산업재해예방
안전보건공단
산업안전보건연구원

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

화력발전용 아역청탄 분진의 화재 · 폭발 위험성평가

2018년도 화학물질 위험성평가 보고서

요 약 문

화력발전용 석탄에 대한 연소기술의 발전과 발전원가 절감을 위한 노력들의 결과로 최근 저급탄의 사용량이 지속적으로 증가하고 있는데, 사용되는 저급탄의 주류는 황분이 높고 발열량이 낮은 아역청탄 계열로 알려져 있다. 이러한 아역청탄은 비교적 가채매장량이 풍부하고 가격이 저렴한 장점이 있지만 상대적으로 수분과 휘발분이 높고 발열량이 낮으며, 연소 시 수분에 의한 증발잠열 손실이 크고 탄을 저장하고 미분화하는 과정에서 자연발화의 가능성이 높은 단점을 가지고 있다. 최근에는 이러한 아역청탄의 특성과 관련된 화재 및 폭발사고가 연이어 발생하고 있다.

본 평가보고서에서는 2018년 경기도 포천에서 1명이 사망하고 4명이 부상당한 화재폭발 사고의 원인을 규명하고 재발을 방지하기 위하여 사고현장에서 채취한 발전소 연료용 아역청탄 시료의 화재폭발 위험성평가를 실시하였다.

그 결과, 해당 물질은 50 % 누적 평균을 기준으로 각각 체적평균 1.498 ㎛, 수평균 0.46 ㎛의 입도와 이중피크(bimodal) 형태의 입도분포형상을 나타냈으며, 체적평균 및 수평균 입도가 모두 2 ㎛ 이하 미세분진으로 분진운 형성 및 분진폭발의 위험성이 높은 것으로 평가되었다. 또한 TGA 및 DSC를 이용한 열적특성 평가에서는 불활성분위기에서 분해특성 등 반응성이 감소되었으나, 활성분위기에서는 (140 ~ 180) ℃에서 베이스라인을 이탈하는 발열이 시작되어 15,760 J/g의 열적산화반응열(heat of thermal oxidation reaction)을 나타냈다. 그리고 부유분진에 대한 분진폭발특성 평가결과에서는 25 g/㎥의 폭발하한농도, 643 kPa의 최대폭발압력과 35,556 kPa/s의 최대폭발압력상승속도를 갖는 St 1에 해당되는 분진 폭발위험성을 나타냈다. 그리고 분진폭발 발생 가능성의 척도라고 할 수 있는 최소점화에너지 평가결과, 전처리가 실시되지 않은 사고현장 채취 시료의 경우에는 규정된 조건에서 점화 및 화염전파가 관측되지 않았다. 그러나 사전 건조를 실시한 전처리 시료는 (3 ~ 10) mJ의 최소점화에너지를 갖는 것으로 평가되었다. 이렇게 낮은 점화에너지는 분진운에서 발생할 수 있는 정전기 방전에 의한 착화위험이 존재할 수 있기 때문에 접지 등 점화원의 관리에 충분한 주의를 기울일 필요가 있는 것으로 평가되었다. 또한 자연발화점 시험평가에서는 NF T 20-036에서 규정하고 있는 정의에 의하여 182 ℃의 자연발화점이 관측되었다. 그러나 시험과정에서 70 ℃를 전후에서 내부축열의 영향으로 판단되는 온도상승 변화가 관측되었으며, 시스템의 크기 및 주변환경과의 열교환에 영향을 받는 자연발화의 특성을 고려할 때 평가대상 시료의 자연발화를 방지하기 위한 관리온도 설정을 재검토할 필요가 있는 것으로 평가되었다.

이상의 결과를 종합하면, 화력발전용 아역청탄 분진은 취급되는 공정의 특성에 따라서는 미세분진의 발생과 축적이 수시로 이루어지며, 설비 특성 상 완전한 밀폐계 운전에 의

한 불활성화가 불가능하기 때문에 화재폭발의 발생을 방지하기 위하여 점화원의 관리가 매우 중요하다고 할 수 있다. 특히, 산지 및 등급에 따라서 수분, 휘발분 등 자연발화 특성이 변화될 수 있으며, 저탄 등 시료의 대량저장은 물론 설비 내부에 시료의 퇴적 등이 발생할 가능성이 높기 때문에 자연발화에 의한 내부점화원의 발생가능성 또한 높다고 할 수 있다. 따라서 화력발전용 아역청탄을 원료로 사용하는 경우에는 기본적인 분진폭발 방지대책에 더하여 자연발화 방지대책은 물론 폭발방산구 설치 등 사고발생 시 피해를 저감하기 위한 공학적 대책을 동시에 고려할 필요가 있다.

중심어 : 아역청탄, 자연발화, 분진폭발특성, 열중량분석(TGA), 시차주사열량분석(DSC)

차 례

요 약 문 ···· i

Ⅰ. 서 론 ···· 1

1. 배경 ···· 1
2. 사고개요 및 평가목적 ···· 2
3. 평가범위 및 평가항목 ···· 7

Ⅱ. 평가장비 및 방법 ···· 9

1. 입도분석 ···· 9
2. 열중량분석 ···· 11
3. 시차주사열량분석 ···· 13
4. 분진폭발특성 시험 ···· 15
5. 자연발화점 시험 ···· 19

Ⅲ. 결과 및 고찰 ···· 23

1. 입도분석 ···· 23
2. 열중량분석 ···· 25
3. 시차주사열량분석 ···· 27
4. 분진폭발특성 시험 ···· 29
5. 자연발화점 시험 ···· 37
6. 평가대상 시료의 물리적위험성 및 안전대책 ···· 40

Ⅳ. 요약 및 결론 ···· 45

참고문헌 ···· 47

표 차 례

<표 1> 석탄의 분류 및 구분기준 ································· 2
<표 2> 석탄의 공업분석 기준 ································· 3
<표 3> 물리적 위험성평가를 위한 평가항목 및 방법 ································· 8
<표 4> 입도분석의 재현성 최대허용편차 ································· 10
<표 5> TGA 사양 ································· 12
<표 6> DSC measuring cell 사양 ································· 14
<표 7> 분진폭발 특성 항목별 시험규격 ································· 16
<표 8> 자연발화점 반복 허용차 ································· 21
<표 9> 시료에 대한 건식 입도분석결과 ································· 23
<표 10> 시료에 대한 열중량분석 결과 요약 ································· 25
<표 11> 시료에 대한 시차주사열량분석 결과 요약 ································· 27
<표 12> 시료에 대한 분진폭발특성 평가결과 요약 ································· 29
<표 13> 분진의 폭발등급 분류 기준 ································· 31
<표 14> MIE에 따른 분진의 정전기 안전지침 ································· 36
<표 15> 시료에 대한 자연발화점 평가결과 요약 ································· 37
<표 16> 화력발전소 석탄 취급공정의 안전대책 ································· 43

그 림 차 례

[그림 1] 순환유동층 연소로를 이용한 석탄 화력 발전소 개통도 ···················· 4
[그림 2] 사고발생 설비 및 주변 피해상황 ·· 5
[그림 3] 평가대상 물질의 외형 및 특징 ··· 7
[그림 4] 입도분석 장치 ·· 9
[그림 5] 열중량분석(TGA) 장치 ··· 11
[그림 6] 열중량분석의 개요 ·· 12
[그림 7] 시차주사열량분석(DSC) 장치 ·· 13
[그림 8] DSC 그래프 해석방법 ·· 14
[그림 9] 분진폭발 특성 평가를 위한 20L Apparatus ·· 16
[그림 10] 최소점화에너지 평가를 위한 MIKE3 ··· 17
[그림 11] 자연발화점 시험장치 ·· 19
[그림 12] 고체 자연발화점의 결정 ··· 21
[그림 13] 시료에 대한 건식입도분석 결과 : 체적평균(누적/미분) ···························· 24
[그림 14] 시료에 대한 건식입도분석 결과 : 수평균(누적/미분) ································ 24
[그림 15] 시료에 대한 공기분위기 열중량분석 결과 ·· 26
[그림 16] 시료에 대한 질소분위기 열중량분석 결과 ·· 26
[그림 17] 시료에 대한 공기분위기 시차주사열량분석 결과 ······································ 28
[그림 18] 시료에 대한 질소분위기 시차주사열량분석 결과 ······································ 28
[그림 19] 시료의 최대폭발압력 평가결과(그래프압력단위:bar) ·································· 30
[그림 20] 시료의 최대폭발압력상승속도 평가결과(그래프압력상승속도단위:bar/s) ········ 31
[그림 21] 시료의 분진폭발하한농도 평가결과(그래프압력단위:bar) ························ 32
[그림 22] 시료의 최소점화에너지 평가결과 ··· 33
[그림 23] 전처리된 시료의 최소점화에너지 평가결과 ·· 34
[그림 24] 평가대상 시료의 자연발화점 측정결과 ·· 37
[그림 25] 일반적인 유기물질의 자연발화적 측정결과(소나무 목재분진) ····· 38

[그림 26] 사고발생 전 현장 근처의 일기정보 ········ 40
[그림 27] 태양복사에 의한 하루 중 철제 시편의 표면온도변화:기온변화(좌), green 도색 시편의 표면온도변화(우) ········ 41
[그림 28] 석탄의 장기본관에 따른 내부온도변화와 열방출속도 ········ 42
[그림 29] 석탄공급시스템에서 주요 공정별 퇴적분진 발생가능 장소 ········ 42

Ⅰ. 서 론

1. 배경

에너지경제연구원이 발표한 “2017 에너지통계연보”에 의하면 우리나라 에너지원별 발전량 비율에서 석탄화력발전이 차지하는 비중은 2016년 기준 48.1 %로 발전에너지원 중 가장 높은 비중을 차지하고 있다. 이러한 비중은 2001년 37.3 %에서 지속적으로 상승하였으며, 그 규모면에서 전세계 석탄화력발전량의 2.5 %를 차지하며 세계에서 6번째로 많은 것으로 보고되었다. 특히 2001년 전력시장 구조개편 이후 발전회사들은 경쟁심화에 따라 석탄화력 발전소의 발전원가에서 가장 큰 비중을 차지하는 연료비를 절감하고 에너지 가격변동에 유연하게 대응하기 위한 목적으로 보일러 설계탄의 기준을 벗어나는 저급탄의 수입 비중을 증가시키는 추세가 지속되고 있다.

국내에 수입되는 저급탄은 설계탄보다 황분이 높고 발열량이 낮은 저열량탄인 아역청탄 계열로 알려져 있다. 이러한 아역청탄은 비교적 가채매장량이 풍부하고 가격이 저렴한 장점이 있지만 상대적으로 수분과 휘발분이 높고 발열량이 낮으며, 연소시 수분에 의한 증발잠열 손실이 크고 탄을 저장하고 미분화하는 과정에서 자연발화의 가능성이 높은 단점을 가지고 있다. 최근에는 이러한 문제점을 개선하기 위한 다양한 공학적 대책들이 개발되어 상업화되었으며, 대표적인 것이 순환유동층을 이용한 화력발전용 보일러이다. 순환유동층 보일러는 기존의 미분탄 보일러와 비교하여 발전용량은 떨어지지만 낮은 연소온도조건 및 동시 탈황 등에 의한 저공해 및 투자비 감소 등의 장점이 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 기술적 발전에도 불구하고 아역청탄 등의 저급탄을 발전용 원료로 사용하는 경우에는 원탄의 입고에서 전처리 및 사일로 저탄과정에 이르는 보일러 투입 전까지의 취급과정에서 화재 및 폭발의 발생 가능성을 완전히 배제할 수 없는 것이 현실이다.

2018년 8월 경기도 포천에 위치한 열병합발전소 건설현장에서 원인미상의 폭발이 발생하여 작업인원 1명이 사망하고 4명이 부상당하는 재해가 발생하였으며, 안전보건공단 경기북부지사에서는 재해원인 규명 및 재발방지 대책 수립 등과 관련하여 폭발사고 현장에서 채취한 원료물질에 대한 화재폭발 위험성평가를 의뢰하였다.

2. 사고개요 및 평가목적

1) 석탄의 분류 및 공업분석

석탄은 태고의 식물이 생물화학적 및 지구물리/화학적 반응에서 변질/퇴적되어 생성된 가연성 암석의 총칭으로 특성치 및 용도에 따라서 갈탄, 아역청탄, 무연탄, 원료탄, 일반탄 등 다양하게 분류된다. 이중에서 일반적으로 사용되는 기준은 탄화도에 따른 분류로써 <표 1>처럼 갈탄부터 하드콜까지 5가지로 구분할 수 있다.

<표 1> 석탄의 분류 및 구분기준

석탄의 종류	구분기준
갈탄, 아탄 (brown coal and lignite, brown coal, lignite)	탄화도에 따른 분류에서 통상 탄화도가 가장 낮은 석탄으로 갈탄 가운데 특히 석탄화도가 낮은 것을 아탄이라 함. 무수무광 물질 기준 발열량[1]이 5800 kcal/kg이상, 7300 kcal/kg 미만
아역청탄 (subbituminous coal)	탄화도에 따른 분류에서 탄화도가 갈탄보다 높고 역청탄보다 낮은 석탄 무수 무광물질 기준 발열량이 7300 kcal/kg이상, 8100 kcal/kg 미만
역청탄 (bituminous coal)	탄화도에 따른 분류에서 탄화도가 아역청탄보다는 높고 무연탄보다는 낮은 석탄. 무수 무광물질 기준 발열량이 8100 kcal/kg 이상으로 연료비가 4.0미만인 석탄
무연탄 (anthracite)	탄화도에 따른 분류에서 가장 탄화도가 높은 석탄. 연료비 4.0 이상의 석탄
하드 콜 (hard coal)	갈탄보다 탄화도가 높은 석탄의 총칭 국제분류에서 함수 무광물질 기준 발열량이 5700 kcal/kg 이상의 석탄

<표 1>에서 구분하는 기준 이외에 비트리나이트 반사율[2]을 기준으로 저등급, 중등급, 고등급탄으로 구분하기도 하는데, 저등급탄에는 갈탄과 아역청탄, 중등급탄에는 역청탄, 고등급탄에는 무연탄이 각각 해당된다. 이러한 석탄은 화학적으로 크게 탄소화학물, 수분과 회분으로 구성되며, 이러한 주요 특성치는 연료나 원료로 사용되는 석탄의 취급과 사용에

1) 무수무광(dry, mineral-matter-free) 물질 : 수분과 광물질을 함유하진 않은 상태
발열량(gross calorific value) : 통상 석탄의 발열량을 뜻하며, 단위질량의 연료가 완전 연소할 때 발생하는 물의 증발 잠열을 포함한 열량, 고발열량(higher heating value)이라고도 함.

2) 비트리나이트(vitrinite) 반사율 : 석탄을 구성하는 유기질의 주요성분인 비트리나이트에 의한 반사율로, 석탄 내 존재하는 미세조직 성분으로 석탄화도를 나타내는 하나의 지표로 석탄화가 진행됨에 그 반사율이 높아짐.

영향을 주기 때문에 적절한 분석이 필요하다. 석탄의 분석과 관련하여 많이 통용되는 공업분석은 석탄류에 포함된 수분, 회분, 휘발분을 정량하고 고정탄소를 산출하는 것을 말하며, 분석하고자 하는 대상의 수분함량에 따라서 그 결과가 달라지기 때문에 분석결과의 사용목적에 따라서 <표 2>와 같은 다양한 분석기준을 사용한다.

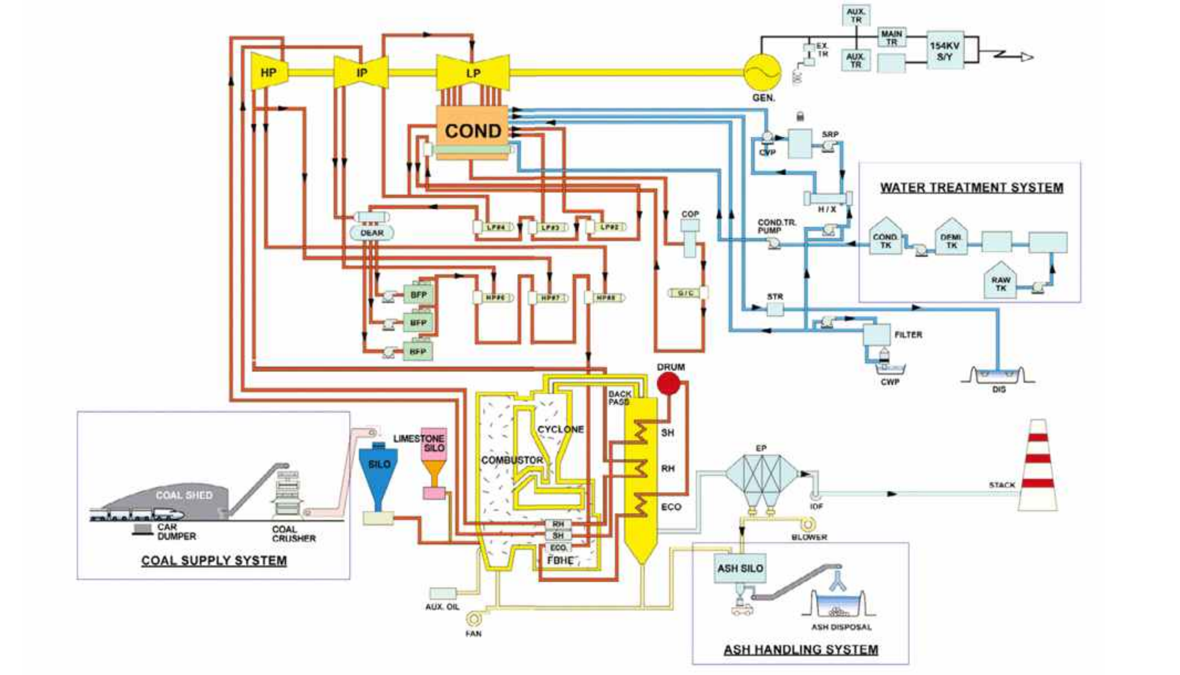
<표 2> 석탄의 공업분석 기준

분석기준	내용	약어
도착기준(인수식)	상업적 거래용으로 사용하고 도착탄의 전수분을 포함한 분석으로 통상 실험실 도착기준	ARB (As Received Basis)
기건기준 (공기건조식)	공기중 또는 40 ℃ 이하의 실험실 오븐에서 평형상태로 건조시킨 상태를 기준으로 하는 분석	ADB (Air Dried Basis)
무수기준 (건식)	수분을 100% 제거한 상태로 약 107 ℃의 오븐에서 60분간 가열하여 석탄의 부착수분과 고유수분을 제거한 시료를 기준으로 하는 분석	MFB or DB (Moisture Free Basis/As Dried Basis)
무수무회기준	시료에서 부착수분, 고유수분 및 연소후 회분을 제거한 가연성분만을 기준으로 하는 분석	AFB (Ash Free Basis)
항습기준 (습식)	항온항습 기준에서 시료를 평형시켜서 표면부착수분을 제거한 후의 시료를 기준으로 하는 분석	EB or WB (Equilibrium Basis/ Wet Basis)
무수무광기준 (건조광물질 제외 기준)	석탄의 총량에서 부착수분, 고유수분 및 광물질의 양을 제거한 시료를 기준으로 하는 분석	DMMF (Dry Mineral Matter Free basis)

일반적으로 수분은 큰 잠열을 가지고 있어 석탄의 연소특성에 큰 영향을 주는 인자이며 <표 2>에서 볼 수 있는 바와 같이 공업분석의 분석기준을 규정하는 중요한 요인 중의 하나라고 할 수 있다. 석탄의 수분은 전수분(total moisture)이라고도 하는데 공업분석의 주요항목으로 석탄이 가지고 있는 고유수분(inherent moisture)과 부착수분(surface moisture)을 포함한다. 이 중에서 고유수분은 자연상태로 매장된 석탄층의 일부로 존재하는 수분으로 석탄내부에 흡착되거나 모세관에 응축되어 있는 형태로 자연건조에 의하여 제거가 불가능하며 석탄의 탄화도 진행에 따라 감소한다. 전수분에서 이러한 고유수분을 제외한 수분을 부착수분이라고 한다. 이 외에 분석대상 항목으로 휘발분(volatile matter)은 (107 ~ 925) ℃ 범위에서 방출되는 물질로서 고분자 탄화수소류 및 무기광물질의 결정에서 분해에 의한 탄화수소류 등의 휘발성 물질로 구성된다. 그리고 고정탄소(fixed carbon)는 휘발분이외의 가연성 잔존물로 휘발분, 수분 및 회분을 제외한 성분이며, 회분(ash)은 특정 온도 조건에서 연소 후 잔존하는 불연성 잔존물을 지칭한다.

2) 사고발생공정의 개요 및 위험성 평가 목적

[그림 1]은 저급탄의 효율적 사용을 위하여 최근 많이 사용되는 순환유동층 연소로를 사용하는 석탄 화력 발전소의 계통도를 참고로 나타낸 것이다. 사고가 발생한 공정은 발전소 구성 단위공정 중 원탄을 가공하여 보일러에 공급하는 석탄공급공정(coal supply system)에서 발생하였다. 보다 구체적으로는 설계조건에 적합하도록 처리된 원탄을 사일로에서 보일러까지 이송하는 과정에 위치하는 수직버켓엘리베이터(vertical bucket elevator)에서 발생하였다.



Ref. : 한국전력기술(https://www.kepco-enc.com/portal/contents.do?key=1445)

[그림 1] 순환유동층 연소로를 이용한 석탄 화력 발전소 계통도

사고는 발전소 건설 후 시운전을 수행하는 과정에서 발생하였는데, 이송용 버켓엘리베이터의 이송속도 조절을 위하여 스피드스위치를 점검하는 과정에서 해당 설비의 내부에서 발생된 폭발 과압으로 설비가 파손되었으며, 이로 인하여 관련 설비 인근에서 작업하던 작업자 1명이 사망하고 4명이 부상을 당하였다. 폭발이 발생한 설비와 주변 피해상황을 [그림 2]에 나타내었다. 사고설비는 크러셔를 거쳐서 처리된 원탄을 day silo에 투입하는 컨베이어로 이송하기 위한 설비로써 높이 약 60 m, 직경 약 3 m로 내부는 탄 이송을 위한 타공판(perforated plate)을 가지고 있는 여러 개의 버켓이 있으며, [그림 2]의 a에서 볼 수 있는 바와 같이 동일한 사양의 버켓엘리베이터 2기가 나란히 타워형 구조물에 설치되어 있는 형상이다.

a) 사고설비 전체 모습

b) 사고설비 지상부 파손형태

c) 사고설비 지하부분 파손형태

d) 사고설비 지하부분 외부구조
(동일 비판손설비)

e) 사고 설비 연결 컨베이어

f) 사고설비 맞은편 plant 상부외벽 파손

[그림 2] 사고발생 설비 및 주변 피해 상황

[그림 2]에서 볼 수 있는 바와 같이 버켓엘리베이터와 연결된 컨베이어는 분진의 외부 비산 발생을 억제하기 위하여 밀폐된 구조이며, 지하 하부구조도 분진이 상시 발생하는 구조라고는 할 수 없는 형태를 가지고 있다. 그러나 사고발생 공정의 특성 및 설비의 구조적 특징으로 인하여 운전 중에는 설비 내부에서 원료의 비산 및 부유에 의한 가연성 분진운의 형성이 가능하며, 또한 사고설비와 연결되는 컨베이어의 구조적 특성 상 완전한 밀폐구조가 불가능하기 때문에 불활성화와 같은 폭발방지 대책의 유효성을 확보하기는 쉽지 않다. 따라서 해당 설비가 운전되는 동안 설비 내부에는 가연성 물질과 공기가 상존하기 때문에 분진폭발의 발생 가능성이 상시 존재한다고 할 수 있으며, 폭발이 발생하는 경우에는 별도의 화염전파를 방지하기 위한 설비가 없는 경우에는 인근 설비로의 화염전파 위험성이 매우 높다고 할 수 있다. [그림 2]에서 볼 수 있는 바와 같이 사고발생 당시 폭발로 인하여 총 높이 60 m의 버켓엘리베이터가 완전히 파손되었으며, 연결된 이송용 컨베이어, 60 m 상부 컨베이어 및 맞은편 지상고 65 m의 plant 상부 반대편 벽면, 유리창 및 지붕 일부가 파손되었다.

일반적으로 갈탄이나 역청탄, 아역청탄처럼 탄화도가 낮은 저급탄은 상대적으로 높은 휘발성분으로 인하여 저장 및 취급과정에서 자연발화의 위험성이 있는 것으로 알려져 있으며, 본 평가대상 공정이외에도 10월에 유사한 방식을 사용하는 화력발전소의 유지보수 과정에서 화재 및 폭발사고가 발생하여 작업자 1명이 사망하는 재해가 발생하였다.

본 위험성평가에서는 8월 발생한 사고현장에서 채취한 시료를 다양한 평가 장비를 활용하여 분석하여 폭발사고의 발생원인을 근본적으로 규명하고 관련데이터를 제공함으로써 유사한 재해의 발생을 방지하고자 하는데 평가의 목적이 있다.

3. 평가범위 및 평가항목

1) 평가대상 시료의 특징

사고발생 설비인 버켓엘리베이터는 [그림 2]에서 보는 바와 같이 완전히 파손되어 설비 내부에서 시료를 채취하는 것은 불가능하여 사고설비 상부에서 사일로 투입되는 컨베이어에서 채취한 탄을 본 평가 대상의 시료로 선정하였으며, 해당 시료에 일체의 인위적인 가공 없이 입수된 형태 그대로를 각각의 평가 시에 사용하였다. 시료의 외형 및 사업장에서 입수한 시료분석 결과를 요약하여 [그림 3]에 나타내었다.

- 시료명 : 화력발전용 분쇄 유연탄
- 외관
  - 약간의 뭉침 특성이 있는 흑갈색 미세분진
- 사고발생 사업장 품질검사 성적서 요약
  - 성적서내 시료명 : 발전용 석탄(인도네시아)
  - 주요 분석항목별 특성값(ADB)

고정탄소	31.3 %
회분	12.6 %
휘발분	51.4 %
수분	4.7 %

[그림 3] 평가대상 물질의 외형 및 특징

시료는 입자간 약간의 뭉침 특성이 보이는 흑갈색의 미세분진으로 입수된 형태로는 미세분진의 부유는 상대적으로 적은 것으로 관측되었다. 사고발생 사업장의 품질검사 성적서상에는 기건기준(air dried basis)으로 분석된 결과로 시료 내 휘발분은 51.4 %, 수분은 4.7 % 함유하고 있는 것으로 나타났다.

2) 평가항목

본 평가에서는 시료가 사고발생의 잠재적 원인으로 기여했을 가능성을 평가하기 위하여 다양한 장비를 활용하여 분석하였다. 기본적으로 물질이 가지는 열적안정성과 분진폭발의 가능성 및 위험성정도를 평가하였다. 그리고 내부점화원으로써 자연발화의 가능성을 검토하였다. 이와 관련하여 앞서 언급된 바와 같이 기본적으로 채취된 시료에 인위적인 전처리는

실시하지 않는 것을 원칙으로 하였다. 다만, 평가에 사용된 시험규격 및 장비의 특성 상 전처리가 필요한 경우에는 해당 평가분야에서 전처리 조건을 명기하여 평가를 진행하였으며, 각 평가항목별 시험방법 및 고려사항을 요약하여 그 내용을 <표 3>에 나타내었다.

<표 3> 물리적 위험성평가를 위한 평가항목 및 방법

평가항목	시험방법	비고
입도분석	KS A ISO 13320	레이저 회절/산란법에 의한 건식입도분석으로 고체 시료의 평균 입자크기 및 분포 평가
열중량분석 (TGA)	ASTM E 2550-11	시료 내 저비점 물질 존재 여부와 활성/불활성 분위기에서 시료의 열적 안정성평가
시차주사열량분석 (DSC)	ASTM E 537-12	
분진폭발특성	BS EN 14034-1	분진폭발에 의해 발생되는 최대폭발압력 평가
	BS EN 14034-2	분진폭발에 의해 발생되는 폭발압력의 최대상승속도를 평가
	BS EN 14034-3	평가 대상 시료의 분진폭발 하한농도 평가
	BS EN 13821	평가 대상 시료에 의해 형성되는 분진운의 최소점화에너지 평가
자연발화점 시험	NF T 20-036	퇴적분체의 자연발화온도 평가

Ⅱ. 평가장비 및 방법

1. 입도분석

입도를 측정하는 방법에는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 입도를 직접 측정하는 방법과 분체 입자의 여러 가지 물리화학적인 현상을 측정하여 입도를 간접적으로 결정하는 방법이다. 간접측정 방법으로 결정된 입도는 실제 입도를 나타내지 않기 때문에 상당입도(equivalent size)라고 할 수 있다. 입도분석에는 광학현미경 또는 전자현미경을 사용하여 입자를 직접 관찰하여 측정하는 현미경법, 분말을 특정한 크기를 가진 일련의 체(sieve)에 통과시켜 측정하는 체가름법, 액체에 분산된 입자가 중력 또는 원심력으로 침강하는 것을 이용한 침강법, 전해질 용액에서 입자가 두 전극 사이를 통과 할 때 변하는 저항을 이용하는 전기적 감지법, 광 회절과 산란을 이용하는 레이저 회절 및 강도 요동법 등이 있다.

[그림 4] 입도분석 장치

레이저 회절을 이용한 입도측정원리는 다음과 같다. 입자에 광이 조사되면 회절, 투과, 흡수, 반사 등의 현상이 일어나며, 이 현상들은 빛의 파장, 편광, 입자와 주위 매체의 굴절률, 측정각도 등의 함수로써 설명된다. 적절한 용매에 분산된 입자에 레이저 광을 조사하면 입자가 광 파장보다 클 때 입자에 의해 프라운호퍼 회절이 일어난다. 레이저 회절과 산란을 이용하는 입도분석장치에는 시료 후면과 측면에 장치된 수십개의 광검출기가 있어 회절/산란된 광의 강도를 감지하고, 광 세기의 분포가 컴퓨터로 입력되어 입자의 크기 분포를

측정한다. 레이저 회절을 이용한 입도측정은 조작이 간편하고, 측정시간이 짧은 장점이 있다. 또한 파인 세라믹, 전자재료, 금속 및 고분자재료, 안료, 잉크, 화장품, 식품 등의 다양한 분말의 입도분포 측정에 사용할 수 있기 때문에 이 장치를 입도분석에 주로 이용하고 있다.

1) 평가장비

- ○ 장비명 : LS 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer
- ○ 제작사 : Beckman Counter社(미국)
- ○ 장비구성 : 렌즈, 검출기 등이 내부에 장착된 본체와 건식 시료투입부로 구성.
- ○ 측정범위 : (0.4 ~ 1000) ㎛

2) 평가방법

- ○ 관련 규격 : KS A ISO 13320 (입자 크기 분석-레이저 회절법)
- ○ 시험 순서 : 건식 방식으로 진공을 이용하여 분진형태의 시료를 부유시킨 후 투입하여 측정하며, 시험결과는 입자를 구형으로 가정하여 평균입경을 산출.
- ○ 결과 평가 : 총 3회 측정하여 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과값에 대하여 통계적 처리 절차를 거쳐 최종 입도값으로 결정하며, 반복되는 시험의 재현성 및 반복성 허용차는 다음 <표 4> 과 같다.

<표 4> 입도분석의 재현성 최대허용편차

입도 평균값[3]	최대허용편차 (10 ㎛ 이상)	최대허용편차 (10 ㎛ 이하)
x_{10}	5 %	10 %
x_{50}	3 %	6 %
x_{90}	5 %	10 %

3) X_{10}, X_{50}, X_{90} : 각각 분석 대상 입자가 10 %, 50 %, 90 % 누적되었을 때의 평균입도

2. 열중량분석

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때 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 시료의 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 이를 통하여 시료의 열안정성, 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성비율 등을 알 수 있다.

1) 평가장비

○ 장비명 : TGA/DSC1

○ 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)

[그림 5] 열중량분석(TGA) 장치

○ 장비 구성/사양 : Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) ℃ 의 작동 범위를 갖는 circulator로 구성.

2) 평가방법

○ 관련 규격 : ASTM E 2550-11 (Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry)

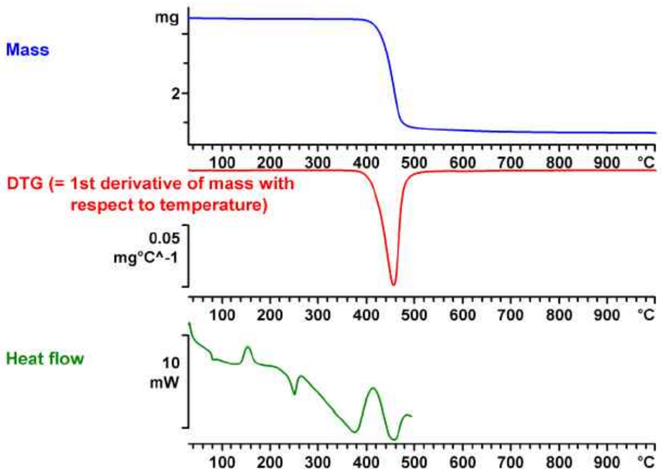
○ 적용대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같이 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질

○ 시험조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 ㎕로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과 재현성에 영향 미침.

○ 시험절차 : 시료물질의 양을 약 5 mg 분취하여 시료용기(알루미나)에 넣어 저울에 올려놓은 후, 질소 및 공기 분위기하에서 (5 ~ 10) ℃/min의 승온 속도에서 측정.

<표 5> TGA 사양

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



‣ 시간 및 온도에 따른 시료의 질량 변화(파랑, 빨강)와 (Mass, DTG)

‣ 해당시점에서 발생하는 열량의 변화(녹색)를 통해서(Heat flow)

‣ 용기 내 물리화학적 변화(분해, 증발, 반응)의 발생여부와 그 온도를 측정.

[그림 6] 열중량분석의 개요

3. 시차주사열량분석

시차주사열량계(DSC)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 전도된 전력(transmitted power)에 상당하며 와트(W)나 밀리와트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 표시된다. 전도된 에너지는 시료의 엔탈피 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열이며 에너지를 방출하면 발열이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생되는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이, 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

1) 평가장비

- ○ 장비명 : DSC1
- ○ 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)
- ○ 장비 구성/사양 : 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) ℃ 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성.

[그림 7] 시차주사열량분석(DSC) 장치

<표 6> DSC measuring cell 사양

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

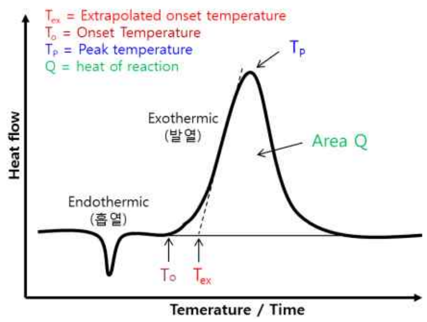
2) 평가방법

○ 관련 규격 : ASTM E 537-12 (Standard Test Method for The Thermal Stability of chemicals by Differential Scanning Calorimetry)

○ 적용 대상 : 금속, 유무기 화합물, 고분자 등

○ 시험 조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정결과에 많은 영향을 줄 수 있으며, 투입되는 시료의 양이 100 ㎕이하로 매우 소량이기 때문에 분석샘플의 대표성이 확보되지 않는 불균일 혼합물의 경우 결과의 재현성에 문제 발생가능.

○ 시험 절차 : (1 ~ 2) mg의 시료가 투입된 알루미늄(Al) 재질의 pan을 sealing tool을 이용하여 밀봉한 후, piercing kit를 이용해 pan의 lid에 작은 구멍을 내어 외부의 접촉을 유도하고, 승온속도 및 측정 온도범위 설정 후 질소 및 공기 분위기하에서 측정.



Endothermicd (흡열)
시료가 에너지를 흡수할 때, 엔탈피 변화는 흡열이며, 용융, 증발과 같은 변화가 이에 해당함.

Exothermic (발열)
시료가 에너지를 방출할 때, 엔탈피 변화는 발열이며, 산화, 산화분해, 결정화와 같은 변화가 이에 해당함.

[그림 8] DSC 그래프 해석 방법

4. 분진폭발 특성 시험

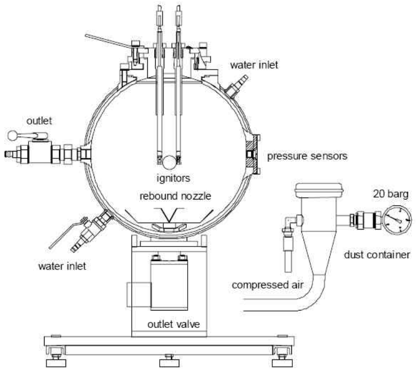
본 평가의 대상공정처럼 가연성 분진을 취급하며 분진운의 형성가능성이 상존하는 경우에는 취급물질에 의한 분진폭발의 위험성을 평가해야 한다. 분진폭발의 가능성 및 폭발위력은 동일한 화학적 조성을 갖는 물질이라 할지라도 입자크기 및 입도분포와 같은 분진의 물리적형상은 물론 수분을 포함하여 분진 내에 포함된 다른 가연성 물질의 종류 및 양에 따라서 달라질 수 있다. 따라서 가연성 분진에 의한 폭발위험성을 정확하게 평가하기 위해서는 평가대상 공정에서 취급하는 분진을 직접적인 대상으로 하는 것이 합리적이라고 할 수 있다. 부유분진의 폭발가능성 및 그 위력은 특별하게 설계된 시험장치에 의해서 평가될 수 있는데, 대표적으로 20-L Apparatus와 MIKE3를 들 수 있다. 20L장치는 분진폭발의 위력을 평가하기 위한 설비로써 시험결과를 통해서 분진운의 최대폭발압력(P_{max}) 최대폭발압력상승속도($(dP/dt)_{max}$) 및 폭발하한계(LEL_dust)를 측정할 수 있으며, MIKE3는 분진폭발의 발생 가능성을 평가하는 지표중의 하나인 최소점화에너지(MIE)를 평가하는데 사용되며, 각각의 평가장비별 특성 및 평가방법은 다음과 같다.

■ 20 L Apparatus를 이용한 분진폭발특성 평가

1) 평가장비

○ 장비명 : Siwek 20 L Apparatus
○ 제작사 : Kühner(스위스)
○ 장비구성
- Main controller : 시료투입을 위한 전자변 개폐 및 압력센서로부터의 입력신호 변환을 통한 DAQ 시스템에 저장
- Chamber : 20 L의 구형 vessel 형태로 화학점화기, 시료 투입용 용기 및 전자변과 압력변화를 관측하기 위한 센서가 장착되어 있음.
  최대 측정압력 30 bar, vessel 냉각을 위한 별도의 circulator 장착
- DAQ system : 컨트롤러 및 점화시스템 가동을 위한 구동 프로그램과 센서에서 입력된 관측압력을 기록하고 해석하는 프로그램

○ 주의 사항 : 화약, 다이너마이트, 자연발화성 물질 및 연소를 위하여 산소가 필요하지 않는 물질에 대해서는 적용이 불가능.



[그림 9] 분진폭발 특성 평가를 위한 20 L Apparatus

2) 평가 방법

기본적으로 20 L 장치를 이용한 분진폭발 특성 시험 절차는 다음과 같다. 일정농도의 분진을 0.6 L의 시료투입용 용기에 넣고 2 000 kPa (20 bar, gauge)의 공기를 불어넣어 분진 컨테이너에서 혼합시키고 전자변을 순간적으로 열어 분진/공기 혼합물을 20 L의 구형 vessel에 부유 시킨다. 이후 일정시간이 지난 후에 두 전극사이로 전압을 인가하여 스파크(spark)에 의해 화학점화기를 폭발시켜 vessel 내부의 분진/공기 혼합물이 폭발하는지를 관찰하고 이에 따른 특성값들을 산출한다. 각 평가 항목별 관련 규격을 <표 7>과 같다.

<표 7> 분진폭발 특성 항목별 시험규격

항 목	규격번호	규격명
최대폭발압력	BS EN 14034-1	Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1 : Determination of the maximum explosion pressure Pmax of dust clouds
최대폭발압력 상승속도	BS 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
폭발하한계	BS EN 14034-3	Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 3 : Determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds

■ 최소점화에너지(MIE) 측정

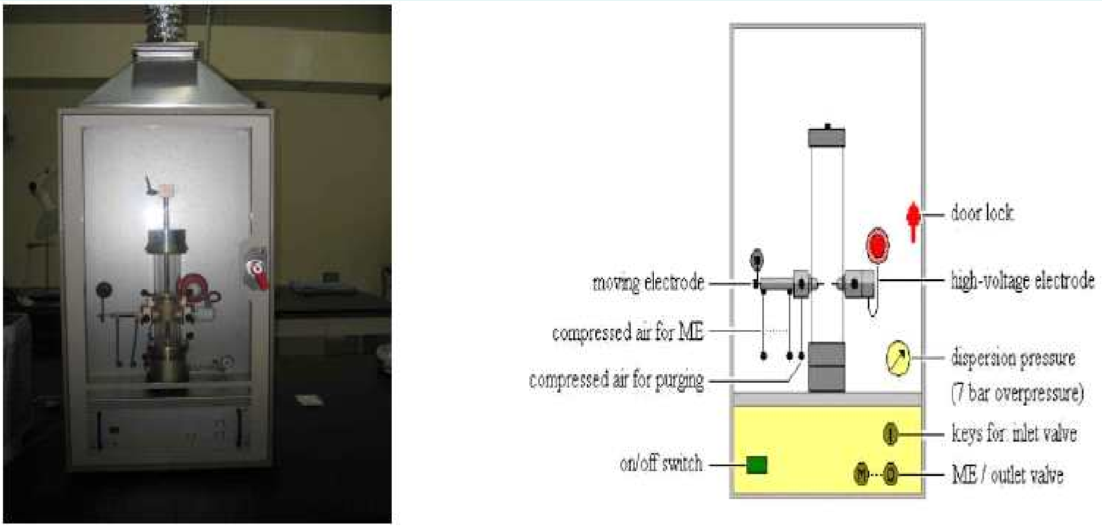
1) 평가장비

○ 장비명 : MIKE 3

○ 제작사 : Kühner(스위스)

○ 장비구성

- 본체 : 시료투입 및 폭발구현을 위한 약 1.2 L의 유리 튜브와 분진 부유시스템 및 가변 전극에 의한 점화시스템으로 구성
- DAQ system : 부유분진 형성을 위한 전자변 구동, 인가되는 점화에너지 변화 등 구동프로그램과 데이터 기록을 위한 MIKE S/W



[그림 10] 최소점화에너지 평가를 위한 MIKE3

2) 평가 방법

1.2 L 용기의 유리재질 하트만튜브의 하단에 장착된 버섯모양의 부유장치에 시료를 투입하고 약 7 bar의 압축공기를 이용하여 투입된 시료를 부유시킨 후 공압으로 구동되는 점화장치를 이용하여 점화에너지를 변화시켜 가면서 부유분진을 점화시키고 화염전파의 유무를 관측한다. 시료의 투입양과 인가되는 에너지를 변화시키면서 폭발이 발생하지 않는 최소에너지를 측정한다.

○ 관련 규격 : BS EN 13821(2002) “Potentially Explosion atmospheres-Explosion prevention and protection-Determination of minimum ignition energy of dust/air mixtures”

○ 적용 대상 : 화약, 다이너마이트, 자연발화성 물질 및 연소를 위하여 산소가 필요하지 않는 물질에 대해서는 적용이 불가능.

○ 시험 절차

- 900 mg의 무게, 120 ms의 점화지연시간으로 초기 설정하여 시험 시작
- 10번의 연속시험에도 더 이상 점화가 되지 않을 때까지 에너지를 감소
- 점화가 되지 않는 에너지에서 분진 농도를 변화(증가/감소)시키며 시험 실시
- 10번 연속시험에서 점화되지 않는 가장 높은 에너지(E1)와 점화가 이루어지는 가장 낮은 에너지(E2)를 기준으로 점화에너지 범위 평가
- E1 < MIE < E2 로 표현되어 진다.

○ 주의 사항

- 분진의 최소점화에너지는 입자의 크기에 따라서도 영향을 받으나 수분에 따라서도 영향을 받기 때문에 시험을 실시하는 경우 입수된 형태 그대로 시험을 실시하는 것이 중요하며,
- 특별한 사유에 의해서 통상의 수분이상으로 함습된 시료이거나 취급 공정의 수분 데이터가 없는 경우에는 적절한 방식으로 전처리를 수행하여야 하며, 추천되는 방법에는 다음 2가지가 있다.
  - ☞ 진공상태에서 24시간동안 50 ℃ 유지시킨 후 밀봉
  - ☞ 대기압상태에서 24시간동안 75 ℃ 유지시킨 후 밀봉

5. 자연발화점 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)로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재 폭발 특성과 관련되어 MSDS등에 기재되는 자연발화점은 외부에서 열원을 공급하면서 측정되는 물질의 최저발화온도를 의미한다.[4] 본 평가에서 사용된 자연발화점 시험장비는 NF T 20-036(1985) 시험 규격을 준용하는 측정 장비로써 규정된 크기(8 cm^3)의 시료컵(cube)에 담겨진 시료를 온도가 조절되는 노(furnace)에 놓고, 노의 온도를 올려가면서 해당 시료의 자연발화 여부를 결정한다.

1) 평가장비

○ 장비명 : ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester

○ 제작사 : Petrotest(독일)

[그림 11] 자연발화점 시험장치

4) 기본적으로 자연발화는 물질내부의 발열속도가 물질외부로의 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.

○ 장비구성

- Main controller : 노의 온도 조절 및 기록, 측정을 위한 프로그램 선정 및 control parameter 설정
- 오븐 : controller에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열함으로써 실제적으로 샘플이 투입되는 내부 flask를 가열
- 자동 샘플 투입기 : 고점도 물질의 사전가열(pre-heating), 설정된 프로그램에서 지정된 샘플의 자동 공급. convection oven 타입으로 최대 90 ℃ 까지 Pre-heating 가능. (고체는 미사용)

○ 시험 중 주의사항

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

○ 관련 규격 : NF T 20-036(1985) “Chemical products for industrial use determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids”

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

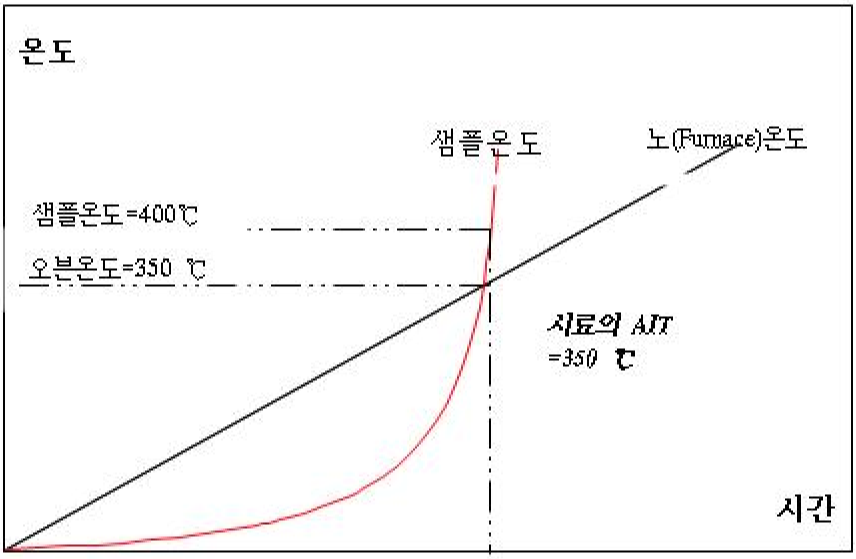
○ 조건 및 주의사항 : 기본적으로 고체의 자연발화점은 시료의 입도 및 성상에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험을 수행할 경우에는 의뢰된 형태 그대로의 시료를 사용하여야 하며 임의로 가공을 하지 않는다. 또한 시험 대상 시료는 망(mesh, 45 ㎛)으로 제작된 시료컵에 담겨지기 때문에 시료의 입자크기가 작거나, 측정온도범위에서 용융 등에 의한 시료의 이탈 가능성을 사전에 확인하여야 한다.

○ 시험 절차

- 열중량분석이나 시차주사열량분석 등의 열분석 결과를 토대로 하여 예상 발화점(E-IP)값을 추정한다.
- 추정된 E-IP를 목표값으로 0.5 ℃/min 속도로 가열하여 샘플온도가 400 ℃를 초과하는 시점에서의 노(furnace)의 온도를 해당 시료의 자연발화점으로 결정한다. [그림 12] 참조
- 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3회의 시험을 수행하며, 각 시험결과는 다음의 반복 허용차를 만족하여야 한다.
- 반복성 최대허용편차에 들어오는 3회의 측정값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 소수점이하 첫째자리로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정.

<표 8> 자연발화점 반복 허용차

측정된 AIT값	반복 허용차 (℃)
300 ℃ 미만	5
300 ℃ 이상	10



[그림 12] 고체 자연발화점의 결정

Ⅲ. 결과 및 고찰

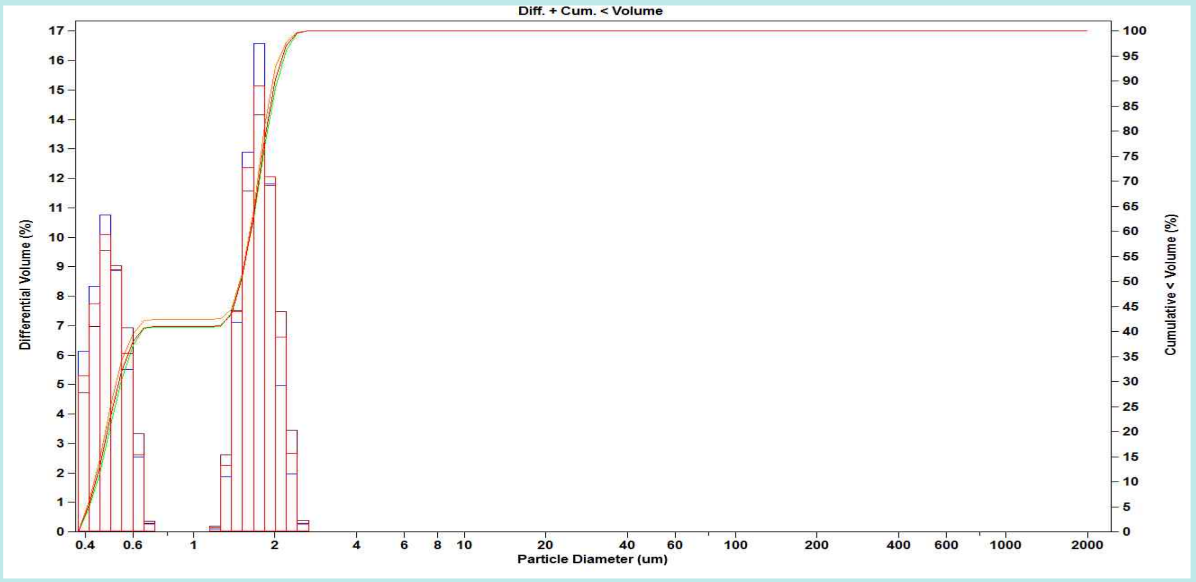
1. 입도분석

화학물질이 가지는 물리적 인자 중에서 고체 입자의 크기는 반응용이성 및 가능성과 밀접한 관계를 가지고 있다. 이를 분진폭발의 위험성 관점에서 살펴보면, 입자크기가 작을수록 반응에 관여되는 표면적이 증가하고 외력에 의해 쉽게 부유되며, 부유되었을 때 침강속도가 감소하여 분진운의 형성에 의한 분진폭발의 가능성이 높아질 수 있다. 따라서 고체형태의 화학물질에 대한 물리적위험성을 평가하기 위해서는 입도분포의 분석은 중요한 요소 중에 하나라고 할 수 있다. 평가대상 시료에 대하여 건식 입도분석기를 이용하여 총 3회의 입도분석을 실시하였으며, 그 결과를 <표 9>와 [그림 13],[그림 14]에 각각 나타내었다.

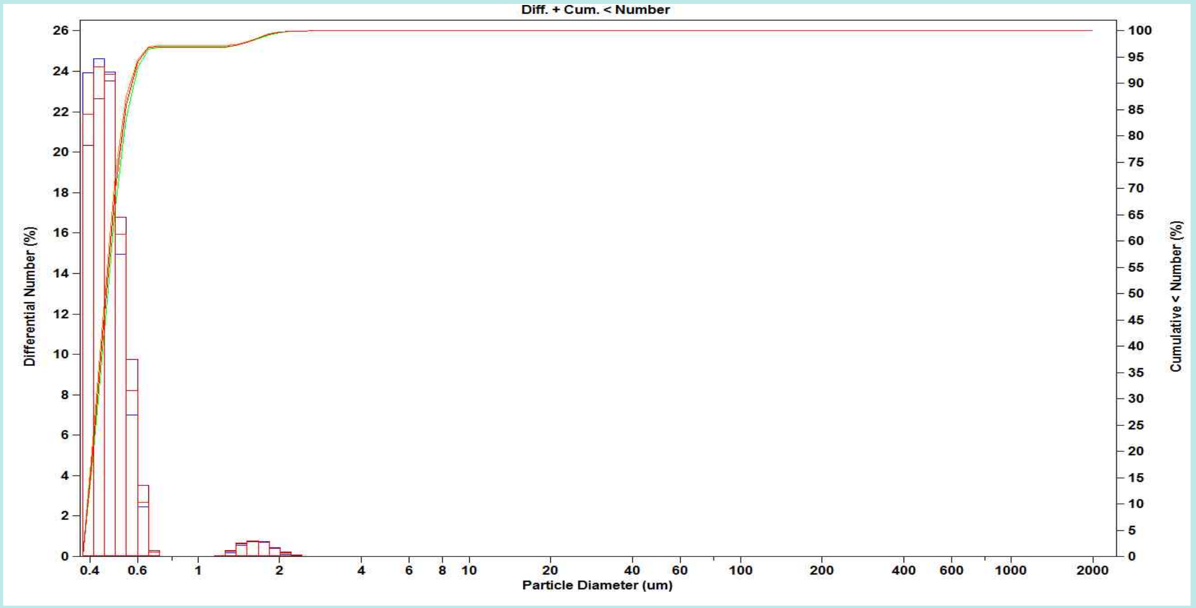
<표 9> 시료에 대한 건식 입도분석결과

	회수	누적 평균 입도(d) [μm]				
		<10 %	<25 %	<50 %	< 75 %	< 90%
체적평균	1	0.431	0.495	1.491	1.773	1.968
	2	0.442	0.517	1.499	1.810	2.046
	3	0.436	0.507	1.504	1.795	2.005
	Mean	**0.436**	**0.506**	**1.498**	**1.793**	**2.006**
수평균	1	0.391	0.414	0.455	0.504	0.564
	2	0.393	0.420	0.465	0.521	0.581
	3	0.392	0.417	0.459	0.512	0.572
	Mean	**0.392**	**0.417**	**0.460**	**0.512**	**0.572**

측정결과, 체적평균 입경은 “50 % 누적 평균” 기준으로 1.498 ㎛이었으며, 수평균 입경은 “50 % 누적 평균” 기준으로 0.46 ㎛이었다. 레이저 회절을 이용한 입도분석은 측정되는 입자를 전부 구형으로 가정하여 평균 입경을 산출하며, 특히 본 평가에서 사용된 강제 부유에 의한 건식 입도분석방법은 시료의 일차입자(primary particles)를 평가하기 어렵다. 특히 시료의 경우는 [그림 13]에서 볼 수 있는 바와 같이 입도분포(PSD)가 이중피크(bimodal)형태를 나타내었는데, 이는 시료 내 입자간 뭉침에 의한 현상이거나 시료 내 소수 거대 입자에 의한 것에서 그 원인을 찾을 수 있다.



[그림 13] 시료에 대한 건식입도분석 결과 : 체적평균(누적/미분)



[그림 14] 시료에 대한 건식입도분석 결과 : 수평균(누적/미분)

일반적으로 분진폭발과 관련된 입도의 평가는 체적평균값을 기준으로 표현하며, 문헌에 의하면 유기물질의 경우는 평균입경이 500 ㎛ 이하에서, 금속분진은 100 ㎛ 이하에서 분진폭발의 위험성이 있는 것으로 알려져 있는데, 평가 대상 시료는 체적평균과 수평균 입도가 모두 2 ㎛ 이하의 미세분진으로 부유가능성 및 분진폭발의 발생위험성이 상대적으로 높은 것으로 평가되었다.

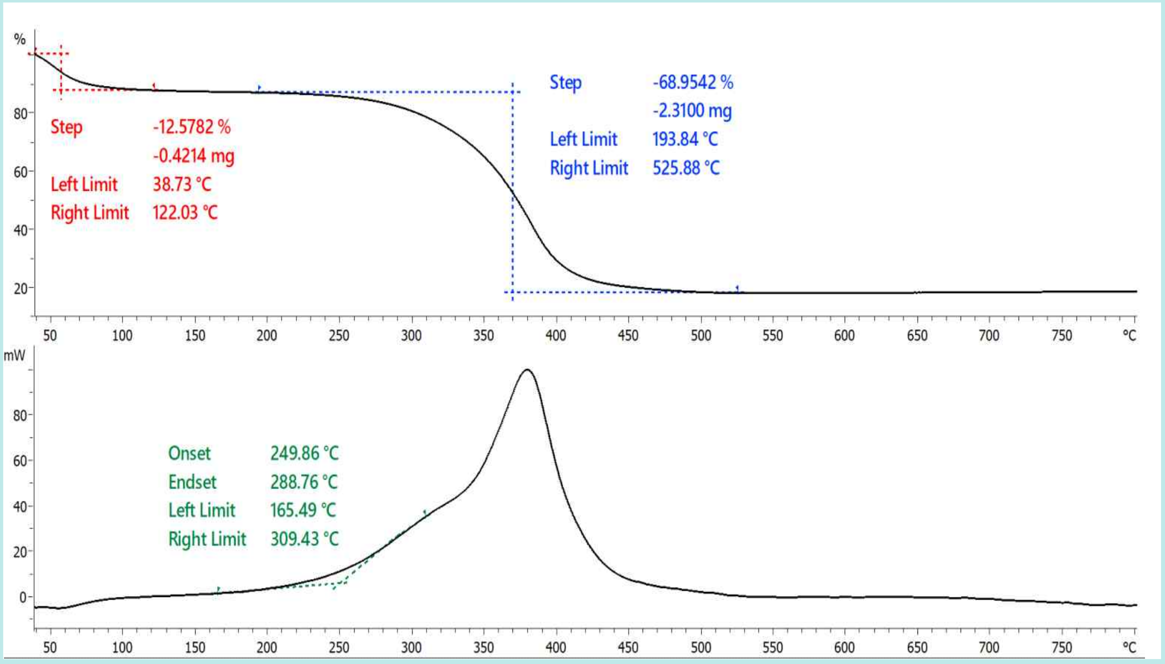
2. 열중량분석

평가대상 시료 내 저비점 물질의 존재여부와 열적 안정성을 평가하기 위하여 열중량 분석을 실시하였다. 활성(air) 및 불활성(N_2) 분위기에서 10 ℃/min의 승온 속도로 최대 800 ℃까지 가열하면서 시료의 중량변화 및 열량변화(SDTA)를 평가하였으며, 그 결과를 <표 10>과 [그림 15] 및 [그림 16]에 각각 나타내었다.

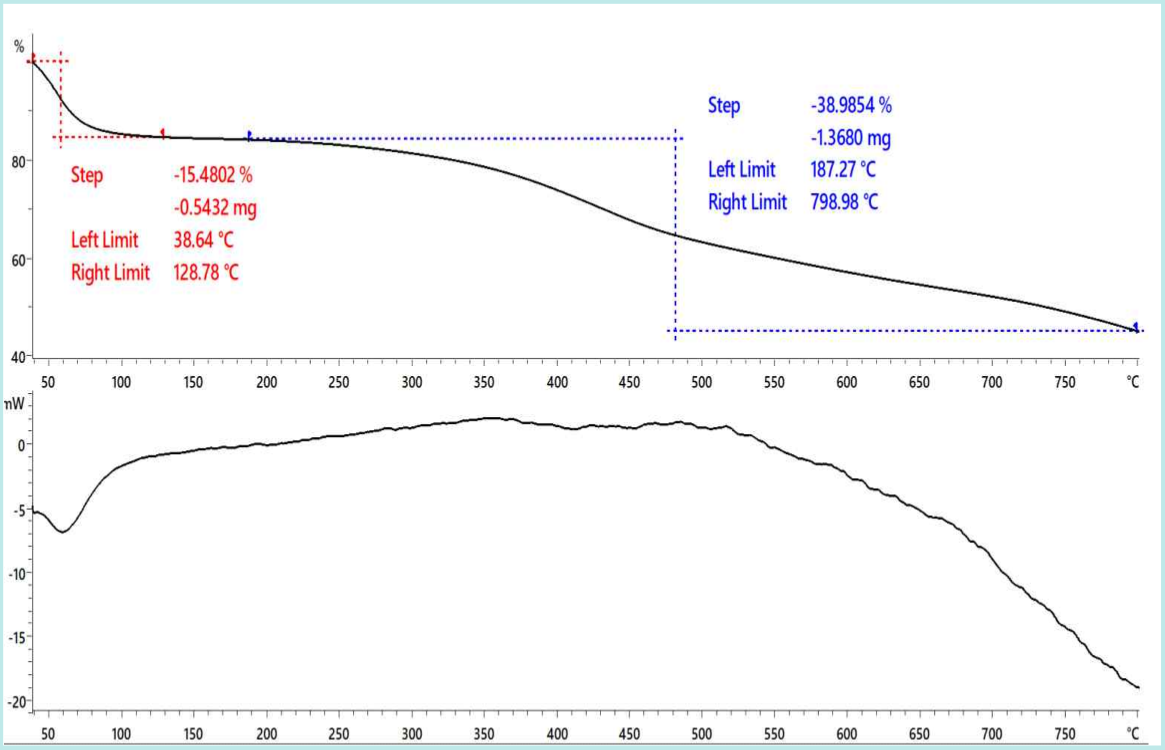
<표 10> 시료에 대한 열중량분석 결과 요약

분위기	Air		N_2	
온도범위 [℃]	39 ~ 122	194 ~ 526	39 ~ 129	187 ~ 799
질량감소율 [%]	13	69	15	39
결과	-	발열	흡열	-

[그림 15]는 공기분위기에서 실시한 열중량분석 결과를 나타낸 것으로, 시료투입 후부터 약 120 ℃까지 지속적으로 질량이 감소한 후 200 ℃까지는 질량 감소율이 정체되는 경향을 보였으며, 이 구간에서 총 질량감소는 약 13 %로 나타났다. 이는 사고현장에서 채취시 유입된 표면수분 등 수분과 일부 휘발분의 증발에 기인하는 것으로 판단되며, 흡열 peak이 관측되지 않는 이유는 이후 이어지는 상대적으로 큰 발열량에 기인한다고 할 수 있다. 이후 200 ℃에서부터 급격한 발열 peak를 동반하는 약 70 %의 질량감소를 보였는데, 이는 시료의 열적 산화 및 분해반응에 기인한다고 할 수 있다. [그림 16]은 질소분위기에서 실시한 결과를 나타낸 것으로 약 200 ℃까지는 공기분위기와 유사한 경향을 보였으며, 상대적으로 발열 peak이 없기 때문에 초기에 휘발에 의한 흡열 peak을 관측할 수 있다. 이후 시험 종결온도인 800 ℃까지 지속적인 질량감소를 보이며, 총 54 %의 질량 감소율을 나타냈다. 두 결과를 비교해 보면 200 ℃까지는 수분 및 저비점 휘발분에 의한 질량감소와 200 ℃ 이후에 산화성 또는 열적 분해반응에 의한 질량감소가 발생하였다. 이 결과를 시료의 사업장 입수 성적서 결과와 비교하면, 성적서의 분석항목은 기건시료를 기준으로 했기 때문에 직접적인 비교는 불가하지만 질소 분위기에서 질량감소가 지속되는 것과 공기분위기에서 잔존율(약 18 %)을 종합적으로 평가하면 시료는 성적서에 기재된 함량보다는 많은 수분을 가지고 있으며, 회분량(ash)은 유사하다고 할 수 있다.



[그림 15] 시료에 대한 공기분위기 열중량 분석 결과



[그림 16] 시료에 대한 질소분위기 열중량 분석 결과

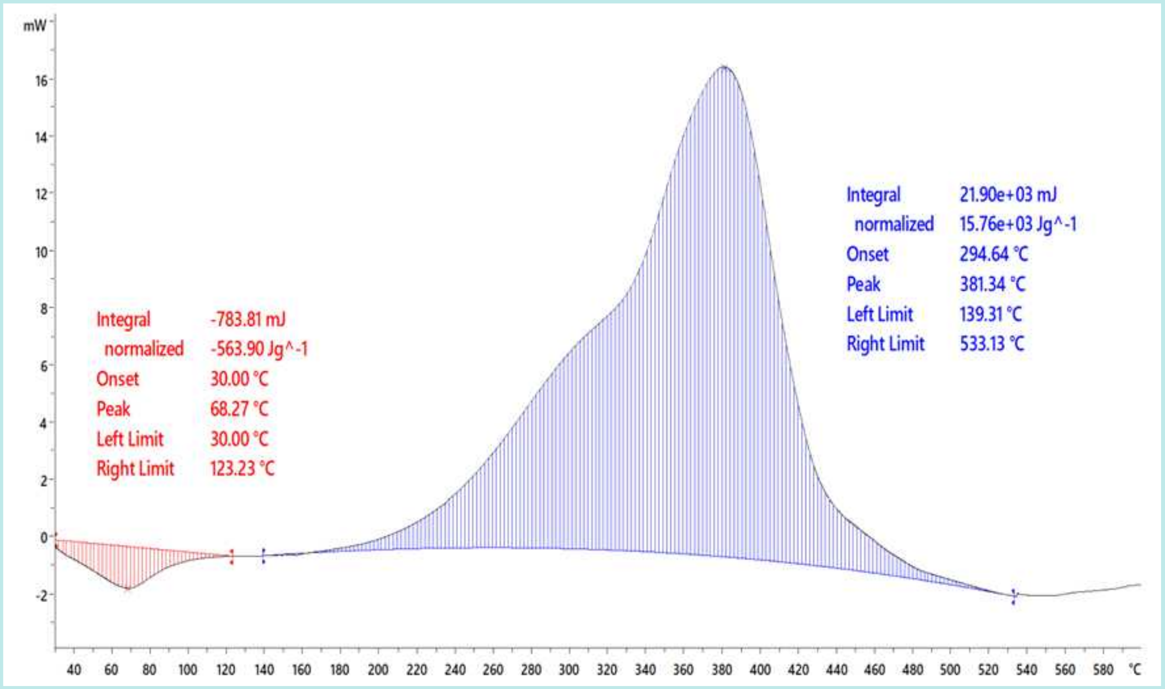
3. 시차주사열량분석

시차주사열량분석은 두 개의 셀을 이용하고 상대적으로 감도가 높은 센서를 사용하기 때문에 열중량에서 관측되는 SDTA(Single Differential Termal Analysis)보다 정밀한 열량 데이터를 관측할 수 있는 장점이 있다. 그러나 알루미나를 사용하는 TGA와 달리 알루미늄 재질의 시험용기를 사용하기 때문에 평가 가능한 온도범위에 제약이 있어 최대 600 ℃까지만 측정이 가능한 단점이 있다. 따라서 TGA에서 1차적으로 관측된 SDTA를 기초로 발열현상에 대한 정확한 평가가 필요한 경우에는 DSC를 추가로 분석하게 된다. 평가 대상 시료에 대하여 활성(air) 및 불활성(N_2) 분위기에서 5 ℃/min의 승온 속도로 최대 600 ℃까지 가열하면서 시차주사열량분석을 실시하였으며, 그 결과를 <표 11>과 [그림 17] 및 [그림 18]에 각각 나타내었다.

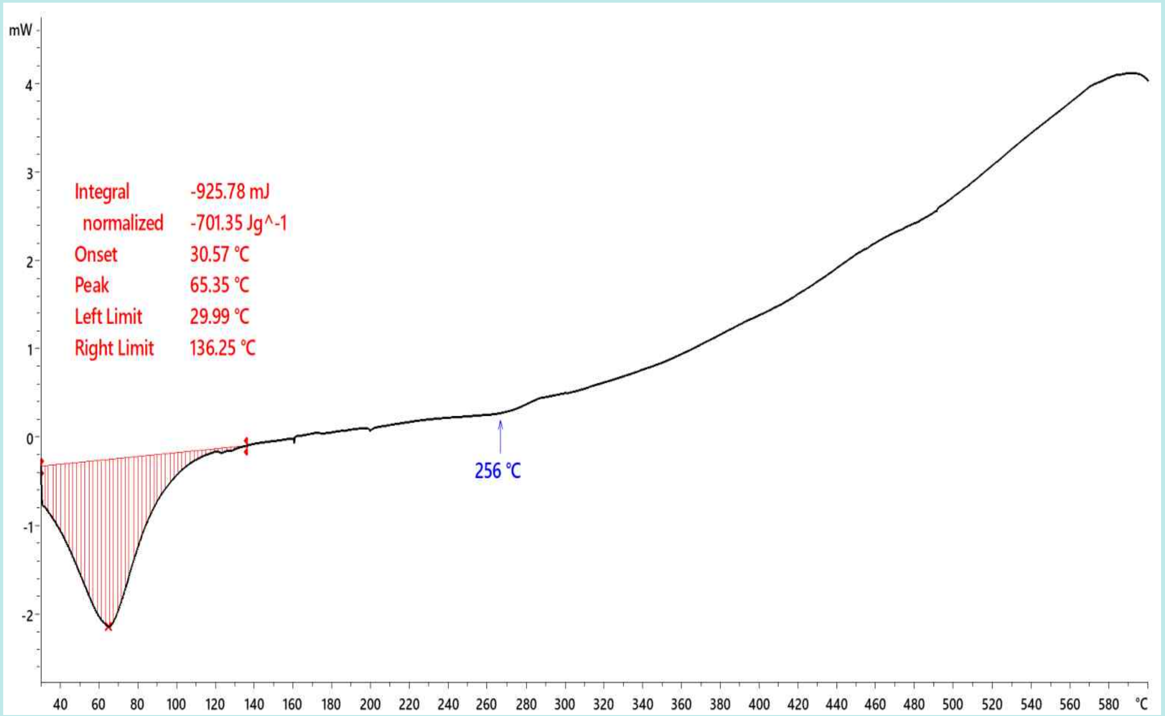
<표 11> 시료에 대한 시차주사열량분석 결과 요약

	개시온도	외삽개시온도	최대온도	반응열	비고
	℃			J/g	
Air	30	30	68	564	흡열
	139	295	381	15760	발열
N2	30	30	65	701	흡열
	255.6	-	-	-	-

<표 11>에서 볼 수 있는바와 같이 활성 및 불활성 분위기에서 초기 수분이 휘발되는 구간에서는 TGA 분석과 유사한 경향이 보였으며, 두 조건에서 반응열에 차이가 나는 것은 시료의 불균질성에 따른 샘플링 문제에 기인한다고 할 수 있다. [그림 17]은 공기분위기의 분석결과로 수분 증발 후 약 140 ℃부터 baseline을 이탈하기 시작하여 200 ℃부터 본격적인 발열이 발생하여 약 15800 J/g의 발열량을 나타냈으며, 일반적으로 알려진 석탄의 산화 반응열인 약 10000 J/g 보다 높은 값을 나타냈다. 질소분위기에서는 초기 흡열이외에 약 256 ℃ 부근에서 발열의 시작이 보이지만 분석온도범위 한계 때문에 최종 발열 peak 및 반응열을 관측하지 못하였다.



[그림 17] 시료에 대한 공기분위기 시차주사열량분석 결과



[그림 18] 시료에 대한 질소분위기 시차주사열량분석 결과

4. 분진폭발 특성시험

■ 20 L Apparatus를 이용한 분진폭발특성 평가

20 L 분진폭발 시험장치를 사용하여 시료에 대한 분진폭발특성을 평가하였으며, 그 결과를 요약하여 <표 12>에 나타냈다. 분진의 입도 및 수분은 앞서 언급한 바와 같이 분진의 부유특성과 부유분진의 폭발특성에 많은 영향을 줄 수 있다. 따라서 본 평가에서 사용한 시료는 사고현장에서 채취한 시료에 체질이나 건조 등의 어떠한 전처리도 실시하지 않은 입수상태 그대로를 이용하였다.

<표 12> 시료에 대한 분진폭발특성 평가결과 요약

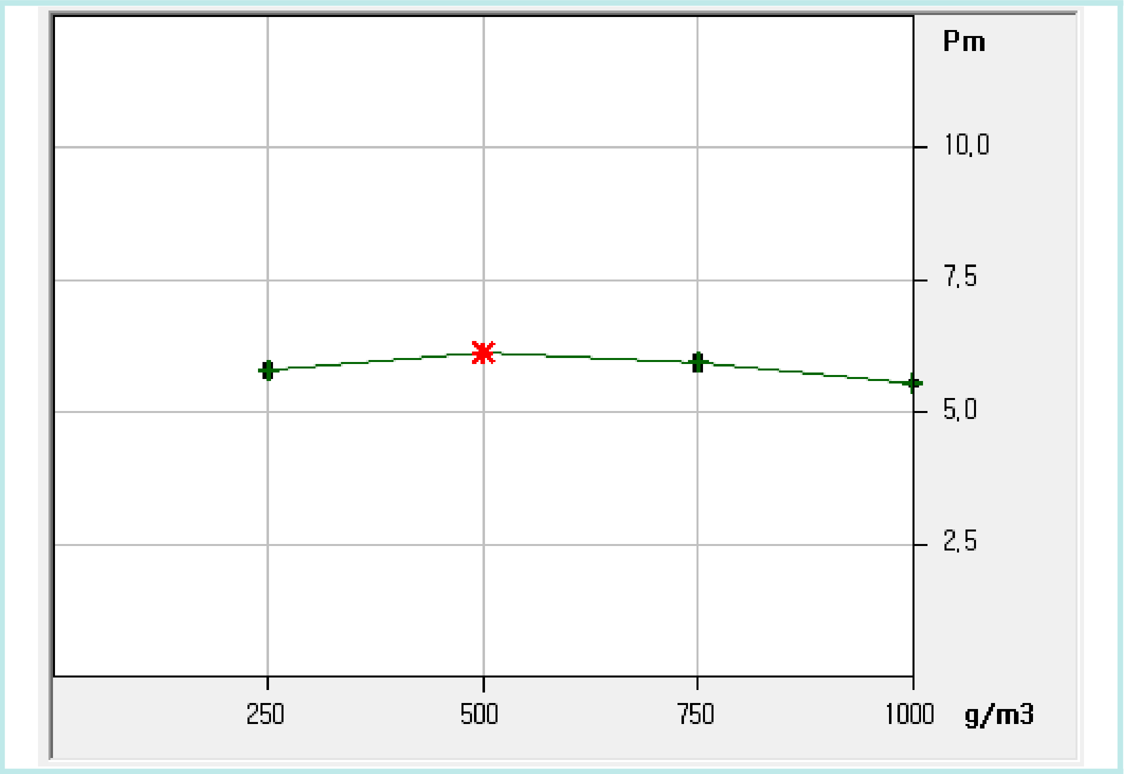
시험항목	최대폭발압력	최대폭발압력상승속도	분진폭발지수	폭발하한농도
약어	P_{max}	$(dP/dt)_{max}$	Kst	$LEL_{_dust}$
단위	kPa	kPa/s	m kPa/s	g/m^3
결과	643	35556	9651	25

1) 분진최대폭발압력(P_{max})

분진폭발은 입자의 연소에 의해 화염이 전파하여 일정 이상의 압력이 발생하였을 때를 말하는데 이 때 발생하는 폭발압력(Pm)의 최대값이 분진최대폭발압력(P_{max})이며, 폭발압력의 시간변화에 대한 최대값은 최대폭발압력상승속도[$(dP/dt)_{max}$]가 된다. 이러한 폭발특성값은 앞서 언급했던 바와 같이 동일한 화학적 조성을 갖는 물질이라고 하더라도 입경, 입도분포, 농도, 온도, 압력 등의 조건에 따라 영향을 받는다. 분진의 최대폭발압력(P_{max})을 측정하기 위하여 Siwek 20 L Apparatus를 이용하여 시험조건을 용기 내부온도를 20 ℃ 및 초기 압력을 대기압(101.3 kPa)으로 설정하고 다양한 농도에서 발생되는 폭발압력을 측정하였다.

밀폐공간 내의 분진폭발특성에 대한 수 많은 실험적인 연구결과에 의하면, 최대폭발압력은 측정용기의 부피가 20 L이상인 경우 폭발 용기의 부피에 영향을 받지 않고 일정한 것으로 알려져 있다. 이는 해당분진이 폭발 시 발생시킬 수 있는 최대압력은 폭발이 이루

어지는 용기의 부피가 20 L이상이라면 항상 일정한 값이 측정되어 진다는 것을 의미하는 것으로 이를 바탕으로 시험 효율성을 위해 20 L 시험장치의 사용이 국제적으로 권장되고 있다. 평가 대상 시료에 대한 분진의 폭발압력(Pm) 측정 결과를 [그림 19]에 나타냈다. 시료의 경우는 환산농도 500 g/㎥에서 643 kPa(6.34 bar)의 최대폭발압력을 나타내는 것으로 평가되었다.

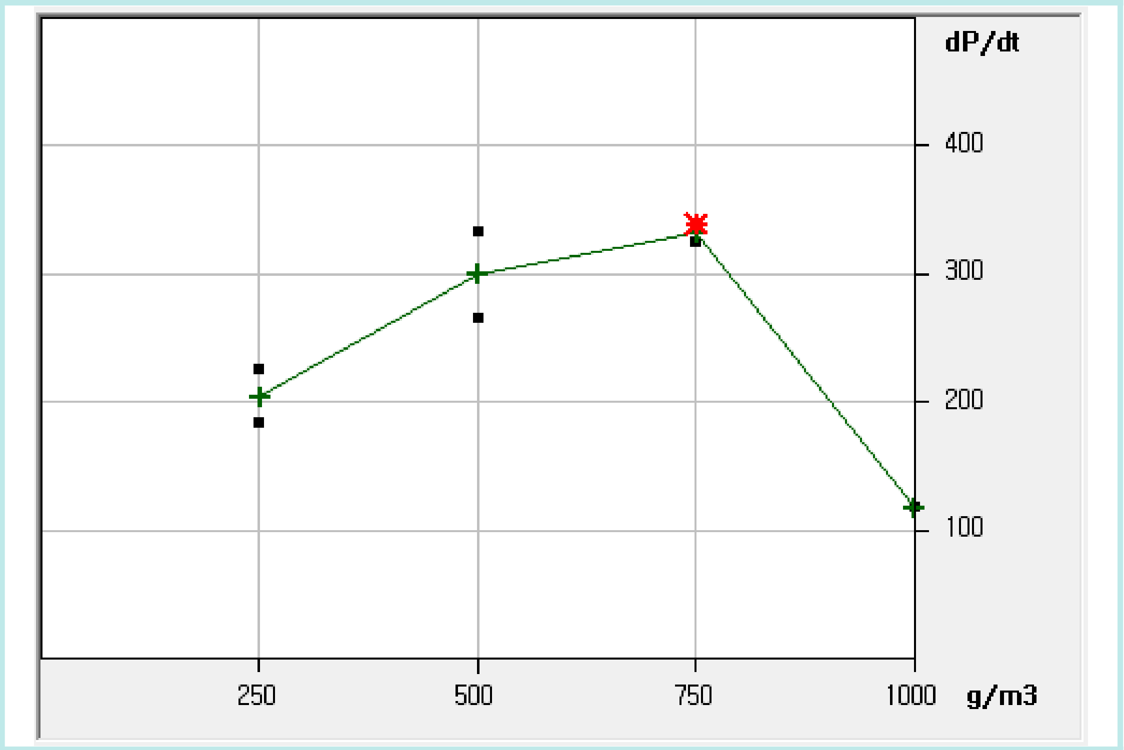


[그림 19] 시료의 최대폭발압력 평가결과 (그래프 압력단위 : bar)

2) 분진최대폭발압력상승속도$(dP/dt)_{max}$

분진최대폭발압력측정에 사용된 것과 동일한 장비를 이용하여 평가 시료에 대하여 수행한 최대폭발압력상승속도의 측정결과를 [그림 20]에 나타내었다.

시험결과, 평가 대상 시료는 환산농도 750 g/㎥에서 35556 kPa/s(355 bar/s)의 최대폭발압력상승속도를 갖는 것으로 평가되었다. 최대폭발압력상승속도는 최대폭발압력과 달리 폭발용기의 용적에 따라 값이 달라지는데, 용기가 증가할수록 최대폭발압력상승속도는 감소한다. 이렇게 산출된 최대폭발압력상승속도는 분진의 폭발강도의 척도이며, 분진폭발 위험성의 표준화도구로 사용되는 분진폭발지수(Kst)를 산출하기 위하여 사용될 수 있다.



[그림 20] 시료의 최대폭발압력상승속도 평가결과(그래프 압력상승속도 단위 : bar/s)

분진폭발지수는 폭발용기의 부피가 20 L이상이면 일정한 분진/공기 혼합물에 대하여 폭발용기 부피에 관계없이 일정 하다는 것이 많은 실험으로부터 입증되었으며, 실험적으로 결정되는 최대폭발압력상승속도와 Cubic law로 불리는 다음식을 이용하여 산출된다.

$$Kst = \left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max} \bullet V^{1/3}$$

분진폭발지수의 주된 용도는 폭발압력의 경감을 위한 폭발방산구의 설계와 자동폭발억제장치의 방호대책을 강구하는데 중요한 데이터로 활용되는데, <표 13>에서 볼 수 있는 바와 같이 그 값에 따라서 3개의 등급으로 나눠진다.

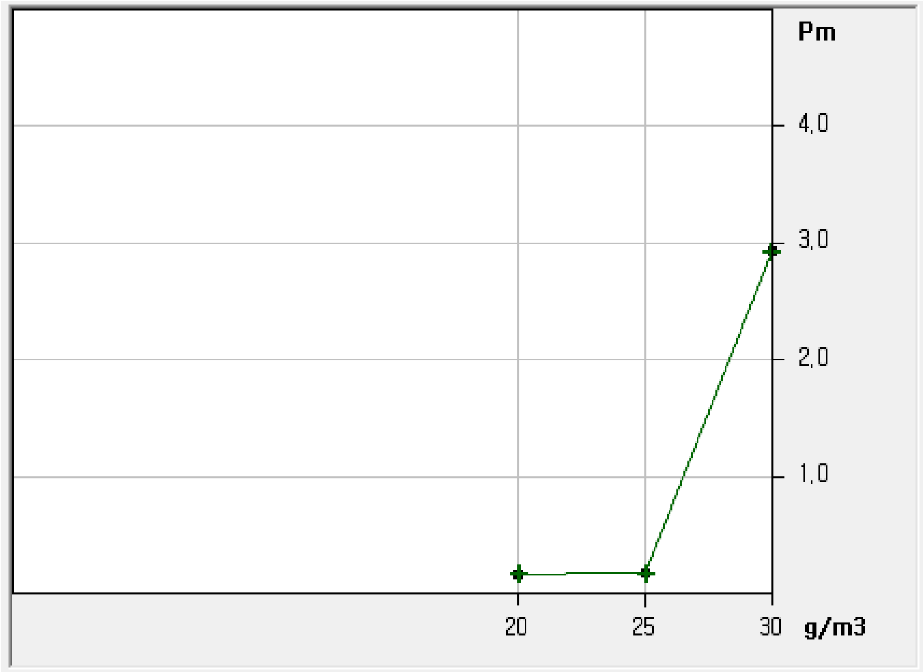
<표 13> 분진의 폭발등급 분류 기준

폭발등급	Kst [m·bar/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

관측된 최대폭발압력상승속도로부터 Cubic law를 적용한 평가대상 시료의 분진폭발지수는 9651 m·kPa/s(96.5 m bar/s)로 계산되어지며, <표 13>에 명시되어 있는 분진폭발등급으로 구분하면 St 1로 분류할 수 있다. 그러나 <표 13>에서 "폭발에 의한 위험성이 약한 분진"이라고 해서 해당 분진의 폭발성이 약하거나 위험성이 작다는 의미가 아님에 주의해야 한다. <표 13>의 등급은 분진폭발강도의 상대적인 크기를 나타내는 것으로써 St 1 등급에 해당된다고 해서 폭발에 의한 위험성이 절대적으로 작음을 의미하는 것은 아니다. 분진폭발지수에 대한 고려를 실시할 때에는 본 평가대상의 시료처럼 실제적으로 발생된 분진폭발사고 사례의 원인 물질 중 분진폭발지수가 St 1에 해당되는 경우도 많다는 점을 항상 고려해야 한다.

3) 분진폭발하한농도(LEL)

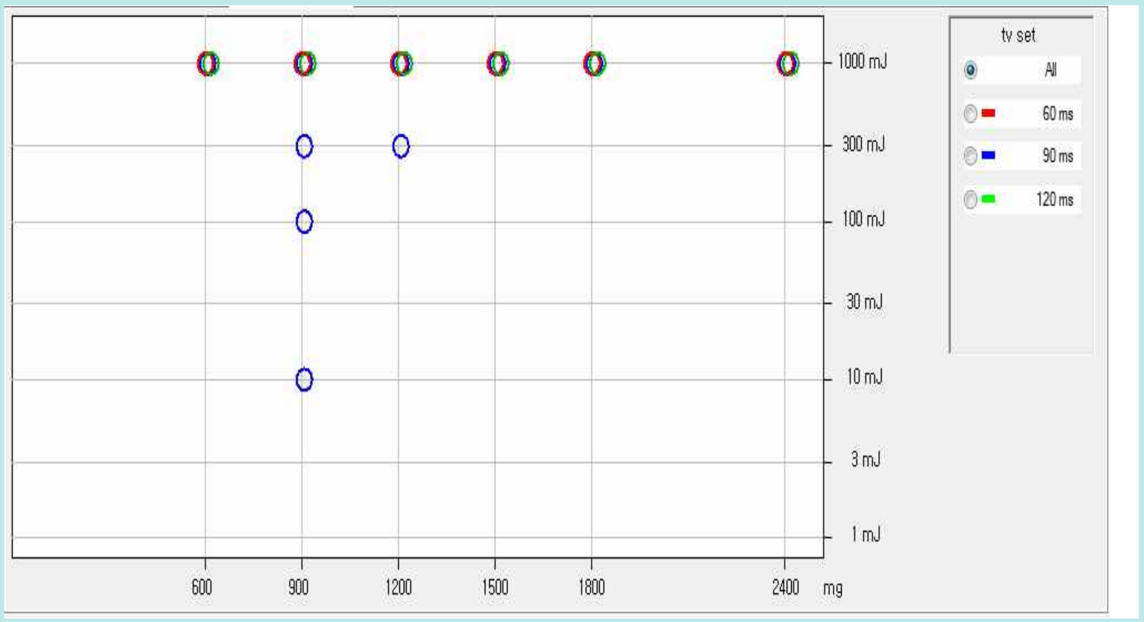
분진폭발하한농도 시험은 동일한 20 L 시험장비를 사용하지만 앞서 수행된 최대폭발압력시험과 달리 1 kJ의 화학점화기 2개를 사용하며, 폭발시험에서 최대폭발압력이 20 kPa 이상이거나 폭발압력이 0.5 kPa 이상이면 폭발로 판정한다. 평가대상 시료에 대한 분진폭발하한농도 결과를 [그림 21]에 나타내었으며, 분진폭발하한농도는 25 g/m^3으로 나타났다.



[그림 21] 시료의 분진폭발하한농도 평가결과 (그래프 압력단위 : bar)

■ 최소점화에너지(MIE) 평가

분진운의 일부분에 일정 크기의 에너지를 가하면 분진운이 착화 또는 폭발을 일으키게 되는데 이 때 필요한 가장 작은 크기의 에너지를 최소점화에너지(MIE : Minimum Ignition Energy)라고 한다. 최소점화에너지는 입자의 크기 및 분진 분산 후의 지연시간에 영향을 받는데 일반적으로 분진의 입경이 작아질수록 최소점화에너지도 작아진다. 평가대상시료에 대하여 농도 및 점화지연시간을 변수로 하여 최소점화에너지를 평가하였으며, 그 결과를 [그림 22]에 나타내었다.

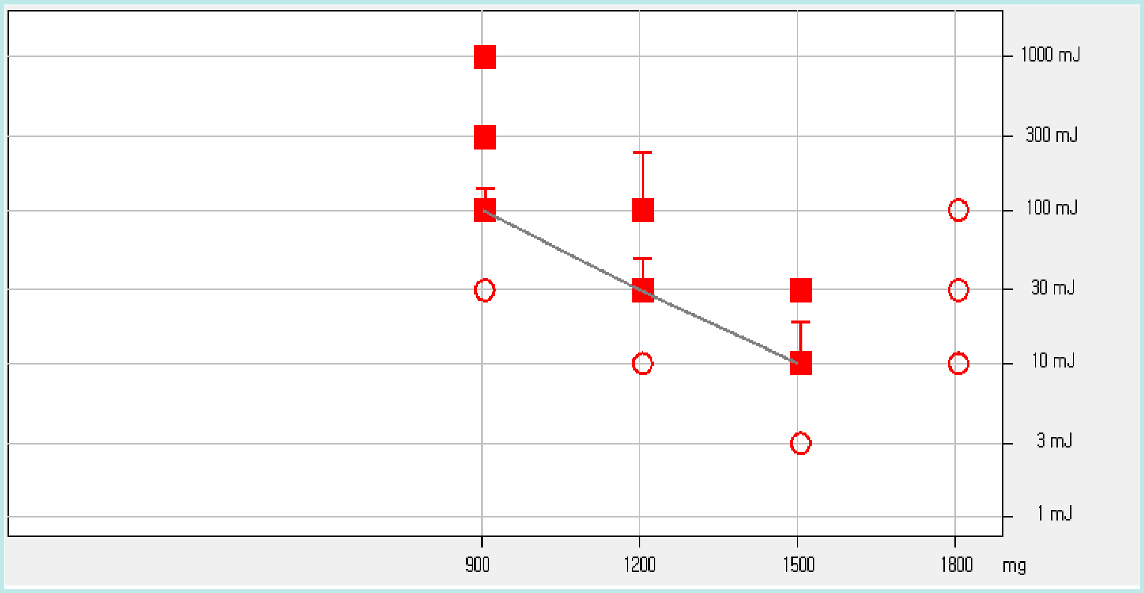


[그림 22] 시료의 최소점화에너지 평가결과

[그림 22]에서 볼 수 있는 바와 같이 점화지연시간(tv)를 90 ms, 120 ms, 150 ms로 설정한 후 투입량을 600 ㎎에서 2400 ㎎까지 변화시키면서 측정한 결과, 화염전파가 관측되지 않았으며 시험조건에서 시료의 최소점화에너지는 측정이 불가능한 것으로 평가되었다. 분진운의 연소 및 화염전파는 시험공간 내의 난류도(turbulence level)에 영향을 받으며, 이러한 난류도에 영향을 미치는 주요한 인자는 앞서 언급된 바와 같이 입자크기 및 점화지연을 들 수 있다. 그러나 이러한 인자 이외에 분진폭발에 영향을 주는 또 다른 요인으로 시료 내 수분의 함량이 있다. 일반적으로 시료 내 수분은 시료표면의 수분을 일컫는데, 이러한 수분이 과도하게 존재하는 경우에는 점화원으로 공급되는 에너지가 시료의 점화원

보다는 수분의 증발을 위한 에너지원으로 소모되기 때문에 평가 대상 시료처럼 점화 및 화염전파가 발생하지 않는 결과를 나타낼 수 있다. 이와 같은 이유로 최소점화에너지 시험의 국제적 시험 규격인 BS EN 13821에서는 기본적으로 평가 대상 시료가 취급되는 공정이나 장소의 습도를 고려하여 전처리 없이 시험을 실시하고, 해당 공정 및 취급 장소의 습도를 시험결과에 기재하도록 권고하고 있다. 그리고 시료의 수분을 추정할 수 있는 관련 데이터가 없는 경우에는 50 ℃의 진공오븐 또는 75 ℃의 상압오븐에서 시료의 무게가 변하지 않을 때까지 건조시키는 전처리를 수행하도록 규정하고 있다.

평가 대상 시료는 [그림 3]에서 볼 수 있는 바와 같이 사고발생 사업장의 분석데이터에서 기건 시료를 기준으로 약 4.7 %의 수분을 포함하고 있는 것으로 나타났다. 그러나 해당 분석결과는 <표 2>에서 살펴본 바와 같이 공기 중 건조시료를 분석한 결과로, 본 평가의 대상이 되는 채취시료의 수분함량을 대표한다고 할 수 없다. 따라서 최악의 조건에 대한 검토를 위하여 평가대상 시료의 수분영향을 배제하는 전처리를 실시하여 최소점화에너지를 재평가하였다. 전처리 조건은 시험규격에서 권고하는 방법 중 75 ℃의 상압오븐을 이용하여 실시하였다. 해당 조건에서 약 8 시간 동안 실시된 건조에서 시료의 중량변화가 일정하게 수렴하였으며, 최종 중량감소는 약 18 %로 관측되었다.



[그림 23] 전처리된 시료의 최소점화에너지 평가결과

[그림 23]은 전처리된 시료에 대해서 실시한 최소점화에너지 평가결과를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 전처리가 실시된 평가시료는 다양한 농도 및 점화에너지에서 폭발로 판단할 수 있는 화염전파가 발생하였다. 전처리 시료의 부족으로 모든 지연시간에

대해서 평가를 진행하지 않았으나, 120 ms에서 평가시료의 최소점화에너지는 3 mJ < MIE < 10 mJ의 값을 갖는 것으로 평가되었다. 그리고 타 시험장비와 비교 목적으로 사용하기 위하여 시험 데이터를 바탕으로 한 점화확률을 이용하여 추정된 최소점화에너지를 의미하는 Es 값은 7 mJ로 평가되었다. 문헌에 의하면 평균 (40 ~ 60) ㎛의 평균입경을 갖는 갈탄 및 유연탄의 최소점화에너지는 수십 mJ에서 수백 mJ 사이에 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 문헌결과와 비교할 때 수분의 영향이 배제된 평가대상 시료의 최소점화 에너지는 매우 작은 것을 알 수 있다. 물론 이러한 차이는 고정탄소나 휘발분처럼 문헌상의 석탄과 평가대상 시료와의 다른 특성의 차이에 의한 것일 수도 있으나, 평균 입자의 크기가 20배 이상 작은 것에서 그 일차적 원인을 찾을 수 있다.

최소점화에너지는 분진폭발 특성값 중 폭발발생의 가능성을 가늠할 수 있는 주요 인자로서 재해예방대책을 강구하기 위해 활용되고 있으며, 특히 정전기 방전 등과 같은 매우 작은 착화원이 사고위험 요인으로서 검토해야 하는 경우에 중요한 자료가 된다. 문헌에 따르면 10 mJ에서 25 mJ 사이의 최소점화에너지를 갖는 분진의 경우 분진운에서 발생할 수 있는 정전기 방전에 의한 착화위험은 물론 마찰 및 충격 등 기계적 스파크에 의한 착화위험을 예방하기 위한 적절한 조치를 취해야 하는 것으로 알려져 있다.

앞서 수행된 결과로부터 최소점화에너지가 분진 내에 존재하는 수분에 의해서 변화될 수 있는 것을 확인하였는데, 온도 또한 최소점화에너지에 영향을 주는 요인이다. 분진의 최소점화에너지에 대한 온도의 영향은 분진의 점화력에 따라 다르지만 온도가 증가할수록 점화에너지는 감소하는 것으로 알려져 있으며, 25 ℃에서 측정된 최소점화에너지를 기준으로 25 ℃에서 300 ℃ 사이의 범위에서 다음과 같은 온도의존성을 갖는 것으로 알려져 있다.

$$MIE(T) = 10^{-4.056 + (1.873 - 0.624 \times \log T) \times (\log MIE(25^o C) + 4.056)}$$

예를 들어, 평가대상 시료의 최소점화에너지를 평가한 조건이 25 ℃에서 약 7 mJ이었다면, 폭발사고가 발생된 설비의 사고당시 내부온도를 35 ℃로 추정할 경우에 최소점화에너지는 2.5 mJ로 현저히 낮아짐을 알 수 있다. 물론 상기 식은 실험결과를 바탕으로 근사한 추정식이기 때문에 절대적이라고 할 수 없으나, 최소점화에너지의 온도의존성에 따른 공정의 안전관리 관점에서 그 활용의 의미가 있다고 할 수 있다.

부유분진의 점화 민감도(ignition sensitivity)는 위험성평가 및 방호대책 수립을 위하여 중요한 인자이며. VDI 2263 Part6에서는 최소점화에너지가 3 mJ 이상이면 “Particularly ignition sensitive”로 분류된다. 분진폭발을 일으키기 위해 필요한 점화원으로 작용할 수 있는 것은 대표적으로 정전기방전에너지가 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.

분진의 정전기 예방을 위한 국제 안전지침(BS 5958-1) “Code of Practice for Control of Undesirable Static Electricity – Part 1:General Considerations”에 의하면 최소점화에너지에 따라서 <표 14>과 같은 관리를 하도록 제안하고 있다. 즉 최소점화에너지의 크기가 1 mJ 이하의 분진은 점화 민감도가 매우 높은 분류에 해당되며 이러한 분진은 인화성 액체 및 가스와 동일하게 예방대책을 강구해야 한다. MIE가(1 ~ 10) mJ 인 분진인 경우에는 점화 민감성이 높은 분진으로 분류되어 예방대책을 수립한다. 또한 MIE가 (10 ~ 25) mJ 의 경우에는 분진운으로부터의 정전기 방전 위험성을 고려하여야 하고, MIE가 (25 ~ 100) mJ 인 경우에는 인체 접지를 고려해야 하며, MIE가 (100 ~ 500) mJ의 경우에는 점화에 낮은 민감도를 가진 분진으로 설비 접지를 해야 한다.

<표 14> MIE에 따른 분진의 정전기 안전 지침

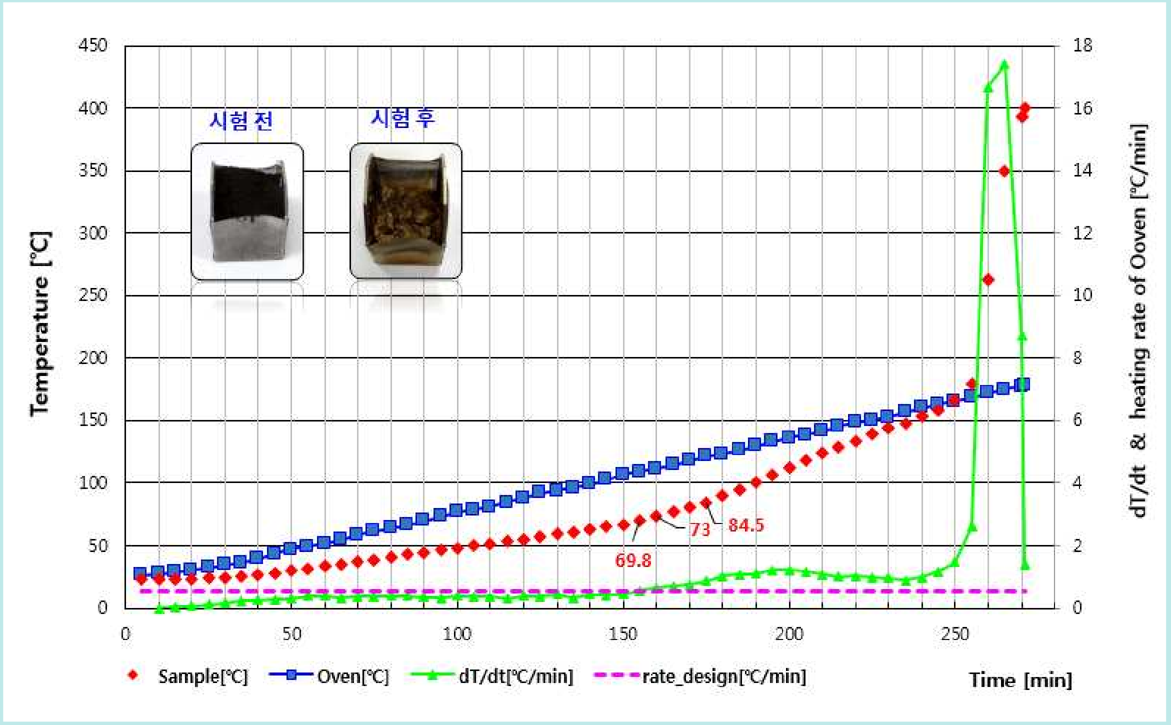
MIE [mJ]	세부기준
100 < MIE ≤ 500	Low sensitivity to ignition. Earth plant when ignition energy is at or below this level.
25 < MIE ≤ 100	Consider earthing personnel when ignition energy is at or below this level
10 < MIE ≤ 25	The majority of ignition is below this level. The hazard from electrostatic discharges from dust clouds should be considered.
1 < MIE ≤ 10	High sensitivity to ignition. Take above precautions and consider restrictions on the use of high resistivity materials(plastics). Electrostatic hazard from bulk powders of high resistivity should be considered.
MIE ≤ 1	Extreme sensitivity to ignition. Precautions should be as for flammable liquids and gases

5. 자연발화점시험

앞서 언급한 바와 같이 고체의 자연발화점은 시료의 성상, 산소농도, 시험장치 내의 용기 크기 및 가열속도 등 다양한 인자에 의해서 변화될 수 있다. 평가대상 시료에 대하여 NF T 20-036에서 규정한 시험방법을 활용하여 자연발화점을 측정하였으며, 그 결과를 요약하여 <표 15>에 나타내었다.

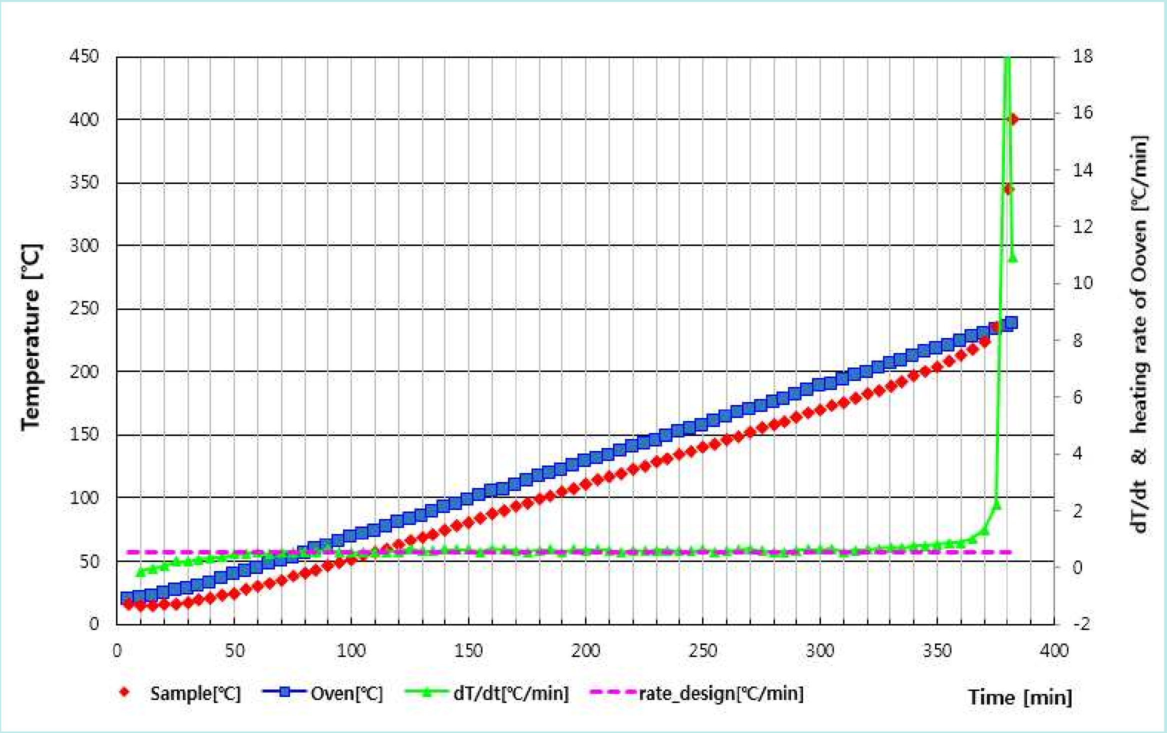
<표 15> 시료에 대한 자연발화점 평가결과 요약

	1	2	3	평균	표준편차
투입량[g]	3.692	3.869	3.859	3.807	0.099
질량감소율[%]	93.3	92.9	93.2	93.13	0.208
측정값[℃]	184.7	184.	177.9	182.3	3.761



[그림 24] 평가대상 시료의 자연발화점 측정결과

표에서 알 수 있는 바와 같이 총 3회 측정한 결과에서 평균 0.476 g/㎤의 충진율(또는 겉보기 비중)로 투입된 시료의 자연발화점은 평균 182.3 ℃로 평가되었고, 측정간에 관측된 가장 낮은 값은 177.9 ℃이었으며, 시험 전/후로 평균 93.13 %의 질량 감소율을 나타냈다. 그리고 자연발화점 평가과정에서 시간에 따른 시료 및 오븐의 온도변화를 [그림 24]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는바와 같이 시료온도는 오븐의 가열속도를 따라서 지속적으로 상승하다가 시료온도가 166 ℃에 도달하면서 오븐온도를 초과하면서 급격하게 상승하면서 오븐온도가 대략 180 ℃에서 NF T 20-036에서 규정하는 자연발화의 규정온도인 400 ℃에 도달하였다. 그림에서 연두색은 시간에 따른 시료의 온도변화속도를 분홍색은 시험규격에 따라서 설정된 온도상승속도를 각각 나타낸다.



[그림 25] 일반적인 유기물질의 자연발화 측정결과(소나무 목재분진)

[그림 25]는 일반적인 유기물질의 일종인 소나무 목재분진의 자연발화측정 시 시간에 따른 온도변화를 나타낸 것이다. [그림 24]와 비교하면 평가 대상 시료의 자연발화현상이 상이한 점을 쉽게 구분할 수 있다. 일반적으로 고체의 자연발화 현상은 시료와 주변 환경과의 열교환 균형이 깨지면서 시료내부에 열이 축적되면서 시작한다. 따라서 이러한 시료내 축열의 정도는 시료온도변화속도의 시간에 따른 변화를 통해서 파악할 수 있는데, [그림 25]의 목분시료가 급격한 시료내 온도변화가 관측되기 전까지 비교적 균일한 온도변

화를 보이는 반면에 평가대상 시료는 [그림 24]에서 볼 수 있는 바와 같이 시료의 온도 상승속도가 70 ℃를 전후해서 시험장치의 규정 상승속도를 초과하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 해당 온도에서부터 자연발화 발생의 구동력인 열적불균형이 시작됨을 간접적으로 보여 주는 것이며, 실제적인 자연발화현상의 시작점이라고 할 수 있다.

석탄의 자연발화를 유발하는 내부축열은 석탄의 산화에 의한 반응열과 수분의 흡수에 의한 흡습열 및 석탄 내 황(sulfur)의 이온화열 등이 있으나, 이 중에서 석탄의 산화에 의한 반응열이 가장 지배적인 요인으로 알려져 있다. 특히 최근에 많이 사용되며 사고가 증가하고 있는 화력발전용 아역청탄은 탄화도가 낮기 때문에 구조적으로 산화반응에 참여할 수 있는 반응사이트가 상대적으로 많으며, 그 만큼 내부 축열의 위험성이 높다고 할 수 있다. 그리고 이러한 내부 축열은 퇴적된 물질의 양이 커질수록 냉각과 방열의 불균형이 심화되기 때문에 화력발전소처럼 실제 해당 시료를 대량 취급하는 공정에서는 온도, 체류량 및 체류시간에 따라서 본 평가에서 관측된 온도보다 더 낮은 온도에서 자연발화 현상이 발생할 가능성이 증가할 우려가 있다고 할 수 있다.

6. 평가대상 시료의 물리적위험성 및 안전대책

지금까지 열중량분석기 등 다양한 분석장비를 활용하여 평가대상 시료에 대한 물리적 위험성을 평가하였다. 그 결과, 평가대상 시료는 200 ℃ 미만에서 약 14 % 전후의 휘발분을 포함하고 있으며 불활성분위기에서 반응성이 감소되는 것으로 나타났다. 그리고 부유분진은 충분한 에너지가 주어지는 경우 600 kPa 이상의 최대폭발압력을 나타내는 St 1에 해당되는 분진 폭발강도를 갖는 것으로 평가되었으며, 건조된 시료는 조건에 따라서 25 ℃에서 약 7 mJ의 에너지에 의해서 점화 및 화염전파가 발생할 수 있는 것으로 평가되었다. 마지막으로 약 8 ㎤의 체적을 이용하여 실시한 자연발화 특성평가에서는 자연발화점이 182 ℃로 평가되었으며, 특히 시험규격에 의해서 결정된 자연발화점보다 약 110 ℃ 낮은 70 ℃ 부근의 온도에서 축열에 의한 온도상승이 발생되는 것을 관측하였다.

따라서 본 절에서는 사고발생 당시 현장의 일기 등을 고려하여 시료의 주요 물리적위험성인 자연발화 특성이 공정 내 가연성 분진운의 점화원으로 작용했을 가능성을 검토하고, 관련재해의 예방 및 피해감소를 위한 대책에 대해서 살펴보고자 한다.

1) 자연발화의 점화원 기여가능성 검토

지점 | 동두천(무) ▼ 선택 년도 | 2018 ▼ 선택 월 | 8 ▼ 선택 요소 | 기온/강수량 ▼ 선택

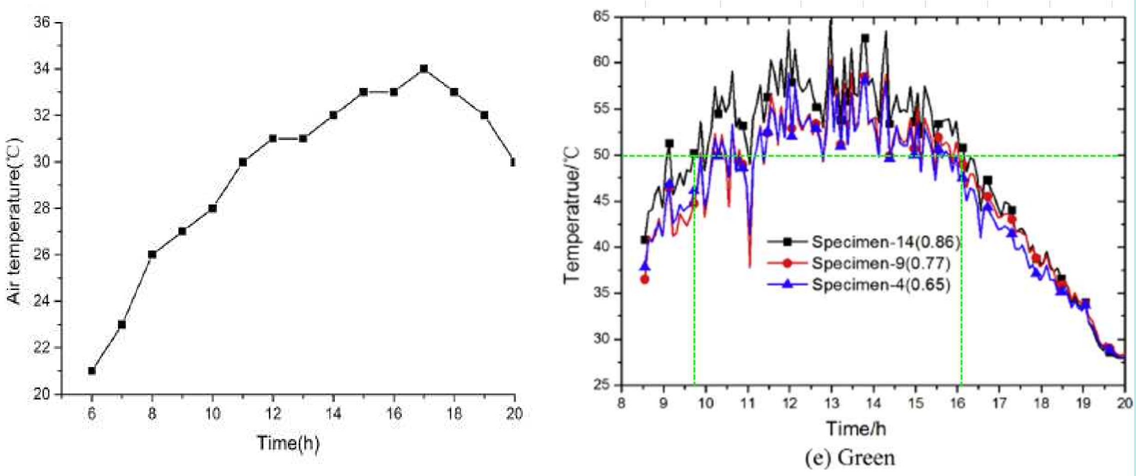
날씨달력 동두천(무) / 2018년 8월

일요일	월요일	화요일	수요일	목요일	금요일	토요일
			1일	2일	3일	4일
			평균기온:31.7℃ 최고기온:38.7℃ 최저기온:24.6℃ 평균운량:1.3 일강수량: -	평균기온:31.9℃ 최고기온:37.5℃ 최저기온:26.9℃ 평균운량:3.8 일강수량: -	평균기온:31.4℃ 최고기온:37.8℃ 최저기온:27.8℃ 평균운량:3.5 일강수량: -	평균기온:29.7℃ 최고기온:34.8℃ 최저기온:26.4℃ 평균운량:4.1 일강수량: -
5일	6일	7일	8일	9일	10일	11일
평균기온:29.4℃ 최고기온:35.7℃ 최저기온:25.9℃ 평균운량:7.0 일강수량:4.2mm	평균기온:29.2℃ 최고기온:35.7℃ 최저기온:25.7℃ 평균운량:5.1 일강수량:0.0mm	평균기온:29.6℃ 최고기온:36.0℃ 최저기온:24.8℃ 평균운량:5.4 일강수량: -	평균기온:29.6℃ 최고기온:35.7℃ 최저기온:26.0℃ 평균운량:5.3 일강수량: -	평균기온:27.5℃ 최고기온:32.7℃ 최저기온:25.3℃ 평균운량:8.0 일강수량:5.7mm	평균기온:29.2℃ 최고기온:35.4℃ 최저기온:24.4℃ 평균운량:4.0 일강수량: -	평균기온:29.4℃ 최고기온:36.2℃ 최저기온:23.6℃ 평균운량:3.0 일강수량: -
12일	13일	14일	15일	16일	17일	18일

Ref. : http://www.weather.go.kr/weather/climate/past_cal.jsp

[그림 26] 사고발생 전 현장 근처의 일기정보

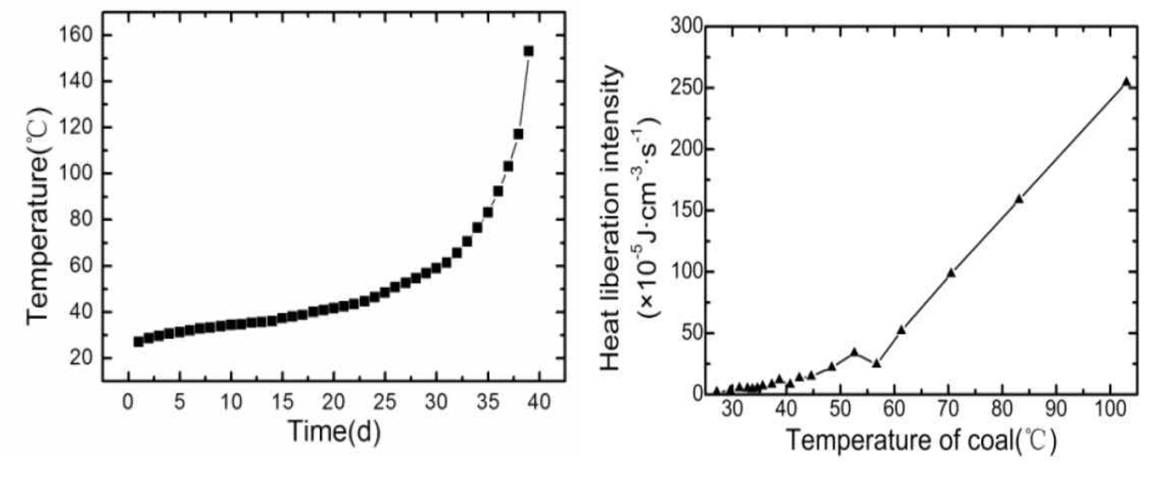
[그림 26]은 사고가 발생한 현장과 가까운 거리에 위치한 동두천의 사고발생 전 7일간의 일기정보를 나타낸 것이다. 8/1일부터 8/8일까지 최고기온이 (35.7 ~ 38.7) ℃ 범위에 있었으며, [그림 2]에서 볼 수 있는바와 같이 사고발생 설비에는 별도의 보온이나 냉각 조치가 없는 상태를 확인할 수 있다. [그림 27]은 Hongbo Liu 등에 의해서 수행된 태양의 복사에너지에 의한 철판의 도색시편 별 하루 중 온도변화에 관련된 연구결과의 일부분을 나타낸다.



Ref. Hongbo Liu et. al., "Studies on the temperature distribution of steel plates with different paints under solar radiation", Applied Thermal Engineering, Vol. 71, pp 342-354, 2014.

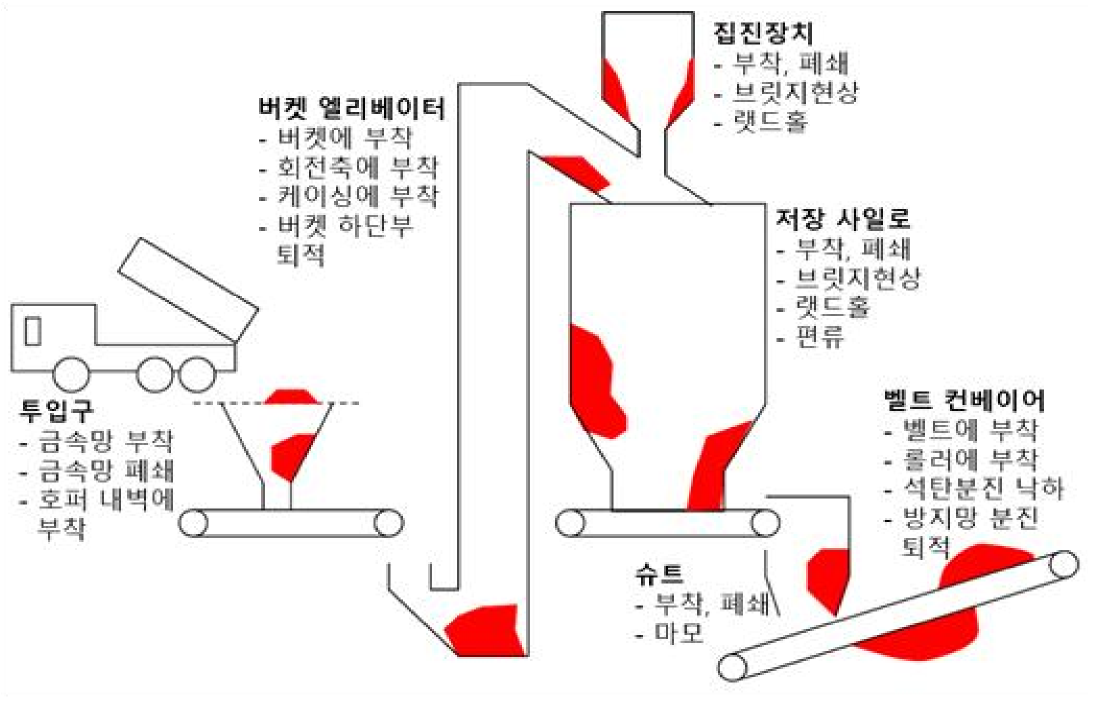
[그림 27] 태양복사에 의한 하루 중 철제 시편의 표면온도 변화 : 기온변화(좌), green 도색시편의 표면온도변화(우)

[그림 27]에 따르면 하루 중 기온이 최저 21 ℃에서 최고 34 ℃까지 변화는 동안 그린색으로 도색된 철제 시편의 표면온도는 2.5시간 늦게 온도가 상승하여 최저 약 27.5 ℃부터 최고 65 ℃사이에서 변화되고, 50 ℃ 이상의 온도가 6시간 이상 유지되는 것을 알 수 있다. 위도에 따른 태양복사에너지의 차이 등 다른 변수들의 영향을 무시할 수는 없으나, 다소 보수적인 관점에서 [그림 26]의 사고발생 현장의 발생일 이전의 열대야 지속 등 하루 중 기온변화를 고려하면, 사고가 발생한 설비의 외부노출부위의 표면온도도 유사한 경향을 보였을 것으로 추정할 수 있다. 또한 [그림 28]은 Zhanli Mao 등에 의해서 수행된 석탄의 자연발화 특성치에 대한 실험적 연구에서 석탄의 장기보관에 따른 온도변화 및 열방출강도에 대한 결과의 일부분을 발췌하여 나타낸 것이다. [그림 28]에서 석탄의 내부 온도는 20 ℃에서 보관을 시작하여 40일 만에 최대 160 ℃까지 상승하며, 시료의 온도가 55 ℃를 초과하면서부터 열방출속도가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다.



Ref. Zhanli Mao et. al., "Experimental study on characteristic parameters of coal spontaneous combustion", Procedia Engineering Vol. 62, pp 1081-1086, 2013.

[그림 28] 석탄의 장기보관에 따른 내부온도변화와 열방출속도



[그림 29] 석탄공급시스템에서 주요 공정별 퇴적분진 발생가능 장소

이상의 내용을 종합적으로 검토하면, 석탄의 장기보관은 비교적 낮은 온도범위에서도 자연발화를 유발하여 설비 내 가연성 분진운이 발생하는 경우에 점화에너지의 공급원으로

써 작용될 가능성이 높다고 할 수 있다. 또한 [그림 3]에서 살펴본 바와 같이 평가 대상 시료는 흐름성이 비교적 좋지 않아서 입자간 뭉치는 특성이 있는 것으로 관측되었는데, 일반적으로 안식각(angle of repose)이 25도 보다 작으면 흐름성이 좋은 것으로, 40도 보다 크게 되면 분체의 흐름성이 좋지 않은 것으로 평가된다. 간이로 측정된 평가대상 시료의 안식각은 약 50도 정도로 [그림 29]처럼 분체 이송 및 저장 설비의 주요 부분에서 브릿지나 뭉침 등에 의한 분체의 퇴적층이 형성될 가능성이 높다고 할 수 있으며, 이러한 시료의 퇴적부분은 장기간 보존 시 훈연(smoldering)에 의한 자연발화로 이어져 가연성 분진운의 점화원으로 작용할 가능성이 있다고 할 수 있다.

2) 화력발전소 아역청탄 취급공정의 안전대책

본 위험성평가의 대상이 되는 아역청탄을 취급하는 화력발전소의 석탄공급시스템은 분진관련 화재 및 폭발의 관점에서 공정 특성상 가연성물질의 부유가 지속적으로 발생되며, 불활성 분위기 유지를 위한 분체취급 설비의 완전한 밀폐조건의 확보가 불가능하다. 그리고 다른 고급탄과 비교하여 물질자체가 가지는 특성으로 인하여 잠재적 점화원이 될 수 있는 자연발화의 위험성이 상존하고 있다. 그러므로 점화원의 효과적인 관리가 해당 물질에 의한 화재 및 폭발을 예방하기 위한 유일한 방법이라고 할 수 있으며, 그 이외에는 폭발이 발생했을 때 피해를 최소화 할 수 있는 대책을 수립하는 것이 현실적으로 유효하다고 할 수 있다. 이와 관련하여 적용 가능한 일반적인 방법들을 구분하여 <표 16>에 제시하였으며, 이외에 보다 자세한 기술적인 내용들은 KOSHA GUIDE “P-131-2013 : 화학공정에서의 분진폭발 방지에 관한 기술지침” 및 “D-43-2012 : 집진설비 분진폭발 방지기술지침” 등을 참조할 것을 권장한다.

<표 16> 화력발전소 석탄 취급공정의 안전대책

구분	내용
자연발화 방지대책	· 자연발화성이 낮은 등급의 원료로 대체를 고려. · 가능한 저장용량을 소분하는 방식을 고려하고 불가능한 경우 내부 온도 감시 및 하절기 외부 냉각장치(탱크표면 살수장치 등) 설치를 고려. · 공정 내 분진의 퇴적이 빈번한 장소의 청소주기를 짧게 할 것. (집진기 하부나 버켓엘리베이터 하부 등) · 청소가 불가능한 곳은 온도감시 및 경고장치를 설치하여 내부온도를 관리할 것. · 저장기간 동안 수분의 적절한 관리를 실시할 것. · 단위 공정 설비 중 밀폐가 가능한 곳은 질소 불활성화 등의 방법을 고려. (완전 밀폐가 불가능한 경우에는 살수나 스팀분사 등 대체방법 고려)

<표 16> 화력발전소 석탄 취급공정의 화재폭발 예방대책 -계속-

구분	내용
분진폭발관련 안전대책	· 분진이 있는 장소에서는 착화원이 될 수 있는 용접, 용단 및 그라인더 등의 작업을 하지 않는다. · 분진이 퇴적된 설비의 점검구를 한번에 열면 공기의 유입이나 부착된 분진이 탈락, 낙하하면서 부유분진이 발생하여 분진폭발 위험성이 있으므로, 개방 전 살수나 스티밍(steaming)을 실시. · 설비에 부착 된 분진층이 박리될 때는 대전되어 방전 위험이 있으므로 분진이 발생한 상태에서는 작업하지 않도록 하고 부유 분진이 침강하기까지 15~20 분간 방치한다. · 가열된 표면에 분진이 퇴적되면 산화반응이 촉진되어 착화로 이어질 수 있으므로 과열 위험이 있는 부분은 분진 방호구조로 하고 정기적인 청소를 해야 한다. · 대형 분진 저장조를 사용하면 분진폭발한계 이상의 농도가 공간 내에 형성되어 분진폭발 위험성이 증가할 수 있으므로 저장조를 작게 하거나 여러 개의 저장조로 분할하여 설치한다. · 부유 분진의 주요 착화원이라 할 수 있는 전기 스파크, 불꽃, 정전기 방전 등에서는100 mJ을 넘는 에너지가 발생할 수 있으므로 공정상 분진 농도의 컨트롤이 어려운 경우에는 폭발 예방을 위한 착화원 대책을 우선적으로 고려해야 한다. · 폭발과압에 따른 설비 파손이나 폭풍압 유출로 인한 작업자에의 상해 등을 예방하기 위하여 집진기, 버켓엘이베이터, 사일로 등 대량의 부유분진이 발생하는 주요 설비에 대하여 안전설비(폭발 방산구, 폭발억제장치, 화염전파 차단장치 등)등의 설치를 검토해야 한다.

Ⅳ. 요약 및 결론

화력발전용 석탄에 대한 연소기술의 발전과 발전원가 절감을 위한 노력들의 결과로 최근 저급탄의 사용량이 지속적으로 증가하고 있으며, 사용되는 저급탄의 주류는 황분이 높고 발열량이 낮은 아역청탄 계열로 알려져 있다. 이러한 아역청탄은 비교적 가채매장량이 풍부하고 가격이 저렴한 장점이 있지만 상대적으로 수분과 휘발분이 높고 발열량이 낮으며, 연소시 수분에 의한 증발잠열 손실이 크고 저탄과 미분화 과정에서 자연발화의 가능성이 높은 단점이 있으며, 최근 이와 관련된 화재 및 폭발사고가 연이어 발생하고 있다.

본 평가보고서에서는 2018년 경기도 포천에서 1명이 사망하고 4명이 부상당한 화재폭발 사고의 원인을 규명하고 재발을 방지하기 위하여 사고현장에서 채취한 발전소 연료용 아역청탄 시료의 화재폭발 위험성평가를 실시하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

○ 레이저회절 방식을 이용한 입도분석결과, 50 % 누적 평균입도를 기준으로 체적평균 입경은 1.498 ㎛, 수평균 입경은 0.46 ㎛로 측정되었으며, 이중피크(bimodal) 형태의 입도분포(PSD)를 나타냈다. 체적평균을 기준으로 하는 분진폭발 가능 한계 입경은 유기물 분진이 500 ㎛, 금속분진이 100 ㎛ 이하로 알려져 있으며, 평가 대상 시료는 체적평균 및 수평균 입도가 모두 2 ㎛ 이하의 미세분진으로 분진운 형성 및 분진 폭발의 위험성이 높은 것으로 평가되었다.

○ 열중량분석기 및 시차주사열량계를 이용한 열적안정성 평가결과, 불활성분위기에서는 분해특성 등 반응성이 감소되었으나, 활성분위기에서는 (140 ~ 180) ℃에서 베이스 라인을 이탈하는 발열이 시작되어 15,760 J./g의 열적산화반응열을 나타냈다.

○ 부유분진에 대한 분진폭발특성 평가결과, 25 g/㎥의 폭발하한농도, 최대폭발압력 643 kPa, 최대폭발압력상승속도 35,556 kPa/s의 St 1에 해당되는 폭발위험성을 나타냈으나, 최소점화에너지는 측정이 불가능 하였다. 그러나 건조에 의해서 수분을 배제한 전처리 시료는 3 mJ < MIE < 10 mJ의 최소점화에너지를 갖는 것으로 평가되었다. 이렇게 낮은 점화에너지는 분진운에서 발생 할 수 있는 정전기 방전에 의한 착화 위험이 존재할 수 있기 때문에 접지 등 점화원 관리에 충분한 주의를 기울일 필요가 있는 것으로 평가되었다.

○ 자연발화점 시험평가에서는 NF T 20-036에서 규정하고 있는 정의에 의하여 182 ℃의 자연발화점이 관측되었다. 그러나 시험과정에서 70 ℃를 전후에서 내부축열의 영향으로 판단되는 온도상승 변화가 관측되었으며, 시스템의 크기 및 주변 환경과의 열교환에 영향을 받는 자연발화의 특성을 고려할 때 평가대상 시료는 대량/장기간 보관 시 자연발화의 발생을 방지하기 위한 관리온도 설정을 재검토 할 필요가 있는 것으로 평가되었다.

이상의 결과를 종합하면, 화력발전용 아역청탄 분진은 취급되는 공정의 특성에 따라서 미세분진의 발생과 축적이 수시로 이루어지며, 설비 특성 상 완전한 밀폐계 운전에 의한 불활성화가 불가능하기 때문에 화재폭발을 방지하기 위한 점화원의 관리가 매우 중요한 것으로 평가되었다. 특히, 산지 및 등급에 따라서 수분, 휘발분 등 자연발화 특성이 상이할 수 있으며, 저탄 등 시료의 대량저장은 물론 설비 내부에 시료의 퇴적 등이 발생할 가능성이 높기 때문에 자연발화에 의한 내부점화원의 발생가능성 또한 높다고 할 수 있다. 따라서 화력발전용 아역청탄을 원료로 사용하는 경우에는 기본적인 분진폭발 방지 대책에 더하여 자연발화 방지대책은 물론 폭발방산구 설치 등 사고발생 시 피해를 저감하기 위한 공학적 대책을 동시에 고려할 필요가 있다고 할 수 있겠다.

참고문헌

1) 에너지경제연구원, 「2017년 에너지통계연보」,(2018).

2) 산업안전보건연구원 위험성연구부 기술보고서, HRD-2018-0006 “화학물질의 물리적위험성 시험평가 결과요약서”, (2018).

3) KS E ISO 11760:2008 “석탄의 분류”,(2013).

4) ASTM E 2550-11 "Standard test method for thermal Stability by Thermogravimetry", (2011).

5) ASTM E 537-12 "Standard test method for the thermal Stability of Chemicals by Differential Scanning Calorimetry", (2012).

6) KS A ISO 13320, “입자 크기 분석-레이저 회절법”, (2014).

7) NF T 20-036, “Chemical products for industrial use determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids”, (1985).

8) KOSHA GUIDE “P-131-2013, 화학공정에서의 분진폭발 방지에 관한 기술지침”,(2013)

9) KOSHA GUIDE “D-43-2012), 집진설비 분진폭발 방지기술 지침”,(2012)

10) 이종민 등, “국내탄용 미분탄 보일러의 순화유동층 전환에 따른 경제성평가”, Korean Chem. Eng. Res., Vol. 44, No. 5, pp. 489-497, (2006).

11) Zhong Shengjun and Wang Zhufang, “Coal Pulverization system: Explosion prevention and process control”, Measurement +Control, Vol. 42, No. 3, pp. 81-83, (2009).

12) P. Holbrow et. al., “Explosion venting of the bucket elevator”, Jol. Loss Preven. Pro. Ind., Vol. 15, pp. 373-383, (2002).

13)大森大助 등, “低品位炭(亞瀝青炭)貯藏運搬技術-サイロ貯炭の昇溫試驗および昇溫擧動の數値解析-”, IHI 技報, Vol. 56, No. 4, (2016).

14) Hongbo Liu et. al., “Studies on the temperature distribution of steel plates with different paints under solar radiation”, Applied Thermal Engineering, Vol. 71, pp 342-354, (2014).

15) Zhanli Mao et. al., “Experimental study on characteristic parameters of coal spontaneous combustion”, Procedia Engineering Vol. 62, pp 1081-1086, (2013).

연 구 진

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

· **연구책임자 :** 한우섭 (위험성연구부장)

· **연 구 원 :** 이정석 (연구원, 위험성연구부)
서동현 (연구위원, 위험성연구부)
최이락 (연구원, 위험성연구부)
오수현 (연구원, 위험성연구부)
박효진 (연구원, 위험성연구부)

· **연 구 기 간 :** 2018. 10. 1. ~ 2018. 11. 30.

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

화력발전용 아역청탄 분진의 화재폭발 위험성평가

2019-연구원-140

· **발 행 처** : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실

· **발 행 인** : 산업안전보건연구원장 고재철

· **발 행 일** : 2019년 3월

· **주　　소** : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30

· **전　　화** : 042) 869-0331~0336

· **F A X** : 042) 863-9002

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