

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



# ABS 및 SAN 분진의 화재·폭발 위험성평가

2014년도 화학물질 위험성평가 보고서

산업안전보건연구원 화학물질센터

## ABS 및 SAN 분진의 화재·폭발 위험성평가

### 요 약 문

2014년 4월과 7월, 중대산업사고예방 익산기술지원팀 및 여수기술지원팀에서 안전진단 목적으로 ABS(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene copolymer) 및 SAN (Styrene-Acrylonitrile copolymer) 분진에 대한 물리적 위험성자료를 요청하였다. 본 위험성 평가에서는 ABS 및 SAN 분진의 화재 및 폭발사고 예방을 위한 기초자료를 제공하기 위한 목적으로 수행하였으며 해당 분진의 열분석, 분진폭발특성, 최소점화에너지 등의 특성을 시험적으로 평가하였다.

의뢰된 ABS 및 SAN 분진 시료의 체적 기준의 평균입경은 각각 167  $\mu\text{m}$ , 127  $\mu\text{m}$ 의 결과가 얻어졌다. 열분석 결과, Air 환경하에서 ABS분진은 약 220  $^{\circ}\text{C}$ 에서 자기산화로 인해 급격한 발열이 일어나기 시작하며 승온속도가 낮거나 등온조건일 경우 개시온도는 더 낮아지게 된다. 또한 ABS의 자연발화점은 230  $^{\circ}\text{C}$ 로 열분석결과의 발열개시온도 220  $^{\circ}\text{C}$ 에서 일어나는 자기산화열로 인한 것으로 추정된다. SAN 분진은 약 250  $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 열화 및 분해로 인해 서서히 발열이 시작되었다.

부유분진의 폭발 특성에 대한 시험결과, 최대폭발압력(Pmax)은 ABS 분진 (4.7 ar), SAP 분진 (4.6 bar)이며, 폭발하한농도(LEL)는 ABS 분진 (40  $\text{g}/\text{m}^3$ ), SAN 분진 (80  $\text{g}/\text{m}^3$ )으로 ABS 분진이 상대적으로 적은 농도에서도 분진폭발 가능성이 큰 것으로 나타났다. 부유분진의 폭발특성 시험결과, 분진폭발지수인 Kst값에 따른 폭발등급은 시료 모두 St 1 [ 0 < Kst < 200, bar·m/s ] 으로 폭발에 의한 위험성이 약한 분진으로 판명되었다. 최소점화에너지(MIE) 측정결과 두 시료 모두 장비의 최대점화에너지인 1,000 mJ에서 점화되지 않았다. 점화민감도는 Normal ignition sensitivity로 분류되어 있는데 이는 실질적인 점화원만 제거하여도 분진폭발을 예방할 수 있다는 것을 의미한다.

결론적으로 두 시료 모두 점화민감도로 볼 때는 폭발가능성은 낮으나, 충분한 점화에너지에서는 분진폭발 위험성이 있으므로 분진폭발가능성에 대한 대책 마련이 필요하다고 사료된다.

**중심어** : ABS 분진, SAN 분진, 분진폭발특성, 최소점화에너지

# 차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
II. 평가대상 물질 및 사고사례	2
1. 평가대상 물질	2
2. 사고사례	3
III. 실 험	6
1. 평가 범위 및 평가 항목	6
2. 실험장비 및 방법	9
2-1. 입도분석(Particle size analysis)	9
2-2. 열분석 시험(DSC, TGA)	11
2-3. 자연발화점(Autoignition temperature) 시험	15
2-4. 분진폭발특성(Dust explosion characteristics) 시험	18
2-5. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험	20
IV. 결과 및 고찰	23
1. 입도분석(Particle size analysis)	23
2. 열분석 시험(DSC, TGA)	24
3. 자연발화점(Autoignition temperature) 시험	31
4. 분진폭발특성(Dust explosion characteristics) 시험	32
5. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험	38
V. 결론 및 안전대책	42
참고문헌	44

## 표 차 례

<표 1> ABS 분진의 국내외 사고사례	3
<표 2> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 $\mu\text{m}$ 이상의 시료	11
<표 3> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 $\mu\text{m}$ 이하의 시료	11
<표 4> 열분석 측정방법의 종류	11
<표 5> DSC measuring cell 사양	12
<표 6> TGA 사양	14
<표 7> 자연발화점 반복 허용차	17
<표 8> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격	20
<표 9> 입도분석 시험 결과	23
<표 10> DSC 및 TGA 시험조건 요약	24
<표 11> 각 온도에서 전환율에 도달하는 시간	30
<표 12> ABS의 자연발화점 측정 결과	31
<표 13> 시료 별 분진폭발 특성 시험결과	32
<표 14> 분진폭발 등급	35
<표 15> 최소점화에너지 시험결과	38
<표 16> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도	41

## 그림 차례

[그림 1] ABS의 제조	2
[그림 2] SAN의 구조식	3
[그림 3] 사고발생 공장 레이아웃	4
[그림 4] 플래시 건조기의 사고사례	5
[그림 5] 입도분석 장치	10
[그림 6] DSC(Differential scanning calorimeter)	12
[그림 7] TGA(Thermo gravimetric analysis)	14
[그림 8] ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester	16
[그림 9] 고체 자연발화점의 결정	18
[그림 10] Siwek 20-L Apparatus	19
[그림 11] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)	22
[그림 12] ABS 및 SAN 분진의 입도분포	23
[그림 13] ABS의 DSC curve	26
[그림 14] SAN의 DSC curve	27
[그림 15] ABS, SAN의 DSC curve	27
[그림 16] ABS의 승온속도별 DSC curve	28
[그림 17] 승온속도별 전환율 변화	28
[그림 18] 전환율에 따른 활성화에너지 변화	29
[그림 19] 등온온도 조건에서 시간에 따른 전환율 변화	29
[그림 20] ABS의 TGA curve	30
[그림 21] SAN의 TGA curve	30
[그림 22] ABS 분진의 최대폭발압력 측정결과	33
[그림 23] SAN 분진의 최대폭발압력 측정결과	34
[그림 24] ABS 분진의 최대폭발압력상승속도 측정결과	35
[그림 25] SAN 분진의 최대폭발압력상승속도 측정결과	36
[그림 26] ABS 분진의 폭발하한계(LEL) 측정결과	37
[그림 27] SAN 분진의 폭발하한계(LEL) 측정결과	37
[그림 28] ABS 분진의 최소점화에너지 측정결과	39
[그림 29] SAN 분진의 최소점화에너지 측정결과	39
[그림 30] 물질별 온도 영향에 대한 최소점화에너지 변화	40

## I. 서 론

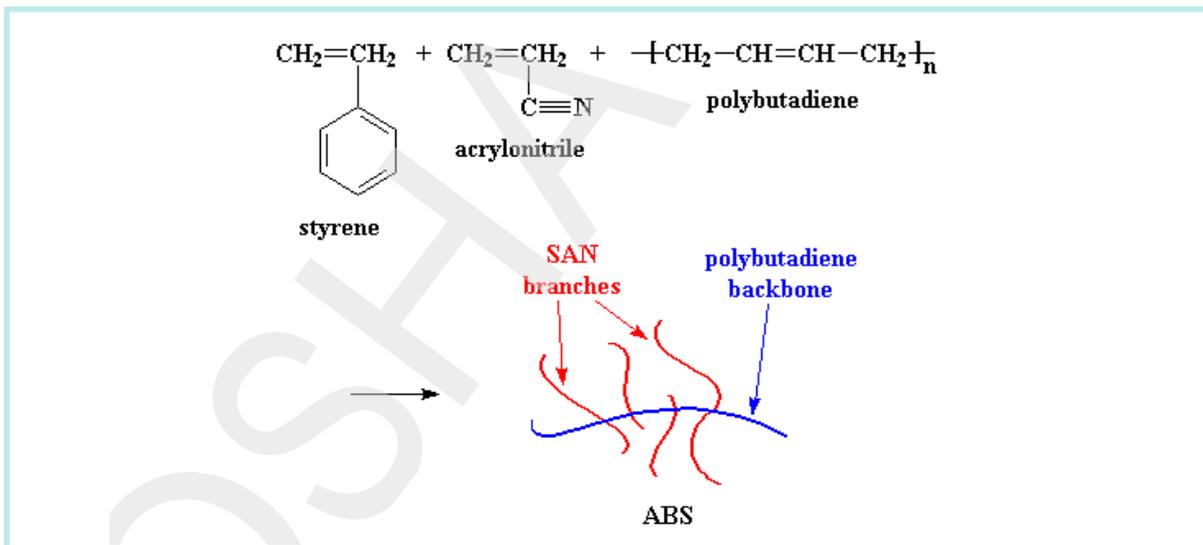
「화학사고 예방 및 원인규명 위험성평가」 연구전문사업은 화학사고 원인물질 또는 잠재위험물질에 대한 위험성평가를 실시하여 동종재해 예방과 근로자 안전에 기여하고자 위험성 연구팀에서 추진하고 있는 사업 중 하나이다. 2014년 4월과 7월, 중대산업사고예방 익산기술지원팀 및 여수기술지원팀에서 안전진단시 참고자료로 활용하기 위해 ABS 및 SAN 분진에 대해 물리적 위험성 평가를 의뢰하였다. 플라스틱 제조시 건조 과정 뒤의 중간공정에서는 미세한 분진의 발생이 크게 증가하여 상시 잠재적인 폭발 위험성을 가지고 있으며 ABS의 경우, 고분자내 폴리부타디엔 주사슬 내 불포화결합(이중결합)의 자기산화로 인한 발열도 취급과정에서 잠재 위험이 될 수 있다. 본 연구는 ABS 및 SAN 분진의 화재 및 폭발사고 예방을 위한 기초자료를 제공하기 위한 목적으로 수행하였으며 해당 분진의 열분석, 분진폭발특성, 최소점화에너지 등의 특성을 시험적으로 평가하였다. 또한 해당 물질에 대한 사고사례와 관련된 정보 및 안전 대책에 대한 자료를 제시함으로써 해당 물질의 사용 및 취급과 관련된 사고 예방에 기여하고자 하였다.

## II. 평가대상 물질 및 사고사례

### 1. 평가대상물질

#### 1) ABS

ABS 수지는 아크릴로니트릴(Acrylonitrile), 부타디엔(Butadiene), 스티렌(Styrene)의 3가지 성분으로 되어 있으며, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체를 부타디엔 고무성분과 그래프트 공중합 [그림 1] 또는 폴리머 블렌드의 방법으로 제조된다. 스티렌은 광택과 성형성, 아크릴로니트릴은 내충격성, 내약품성 및 내열성, 부타디엔은 내충격성을 증대시키기 때문에 ABS는 각 성분의 구성비를 조절하여 용도에 따라 적합한 특성을 갖는 제품생산이 가능하며 산업용품과 전자산업부품, 가정용품, 스포츠 부품 등 사용범위가 매우 넓다. 냉장고, 선풍기, 세탁기 등 가정용 전기기구의 모든 분야에 걸쳐 이용되고 있으며, 차량용 내외장부품에도 사용되고 있다.



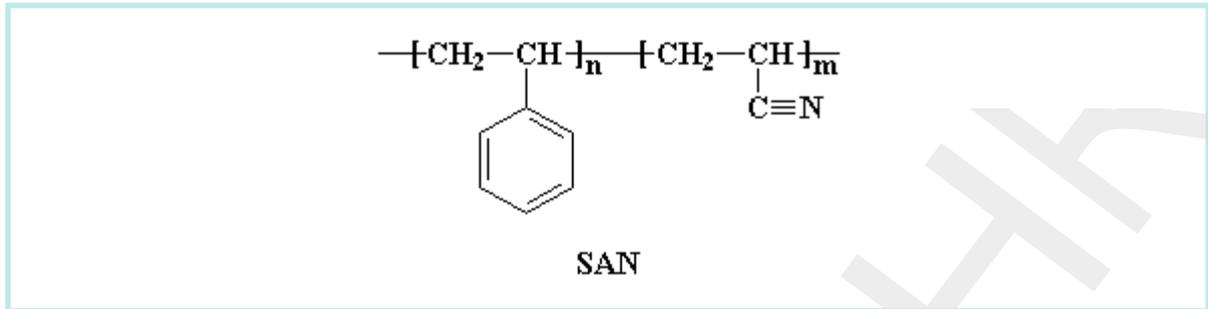
[그림 1] ABS의 제조<sup>1)</sup>

#### 2) SAN

SAN 수지는 스티렌(Styrene), 아크릴로니트릴(Acrylonitrile)을 중합시켜 만든 고분자로 투명도, 열변형성, 내화학성, 광택성 등이 뛰어나 냉장고의 보관 서랍, 혼합용기 등의 가정

1) <http://www.pslc.ws/macrog/pan.htm>

용품과 전기기기 부품, 자동차 부품 등의 성형에 널리 사용된다.



[그림 2] SAN의 구조식

## 2. 사고사례

ABS 수지를 포함한 플라스틱 제조시 건조 과정 뒤의 중간공정에서는 미세한 분진의 발생이 크게 증가하므로 상시 폭발의 잠재적인 위험성을 가지고 있는 반면 이에 대한 화재 폭발 위험성에 대해서는 작업자가 충분한 인식을 가지고 있지 않아 폭발 사고의 원인이 되고 있다. 또한 가스 누출에 의한 가스 폭발과 같이 1차 폭발이 발생하고 그 압력파에 의해 장치 내의 분진이나 시설 장비 등에 퇴적된 분진이 폭발 기류에 의해 분진운을 형성하면서 분진폭발로 발전하는 경우도 있으며, 분진폭발 후에 분진화재가 함께 동반하는 과정에서 물적 및 인적피해는 더욱 증가할 수 있다.

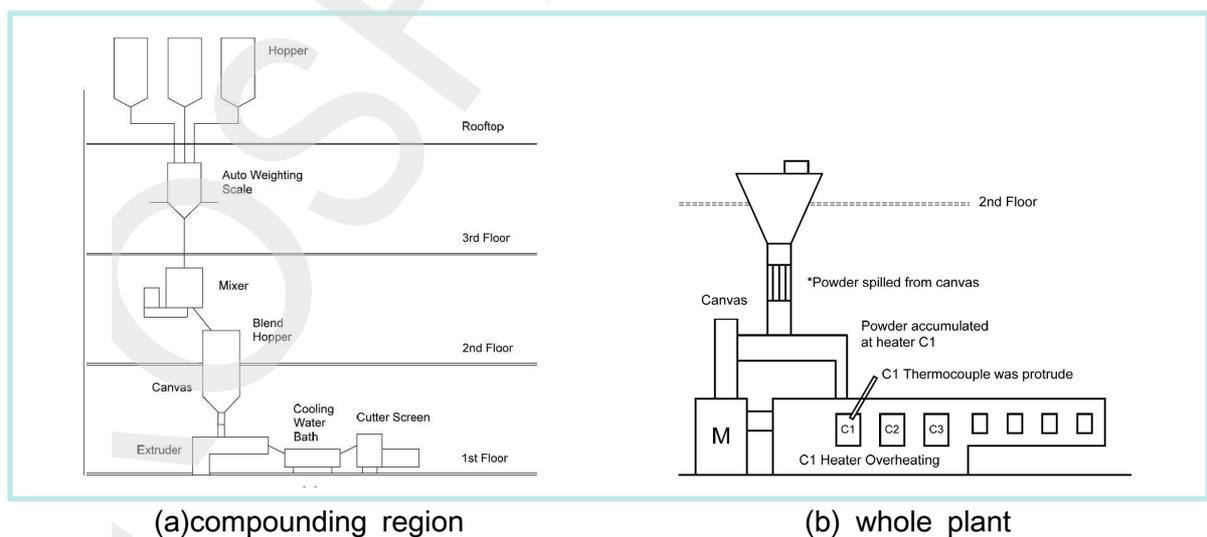
ABS 수지의 경우, 폴리부타디엔 주사슬 내 불포화결합(이중결합)의 자기산화로 인한 급격한 발열은 취급과정에서 잠재 위험이 될 수 있으며, <표 1>의 사고사례를 보면 착화원에 의한 화재뿐만 아니라 장기간 퇴적으로 인한 자기발열이 화재로 이어질 수 있기 때문에 분진이 퇴적되지 않도록 주의해야 하며, 반응기, 혼합기 등의 내부 산소농도를 측정하면서 불활성 가스로 치환할 필요가 있다.

<표 1> ABS 분진의 국내외 사고사례

순번	국가	사고내용	원인
1	일본	ABS 분진을 저장하는 금속제 원통형 사일로(높이 14 m, 직경 4.8 m) 상부에 설치된 집진기 내에서 원인불명의 폭발이 일어나 사일로에 전파됨.	불명
2	일본	ABS수지 혼합기 상부에 설치된 국소배기장치의 흡입 덕트부에 발생한 정전기 불꽃이 착화원이 되어 내부에 축적되어 있던 ABS 분진이 폭발함.	정전기 불꽃

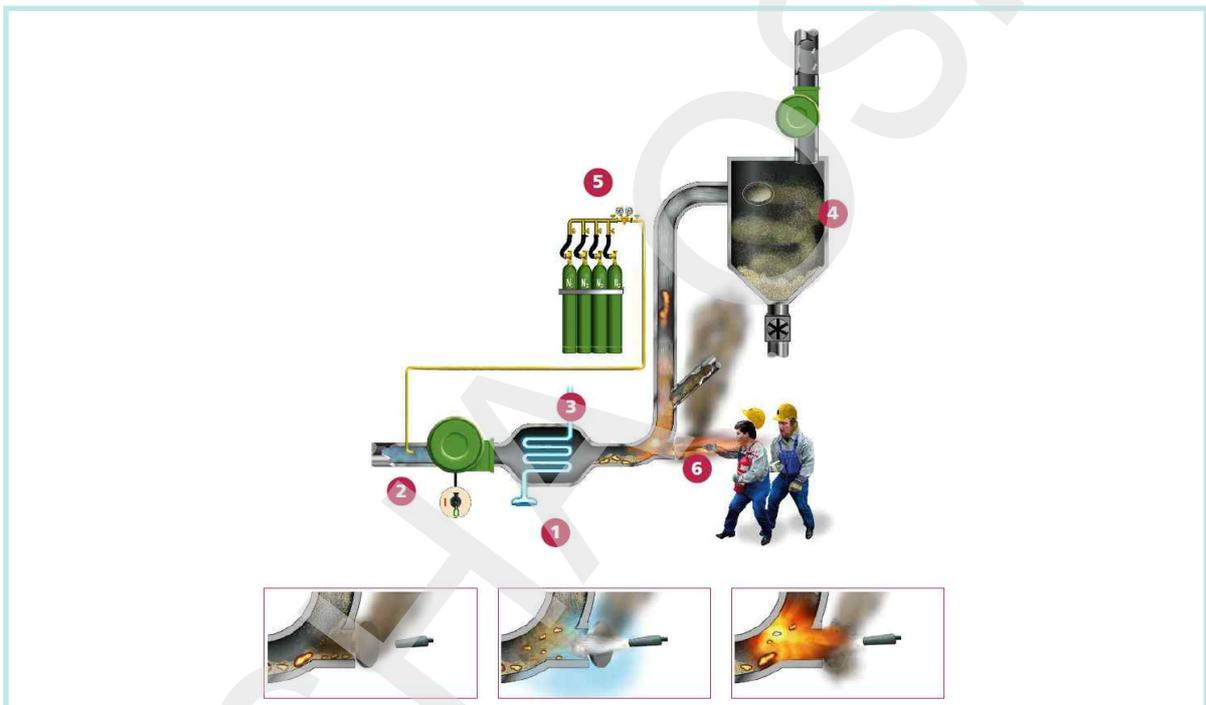
3	대만	압출기 히터에 퇴적되어 있던 ABS 분진이 450 °C까지 과열된 히터에 의해 발화되어 폭발로 이어짐. 이로 인해 공장이 전소되고, 17명 사망하고 13명 부상 당함.	압출기 과열
4	대만	유동층건조기로 이송되는 ABS 수지의 PB(polybutadiene) 함량이 청소작업 없이 25 %에서 60 %로 변경된 지 13시간 후 폭발이 일어남.	퇴적분진의 자기발열 산화방지제 미첨가
5	대만	ABS와 SAN 수지가 저장되어 있던 8개의 사일로 중 ABS 가 저장된 6개가 폭발하면서 3백만 달러의 피해를 입음.	기계적 결함 벌크 방전
6	한국	ABS 공장 컴파운딩실 압출기의 고온표면에 퇴적되어 있던 ABS 분진이 발화하여 화재폭발로 이어지면서 사망 23명, 부상 60명 피해 입음.	압출기 과열
7	독일	청소작업을 위해 질소에서 공기로 전환된 상태에서 플래시 건조기의 가열 저항기에 장기간 퇴적된 분진의 자기발열로 화재가 났으며, 작업자들이 소화기로 퇴적 분진에 직접 분사하여 분진이 부유되면서 폭발이 일어남.	퇴적분진의 자기발열 작업메뉴얼 미준수

사고사례 3의 경우, 사고가 발생한 컴파운딩 구역 및 전체 공장의 레이아웃은 [그림 3]과 같다[2]. 사고는 450 °C까지 과열된 압출기 히터에 퇴적되어 있던 ABS 분진이 자기산화온도를 넘어 SAN(Styrene-Acrylonitrile) 분해온도까지 도달하면서 직접 발화되면서 1차로 화재 및 폭발이 발생하였고 이로 인한 진동으로 인해 분진운이 형성되면서 2차 폭발로 이어졌다.



[그림 3] 사고발생 공장 레이아웃 [2]

사고사례 6의 공정을 살펴보면, 건조관과 주입구②로 구성된 플래시 건조기①에서 건조 공기는 스팀에 의해 예열되며③, 건조된 분진은 싸이클론④에서 분리된다.[3] ABS 분진은 낮은 점화에너지를 가지며 자기가열될 수 있으므로 질소 퍼지⑤를 하며, 작업매뉴얼에 따르면 온도가 60 ℃로 낮아지면 공기로 전환한 후에 inspection hatch⑥을 열어 퇴적 분진을 제거하도록 되어 있다. 사고당시 청소를 위해 장치를 멈추고 생각없이 바로 공기로 전환하였으며, 장기간 퇴적되어 있던 분진이 높은 온도로 자기가열되기 시작하였고, 공기 주입으로 인해 화재가 일어났다. 근로자들이 연기가 나자 소화기를 퇴적 분진에 직접 분사하면서 분진운이 형성되어 폭발로 이어졌다.



[그림 4] 플래시 건조기의 사고사례 [3]

## Ⅲ. 실 험

### 1. 평가 범위 및 평가 항목

#### 1) 평가 범위

대부분의 플라스틱 분진은 발화 및 화염의 확산 등으로 인한 분진폭발의 잠재적인 위험성을 가지고 있어 해당 분진이 얼마나 쉽게 착화하고 만일 착화가 되어 화재폭발로 이루어졌을 경우 어느 정도의 위험성을 가지고 있는지 사전에 상세히 조사하는 것이 필요하며 이에 대한 적절한 안전대책을 세워야 한다.

분진의 위험 특성에 대한 분석은 일반적으로 퇴적분진(Dust layers)와 부유분진(Dust clouds)으로 구별되어진다. 퇴적분진(Dust layers)에 대한 위험성 평가 항목은 연소성(Flammability), 연소거동(Burning behaviour), 자연발화온도(Autoignition temperature), 분해온도(Decomposition temperature), 충격과 마찰에 대한 민감성 등이 있으며, 부유분진(Dust clouds)에 대한 위험성평가 항목은 폭발가능성(Explosibility), 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발한하계(LEL), 최소산소농도(LOC), 최소점화에너지(MIE), 최소점화온도(MIT) 등이 있다.

퇴적분진은 고온 표면과 같은 열원에 장시간 접촉하거나 퇴적 분진 내부의 열축적 등에 의해 산화, 분해 등의 화학반응이 발생하면서 분진 내부에서 발열이 동반하게 되어 발화 위험성이 있으므로 이에 대한 위험성 평가를 위하여 시차주사열량(DSC) 및 열중량분석기(TGA)를 통해 승온속도 변화에 따른 퇴적분진의 발열특성을 평가하였으며, 공기 중에 분산된 부유 분진이 연소하여 화염이 전파하면서 분진폭발이 일어나기 때문에 부유분진에 대한 폭발특성 실험을 실시하였다. ABS 및 SAN 분진이 사용되는 특정 공정(건조설비 등)을 대상으로 한 위험성평가 보다는 시료자체의 화재·폭발 위험성에 대한 데이터를 제공하여 사업장에서 공정조건 등에 맞게 활용할 수 있도록 하는데 주안점을 두었다.

#### 2) 평가 항목

화재·폭발 위험성평가는 세 개의 시험분야로 구분하여 실시하였다. 첫 번째는 분진의 화재·폭발특성 데이터에 영향을 주는 인자인 입도크기(Particle size) 및 입도 분포(Particle size distribution)를 측정된 물리화학 특성 시험이며, 두 번째는 가열에 따른 시료의 열안정성 및 중량변화를 시험하기 위해 DSC(시차주사열량계) 및 TGA(열중량분석기)를 이용한 열분석 시험, 세 번째 시험분야는 각각 퇴적분체(Dust layers)와 부유분체(Dust clouds)의

화재·폭발 위험성 데이터를 측정하기 위한 본 시험이다.

### ■ 시료의 물리적 특성 시험

#### (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 논하기 위하여 측정이 필요하다.

### ■ 시료의 열분석 시험

#### (1) 시차주사열량계(DSC) 시험

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

#### (2) 열중량분석(TGA) 시험

시료를 정해진 승온속도로 가열하여 시료의 무게 변화를 측정하여 온도에 따른 휘발 및 분해 등에 의한 중량변화를 분석하는 장비로서 SDTA(Single Differential Thermal Analysis)를 동시에 측정할 수 있어 흡열/발열 과정을 구별하고 용융과 같은 상전이(Phase transition)를 검출할 수 있다.

### ■ 퇴적분진(Dust Layers)의 화재·폭발특성 시험

#### (1) 자연발화온도(Autoignition temperature) 측정시험

퇴적분진(dust layer)이 자연발화 할 수 있는 가장 낮은 온도를 측정하는 시험으로서, 퇴적분체를 다루는 공정의 상한 온도 설정에 필요한 자료를 제공하여 줄 수 있다.

### ■ 부유분진(Dust clouds)의 화재·폭발특성 시험

#### (1) 분진폭발특성 시험

부유분진(Dust clouds)의 폭발특성치는 아래와 같이 최대폭발압력(Pmax) 등 3개 항목에 대하여 실시하였으며, 본 시험·평가로서 해당 부유분진의 폭발가능여부

등을 알 수 있다. 또한  $P_{max}$ 와  $K_{st}$  값으로 폭발강도를 알 수 있는 자료를 제공하여 줌으로써 분진 폭발 시 피해를 최소화 할 수 있는 방호장치(폭발압력방산구, 폭발억제장치 등) 설계 시 필요한 데이터를 제공하여 줄 수 있으며, 폭발하한계로부터 분진폭발의 감도를 제시하여 줌으로써 착화 위험성의 지표로 활용될 수 있다. 폭발방지를 위한 불활성화에 필요한 데이터인 최소산소농도(LOC)에 대해서는 현재의 장비 여건상 수행하지 못하였으며, 해당분진의 점화 민감도(최소점화에너지로부터 산출)가 아주 높지 않아 최소산소농도(LOC)에 대한 데이터의 활용도는 적을 것으로 사료된다.

## (2) 최소점화에너지(MIE)

부유분진이 점화되기 위하여 필요한 최소의 에너지를 측정하는 시험으로서, 측정된 최소점화에너지는 정전기 등의 각종 점화원으로부터 착화 위험성을 나타내는 지표로 활용될 수 있으며, 폭발방지를 위하여 적절한 안전대책 수립 및 방호장치 선택 시에 필요한 데이터를 제공하여 준다.

## 2. 실험 장비 및 방법

### 2-1. 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 Powder 상태의 시료를 부유시켜 측정하는 방법이다. 본 시험에 사용된 시험장비 LS 13320은 광산란법에 적합하도록 설계되어 있으며 건식방식으로 측정하였다.

광산란법은 시료 입자들에 의해 산란된 빛의 패턴을 측정하여 입자 크기 및 분포를 측정하는 방법이다. 시료를 투입하여 적정한 농도의 시료가 cell을 통과할 때 레이저가 투사되면 이 레이저는 입자에 의해 표면에서 산란되게 되고, 126개의 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

##### (2) 장비 구성 및 사양

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

나) 측정 가능한 입도범위 : 0.04 ~ 1,000  $\mu\text{m}$



[그림 5] 입도분석 장치

## (3) 시험 중 주의사항

분산매 선택 시 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(물)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 2>, <표 3>와 같다.

<표 2> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10  $\mu\text{m}$  이상의 시료

입도 평균값	최대허용편차
X <sub>10</sub>	5 %
X <sub>50</sub>	3 %
X <sub>90</sub>	5 %

<표 3> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10  $\mu\text{m}$  이하의 시료

입도 평균값	최대허용편차
X <sub>10</sub>	10 %
X <sub>50</sub>	6 %
X <sub>90</sub>	10 %

## 2-2. 열분석 시험(DSC, TGA)

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시키기에 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.

&lt;표 4&gt; 열분석 측정방법의 종류

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	$\Delta T$	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열유속	$\Delta q$	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	$\Delta L(\%)$	m

### 1) 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 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)



[그림 6] 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) °C 의 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 $\mu$ W

## (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, 유기 화합물, 고분자 등

다) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100  $\mu$ l 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 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 분위기하(유량 50 ml/min)에서 측정하였으며, (2~ 20)  $^{\circ}$ C/min의 승온속도로 (30 ~ 500)  $^{\circ}$ C의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

## 2) 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 7] TGA(Thermo gravimetric analysis)

## 나) 장비 구성 및 사양

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

&lt;표 6&gt; TGA 사양

항 목	사양
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 온도증가에 따라 무게 변화가 일어나는 물질
- 나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100  $\mu$ l로 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 ml/min)에서 10  $^{\circ}$ C/min의 승온속도 30~ 800  $^{\circ}$ C로 온도범위에서 측정하였다.

### 2-3. 자연발화점(Auto-ignition temperature) 시험

자연발화는 공기 중의 물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접적인 접촉 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 현상을 말하며, 자연발화점은 자연발화 현상이 일어날 수 있는 최저 온도를 말한다. 일반적으로 자연발화의 발생 메커니즘은 열발화 이론에서 출발하며, 물질의 온도를 상승시키는 열원의 종류에 따라서 자연발화(spontaneous ignition), 자동발화(auto ignition), 자기발화(pyrophoric ignition)으로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재 폭발 특성과 관련되어 MSDS등에 기재되는 자연발화점은 외부에서 열원을 공급하면서 측정되는 물질의 최저발화온도를 의미한다.<sup>2)</sup>

#### 1) 시험장비

본 장비는 NF T 20-036(1985) 시험 규격을 준용하는 측정 장비로써 규정된 크기(8 cm<sup>3</sup>)의 시료컵(cube)에 담겨진 시료를 온도가 조절되는 노(furnace)에 놓고, 노의 온도를 올려가면서 해당 시료의 자연발화 여부를 결정한다.

2) 기본적으로 자연발화는 물질내부의 발열속도가 물질외부의 방열속도를 추월하여 물질 내부에 축적된 에너지가 해당 물질의 산화반응(발화반응)을 위한 활성화에너지를 초과하는 경우 발생된다. 내부 발열의 메커니즘에 따라서 자연발화(Spontaneous ignition: 상온에서 물질내부에 열이 축적되어 발생), 자동발화(Auto ignition: 착화원 없이 물질을 가열하면서 열이 축적되어 발화), 자기발화(Pyrophoric ignition: 자기반응성 물질이 공기중 수분이나 산소와 반응한 후 그 반응열에 의해서 열이 축적되어 발화)로 구분된다.

## (1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester

나) 제작사 : Petrotest(독일)

## (2) 구성 및 역할

가) Main controller : 노의 온도 조절 및 기록, 측정을 위한 프로그램 선정 및 control parameter 설정

나) 오븐 : controller에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열함으로써 실제적으로 샘플이 투입되는 내부 flask를 가열

다) 자동 샘플 투입기 : 고점도 물질의 사전가열(pre-heating), 설정된 프로그램에서 지정된 샘플의 자동 공급. convection oven 타입으로 최대 90 °C 까지 Pre-heating 가능. (고체는 미사용)



[그림 8] ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester

## (3) 시험 중 주의사항

가) ZPA-3를 이용하여 자연발화점을 측정하는 경우, 대류 등에 의해 영향을 받기 때문에 시험 중 후드는 작동시키지 않음.

나) 시료를 투입하는 용기는 망(mesh)으로 제작되어 있기 때문에 승온과정 중에서 발화를 위한 충분한 휘발성 성분이 발생되기 전에 상변화(용융)가 일어나면 해당 시료가 용기로부터 이탈되어 측정이 불가하므로 주의해야 함.

## 2) 시험 방법

자연발화점은 물질의 고유적인 성질이 아니며, 측정하고자 하는 시료의 성상, 산소농도, 시험장치 내의 용기 크기 및 가열 속도 등의 다양한 인자에 의해서 변화될 수 있다. 본 시험에서는 NF T 20-036(1985) 규격을 적용하여 자연발화점을 측정한다.

### (1) 시험 규격 : NF T 20-036(1985)

“Chemical products for industrial use determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids”

(2) 적용 대상 : 폭발성 물질이 아닌 고체 혹은 분체. (공기 중에서 산소와 결합하여 자연적으로 발화되는 물질은 적용 제외)

(3) 조건 및 주의사항 : 기본적으로 고체의 자연발화점은 시료의 입도 및 성상에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험을 수행할 경우에는 의뢰된 형태 그대로의 시료를 사용하여야 하며 임의로 가공을 하지 않는다. 또한 시험 대상 시료는 망(mesh, 45 $\mu$ m)으로 제작된 시료컵에 담겨지기 때문에 시료의 입자크기가 작거나, 측정온도범위에서 용융 등에 의한 시료의 이탈 가능성을 사전에 확인하여야 한다.

### (4) 시험 절차

가) 열중량분석이나 시차주사열량분석 등의 열분석 결과를 토대로 하여 예상 발화점(E-IP)값을 추정한다.

나) 추정된 E-IP를 목표값으로 분당 0.5 °C/min 속도 가열하여 샘플온도가 400 °C를 초과하는 시점에서의 노(furnace)의 온도를 해당 시료의 자연발화점으로 결정한다. [그림 9] 참조

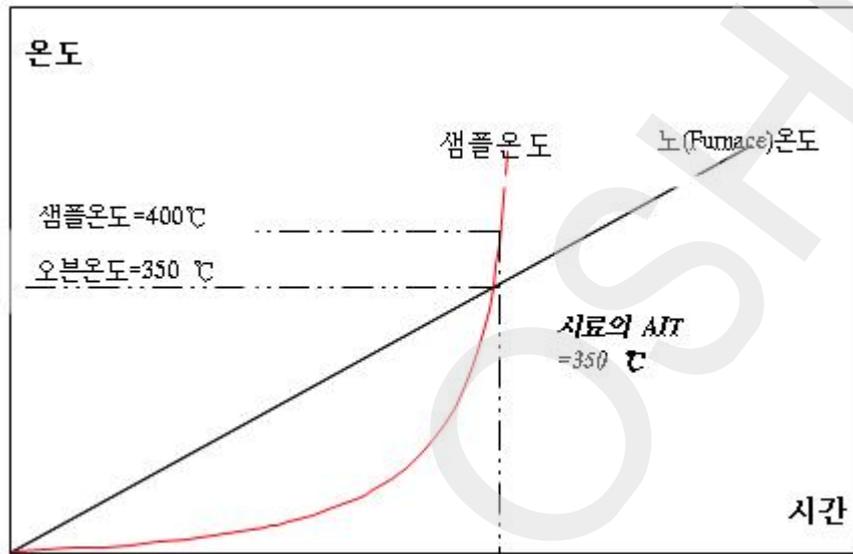
다) 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3단계의 시험을 수행하며, 각 시험결과는 다음의 반복 허용차를 만족하여야 한다.

<표 7> 자연발화점 반복 허용차

측정된 AIT값	반복 허용차 (°C)
300 °C 미만	5
300 °C 이상	10

## (5) 결과 평가

반복성 최대허용편차에 들어오는 3회의 측정값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 소수점이하 첫째자리로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정한다.



[그림 9] 고체 자연발화점의 결정

#### 2-4. 분진폭발특성(Dust explosion characteristics) 시험

연소성 분진(Combustible dust)이 공정에서 가공되어지거나 취급되어질 때에는 언제든지 폭발의 위험성이 존재한다.

분진폭발 위험성의 정도는 분진의 유형과 가공 방법에 따라 다르다. 분진폭발 위험성평가 및 폭발 예방기술은 아래에서 기술될 시험 평가에 의한 결과에 의해 결정되어진다.

부유분진의 폭발 특성치는 폭발성 여부(Explosibility), 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발하한계(LEL), 최소산소농도(LOC) 등이 있다. 분진폭발특성치 측정을 위한 국제표준의 실험장비는 1 m<sup>3</sup> 와 20-L Apparatus의 두 가지 장비가 있으며, 최근에는 편리하고 비용이 적게 드는 20-L Apparatus를 많이 사용하고 있는 추세이다. 또한 분진폭발 특성치의 일부를 사전시험(Screening test) 할 수 있는 장비로서 Modified Hartmann apparatus도 사용되어 지고 있다.

## 1) 시험장비

### (1) 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(Kst)), Limiting Oxygen Concentration (LOC)이다.

분진 분사압력, 점화지연시간은 시험항목에 따라 알맞게 설정할 수 있으며, 분진 폭발을 위한 점화원으로는 화학점화기를 사용한다. 용기 내부의 온도는 폭발특성 치에 영향을 주는 인자이므로 용기 내부온도가 시험조건을 유지할 수 있도록 별도의 온도조절장치를 사용하여야 한다.

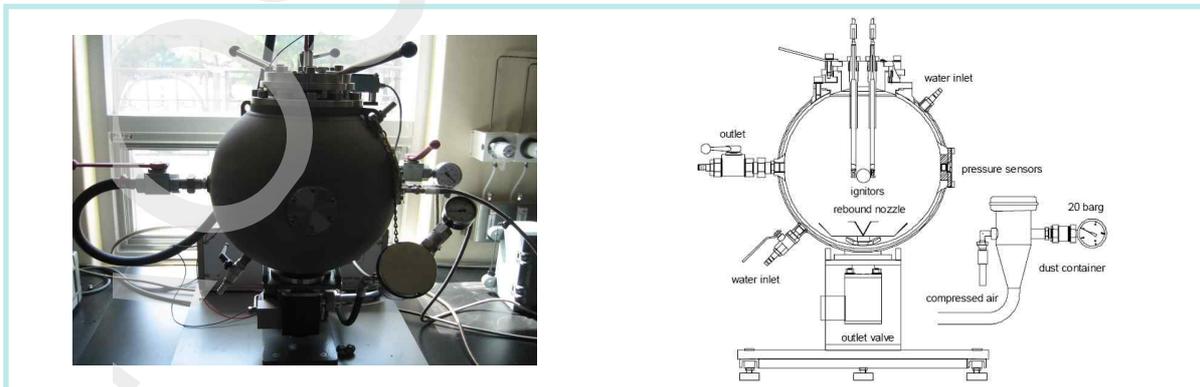
가) 장 비 명 : Siwek 20-L Apparatus

나) 제 작 사 : Kuhner(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



[그림 10] Siwek 20-L Apparatus

## 2) 시험 방법

부유분진의 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst)를 산출하기 위한 최대압력상승속도 [(dP/dt)max], 폭발하한계(LEL)는 Siwek 20-L Apparatus로 측정되어 진다. 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 후, 두 전극사이로 전압을 인가하여 화학점화기(Chemical igniters)에 의한 해당 농도에서의 분진-공기 혼합물의 폭발 여부 및 폭발 시 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, Pmax, (dP/dt)max, LEL 등의 폭발 파라미터를 측정한다.

분진폭발특성 시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 <표 8>과 같다.

<표 8> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격

시험항목	시험규격
Pmax	EN 14034-1 Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1 : Determination of the maximum explosion pressure Pmax 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

### 2-5. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험

분진 가공공정의 위험성평가를 위해서는 최소점화에너지에 대한 이해는 필수적이다. 이 값은 분진 폭발 등의 위험성 예방 수단의 범위와 비용을 결정할 수 있게 해준다. 최소점화에너지 MIE는 상온 상압에서 분진/공기 혼합물을 점화시킬 수 있는 가장 낮은 Capacitor 방전 에너지로 설명되어 질 수 있다. 부유 분진의 MIE를 측정하기 위한 장비는 전 세계적으로 다양한 장비가 사용되고 있으나, 스위스의 Kuhner사에서 제작된 MIKE 3으로 측정하는 것이 표준화 되어 있다.

MIE는 일반적으로 분진이 점화되지 않는 가장 높은 에너지와 점화 시킬수 있는 가장

낮은 에너지의 범위로서 표현되어 진다(No ignition < MIE < Ignition). MIE 측정값에 영향을 주는 인자는 인덕턴스(Inductance in the discharge circuit), 난류의 강도(Turbulence, Ignition delay time), 입도분포, 농도, 온도, 수분함량 등이 있다. 일반적으로 MIE는 인덕턴스 존재 하에서 얻어지나 정전기 방전에 의한 위험성평가를 위해서는 인덕턴스가 없는 상태에서 MIE가 측정되어야 한다. 즉, 최소점화에너지 MIE는 인덕턴스가 존재할 때 일반적으로 더 작다. 또한 MIE 측정은 분진이 점화될 수 있는 최적의 농도와 난류의 강도를 고려하여야 하기 때문에 각 변수의 변화를 주면서 반복 시험을 실시하여야 한다[5-6].

### 1) 시험장비

본 시험장비는 부유분진(분진/공기 혼합물)의 점화에 필요한 최소의 에너지를 측정하는 장비이다. 폭발용기는 1.2 L 용기의 강화유리 재질인 Hartmann 튜브를 사용하고 있다. 튜브에서의 분진 분사 시스템은 시료가 공기중에 부유, 분산 되도록 고안된 버섯모양의 형태를 이루고 있다. 7 bar의 압축공기를 사용하여 분산된 분진을 폭발용기 튜브의 두 전극사이의 스파크를 사용하여 착화되는 유리관 실린더 내부에서의 화염전파 모습을 통하여 폭발여부를 판정할 수가 있다.

분진/공기혼합물은 분진 조건에 따라서는 10 mJ보다 낮은 값에서도 MIE값을 갖는데, MIKE 3의 측정범위는 더 낮은 에너지 값에서도 측정 가능하도록 되어 있다. 본 MIKE 3에서는 Hartmann 튜브와 캐퍼시터 방전기구를 바로 연결할 수 있게 되어 있으며, 고압 유니트와 폭발용기는 같은 장치 내에 구성되어 있는 장치 일체형으로 구성되어 있다.

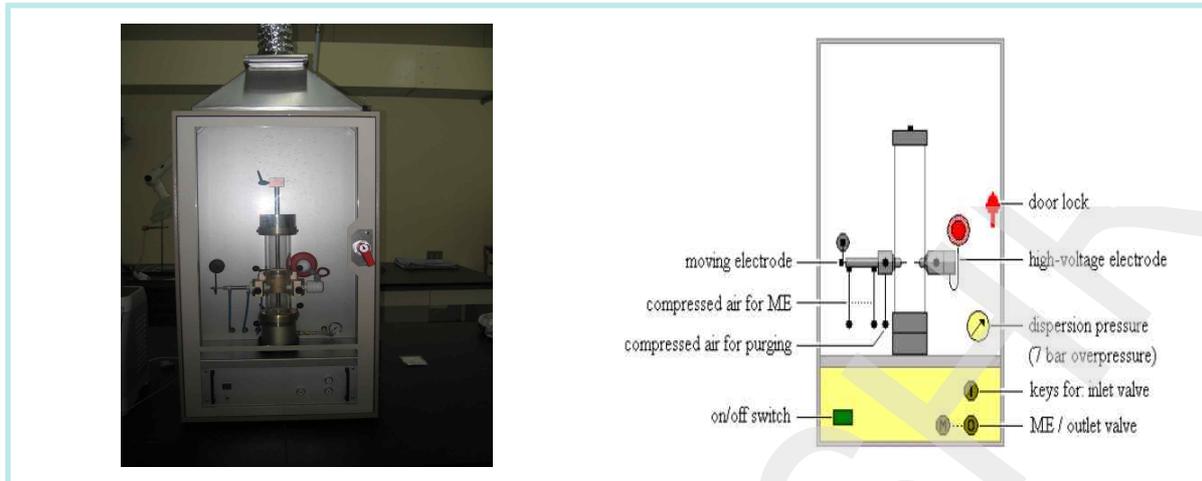
가) 장 비 명 : MIKE 3

나) 제 작 사 : Kuhner(스위스)

다) Energy Range : 1 mJ~1,000 mJ

라) With an inductance in the discharge circuit :  $L = 1 \text{ mH} \sim 2 \text{ mH}$

마) Without an inductance in the discharge circuit :  $L \leq 0.025 \text{ mH}$



[그림 11] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)

## 2) 시험 방법

일정 농도의 분진을 튜브에 넣고 압축 공기로 분사시켜 해당 분진을 점화시킬수 있을 정도의 에너지를 가하여 점화를 확인한 후 해당 농도에서 10회 이상 점화가 이루어지지 않을 때까지 에너지를 줄여주면서 실험을 반복한다. 이와 같은 실험을 점화가 일어나지 않는 최소농도와 최대농도가 관측될 때 까지 반복하여 해당물질의 최소점화에너지 범위를 측정한다.

또한 최소점화에너지는 난류의 강도에 영향을 받으므로 다양한 점화지연시간으로 위와 같은 실험을 실시하여야 정확한 최소점화에너지 범위를 측정할 수 있다.

부유분진에 점화에너지 제공을 위한 스파크(spark) 발생 방법은 1~3 mJ일 경우에는 High-Voltage Relay로 유발하며, 10~1,000 mJ 경우에는 Electrode movement로 유발시켜 시험을 실시한다.

최소점화에너지 측정시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 EN 13821(2002)이다.

- 시험규격 : EN 13821 : 2002

“Potentially explosive atmospheres - Explosion prevention and protection - Determination of minimum ignition energy of dust/air mixtures”

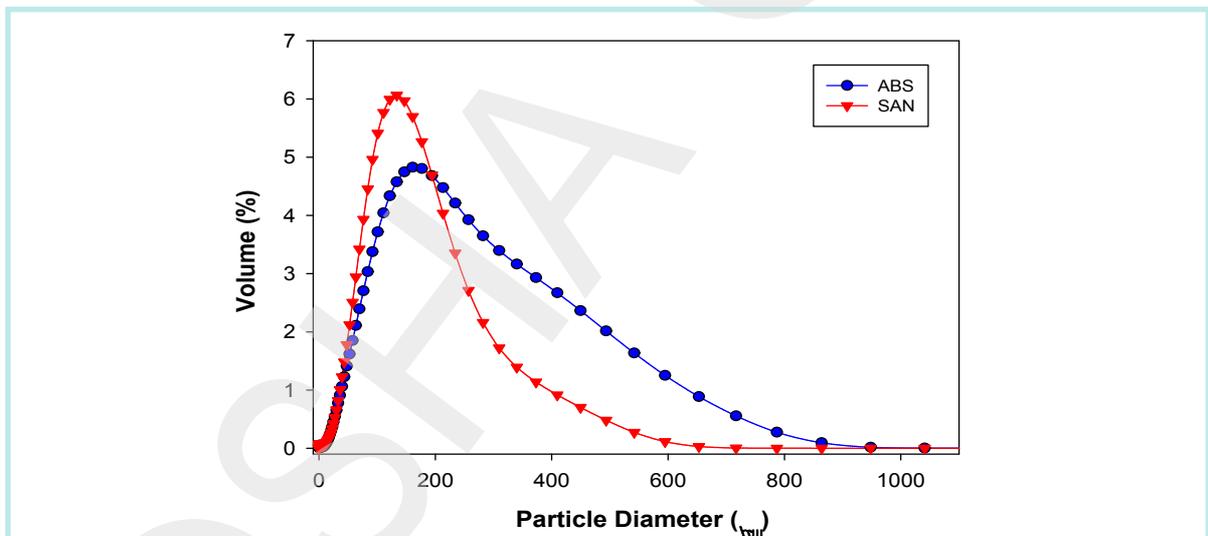
## IV. 결과 및 고찰

### 1. 입도분석(Particle size analysis)

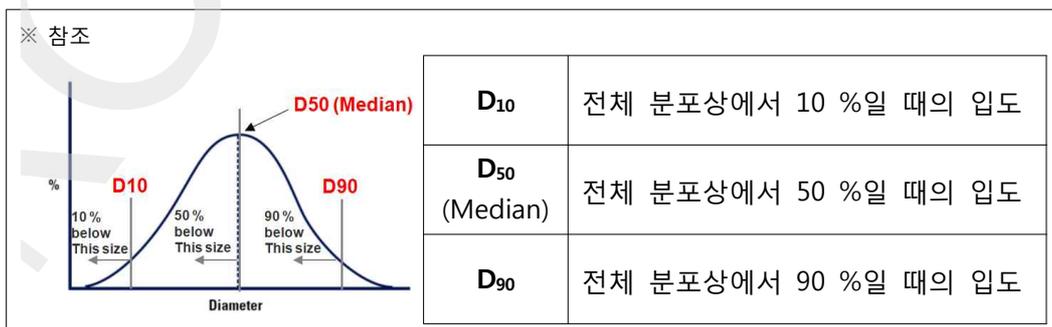
각 시료의 3회 시험 평균값 결과를 <표 9>에 나타내었으며, 시료 2종의 입도 그래프는 [그림 12]와 같다. ABS 분진은 167  $\mu\text{m}$ 의 중간값을 가지며, SAN 분진의 경우 127  $\mu\text{m}$ 의 중간값을 가진다.

<표 9> 입도분석 시험 결과

시료명	D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	D <sub>median</sub>
	단위 [ $\mu\text{m}$ ]			
ABS 분진	51.6	167	440	167
SAN 분진	48.3	127	273	127



[그림 12] ABS 및 SAN 분진의 입도분포



## 2. 열분석 시험(DSC, TGA)

### 1) 시험조건

승온속도 및 분위기에 따른 열거동을 관찰하기 위해 DSC를 사용하였고, ABS의 경우 승온속도에 따른 자기산화에 의한 발열 거동을 Vyazovkin's Model free kinetics을 이용하여 온도에 따른 반응시간, 활성화 에너지(E), 전환율 등을 계산하였다. 또한 온도에 따른 중량변화는 TGA를 이용하여 관찰하였다.

<표 10> DSC 및 TGA 시험조건 요약

항목	승온속도 (°C/min)	온도범위 (°C)	Pan 종류	분위기
DSC	1, 2, 5, 10	30 ~ 500	Vented pan <sup>3)</sup> (개방형)	Air, N <sub>2</sub>
TGA	10	30 ~ 800	Open pan (개방형)	Air, N <sub>2</sub>

### 2) 결과 및 고찰

#### (1) DSC

##### 가) Kinetic analysis

화학반응의 반응속도는 전환율(conversion,  $\alpha$ ), 온도(T), 시간(t)의 영향을 받는다. 전환율 함수[function of conversion,  $f(\alpha)$ ]로 표현되는 반응속도는 각 공정별로 다른 값을 가지며, 실험 결과로부터 결정되어야 한다. 단일 반응(single reaction)의 경우, n차(nth order)로 전환율 함수를 결정할 수 있으나 고분자 분해 등과 같은 복잡한 반응의 전환율 함수는 복잡하며 일반적으로 잘 알려지지 않았다.

본 위험성평가에서는 전환율 함수를 모르는 상태에서 활성화에너지를 계산하고자 model-free 방법을 이용하였다. 이 방법은 활성화에너지가 전환율의 함수로 결정되며, 고분자 블랜드와 같이 전환율 함수에 따라 활성화에너지가 급격하게 변하는 혼합물의 분석에 매우 유용하다. Vyazovkin은 다수 승온속

3) sealing tool을 이용하여 cover를 덮은 후, piercing kit를 이용하여 (50 ~ 100)  $\mu\text{m}$  직경의 구멍(pinhole)을 내어 내부 압력과 외부 압력을 평형화시킴.

도(multiple heating rate)의 결과를 이용하여 간단하거나 복잡한 반응 모두에 적용할 수 있는 적분법(integral kinetic method)를 개발하였으며 본 위험성평가에서는 DSC의 제조사인 METTLER TOLEDO사에서 Vyazovkin 방법을 적용하여 제작한 model-free kinetic software를 이용하여 온도에 따른 반응시간, 활성화 에너지(E), 전환율 등을 계산하였다. 3개의 승온속도( $\beta$ )로 측정하였으며, 각각의 conversion curve는 DSC에 의해 측정된 결과를 이용하여 계산하게 된다.

전환율 함수로 나타낸 반응속도식과 이 식을 승온속도  $\beta = dT/dt$ 로 나누면 다음 식(1)과 같다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \rightarrow \frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta}f(\alpha) \quad (1)$$

$\frac{d\alpha}{dt}$  : 반응속도 ( $s^{-1}$ )  
 $k$  : 속도상수 ( $s^{-1}$ )  
 $\beta$  : 승온속도 ( $K s^{-1}$ )

위 식(1)에서  $k$ 에 Arrhenius expression  $k = k_0 e^{-E/RT}$  를 대입하여 정리하면 식(2)와 같이 표현된다.

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{k_0}{\beta} e^{-E/RT} dT \quad (2)$$

온도 T에서 전환율  $\alpha$ 로 적분하면 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (3)$$

$E/2T \gg 1$ 이므로 식 (4)와 같이 표현된다.

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (4)$$

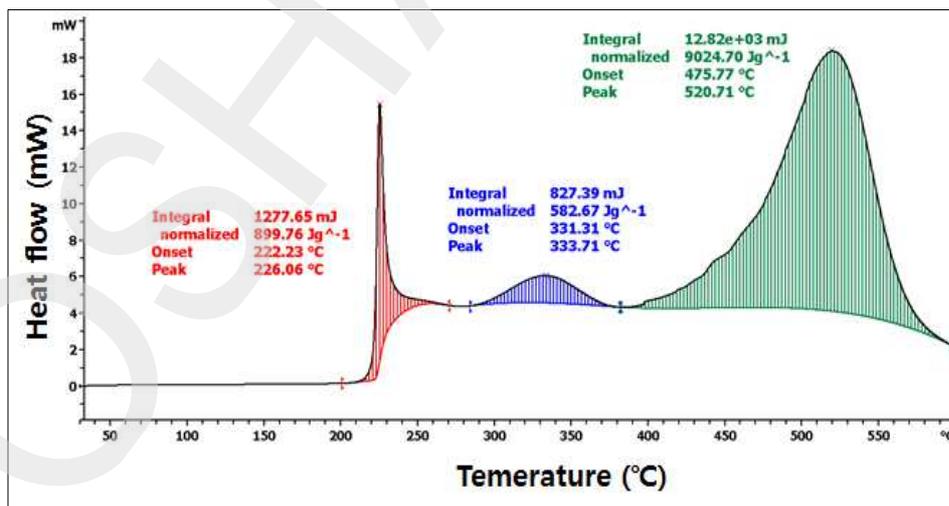
온도로 적분하여 로그화하면 식 (5)가 얻어진다.

$$\ln \frac{\beta}{T_{\alpha}^2} = \ln \left[ \frac{Rk_0}{E_{\alpha}g(\alpha)} \right] - \frac{E}{R} \frac{1}{T_{\alpha}} \quad (5)$$

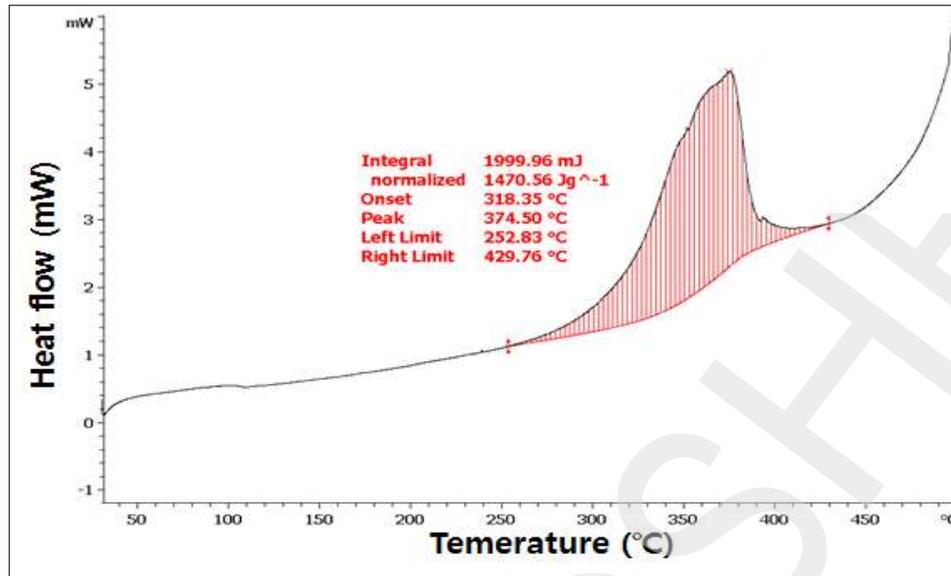
각 전환율에서의 활성화에너지는  $\ln(\beta/T_{\alpha}^2)$ 와  $1/T_{\alpha}$ 의 관계를 도시하여 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

#### 나) 결과 및 고찰

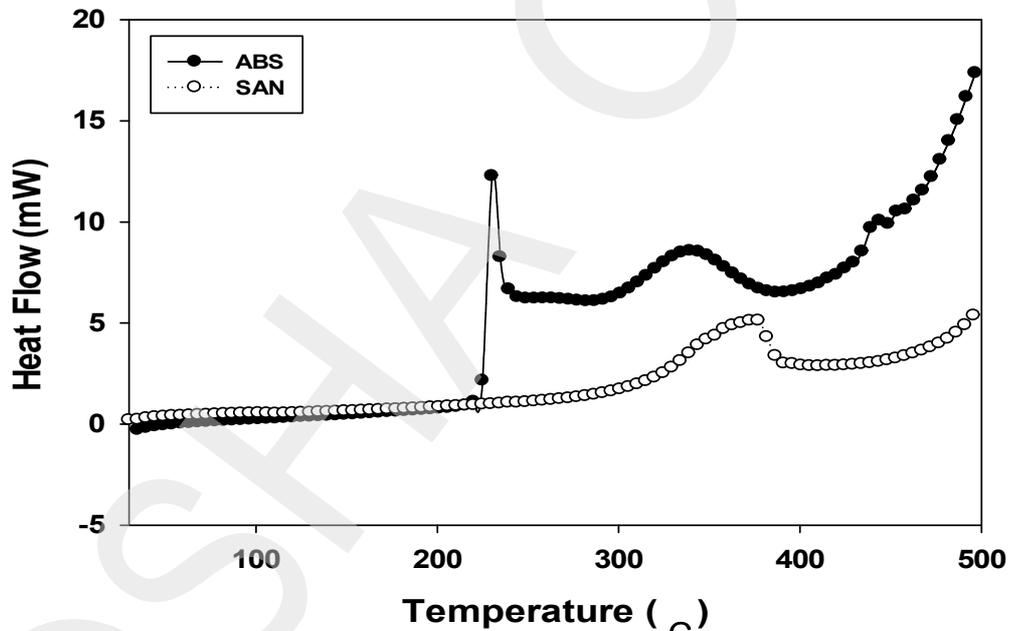
[그림 13]과 [그림 14]는 각각 ABS와 SAN을 50 ml/min 유량의 air 분위기에서 5 °C/min의 승온속도로 수행한 DSC 실험 결과로서 ABS의 경우, 발열 peak를 총 3개의 영역으로 나눌 수 있으며, 자기산화(auto-oxidation), 열화(thermal degradation), 산화성 분해(oxidative decomposition)의 순으로 추정할 수 있다.[2] 급격한 발열이 일어나는 자기산화의 개시온도는 222 °C 이나 승온속도가 낮거나 등온조건일 경우 개시온도가 더 낮아질 수 있다. 또한 문헌에 의하면 ABS 분진의 반응 위험성은 PB(Polybutadiene)의 주사슬 내 불포화결합(이중결합)의 자기산화의 영향을 받으며, PB의 자기산화로 인한 발열은 ABS 취급 과정에서 잠재 위험이 될 수 있으므로 유의해야 한다.



[그림 13] ABS의 DSC curve



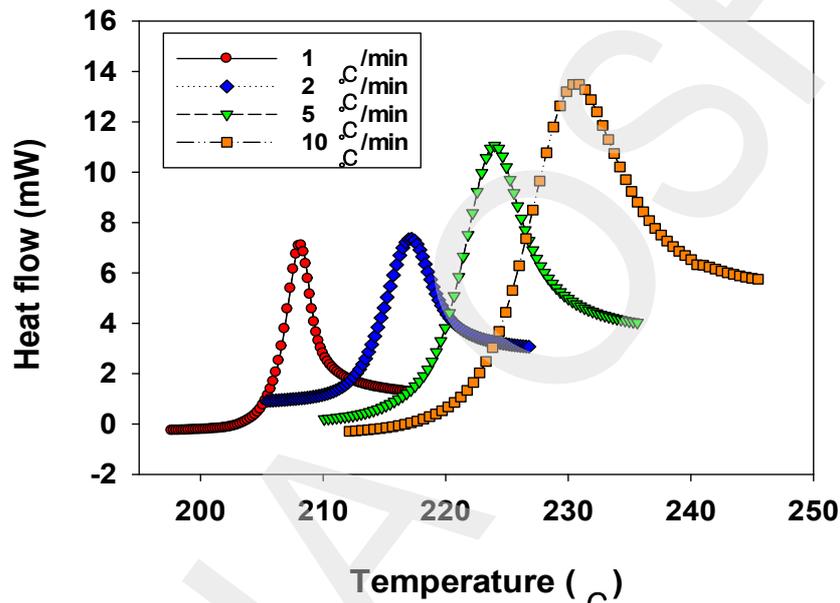
[그림 14] SAN의 DSC curve



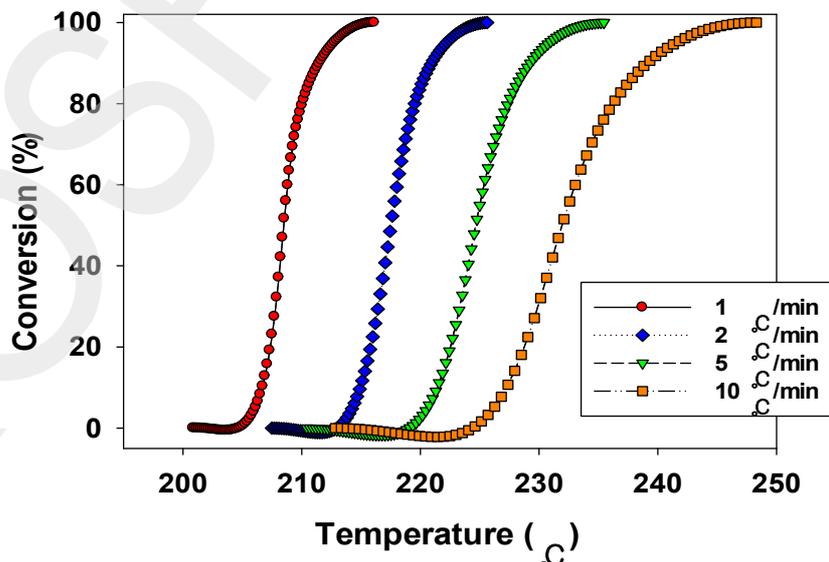
[그림 15] ABS, SAN의 DSC curve

[그림 14]는 SAN의 DSC 결과로서 252 °C 부근에서 발열이 시작되며 (252 ~ 420) °C 범위에서 1,471 J/g 의 발열량이 관찰되었다. [그림 15]는 ABS와 SAN의 DSC 그래프를 중첩한 결과로서, SAN 그래프에서는 ABS와 달리 220 °C 부근에서의 급격한 발열은 관찰되지 않았다. 자기 산화로 인한 급격한 발열을 보이는 ABS에 국한하여 Model free kinetic을 적용하고자 (30~300) °C 범위에서 1, 2, 5, 10, °C/min 4개의 승온속도로 실험을 수행하였으며,

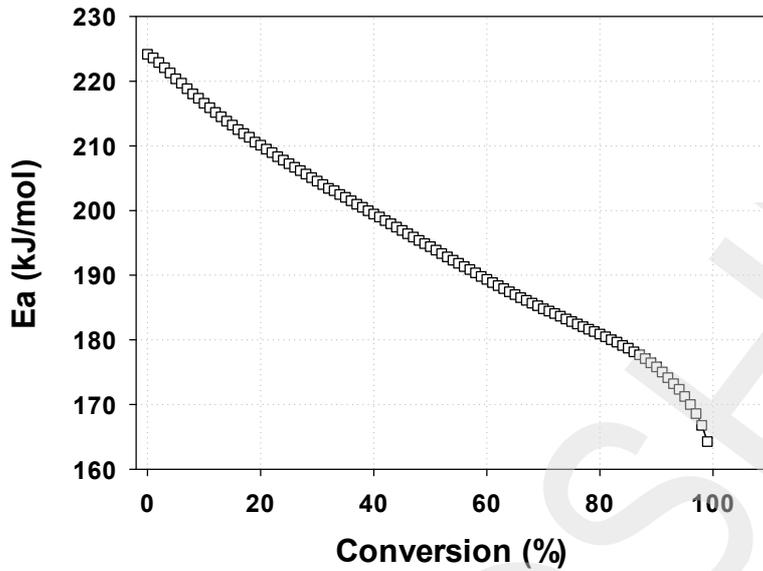
승온 시작후 첫 번째로 나타나는 산화로 인한 발열 peak를 [그림 16]에 나타내었다. 승온속도가 증가함에 따라 발열 peak가 고온측으로 이동하였으며 이는 시료에 열이 가해지는 시간이 짧아지게 되어 시료의 내부까지 필요한 열이 충분히 전달되지 않기 때문에 최대발열온도가 점차 고온으로 전이되는 것으로 이해할 수 있다. 승온속도에 따라 약간의 차이는 있으나 (200 ~ 220) °C 구간에서 발열이 시작된다. [그림 16]의 발열 curve를 이용하여 Ta vs a 로 플롯하면 전환율 curve를 얻을 수 있으며 [그림 17]에 나타내었다.



[그림 16] ABS의 승온속도별 DSC curve



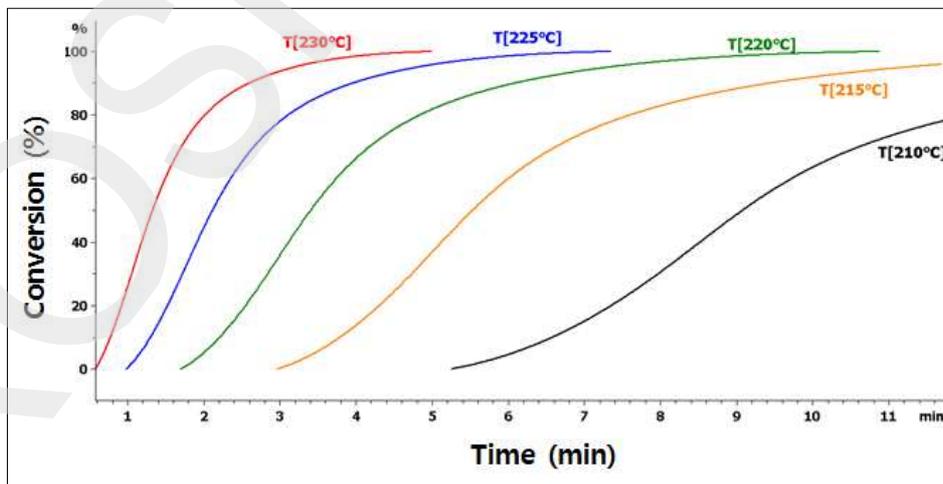
[그림 17] 승온속도별 전환율 변화



[그림 18] 전환율에 따른 활성화에너지 변화

각 전환율에서의 활성화에너지는 식(5)에서  $\ln(\beta/Ta^2)$ 와  $1/Ta$ 의 관계를 도출하여 기울기로부터 계산할 수 있으며 [그림 18]에 나타내었다. 활성화에너지는 전환율 변화에 따라 165 ~ 225 kJ/mol의 범위 내에 분포하고 있다. 전환율이 증가함에 따라 활성화에너지가 지속적으로 감소하였다.

[그림 19]는 Advanced MFK(Model Free Kinetic) software option을 사용하여 얻은 curve로서 각각의 등온 온도조건에서 시간에 따른 전환율 변화를 예측할 수 있으며 <표 11>에 값을 나타내었다.



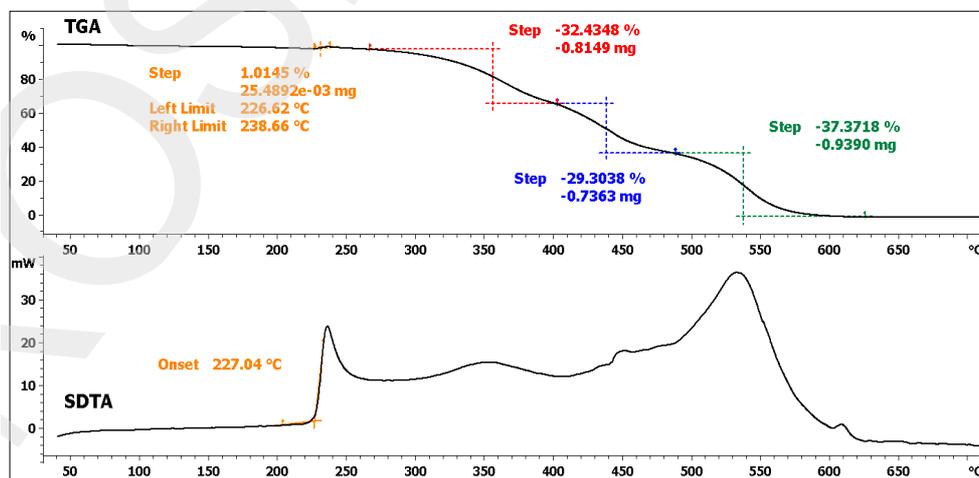
[그림 19] 등온온도 조건에서 시간에 따른 전환율 변화

&lt;표 11&gt; 각 온도에서 전환율에 도달하는 시간

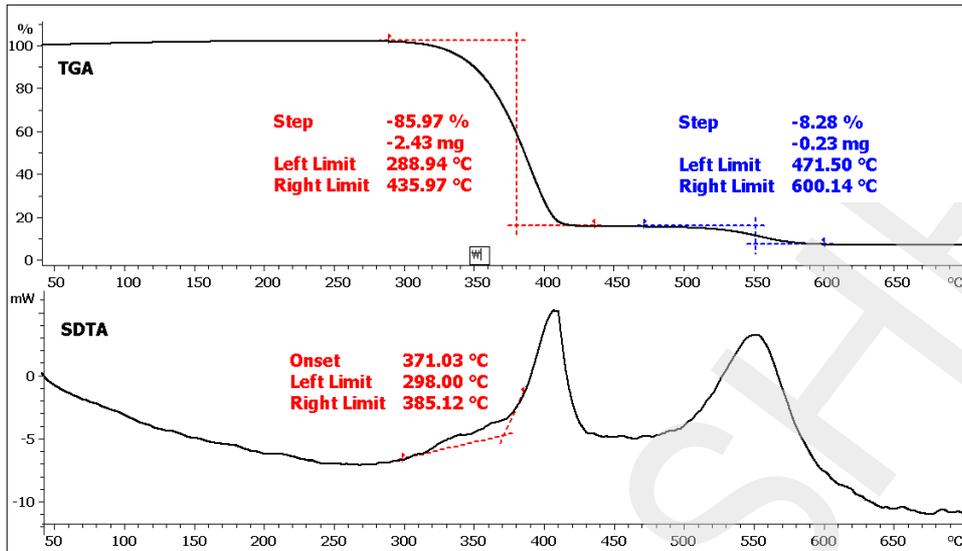
Conversion (%)	Temperature (°C)				
	210	215	220	225	230
10	6.57	3.78	2.20	1.29	0.77
20	7.35	4.30	2.54	1.52	0.92
30	7.96	4.73	2.83	1.72	1.05
50	9.07	5.53	3.40	2.11	1.33
75	11.23	7.05	4.46	2.85	1.84
90	-	9.45	6.09	3.96	2.60

## (2) TGA

[그림 20]과 [그림 21]는 각각 ABS와 SAN을 50 ml/min 유량의 Air 분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 수행한 TGA 실험 결과로 위 그림은 온도에 따른 열중량변화를 나타낸 TGA 그래프이며, 아래 그림은 TGA와 동시에 측정되는 Heat flow 변화를 나타낸 SDTA (Single Differential Thermal Analysis) 그래프이다. [그림 20]에서 TGA 그래프를 1차로 미분하여 변곡점을 기준으로 질량감소구간을 3단계로 나눌 수 있으며, SDTA 그래프에서 227 °C 부근에서 급격한 발열이 일어났으며, 267 °C 부근에서 질량감소가 시작되고 600 °C 부근에서 0%로 종료된다. [그림 21]에서 SAN은 288 °C 부근에서 질량감소가 시작되며, 동시에 발열이 일어나는 것으로 보아 산화 분해로 인한 질량감소로 추정되며, ABS와 유사하게 600 °C 부근에서 질량감소가 종료되었다.



[그림 20] ABS의 TGA curve



[그림 21] SAN의 TGA curve

### 3. 자연발화점(Autoignition temperature)시험

#### 1) 결과

자연발화점은 ABS 분진에 대해서만 실시하였으며, 시험 결과 230 °C (측정불확도 3.65 °C, 신뢰수준 96 %,  $k=4.3$ )이며, 시료컵에 약 1.3 g의 시료가 투입되었으며, 총 3회의 반복시험에 의한 결과는 <표 12>과 같다, 시험 종료후 시료는 평균 약 55 %이 무게감소율을 보였다.

<표 12> ABS의 자연발화점 측정 결과

	투입량 [g]	측정값 [°C]	측정값 [°C]	평균/표준편차 [°C]
1회	1.239	231.9	230.5	229.54/1.42
2회	1.444	229.3	227.9	
3회	1.418	231.6	230.23	

## 4. 분진폭발특성(Dust explosion characteristics)시험

### 1) 결과요약

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 분진 폭발성(Explosibility), 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발하한계(LEL), 최소점화에너지(MIE)에 대하여 시험을 실시하였으며, 그 결과에 대한 요약은 <표 13>과 같다.

<표 13> 시료 별 분진폭발 특성 시험결과

시험항목	시료 별 시험 결과		시험장비	비고
	ABS 분진	SAN 분진		
최대폭발압력 (Pmax, bar)	4.7	4.6	Siwek 20-L Apparatus	
(dP/dt)max (bar/s)	230	107	Siwek 20-L Apparatus	
분진폭발지수 (Kst, m·bar/s)	62	45	Siwek 20-L Apparatus	(dP/dt)max 값으로 계산
폭발등급	St1	St1		Kst값으로 분류 함.
폭발하한계 (LEL, g/m <sup>3</sup> )	40	80	Siwek 20-L Apparatus	
최소점화에너지 (MIE, mJ)	10 < MIE < 30	30 < MIE < 100	MIKE 3	

### 2) 결과 및 고찰

#### (1) 최대폭발압력(Pmax)

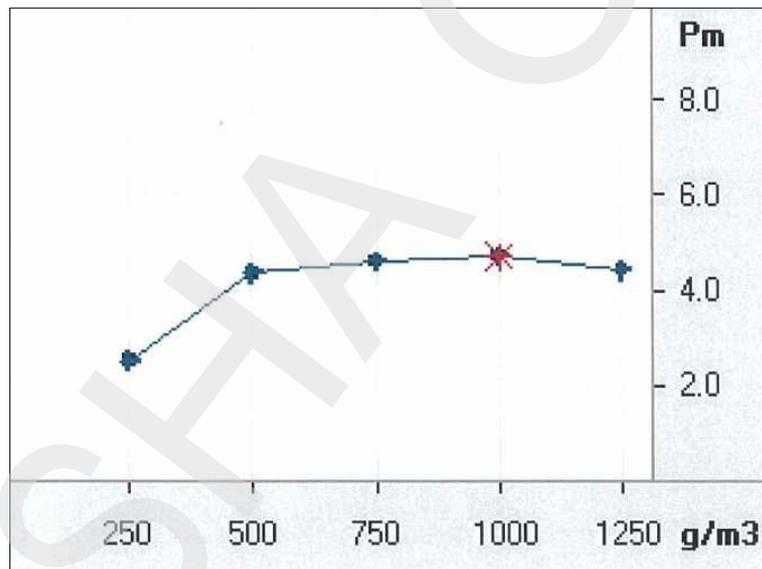
분진폭발은 입자의 연소에 의해 화염이 전파하여 일정 이상의 압력이 발생하였을 때를 말하는데 이 때 발생하는 압력이 폭발압력이며, 폭발압력(Pm)의 시간변화에 대한 최대값은 최대폭발압력상승속도로  $([dt/dP]_m)$ 이 된다. 이러한 폭발특성값은 동일한 종류의 분진이라 하더라도 입경 크기, 농도, 온도, 압력 등에 따라 변할 수 있다.

분진의 최대폭발압력(Pmax)을 측정하기 위해, Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 시험조건을 용기 내부온도를 20 °C 및 초기압력을 대기압(101.3 kPa)으로 설정

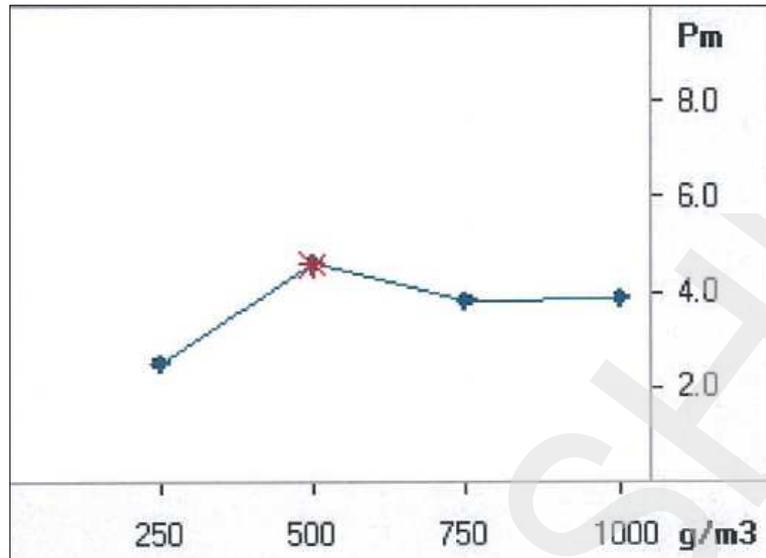
하고 다양한 농도에서 발생하는 폭발압력을 측정하였다.

실험적인 연구결과에 의하면, 최대폭발압력은 측정용기의 부피가 20 L 이상인 경우 폭발 용기의 부피에 영향을 받지 않고 일정한 것으로 밝혀졌다. 즉, 해당분진이 폭발 시 발생시킬 수 있는 최대압력은 폭발이 이루어지는 용기의 부피가 20 L 이상이라면 항상 같은 값이 측정되어 진다는 것을 의미한다.

폭발압력(Pm) 측정 결과를 [그림 22]~[그림 23]에 나타냈다. 시험규격에 의하여 최대폭발압력이 측정된 농도의 앞, 뒤 농도에서 총 3회 반복한 결과 [그림 22]와 같이 ABS 분진의 경우 250 g/m<sup>3</sup>의 농도에서 2.4 bar의 폭발압력을 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력도 다소 증가하다가 1,000 g/m<sup>3</sup>의 농도에서 최대폭발압력인 4.7 bar를 나타내었다. [그림 23]과 같이 SAN 분진의 경우는 250 g/m<sup>3</sup>의 농도에서 2.5 bar의 폭발압력을 나타내며 다음농도인 500 g/m<sup>3</sup>에서 최대폭발압력인 4.6 bar를 나타내었고 이후의 농도에서는 감소하는 경향을 보였다.



[그림 22] ABS 분진의 최대폭발압력 측정결과



[그림 23] SAN 분진의 최대폭발압력 측정결과

### (3) 분진폭발지수(Kst)

분진폭발지수 Kst는 분진의 폭발강도의 척도로서, 각 분진의 폭발에 의한 위험성은 Kst 값으로 표준화되어 비교된다. Kst 값은 폭발용기 부피에 영향을 받는 실험치인 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 에 의하여 Cubic law인 다음의 식으로 계산되어진다[6].

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

최대폭발압력상승속도는 Pmax와 달리 폭발용기의 용적에 따라 값이 달라진다. 일반적으로 용기가 증가할수록  $(dP/dt)_{max}$  값은 감소한다. Kst 값은 폭발용기의 부피가 20 L 이상이면 일정한 분진/공기 혼합물에 대하여 폭발용기 부피에 관계없이 일정하다는 것이 많은 실험으로부터 입증되고 있다.

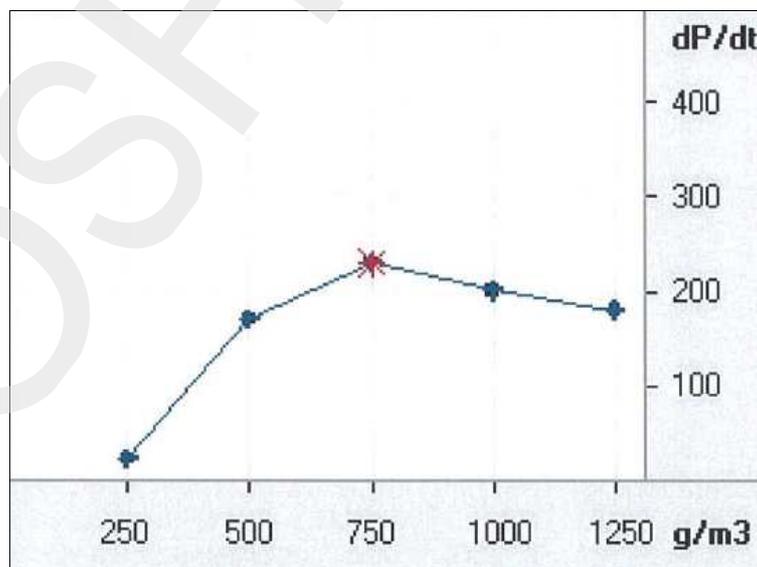
Kst 값의 주된 용도는 폭발압력의 경감을 위한 폭발방산구의 설계와 자동폭발억제장치의 방호대책을 강구하는데 중요한 데이터로 활용된다.

분진폭발지수인 Kst 값에 따라 폭발등급은 <표 14>와 같이 세 개의 등급으로 나뉜다.

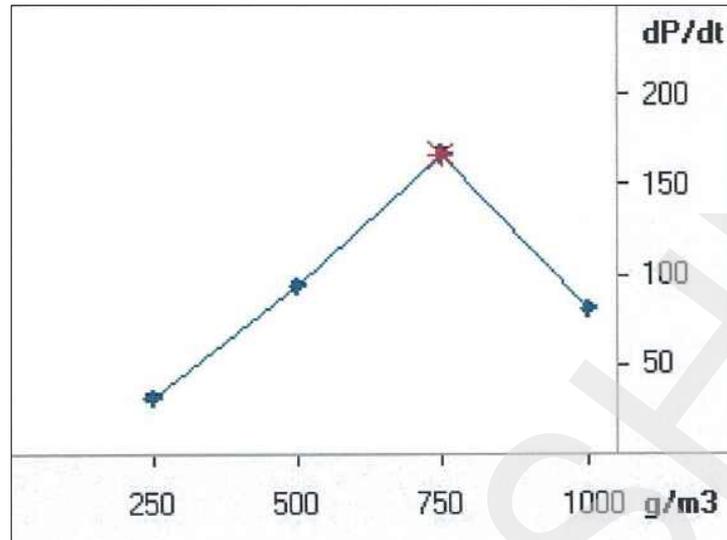
&lt;표 14&gt; 분진폭발 등급

폭발등급	Kst [bar·m/s]	폭발의 특징
St 1	> 0 to 200	폭발에 의한 위험성이 약한 분진
St 2	> 200 to 300	폭발에 의한 위험성이 큰 분진
St 3	> 300	폭발에 의한 위험성이 매우 큰 분진

최대폭발압력상승속도[(dP/dt)<sub>max</sub>]를 측정하기 위하여 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 다양한 농도에서 분진폭발 시 발생하는 (dP/dt)<sub>max</sub>를 측정하였으며, 최대폭발압력 시험과 마찬가지로 최대폭발압력상승속도가 측정된 농도 앞, 뒤 3회 반복 시험을 실시하였다. 그 결과를 [그림 24]~[그림 25]에 그래프로 나타내었다. [그림 24]에서 알 수 있듯이 ABS 분진의 폭발압력상승속도는 250 g/m<sup>3</sup>에서 25 bar/s를 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력상승속도가 증가하다가 750 g/m<sup>3</sup>의 농도에서 최대폭발압력상승속도인 230 bar/s를 나타내었으며, [그림 25]에서 SAN 분진의 폭발압력상승속도는 250 g/m<sup>3</sup>에서 31 bar/s를 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력상승속도가 증가하다가 750 g/m<sup>3</sup>의 농도에서 최대폭발압력상승속도인 167 bar/s를 나타내었다. 최대폭발압력상승속도로부터 Cubic law를 적용한 분진폭발지수 Kst 값은 ABS 분진 및 SAN 분진 각각 62 [m·bar/s], 45 [m·bar/s]로 계산되어지며, 이는 모두 <표 14>의 폭발등급으로 구분하면 St 1으로 분류되어 “폭발에 의한 위험성이 낮은 분진”에 속하는 것을 알 수 있다.



[그림 24] ABS 분진의 최대폭발압력상승속도 측정결과



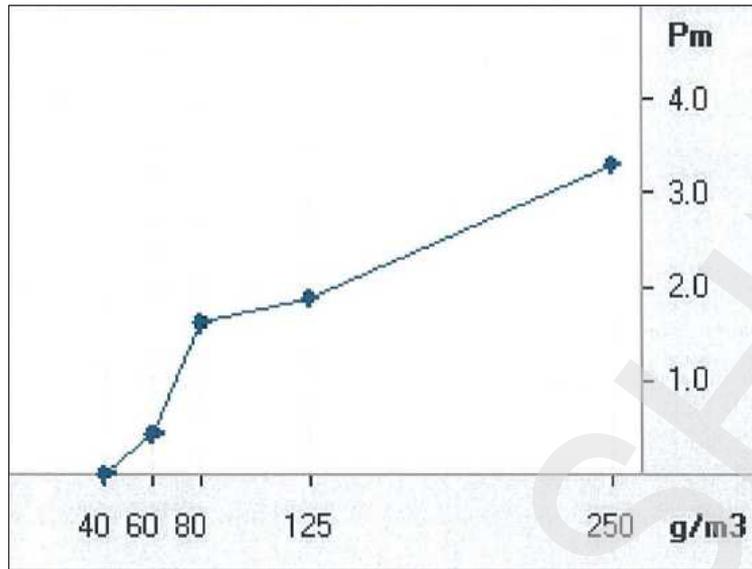
[그림 25] SAN 분진의 최대폭발압력상승속도 측정결과

#### (4) 폭발하한계(LEL)

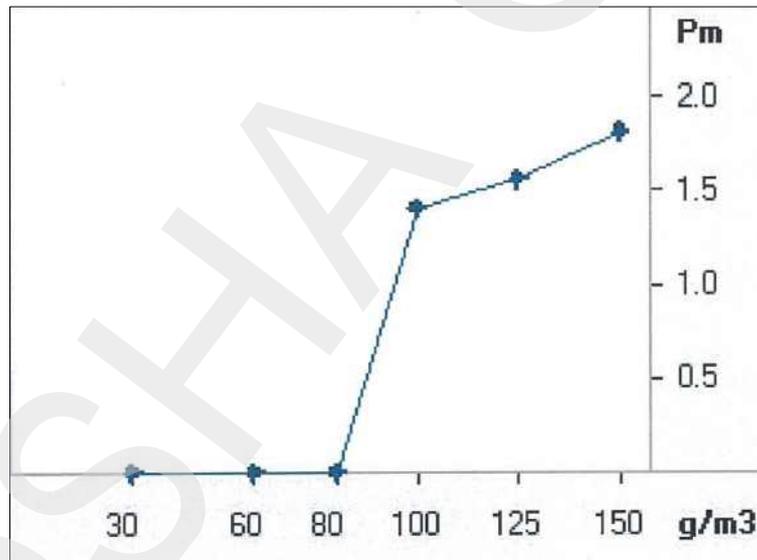
시료의 폭발하한계(LEL)를 측정하기 위해 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 다양한 농도에서 폭발유무 실험을 실시하였다.

시험규격(EN 14034-3)에 의하면 분진이 폭발용기 내에서 부유분진의 폭발유무 판정은 Chemical igniter(2 kJ)에 의한 폭발압력을 보정한 순수 분진에 의한 폭발압력의 값( $P_m$ )이 0.2 bar[또는 보정되지 않은 압력( $P_{ex}$ ) 0.5 bar 이상] 이상이 되어야 해당분진의 농도에서 폭발이 일어났다고 판정한다. 또한 실험 치에 의한 폭발하한계의 농도는 3회 이상 연속적으로 폭발이 발생하지 않은 가장 높은 농도를 폭발하한계(LEL)로 나타낸다.

각 분진에 대한 시험결과는 [그림 26]~[그림 27]에 그래프로 나타내었으며, 그림에서 알 수 있듯이 시험규격(EN 14034-3) 판정기준으로 순수 분진에 의한 폭발압력의 값( $P_m$ )이 0.2 bar[또는 보정되지 않은 압력( $P_{ex}$ ) 0.5 bar 이상] 이상이 되어야 폭발이라고 간주 한다. 따라서, ABS 분진은 40 g/m<sup>3</sup>의 농도에서 3회 모두 폭발이 되지 않았으며, SAN 분진은 80 g/m<sup>3</sup>의 농도에서 3회 모두 폭발이 되지 않았으므로 해당 농도가 분진의 폭발하한계(LEL)이라고 볼 수 있다.



[그림 26] ABS 분진의 폭발하한계(LEL) 측정결과



[그림 27] SAN 분진의 폭발하한계(LEL) 측정결과

## 5. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험

### 1) 결과요약

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 MIKE 3을 이용하여 측정한 시험결과에 대한 요약을 <표 15>에 나타내었으며, 두 시료 모두 시험장비의 10 mJ를 넘어 점화 민감도는 Normal ignition sensitivity로 분류되어진다.

<표 15> 최소점화에너지 시험결과

시료명	최소점화에너지 (mJ)	Es	비고
ABS 분진	10 < MIE > 30	16 mJ	인덕턴스(L) : 1
SAN 분진	30 < MIE > 100	71 mJ	인덕턴스(L) : 1

### 2) 결과 및 고찰

부유된 분진을 점화시킬 수 있는 최소점화에너지를 측정하기 위하여 다양한 농도 및 점화지연시간(tv)으로 시험을 실시한 결과를 [그림 28], [그림 29]에 시험결과를 그래프로 표현하였다. 본 시험에서는 실질적인 최소점화에너지를 측정하기 위하여 인덕턴스가 있는 상태(L = 1)에서 최소점화에너지를 측정하였다.

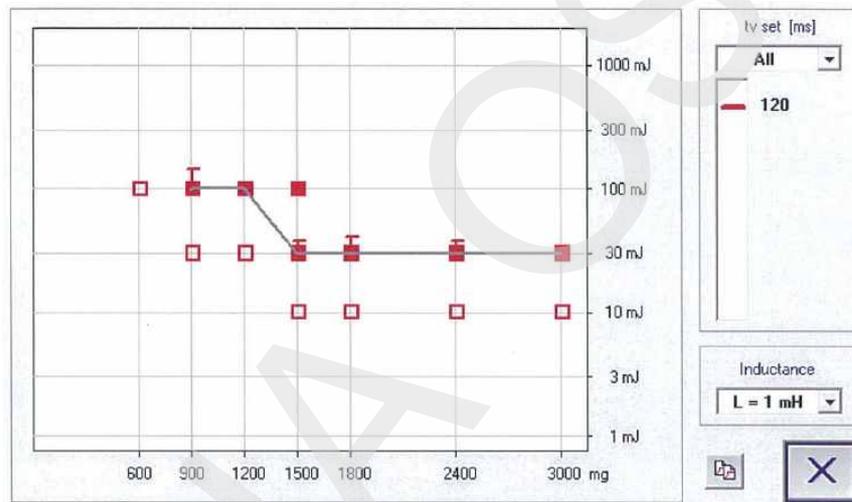
각 시료의 최소점화에너지 측정은 점화지연시간(tv)를 120 ms로 설정한 후 다양한 농도에서 측정하여 최소점화에너지 범위를 정하고, 타 시험장비와 비교 목적으로 사용하기 위하여 시험 데이터를 바탕으로 한 점화확률을 이용하여 추정된 최소점화에너지를 의미하는 Es 값이 계산되어진다. ABS 분진은 10 mJ에서는 점화 현상이 발생하지 않았으나 점화에너지 30 mJ에서 1,500 mg/1.2 L 이상의 농도에서 점화 현상이 관찰되었다. SAN 분진의 경우, 30 mJ에서는 점화 현상이 발생하지 않았으나 점화에너지 100 mJ에서 1,800 mg/1.2 L, 2,400 mg/1.2 L 농도에서 점화 현상이 관찰되었다. 따라서 최소점화에너지는 ABS 분진의 경우, 10 mJ < MIE > 30 mJ (16 mJ), SAN 분진의 경우 30 mJ < MIE > 100 mJ (71 mJ)로 계산되어졌다.

다만, 주의 할 점은 최소점화에너지의 크기는 부유분진의 온도에 아주 민감하게 작용을 하며, 최소점화에너지의 온도 영향에 대한 추정식은 아래와 같다.

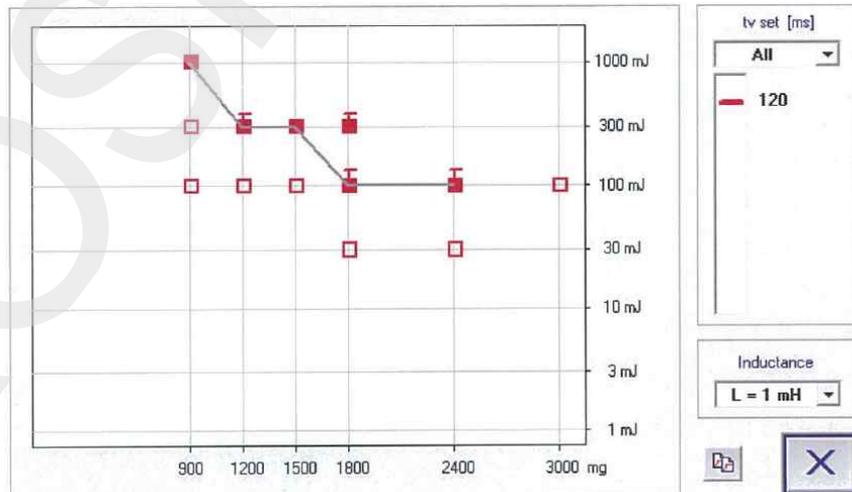
$$MIE(T) = 10^{-4.056 + (1.873 - 0.624 \log T) \cdot (\log MIE(25^\circ\text{C}) + 4.056)}$$

※ 추정식으로서 실재와 상이 할 수 있음.

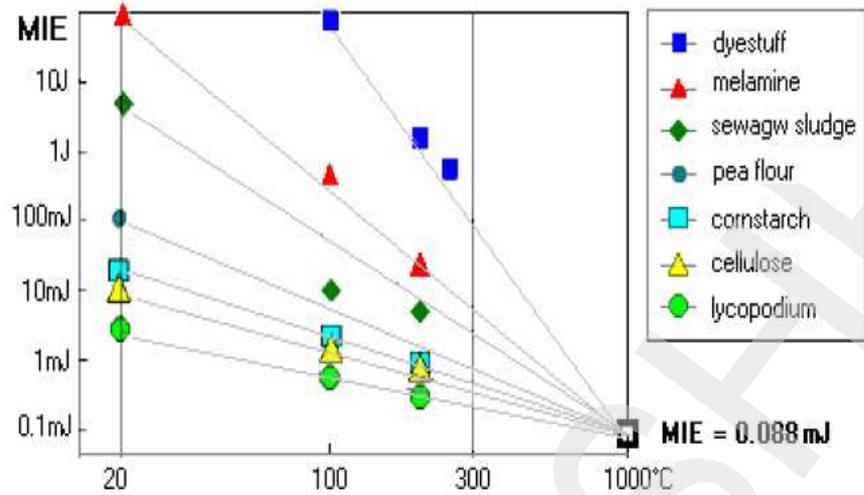
예를 들어 공정온도 25 °C때, 최소점화에너지의 크기가 약 14 mJ로 가정했을 때 공정온도가 100 °C를 초과할 시 최소점화에너지의 크기는 2 mJ로 현저히 낮아져서 작은 점화에너지에서도 폭발이 일어날 수 있으므로 공정 별 온도 영향에 따른 점화에너지 크기를 별도로 산출 하여 점화원 관리에 만전을 기해야 한다. [그림 30]은 Cellulose 등 7개 물질의 온도영향에 대한 최소점화에너지 변화를 나타내는 그래프로서 참고되어야 한다.



[그림 28] ABS 분진의 최소점화에너지 측정결과(□ : 비폭발, ■ : 폭발)



[그림 29] SAN 분진의 최소점화에너지 측정결과(□ : 비폭발, ■ : 폭발)



[그림 30] 물질별 온도 영향에 대한 최소점화에너지 변화

부유분진의 점화 민감도(Ignition Sensitivity)는 위험성평가 및 방호대책 수립을 위한 중요한 인자이다. VDI 2263 Part6에서는 최소점화에너지가 10 mJ 이상이면 <표 15>와 같이 해당 분진은 Normal ignition sensitivity로 분류되어진다.

따라서 일반적인 공정에서 사용되는 분진이 Normal ignition sensitivity일 경우 분진폭발을 방지하기 위하여 실질적인 점화원 제거(Avoiding effective ignition sources)만으로도 어느 정도 충분한 효과가 있다고 서술하고 있고, 만일 공정온도에 따라 점화 민감도(Ignition Sensitivity)가 Extremely ignition sensitive로 분류되어진다면, 실질적인 점화원 제거와 더불어 Inerting 및 방폭등의 설계가 필요하다.

분진폭발을 일으키기 위해 필요한 점화원으로 작용할 수 있는 것은 대표적으로 정전기 방전에너지가 있으며, 일반적으로 정전기 방전의 종류에는 Corona discharge(0.025 mJ 이하), Brush discharge(3 mJ 이하), Conical pile discharge(1 J 이하), Spark discharge(1 J 이하), Propagating brush discharge(10 J 이하) 등이 있다.

<표 16>는 인덕턴스가 없는 상태에서 측정된 최소점화에너지를 기준으로 하여 분류하였으나[7], 일반적으로 인덕턴스가 존재하는 상태에서 측정된 최소점화에너지가 더 작기 때문에 안전을 위한 관점에서 볼 때 본 기준을 적용하여도 무방하다고 할 수 있다.

&lt;표 16&gt; 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도

최소점화에너지	분 류	비 고
$MIE \geq 10 \text{ mJ}$	Normal ignition sensitivity	인덱스(L) : 0
$3 \text{ mJ} \leq MIE < 10 \text{ mJ}$	Particularly ignition sensitive	인덱스(L) : 0
$MIE < 3 \text{ mJ}$	Extremely ignition sensitive	인덱스(L) : 0

## V. 결론 및 안전대책

본 위험성평가는 ABS 및 SAN 분진의 화재 및 폭발 사고 예방을 위한 기초자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되어졌으며, 해당 분진의 열분석, 분진폭발특성, 최소점화에너지 등의 화재·폭발위험 특성을 시험적으로 평가한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 입도분석 결과, 본 위험성평가에서 사용한 ABS 및 SAN 분진은 각각 167  $\mu\text{m}$ , 127  $\mu\text{m}$ 의 중간값(부피기준)을 가지며, NFPA 654에서 정의하고 있는 “공기와 혼합되어 화재나 폭연의 위험성을 갖는 420  $\mu\text{m}$  이하의 미세한 고체상 분말로 40 mesh 표준체를 통과한 것”에 해당되는 가연성 분진이다.
- 2) 열분석 결과, SAN의 경우 열화 및 분해로 인한 발열이 252  $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 서서히 시작되며, ABS의 경우 PB(Polybutadiene)의 주사슬 내 불포화결합(이중결합)의 자기산화로 인해 일어나는 급격한 발열개시온도는 (200 ~ 220)  $^{\circ}\text{C}$  범위로 승온속도에 따라 약간의 차이를 보였다. 또한 산화방지제의 첨가유무, PB의 함량, 공기중에 노출된 정도에 따라서도 달라질 수 있는데 산화방지제를 첨가하지 않은 승온조건 및 등온조건에서의 발열개시온도가 120  $^{\circ}\text{C}$ , 90  $^{\circ}\text{C}$ 까지도 낮아진 경우도 있다.[2] 퇴적분진의 입자간의 공극내부에는 공기가 포함되어 산화반응에 의한 발열 위험성이 상존하기 때문에 퇴적되지 않도록 청소가 필수적이며 질소 등의 불활성가스를 첨가하여 폭발한계 산소농도 이하로 유지하도록 하는 방법도 있다.
- 3) 자연발화점 시험 결과, ABS는 230  $^{\circ}\text{C}$ 로 PB의 산화열로 인한 자연발화가 일어난 것으로 추정된다. 분진이 발화 위험온도에 이르지 않도록 열원의 온도를 안전한 저온 영역에 설정해야 하는데 이를 위해서는 분체의 용점, 열분해온도, 발화온도 등의 열적 성질을 파악해야 한다. 또한 자연발화온도보다 훨씬 낮은 온도에서 운전하여도 분진이 장기간 체류하면 열화에 의하여 발화온도가 저하되거나 축열에 의하여 분체 자신의 온도가 장치의 온도보다 높아질 수 있기 때문에 건조기 등의 장치 제작시 분진이 장기체류하지 않는 구조로 만들 필요가 있다.
- 4) 최대폭발압력(Pmax) 시험 결과 ABS 분진 4.7 bar, SAN 분진 4.6 bar이며, 폭발하한

농도(LEL)는 ABS 분진 ( $40 \text{ g/m}^3$ ), SAN 분진 ( $80 \text{ g/m}^3$ )으로 ABS 분진이 상대적으로 적은 농도에서도 분진폭발 가능성이 있으며, 부유분진의 폭발특성 시험 결과 분진 폭발지수인 Kst값에 따른 폭발등급은 시료 모두 St 1 [ $0 < Kst < 200, \text{bar}\cdot\text{m/s}$ ]으로 폭발에 의한 위험성이 약한 분진으로 판명되었다.

- 5) 부유분진을 점화시키기 위한 최소점화에너지(MIE) 측정결과 두 시료 모두 Normal ignition sensitivity로 분류되어지며, 이는 실질적인 점화원만 제거하여도 분진폭발을 예방할 수 있다는 것을 의미하므로 용접, 용단 등의 불꽃 입자, 마찰이나 충격 가열, 전기불꽃 등에 의한 착화원 관리가 중요하다.

위와 같은 시험결과를 바탕으로 ABS 및 SAN 분진은 가연성 분진으로 충분한 점화원이 가해졌을 때 폭발에 이를 수 있으며, 폭발시 인명과 설비의 피해가 예상된다. 다만, 점화민감도는 낮으므로 점화원에 대한 관리만 철저히 이루어져도 분진폭발의 위험성을 현저히 줄일 수 있다. 특히 ABS의 경우, PB 성분에 의한 급격한 자기산화로 인한 발열은 취급과정에서 잠재위험이 될 수 있으므로 취급하는 분진의 등온 및 승온 조건에서의 발열개시온도, 발화온도, 열분해온도 등에 대해 확인이 필요하다. 또한 퇴적분진의 발화는 반응성이 매우 크기 때문에 발열속도가 작은 분진이라도 퇴적분진의 양이 많아 분진 내부에서의 단열성 증가로 이어지고 지속적인 발열량의 축적으로 방열속도보다 크게 되어 자연발화하여 화재폭발이 일어난다. 따라서 산화나 분해 등의 발열을 일으킬 수 있는 분진은 발열속도가 매우 작다고 하더라도 자연발화에 의한 화재 위험성이 있으며 이들의 퇴적분진은 부유분진의 원인이 되므로 퇴적분진의 발생이 최소화하도록 장치 등에서 누출된 분진을 신속하게 제거해야 한다.

또한 충분한 점화에너지가 존재할 경우 4.6 bar 이상의 폭발압력이 형성됨에 따라 건조설비 및 부속장치의 재질 선정시 폭발압력에 견딜 수 있도록 설계 및 제작을 하거나 적절한 크기의 폭발압력방산구 등을 설치함으로써 폭발 발생시 폭발압력이 설비 외부로 방출될 수 있도록 하여 폭발시 피해를 최소화하는 것이 중요하다.

## 참고문헌

1. 이형섭, 플라스틱 공장의 분진폭발 예방 대책, 한국소방학회지, 제6권, 1호1992
2. Duh, Y.S.; Ho, T.C.; Chen, J.R.; Kao, C.S., Study on Exothermic Oxidation of Acrylonitrile-butadienestyrene-Styrene(ABS) Resin Powder with Application to ABS Processing Safety. *Polymers*, 2, 174-187, 2010.
3. REMBE®'s Booklet of Safety and Security (BOSS) Dust Explosion (<http://www.rembe.us>)
5. VDI 2263 "Dust fires and dust explosions ; hazards, assessment, protective measures", 1992.
6. 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.
7. VDI 2263 part 6, "Dust fires and dust explosions;hazards, assessment, protective measures ; dust fires and explosion protection in dust extracting installations", 2007.
8. Richard Siwk and Christoph Cesana, "Ignition Behavior of Dusts: Meaning and Interpretation", Process safety Progress, vol. 14. No 2. 107-119, 1995.
9. Kao, C.S., Duh, Y,S ; Accident investigation of an ABS plant. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 15, 223-232, 2002.

## 연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질센터
  - 연구책임자 : 이근원 (위험성연구팀장)
  - 연구원 : 최이락 (연구원, 화학물질센터)  
한우섭 (연구위원, 화학물질센터)  
이주엽 (연구위원, 화학물질센터)  
한인수 (연구위원, 화학물질센터)  
이정석 (연구원, 화학물질센터)
  - 연구기간 : 2014. 8. 22. ~ 2014. 11. 21.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

## ABS 및 SAN 분진의 화재·폭발 위험성평가

2015-연구원-213

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