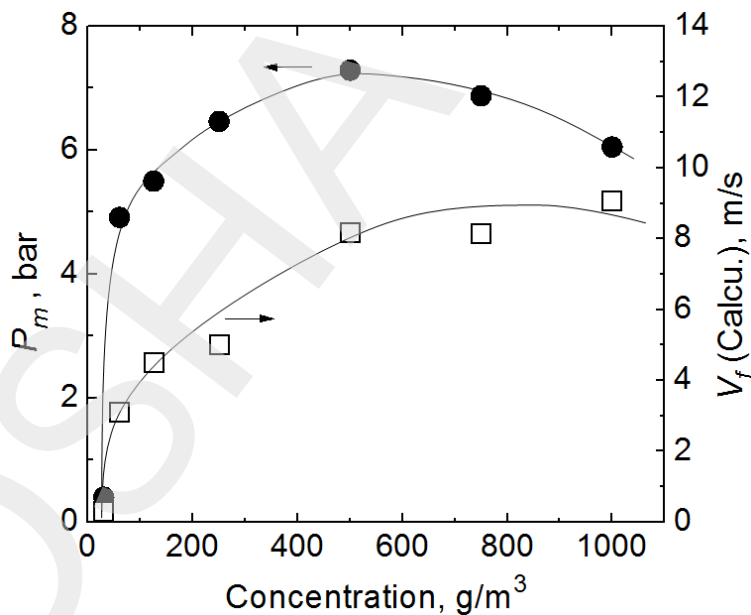
[그림 15] HDPE의 폭발하한농도 측정결과

〈표 8〉 HDPE 분진의 폭발특성 측정 결과

항목	측정 결과
평균 입경	61.6 [μm]
폭발하한계(LEL)	30 [g/m^3]
최대폭발압력(P_{max})	7.3 [bar]
최대폭발압력상승속도[(dP/dt) $_{\text{max}}$]	218.9 [bar/s]
폭발지수(K_{st})	59.4 [$\text{m} \cdot \text{bar}/\text{s}$] (St 1 해당)

HDPE 분진이 공기 중에 부유되어 폭발하는 경우에는 분진 화염이 주위로 전파하면서 급격한 압력팽창을 일으킨다. 화염전파속도가 큰 분진일수록 연소속도가 빠르다고 할 수 있으며 이와 함께 위험성이 크다고 볼 수 있다. 그러므로 HDPE 부유 분진의 화염전파속도를 추정할 수 있다면 폭발로 인한 위험성을 보다 상세히 알 수 있으므로 안전대책을 강구하는데 있어서 중요한 정보가 된다. 본 위험성평가에서는 측정된 폭발압력으로부터 화염전파속도를 추정하는

방법을 검토하였다. 밀폐용기에서 분진이 착화되어 화염이 전파하면 폭발압력이 발생하는데 최대폭발압력(Peak pressure, P_m)은 화염이 용기의 벽면에 도달하는 지점에서 발생한다. 분진 화염면(Flame front)이 밀폐 용기의 벽면에 접하는데 소요되는 시간을 화염도달시간(Flame arrival time, t_w)이라고 하였을 때, 구형 폭발용기의 반경을 r (m)이라고 하면 분진폭발로 인한 화염전파속도(Flame velocity, V_f)는 $V_f = r / t_w$ 과 같이 나타낼 수 있다. 단, 용기의 반경에 대한 분진화염 전파 시의 화염두께(Flame thickness)는 고려하지 않았다. 또한 용기의 반경(r)은 용기 체적(V)의 3제곱근($V^{1/3}$)에 비례하며, 연소가 거의 종료되고 압력이 최대가 되는 시점에서 t_w 는 P_m 과 $(dP/dt)_m$ 의 비율에 근사하므로 $t_w = P_m / [(dP/dt)_m]$ 와 같이 표현할 수가 있다. 그러므로 V_f 는 $V_f = V^{1/3} \cdot [(dP/dt)_m / P_m]$ 와 같이 표현 가능하다. HDPE 부유 분진의 폭발압력으로부터 화염전파속도(V_f)를 계산한 결과를 [그림 16]에 나타냈다.



[그림 16] HDPE의 농도 변화에 따른 화염전파속도(V_f)의 계산

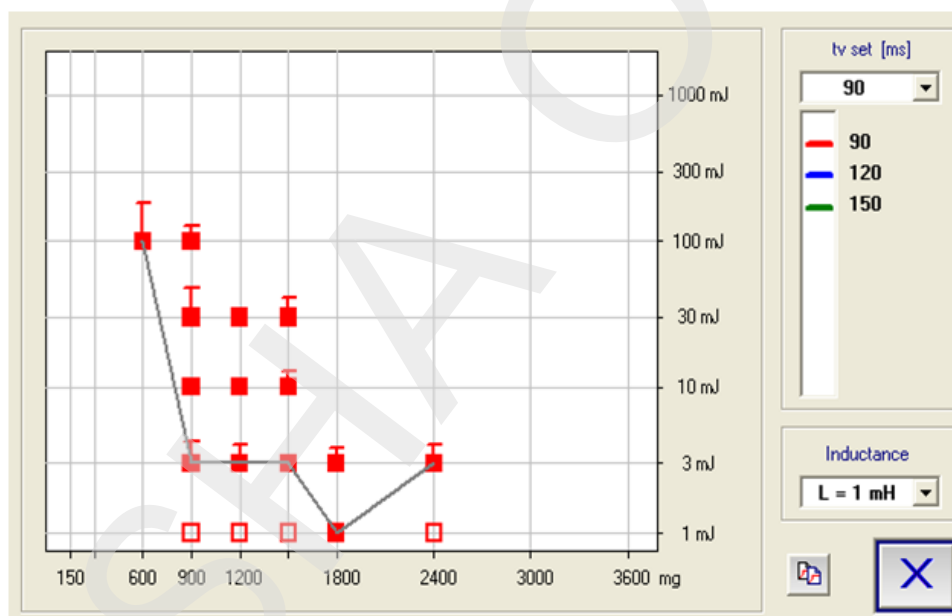
화염전파속도는 농도와 함께 변화하는데 500 g/m^3 에서 8.2 m/s 의 전파속도를 가지며 최대를 나타내고 있다. 750 g/m^3 및 1000 g/m^3 에서의 폭발압력이 각각 6.9 및 6.1 bar로 크게 감소하는데 비하여 $(dP/dt)_m$ 는 각각 205.5 및 201.4 [bar/s]로 폭발압력상승속도의 감소폭이 작아 V_f 는 일시적으로 다소 증가하고 있지만 이는 분진의 분산 상태와 난류에 의한 일시적 영향에 의한 것으로 추정된다. HDPE의 V_f 는 폭발하한계 근방에서 4.9 m/s 로 전파속도가 매우 빠른 특징을 가지고 있으며 500 g/m^3 의 저 농도에서도 8.2 m/s 로 화염이 전파하기 때문에 HDPE의 취급 설비에서의 비정상작업시의 보수 작업시에는 폭발방지를 위해 분진의 완전 제거가 필요하다. 또한 HDPE의 V_f 는 폭발하한계 근방(60 g/m^3)에서 3.1 m/s 로 전파속도가 매우 빠르기 때문에 덕트로 연결된 장치에서의 분진화염 전파에 의한 피해 확대도 예상되므로 이에 대한 예방대책이 요구된다. [그림 17]은 폭발 후에 미 연소된 HDPE 분진의 잔사이다. 산화 반응에 의해 탄화된 부분이 분진에 나타나고 있는데, 이러한 미연소 입자들은 2차 폭발이나 분진 화재 시에 피해를 크게 하는 요인이 된다.



[그림 17] HDPE의 폭발 연소 후의 잔사

3. 최소점화에너지

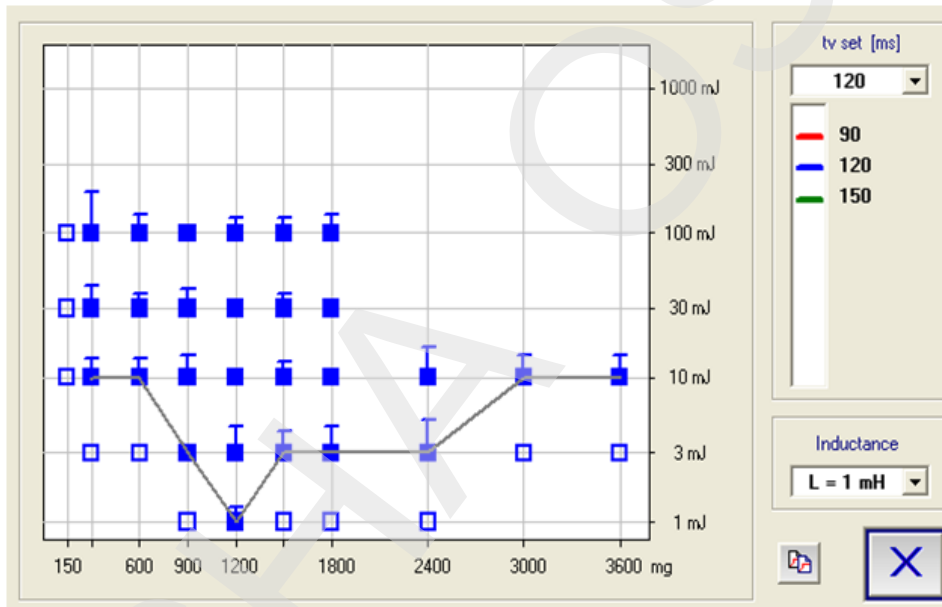
분진운의 일부분에 일정 크기의 에너지를 가하면 분진운이 착화 또는 폭발을 일으키게 되는데 이 때 필요한 최소 크기의 에너지를 최소점화에너지(MIE)라고 한다. 최소점화에너지는 입경 크기 및 분진 분산 후의 지연시간에 영향을 받는데 일반적으로 분진의 입경이 작아질수록 최소점화에너지도 작아진다. HDPE의 분진농도를 변화시키면서 최소점화에너지(MIE)를 측정하였다. 분진 분산 후의 지연시간(tv)의 변화에 따른 MIE를 조사하였는데, [그림 18]은 tv가 90 ms에서의 MIE 측정 예이다.



[그림 18] HDPE의 최소점화에너지의 측정결과 (지연 시간 90 ms)

MIE는 600 g/m^3 에서는 100 mJ이지만 농도가 증가하여 900 g/m^3 에서는 3 mJ로 급격히 감소하고 1800 g/m^3 에서는 1 mJ이하로 매우 착화 위험성이 높아진다. [그림 19]는 tv가 120 ms에서 MIE 측정 결과로서 tv가 다소 증가하면

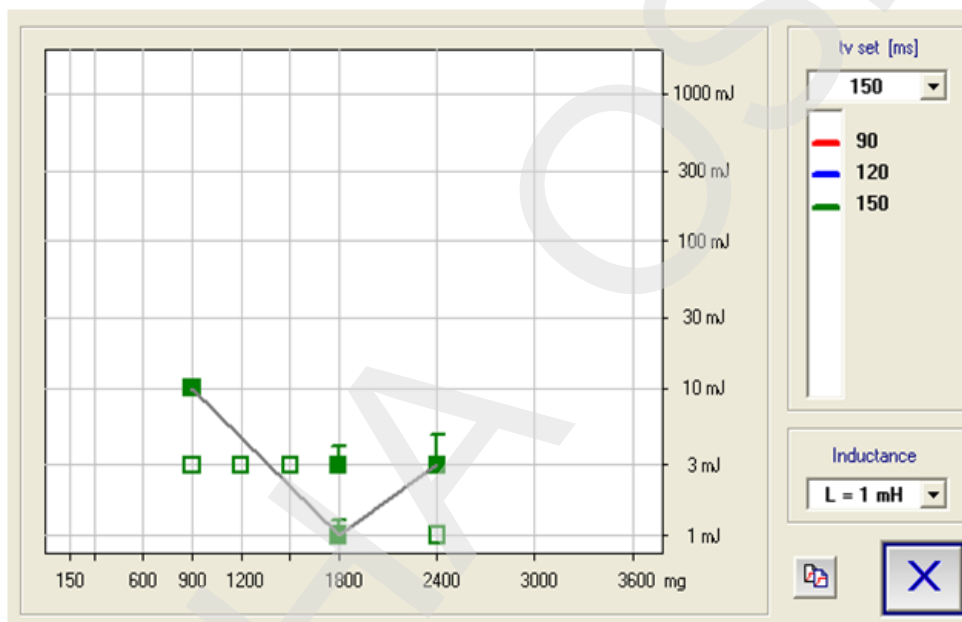
분진의 난류성이 다소 완화되어 분산성이 향상되므로 이러한 분진 운 상태를 고려하면 MIE가 대부분의 농도 범위에서 감소하는 경향을 보이고 있다. tv가 120 ms에서의 MIE는 600 g/m³에서는 10 mJ이며 1 mJ이하의 MIE는 1200 g/m³에서 발생하고 있다. 일반적으로 MIE는 농도의 영향을 받는데 농도가 증가하면 MIE는 감소하고 일정 농도에서 가장 작아지다가 농도가 계속 증가하게 되면 증가하는 경향을 나타내는데 이와 유사한 결과를 나타내고 있다. tv를 보다 더 증가시켜 150 ms에서의 MIE를 [그림 20]에 나타냈다.



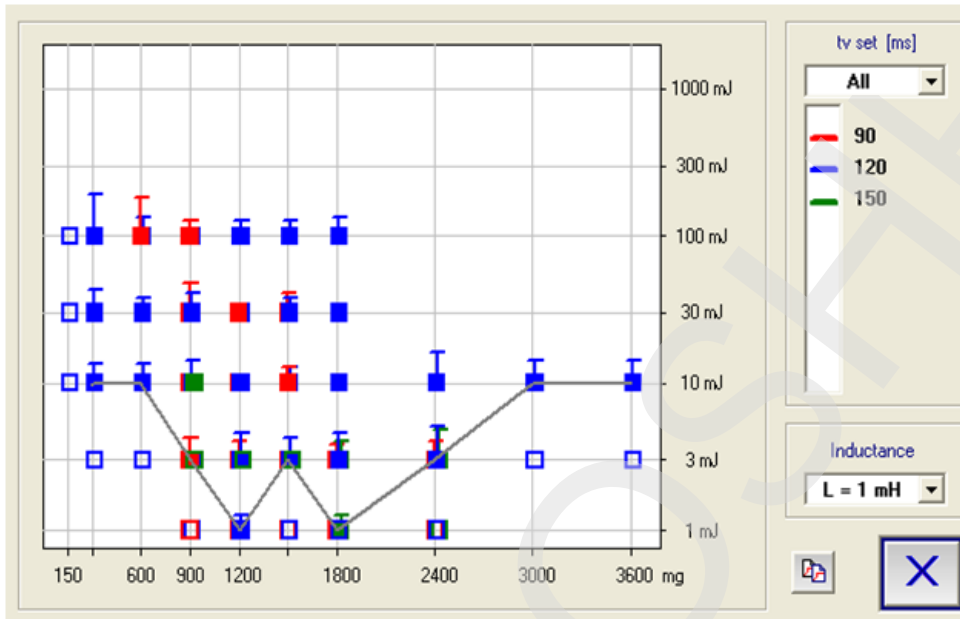
[그림 19] tv=120 HDPE의 최소점화에너지의 측정결과 (지연 시간 120 ms)

tv가 120 ms인 조건에서와 유사하게 MIE는 1~10 mJ이 얻어졌다. tv를 변화시키면서 조사한 HDPE의 MIE의 결과를 [그림 21]에 나타냈다. 농도에 따른 MIE는 1~10 mJ이었으며 특히 1200~1800 g/m³의 농도 범위에서의 MIE는 1 mJ 이하로 매우 위험성이 높게 나타나고 있다. 일반적으로 가연성 가스의 MIE는 1 mJ이하로 나타나는데 예를 들면 프로판 가스의 MIE는 0.25 mJ이다. 그러므

로 본 평가에서 검토된 HDPE의 착화위험성은 가연성가스와 유사한 크기를 갖고 있는 것으로 판단된다. 이와 같이 매우 작은 MIE를 갖는 원인으로서 0.4 ~ 4 μm 의 미세 입자가 매우 많이 포함되어 있는 HDPE 시료의 분체 특성에 의한 것으로 추정된다. MIE는 분진폭발 특성값을 나타내는 파라메타로서 많이 활용되고 있는데 특히 정전기 방전 등과 같은 매우 작은 착화원이 사고위험 요인으로서 검토해야 하는 경우에 중요하다.



[그림 20] $t_v=150$ HDPE의 최소점화에너지의 측정결과 (지연 시간 150 ms)



[그림 21] 부유 HDPE의 최소점화에너지의 측정결과

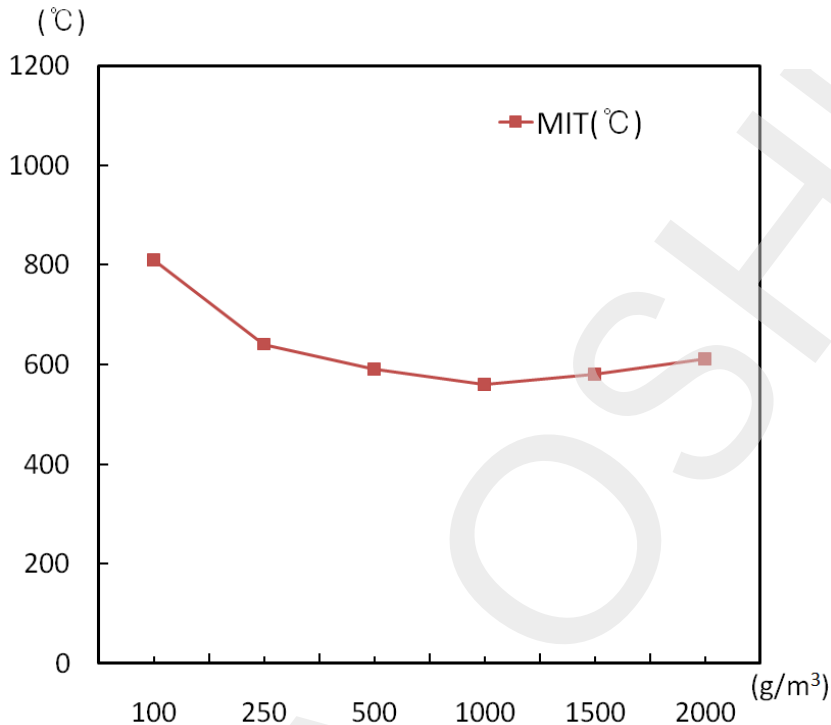
4. 최소발화온도

분진의 발화온도는 장치 내의 발화위험성이나 분진 취급 공정의 사고예방대책 관리를 위한 실용적 관점에서 중요한 폭발특성값이다. 부유 분진의 발화온도는 분진농도에 의존하기 때문에 농도 변화에 따라 발화온도가 달라진다. 농도 변화에 따른 가장 낮은 온도를 최저발화온도(MIT ; Minimum Ignition Temperature)라고 한다. 부유 분진의 MIT를 측정하는 과정에서 분진량에 따라서는 격렬한 폭발을 일으킬 수 있기 때문에 실험장치의 파손, 실험실안전 사고 등을 충분히 고려하여 시험하는 것이 요구된다. 본 평가에서는 분진 발화에 의한 시험시의 위험성을 최대한 억제하기 위하여 최대 3000 g/m^3 이하의 농도에서 실험을 수행하였다. 또한 분진을 부유시키기 위한 분사 압력은 가열로 내에 분진을 분산 시키기에 필요한 최저의 압력으로서 0.5 bar의 공기압으로 제한시켜 사용하였다.



발화온도 측정은 가열 로 내의 위치한 실험장치의 수직관(원통 직경 36.5 mm, 길이 250 mm) 내에서 분진을 가열시키는 구조로 되어 있는 IEC 61241-2-1 (1994) 시험규격에 준거한 표준시험장치를 사용하여 측정하였다. 일정한 온도로 설정되어 있는 수직관 내부에 분산된 분진운이 착화되어 가열로 하단부를 통과 하여 아래로 화염이 하방전과 한 경우를 발화로 판정하고 있다. 자연발화하여 폭발 및 비폭발의 온도차는 10 °C이며 이러한 온도 범위 내에서 5회의 반복 시험에서 발화하지 않는 가장 높은 온도를 최저발화온도로 하였다.

농도를 변화시키면서 조사한 부유 HDPE의 발화온도(Ignition Temperature) 시험결과를 [그림 22]에 나타냈다. HDPE의 녹는점에 대하여 문헌을 보면 130 ~135 °C이며 퇴적상태에서의 자연발화온도는 330~410 °C로 알려지고 있다. 본 평가에서 조사된 HDPE의 발화온도는 100 g/m³에서는 800 °C가 얻어졌으며 농도 증가와 함께 감소하여 500 g/m³에서는 600 °C, 1000 g/m³에서는 가장 낮은 온도인 560 °C가 되며 그 이상의 농도에서는 발화온도가 증가하였다. 그러므로 HDPE의 MIT는 560 °C로 나타났다. 농도가 증가함에 따라 발화온도가 상승하는 이유로서는 입자 간의 간격이 감소하여 열손실의 증가하고 또한 입자 간의 응집으로 인한 입경 증가로 비중이 커지고 이에 따른 낙하속도가 증가하여 가열로 내부의 수직관을 빠르게 통과하기 때문에 외로부터의 충분한 에너지 공급이 되지 않기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 원인 등에 의해 수직관 내에 부유 된 HDPE 입자가 열적 평형에 이를 수 있는 시간을 달성하는 것이 어렵기 때문이다. 그러나 본 시험에서 얻어진 HDPE의 MIT 측정 결과를 실규모 크기의 장치에 적용하는 경우에는 충분한 검토가 요구된다. 실규모 장치에서와 같이 분위기 온도의 체적 공간이 증가하면 입자의 체류시간이 증가하게 되어 발화온도에 필요한 열적평형에 도달하기가 쉬워지므로 MIT는 감소할 수 있기 때문이다.

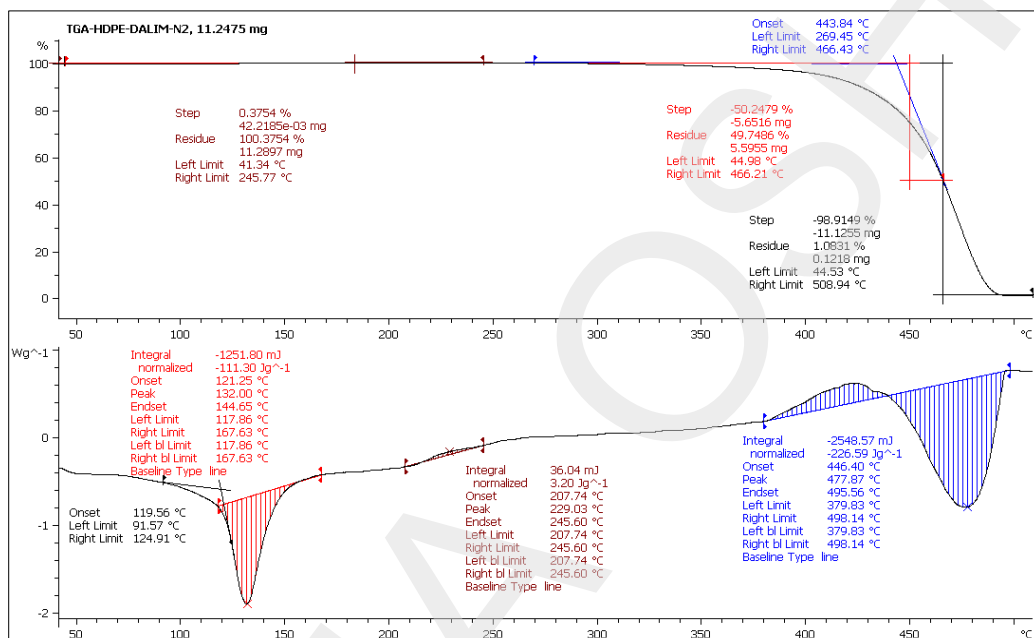


[그림 22] 농도 조건에 따른 부유 HDPE의 발화온도

5. 열분해 특성

HDPE 분진의 퇴적상태에서의 열분해 위험성을 알기 위하여 열중량분석장치(TGA)를 사용하여 시험을 수행하였다. 질소 분위기의 일정한 승온속도(10 °C/min)에서 열중량분석(TGA)을 실시한 결과를 [그림 23] 및 <표 9>에 나타냈는데, 평균입경 61.6 μm 의 HDPE에 대하여 공기중 승온속도 10 °C/min의 조건에서 실시한 열중량분석 결과이다. [그림 23]에서 알 수 있듯이 SDTA(Single Differential Thermal Analysis) 결과 약 121 °C에서 용융에 의한 흡열(111.3 J/g)이 발생하고 약 207 °C에서 산화로 보이는 발열(3.2 J/g)이 일어나고 있다. 약 250 °C 부근에서 질량감소가 시작되어 440 °C를 넘어서면서 급격히 중량이 감소되고 있는데, 분해와 증발이 동시에 발생하는 것으로 추정된다. 490 °C에서

는 0 %에 가깝게 진행하며 중량감소가 완료되는데 완전한 분해 및 증발이 일어난 것으로 보인다. 그러므로 440 °C 이상부터 가연성 가스가 생성되므로 발화온도는 440~490 °C 사이에서 존재할 것으로 추정된다.



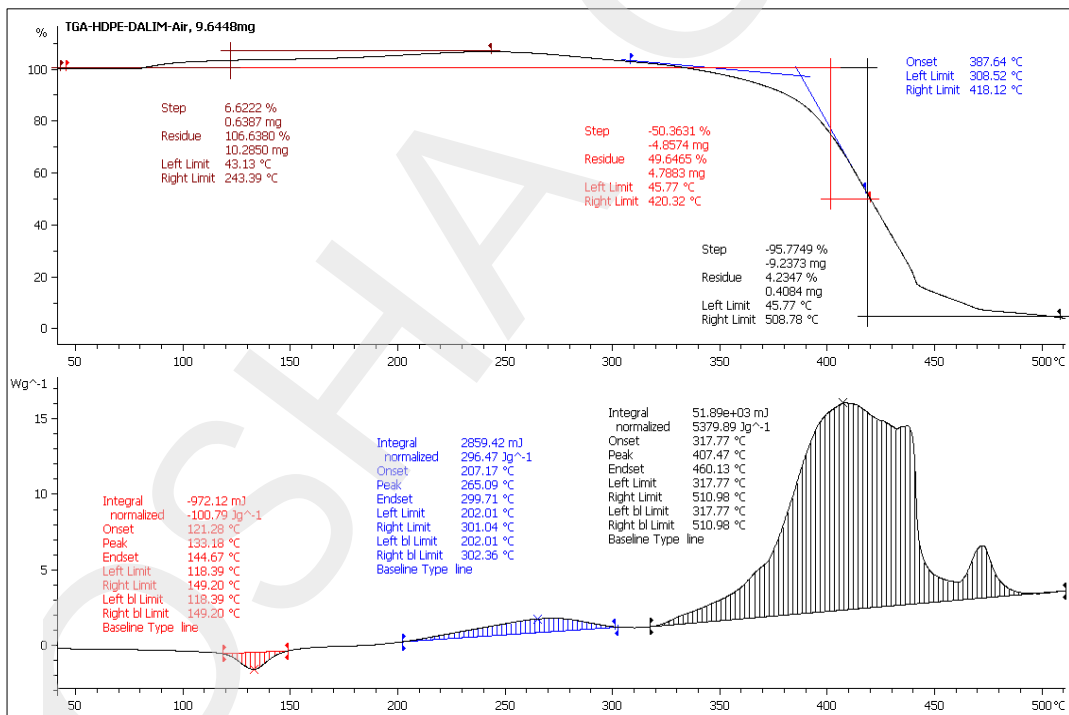
[그림 23] 질소 분위기에서의 HDPE의 TGA분석 결과 (Heating rate=10 °C/min, sample=11.25 mg, scan = (30~500) °C, purge = 50 mL_N2/min)

〈표 9〉 HDPE의 TGA 시험 결과 (질소 분위기)

시험항목	온도범위 [°C]	wt. loss[%]	T _o for mass loss [°C]
열분석 (TGA 분석/N2)	45 ~ 246	+ 0.37	443.8
	45 ~ 466	- 50.2	
	45 ~ 509	- 99.2	

wt.loss : 투입량기준 질량변화율(+:증가, -:감소), T_o : onset temperature

[그림 24] 및 <표 10>에는 공기 분위기의 일정한 승온속도에서 열중량분석(TGA)을 실시한 결과를 나타냈다. SDTA(Single Differential Thermal Analysis) 결과, 약 121 °C에서 용융에 의한 흡열(100.8 J/g)이 발생하고 약 207 °C에서 300 °C까지 산화반응으로 추정되는 발열(296.5 J/g)이 일어나고 있다. 또한 약 250 °C부근에서 질량감소 시작되어 380°C를 넘어서면서 급격히 중량 감소와 발열(5.4 kJ/g) 동반되는데 이러한 중량감소는 산화반응에 의한 분해 및 발열로 추정된다. 공기중에서의 HDPE의 열분해특성을 보면 380~490 °C의 온도 구간에서 가연성 가스가 발생하며 이 온도 구간에서 발화가 일어날 수 있을 것으로 추정된다. 이러한 HDPE의 발열 특성은 문헌에서 제시되고 있는 퇴적상태에서의 자연발화온도인 330~410 °C와 거의 유사한 경향을 나타내고 있다.



[그림 24] 공기 분위기에서의 HDPE의 TGA분석 결과 (Heating rate=10 °C/min, sample=9.64 mg, scan = (30~500) °C, purge = 50 mL_{air}/min)

〈표 10〉 HDPE의 TGA 시험 결과 (공기 분위기)

시험항목	온도범위 [℃]	wt. loss[%]	T _o for mass loss [℃]
열분석 (TGA 분석/Air)	45 ~ 243	+ 6.6	387.6
	45 ~ 420	- 50.4	
	45 ~ 509	- 95.7	

wt.loss : 투입량기준 질량변화율(+:증가, -:감소), T_o : onset temperature

IV. 요약 및 결론

본 위험성평가는 HDPE의 폭발사고와 관련하여 시험평가를 통한 폭발특성 자료를 확보하고 안전대책 방안을 검토하여 동종재해를 예방하고자 수행되었다. 본 위험성평가의 시험 대상 물질인 HDPE는 동일 조건의 분진을 사용하기 위하여 폭발사고가 발생한 사일로에 인접한 동 규모의 사일로 내에 저장되어 있던 미연소 분진을 채취하여 사용하였다. 부유분진의 폭발특성평가를 위해 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발한계(LEL), 부유분진의 발화온도 및 퇴적 분진의 발화특성을 조사하기 위한 방법으로 열중량분석을 조사하였으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 습식 입도분석기(Beckman Coulter LSI 3320)를 사용하여 HDPE의 입도분포를 측정하였으며 그 결과 체적 기준의 평균입경은 61.6 μm 의 결과를 얻었다. 그러나 각 분진 입경 크기에 따른 입자 수 분포를 조사한 수 밀도(Number density) 분석에 의하면 0.4~4 μm 의 작은 입자가 매우 많았다. 이러한 HDPE 시료의 분진특성으로 인하여 HDPE 시료의 연소 위험성은 0.4~4 μm 의 미세 분진에 의해 지배될 것으로 추정된다.

2. HDPE 분진(평균입경 61.6 μm)의 폭발하한농도는 30 g/m^3 로서 일반적인 유기물 분진에 비하여 매우 낮았다. 최대폭발압력(Pmax)은 7.3 bar, 최대폭발압력상승속도[(dp/dt)max]는 218.9 [bar/s]가 얻어졌다. 또한 폭발지수(Kst)는 59.4 [$\text{m} \cdot \text{bar}/\text{s}$]로서 분진폭발등급은 1등급(St 1)에 해당되며 약한 폭발성을 가지고 있다. HDPE 분진 시료는 100 g/m^3 이하의 저 농도에서 유기물 분진에 비하여 매우 높은 폭발압력(4.9 bar)을 나타냈는데 원인으로는 0.4~4 μm 범위의 미세 입자의 수 밀도가 높은 HDPE의 분진 특성에 의한 것으로 판단된다.



3. HDPE 분진폭발로 인한 피해예측을 위하여 화염전파속도(Flame velocity, V_f)의 추정식($V_f = V_{1/3} \cdot [(dP/dt)_m / P_m]$)을 제안하고 농도변화에 따른 화염전파속도를 계산하였다. 그 결과 화염전파속도는 농도와 함께 변화하는데 500 g/m^3 에서 8.2 m/s 의 전파속도를 가지며 최대를 나타내고 750 g/m^3 및 1000 g/m^3 에서의 폭발압력이 각각 6.9 및 6.1 bar 로 크게 감소하였다. HDPE의 V_f 는 폭발하한계 근방(60 g/m^3)에서 3.1 m/s 로 전파속도가 매우 빠른 특징을 가지고 있기 때문에 HDPE의 취급 설비에서 비정상작업 등의 보수 작업시에는 분진폭발방지를 위해 분진의 완전 제거가 필요하다.

4. HDPE의 점화에너지(IE)를 농도 변화에 따라 조사한 결과 $1 \sim 10 \text{ mJ}$ 의 범위로 나타났으며 최소점화에너지(MIE)는 1 mJ 이었다. 특히 $1200 \sim 1800 \text{ g/m}^3$ 의 농도 범위에서의 MIE는 1 mJ 이하로서 매우 위험성이 높은 것으로 조사되었다. 일반적으로 가연성 가스의 MIE는 1 mJ 이하로 나타나는데 본 평가에서 검토된 HDPE의 착화위험성은 가연성가스와 유사한 크기를 갖고 있는 것으로 판단된다. 이와 같이 매우 작은 MIE를 갖는 원인으로서 $0.4 \sim 4 \mu\text{m}$ 의 미세 입자가 매우 많이 포함되어 있는 HDPE 시료의 분체 특성에 의한 것으로 추정된다.

5. HDPE의 최저발화온도(MIT ; Minimum Ignition Temperature)를 조사한 결과, HDPE의 발화온도는 100 g/m^3 에서는 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 가 얻어졌으며 농도 증가와 함께 감소하여 500 g/m^3 에서는 $600 \text{ }^\circ\text{C}$, 1000 g/m^3 에서는 최저온도(MIT)인 $560 \text{ }^\circ\text{C}$ 가 얻어졌으며 그 이상의 농도에서는 발화온도가 증가하였다. 실험장치에서는 입자의 체류시간이 증가하여 발화온도에 필요한 열적평형에 도달하기가 쉬워지므로 MIT는 감소할 수 있으며 이러한 이유로 인하여 실험실적 소규모 시험에서 얻어진 HDPE의 MIT 측정 결과를 실험장치에 적용하는 경우에는 충분한 검토가 필요하다.

6. HDPE 분진의 열중량분석(TGA) 결과, 질소 분위기의 $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 승온

속도에서는 약 121 °C에서 용융에 의한 흡열(111.3 J/g)이 발생하고 약 207 °C에서 산화로 보이는 발열(3.2 J/g)이 일어났으며 약 250 °C부근에서 질량감소 시작되어 440 °C를 넘어서면서 급격히 중량이 감소되었다. 또한 공기 분위기의 10 °C/min의 승온속도에서는 121 °C에서 용융에 의한 흡열(100.8 J/g)이 발생하고 약 207 °C에서 300 °C까지 산화반응으로 추정되는 발열(296.5 J/g)이 일어나며 약 250 °C부근에서 질량감소가 시작되어 380 °C를 넘어서면서 급격히 중량 감소와 발열(5.4 kJ/g) 동반되는데 이러한 중량감소는 산화반응에 의한 분해 및 발열로 추정되었다.

참고문헌

1. Eckhoff, R. K., Dust explosions in the process industries-3rd ed., Gulf professional publishing (2003).
2. IEC 61241-2-1 ; Methods for determining the minimum ignition temperatures of dust (1994).
3. Bradley, D., Chen, Z. and Swithenbank, J. R., "Burning rates in Turbulent Fine Dust-air Explosions". In Proceedings of the Twenty-Second Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, 1988:1767-1775
4. F.K. Sweis, The effect of admixed material on the ignition temperature of dust layers in hot environments, J. Hazard. Mater. 1998; A63; 25-35
5. ISSA, Determination of the combustion and explosion characteristics of dusts. International Social Security Agency, Mannheim, 1998.
6. 한우섭, 한인수, 최이락, 이근원, "반응성 유기물 분진의 폭발특성과 열안정성", 한국가스학회 Vo.15, No.4, pp.7-14 (2011).

< 연 구 진 >

연 구 기 관 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

연구책임자 : 이근원 (위험성연구팀장, 화학물질센터)

연 구 원 : 한우섭 (연구위원, 화학물질센터)

한인수 (연구원, 화학물질센터)

이수희 (연구원, 화학물질센터)

이정석 (연구원, 화학물질센터)

최이락 (연구원, 화학물질센터)

< 연 구 기 간 >

2013. 4. 1. ~ 2013. 6. 30.

화학사고 예방 및 원인규명을 위한
**HDPE 분말의 화재·폭발
위험성평가**

2014-연구원-158

발 행 일 : 2014년 3월

발 행 인 : 산업안전보건연구원 원장 박 정 선

발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
화학물질센터

주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30

전 화 : 042) 869-0321

F A X : 042) 869-9002

Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>

ISBN 978-89-93948-59-2 93570

〈비매품〉