

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



# 탄소나노튜브의 분진폭발 위험장소 구분을 위한 위험성평가

2015년도 화학물질 위험성평가 보고서

안전보건공단 산업안전보건연구원

# 탄소나노튜브의 분진폭발 위험장소 구분을 위한 위험성평가

## 요 약 문

본 위험성평가는 탄소나노튜브(Multi-Walled CNT)에 대한 최대폭발압력 등의 분진폭발 특성을 분석하여 탄소나노튜브(CNT) 분진의 분진폭발 위험성 조사하고 NFPA 499 Code "Recommended Practice for the Classification of Combustible Dust and Hazardous (classified) Location for Electrical Installations in Chemical Process Areas(2008)"를 적용하여 탄소나노튜브 제조·사용 공정의 분진폭발 위험장소를 구분하여 화학사고 예방에 기여하고자 하였다. 본 위험성평가의 결과를 요약하면 다음과 같다.

탄소나노튜브 시료 1과 2의 입도분포를 건식방법으로 측정한 결과 부피기준 평균입도는 각각  $124.2 \mu\text{m}$ 와  $293.5 \mu\text{m}$ 로 나타났다. 입도분포가 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )로 측정되는 이유는 탄소나노튜브가 튜브모양의 탄소로서 그 직경이 나노미터이며 길이는 나노미터에서부터 1밀리미터까지를 말하는데 입도분석장치가 탄소나노튜브의 입도를 직경이 아닌 길이 방향으로 추정하여 계산하기 때문이다.

탄소나노튜브 시료 1과 2의 최대폭발압력은 부유분진의 농도  $250 \text{ g/m}^3$ 에서 각각 6.3 bar와 6.2 bar로 측정되었으며, 최대폭발압력이 발생한 농도에서의 폭발압력과형을 조사한 결과 연소시간이 일반적인 금속분진이나 플라스틱분진보다 크다는 것을 확인할 수 있었다. 최대폭발압력상승속도는 부유분진의 농도가 각각  $500 \text{ g/m}^3$ 과  $250 \text{ g/m}^3$ 에서  $207 \text{ bar/s}$ ( $K_{\text{st}} = 56 \text{ bar} \cdot \text{m/s}$ )와  $155 \text{ bar/s}$ ( $K_{\text{st}} = 42 \text{ bar} \cdot \text{m/s}$ )로 측정되었으며, 이는 분진폭발등급 St 1에 해당되는 약한 폭발력을 가지는 것으로 나타났다. 또한 폭발하한농도는 각각  $125 \text{ g/m}^3$ 과  $100 \text{ g/m}^3$ 으로 나타났으며, 입도분포 범위가 좁은 탄소나노튜브 시료 2에서 폭발하한농도가 조금 더 낮게 나타났다.

탄소나노튜브 시료 1과 2의 최소점화에너지를 MIKE 3로 측정한 결과 두 시료 모두 1,000 mJ를 초과하는 것으로 측정되었으며, 이는 탄소나노튜브 시료 1과 2는 분진폭발이 발생할 수 있는 물질이지만 점화에 필요한 에너지는 상당히 높다는 것을 알 수 있었다. 그리고 탄소나노튜브 시료 1과 2의 부유분진의 최소점화온도를 측정한 결과 두 시료 모두  $650^\circ\text{C}$ 를 초과하는 것으로 나타났다.

탄소나노튜브 시료 1과 2의 제조·사용 공정의 분진폭발 위험장소 구분을 위하여 NFPA

499 Code에서 제시된 점화감도와 폭발강도를 시험으로 얻어진 분진폭발특성 값을 이용하여 산출한 결과 점화감도는 각각 0.04와 0.05로 나타났으며 폭발강도는 각각 0.34와 0.26으로 나타났다. 이는 NFPA 499 Code에서 제시된 분진폭발 위험장소로 구분하여야 하는 가연성분진에 해당되지 않았다.

또한, 본 위험성평가에서 탄소나노튜브 시료 1과 2의 제조·사용 공정에 대한 분진폭발 위험장소 구분에 사용된 방법을 적용한 화학사고 예방을 위한 안전보건제도 개선방안을 제시하였다.

중심어 : 탄소나노튜브, 분진폭발 위험장소, 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 폭발하한농도, 최소점화에너지, 최소점화온도, 점화감도, 폭발강도

# 차 례

|                                       |    |
|---------------------------------------|----|
| 요 약 문                                 | i  |
| I. 서 론                                | 1  |
| 1. 평가배경 및 목적                          | 1  |
| 2. 위험성평가 대상물질                         | 1  |
| 3. 위험성평가 범위                           | 3  |
| II. 시험 장비 및 방법                        | 4  |
| 1. 입도분석(Particle Size Analysis)       | 4  |
| 2. 분진폭발특성 시험장치(Siwiek 20-L Apparatus) | 5  |
| 3. 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)               | 7  |
| 4. 최소점화온도 측정장치                        | 9  |
| III. 시험결과 및 고찰                        | 11 |
| 1. 시험결과                               | 11 |
| 2. 분진폭발 위험장소 구분                       | 22 |
| 3. 화학사고 예방을 위한 안전보건제도 개선방안            | 25 |
| IV. 요약 및 결론                           | 28 |
| 참고문헌                                  | 30 |

## 표 차 례

|                                             |    |
|---------------------------------------------|----|
| <표 1> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격 .....             | 6  |
| <표 2> 탄소나노튜브 시료 1, 2에 대한 입도분포 결과 .....      | 12 |
| <표 3> 탄소나노튜브 시료 1, 2에 대한 최대폭발압력 시험결과 .....  | 13 |
| <표 4> 분진폭발 등급 .....                         | 15 |
| <표 5> 탄소나노튜브 시료 1, 2에 대한 최대폭발압력상승속도 시험결과 .. | 16 |
| <표 6> 탄소나노튜브 시료 1, 2에 대한 폭발하한농도 시험결과 .....  | 17 |
| <표 7> 분진의 최소점화에너지에 점화 민감도 .....             | 20 |
| <표 8> 상대적 폭발 위험등급 .....                     | 23 |
| <표 9> 탄소나노튜브 시료의 분진폭발특성 .....               | 24 |
| <표 10> 탄소나노튜브의 점화감도 및 폭발강도 .....            | 24 |
| <표 11> 인화성 고체의 분류 .....                     | 25 |
| <표 12> 물반응성 물질 및 인화성 고체의 종류 .....           | 25 |
| <표 13> 화학사고 예방을 위한 관련법규 개선방안 .....          | 27 |

## 그 립 차 례

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| [그림 1] 탄소나노튜브(CNT)의 형태 및 종류 .....          | 2  |
| [그림 2] 전기방전법 개략도 .....                     | 2  |
| [그림 3] 입도분석장치 .....                        | 4  |
| [그림 4] Siwek 20-L Apparatus .....          | 5  |
| [그림 5] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3) .....          | 7  |
| [그림 6] 최소점화온도 측정장치 .....                   | 9  |
| [그림 7] 탄소나노튜브 시료 1에 대한 입도분포 .....          | 11 |
| [그림 8] 탄소나노튜브 시료 2에 대한 입도분포 .....          | 12 |
| [그림 9] 탄소나노튜브 시료 1의 최대폭발압력 측정결과 .....      | 14 |
| [그림 10] 탄소나노튜브 시료 2의 최대폭발압력 측정결과 .....     | 14 |
| [그림 11] 탄소나노튜브 시료 1의 최대폭발압력상승속도 측정결과 ..... | 16 |
| [그림 12] 탄소나노튜브 시료 2의 최대폭발압력상승속도 측정결과 ..... | 16 |
| [그림 13] 탄소나노튜브 시료 1의 폭발하한농도 측정결과 .....     | 17 |
| [그림 14] 탄소나노튜브 시료 2의 폭발하한농도 측정결과 .....     | 18 |
| [그림 15] 탄소나노튜브 시료 1의 최소점화에너지 측정결과 .....    | 19 |
| [그림 16] 탄소나노튜브 시료 2의 최소점화에너지 측정결과 .....    | 19 |
| [그림 17] 탄소나노튜브 시료 1의 최소점화온도 측정결과 .....     | 21 |
| [그림 18] 탄소나노튜브 시료 1의 최소점화온도 측정결과 .....     | 21 |

# I. 서 론

## 1. 평가배경 및 목적

2015년 3월과 7월 중대산업사고예방 울산기술지원팀과 여수기술지원팀에서 공정안전보고서 심사 시 탄소나노튜브(Carbon Nano Tube, CNT) 제조공정의 폭발 위험장소 구분에 활용하고자 탄소나노튜브(CNT)의 분진폭발특성 시험을 의뢰하였다. 이에 산업안전보건연구원 화학물질센터에서는 Siwek 20-L Apparatus와 MIKE 3 등을 이용하여 탄소나노튜브(CNT)의 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 분진폭발지수 등의 분진폭발특성과 최소점화에너지(MIE), 최소발화온도(MIT)에 대한 시험자료를 제공하였다.

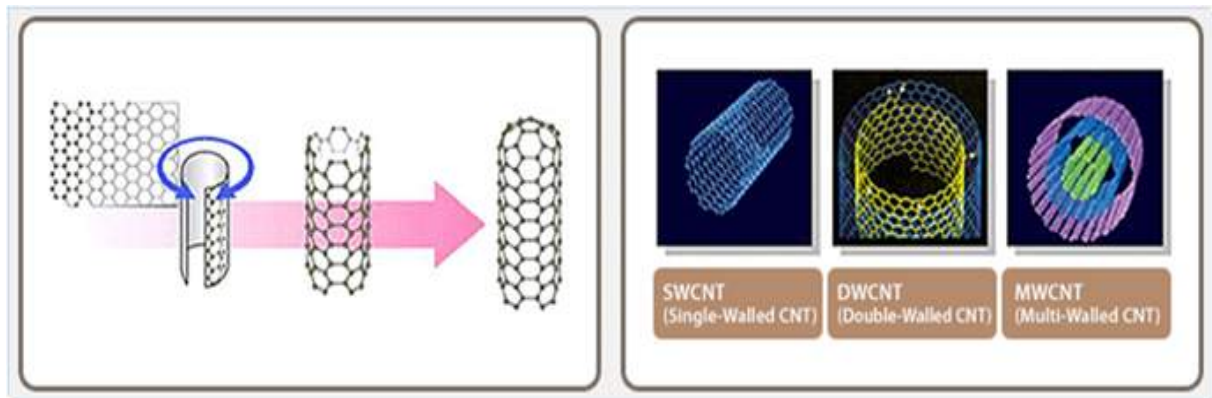
문헌조사 결과 신소재인 탄소나노튜브(CNT)에 대한 분진폭발특성과 이에 따른 분진폭발 위험장소구분에 관한 기술자료는 찾아 볼 수 없었으며, 국외 문헌에 탄소나노튜브(CNT)의 분진폭발특성에 관한 자료만 일부 존재하였다.

본 위험성평가는 탄소나노튜브(CNT)에 대한 최대폭발압력 등의 분진폭발특성을 분석하여 탄소나노튜브(CNT) 분진의 분진폭발 위험성 조사 및 제조·취급 공정의 분진폭발 위험장소를 구분하고자 하였다. 또한 위험성평가 보고서를 기술자료로 발간하여 관련 사업장 및 기관 등에 공개함으로써 화학사고 예방에 기여하고자 한다.

## 2. 위험성평가 대상물질

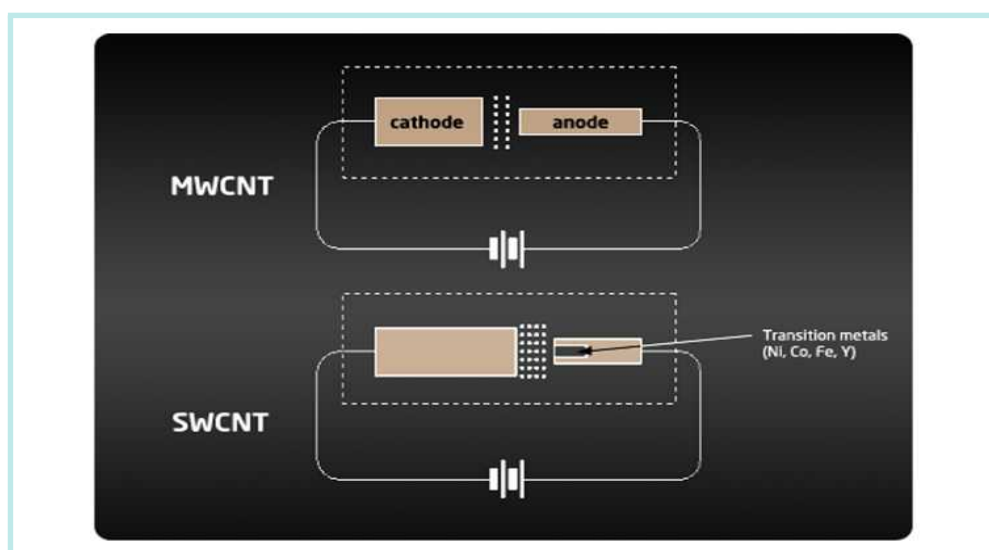
본 위험성평가 대상물질인 탄소나노튜브는 그래파이트면(graphite sheet)이 나노미터 수준의 직경으로 말린 형태이며, 이 그래파이트면(graphite sheet)이 말리는 각도와 형태에 따라서 특성이 서로 다른 다양한 구조를 가진다. 또한 그래파이트면(graphite sheet)으로 이루어진 면(Wall)의 개수에 따라 SWCNT(Single-Walled CNT), DWCNT(Double-Walled CNT), MWCNT(Multi-Walled CNT)로 나누어진다.

탄소나노튜브(CNT)의 합성방법은 전기방전법(Synthesis Arc Discharge), 열화학기상증착법(Synthesis Thermal CVD) 등이 있으며, 이 중 열화학기상증착법은 탄소나노튜브(CNT)를 대량 생산하기에 가장 용이한 방법으로 평가 받고 있으며 국내·외 여러 기업에서 적용하고 있다. 전기방전법은 두 개의 탄소막대를 음극과 양극에 배치하고 헬륨, 수소



[그림 1] 탄소나노튜브(CNT)의 형태 및 종류

등의 가스분위기 하에서 두 전극 사이에 전원을 인가하여 탄소나노튜브(CNT)를 합성하는 방법이다. 전극 사이에 전원을 인가하면 방전이 일어나고 방전에 의해 발생된 다량의 전자는 양극으로 이동하여 양극의 탄소막대에 충돌하게 되고 이때 전자의 충돌에 의해 양극의 탄소막대에서 떨어져 나온 탄소 클러스터(cluster)들이 음극 또는 챔버 벽면에 증착되는데 이 탄소물질 중에 탄소나노튜브(CNT)가 포함되어 있다. 양극으로 사용되는 탄소막대의 중앙에 hole을 뚫고 Co, Ni, Fe 등의 금속 분말을 적절한 비율로 채워서 전기방전을 일으키면 단일벽 탄소나노튜브가 생성되고, 금속 분말 없이 탄소막대만을 가지고 전기방전을 일으키면 다중벽 탄소나노튜브가 합성된다. 합성된 탄소물질은 탄소나노튜브와 탄소나노입자, 비정질 탄소(amorphous carbon), 그래파이트, 금속분말 등으로 구분되며, 탄소나노튜브의 순도가 상대적으로 낮아서 응용 연구를 위해서는 정제공정이 필요한 경우가 많다.



[그림 2] 전기방전법(Synthesis Arc Discharge) 개략도

열화학기상증착법(Synthesis Thermal CVD)은 화학 기상 증착법의 일종으로 탄소를 포함하는 반응가스( $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO$  등)를 촉매상에서 열 분해하여 탄소나노튜브(CNT)를 합성하는 방법으로 촉매는 주로 전이금속 계열을 사용하며 고온에서 탄소나노튜브를 합성하기 적절한 입자 크기로 응집이 일어난다. 이후 촉매상에서 반응 가스가 분해되어 탄소 성분이 축적되고 이 축적된 탄소가 석출되면서 탄소나노튜브 형태로 성장한다. 과거에는 대부분 기판위에 촉매금속을 증착하여 탄소나노튜브를 합성하는 방법을 사용하였으나 경제성의 한계가 있어 현재는 촉매를 분말 형태로 합성하여 투입하는 방식이 보편화되었다. 분말 형태의 탄소나노튜브 합성용 촉매는 주로 다공성 담지체 위에 전이금속 촉매가 담지된 형태를 사용하고 있으며 촉매의 제조법과 성분에 따라 다양한 특성을 가지는 탄소나노튜브를 합성할 수 있다. 이러한 열화학기상증착법은 탄소나노튜브를 대량으로 생산하기에 가장 용이한 방법으로 평가 받고 있다.

탄소나노튜브(CNT)는 우수한 전기 및 열 전도체, 높은 직경/길이 비(Aspect Ratio)를 가지는 섬유상 물질, 그래파이트 결정 구조를 바탕으로 한 고강도 및 고탄성 소재, 나노구조의 높은 비표면적, 탄소로 이루어진 경량 및 친환경 소재로서의 특징을 가지고 있어 친환경 첨단소재로서의 활용이 기대되고 있다. 그러나 탄소나노튜브(CNT) 분진의 화재·폭발특성에 대한 기술 자료는 국내·외에 거의 존재하지 않아 사업장에서 화학사고 예방을 위한 안전대책 수립에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

### 3. 위험성평가 범위

본 위험성평가에서는 열화학기상증착법(Synthesis Thermal CVD)으로 ○○케미칼과 ○○화학에서 제조된 MWCNT(Multi-Walled CNT)에 대하여 최대폭발압력 등의 분진폭발특성과 부유분진의 최소점화에너지(MIE)와 최소점화온도(MIT) 분석을 통한 탄소나노튜브의 분진폭발위험성을 조사하였다. 또한 탄소나노튜브의 분진폭발특성 값을 이용하여 NFPA 499 "Recommended Practice for the Classification of Combustible Dust and Hazardous (classified) Location for Electrical Installations in Chemical Process Areas(2008)"에서 제시된 폭발강도(explosion severity)와 점화감도(Ignition sensitivity)를 계산하고, 이를 통한 탄소나노튜브 제조·취급공정의 분진폭발 위험장소 구분을 실시하였다.

## II. 시험 장비 및 방법

### 1. 입도분석(Particle Size Analysis)

입도분포는 최대폭발압력 등의 분진폭발특성과 부유분진의 최소점화에너지(MIE) 및 최소점화온도(MIT)에 큰 영향을 주는 인자이다. 따라서 화재·폭발 위험성평가가 이루어지는 해당분진의 입도분포는 반드시 확인하여야 하는 인자이다. 본 위험성평가에서 사용한 입도분석기를 [그림 3]에 나타내었다.



[그림 3] 입도분석장치

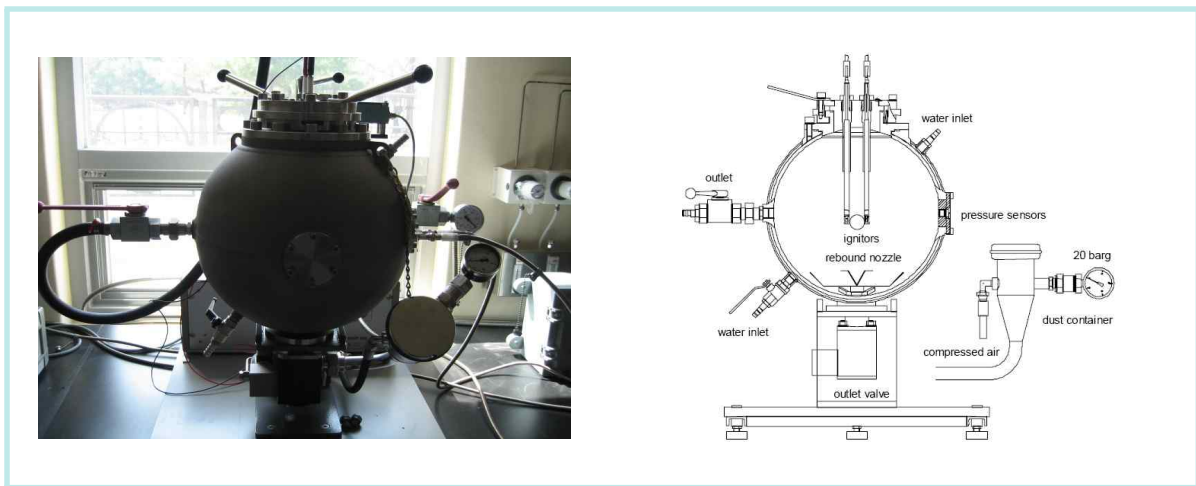
입도분석기는 일정한 부피의 에멀전(Emulsion)이나 분말(powder) 상태의 시료에 대하여 입도 및 입도분포를 측정하는 분석 장비이다. 상업적으로 생산되어 사용하고 있는 입도 분석기는 분석원리에 따라 현미경법, 침강법, 광산란법(Laser scattering) 등 크게 세 분류로 나눌 수 있다. 또한 시료의 분산 상태에 따라 습식과 건식으로 나눌 수 있는데 습식은 물, 알코올과 같은 액상의 매질에 측정하고자 하는 물질을 분산시켜 분석하는 방법이며 건식은 압축공기 혹은 진공으로 분진형태의 시료를 부유시켜 측정하는 방법이다. 본 시험에 사용된 시험장비 LS 13320은 광산란법에 적합하도록 설계되어 있으며 건식 방식으로 시료를 투입한다. 광산란법은 시료 입자들에 의해 산란된 빛의 패턴을 측정하여 입자 크기 및 분포를 측정하는 방법이다. 시료를 투입하여 적정한 농도의 시료가 부유하는 cell에 레이저가 투사되면 이 레이저는 입자에 의해 표면에서 산란되게 되고, 수십 개의 검출기(각각의 검출기는 고유의 각도값을 가짐)가 산란되는 레이저의 빛의 각도를 측정하게 되며 이를 통해 입자의 크기 및 분포를 측정하게 된다.

## 2. 분진폭발특성 시험장치(Siwiek 20-L Apparatus)

가연성 분진(Combustible dust)이 공정에서 가공되거나 취급하는 경우에는 언제든지 폭발 위험성이 존재한다. 분진폭발 위험성은 분진의 유형과 가공 방법 등에 따라 다르다. 분진폭발 위험성평가 및 예방대책은 최대폭발압력 등의 분진폭발특성 값에 따라 결정된다.

부유분진의 폭발특성 값은 폭발성 여부(Explosibility), 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발하한계(LEL), 최소산소농도(LOC) 등이 있다. 분진폭발특성 값 측정을 위한 국제표준의 시험장비는 1 m<sup>3</sup>와 20-L Apparatus의 두 종류 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.

본 위험성평가에서 탄소나노튜브(CNT)의 분진폭발특성 값을 측정하기 위하여 EN 표준 시험규격에 적합한 Siwek 20-L Apparatus(Kuhner, 스위스)를 사용하였다. 시험장치의 모습과 개략도를 [그림 4]에 나타내었다.



[그림 4] Siwek 20-L Apparatus

Siwek 20-L Apparatus는 분진/공기 혼합물의 폭발특성 값을 밀폐된 20 L의 구형 용기로 측정하는 장비이다. 장비에서 측정할 수 있는 폭발특성 값은 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(Cheical ignitor)를 사용한다. 용기 내부의 온도는 폭발특성 값에 영향을 주는 인자이므로 용기 내부온도가 시험조건을 유지할 수 있도록 별도의 온도조절장치를 사용하여야 한다.

탄소나노튜브 부유분진의 최대폭발압력( $P_{max}$ ), 분진폭발지수(Kst)를 산출하기 위한 최대 압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ , 폭발하한계(LEL)는 Siwek 20-L Apparatus로 측정하였다. 시험 방법은 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(Cheical ilgniters)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 시험을 실시한다. 다양한 분진농도 범위의 반복 실험을 통하여 폭발성,  $P_{max}$ ,  $(dP/dt)_{max}$ , LEL 등의 폭발특성 값을 측정한다. 분진폭발특성 시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 <표 1>과 같다.

<표 1> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격

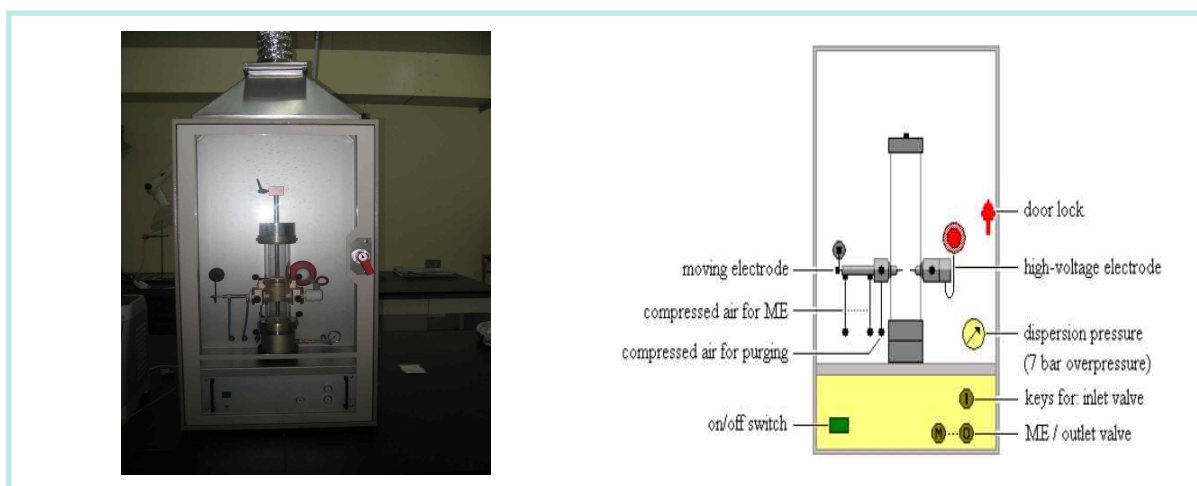
| 시험항목            | 시험규격                                                                                                                                                                            |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------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

### 3. 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)

분진폭발 위험성평가를 위해서는 최소점화에너지(MIE)에 대한 이해는 필수적이다. 이 값은 분진폭발 예방대책 수단의 범위와 비용을 결정할 수 있게 해준다. 최소점화에너지(MIE)는 상온 상압에서 분진/공기 혼합물을 점화시킬 수 있는 가장 낮은 Capacitor 방전 에너지로 설명되어 질 수 있다. 부유분진의 최소점화에너지를 측정하기 위한 장비는 전 세계적으로 다양한 장비가 사용되고 있으나, 스위스의 Kuhner사에서 제작된 MIKE 3로 측정하는 것이 표준화 되어 있다.

최소점화에너지는 일반적으로 분진이 점화되지 않는 가장 높은 에너지와 점화 시킬 수 있는 가장 낮은 에너지의 범위로 표현되어 진다( $\text{No ignition} < \text{MIE} < \text{Ignition}$ ). 최소점화에너지 측정값에 영향을 주는 인자는 인덕턴스(Inductance in the discharge circuit), 난류의 강도(Turbulence, Ignition delay time), 입도분포, 농도, 온도, 수분함량 등이 있다. 일반적으로 최소점화에너지는 인덕턴스 존재 하에서 얻어지나 정전기 방전에 의한 위험성평가를 위해서는 인덕턴스가 없는 상태에서 최소점화에너지가 측정되어야 한다. 즉, 최소점화에너지는 인덕턴스가 존재할 때 일반적으로 더 작다. 또한 최소점화에너지 측정은 분진이 점화될 수 있는 최적의 농도와 난류의 강도를 고려하여야 하기 때문에 각 변수의 변화를 주면서 반복 시험을 실시하여야 한다.

본 위험성평가에서 탄소나노튜브(CNT)의 최소점화에너지를 측정하기 위하여 EN 표준 시험규격에 적합한 MIKE 3(Kuhner, 스위스)를 사용하였다. 시험장치의 모습과 개략도를 [그림 5]에 나타내었다.



[그림 5] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)

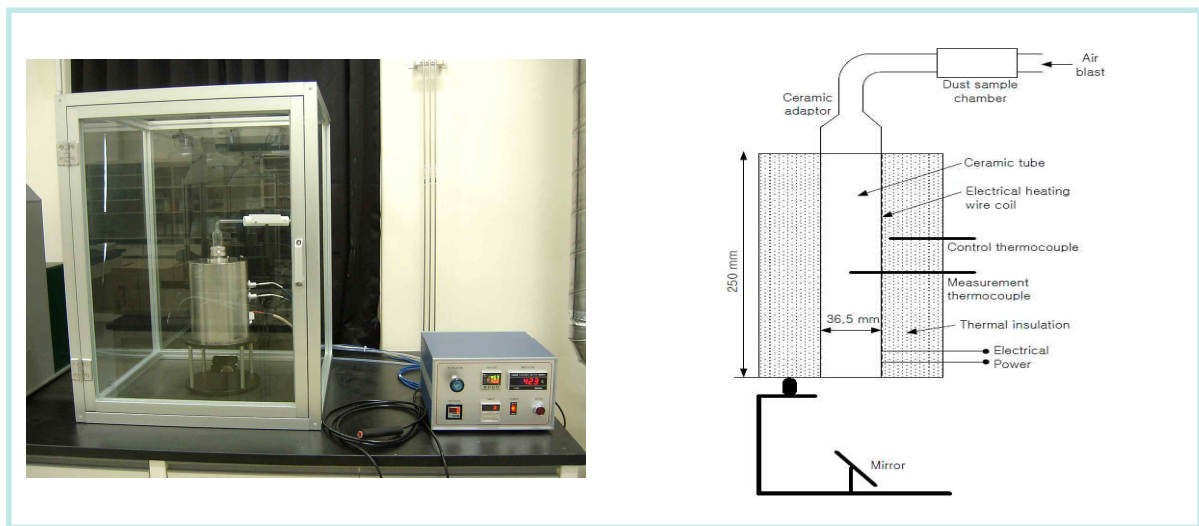
MIKE 3의 폭발용기는 1.2 L 용기로 강화유리 재질인 Hartmann 튜브를 사용하고 있다. 튜브에서의 분진 분사시스템은 시료가 공기 중에 부유·분산 되도록 고안된 버섯모양의 형태를 이루고 있다. 7 bar의 압축공기에 의하여 분산된 분진은 튜브 내부에 설치된 두 전극에서 발생하는 스파크에 의해 점화되어 진다. 분진의 점화여부는 튜브 내부에서 발생하는 화염전파 모습에 의하여 판정된다.

분진/공기 혼합물은 분진의 종류와 조건에 따라 10 mJ 보다 낮은 최소점화에너지를 갖을 수 있는데, 본 위험성평가에 사용된 MIKE 3는 더 낮은 1 mJ 까지 측정 가능하도록 되어 있다.

시험방법은 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 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 점화 지연시간으로 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 실험을 실시한다. 최소점화에너지 측정시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 EN 13821 “Potentially explosive atmospheres-Explosion prevention and protection-Determination of minimum ignition energy of dust/air mixtures”이다.

#### 4. 최소점화온도 측정장치

본 위험성평가에서 사용한 부유분진의 최소발화온도 측정장치는 KS C IEC 61241-2-1 “분진 방폭 전기 기계·기구 제2-1부 : 분진의 최소점화온도 시험방법”의 표준 시험규격에 적합하도록 제작되었으며 [그림 6]에 나타내었다. 장치는 가열로, 분진운 시료 홀더, 온도조절장치, 압축공기 제어장치 등으로 구성되어 있다.



[그림 6] 최소점화온도 측정장치

분진운이 존재하고 있는 튜브의 온도를 상승시키면 분진운은 발화하게 되는데, 이때의 분진운 입자 주위를 둘러싸고 있는 분위기 온도를 최소점화온도(Minimum Ignition Temperature, MIT)라고 한다. 최소점화온도에는 화염이 연소반응을 통하여 전파한다는 개념이 포함되어 있지 않기 때문에 폭발하한농도 이하에서도 점화온도가 존재할 수 있다. 분진 폭발사고 방지 관점에서 건조설비에서와 같이 일정 크기 이상의 공간에 다량의 분진이 분산 부유하고 그러한 분진운을 가열하는 공정 조건에서는 최소점화온도가 매우 중요한 폭발 특성값이 된다. 분진의 점화온도 정의는 일정 온도장(temperature field)에 있어서 분진입자가 충분히 긴 시간 동안 체류하는 경우의 값이지만, 실제 실험에서는 충분한 체류시간이 어려우므로 점화온도는 분진농도, 측정장치, 측정방법에 따라 달라질 수 있다. 부유분진을 대상으로 점화온도를 측정하는 경우에는 일정온도를 유지한 공간에 부유 분진운을 분산시켜서 점화되는 최저온도를 조사한다. 구체적인 시험방법은 분진을 분진홀더에 투입하고 0.1 bar와 0.3 bar의 압축공기를 0.3 초 동안 사용하여 일정온도로 가열된 로의 내부로 분진운을 부유시킨

다. 사용한 공기는 압축된 공기 봄베(99.99 %)를 사용하여 시험을 수행하였다. 분산된 분진은 이 점화하여 가열로 하단부의 개방구까지 화염이 전파하는지를 비디오카메라 등을 사용하여 관찰한다. 점화는 화염분출이 로 튜브의 아래 끝단 너머로 보일 경우에 발생한 것으로 보며, 점화 시간 지연은 수용가능하고 화염이 없는 불꽃은 점화로 보지 않는다. 최소점화온도는 규정된 절차에 의하여 점화가 이루어진 로의 최저온도가 300 °C를 넘는 경우에는 그 온도에서 20 °C를 뺀 값, 300 °C 또는 그 이하에서는 로의 온도에서 10 °C를 뺀 값을 최소점화온도로 기록한다. 부유분진의 농도는 분진홀더에 장착된 시료중량을 가열로의 체적으로 나누어서 구한다.

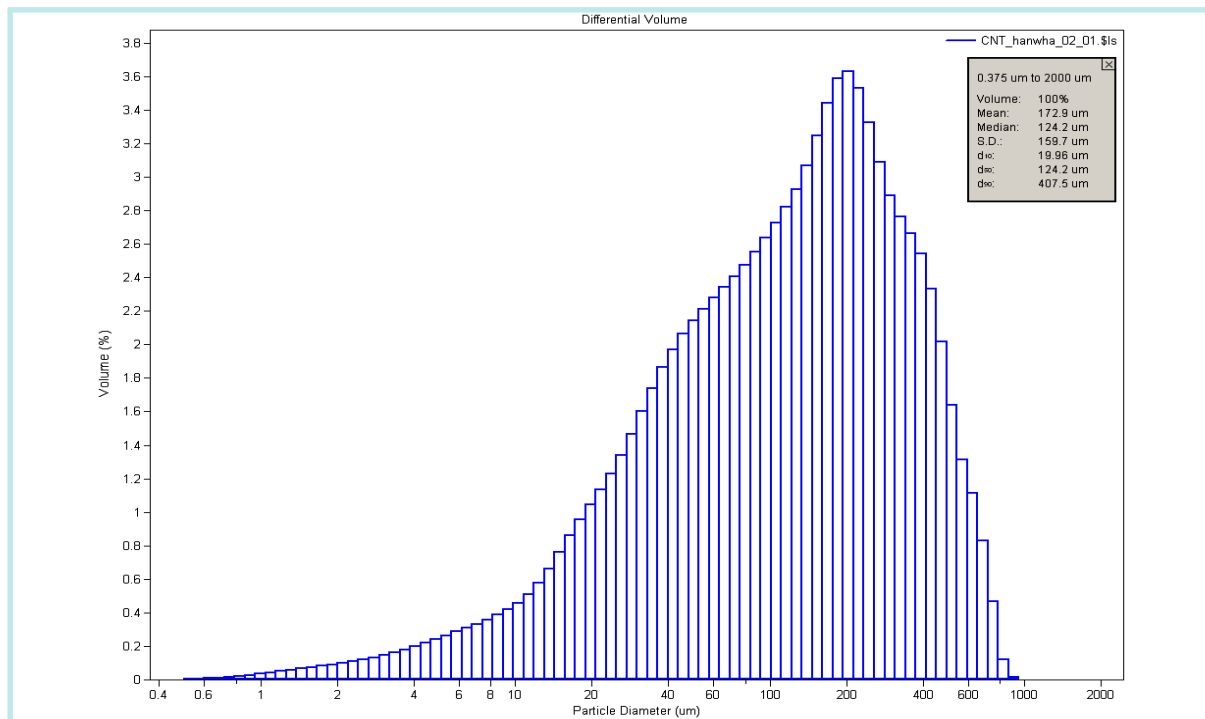
## Ⅲ. 시험결과 및 고찰

### 1. 시험결과

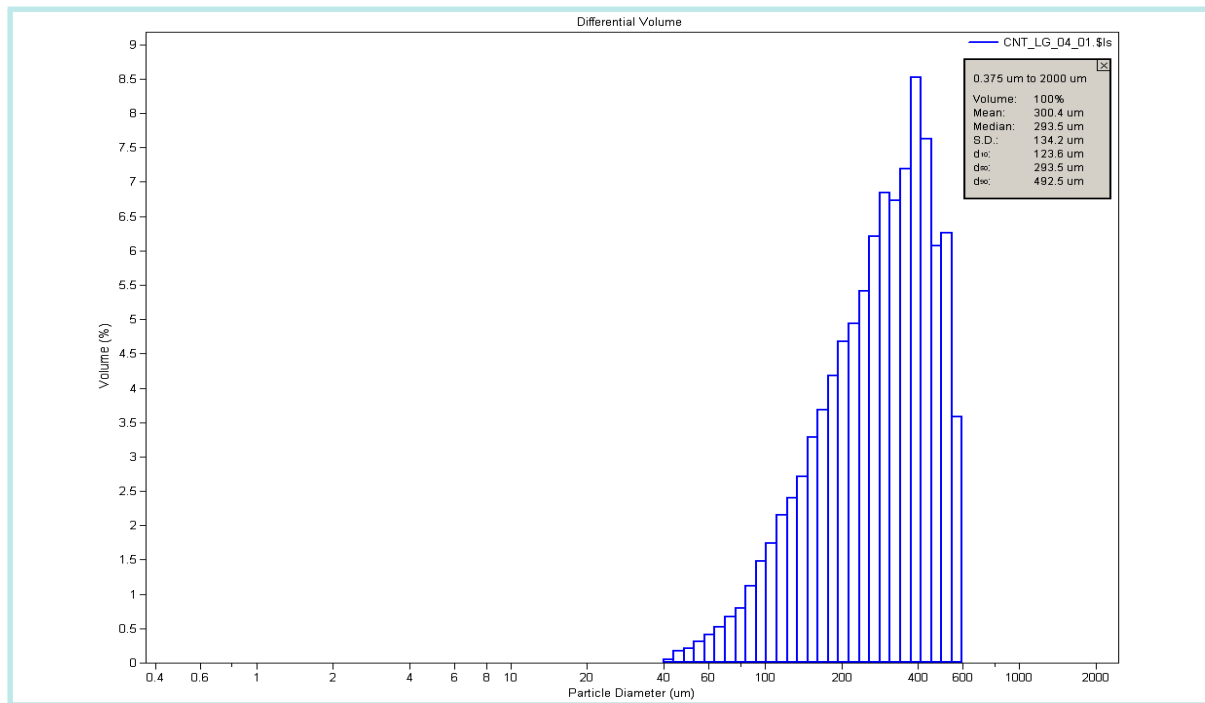
○○케미칼과 ○○화학에서 제조된 두 종류의 탄소나노튜브(탄소나노튜브 시료 1, 탄소나노튜브 시료 2)에 대하여 입도분포, 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도(분진폭발지수), 폭발하한농도, 최소점화에너지, 최소점화온도 시험을 수행하였으며, 시험결과에 따른 탄소나노튜브 분진에 대한 폭발 위험성을 평가하였다.

#### 1) 입도분포

입도분포는 분진의 폭발특성 및 화염전파 특성에 큰 영향을 주는 인자이므로 분진폭발 위험성평가를 위해서는 평가 대상 분진의 입도분포를 측정하여 규정하는 것은 필수적이다. 본 위험성평가 대상 분진인 탄소나노튜브 시료 1과 2를 건식방법으로 측정하여 그 결과를 [그림 7]과 [그림 8] 그리고 <표 2>에 나타내었다.



[그림 7] 탄소나노튜브 시료 1에 대한 입도분포



[그림 8] 탄소나노튜브 시료 2에 대한 입도분포

&lt;표 2&gt; 탄소나노튜브 시료 1, 2에 대한 입도분포 결과

| 시료명         | d <sub>10</sub> [μm] | d <sub>50</sub> [μm] | d <sub>90</sub> [μm] |
|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 탄소나노튜브 시료 1 | 19.96                | 124.2                | 407.5                |
| 탄소나노튜브 시료 2 | 123.6                | 293.5                | 492.5                |

[그림 7]과 <표 2>에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브 시료 1의 부피기준 평균입도는 124.2 μm로 측정되었다. 또한 [그림 8]과 <표 2>에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브 시료 2의 부피기준 평균입도는 293.5 μm로 측정되었다. 입도분포가 마이크로미터(μm)로 측정되는 것은 입도분석장치가 탄소나노튜브의 입도를 직경이 아닌 길이 방향으로 추정하여 계산하기 때문이다<sup>1)</sup>.

탄소나노튜브 시료 1이 탄소나노튜브 시료 2 보다 평균입도는 작지만 넓은 입도분포를 가지고 있는 것으로 확인되었으나, 두 시료 모두 입도분포 (40 ~ 600) μm 사이에 다량 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 수분 함량 등 분진폭발에 영향을 미치는 인자의 값이 비슷할 경우 두 개의 시료에서 얻어지는 분진폭발특성 값은 큰 차이가 없다는 것을 의미한다.

1) 탄소나노튜브란 튜브모양의 탄소로서 그 직경이 나노미터이며 길이는 몇 나노미터에서부터 1밀리미터까지를 말한다.

## 2) 최대폭발압력

탄소나노튜브 분진의 최대폭발압력( $P_{max}$ )을 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.

실험적인 연구결과에 의하면, 최대폭발압력은 측정용기의 부피가 20 L 이상인 경우 폭발용기의 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.

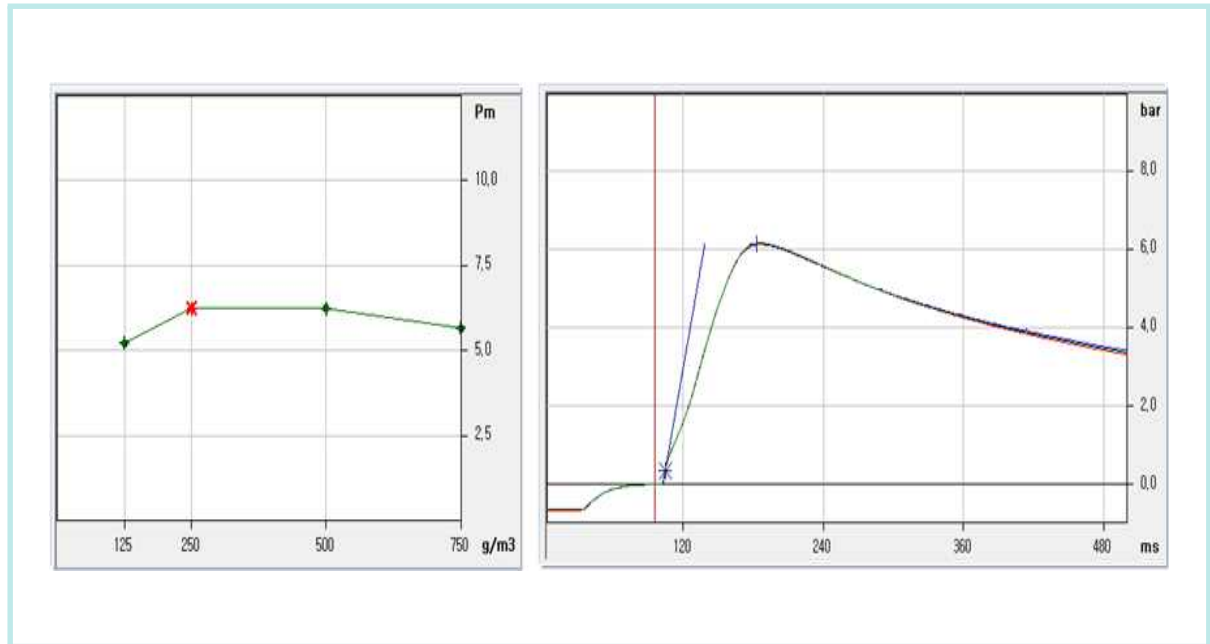
탄소나노튜브 시료 1과 2의 다양한 농도에서 실시된 폭발압력 측정결과와 최대폭발압력이 발생한 농도에서의 폭발과형을 [그림 9]와 [그림 10] 그리고 <표 3>에 나타내었다. [그림 9]와 <표 3>에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브 시료 1의 최대폭발압력은 250 g/m<sup>3</sup> 농도에서 6.2 bar로 측정되었다. 최대폭발압력이 측정된 농도에서의 연소시간(duration of combustion)은 87 ms로 측정되었다. 분진폭발시험에서 연소시간이란 점화가 시작된 시점부터 압력이 정점에 도달할 때까지의 시간을 의미한다.

[그림 10]와 <표 3>에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브 시료 2의 최대폭발압력은 250 g/m<sup>3</sup> 농도에서 6.3 bar로 측정되었다. 최대폭발압력이 측정된 농도에서의 연소시간(duration of combustion)은 82 ms로 측정되었다.

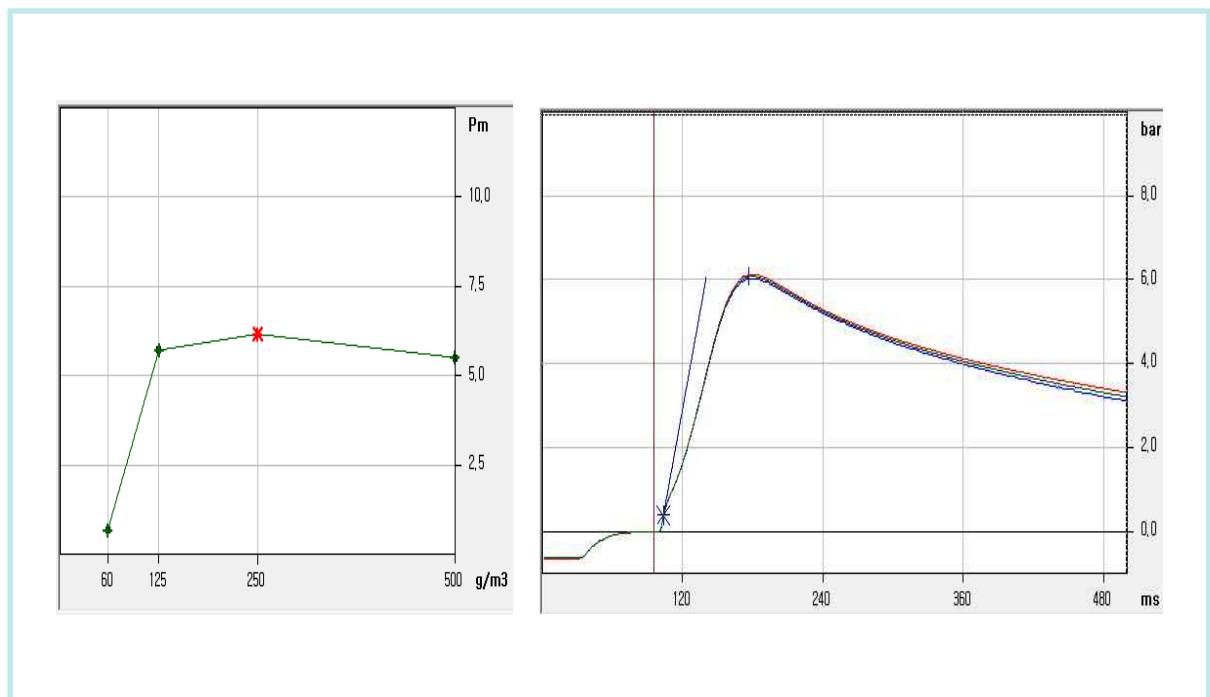
탄소나노튜브 시료 1과 2 모두 부유분진의 농도 250 g/m<sup>3</sup> 에서 거의 일치하는 최대폭발압력이 측정되었으며, 최대폭발압력이 측정된 농도에서 연소시간도 82 ms와 87 ms로 거의 일치하였다. 여기서 탄소나노튜브의 최대폭발압력이 발생한 농도에서의 연소시간은 금속 분진이나 플라스틱 분진의 연소시간(30 ms ~ 60 ms)보다 크다는 것을 확인할 수 있다. 이는 탄소나노튜브 분진의 화염전파속도가 금속 분진이나 플라스틱 분진의 화염전파속도보다 작다는 것을 의미한다고 할 수 있다.

<표 3> 탄소나노튜브 시료 1, 2의 최대폭발압력 시험결과

| 시료명         | 최대폭발압력 [bar] | 농도 [g/cm <sup>3</sup> ] |
|-------------|--------------|-------------------------|
| 탄소나노튜브 시료 1 | 6.3          | 250                     |
| 탄소나노튜브 시료 2 | 6.2          | 250                     |



[그림 9] 탄소나노튜브 시료 1의 최대폭발압력 측정결과



[그림 10] 탄소나노튜브 시료 2의 최대폭발압력 측정결과

### 3) 최대폭발압력상승속도(분진폭발지수)

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

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

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

$K_{st}$  값의 주된 용도는 폭발압력의 경감을 위한 폭발방산구의 설계와 자동폭발억제장치의 방호대책을 강구하는데 중요한 데이터로 활용된다.

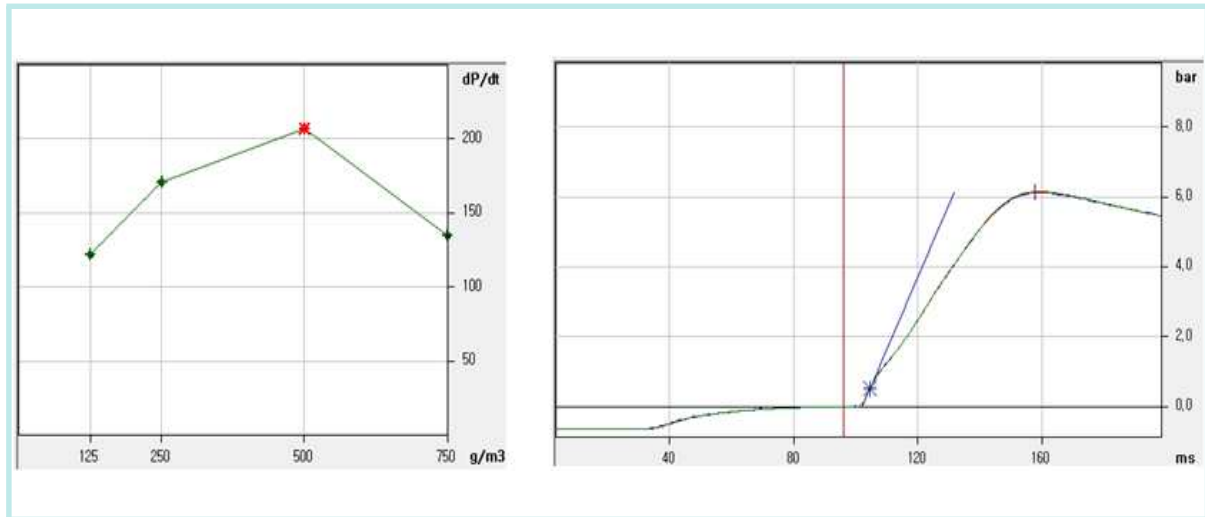
분진폭발지수인  $K_{st}$  값에 따라 폭발등급은 <표 4>와 같이 세 개의 등급으로 나뉜다.

<표 4> 분진폭발 등급

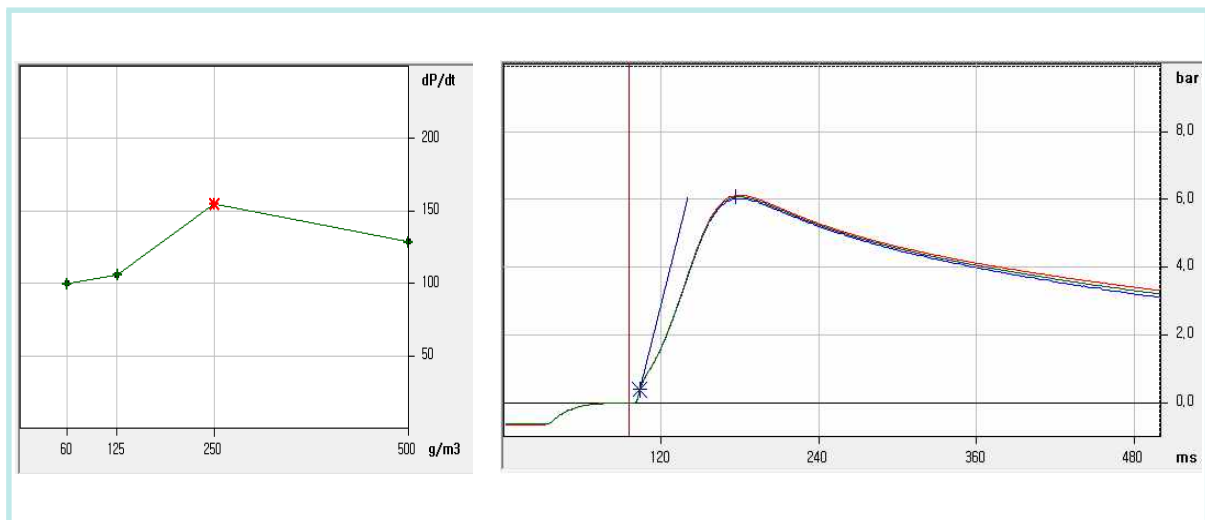
| 폭발등급 | $K_{st}$ [bar·m/s] | 폭발의 특징              |
|------|--------------------|---------------------|
| St 1 | > 0 to 200         | 폭발에 의한 위험성이 약한 분진   |
| St 2 | > 200 to 300       | 폭발에 의한 위험성이 큰 분진    |
| St 3 | > 300              | 폭발에 의한 위험성이 매우 큰 분진 |

[그림 11]과 <표 5>에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브 시료 1의 최대폭발압력상승속도는  $500 \text{ g/m}^3$  농도에서 207 bar/s로 측정되었으며, 이를 Cubic law에 따라 계산하면 분진폭발지수  $K_{st}$ 는  $56 \text{ bar} \cdot \text{m/s}$ 로 폭발등급 St 1에 해당한다고 할 수 있다. 또한 [그림 12]과 <표 5>에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브 시료 2의 최대폭발압력상승속도는  $250 \text{ g/m}^3$  농도에서 155 bar/s로 측정되었으며, 이를 Cubic law에 따라 계산하면 분진폭발지수  $K_{st}$ 는  $42 \text{ bar} \cdot \text{m/s}$ 로 폭발등급 St 1에 해당한다고 할 수 있다. 평균입도가 작은 탄소나노튜브 시료 1에서 최대폭발압력상승속도가 더 크게 측정되었으나, 두 시료 모두 폭발등급이 St 1으로 폭발에 의한 위험성이 약한 분진으로 평가되어 졌다. 또한 각 시료의 최대폭발압력상승속도가 측정된 농도에서의 연소시간(80 ms 이상)이 금속 분진이나 플라스틱 분진(60 ms 이

하) 보다 크다는 것을 확인할 수 있다. 이는 탄소나노튜브 분진의 화염전파속도가 금속 분진이나 플라스틱 분진의 화염전파속도보다 작다는 것을 의미한다고 할 수 있다.



[그림 11] 탄소나노튜브 시료 1의 최대폭발압력상승속도 측정결과



[그림 12] 탄소나노튜브 시료 2의 최대폭발압력상승속도 측정결과

<표 5> 탄소나노튜브 시료 1, 2의 최대폭발압력상승속도 시험결과

| 시료명         | 최대폭발압력 [bar/s] | 분진폭발지수 [bar·m/s] | 농도 [g/cm³] |
|-------------|----------------|------------------|------------|
| 탄소나노튜브 시료 1 | 207            | 56               | 500        |
| 탄소나노튜브 시료 2 | 155            | 42               | 250        |

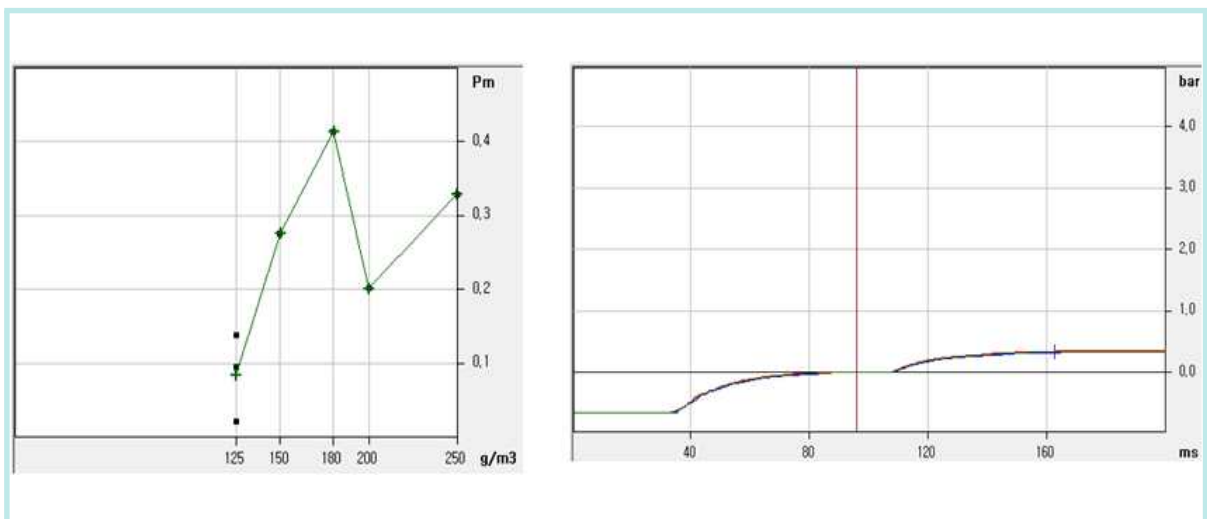
#### 4) 폭발하한농도

시료의 폭발하한농도(LEL)를 측정하기 위해 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 다양한 농도에서 폭발유무 시험을 실시하였다. 시험규격(EN 14034-3)에 따라 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 실험값에 의한 폭발하한농도는 3회 이상 연속적으로 폭발이 발생하지 않은 가장 높은 농도를 폭발하한농도(LEL)로 나타낸다.

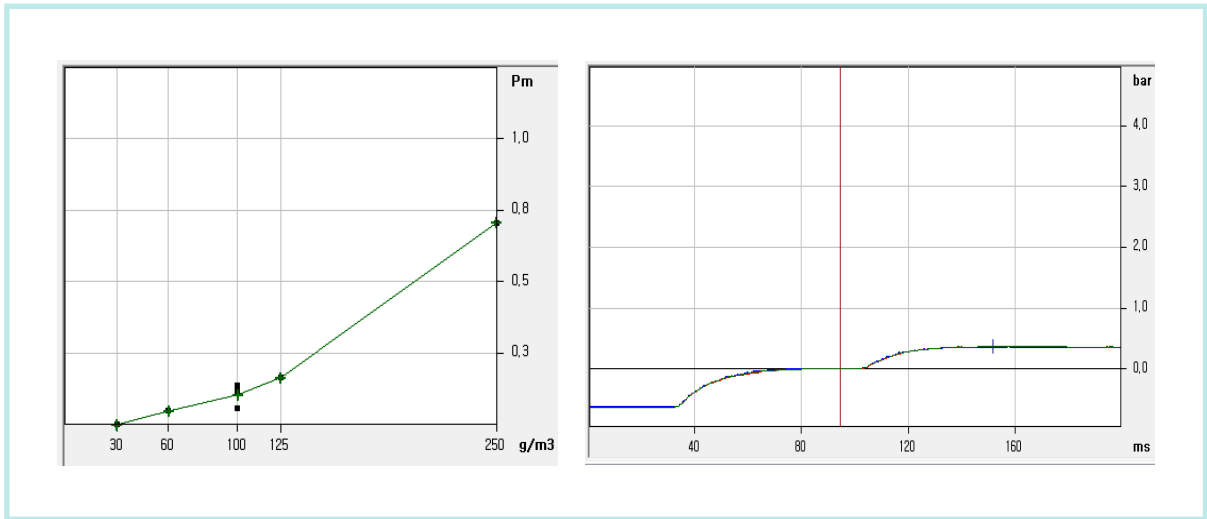
탄소나노튜브 시료 1과 2의 다양한 농도에서의 폭발유무 시험결과와 폭발하한농도에서 분진폭발에 의한 압력이 생성되지 않은 폭발압력파형을 [그림 13]과 [그림 14]에 나타내었다. [그림 13]과 [그림 14] 그리고 <표 6>에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브 시료 1과 2의 폭발하한농도는 각각  $125 \text{ g/m}^3$ 과  $100 \text{ g/m}^3$ 로 유사하게 측정되었으나 입도분포 범위가 좁은 탄소나노튜브 시료 2에서 폭발하한농도가 조금 더 낮게 나타났다.

<표 6> 탄소나노튜브 시료 1, 2의 폭발하한농도 시험결과

| 시료명         | 농도 [ $\text{g/cm}^3$ ] |
|-------------|------------------------|
| 탄소나노튜브 시료 1 | 125                    |
| 탄소나노튜브 시료 2 | 100                    |



[그림 13] 탄소나노튜브 시료 1의 폭발하한농도 측정결과



[그림 14] 탄소나노튜브 시료 2의 폭발하한농도 측정결과

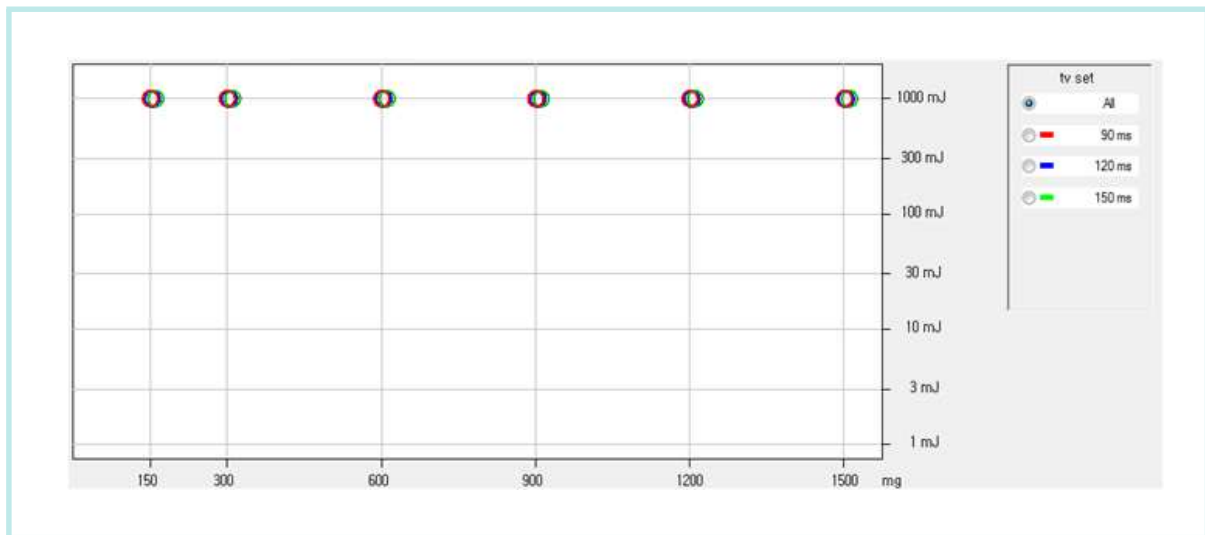
### 5) 최소점화에너지

부유분진의 일부분에 일정 크기의 에너지를 가하면 분진운이 착화 또는 폭발을 일으키게 되는데 이 때 필요한 최소 크기의 에너지를 최소점화에너지(MIE)라고 한다. 최소점화에너지는 입도분포 및 분진 분산 후의 지연시간에 영향을 받는데 일반적으로 분진의 입도가 작아질수록 최소점화에너지도 작아진다.

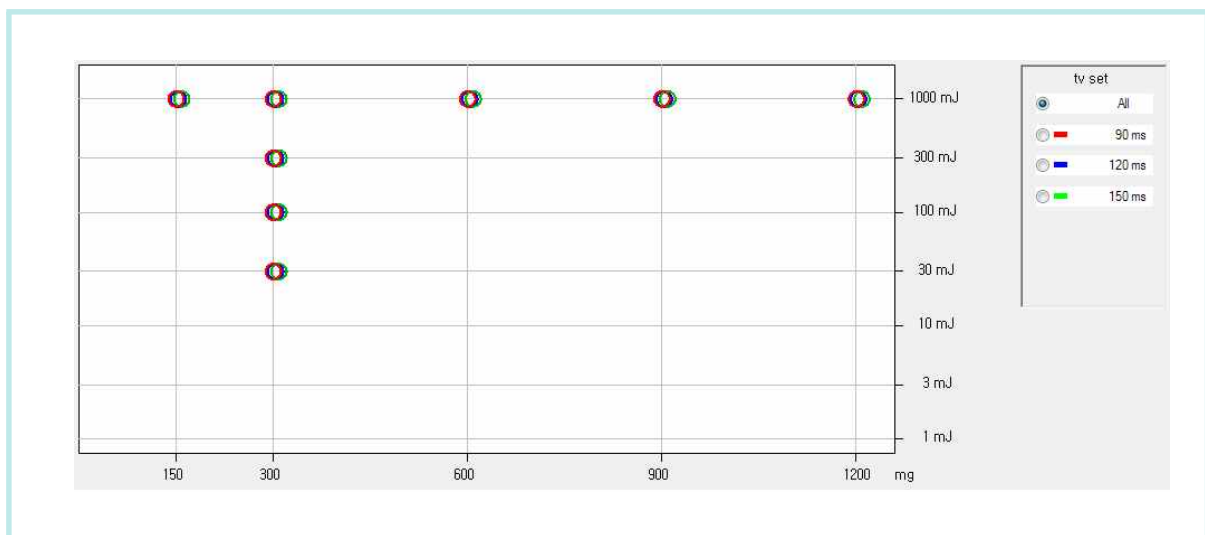
탄소나노튜브 시료 1과 2의 분진농도를 변화시키면서 최소점화에너지(MIE)를 MIKE 3로 측정하였다. 또한 분진 분산 후의 지연시간(tv)의 변화에 따른 MIE를 조사하였으며 점화 지연시간은 각각 90 ms, 120 ms, 150 ms로 설정하여 실험을 실시하였다.

[그림 15]와 [그림 16]은 탄소나노튜브 시료 1과 2를 다양한 농도에서 점화 지연시간 90 ms, 120 ms, 150 ms로 설정하여 최소점화에너지를 측정한 그래프이다. [그림 15]와 [그림 16]에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브 시료 1과 2 모두 최소점화에너지는 1000 mJ를 초과하는 것으로 측정되었다. 이는 두 시료의 폭발하한농도 시험에서 예상할 수 있는 결과라고 할 수 있다. 즉, 2 kJ의 점화에너지를 사용하여 실시한 폭발하한농도 시험에서 폭발하한농도 이상에서 측정된 폭발압력을 살펴보면 측정값이 상당히 낮다는 것으로부터 탄소나노튜브 시료 1과 2의 최소점화에너지는 2 kJ 부근으로 상당히 높다는 것을 예측할 수 있었다.

결론적으로 탄소나노튜브 시료 1과 2는 분진폭발이 가능한 물질이지만 점화에 필요한 에너지는 사업장에서 발생할 수 있는 정전기 등의 에너지 보다 상당히 높다는 것을 알 수 있다.



[그림 15] 탄소나노튜브 시료 1의 최소점화에너지 측정결과



[그림 16] 탄소나노튜브 시료 2의 최소점화에너지 측정결과

부유분진의 점화 민감도(Ignition Sensitivity)는 위험성평가 및 방호대책 수립을 위한 중요한 인자이다. VDI 2263 Part6에서는 최소점화에너지가 10 mJ 이상이면 <표 7>와 같이 해당 분진은 Normal ignition sensitivity로 분류되어진다. 따라서 탄소나노튜브 시료 1과 2의 점화 민감도는 <표 7>에 따라 Normal ignition sensitivity로 분류할 수 있다. 하지만 10 J의 에너지를 사용하는 분진폭발 스크리닝 시험장치(MP 5)로 시험을 실시한 결과 탄소나노튜브 시료 1과 2는 점화되지 않았다. 즉, 탄소나노튜브 시료 1과 2의 최소점화에너지

지는 10 J 보다 크고 2 kJ(폭발하한농도 시험에 사용한 에너지) 보다 작다고 할 수 있다. 즉, <표 7>에 나타낸 최소점화에너지에 따른 점화 민감도는 사업장에서 발생할 수 있는 정전기 방전 등 점화원의 범위에 따라 분류한 것이므로 탄소나노튜브 분진 1과 2는 VDI 2263 Part6에서 제시하는 민감도(Normal ignition sensitivity) 범위에 포함되지 않는 아주 낮은 민감도를 갖는다고 할 수 있다.

<표 7> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도

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

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

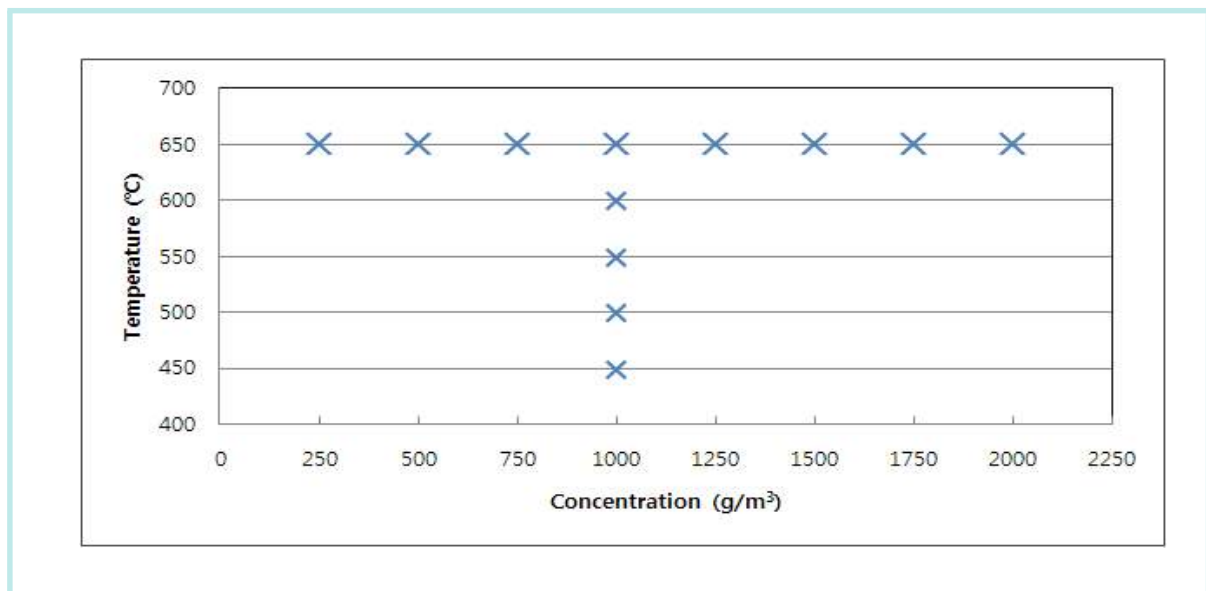
분진폭발을 일으키기 위해 필요한 점화원으로 작용할 수 있는 것은 대표적으로 정전기 방전에너지가 있으며, 일반적으로 정전기 방전의 종류에는 Corona discharge(0.025 mJ 이하), Brush discharge(3 mJ 이하), Conical pile discharge(1 J 이하), Spark discharge(1 J 이하), Propagating brush discharge(10 J 이하) 등이 있다. <표 7>은 인덱턴스가 없는 상태에서 측정된 최소점화에너지를 기준으로 하여 분류하였으나 일반적으로 인덱턴스가 존재하는 상태에서 측정된 최소점화에너지가 더 작기 때문에 안전을 위한 관점에서 볼 때 본 기준을 적용하여도 무방하다고 할 수 있다.

## 6) 최소점화온도

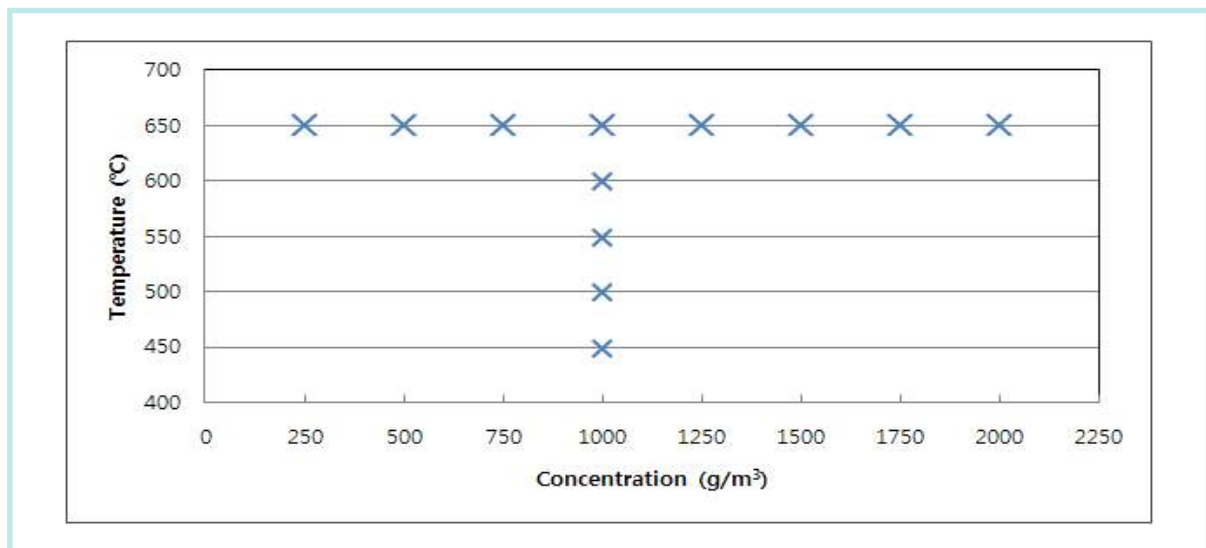
부유분진의 최소점화온도(MIT) 시험은 GG(Godbert-Greenwald) furnace와 BAM furnace 형식으로 분류할 수 있다. 탄소나노튜브 시료 1과 2의 최소점화온도는 GG furnace를 사용하여 측정하였다. 일반적으로 GG furnace로 측정된 최소점화온도가 BAM

furnace로 측정된 최소점화온도보다 높게 나타난다.

[그림 17]과 [그림 18]은 탄소나노튜브 시료 1과 2의 다양한 농도에서 로(furnace)의 온도 650 °C 이하에서 최소점화온도를 측정된 결과를 나타낸 그래프이다. [그림 17]과 [그림 18]에서 볼 수 있듯이 탄소나노튜브 시료 1과 2는 250 g.m<sup>3</sup>에서 2000 g/m<sup>3</sup>의 농도범위에서 로(furnace)의 온도 650 °C이하에서는 점화가 이루어지지 않았다. 이는 탄소나노튜브 시료 1과 2의 최소점화온도는 650 °C를 초과한다는 것을 의미한다.



[그림 17] 탄소나노튜브 시료 1의 최소점화온도 측정결과



[그림 18] 탄소나노튜브 시료 2의 최소점화온도 측정결과

## 2. 분진폭발 위험장소 구분

본 위험성평가에서는 탄소나노튜브의 제조·취급 공정의 분진폭발 위험장소 구분을 위하여 NFPA 499 "Recommended Practice for the Classification of Combustible Dust and Hazardous (classified) Location for Electrical Installations in Chemical Process Areas(2008)"에서 제시된 폭발강도(explosion severity)와 점화감도(Ignition sensitivity)를 계산하여 탄소나노튜브 제조·취급공정의 분진폭발 위험장소 구분을 실시하였다.

NFPA 499에서는 가연성 분진(Combustible dust)를 Class II로 분류하여 E, F, G 그룹으로 나누어 분진폭발 위험장소로 구분하고 있다. 가연성 분진(Combustible dust)의 종류는 NFPA 499 Code에 표로 나열하고 있으며, 이들 분진은 모두 점화감도(Ignition sensitivity)가 0.2 이상이거나 폭발강도(explosion severity)가 0.5 이상이다. 즉, 점화감도(Ignition sensitivity)가 0.2 미만이고 폭발강도(explosion severity)가 0.5 미만인 분진의 경우에는 Class II인 가연성 분진으로 분류되지 않아 분진폭발 위험장소로 구분하지 않는다.

NFPA 499 "Recommended Practice for the Classification of Combustible Dust and Hazardous (classified) Location for Electrical Installations in Chemical Process Areas(2008)

**A.4.5.2** The materials, and their group classifications, listed in Table 4.5.2, were taken from NMAB 353-3, *Classification of Combustible Dusts in Accordance with the National Electrical Code*, published by the National Academy of Sciences. Dusts having ignition sensitivities equal to or greater than 0.2, or explosion severities equal to or greater than 0.5, are listed. Dusts with explosibility parameters that fall below these limits are generally not considered to be significant explosion hazards and, therefore, are not included in this table. Selection of electrical equipment for dusts that sublime or melt below the operating temperature of the equipment requires additional consideration of the properties of the specific dust. Electrical equipment evaluated and found acceptable for use in the presence of dusts might not be acceptable when exposed to molten material.

NFPA 499 Code에서 제시된 점화감도(Ignition sensitivity)와 폭발강도(Explosion severity)는 해당분진과 기준물질인 Pittsburgh seam coal의 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 폭발하한농도, 최소점화에너지, 최소점화온도를 사용하여 얻어진다.

점화감도(Ignition sensitivity, I.S.)는 해당분진의 최소점화온도(MIT), 최소점화에너지(MIE), 폭발하한농도(LEL)의 곱과 Pittsburgh seam coal의 최소점화온도(MIT), 최소점화에너지(MIE), 폭발하한농도(LEL)의 곱의 비로 아래와 같이 계산된다.

$$I.S. = \frac{(MIT \times MIE \times LEL)_{\text{Pittsburgh Coal}}}{(MIT \times MIE \times LEL)_{\text{sample}}}$$

폭발강도(Explosion severity, E.S.)는 해당분진의 최대폭발압력( $P_{\max}$ )과 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{\max}]$ 의 곱과 Pittsburgh seam coal의 최대폭발압력( $P_{\max}$ )과 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{\max}]$ 의 곱의 비로 아래와 같이 계산된다.

$$E.S. = \frac{(P_{\max} \times dP/dt_{\max})_{\text{sample}}}{(P_{\max} \times dP/dt_{\max})_{\text{Pittsburgh Coal}}}$$

추가적으로 폭발지수(Index Explosibility, IE)는 점화감도(Ignition sensitivity, I.S.)와 폭발강도(Explosion severity, E.S.)의 곱으로 다음과 같이 계산된다.

$$I.E. = \text{Ignition sensitivity} \times \text{Explosion severity}$$

미국 광산국(US Bureau of mines)에서는 점화감도(Ignition sensitivity, I.S.), 폭발강도(Explosion severity, E.S.), 폭발지수(Index Explosibility, IE)를 사용하여 <표 8>과 같이 상대적 폭발 위험등급(Relative explosion hazard rating)을 분류하고 있다.

<표 8> 상대적 폭발 위험등급(Relative explosion hazard rating)

| Relative explosion hazard rating | Ignition sensitivity | Explosion severity | Index of explosibility |
|----------------------------------|----------------------|--------------------|------------------------|
| Weak                             | < 0.2                | < 0.5              | < 0.1                  |
| Moderate                         | 0.2 ~ 1.0            | 0.5 ~ 1.0          | 0.1 ~ 1.0              |
| Strong                           | 1.0 ~ 5.0            | 1.0 ~ 2.0          | 1.0 ~ 10               |
| Severe                           | > 5.0                | > 2.0              | > 10                   |

NFPA 499 Code를 적용하여 탄소나노튜브 제조·취급공정의 분진폭발 위험장소 구분을 하기 위해서는 탄소나노튜브 분진의 점화감도와 폭발강도를 산정하여야 한다. <표 9>에 탄소나노튜브의 점화감도와 폭발강도를 산정하기 위하여 시험에 의하여 얻어진 탄소나노튜브 시료 1, 2와 Pittsburgh seam coal의 최대폭발압력 등의 분진폭발특성과 최소점화에너지 그리고 최소점화온도를 나타내었다. <표 9>로부터 탄소나노튜브 분진은 기준물질인 Pittsburgh seam coal에 비하여 폭발강도와 점화감도가 낮다는 것을 예상할 수 있다.

<표 9> 탄소나노튜브 시료의 분진폭발특성

|                               | 탄소나노튜브 시료1 | 탄소나노튜브 시료2 | Pittsburgh seam coal   |
|-------------------------------|------------|------------|------------------------|
| 평균입도 [ $\mu\text{m}$ ]        | 124.2      | 293.5      | 75                     |
| 최대폭발압력 [bar]                  | 6.3        | 6.2        | 7.1                    |
| 최대폭발압력상승속도 [bar/s]            | 207        | 155        | 530                    |
| 분진폭발지수 [bar·m/s]              | 56 (St1)   | 42 (St1)   | 143 (St1)              |
| 폭발하한농도 [ $\text{g/m}^3$ ]     | 125        | 100        | 43                     |
| 최소점화에너지 [mJ]                  | > 1000     | > 1000     | 140 mJ                 |
| 최소점화온도 [ $^{\circ}\text{C}$ ] | > 650      | > 650      | 580 $^{\circ}\text{C}$ |

※ Pittsburgh seam coal의 분진폭발특성 시험값은 미국 FAUSKE에서 제공한 값임.

탄소나노튜브 시료 1과 2의 점화감도와 폭발강도 등을 산정하여 <표 10>에 나타내었다. <표 10>에서 볼 수 있듯이 두 시료 모두 점화감도와 폭발강도가 각각 0.2와 0.5 미만으로 나타났으며, 또한 상대적 폭발 위험 등급도 weak로 가장 낮은 것으로 나타났다. 따라서 탄소나노튜브 시료 1과 2는 NFPA 499 Code에 따른 가연성 분진 Class II로 분류되지 않으므로 탄소나노튜브 분진 1과 2의 제조·취급 공정은 분진폭발 위험장소로 구분되지 않는다.

<표 10> 탄소나노튜브 분진의 점화감도 및 폭발강도

|             | Relative explosion hazard rating | Ignition sensitivity | Explosion severity | Index of explosibility |
|-------------|----------------------------------|----------------------|--------------------|------------------------|
| 탄소나노튜브 시료 1 | weak                             | 0.04                 | 0.34               | 0.01                   |
| 탄소나노튜브 시료 2 | weak                             | 0.05                 | 0.26               | 0.01                   |

### 3. 화학사고 예방을 위한 안전보건제도 개선방안

산업안전보건법 산업안전보건기준에 관한 규칙 제230조(폭발위험이 있는 장소의 설정 및 관리)에서는 “인화성 고체를 제조·사용하는 장소”에 대하여 분진폭발 위험장소 구분도 한국산업표준으로 정하는 기준에 따라 작성·관리하도록 하고 있다.

산업안전보건법 시행규칙 별표 11의2(유해인자의 분류기준)에서 인화성 고체라 함은 쉽게 연소되거나 마찰에 의하여 화재를 일으키거나 촉진할 수 있는 물질로 정의하고 있으며, 고용노동부 고시 “화학물질의 분류·표시 및 물질안전보건자료에 관한 기준”에서 <표 11>과 같이 인화성고체를 분류하고 있다. 또한 산업안전보건기준에 관한 규칙 별표 1(위험물질의 종류)에서는 <표 12>와 같은 물질을 물반응성 물질 및 인화성 고체로 나열하고 있다.

<표 11> 인화성 고체의 분류

| 구분 | 구분기준                                                                                                                                                   |
|----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1  | 연소속도 시험결과 다음 어느 하나에 해당하는 물질 또는 혼합물<br>① 금속분말 이외의 물질 또는 혼합물 : 습윤 부분이 연소를 중지시키지 못하고, 연소시간이 45초 미만이거나 연소속도가 2.2 mm/s를 초과<br>②금속분말 : 연소시간이 5분 이하           |
| 2  | 연소속도 시험결과 다음 어느 하나에 해당하는 물질 또는 혼합물<br>① 금속분말 이외의 물질 또는 혼합물 : 습윤 부분이 4분 이상 연소를 중지시키고, 연소시간이 45초 미만이거나 연소속도가 2.2 mm/s를 초과<br>②금속분말 : 연소시간이 5분 초과, 10분 이하 |

<표 12> 물반응성 물질 및 인화성 고체의 종류(산업안전보건기준에 관한 규칙)

| 물반응성 물질 및 인화성 고체 |                                  |
|------------------|----------------------------------|
| 가. 리튬            | 자. 금속분말(마그네슘 분말은 제외한다)           |
| 나. 칼륨·나트륨        | 차. 알칼리금속(리튬·칼륨 및 나트륨은 제외한다)      |
| 다. 황             | 카. 유기 금속화합물(알킬알루미늄 및 알킬리튬은 제외한다) |
| 라. 황린            | 타. 금속의 수소화물                      |
| 마. 황화인·적린        | 파. 금속의 인화물                       |
| 바. 셀룰로이드류        | 하. 칼슘 탄화물, 알루미늄 탄화물              |
| 사. 알킬알루미늄·알킬리튬   | 거. 그 밖에 가목부터 하목까지의 물질과 같은 정도의 발화 |
| 아. 마그네슘 분말       | 성 또는 인화성이 있는 물질                  |
|                  | 너. 가목부터 거목까지의 물질을 함유한 물질         |

산업안전보건법에서는 분진폭발 위험장소 구분 대상을 인화성 고체로 규정하고 있으나, KS C IEC 600978-10-2 “폭발성 분위기 - 제10 - 2부 : 장소구분 - 가연성 분진 분위기”에서는 가연성 분진으로 규정하고 있다. KS C IEC 600978-10-2에서 정의하는 가연성 분진이란 “공기 중 부유할 수 있으며, 자중에 의해 침적될 수 있는 공칭크기 500  $\mu\text{m}$  이하의 미세한 고체 입자로 공기 중 연소 및 발열할 수 있고, 대기압 정상 온도에서 공기와 폭발성 혼합기체를 형성할 수 있는 분진”을 말한다.

또한 분진폭발 위험장소 구분 대상 물질의 정의도 산업안전보건법에서는 연소시간과 연소속도로 정하고 있으나 KS C IEC 600978-10-2에서는 입자의 크기로 정하고 있다. 산업안전보건법에 따른 연소속도나 연소시간은 동일한 물질이라도 입자의 크기에 달라지므로 모든 물질에 대해 연소시험을 거쳐야 인화성 고체에 해당되는지를 판단할 수 있다.

산업안전보건법에 의하여 분진폭발 위험장소 구분을 하여야 하는 분진이라도 KS C IEC 600978-10-2에 해당되지 않거나, KS C IEC 600978-10-2 기준에 의하여 분진폭발 위험장소로 구분하여야 하는 분진이라도 산업안전보건법에 해당되지 않는 경우에는 분진폭발 위험장소 구분을 하지 않을 수 있다. 따라서 분말로 취급되는 물질 중 연소속도나 연소시간을 시험을 통하여 산업안전보건법에서 정의하는 인화성 고체에 해당되고 KS C IEC 600978-10-2에서 정의하는 가연성 분진(폭발성 분위기를 형성할 수 있는 입도가 500  $\mu\text{m}$  이하인 분진)에 해당되는 경우에 분진폭발 위험장소로 구분한다.

그러나 산업안전보건법에서 정의하는 인화성 고체의 시험방법은 퇴적 분진에 적용되는 방법으로 부유 분진의 폭발 위험을 평가하는 방법으로 적절하지 않다고 판단된다. 즉, 분진폭발 위험장소 구분을 하여야 하는 물질의 판정은 부유분진의 최대폭발압력 등 분진폭발특성과 부유분진의 최소점화에너지와 최소점화온도 등을 활용되어야 할 것으로 사료된다. 또한, KS C IEC 600978-10-2의 가연성 분진에서 말하는 폭발성 분위기에 대한 명확한 정의가 되어 있지 않다. 즉, 분진폭발은 할 수 있는 물질이나 점화에 필요한 에너지가 사업장에서 발생할 수 있는 점화원 이상의 에너지일 경우 또는 폭발강도가 아주 낮은 경우 해당분진이 폭발성 분위기를 형성할 수 있는 물질인지에 대하여 명확하게 정의되어 있지 않다.

따라서 분진폭발 위험장소 구분이 필요한 물질의 판정은 본 위험성평가에서 사용된 해당분진의 분진폭발특성 값을 이용한 점화감도(Ignition sensitivity)와 폭발강도(Explosion severity)를 적용하는 것이 합리적이라 사료되며, 실제 사업장에 적용하기 위해서는 <표 13>과 같이 관련 조항을 개정할 필요가 있다고 판단된다.

<표 13> 화학사고 예방을 위한 관련법규 개선방안

| (산업안전보건기준에 관한 규칙) 현행                                                                                                                                                                                                                                                      | (산업안전보건기준에 관한 규칙) 개정(안)                                                                                                                                                                                                                                                                |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 제230조(폭발위험이 있는 장소의 설정 및 관리) ①사업주는 다음 각 호의 장소에 대하여 폭발위험장소의 구분도(區分圖)를 작성하는 경우에는 「산업표준화법」에 따른 한국산업표준으로 정하는 기준에 따라 가스폭발위험장소 또는 분진폭발 위험장소로 설정하여 관리하여야 한다.<br>1. 인화성 액체의 증기나 인화성 가스 등을 제조·취급 또는 사용하는 장소<br>2. 인화성 고체를 제조·사용하는 장소<br><br>②사업주는 제1항에 따른 폭발위험장소의 구분도를 작성·관리하여야 한다. | 제230조(폭발위험이 있는 장소의 설정 및 관리) ①사업주는 다음 각 호의 장소에 대하여 폭발 위험장소의 구분도(區分圖)를 작성하는 경우에는 「산업표준화법」에 따른 한국산업표준으로 정하는 기준에 따라 가스폭발위험장소 또는 분진폭발 위험장소로 설정하여 관리하여야 한다.<br>1. 인화성 액체의 증기나 인화성 가스 등을 제조·취급 또는 사용하는 장소<br>2. <b>별표에 해당되는 고체를 제조·사용하는 장소</b><br><br>②사업주는 제1항에 따른 폭발위험장소의 구분도를 작성·관리하여야 한다. |

## 별표

### 분진폭발 위험장소 구분이 필요한 물질 판정기준

#### 1. 대상물질

평균입도가 500  $\mu\text{m}$  이하인 고체입자로 점화감도가 0.2 이상 또는 폭발강도가 0.5 이상인 물질

#### 2. 점화감도와 폭발강도 산출방법

$$\begin{aligned} \text{점화감도} &= \frac{(MIT \times MIE \times LEL)_1}{(MIT \times MIE \times LEL)_2} \\ \text{폭발강도} &= \frac{[P_{\max} \times (dP/dt)_{\max}]_2}{[P_{\max} \times (dP/dt)_{\max}]_1} \end{aligned}$$

주) MIT : 부유분진의 최소점화온도

MIE : 부유분진의 최소점화에너지

LEL : 부유분진의 폭발하한농도

$P_{\max}$  : 부유분진의 최대폭발압력

$(dP/dt)_{\max}$  : 부유분진의 최대폭발압력상승속도

첨자 1 : 기준물질(Pittsburgh seam coal)

첨자 2 : 판정대상 물질

## IV. 요약 및 결론

본 위험성평가는 탄소나노튜브(Multi-Walled CNT)에 대한 최대폭발압력 등의 분진폭발 특성을 분석하여 탄소나노튜브(CNT) 분진의 분진폭발 위험성을 조사하고, NFPA 499 Code를 적용하여 탄소나노튜브 제조·사용 공정의 분진폭발 위험장소를 구분하여 화학사고 예방에 기여하고자 수행한 것으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 탄소나노튜브 시료 1과 2의 입도분포를 건식방법으로 측정한 결과 부피기준 평균입도는 각각  $124.2 \mu\text{m}$ 와  $293.5 \mu\text{m}$ 로 나타났다. 입도분포가 마이크로미터( $\mu\text{m}$ )로 측정되는 이유는 탄소나노튜브란 튜브모양의 탄소로서 그 직경이 나노미터이며 길이는 몇 나노미터에서부터 1밀리미터까지를 말하는데 입도분석장치가 탄소나노튜브의 입도를 직경이 아닌 길이 방향으로 추정하여 계산하기 때문이다.
- 2) 탄소나노튜브 시료 1과 2의 최대폭발압력은 부유분진의 농도  $250 \text{ g/m}^3$ 에서 각각 6.3 bar와 6.2 bar로 측정되었으며, 최대폭발압력이 발생한 농도에서의 폭발압력과형을 조사한 결과 연소시간이 일반적인 금속분진이나 플라스틱분진보다 크다는 것을 확인할 수 있었다.
- 3) 탄소나노튜브 시료 1과 2의 최대폭발압력상승속도는 부유분진의 농도가 각각  $500 \text{ g/m}^3$ 과  $250 \text{ g/m}^3$ 에서  $207 \text{ bar/s}$ ( $K_{\text{st}} = 56 \text{ bar} \cdot \text{m/s}$ )와  $155 \text{ bar/s}$ ( $K_{\text{st}} = 42 \text{ bar} \cdot \text{m/s}$ )로 측정되었으며, 이는 분진폭발등급 St 1에 해당되는 약한 폭발력을 가지는 것으로 나타났다.
- 4) 탄소나노튜브 시료 1과 2의 폭발하한농도는 각각  $125 \text{ g/m}^3$ 과  $100 \text{ g/m}^3$ 으로 나타났으며, 입도분포 범위가 좁은 탄소나노튜브 시료 2에서 폭발하한농도가 조금 더 낮게 나타났다.
- 5) 탄소나노튜브 시료 1과 2의 최소점화에너지를 MIKE 3로 측정한 결과 두 시료 모두  $1000 \text{ mJ}$ 를 초과하는 것으로 측정되었으며, 이는 탄소나노튜브 시료 1과 2는 분진폭발이 발생할 수 있는 물질이지만 점화에 필요한 에너지는 상당히 높다는 것을 알 수

있었다.

- 6) 탄소나노튜브 시료 1과 2의 부유분진의 최소점화온도를 측정한 결과 두 시료 모두 650℃를 초과하는 것으로 나타났다.
- 7) 탄소나노튜브 시료 1과 2의 제조·사용 공정의 분진폭발 위험장소 구분을 위하여 NFPA 499 Code에서 제시된 점화감도와 폭발강도를 산출한 결과 점화감도는 각각 0.04와 0.05로 나타났으며 폭발강도는 각각 0.34와 0.26으로 나타났다. 이는 NFPA 499 Code에서 제시된 분진폭발 위험장소로 구분하여야 하는 가연성분진에 해당되지 않는다.
- 8) 본 위험성평가에서 탄소나노튜브 시료 1과 2의 제조·사용 공정에 대한 분진폭발 위험장소 구분에 사용된 방법을 적용한 화학사고 예방을 위한 안전보건제도 개선방안을 제시할 수 있었다.

## 참고문헌

1. NFPA 499 “Recommended Practice for the Classification of Combustible Dusts and of Hazardous (Classified) Locations for Electrical Installations in Chemical Process Areas”, 2008
2. KOSHA GUIDE E - 99 - 2013 “분진폭발 위험장소 설정에 관한 기술지침”
3. KS C IEC 60079 - 10 - 2 “폭발성 분위기 - 제10-2부 : 장소구분 - 가연성 분진 분위기”, 2014
4. VDI 2263 part 6, “Dust fires and dust explosions; hazards, assessment, protective measures ; dust fires and explosion protection in dust extracting installations”, 2007.
5. Richard Siwk and Christoph Cesana, “Ignition Behavior of Dusts: Meaning and Interpretation”, Process safety Progress”, vol. 14. No 2. pp. 107-119, 1995.
6. Eckhoff, R. K., Dust explosions in the process industries-3rd ed., Gulf professional publishing (2003).

## 연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
- 연구책임자 : 이근원 (화학물질연구센터소장)
- 연구원 : 한인수 (연구위원, 위험성연구부)  
한우섭 (연구위원, 위험성연구부)  
이주엽 (연구위원, 위험성연구부)  
이정석 (연구원, 위험성연구부)  
최이락 (연구원, 위험성연구부)  
박상용 (연구원, 위험성연구부)
- 연구기간 : 2015. 9월 ~ 2015. 11월

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

## 탄소나노튜브의 분진폭발 위험장소 구분을 위한 위험성평가

2015-연구원-1140

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
  - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장 권혁면
  - 발 행 일 : 2016년 3월
  - 주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
  - 전 화 : 042) 869-0333
  - F A X : 042) 863-9002
  - Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
-