

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

공정의 분체조건에 따른 발화 및 화재폭발 위험성평가

2021년도 화학물질 위험성평가 보고서

공정의 분체조건에 따른 발화 및 화재폭발 위험성평가

요 약 문

본 위험성평가에서는 동일한 분체특성을 가지고 있는 분진을 사용하여 입도분포의 영향이 없도록 하고, 부유 및 퇴적 조건에서 위험성이 어떻게 달라지는가를 시험적으로 평가함으로써 분진의 화재폭발 위험성을 다양하게 조사하였다. 특히 현행 산안법의 GHS분류에 의한 인화성고체의 단편적인 위험성 구분으로 인해 분진이 가지고 있는 다양한 위험성을 정확하게 나타내지 못하는 현실을 개선하기 위해 수행되었다. 분진 조건(부유 또는 퇴적 상태) 및 입경변화에 따른 분진폭발특성 조사를 위해 Sugar, Mg, Al, Zr의 4종의 8개의 분진시료를 사용하였다. 입도분석 결과, Sugar-A 및 Sugar-B는 215.1, 601.6 μm , Mg-A 및 Mg-B는 115.1, 195.3 μm , Al-A 및 Al-B는 233 nm, 16.5 μm , 그리고 Zr-A 및 Zr-B는 4.99, 729.7 μm 의 평균입경 측정값을 얻었다. 입경이 서로 다른 2종류의 Sugar, Mg, Al분진에 대한 폭발하한농도(LEL ; Lower Explosion Limit)의 시험결과, Sugar-A 및 Sugar-B에서는 180, 180 g/m^3 , Mg-A 및 Mg-B에서는 30, 30 g/m^3 , 그리고 Al-A 및 Al-B에서는 60, 30 g/m^3 가 얻어졌다. 입경변화에 따른 폭발하한농도의 영향을 보면 입경 차이가 상대적으로 가장 큰 Sugar의 경우에도 영향이 나타나지 않았는데 Sugar의 열분해 온도가 낮고 거의 대부분 증발되기 때문인 것으로 추정되었다. 반면에 Al의 경우에는 입경이 작은 Al-A(233 nm)의 LEL이 Al-B(16.5 233 μm)보다 큰 결과가 얻어졌는데 나노 사이즈의 Al-A은 정전기 발생이 높아 흡착된 분진입자로 인해 입경이 Al-B보다 크기 때문인 것으로 추정된다. 입경 변화에 의한 Sugar, Mg, Al의 P_{max} (최대폭발압력)와 $[dP/dt]_{\text{max}}$ (최대폭발압력상승속도)를 보면, Sugar-A 및 Sugar-B에서는 각각 5.5 bar 및 85 bar/s, 5.7 bar 및 91 bar/s이 얻어졌고, Mg-A 및 Mg-B에서는 각각 10.5 bar 및 203 bar/s, 8.4 bar 및 149 bar/s로 나타났으며, Al-A 및 Al-B에서는 각각 9.6 bar 및 839 bar/s, 7.3 bar 및 225 bar/s의 결과로 나왔다. 동일분체 조건에서 입경 감소에 따른 영향을 보면 Mg 및 Al의 경우에는 입경이 감소할수록 폭발 위험성이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 Sugar의 경우에는 입경 감소가 폭발 위험성의 증가로 나타나지 않았다. 폭발압력이 미세하게 증가하였지만 폭발지수는 반대로 미세하게 감소하였다. Sugar, Mg, Al 분진의 폭발특성시험 결과, 폭발강도지수(Kst)는 Al-A, Al-B, Mg-A, Mg-B의 순으로 높게 나타났으며, Sugar-A 및 Sugar-B의 Kst는 거의 유사하였다. 또한 Sugar-A, Sugar-B,

Mg-A, Mg-B, Al-A, Al-B의 최대화염전파속도(V_f)_{max}는 각각 4.2, 4.4, 5.4, 5.3, 25.3, 8.9 m/s로서 Al-A의 위험성이 가장 높았다. 티타늄(Ti) 및 탄탈륨(Ta)에 대한 폭발특성 조사로부터 폭발하한농도는 각각 90, 400 g/m³이 얻어졌고, 최대폭발압력(P_{max}) 및 최대폭발압력상승속도($[dP/dt]_{max}$)는 5.1, 3.6 bar 및 119, 148 [bar/s]로 나타났으며, 폭발강도지수(K_{st})는 각각 32.3, 40.2 [bar·m/s]로서 모두 폭발등급 St1으로서 폭발성이 상대적으로 약한 분진에 해당된다. 서로 다른 입경을 가지는 Sugar의 열분해성 시험결과, Sugar는 입경에 관계 없이 640.66~641.49 °C에서 완전히 증발하였으며 이러한 열분해 특성은 Sugar의 입경 변화에 따른 폭발특성의 차이가 없다는 것을 나타내고 있다. 퇴적층의 기울기가 없는 편평한 조건에서의 연소속도를 측정한 결과, Mg-A, Mg-B, Al-A, Zr-A, Zr-B에서 각각 2.9, 3.2, 14.2, 55.6, 2.6 mm/s의 값이 얻어졌다. 특히 입경이 상대적으로 큰 Mg-B의 연소속도가 Mg-A보다 빠른 결과로 나타났다. Mg의 공기중에서의 열분해 특성이 입경 크기에 따른 영향이 작은 것을 고려하면 이러한 연소속도의 차이는 입경 크기에 따른 입자간의 공극에 의한 영향으로 추정된다. 입경이 서로 다른 2종의 Mg 및 Al-A에 대해 기울기가 30° 조건의 분진 퇴적층에서의 연소속도 시험 결과, 연소속도는 상방전파가 하방전파의 경우보다 크게 측정되었다. 이러한 원인으로서는 연소시에 발생하는 열대류에 의한 열이동이 상류측(미연소 분진이 존재하는 영역)으로의 이동이 수평면 퇴적층의 경우보다 유리하기 때문인 것으로 판단된다. 본 평가에서는 퇴적분진에 있어서의 연소 위험성이 분진 입경, 분진 종류 등의 분체조건에 따라 달라질 수 있음을 본 평가시험을 통해 제시하였다. 현재 산안법에서 규정하고 있는 인화성고체는 GHS분류시험에서 퇴적분진의 화재 발생 및 확대 가능성만을 평가하고 있는데, 분진 화재폭발사고 원인물질의 대부분이 부유상태의 분진이라는 것과 산안법 규정의 GHS 분류기준에서는 분진폭발을 평가하지 않고 있는 문제점을 해결하기 위해서는 산안법 상의 “인화성고체”의 용어를 가연성고체(분진)로의 개정이 시급히 마련되어야 한다.

중심어 : 퇴적분진, 부유분진, 인화성고체, 분진폭발, 연소속도, 화염전파속도, 열분해

차 례

요 약 문

I. 서 론	1
1. 개요	1
2. 평가 목적	2
3. 평가 범위	3
II. 가연성고체의 사고경향 및 위험성	5
1. 사고사례 및 경향	5
2. 가연성고체의 위험성 평가방법	7
3. 분체 조건이 화재폭발 위험성에 미치는 영향	9
III. 시험평가 장비 및 방법	11
1. 입도분석	11
2. 열중량분석	13
3. 시차주사열량분석	15
4. 분진폭발특성시험	17
5. 연소속도시험	18
IV. 결과 및 고찰	21
1. 입도분석	21
2. 부유분진 조건에서의 위험성	23
2.1 폭발하한농도	23
2.2 폭발압력특성	24
2.3 폭발지수	27
2.4 화염전파속도에 의한 피해확대 추정	29
3. 퇴적분진 조건에서의 위험성	32
3.1 열중량분석	32
3.2 시차주사열량분석	37
3.3 연소속도시험	42

3.4 분진 퇴적층의 기울기에 따른 연소특성	46
3.4.1 시험방법	46
3.4.2 퇴적층 기울기가 연소속도에 미치는 영향	47
V. 예방대책 및 제도개선안	49
1. 화재폭발 예방대책	49
2. 제도개선안	50
VI. 요약 및 결론	51
참고문헌	53

표 차 례

<표 1> 가연성고체의 위험성평가 방법	8
<표 2> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차(10 μm 이상의 시료)	12
<표 3> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차(10 μm 이하의 시료)	12
<표 4> TGA 사양	14
<표 5> DSC measuring cell 사양	16
<표 6> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격	18
<표 7> 연소속도시험장치의 장치기구의 상세	19
<표 8> 시험대상물질의 평균입경 측정 결과	21
<표 9> 분진폭발지수(Kst)의 폭발등급	28
<표 10> 분진폭발특성 시험 결과	29
<표 11> 부유 분진의 화염전파속도 추정 결과	32
<표 12> 시험대상물질의 연소속도 시험결과	45
<표 13> 퇴적층의 기울기 변화에 따른 연소속도 시험결과	48

그 립 차 례

[그림 1] 알루미늄 분진의 화재폭발사고 모습	6
[그림 2] 퇴적 마그네슘 분진의 화재폭발사고 모습	6
[그림 3] 분진폭발 시험법 및 인화성고체 분류기준 시험	9
[그림 4] 입도분석 장치	12
[그림 5] 열중량분석(TGA) 장치	13
[그림 6] 열중량분석의 개요	14
[그림 7] 시차주사열량분석(DSC) 장치	15
[그림 8] DSC 그래프 해석 방법	16
[그림 9] Siwek 20-L Apparatus	17
[그림 10] 인화성고체 구분 분류를 위한 연소속도시험장치	19
[그림 11] 연소시간 및 연소속도 측정	20
[그림 12] 시료 분진의 입도분포	22
[그림 13] Sugar 분진의 폭발하한농도	23
[그림 14] Mg 분진의 폭발하한농도	24
[그림 15] Al 분진의 폭발하한농도	24
[그림 16] Sugar-A의 폭발압력 및 폭발압력상승속도	25
[그림 17] Sugar-B의 폭발압력 및 폭발압력상승속도	26
[그림 18] Mg-A의 폭발압력 및 폭발압력상승속도	26
[그림 19] Mg-B의 폭발압력 및 폭발압력상승속도	26
[그림 20] Al-A의 폭발압력 및 폭발압력상승속도	27
[그림 21] Al-B의 폭발압력 및 폭발압력상승속도	27
[그림 22] 농도변화에 따른 Sugar-A의 폭발지수(Kst) 예	28
[그림 23] 분진폭발 시의 압력 과형	30
[그림 24] Sugar-A의 폭발압력과 화염전파속도 예	31
[그림 25] Mg-A의 폭발압력과 화염전파속도 예	31
[그림 26] 공기 분위기에서의 Sugar-A의 TGA 결과	33

[그림 27] 공기 분위기에서의 Sugar-B의 TGA 결과	33
[그림 28] 공기 분위기에서의 Sugar-A 및 Sugar-B의 TGA 결과 비교	34
[그림 29] 공기 분위기에서의 Mg-A 분진의 TGA 결과	34
[그림 30] 공기 분위기에서의 Mg-B 분진의 TGA 결과	35
[그림 31] 공기 분위기에서의 Mg-A 및 Mg-B 분진의 TGA 비교	35
[그림 32] 질소 분위기에서의 Mg-A 분진의 TGA 결과	36
[그림 33] 질소 분위기에서의 Mg-B 분진의 TGA 결과	36
[그림 34] 질소 분위기에서의 Mg-A 및 Mg-B 분진의 TGA 비교	37
[그림 35] 공기 분위기에서의 Sugar-A의 DSC 결과	38
[그림 36] 공기 분위기에서의 Sugar-B의 DSC 결과	38
[그림 37] 공기 분위기에서의 Sugar-A 및 Sugar-B의 DSC 비교	39
[그림 38] 공기 분위기에서의 Mg-A 분진의 DSC 결과	39
[그림 39] 공기 분위기에서의 Mg-B 분진의 DSC 결과	40
[그림 40] 공기 분위기에서의 Mg-A 및 Mg-B 분진의 DSC 비교	40
[그림 41] 질소 분위기에서의 Mg-A 분진의 DSC 결과	41
[그림 42] 질소 분위기에서의 Mg-B 분진의 DSC 결과	41
[그림 43] 질소 분위기에서의 Mg-A 및 Mg-B 분진의 DSC 비교	42
[그림 44] 퇴적분진층의 연소속도 측정을 위한 온도센서 설치 모습	43
[그림 45] Sugar-A의 착화에 의한 연소 모습	43
[그림 46] Mg-A분진의 화염전파 모습	44
[그림 47] Al-A분진의 화염전파 모습	44
[그림 48] Zr-B분진의 퇴적층을 전파하는 화염 모습	45
[그림 49] 분진 퇴적층의 기울기에 따른 연소성 측정 방법	46
[그림 50] 기울기를 가지는 퇴적분진층의 연소속도 측정 모습	46
[그림 51] 기울기(30°)를 가지는 Mg-A 퇴적분진층의 상방향 연소 모습	47

I. 서론

1. 개요

사업장에서 취급하는 원료나 제품 중에서 분체 형태를 가지는 화학물질은 미분화공정의 발달과 함께 증가 추세를 보이고 있으며, 이러한 분체 형태의 물질 중에서는 착화원에 의해 쉽게 화재나 폭발로 이어질 수 있는 가연성인 경우가 많다. 국내에서 발생한 분진에 의한 화재폭발사고의 착화원으로는 충격 및 마찰 불꽃, 고온표면, 나화(Naked flame), 정전기 불꽃, 전기 스파크, 용접용단 불꽃, 자연발화 등에 의한 사례가 보고되고 있다. 화재폭발을 일으키는 분체의 종류는 산업 발전이나 공업 형태에 따라 달라질 수 있는데, 이전부터 지속적인 수요가 있는 농산 식료품, 목재, 석탄 등과 같은 천연 유기물 분진에 의한 화재폭발사고는 반복하여 발생하고 있다. 또한 최근의 4차산업 및 IT 산업의 발전과 함께 금속 원료의 사용이 지속적으로 증가하고 있으며, 금속 분진에 의한 화재폭발사고 비율이 전체 사고의 절반을 차지하고 있다. 그 중에서도 알루미늄, 마그네슘 합금 등과 같은 경금속의 비율이 높으며, 이러한 경금속 분진은 부유하기 쉽고 용점이 낮은 특징을 가지고 있다. 또한 착화 시에 불꽃을 형성하며 연소하는데 발열량과 화염온도가 높기 때문에 화재폭발 위험성이 많아 중대재해로 이어질 가능성이 있다.

산안법에서 규정하고 있는 GHS분류기준에 있어서 인화성고체는 액체 또는 가스의 정의에 포함되지 않는 물질(혼합물을 포함)로 정의되어 있으며, 분말, 과립, 페이스트, 괴상, 섬유상, 평판형 등의 다양한 형태를 가지고 있다. 또한 현행 산안법에서의 인화성고체의 판단은 분진 퇴적층 표면을 전파하는 화염속도의 크기 여부로 구분하고 있다. 그러나 분진 등은 입자 크기나 퇴적 분체층의 형성 조건 등에 따라 위험성이 변할 수 있으므로 물질 고유의 위험성이 아닌 분진 입자의 형태에 따른 위험성을 평가하는 것이 필요하다. 더욱이 마그네슘이나 알루미늄 등의 금속 분진은 입자의 크기나 공정 온도 조건에서 수분과 접촉하여 반응하거나 발열이 일어나며 수소가스가 발생 할 수 있다. 이러한 수소의 발생속도는 온도에 영향을 받기 때문에 상온에서의 수소 발생률이 작은 것으로 알려지고 있지만 평균 입경이 작을수록 반응속도가 증가하여 실온에서도 수소 발생 위험성이 나타날 수 있다. 국내외의 마그네슘 및 알루미늄 사고사례를 보면, 최소착화에너지(MIE)가 비교적 크기 때문에 정전기에 의한 착화 위험성이 작을 것으로 예상되었으나 수소가스의 발생으로 인하여 보다 작은 에너지에 의해 착화되어 화재폭발사고로 이어진 사례도 보고되고 있다. 그러므로 GHS분류기준으로 보면, 마그네슘, 알루미늄 등의 금속은 물과의 화학반응이 일어나

로 “자연발화성 고체”로 구분될 수 있으며, 또한 화재폭발 위험성으로 이어질 수 있는 인화성가스를 발생하는 고체라는 관점에서는 “물반응성 물질”로도 분류될 수도 있다. 이는 분진의 위험성을 정확히 나타내지 못하므로 사업장에서 해당 분진의 위험성을 정확히 파악할 수 없거나 잘못된 위험성 정보가 유통될 수 있음을 의미하고 있다.

2. 평가 목적

가연성고체를 GHS시험구분 기준에 따라 분류하면 가연성분진과 인화성고체로 나눌 수 있다. 가연성분진이 가지고 있는 위험성은 분진이 부유하거나 퇴적된 조건에서 모두 나타날 수 있다. 또한 대량으로 저장되어 있는 분진은 자연발화 위험성이 있을 수 있으며, 분진 부유 시에 대전에 의한 정전기 착화 위험성이 있으므로 정전압 측정과 같은 시험도 필요하다. 반면에 인화성고체는 퇴적조건에서 분진이 착화되어 화염이 지속적으로 전파되고 있는지, 만일 화염전파가 이루어진다면 어느 정도의 빠르기로 일어나는지에 대한 연소성을 평가하고 있다. 분진은 대부분 다양한 크기의 입경으로 구성된 입도분포를 가지고 있으며 이러한 입도특성은 부유 분진에 있어서 연소성에 큰 영향을 준다. 퇴적 상태의 분진의 경우에도 부유분진에서와 같이 큰 영향은 아닐지라도 입경특성에 따라 연소성이 달라질 수 수 있으며, 동일 입경조건이라도 분진의 종류에 따라 연소성은 변할 수 있으므로 시험을 통한 확인이 필요하다.

이와 같이 분진은 부유 조건에서의 위험특성 결과를 근거로 하여 퇴적 조건에서의 위험성을 추정하기가 쉽지 않다. 예를 들면 알루미늄 분진은 비중이 작아 공기중에 쉽게 부유하기 쉬우며 단위 질량당 연소열이 많이 발생하기 때문에 화재폭발위험성이 매우 높다. 그러나 GHS분류기준에 따라 인화성고체 구분시험을 통하여 조사해 보면, 입경에 의한 영향으로 화염전파가 쉽게 일어나지 않기 때문에 인화성고체에 해당하지는 않지만 “물반응성 물질”로 구분되는 사례가 있다. 또한 마그네슘의 경우에는 GHS구분방법에 따라 시험을 하면 화염전파가 일어나므로 인화성고체에 해당됨에도 불구하고 “물반응성 물질”로 분류되는 경우도 있다. 이와 같이 사업장에서 사용되는 가연성고체 원료의 GHS 위험물질 분류방법에는 개선이 필요하며 화학물질 제조자, 판매자 및 사용자에게 정확한 위험성 정보를 제공하는 것이 중요하다.

이상과 같이 현재의 GHS분류기준에서는 물질에 대한 위험성을 극히 일부만 표현하기 때문에 사업장에서의 취급, 사용 시의 혼란이 발생할 수 있다. 또한 산안법 규정의 GHS시험기준에서의 인화성고체 판정기준은 평편한 바닥에 쌓여 있는 퇴적분진 조건에서 분진이 착화되어 전파하는 연소속도가 일정 크기 이상(2.2 mm/s)인 경우로 되어 있다. 그러나 산

업현장의 공정은 GHS분류기준의 인화점 93 ℃ 이상의 고온 조건에서 가동되는 경우도 많으며, 운전가동 중에 있는 설비의 고온 표면이 평탄하거나 일정한 기울기의 형태를 가지는 경우도 많다. 그러므로 공정에서 존재하는 분체의 화재폭발 위험성을 조사하고 그에 따른 예방대책을 강구하기 위해서는 분진 퇴적층의 형태(기울기)가 연소속도에 미치는 영향과 같은 다양한 위험성에 대한 정보가 필요하다.

본 보고서에서는 국내 분진 화재폭발사고 중에서 발생빈도가 높은 사고물질에 대하여 동일 분체특성 조건에서 부유 및 퇴적조건에서의 화재폭발 위험성의 변화를 조사하였다. 또한 동일 평균입경을 가지고 있는 분진에 있어서 퇴적 형태에 따라 위험성이 어떻게 달라지는 지에 대하여 시험을 통해 위험성을 평가하였다. 이러한 시험결과를 바탕으로 분진 조건에 따른 다양한 위험성을 검토하여 분진 화재폭발사고의 발생 저감에 필요한 안전정보를 제공하고자 한다.

3. 평가 범위

본 보고서의 평가 목적을 위해서 화재폭발사고가 반복적으로 일어나고 있는 금속 및 유기물 분진을 대상으로 정하였다. 이를 위해 공단 화재폭발DB 및 관련 사고 통계자료를 통해 사고원인물질 중에서 마그네슘, 알루미늄, 지르코늄 등의 금속 분진과 유기물 분진으로서 설탕 분진을 평가대상 시료로 선정하였다. 또한 본 평가에서는 분진 화재폭발사고의 대부분의 주요 위험성이 폭발성임에도 불구하고 GHS분류에서의 인화성고체가 화재의 발생 및 확대 가능성만을 평가하고 있는 현재의 문제점을 고려하였다. 또한 현행 산업법 규정의 GHS분류에 따른 인화성고체의 단편적인 위험성 조사로 인해 분진이 가지고 있는 고유 위험성을 정확하게 나타내지 못하는 문제점을 검토할 필요가 있으며, 분진이 가지고 있는 다양한 물리적위험성에 대한 인식의 개선이 요구되고 있다.

이를 위해 동일한 분체특성을 가지고 있는 분진을 사용하여 입도분포의 영향이 없도록 하고, 부유 및 퇴적 조건에서 위험성이 어떻게 달라지는가를 시험적으로 평가함으로써 분진의 화재폭발 위험성을 다양하게 조사하였다. 구체적으로는 동일한 분체특성 및 입도분포의 변화에 따라서 부유조건에서는 폭발발생 및 강도 위험성을 조사하였으며, 퇴적 조건에서는 퇴적층의 기울기에 의한 화염전파 위험성을 시험적으로 평가하였다. 이러한 시험평가 결과는 공정에서의 사고예방 또는 저감대책을 강구하는 과정에서 고려해야 할 다양한 위험성의 사례를 제시함으로서 이를 바탕으로 관련 사업장에서 보다 높은 수준의 안전대책을 수립하고 장치 설계에 활용될 수 있다.

II. 가연성고체의 사고경향 및 위험성

1. 사고사례 및 경향

최근에 발생하고 있는 가연성고체의 사고사례를 보면 금속분진 관련에 의한 화재폭발 사고사례가 반복되어 발생하고 있다. 금속 원료로 구성된 제품을 제조하는 과정에서 제품의 기능성을 개선하기 위해 원료 분진을 사용하여 성형 및 가공을 하고 있다. 대표적인 분진으로서 마그네슘 및 합금, 알루미늄, 지르코늄, 탄탈, 아연 등을 들 수 있다. 금속분진 사고 사례 중에서는 물적손실만이 발생하고 인적 손실이 없는 경우에는 사고사례로서 파악이 힘든 경우도 적지 않으므로 실제 발생하고 있는 사고통계보다 많이 발생할 것으로 예상된다.

가연성고체에 의한 화재폭발사고를 발생 설비 관점에서 보면, 집진장치, 분쇄장치, 연마기, 이송배관 등과 같이 분진 발생이 필연적으로 일어나는 밀폐 공정인 것을 알 수 있다. 예를 들면 원료 분진을 사용하여 제품을 제조하는 공정에서는 각 공정으로의 원료 이송 중에는 분진이 퇴적되거나 부유 상태로 존재하며 공정에서 발생하는 분진 부산물은 집진장치에서 모아져 배출된다. 이와 같이 분진의 이송이나 회수 과정 중에는 부유 상태의 분진이 연속적으로 이루어지므로 착화원이 존재하게 되면 분진폭발이 일어나면서 화염확산에 의한 피해가 전체 공정으로 증가할 수 있다. 또한 화염전파로 인한 과압 발생이 각 설비 내부에 퇴적되어 있는 분진을 부유 시킬 수 있기 때문에 폭발 피해를 더욱 증가시키는 원인으로 작용할 위험성도 가지고 있다. 분체 취급 공정작업 중에는 입경이 매우 작은 분진이 장치 외부로 누출될 수 있는데, 이러한 상황은 분체 취급 사업장의 조사에서 쉽게 관찰되고 있다. 만일 미세 분진이 장치나 설비 외부에 누설되어 장치 표면이나 작업장 바닥 등에 퇴적되어 있는 경우에는 장치 내부의 분진폭발로 인해 분출된 화염이 2차 또는 3차 폭발의 원인으로 작용할 수 있다. 그러므로 작업장 내의 분진 퇴적은 폭발피해 확대 위험요인이 되기 때문에 작업장 외부의 분진 제거 작업이 매우 중요하다.

국내에서 발생한 분진 화재폭발사고 예를 보면, 2018년 2월 10일 알루미늄 캔 분쇄공장에서 화재폭발이 발생하여 부상 2명이 발생하였으며 알루미늄 분쇄장치 및 설비가 파괴되고 공장건물 및 인접하고 있는 인근 공장의 외벽이 파손하는 손실이 발생하였다 [그림 1]. 본 사고는 알루미늄 캔을 분쇄하는 과정에서 발생한 알루미늄 분진이 진집장치에서 원인미상의 점화에 의해 알루미늄 분진이 착화되어 발생한 사고로 추정되고 있다. 또한 [그림 2]는



[그림 1] 알루미늄 분진의 화재폭발사고 모습

2016년 11월 11일에 발생한 마그네슘의 화재폭발사고로서, 제조 공장 내에서 용접작업을 하던 중에 용접 불씨가 퇴적 마그네슘 분진에 옮겨 붙어 착화로 인해 일어났다. 사고 발생으로 사망 1명, 부상 3명이 발생하고 공장 건물 1개동이 전소하는 재산피해를 입었으며, 인근 공장으로 화재가 전이하여 피해가 확대되는 재산손실이 발생하였다.



[그림 2] 퇴적 마그네슘 분진의 화재폭발사고 모습

또한 2008년 8월 24일에는 금속 공장에서 전기공사를 하는 과정에서 전기 스파크에 의해

공장 내부의 알루미늄 및 마그네슘 분진이 폭발하여 부상 4명이 발생하였다. 폭발로 인해 건물 3개동이 파손되고 인근 주변 업체의 건물 유리창, 외벽 등이 손상을 입었다. 본 사고는 알루미늄 및 마그네슘이 퇴적 분진 상태에서 전기 에너지에 의해 착화되어 발생한 사고이다. 일반적으로 분진이 퇴적되어 있는 경우에는 부유 상태와 달리 착화 특성과 연소성이 변할 수 있는데 이는 분진이 공기와 접촉하고 있는 면적이 크게 달라지기 때문이다. 이와 같이 분진 사고사례를 통하여 공정, 취급 방법 이외에도 부유 또는 퇴적과 같은 분진 상태에 의해 화재폭발 위험성이 달라질 수 있다.

2. 가연성고체의 위험성 평가방법

가연성고체의 위험성은 분진의 부유 및 퇴적 조건에서의 화재폭발특성값을 조사하는 과정이라고 할 수 있다. 가연성고체의 위험성평가 방법을 <표 1>에 나타냈다. 시험항목은 크게 연소성, 폭발범위, 착화성, 폭발강도로 구분할 수 있다. 시험 항목 중에서 퇴적 분진에 관련된 것으로는 착화성 유무, 산화위험성, 연소속도, 퇴적분진 발화온도가 있으며, 그 이외의 시험항목은 부유 분진의 위험성평가 방법에 해당된다. 퇴적분진의 연소속도 시험은 분진의 연소확대의 능력을 평가하기 위한 것으로서 연소속도가 증가할수록 분진 화재에 의한 피해확대 위험성이 높다는 것을 나타내고 있다. 산화위험성 시험은 연소성 물질의 규정 시료와 시험대상 샘플의 혼합물에 가해진 착화원에 의해 시료의 연소 형태와 연소 시간을 측정하고 표준물질과 비교하여 산화성물질의 잠재위험 요인 중에서의 지연성(측정대상 시료가 연소성 물질의 연소율이나 연소강도를 높일 수 있는 성질)을 평가한다. 시험방법은 UN운송위원회에서 권고하고 있는 원추형법을 이용하여 성형된 시료(표준시료 및 시험물질과 목분의 혼합물)에서 측정된 연소시간과 제 1류 위험물(산화성 고체)의 연소위험성 평가 기준에 따라 시험물질의 지연성(산화력에 대한 잠재적 위험성)을 평가한다. 본 시험법의 경우에는 실험 판정에 있어서 실험자의 주관적 판단이 영향을 주며 실험에 필요한 분진량, 노력, 비용, 시간이 소요되는 특성을 가지고 있다. 그러므로 화염 전파에 의한 연소특성에 기반하여 위험성을 평가하고 위험성을 상대적 등급으로 구분하기 때문에 실제 현장에서 활용하는 경우에는 측정 결과의 적용에 어려움이 있다.

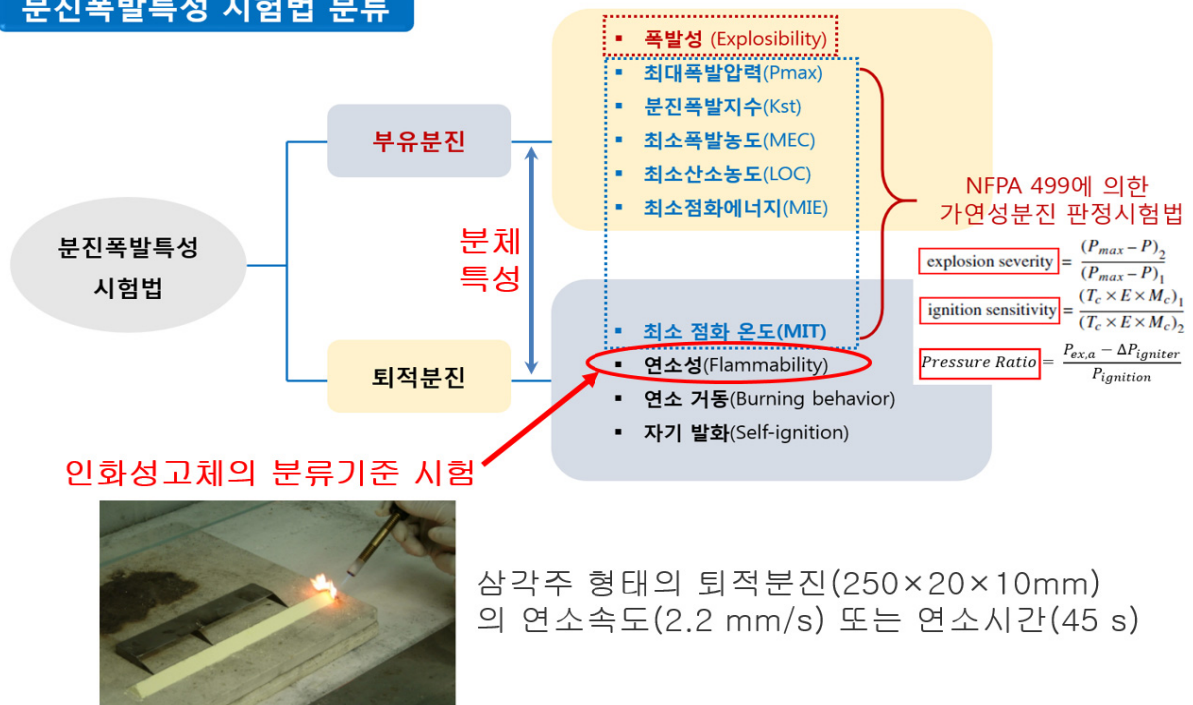
부유 분진의 분진폭발특성값으로는 폭발하한농도와 폭발압력이 있으며 이러한 결과를 활용하여 분진폭발지수를 산출하고 있다. 폭발하한농도는 공정에서 사용하는 분체의 위험성을 평가하기 위해 얼마나 낮은 농도에서 분진이 착화되어 화염이 지속할 수 있는지에 대한 최소농도를 나타낸다. 실제 공정에서는 분진과 공기의 혼합물이 장치 및 배관 내부를 통하여 이송되는 경우에는 시간에 따라 분진 농도가 변할 수 있다. 또한 각 공정에서

<표 1> 가연성고체의 위험성평가 방법

시험항목		시험 방법 및 규격
연소성	착화성 유무	소가스염 착화시험
	산화위험성	소방청 고시 “위험물안전관리에 관한 세부기준 : 산화성고체의 시험방법 및 판정기준”
	연소속도	UN위험물운송에 관한 시험 GHS구분시험(Chapter.2.7 : Flammable solids)
폭발범위	폭발하한농도	JIS Z 8818:2002 ASTM E 1515-07 EN 14034-3 : 2006
	폭발한계산소농도	EN 14034-4 : 2004
착화성	최소착화에너지	IEC 61241-2-3 (1994) Section 3 ASTM E 2019 - 03 (2007)
	부유분진 발화온도	IEC 61241-2-1 (1994) Section 1 : (Method B) ASTM E1491-06
	퇴적분진 발화온도	IEC 61241-2-1 (1994) Section 1 : (Method A) ASTM E 2021-01
폭발강도	최대폭발압력 폭발압력상승속도 폭발지수(Kst)	JIS Z 8817:2002 ASTM E1226-05 (20L 폭발용기) ISO 6184-1 (1 m ³ 의 폭발용기) EN 14034-1:2004 (최대폭발압력) EN 14034-4:2006 (폭발압력상승속도) ASTM E 789-95:2001 (1.2L 폭발용기)

퇴적되어 있거나 추가 공급 분진과의 혼합으로 인하여 재분산이 되는 경우에도 분진농도가 변동할 가능성이 있다. 이러한 경우에는 부유 분진이 설비 내부에서 정상상태로 이르는 경우는 매우 드물며 농도변화가 증가하여 부분적으로 폭발범위를 형성하기도 한다. GHS제도에서의 인화성고체의 구분은 퇴적분진에 대한 시험법 중의 연소성(연소속도)에 대해서 조사하여 결정하고 있다 [그림 3]. 인화성고체 구분 여부는 [그림 3]에서와 같이 퇴적상태의 분진에 있어서 45초 미만의 연소시간 또는 연소속도가 2.2 mm/s를 초과하는 물질로서 나타내고 있다. 분진은 부유 및 퇴적과 같은 발생 형태와 분체 특성에 의해 화재폭발 위험성이 변하기 때문에, 효과적인 사고예방 또는 피해저감을 위

분진폭발특성 시험법 분류



[그림 3] 분진폭발 시험법 및 인화성고체 분류기준 시험

해서는 이러한 분체 조건에 따른 위험성 정보를 확보하여 활용할 필요가 있다.

3. 분체 조건이 화재폭발 위험성에 미치는 영향

국내외 분진 화재폭발사고사례와 가연성고체의 위험성평가에서 살펴본 바와 같이 분진 화재폭발 위험성은 분체 조건의 영향을 받는 경우가 많다. 분진 취급 공정에서 사용되고 있는 설비에서는 분진이 상시 퇴적하거나 부유하고 있는데 이는 분진이 가지고 있는 다양한 조건에서의 위험성을 모두 포함하고 있다는 것을 의미하고 있다. 이러한 요인으로 인하여 집진기, 연마기, 배관 등에서 분진폭발의 발생 비율이 높게 나타나고 있다. 분진 화재폭발의 발생빈도를 보면 마그네슘, 알루미늄 등의 금속분진의 사고발생 빈도가 가장 많으며 설탕, 목분, 밀가루, 플라스틱 등과 같은 유기물 분진이 그 다음으로 발생빈도가 높다. 특히 금속분진은 다른 종류의 분진에 비하여 상대적으로 비중이 큰 물질이 많기 때문에 퇴적 상태에서의 분진 조건으로 존재하는 경우가 많으므로 퇴적 조건에서의 위험성이 상대적으로 중요할 수도 있다. 예를 들면 마그네

습, 탄탈, 지르코늄 등의 금속 퇴적분진은 점화원에 의해 착화가 일어날 수 있으며, 입경 크기에 따라 연소성이 변하기 때문에 시험을 통한 위험성의 확인이 필요하다. 분진은 부유 및 퇴적 조건에서 위험특성이 달라지는 경우가 많기 때문에 화재폭발 위험성을 예측하는 것이 쉽지 않으며, 각각의 조건에서 시험평가를 통한 확인이 필요하다. 반면에 알루미늄, 아연 등과 같이 분진입자의 착화가 쉽게 일어나지 않는 경우라도 분진 주위에 기류가 발생하여 부유 상태 조건이 이루어지면 폭발로 이어질 수 있다. 플라스틱 분진의 경우에도 퇴적 조건에서는 착화되어 화염이 전파하는 것이 쉽지 않지만, 공기중에 부유 상태의 조건에서는 착화원 존재에 따라 분진 화재폭발이 일어날 수 있다.

그러나 문헌자료를 통하여 동일 분체 특성을 대상으로 부유 상태에서의 위험성이 퇴적 분진의 조건으로 변하는 경우의 화재폭발 특성을 시험적으로 조사한 자료는 쉽게 찾을 수가 없다. 분체 특성이 같은 분진을 대상으로 <표 1>의 위험성평가를 실시하는 것이 쉽지 않기 때문이다. 본 평가에서는 분체특성이 서로 다른 유기물 분진(Sugar) 및 금속 분진(Mg, Al, Zr)을 사용하여 부유 상태 및 퇴적조건에서의 화재폭발 위험성을 시험적으로 조사하여 위험성의 변화를 검토하였다. 또한 동일 입경조건을 갖는 금속분진을 사용하여 퇴적조건에서 퇴적층의 기울기에 따른 화염전파의 연소성이 어떻게 달라지는를 조사하였다.

Ⅲ. 시험평가 장비 및 방법

1. 입도분석

입도분석시험장치(Particle Size Analysis)는 일정 부피의 에멀전(Emulsion)이나 분체(Powder) 상태의 시료에 대하여 입경 및 입도분포를 측정하는 시험분석 장비이다. 입도분석시험장치는 상업적으로 생산되어 사용되고 있으며 분석 원리에 따라 크게 광산란법(Laser scattering), 침강법, 현미경법의 세가지 종류로 나눌 수 있다. 또한 시험장치는 시료 분산상태에 따라 습식 및 건식으로 구분할 수 있으며, 습식의 경우에는 물이나 알코올 등의 액상 매질에 측정 물질을 분산시켜서 분석하는 방법이며, 또한 건식은 압축공기나 진공으로 분진 형태의 시료를 공기중에 부유시켜서 측정하는 방법이다. 본 시험에서 사용된 시험장비(LS 13320)는 광산란법에 적합하게 설계되어 있으며 건식 방식에 의해 분진 시료를 투입한다. 광산란법은 입자 표면의 산란된 빛의 패턴을 측정하여 입경 크기 및 입자분포를 측정하는 방법이다. 구체적인 측정원리로서는 시료 투입에 따라 적정 농도의 시료가 순환하는 셀에 투사된 레이저는 입자 표면에서 산란이 일어나며 고유의 각도값을 가지는 수십 개의 검출기가 산란 레이저 빛의 각도를 측정하며 이러한 방법을 통하여 입자의 크기와 입도 분포를 측정하게 된다.

1) 시험장비

입도시험장비는 ISO-13320-1(Laser Scattering Method)의 시험규격에 적합하도록 제작되었으며 건식 방법을 적용하여 분체 시료를 투입하여 측정한다.

(1) 장비명

가) 장비명 : Beckman Coulter LS 13320 (Dry powder system)

나) 제조사 : Beckman Counter

(2) 장비 구성 및 사양

가) 장비 구성 : 본체에는 렌즈, 검출기 등이 내부에 장착되어 있으며, 습식 시료투입부로 구성되어 있다.

나) 측정 가능한 입도범위 : 0.4~1,000 μm



[그림 4] 입도분석 장치

2) 시험 방법

- (1) 시험 규격 : KS A ISO 11357-1(입자 크기 분석-레이저 회절법-제1부 : 일반원리)
- (2) 시험 절차 : 분진형태의 시료를 진공으로 부유시켜 측정하는 건식 방식으로 시료를 투입하여 측정하며, 시험결과값은 입자를 구형으로 가정하여 평균입경을 계산한다.
- (3) 결과 평가 : 시험을 총 3회 측정하여 재현성 및 최대허용편차에 들어오는 결과값의 통계적 처리를 거쳐 최종 입도값으로 결정한다. 시험에 따른 재현성의 허용 편차는 <표 2> 및 <표 3>과 같다.

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

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

<표 3> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차(10 μm 이하의 시료)

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

2. 열중량분석

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 증발(vaporization) 또는 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 시료의 질량변화가 일어나게 되며, 전자저울(Microbalance)에 의해 연속적으로 측정된다. TGA 분석에 의한 질량-온도 곡선을 사용하여 온도변화에 따른 공기, 산소, 질소 등의 분위기 조건에서 시료의 분해특성을 조사할 수 있다. 또한 이를 통하여 시료의 열안정성의 여부, 휘발성 물질 및 첨가제들의 함량과 조성 비율 등을 분석할 수 있다.

1) 평가장비

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



[그림 5] 열중량분석(TGA) 장치

- 장비 구성/사양 : 본체 모듈에는 Furnace(가열로), 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor, 저울 등이 있으며, 또한 Circulator(작동 범위 : -28 ~ 150 ℃)가 함께 구성되어 있음.

2) 평가방법

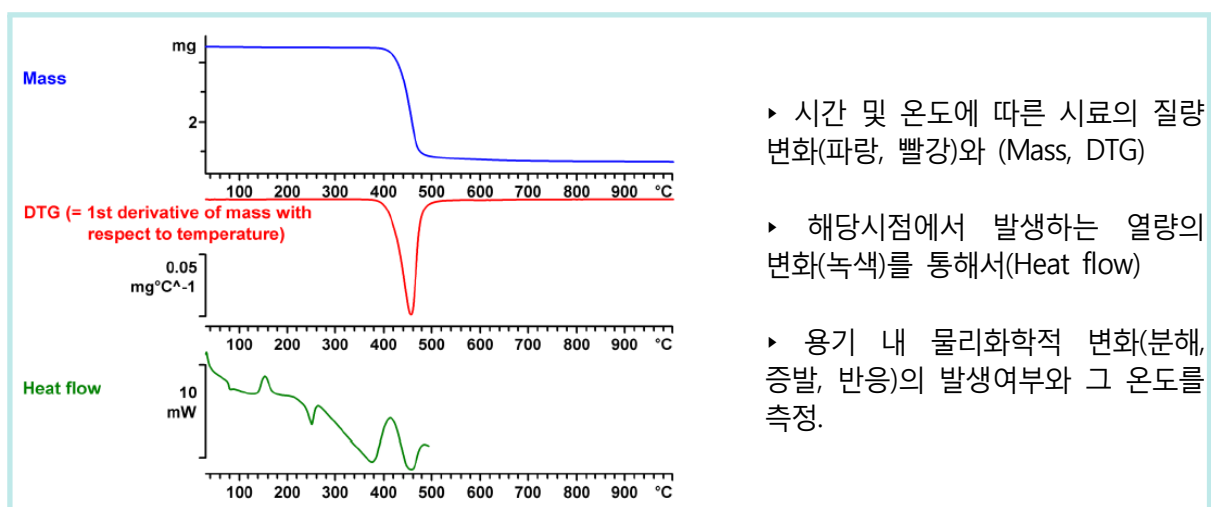
- 관련 규격 : ASTM E 2550-11 (Standard Test Method for Thermal Stability)

by Thermogravimetry)

- 적용대상 : 산화 및 가스가 방출되는 열분해와 같이 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 시험조건 : 시료준비 과정 중에 휘발 가능한 물질은 측정이 어렵고, 또한 측정이 가능한 최대 시료량은 100 μl 로서 매우 소량이므로 불균일 혼합물의 경우에는 측정결과 재현성에 영향을 미침
- 시험 절차 : 약 5 mg의 시료물질을 분취하여 알루미늄 재질의 시료용기에 넣고 저울에 올려놓은 후에 공기 또는 질소 분위기하에서 5~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도 조건에서 측정

<표 4> TGA 사양

항 목	사양
온도 범위	(실온 ~ 1,100) $^{\circ}\text{C}$
온도 정밀도	$\pm 0.25 \text{ K}$
저울 측정 범위	$\leq 1 \text{ g}$
Balance resolution	0.1 μg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 μl



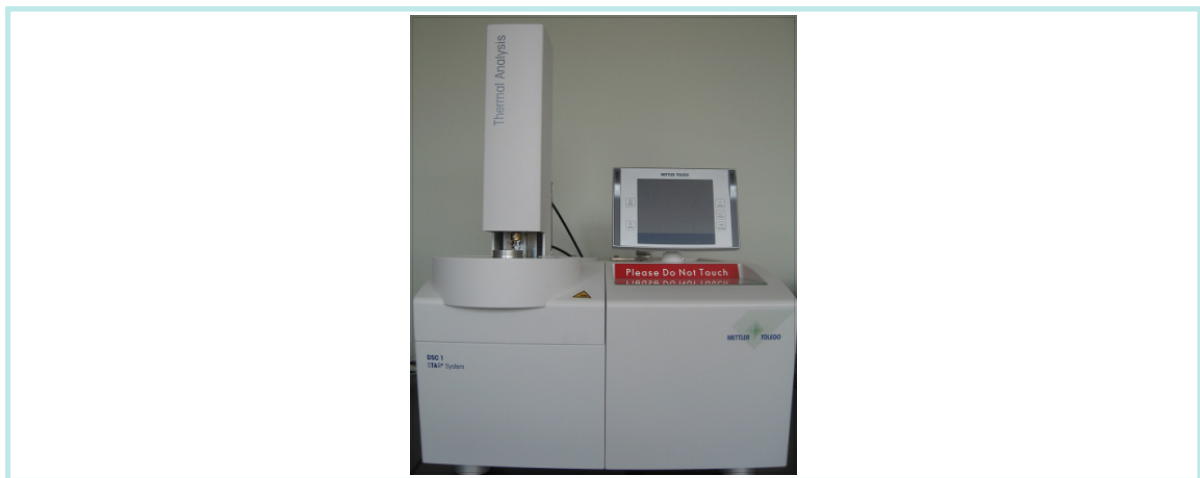
[그림 6] 열중량분석의 개요

3. 시차주사열량분석

시차주사열량계(DSC)는 불활성 기준물질과 시료를 동일 조건의 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도 및 시간 함수로서 측정된 기준물질과 시료의 열유속차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(heat flow)은 전도된 전력(transmitted power)에 해당하며 와트(W)나 밀리와트(mW)단위로 측정한다. 또한 열유속과 전도전력을 시간으로 미분하여 에너지량으로 환산되며 $\text{mW} \cdot \text{s}$ 나 mJ 로 표시된다. 전도 에너지는 시료의 엔탈피 변화에 해당하며 에너지를 흡수한 시료에서의 엔탈피의 변화는 흡열이며 에너지를 방출하게 되면 발열이라 한다. 또한 DSC를 통하여 엔탈피 변화 및 전이에 의해 발생한 열적 거동에 대한 다양한 정보를 얻을 수 있으며 비열, 녹는점 거동, 화학반응, 열적 효과, 유리전이 등의 물리적 변화량을 측정할 수 있다.

1) 평가장비

- 장비명 : DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO (Swiss)
- 장비 구성/사양 : 시료를 넣는 비어있는 Pan 및 표준물질로 사용되는 비어있는 Pan이 들어가는 측정 셀(measuring cell), 시료 pan을 자동으로 cell에 투입해주는 시료 robot, $(-90 \sim 30)^\circ\text{C}$ 의 작동 범위를 갖는 냉각기 등으로 구성됨.



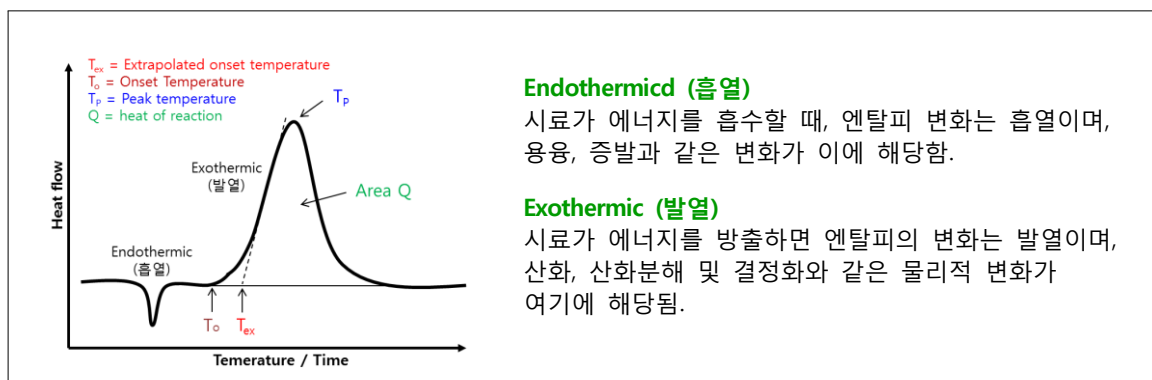
[그림 7] 시차주사열량분석(DSC) 장치

<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 μW

2) 평가방법

- 관련 규격 : ASTM E 537-12 (Standard Test Method for The Thermal Stability of chemicals by Differential Scanning Calorimetry)
- 적용 대상 : 금속, 유기 화합물, 고분자 등
- 시험 조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정결과에 많은 영향을 줄 수 있으며, 투입되는 시료의 양이 100 μl 이하로 매우 소량이기 때문에 분석샘플의 대표성이 확보되지 않는 불균일 혼합물의 경우 결과의 재현성에 문제 발생가능.
- 시험 절차 : 알루미늄(Al) 재질의 pan에 (1 ~ 2) mg의 시료가 투입하고 sealing tool을 사용하여 밀봉한 다음에 piercing kit를 이용하여 pan의 lid에 작은 구멍을 내어 외부 접촉을 유도한 다음에, 승온속도와 측정 온도범위를 설정한 후에 공기 또는 질소 분위기 조건에서 측정.



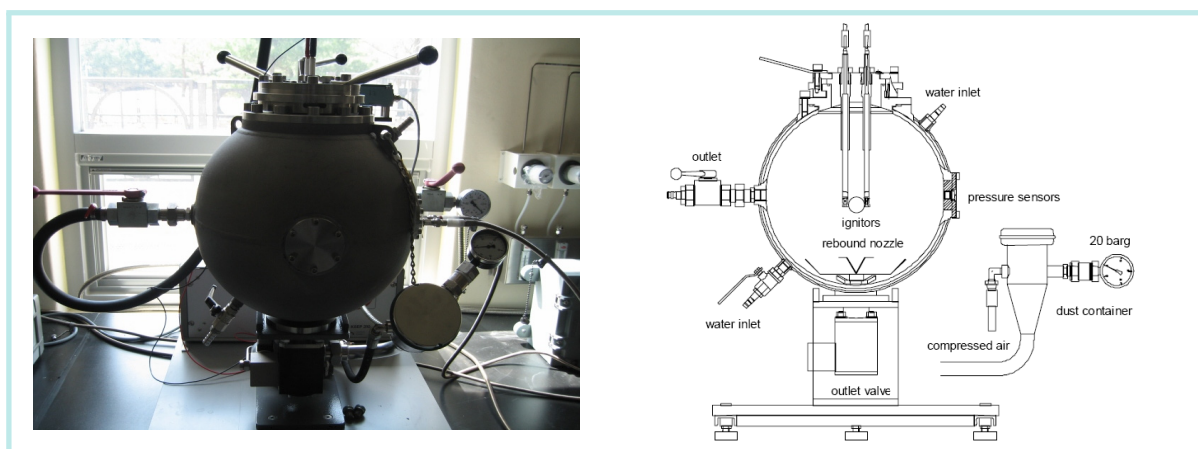
[그림 8] DSC 그래프 해석 방법

4. 분진폭발특성시험

분진폭발시험장비는 밀폐된 20 L의 구형 용기에서 분진-공기 혼합물의 폭발특성을 측정하는 장비이다. 본 시험장비에서 측정 가능한 폭발특성값은 Dust explosibility, Limiting oxygen concentration(LOC), Low explosion limit(LEL), Maximum explosion constant (K_{max}), Maximum explosion overpressure (P_{max}), Dust explosion index (Kst) 등이다.

분진의 분사압력과 일반적으로 60 ms로 설정되는 점화지연시간은 시험항목에 따라 설정 가능하며, 분진폭발 시험을 위한 점화원으로는 화학점화기(Chemical ignitor)가 사용되고 있다. 폭발용기의 내부 온도는 폭발특성값에 영향을 주기 때문에 폭발용기 내부온도가 지정된 시험조건으로 유지되도록 별도의 냉각용 온도조절장치를 사용한다.

- (1) 장 비 명 : Siwek 20-L Apparatus
- (2) 제 작 사 : Kühner(스위스)
- (3) 운전압력 : (0 ~ 30) bar
- (4) 장비의 구성
 - 20-L-sphere
 - Pressure Measure System
 - Measurement and Control System KSEP 332
 - Control unit KSEP 310
 - Software program



[그림 9] Siwek 20-L Apparatus

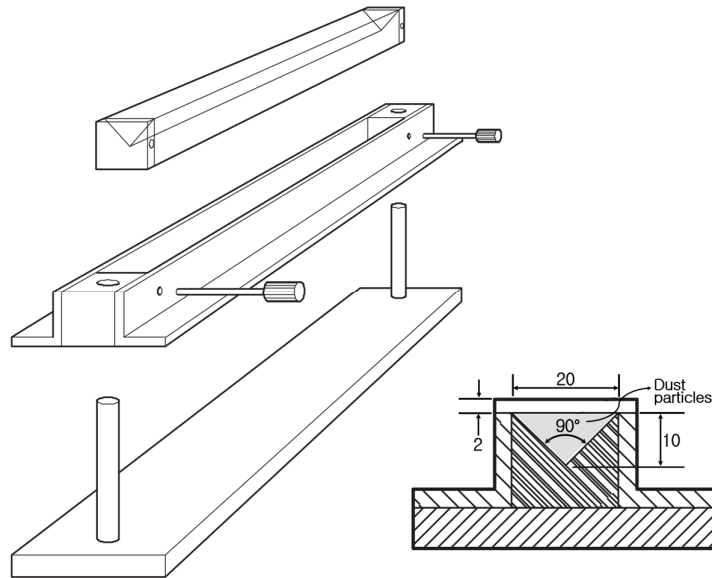
부유 분진의 최대폭발압력(P_{max}) 및 분진폭발지수(K_{st})를 산출하는데 필요한 최대압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$, 그리고 폭발하한농도(LEL)는 Siwek 20-L Apparatus로 측정한다. 6 리터의 분진 저장 컨테이너에 일정 농도의 분진을 넣고 20 bar의 공기를 투입하여 분진 컨테이너 내에서 혼합시키고, 순간적으로 밸브를 개방하여 분진-공기 혼합물을 20 리터의 구형 용기 내에 분산시키고 두 전극사이로 전압을 인가하여 화학점화기(Chemical ignitors)로 착화시킨다. 해당 농도에서의 분진-공기 혼합물의 폭발 여부 및 폭발 시에 발생하는 압력을 관찰하고 분진폭발에 따른 최대압력상승속도와 최대압력을 측정한다. 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 측정 시에는 화학점화기는 10 kJ을 사용하고, 폭발하한농도 측정에서는 2 kJ을 사용하며, 60 ms의 점화지연시간을 설정하여 시험을 수행한다. 분진농도를 다양한 범위로 변화시키면서 반복 실험을 수행하고 LEL, P_{max} , $(dP/dt)_{max}$, 등의 폭발 특성값을 측정한다. 분진폭발특성 시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 <표 6>과 같다.

<표 6> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격

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

5. 연소속도시험

연소속도시험은 화학물질이 인화성고체(Flammable solids)에 해당되는지의 여부를 판정하고 해당하는 경우에는 그 등급 판정을 목적으로 한다. 시험장치 개요를 [그림 18]에 나타냈다. 시험장치를 구성하는 장치기구의 상세에 대해서는 <표 7>에 제시하였다.



[그림 10] 인화성고체 구분 분류를 위한 연소속도시험장치

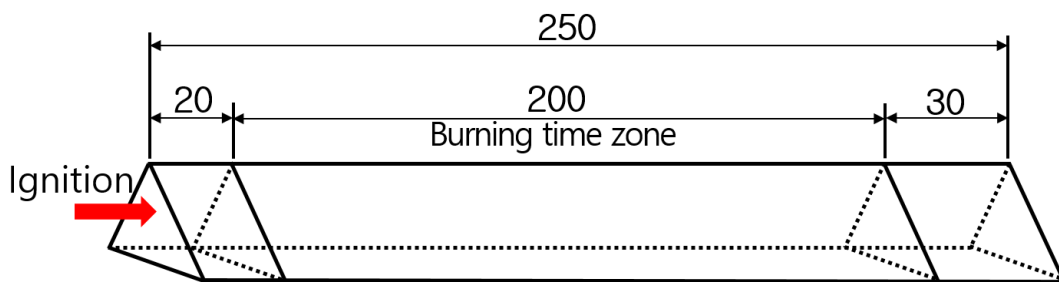
<표 7> 연소속도시험장치의 장치기구의 상세

연번	장치 기구명	상세
1	퇴적물 성형기구 (Fig.1)	1. 길이 250mm, 폭 20mm, 높이 10mm의 사각형의 단면 형태를 갖는 시험물질의 퇴적물을 성형하기 위한 것 2. 길이 250mm, 폭 20mm, 높이 10mm의 삼각형 단면을 갖는 형태의 시험물질의 퇴적물을 성형하기 위한 것
2	무기질 단열판	단열판의 높이가 10 mm 이상이고, 0 °C에서의 열전도율이 86 cal/m·hr·°C 이하의 것
3	가스버너	화염의 최소구경이 5mm로서, 화염온도가 1,000 °C 이상일 것
4	표준 체(sieve)	메쉬 눈금이 1.18 mm(약 14 mesh)

시험환경 조건의 조정, 연소가스의 처리, 시험 중의 안전대책 등을 고려하면 드래프트 내

부 또는 배기장치가 부착된 연소시험장치(연소실)에서 시험하는 것이 권장된다. 시험장치를 설치하는 무기질 단열판의 설치 환경은 주변 온도를 20 ± 5 °C, 습도 50 ± 10 %로 조정한다. 연소 가스의 배출을 위해서 무기질 단열판의 상부에서 공기 흐름과 평행한 조건에서 측정된 풍속이 0.5 m/sec 이하여야 하며, 풍속의 측정은 열선형 풍속계 또는 열식 풍속계를 사용한다. 시험물질의 준비는 표준 체(메쉬눈금 1.18mm)의 하부에 적당한 용기를 설치하고 표준 체의 상부에 시험물질을 올린 다음에 표준 체에 진동을 가해 분급 작업을 실시한다. 시험물질이 모두 표준 체(메쉬눈금 1.18mm)를 통과하는 경우는 분급작업을 생략한다. 과상이 포함된 시험물질은 미리 분쇄한 다음에 분급 작업을 실시하며, 용기에 쌓인 시험물질을 건조기 안에 온도 20 ± 5 °C에서 24시간 동안 건조시킨다.

구체적인 시험방법으로는 먼저 퇴적분 성형기구에 시험물질을 충전하는데 충전밀도는 퇴적분 성형기구를 2 cm의 높이에서 무기질 단열판 상부에 3회 낙하 시켰을 정도로 한다. 무기질 단열판을 퇴적분 성형기구 위에 놓고 이를 뒤집은 후에 기구를 제거하여 일정형상의 퇴적물을 만든다. 퇴적물의 끝단에서 30 ~ 40 mm의 부분에 퇴적물이 변형되지 않도록 물 1 ml를 적하시켜 습윤부를 만든다. 그리고 [그림 11]과 같이 가스 버너의 화염을 습윤부와 반대 측의 퇴적물의 일단에 접촉시킨다. 연소속도시험에 사용하는 화염의 온도는 1,000 °C 이상의 가스버너를 사용한다. [그림 11]에서 시험퇴적물에서 Burning time zone(100 mm)의 연소시간을 6회 측정하고, 가장 짧은 연소시간을 시험물질의 연소시간으로 정한다. 1회라도 연소시간이 45초 미만이며 또한 습윤부를 넘어서 연소가 전파된 경우에는 인화성고체에 해당되며 이후의 시험은 생략한다.



[그림 11] 연소시간 및 연소속도 측정

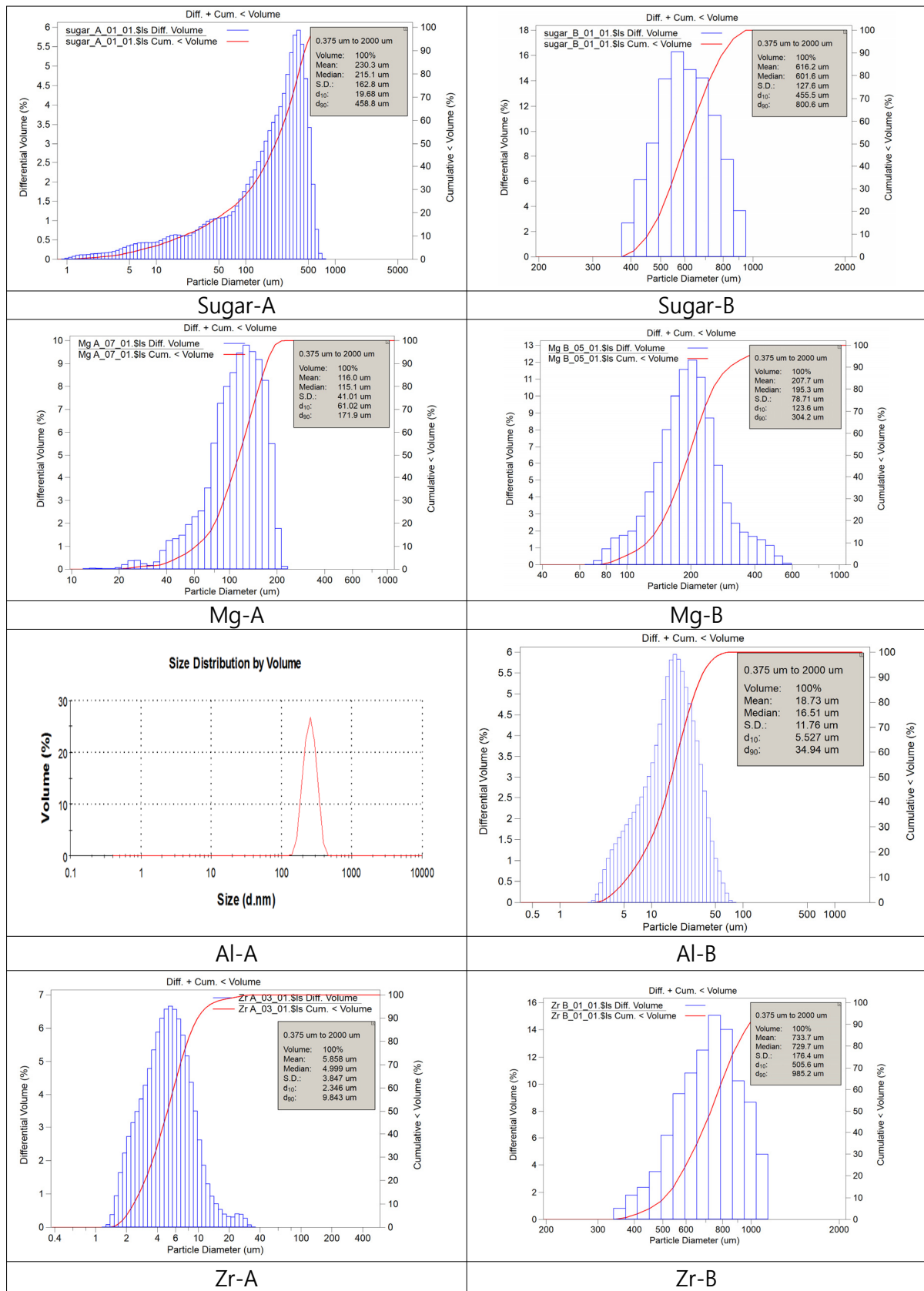
IV. 결과 및 고찰

1. 입도분석

본 평가에서는 <표 8>과 같이 2그룹 4종의 분진시료를 사용하였으며, 부유 또는 퇴적 상태의 분진 조건에서 입경변화에 따른 분진폭발특성을 조사하였다. 분진폭발특성과 화염전파 거동을 평가하기 위해서는 이러한 요인에 큰 영향을 주는 분진의 입도분포 특성을 조사할 필요가 있다. 분체특성이 변하면 분진폭발특성의 값이 달라지기 때문이다. 입도분석장치(Beckman Coulter LSI3320)를 사용하여 측정한 평균입경(Median diameter) 결과를 <표 8>에 제시하였다. 4종 분진(Sugar, Mg, Al, Zr)은 입경이 서로 다른 2가지의 동일 성분의 분진을 시험에 사용하였다. Al의 경우에는 나노분진(Al-A)과 마이크로 분진(Al-B)을 준비하였는데, 입경이 마이크로 단위에서 착화 연소성이 낮은 Al의 경우에 나노 단위의 입경으로 변하는 경우에 연소성이 어떻게 변화하는지를 시험적으로 조사하고자 하였다. Mg의 경우에는 다른 분진(Sugar, Al, Zr)과 비교하여 상대적으로 평균 입경의 차이가 작지만, 이는 퇴적상태에서 산화성이 높은 Mg에 있어서 작은 입경 크기의 차이에도 연소속도에 미치는 영향이 나타나는지를 알기 위해서 사용하였다. <표 8>의 각각의 시료에 대한 입도분석 결과를 [그림 12]에 나타냈다.

<표 8> 시험대상물질의 평균입경 측정 결과

분진 그룹	분진명	Median diameter, Dp
유기물	Sugar-A	215.1 μm
	Sugar-B	601.6 μm
금속	Mg-A	115.1 μm
	Mg-B	195.3 μm
	Al-A	233 nm
	Al-B	16.5 μm
	Zr-A	4.99 μm
	Zr-B	729.7 μm

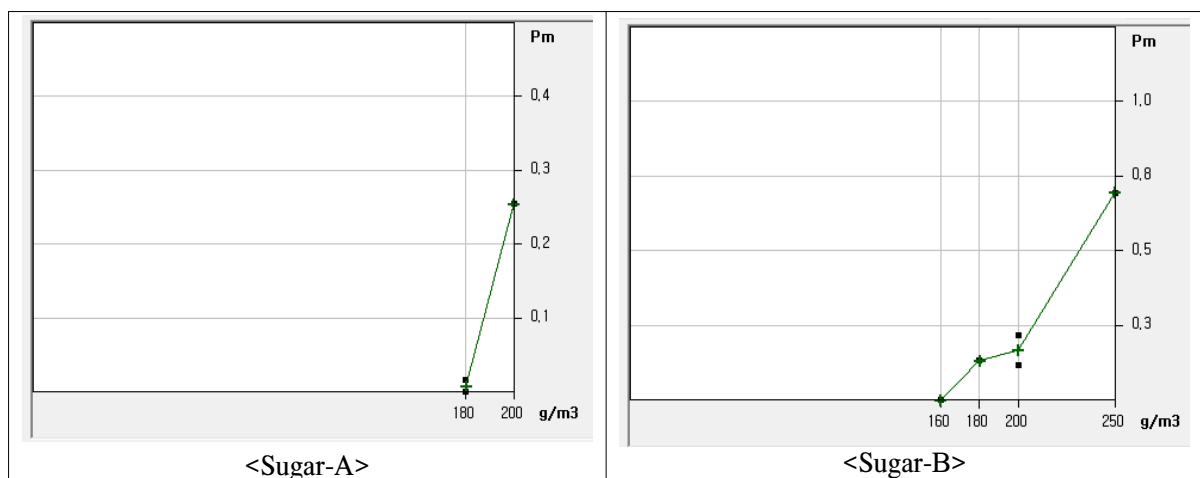


[그림 12] 시료 분진의 입도분포

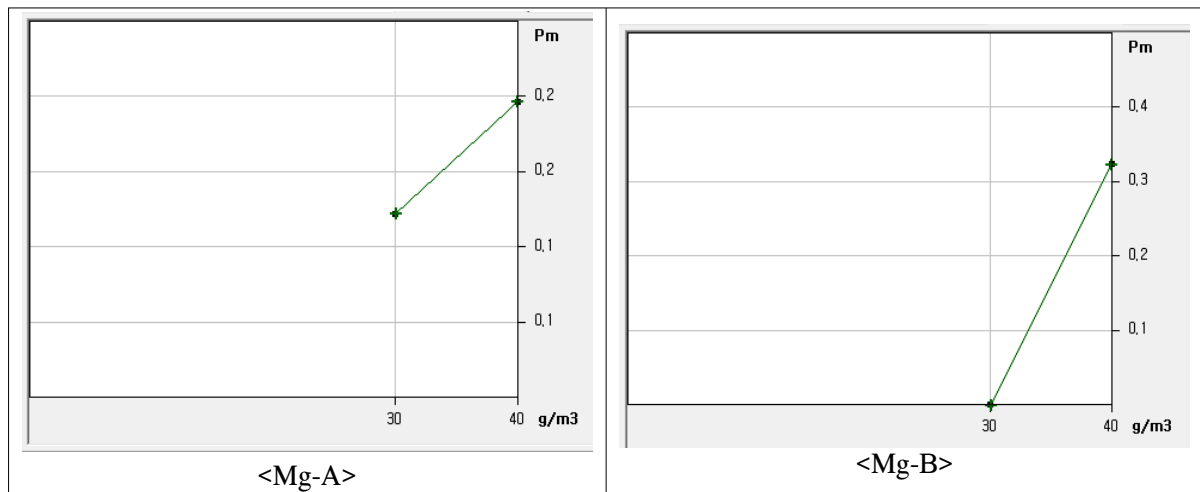
2. 부유분진 조건에서의 위험성

2.1 폭발하한농도

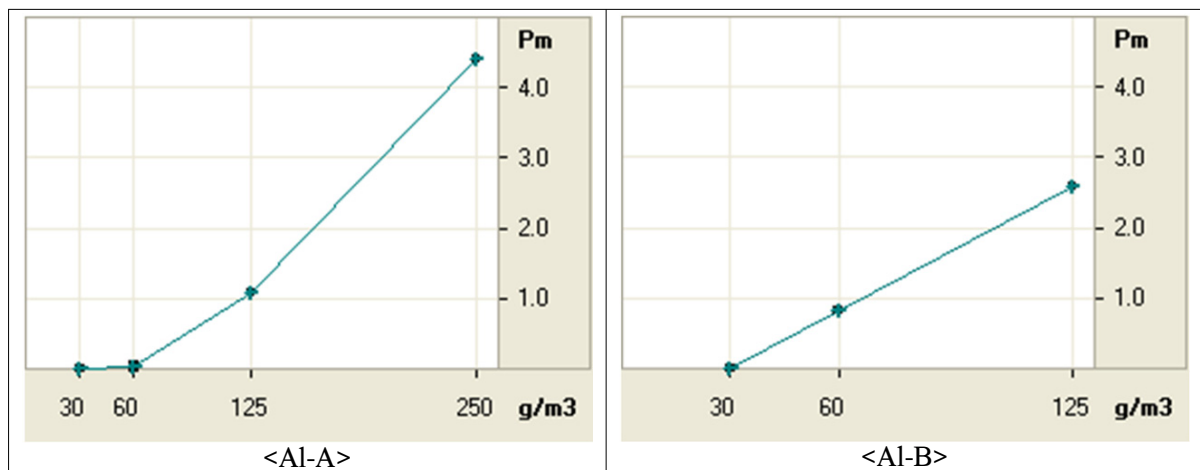
분진이 공기중에 부유, 분산되어 있는 경우에는 공기중의 산소 공급이 충분한 조건이 된다. 또한 분진이 착화되어 화염전파가 유지되기 위해서는 연소가 지속되기 위한 최소한의 가스가 발생해야 한다. 분진 입자들 간의 간격이 너무 크면 발생 가스의 농도가 발생가스의 폭발하한농도보다 너무 낮기 때문에 화염이 유지되지 않는다. 그러므로 폭발하한농도는 단위 체적당 분진입자의 열분해 가스량이 폭발하한농도를 유지하는데 필요한 최소량을 의미하고 있다. 입경이 서로 다른 2종류의 Sugar, Mg, Al분진의 폭발하한농도(LEL ; Lower Explosion Limit) 시험결과를 각각 [그림 13]~[그림 15]에 나타냈다. LEL은 Sugar-A 및 Sugar-B에서는 각각 180, 180 g/m³, Mg-A 및 Mg-B에서는 30, 30 g/m³, 그리고 Al-A 및 Al-B에서는 60, 30 g/m³이 얻어졌다. 입경변화에 따른 폭발하한농도의 영향을 보면 입경차이가 작은 Mg는 거의 영향이 없었다. 또한 입경 차이가 상대적으로 가장 큰 Sugar의 경우에도 영향이 나타나지 않았는데 이는 Sugar의 열분해온도가 낮고 거의 대부분이 증발되기 때문인 것으로 추정되었다. 반면에 Al의 LEL에서는 입경이 작은 Al-A(233 nm)의 LEL이 Al-B(16.5 233 μm)보다 큰 결과가 얻어졌다. Al-A은 나노분진으로서 입자 간의 흡착이 높은 특징을 가지고 있는데, 또한 분진이 부유되는 과정에서 시험장치 벽면과의 접촉분리에 따른 정전기 발생도 예상되



[그림 13] Sugar 분진의 폭발하한농도



[그림 14] Mg 분진의 폭발하한농도



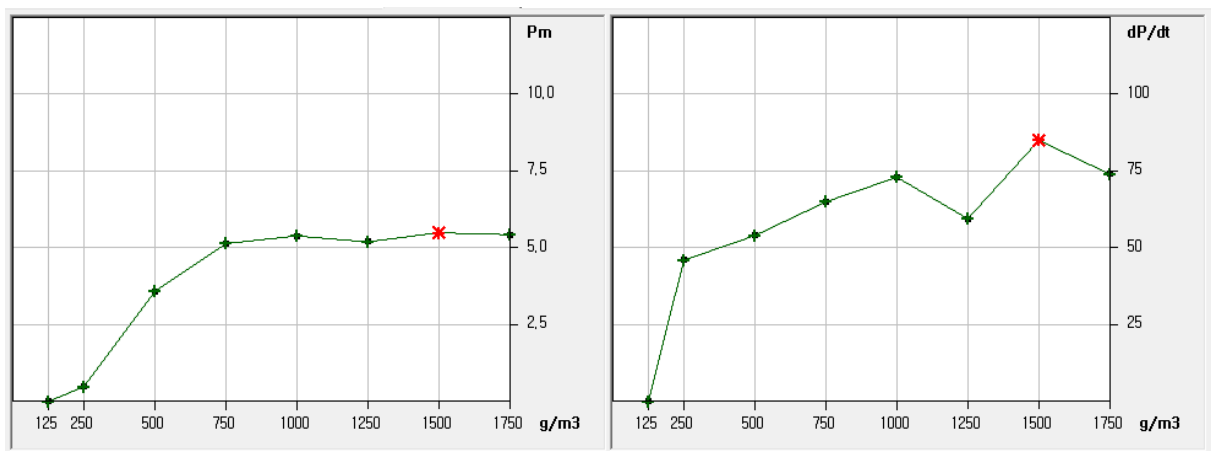
[그림 15] Al 분진의 폭발하한농도

므로 흡착된 분진입자들의 입경이 Al-B보다 크기 때문인 것으로 추정된다.

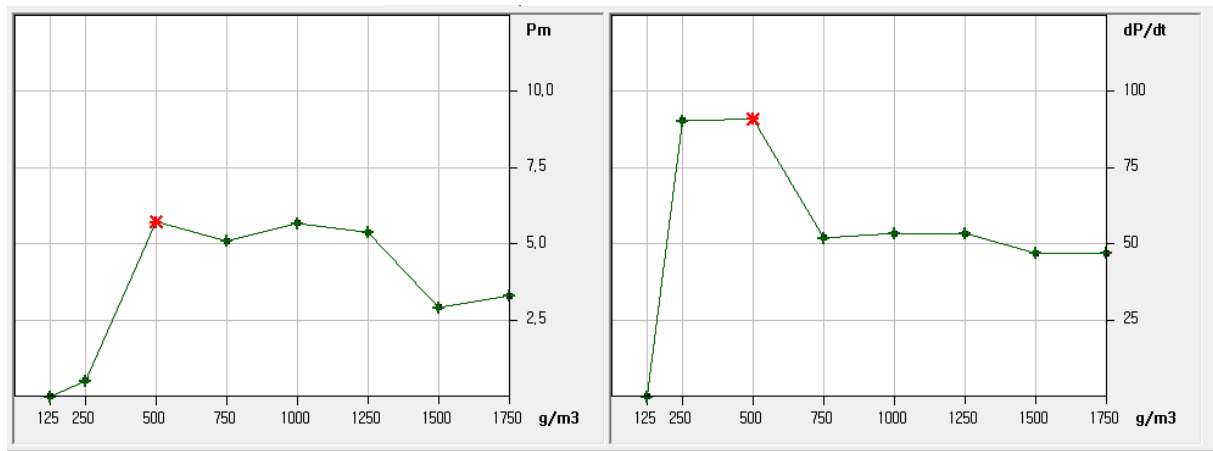
2.2 폭발압력특성

입경이 서로 다른 2종류의 Sugar, Mg, Al 분진의 폭발압력(P_m)과 폭발압력상승속도 ($[dP/dt]_m$)에 대한 시험결과를 [그림 16]~[그림 21]에 제시하였다. 폭발압력은 분진운의 분산 상태에 따라 달라질 수 있으며 분진 분산상태는 지연시간(Delay time, t_v ; ms)에 영향

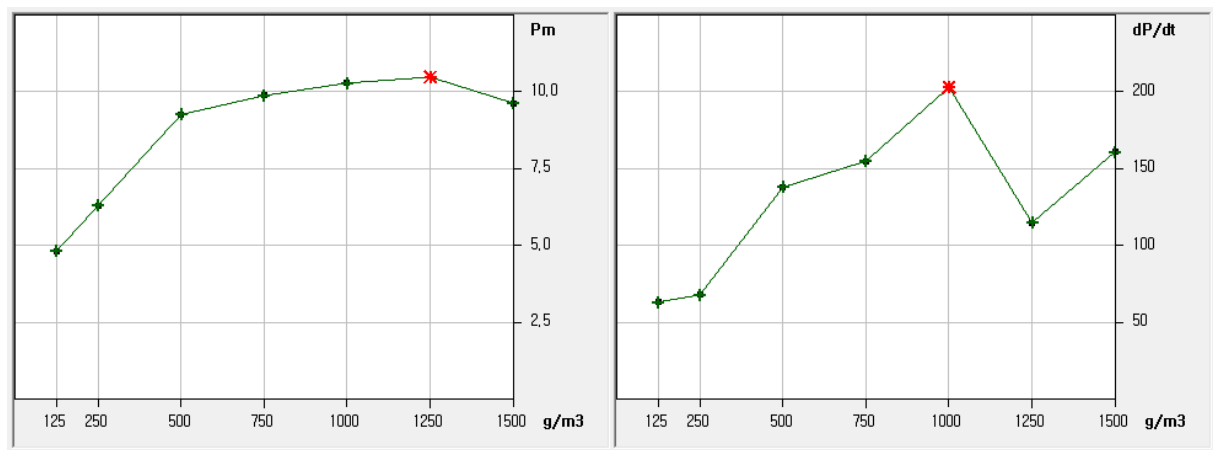
을 받으므로 시험조건으로서 분진 분산 후에 60 ms의 지연시간을 설정하고 10 kJ의 화약 에너지를 사용하여 착화하였다. 분진 농도가 증가함에 따라 연소에 의한 에너지 발생량이 증가하기 때문에 폭발압력이 증가한다. 그러나 일정 농도 이상에서는 단위체적당 산소농도가 감소하기 때문에 연소반응의 증가가 둔화될 수 있으며 미연소 분진 입자가 증가하기 때문에 폭발압력은 완만하게 감소하기 시작한다. 입경 변화에 의한 Sugar, Mg, Al의 P_{max} (최대폭발압력)와 $[dP/dt]_{max}$ (최대폭발압력상승속도)를 보면, Sugar-A 및 Sugar-B에서는 각각 5.5 bar 및 85 bar/s, 5.7 bar 및 91 bar/s이 얻어졌고, Mg-A 및 Mg-B에서는 각각 10.5 bar 및 203 bar/s, 8.4 bar 및 149 bar/s로 나타났으며, Al-A 및 Al-B에서는 각각 9.6 bar 및 839 bar/s, 7.3 bar 및 225 bar/s의 결과로 나왔다. 동일 분체 조건에서 입경 감소에 따른 영향을 보면 Mg 및 Al의 경우에는 입경이 감소할수록 폭발 위험성이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 Sugar의 경우에는 입경 감소가 폭발 위험성의 증가로 나타나지 않았다. 폭발압력이 미세하게 증가하였지만 폭발지수는 반대로 미세하게 감소하였다. 전체적인 폭발특성값을 보면 위험성의 변화가 작았다. 이러한 결과는 Sugar의 폭발하한농도의 시험결과에서와 유사한 결과로서, 입자의 분해온도가 낮으며 대부분 열분해되는 분진의 경우에는 입경의 변화에 따른 폭발특성의 영향은 작은 것으로 판단되었다. 반면에 Mg, Al과 같이 입자의 분해온도가 높으며 입자의 열분해성이 높지 않는 분진의 경우에는 입경의 변화가 폭발특성에 미치는 영향이 크게 나타나고 있다. 일반적으로 분진폭발에 있어서 폭발하한농도와 폭발강도 위험성은 분체특성에 영향을 받는 것으로 알려지고 있다. 그러나 본 평가 결과에서와 같이 분체특성만이 아닌 분진의 열분해성에 의해서도 폭발위험성을 지배하는 요인으로 작용할 가능성이 있다. 그러므로 단순히 입경이 증가할수록 폭발 위험성이 감소한다고 판단하는 것은 분진이 가지고 있는 본래의 위험을 정확히 평가하지 못한



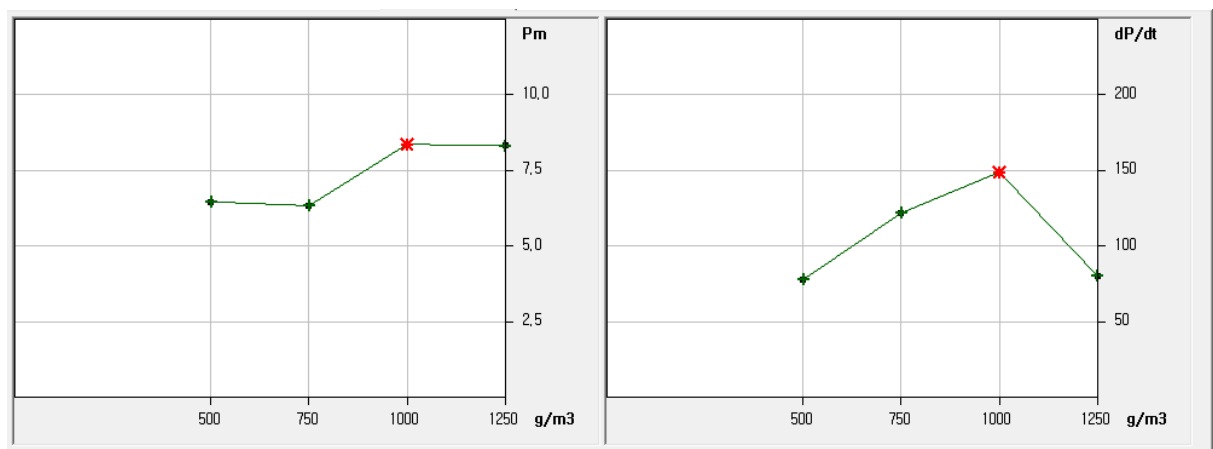
[그림 16] Sugar-A의 폭발압력 및 폭발압력상승속도



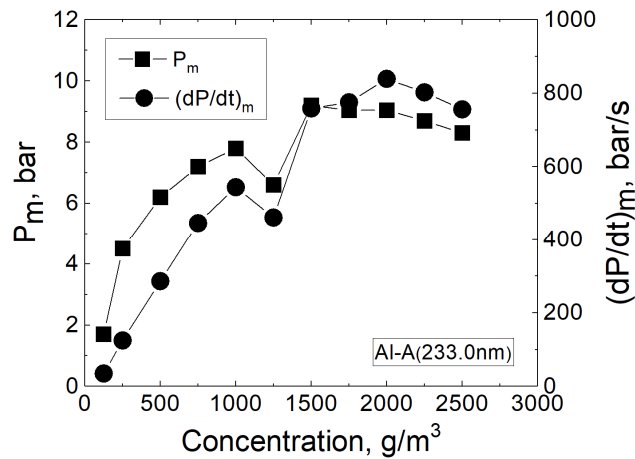
[그림 17] Sugar-B의 폭발압력 및 폭발압력상승속도



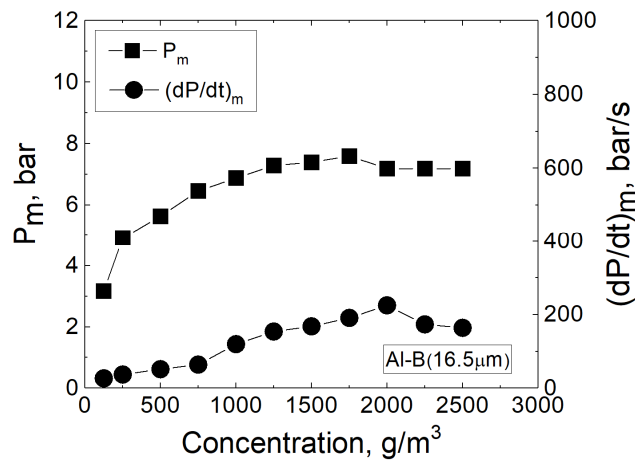
[그림 18] Mg-A의 폭발압력 및 폭발압력상승속도



[그림 19] Mg-B의 폭발압력 및 폭발압력상승속도



[그림 20] Al-A의 폭발압력 및 폭발압력상승속도



[그림 21] Al-B의 폭발압력 및 폭발압력상승속도

결과로 이어질 수 있으므로 시험을 통한 확인이 필요하다.

2.3 폭발지수

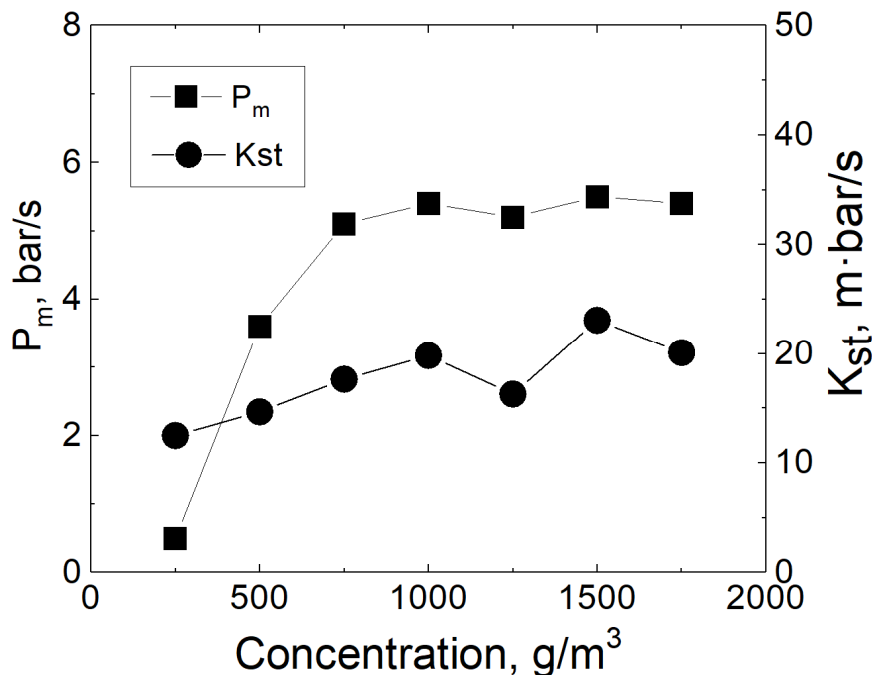
폭발지수(Kst)는 폭발강도를 평가하기 위해 사용되는 특성값으로서 분체 취급 설비나 공정에서 발생할 수 있는 폭발압력의 저감대책을 위한 폭발방산구의 설계 또는 폭발억제장치의 방호대책 강구에 많이 활용되고 있다. 분진폭발지수(Kst)의 폭발등급은 <표 9>와 같이 3개의 폭발등급으로 분류되고 있는데 이는 상대적인 위험성 크기를 나타내고 있다. 예를 들면 1등급(St 1)에 해당되는 분진이 위험성이 약한 분진으로 표현하고는 있지만 폭발 위험성이 작다고 이해해서는 안되며 대부분의 분진에 의한 화재

<표 9> 분진폭발지수(Kst)의 폭발등급

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

폭발사고가 대부분 1등급에 해당되는 분진이라는 것에 주의할 필요가 있다. Kst 값은 최대폭발압력상승속도인 $(dp/dt)_{\max}$ 는 폭발용기의 부피에 의존하며 $Kst = (dp/dt)_{\max} \cdot V^{(1/3)}$ [bar·m/s]의 식으로 표현된다. 폭발강도지수(Kst)는 분진폭발 위험성의 크기(폭발강도)의 기준값으로서, 분진의 폭발위험성은 Kst 값으로 표준화되어 폭발강도의 비교가 가능하다.

[그림 22]는 농도변화에 따른 Sugar-A의 폭발압력과 폭발지수(Kst)를 조사한 일례이다. 폭발상승속도와 폭발공간의 체적이 Kst를 지배하는 파라메타이기 때문에 폭발압력이 높은 분진일수록 Kst가 높다고 할 수는 없다. 그러나 Kst의 경향성은 폭발압력을 통하여 어느 정도 정성적으로 추정하는 것은 가능하다. <표 10>은 Sugar, Mg, Al 분진의 폭발특성시험 결과를 정리한 것으로서, Kst는 Al-A, Al-B, Mg-A, Mg-B의 순으로 높게 나타났으며, Sugar-A 및 Sugar-B의 Kst는 거의 유사하였다.



[그림 22] 농도변화에 따른 Sugar-A의 폭발지수(Kst) 예

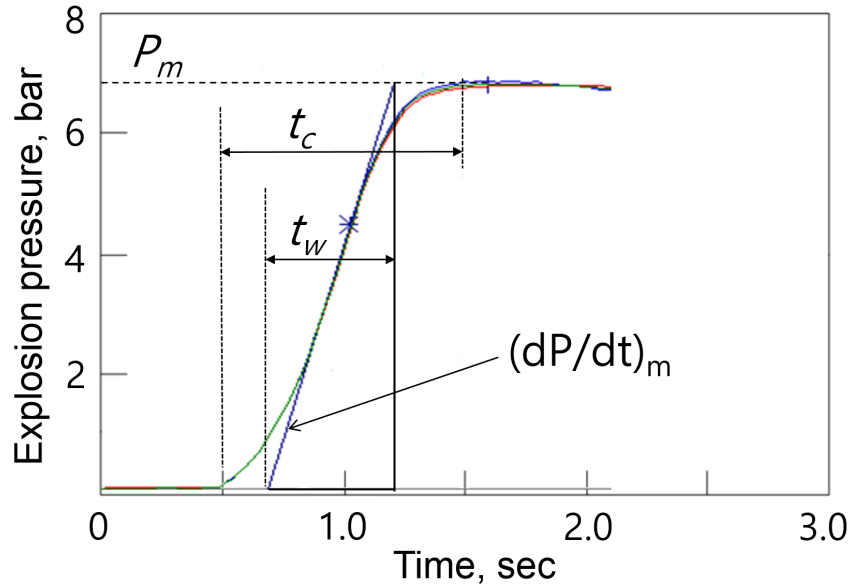
<표 10> 분진폭발특성 시험 결과

항목	Sugar-A	Sugar-B	Mg-A	Mg-B	Al-A	Al-B
평균입경 μm	215.1	601.6	115.1	195.3	233 nm	16.5
폭발하한농도 g/m^3	180	180	30	30	60	30
최대폭발압력 (P_{max}), bar	5.5	5.7	10.5	8.4	9.2	7.3
최대폭발압력상승속도 ($[dP/dt]_{\text{max}}$), bar/s	85	91	203	149	839	225
폭발지수 (Kst value), $[\text{bar}\cdot\text{m/s}]$	23	25	55	40	227	61
폭발등급 (St class)	1	1	1	1	3	3

2.4 화염전파속도에 의한 피해확대 추정

화염전파속도 추정을 위한 계산식을 검토한다. [그림 23]은 20L 폭발실험장치에서 측정된 분진폭발의 압력파형 예를 나타낸 것이다. 최대폭발압력(P_{max})은 폭발압력에서 착화원에서 발생한 압력상승을 보정한 값이며, 최대압력상승속도($[dP/dt]_{\text{m}}$)는 폭발압력에 의한 압력상승곡선의 최대 기울기값을 나타내고 있다. 또한 P_{m} 및 $[dP/dt]_{\text{m}}$ 는 폭발의 크기를 나타내는 물리적 특성값으로서 분진농도에 따라 변화할 수 있다. [그림 23]에서 t_c 는 분진 연소시간을 나타내며 이는 분진 착화에 의해 발생하는 폭발압력이 최대가 되기까지의 시간(Time to peak pressure)을 의미한다. 밀폐 공간에서 부유 분진이 착화되면 발생한 화염이 전파하여 폭발압력이 발생하는데 최대폭발압력(Peak pressure)은 화염이 밀폐공간의 벽면에 도달하는 지점에서 발생하며 [그림 23]의 P_{m} 에 유사한 값을 가진다. 분진폭발 시의 화염면(Flame front)이 밀폐 공간의 벽면에 도달는데 걸리는 시간을 화염도달시간(Flame arrival time, t_w)이라고 하면 t_c 는 t_w 와 거의 비례한다. 그러므로 폭발용기의 반경을 r (m)이라고 가정하면 분진폭발에 따른 화염전파속도(Flame velocity, V_f)는 식 (1)과 같이 표현할 수 있다. 식 (1)의 계산에서는 용기 반경에 대한 분진화염이 전파할 때의 화염두께(Flame thickness)는 고려하지 않았다.

$$V_f = \frac{r}{t_w} \quad (1)$$



[그림 23] 분진폭발 시의 압력 파형

또한 폭발용기의 반경(r)은 체적(V)의 3제곱근($V^{1/3}$)에 비례하며, 또한 분진연소에 따른 폭발압력이 최대가 되는 시점에서 t_w 는 P_m 과 $(dP/dt)_m$ 의 비율과 거의 같으므로 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

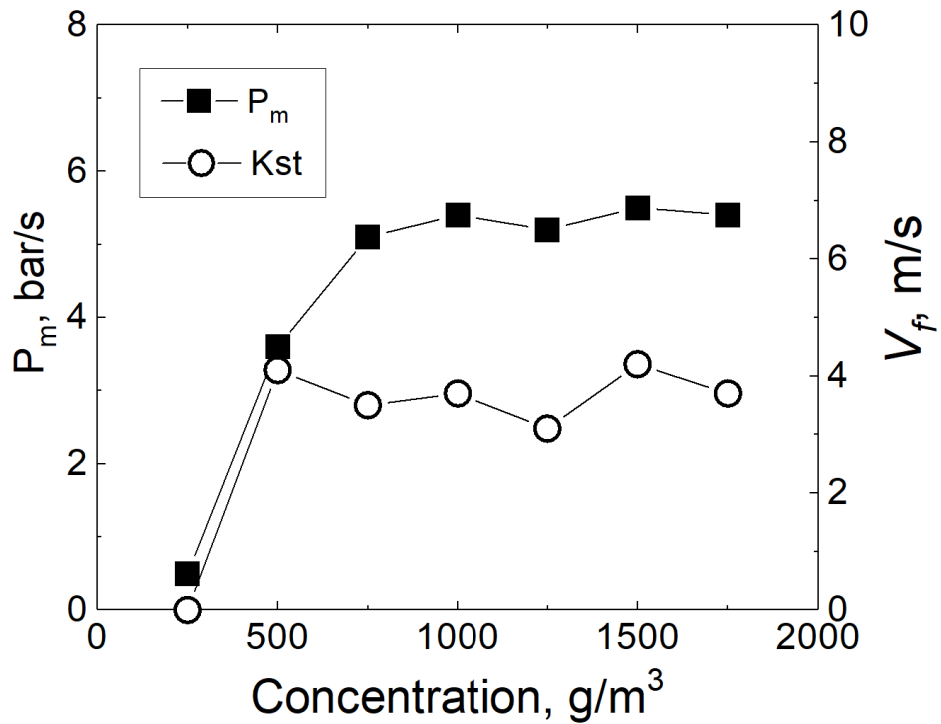
$$t_w = P_m / [(dP/dt)_m] \quad (2)$$

따라서 식 (1)과 식 (2)로부터 V_f 는 식 (3)과 같이 표현된다.

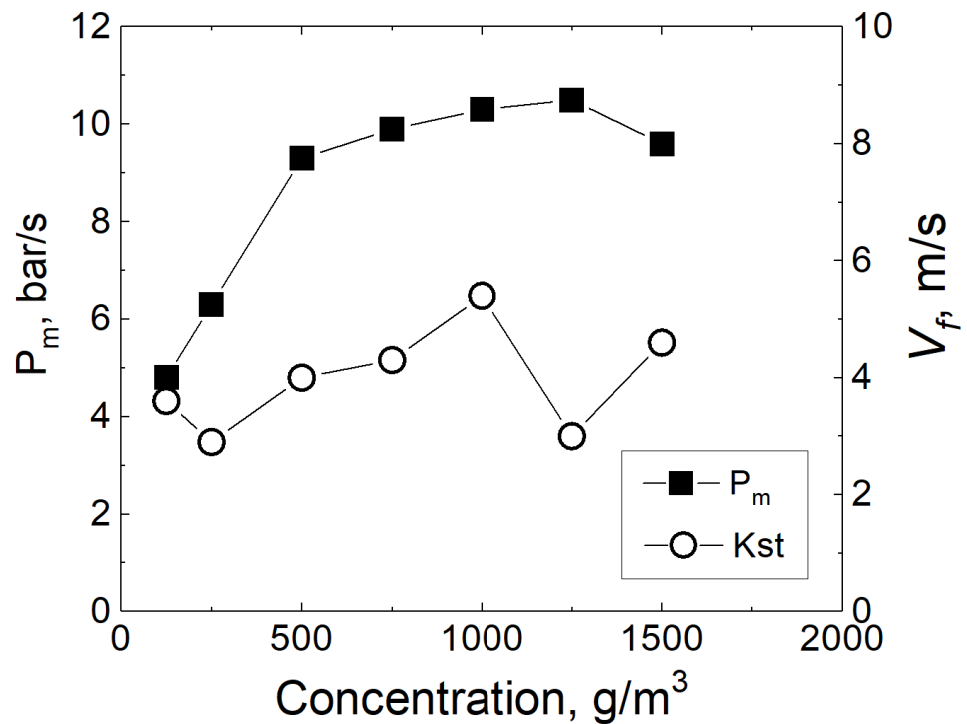
$$V_f = V^{1/3} \cdot [(dP/dt)_m / P_m] \quad (3)$$

식 (3)의 계산식의 특징으로는 시험에서 측정된 폭발특성값을 활용하기 때문에 해당 분진의 폭발특성을 그대로 반영한 매우 정확한 화염전파속도를 추정할 수 있는 장점이 있다. [그림 24] 및 [그림 25]는 각각 Sugar-A 및 Mg-A 분진의 농도 변화에 따른 폭발압력 (P_m)의 실험값과 화염전파속도(V_f)의 추정값 예를 나타내고 있으며, 최대화염전파속도 $[(V_f)_{max}]$ 는 각각 4.2, 5.4 [m/s]가 얻어졌다. 부유 분진 조건에서의 화염전파속도 추정 결과를 <표 11>에 나타냈다. 또한 부유 분진의 화염전파속도는 퇴적분진의 연소속도에 해당

되지만 이들 위험성은 물리적특성이 동일하지 않음에 주의할 필요가 있다.



[그림 24] Sugar-A의 폭발압력과 화염전파속도 예



[그림 25] Mg-A의 폭발압력과 화염전파속도 예

<표 11> 부유 분진의 화염전파속도 추정 결과

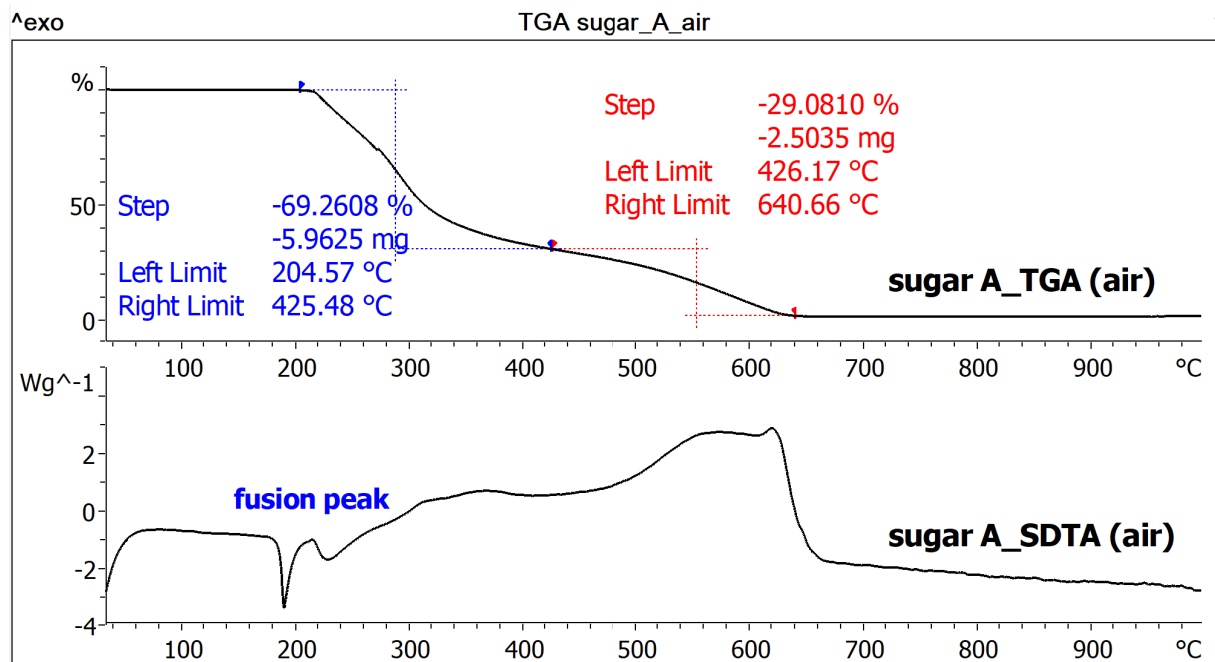
항목	Sugar-A	Sugar-B	Mg-A	Mg-B	Al-A	Al-B
평균입경 μm	215.1	601.6	115.1	195.3	233 nm	16.5
최대폭발압력 (Pmax), bar	5.5	5.7	10.5	8.4	9.2	7.3
최대폭발압력상승속도 ([dP/dt]max), bar/s	85	91	203	149	839.3	225.1
폭발지수 (Kst value), [bar·m/s]	23	25	55	40	227.8	61.1
최대화염전파속도 ($V_{f\max}$), m/s	4.2	4.4	5.4	5.3	25.3	8.9

3. 퇴적분진 조건에서의 위험성

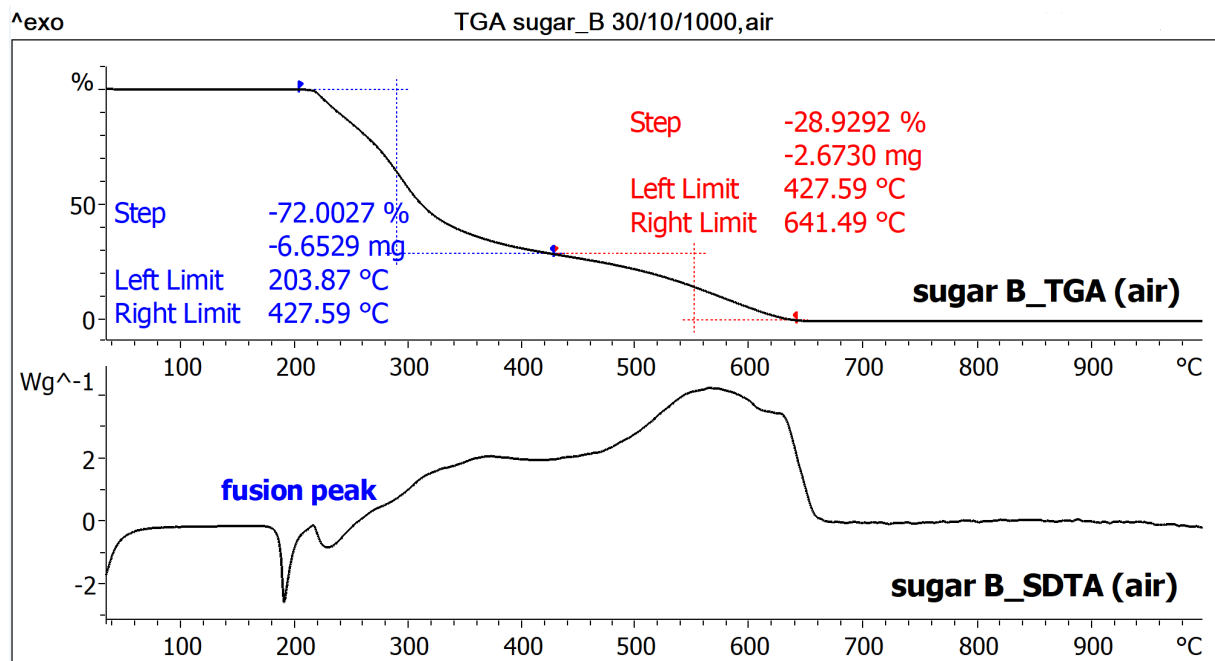
3.1 열중량 분석

분체특성이 각각 동일한 Sugar, Mg가 공기 또는 질소 분위기 조건에서 승온조건 10 °C/min 및 (30~1000) °C의 가열범위에 있어서 TGA 시험을 수행하여 그 결과를 [그림 26]~[그림 34]에 나타냈다. 서로 다른 입경을 가지는 Sugar-A 및 Sugar-B의 공기 분위기에서는 열분해 특성을 보면, 흡열반응에 따른 용융이 일어나며 중량이 감소하기 시작하는 온도는 각각 204.57, 203.87 °C로서 입경 변화에 따른 열분해 특성의 차이가 없는 것을 알 수 있다. 또한 2차 중량감소 개시온도도 각각 426.17, 427.59 °C로서 열분해 반응이 일어나는 전체 온도 구간에서 거의 유사하였다[그림 28]. Sugar는 640.66~641.49 °C에서 완전히 증발하였다. 분진의 열분해성이 폭발하한농도 및 폭발압력 특성의 전체적인 방향을 지배하는 요인이라고 설명하기에는 보다 명확한 실험적 증거가 필요하지만, 이러한 열분해 특성 결과는 Sugar의 입경 변화에 따른 폭발특성의 차이가 없다는 것을 간접적으로 설명해 주고 있다. Mg의 경우에는 중량증가 개시온도가 비교적 높고(435.00~442.57 °C) 입경에 따른 영향을 받으며, 또한 열분해에 의한 증발이 부분적으로 일어나기 때문에 열분해 특성도 달라진다. Mg는 입경이 작을수록 열분해 개시온도가 낮아지기 때문에 폭발위험성이 증가하

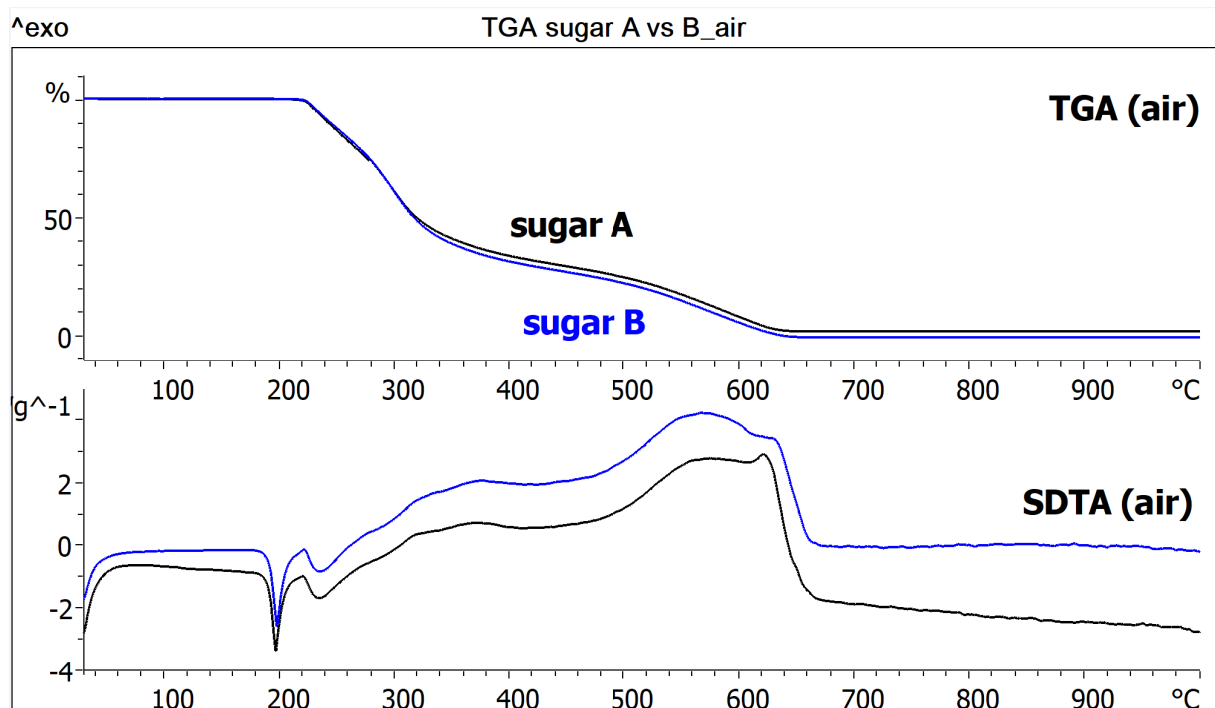
게 된다. 질소 분위기에서의 Mg는 N_2 와 반응하는 질화반응으로 인하여 연소위험성이 있으며 공기중에서보다 열분해 개시온도가 증가하는 경향을 보이고 있다.



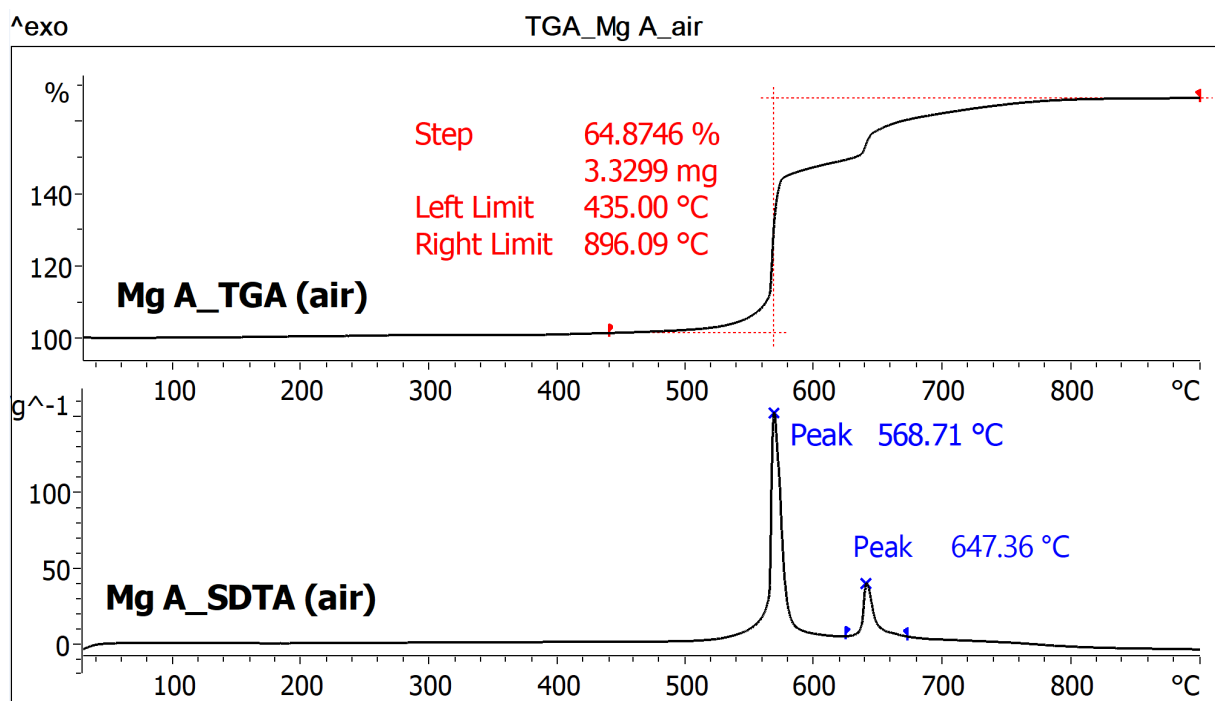
[그림 26] 공기 분위기에서의 Sugar-A의 TGA 결과



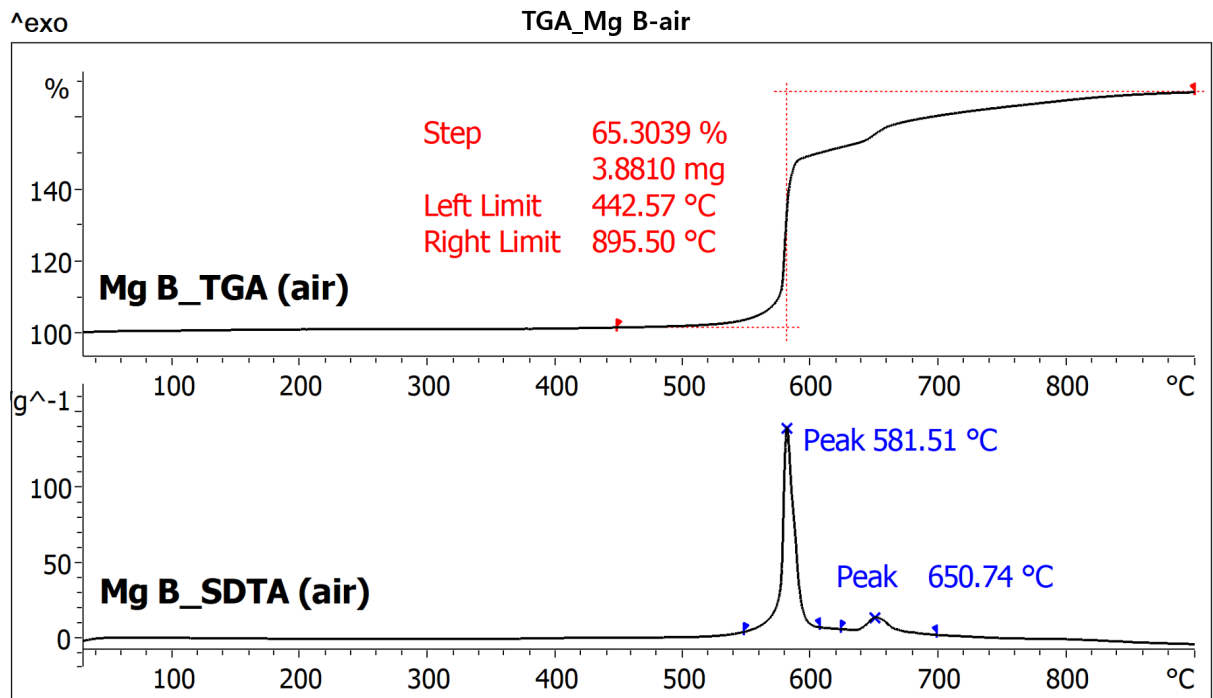
[그림 27] 공기 분위기에서의 Sugar-B의 TGA 결과



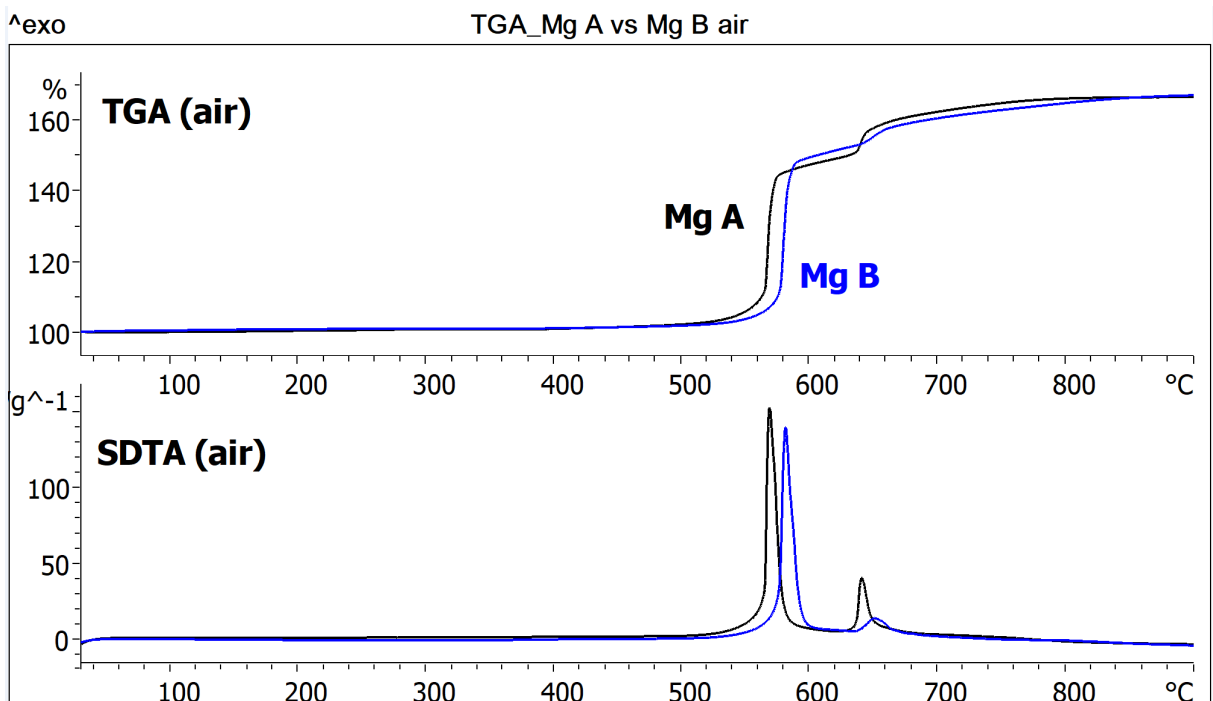
[그림 28] 공기 분위기에서의 Sugar-A 및 Sugar-B의 TGA 결과 비교



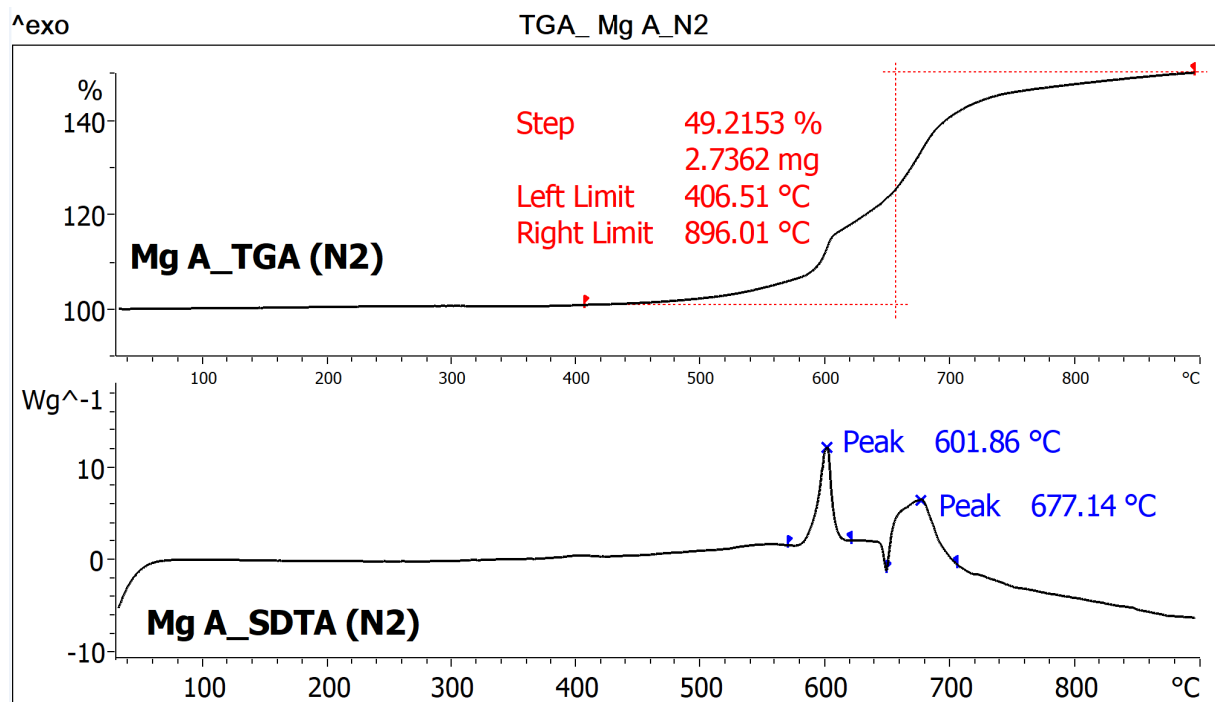
[그림 29] 공기 분위기에서의 Mg-A 분진의 TGA 결과



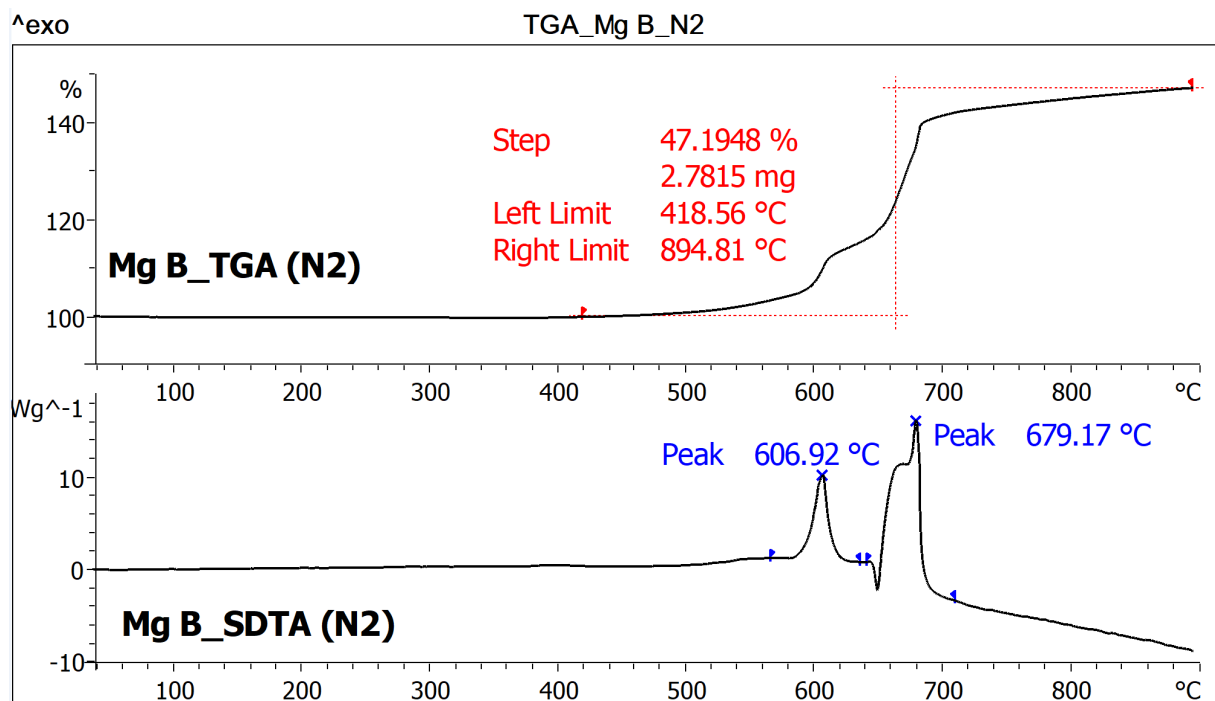
[그림 30] 공기 분위기에서의 Mg-B 분진의 TGA 결과



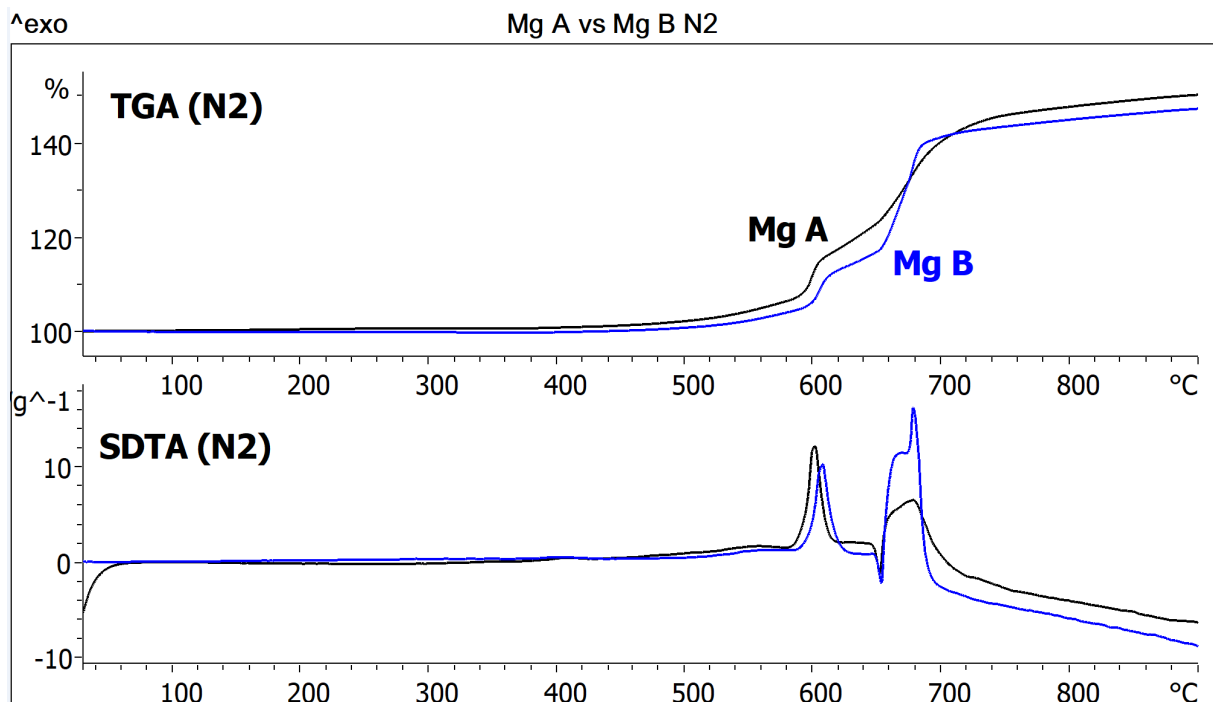
[그림 31] 공기 분위기에서의 Mg-A 및 Mg-B 분진의 TGA 비교



[그림 32] 질소 분위기에서의 Mg-A 분진의 TGA 결과



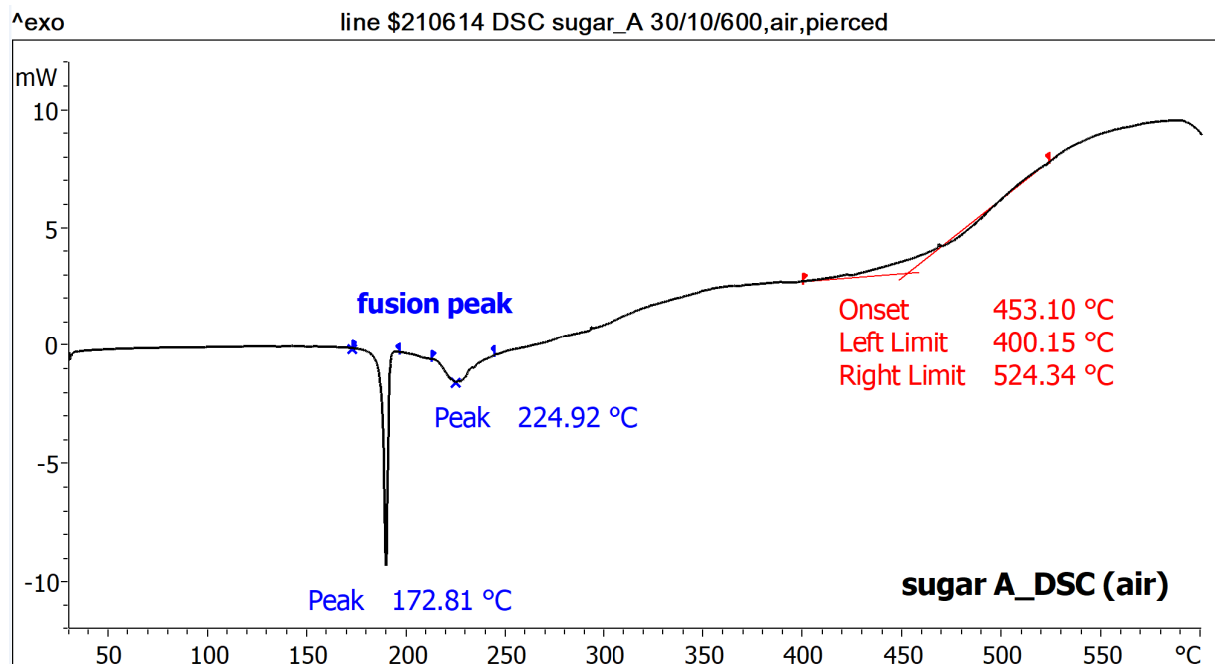
[그림 33] 질소 분위기에서의 Mg-B 분진의 TGA 결과



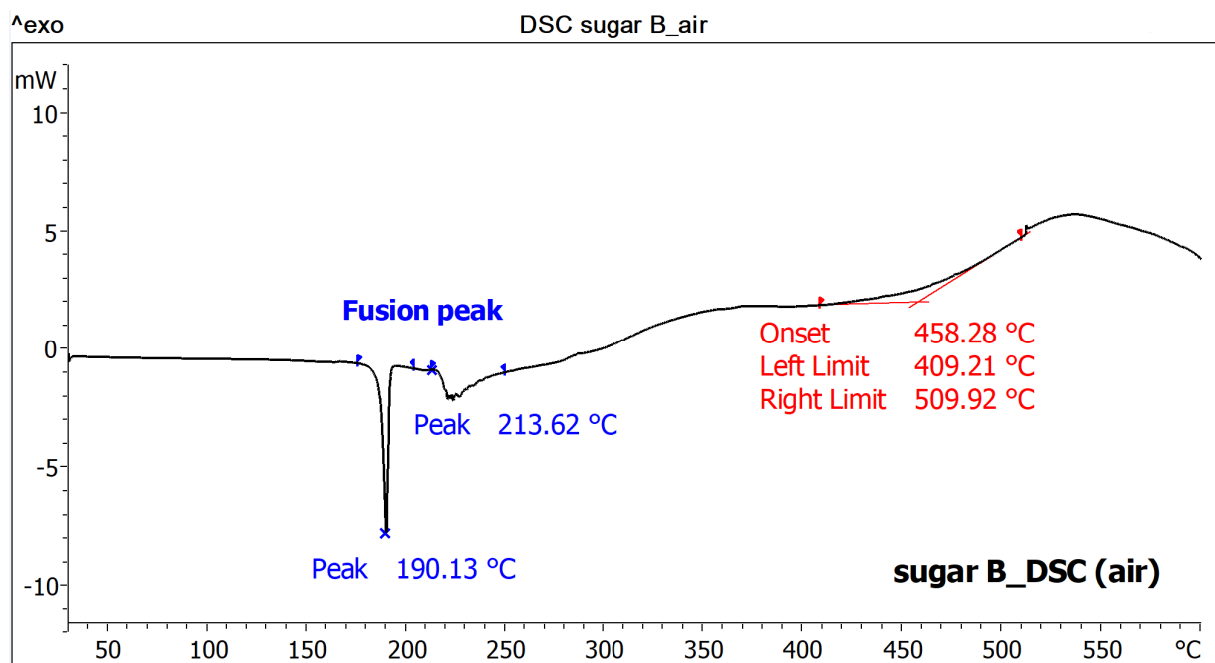
[그림 34] 질소 분위기에서의 Mg-A 및 Mg-B 분진의 TGA 비교

3.2 시차주사열량분석

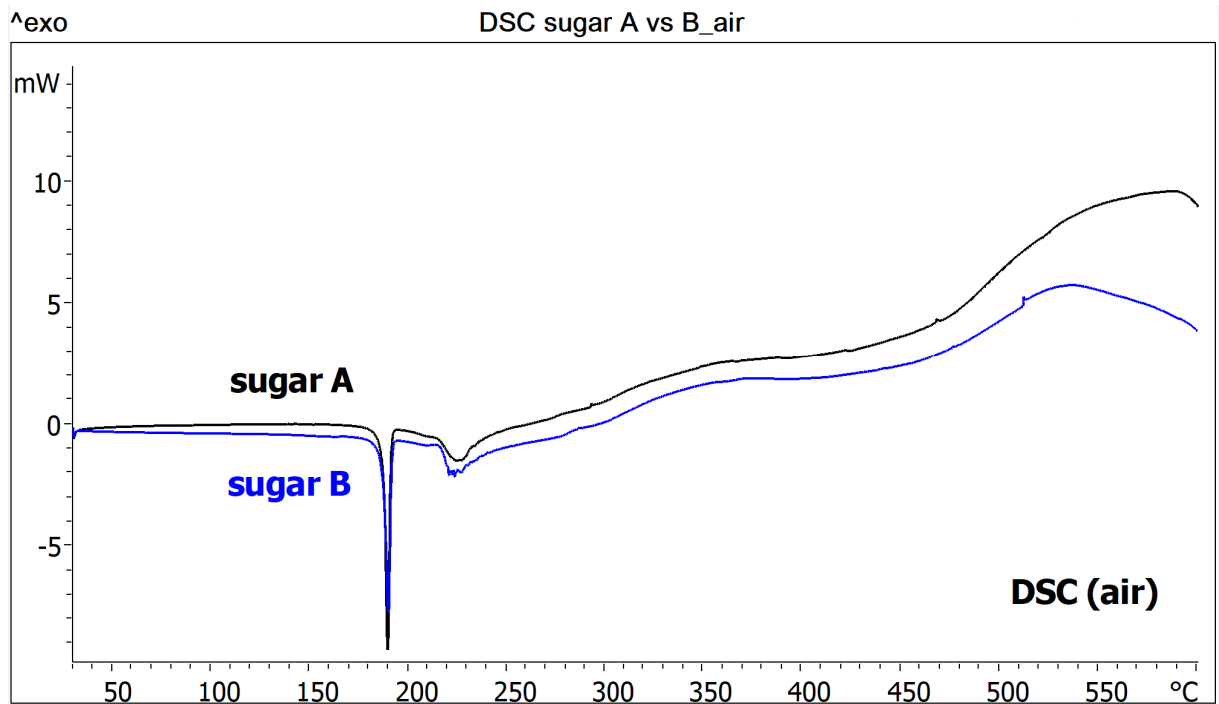
Sugar, Mg가 일정한 온도 환경 조건에서 어느 정도의 흡열과 발열을 나타내는지를 상세히 조사하기 시차주사열량분석(DSC)을 사용하여 조사하였다. 이를 위해 승온조건 5 °C/min 및 (30~600) °C의 가열범위에 있어서 열유속(heat flow)을 측정하여 발화 특성을 추정하였다. Sugar의 경우에는 약 172 °C에서부터 용융으로 보이는 흡열반응이 나타나며 190 °C에서 최대 흡열반응이 일어나고 있다. 발열반응의 시작은 Sugar-A에서는 224.92 °C, Sugar-B에서는 213.62 °C에서부터 일어나고 있는데 입경이 증가할수록 [그림 37]과 같이 증가량은 작아지는 경향이 보이지만 그 차이는 작았다. 공기분위기에서의 Mg의 경우에는 발열반응이 나타나는 온도는 약 509 °C로서 입경 변화에 따른 발열반응 개시온도의 차이는 거의 없었다. 서로 다른 입경을 가지는 Mg분진이 질소 분위기에서의 발화특성을 보면, 발열반응 개시온도는 입경이 상대적으로 작은 Mg-A에서는 328.90 °C, Mg-B에서는 326.98 °C로서 차이는 거의 없었지만 [그림 43]과 같이 발열속도 및 발열량은 입경이 보다 작은 Mg-A에서 크게 발생하고 있다. DSC에 의한 시험 결과는 TGA 및 SDTA시험의 결과와 유사한 경향을 나타냈으며 열분해 특성이 입경변화에 따른 차이에 영향을 주었다..



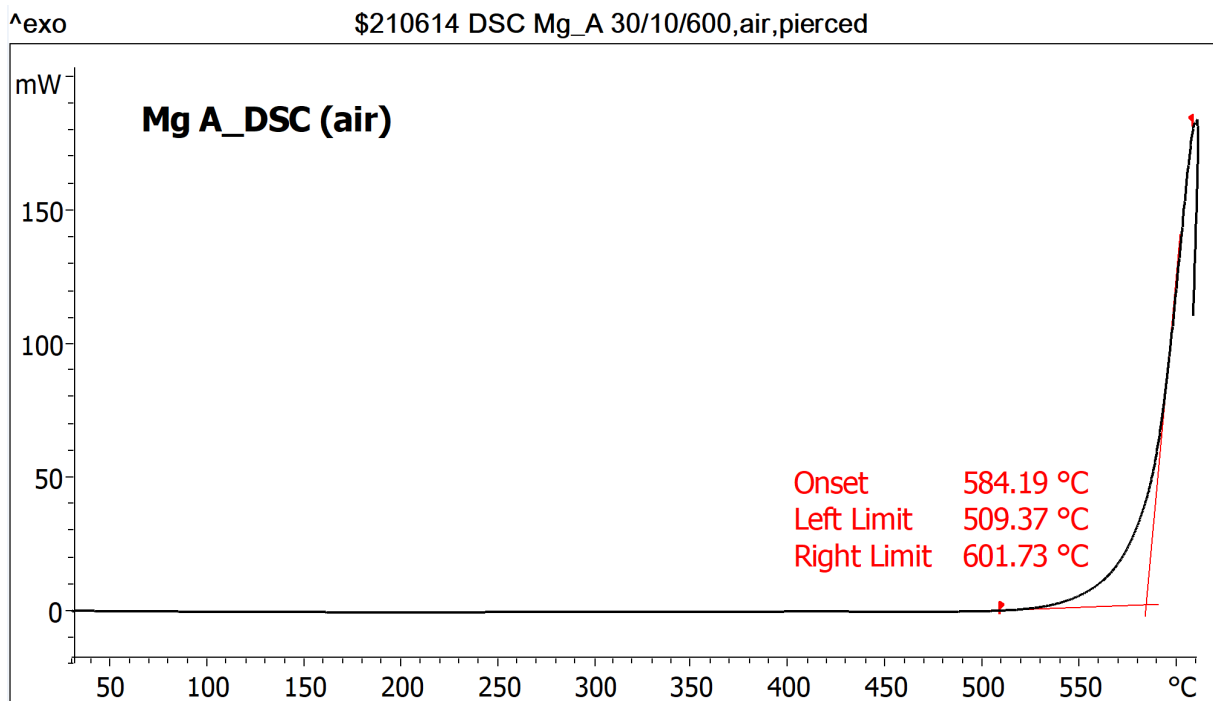
[그림 35] 공기 분위기에서의 Sugar-A의 DSC 결과



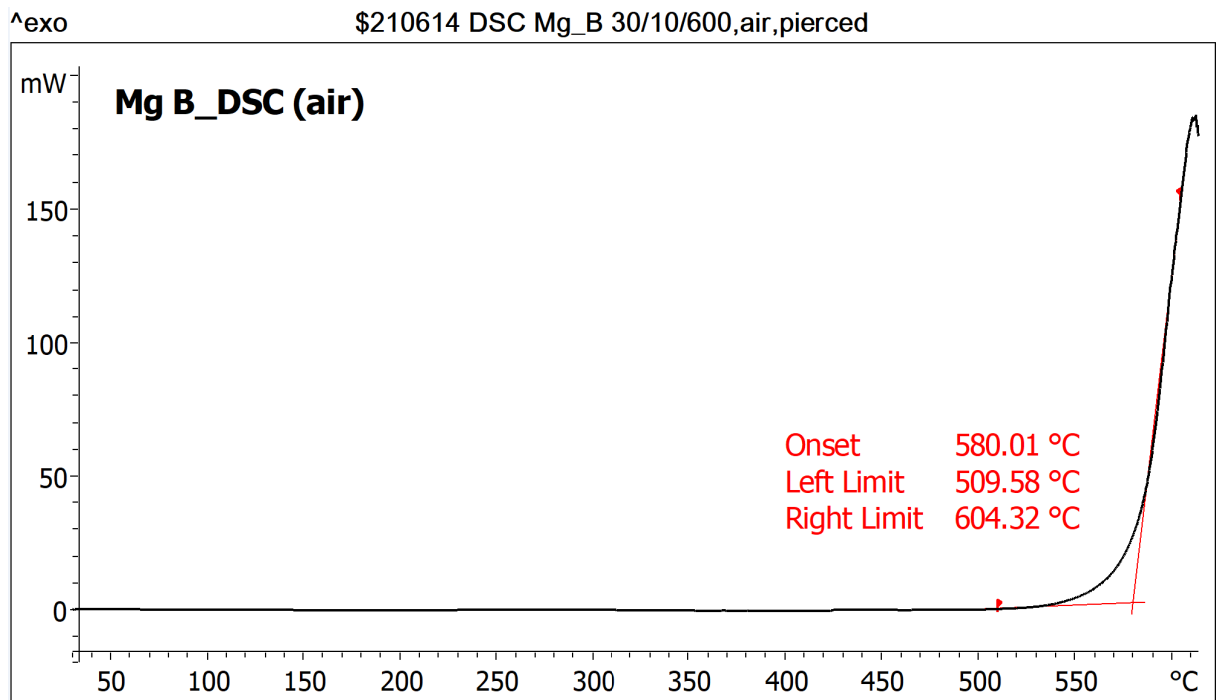
[그림 36] 공기 분위기에서의 Sugar-B의 DSC 결과



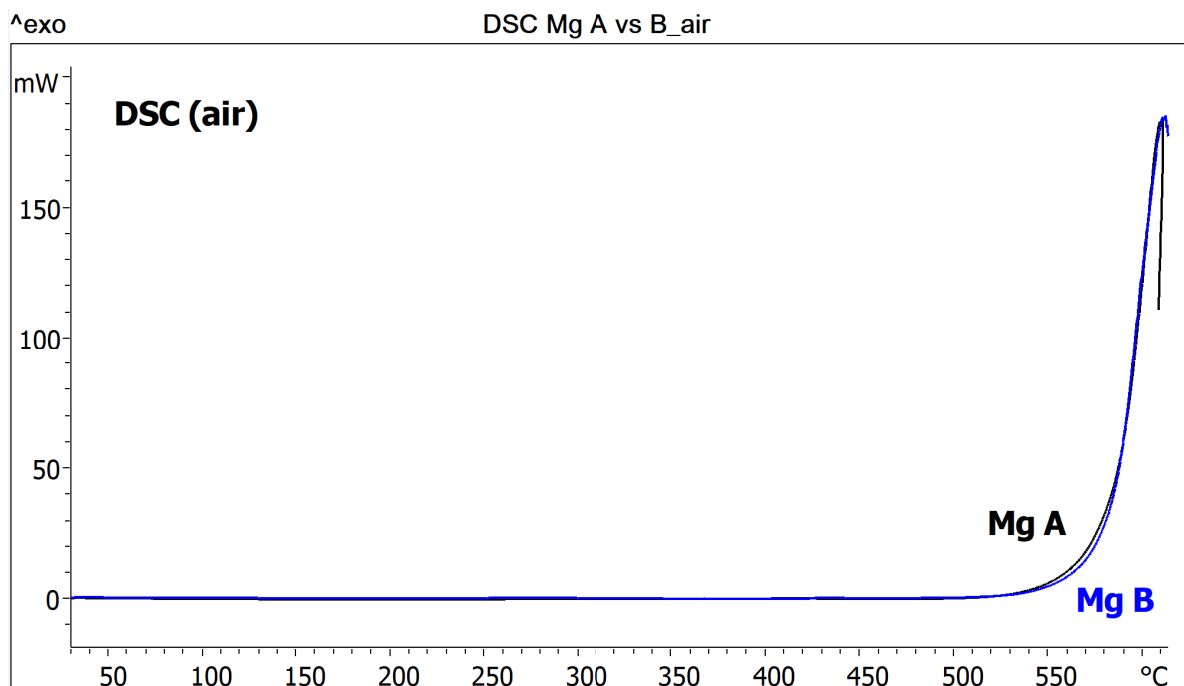
[그림 37] 공기 분위기에서의 Sugar-A 및 Sugar-B의 DSC 비교



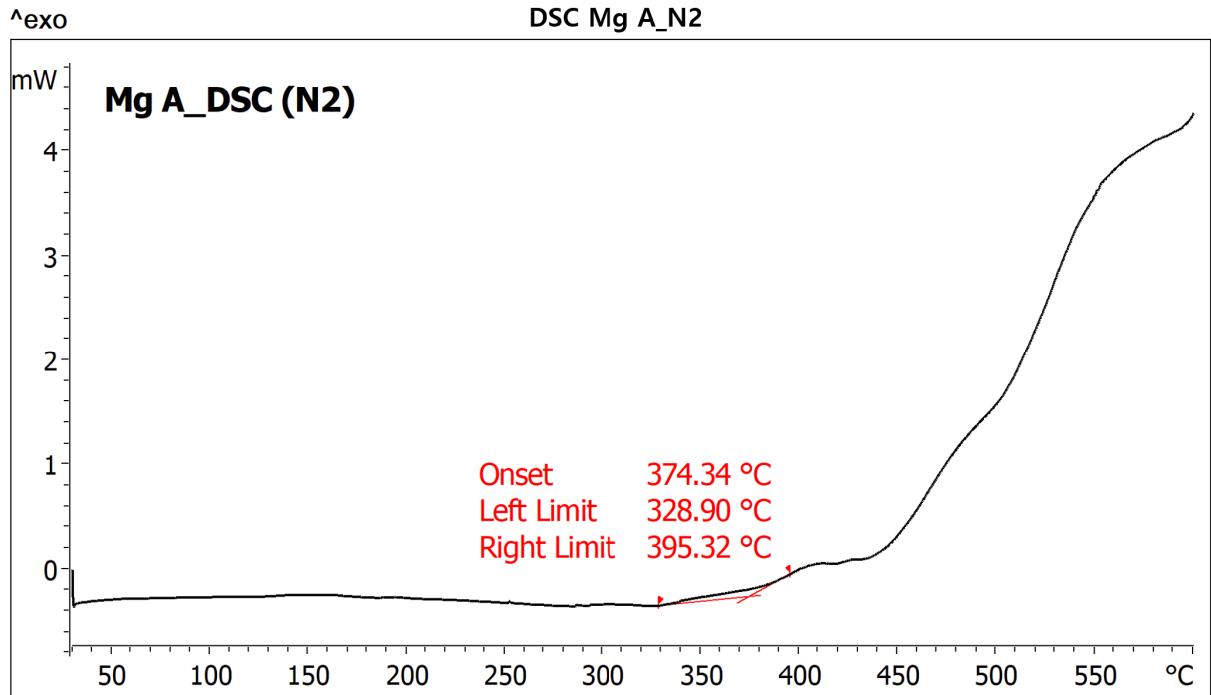
[그림 38] 공기 분위기에서의 Mg-A 분진의 DSC 결과



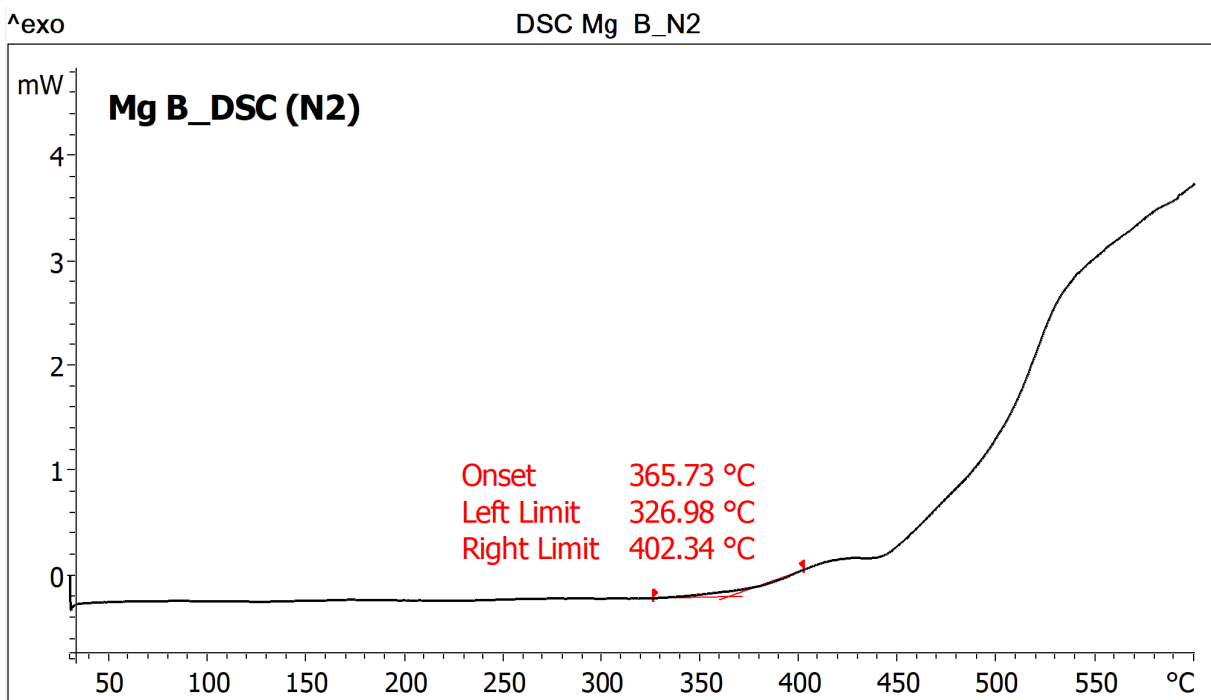
[그림 39] 공기 분위기에서의 Mg-B 분진의 DSC 결과



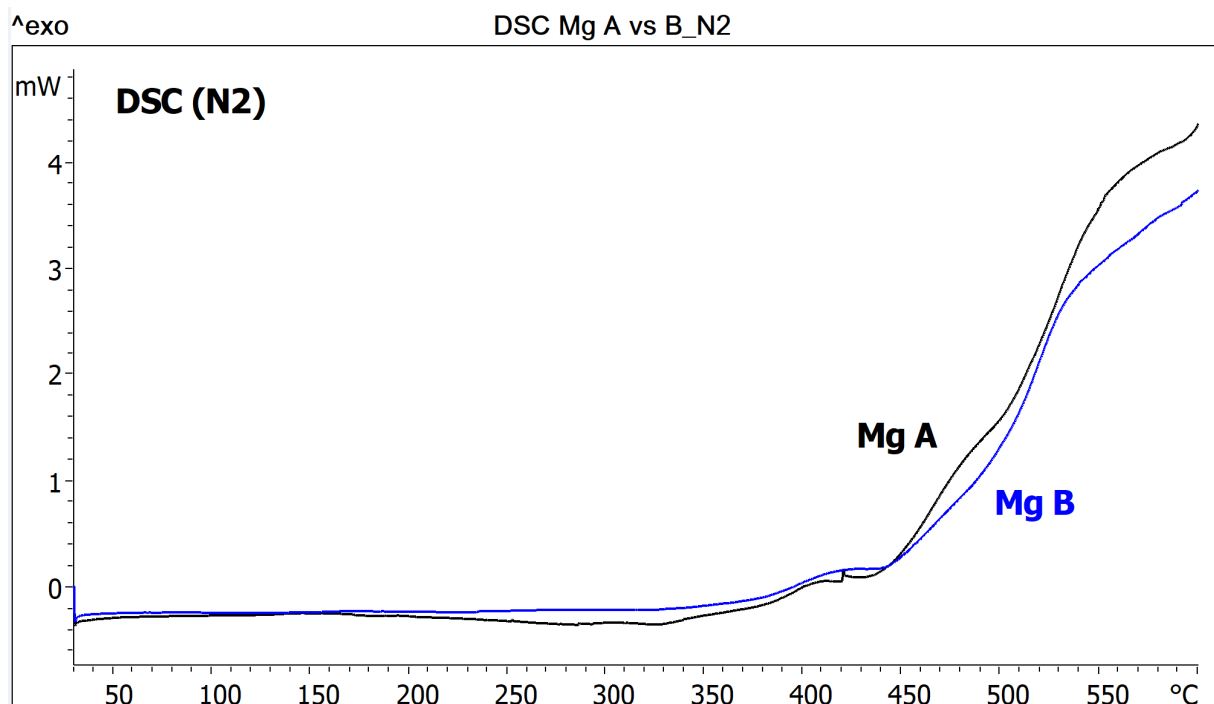
[그림 40] 공기 분위기에서의 Mg-A 및 Mg-B 분진의 DSC 비교



[그림 41] 질소 분위기에서의 Mg-A 분진의 DSC 결과



[그림 42] 질소 분위기에서의 Mg-B 분진의 DSC 결과



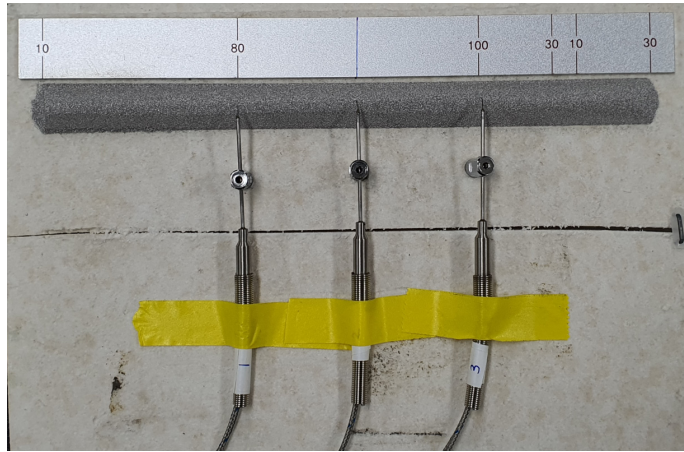
[그림 43] 질소 분위기에서의 Mg-A 및 Mg-B 분진의 DSC 비교

3.3 연소속도시험

GHS분류에서의 인화성고체에 대한 구분시험은 퇴적층 분진의 착화 및 일정 속도의 연소유지 여부를 대상으로 평가하고 있다. 현재 산안법에서는 GHS분류체계가 위험물 분류의 기준으로 채택되고 있는데 인화성고체를 포함한 가연성고체의 위험성을 정확하게 제시하지 못하고 있다는 문제점을 가지고 있다. 앞에서 시험적으로 검토한 부유 분진 조건에서의 화재폭발특성과 같이, Sugar, Mg, Al 등에 대한 시험결과를 통해 분진의 종류, 입경 등과 같이 다양한 파라메타에 의해 영향을 받으며 이러한 원인으로 인하여 시험에 의하지 않고 분진의 위험성을 추정하는 것이 쉽지 않음을 알 수 있었다. 퇴적상태의 인화성고체에 대한 위험성평가는 분진의 연소성, 자연발화온도, 연소거동 등의 시험이 있지만 GHS구분시험에서는 연소성(연소속도)으로 평가하고 있다. 이러한 분진의 연소성 시험평가에 있어서 분진 종류 및 동일 입경 조건에서 연소성이 어떠한 영향을 받는지를 시험적으로 조사하였다.

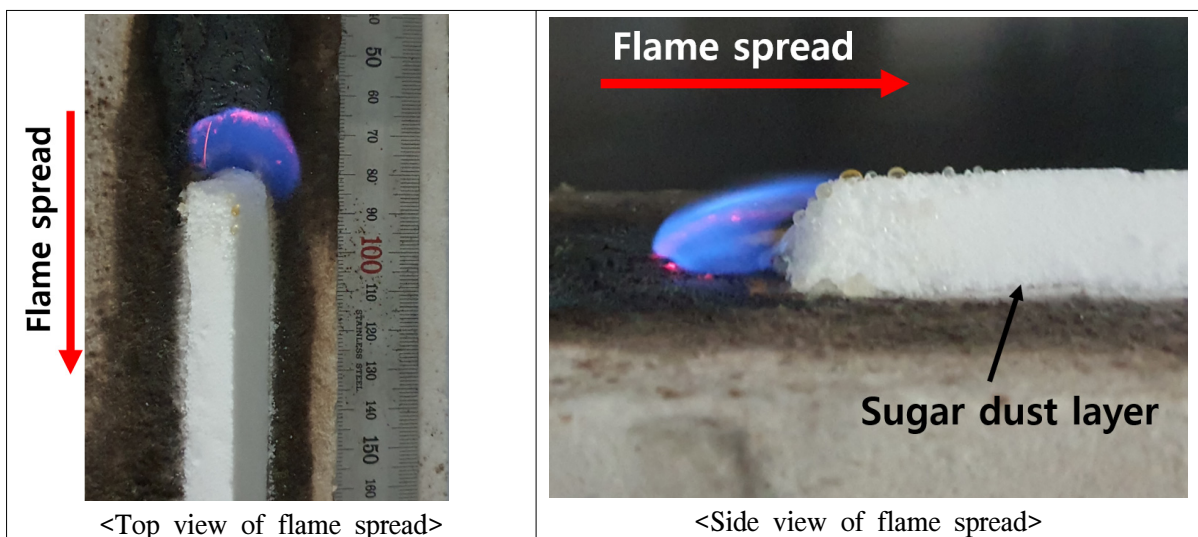
시험은 높이 10 mm, 밑면 20 mm의 직각 이등변 삼각형의 형태로 퇴적분진층을 성형하고 퇴적층의 일단 부분을 착화시켜 퇴적층 길이 80~180 mm의 100 mm 거리의 연소시간 측정부를 통과하는 시간을 측정하여 연소속도를 계산한다. 본 평가에서는 [그림 44]와 같이

퇴적층의 상부에 Pt-Rd Thermocouple을 설치하고 온도센서를 Graphtec midi LOGGER(GL900)에 연결하여 시간에 따른 온도데이터를 계측하여 연소속도를 측정하였다.



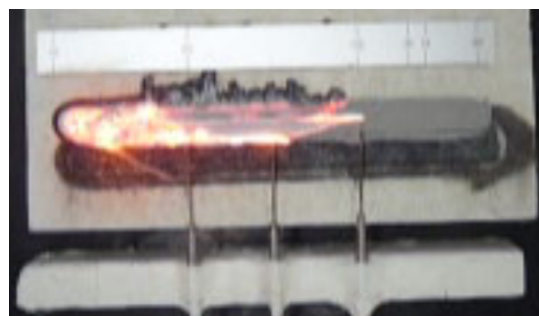
[그림 44] 퇴적분진층의 연소속도 측정을 위한 온도센서 설치 모습

Sugar 퇴적층의 연소 모습을 [그림 45]에 나타냈다. 착화원에 의해 용융되어 화염이 발생하고 지속적인 연소가 이루어지지만, 화염의 이동은 관찰되지 않는 정지 화염(Fixed flame)에 가까운 형태를 가지고 있다. 또한 [그림 45]에서 볼 수 있듯이 Sugar의 불꽃은 청색 화염(Blue flame)으로서 공기중의 산소와 혼합된 예혼합기의 전형적인 화염 형태를 나타내고 있다.



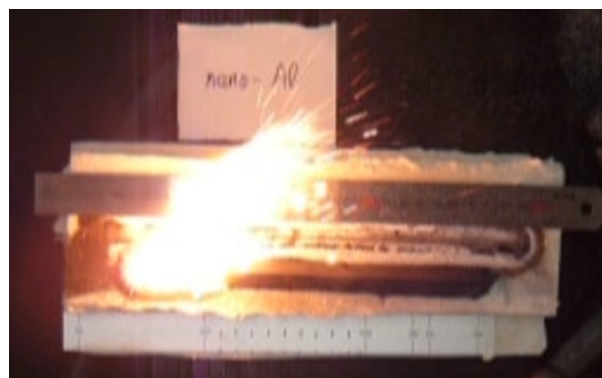
[그림 45] Sugar-A의 착화에 의한 연소 모습

Mg의 경우에는 입경에 관계없이 지속적인 연소가 이루어지며 화염이 전파한다[그림 46]. Mg-A 및 Mg-B에 있어서 각각의 연소속도는 2.9, 3.2 mm/s가 얻어졌다. 입경이 상대적으로 큰 Mg-B의 연소속도가 Mg-A보다 빠른 결과로 나타났다. Mg의 공기중에서의 열분해 특성이 입경 크기에 따른 영향이 작은 것을 고려하면 이러한 연소속도의 차이는 입경 크기에 따른 입자간의 공극에 의한 영향으로 추정된다. 따라서 입경이 보다 큰 Mg-B의 경우가 입자 간극을 통하여 공기중의 산소 공급이 보다 유리하기 때문인 것으로 판단되었다. 그러나 이러한 입경 증가에 따른 산소공급의 증가가 Mg의 연소속도에 어느정도 기여하는지에 대한 상세적인 시험이 필요하다. 이러한 퇴적 조건에서의 시험결과는 부유 조건에서의 Mg분진은 입경이 작을수록 위험성이 증가한다는 것과 상반되는 결과로 나타났다. 이러한 Mg 퇴적층의 연소성 결과는 부유 분진 조건에서의 위험성 경향을 퇴적분진에 그대로 적용할 수 없다는 근거를 제시해 주고 있으며 위험성 자료의 활용 시에 주의가 필요하다.



[그림 46] Mg-A분진의 화염전파 모습

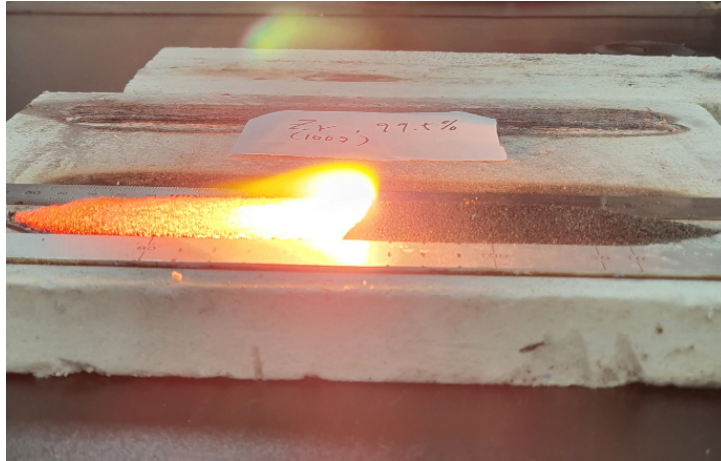
나노분진에 해당되는 Al-A의 경우에는 [그림 47]과 같이 착화 후에 비산 불꽃을 발생시키며 다소 격렬하게 연소하였으며 연소속도는 14.2 mm/s로 측정되었다. 반면에 Al-B는 착



[그림 47] Al-A분진의 화염전파 모습

화원의 불꽃을 가하면 일부 분진이 연소는 하지만 지속적인 착화가 이루어지지 않고 또한 화염전파도 관찰되지 않았다.

Zr-B분진 퇴적층을 전파하는 화염 모습을 [그림 48]에 나타냈다. Zr은 입경이 감소할수록 연소속도가 증가하는 결과를 얻었으며, Zr-A 및 Zr-B에 있어서 각각의 연소속도는 55.6, 2.6 mm/s가 얻어졌다.



[그림 48] Zr-B분진의 퇴적층을 전파하는 화염 모습

퇴적층의 기울기 없는 편평한 조건에서의 연소속도를 측정한 결과를 <표 12>에 나타냈다. Sugar 및 Al-B를 제외한 모든 시료 분진이 GHS 분류기준의 인화성고체에 해당되었다.

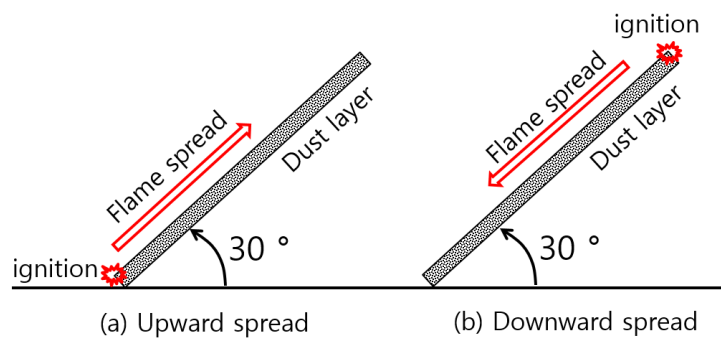
<표 12> 시험대상물질의 연소속도 시험결과

분진 그룹	분진명	Median diameter, Dp	연소속도 (mm/s)	비고
유기물	Sugar-A	215.1 μm	-	비 전파
	Sugar-B	601.6 μm	-	비 전파
금속	Mg-A	115.1 μm	2.9	전파
	Mg-B	195.3 μm	3.2	전파
	Al-A	233 nm	14.2	전파
	Al-B	16.5 μm	-	비 전파
	Zr-A	4.99 μm	55.6	전파
	Zr-B	729.7 μm	2.6	전파

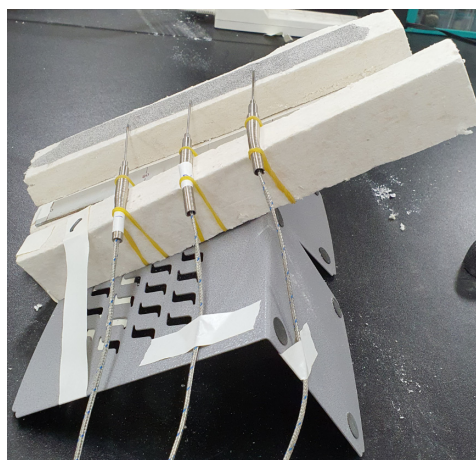
3.4 분진 퇴적층의 기울기에 따른 연소특성

3.4.1 시험 방법

GHS시험구분에서는 편평한 형태(기울기가 0°)의 퇴적층 조건에서 시험이 이루어지고 있지만, 실제로 분체 취급 사업장에서 발생하는 분진 퇴적층은 다양한 형태를 가지고 있다. 경사진 설비나 장비 표면에는 일정 크기의 기울기를 가지고 있는 분진퇴적층을 쉽게 관찰할 수 있다. 본 평가에서는 퇴적층의 기울기 조건에서 연소속도를 측정하고 위험성에 미치는 영향을 시험적으로 조사하였다. [그림 49]와 같이 퇴적층의 기울기가 30°인 조건에서 착화원을 퇴적층 하부에 인가한 경우(상방전파)와 착화원을 퇴적층 상부에 인가한 경우(하방전파)에 대하여 연소성을 조사하였다. 이러한 측정 목적을 위해서 제작을 통해 구성한 간이 시험장치를 [그림 49]에 나타냈다.



[그림 49] 분진 퇴적층의 기울기에 따른 연소성 측정 방법



[그림 50] 기울기를 가지는 퇴적분진층의 연소속도 측정 모습

3.4.2 퇴적층 기울기가 연소속도에 미치는 영향

입경이 서로 다른 2종의 Mg 및 Al-A에 대해 기울기가 30° 조건의 분진 퇴적층에서의 연소속도 시험을 실시하였다. [그림 51]은 Mg-A 퇴적분진층(기울기 30°)의 상방향으로 전파하는 연소 모습을 나타내고 있다. Mg-A의 경우 상방 및 하방 전파에서의 연소속도는 각각 3.5, 3.3 mm/s이 얻어졌으며 상방전파의 경우에서 연소속도가 다소 크게 나타났다. Mg-B에서도 유사한 경향의 결과가 얻어졌는데, 이러한 원인으로는 연소시에 발생하는 열대류에 의한 열이동에 있어서 상류측(미연소 분진이 존재하는 영역)으로의 이동이 수평면 퇴적층의 경우보다 유리하기 때문인 것으로 판단된다. 특히 Mg는 증발에 의해 발생한 가연성 기체의 퇴적분진 입자표면 상부의 공기중에서 기상연소하고 있는데 연소 후에 산화마그네슘(2MgO) 산화물이 형성되면서 생성물의 중량이 증가하는 특징을 가지고 있다. 또한 본 평가의 시료 중에서 연소속도가 가장 빠른 Al-A의 경우에도 산화물 형성에 따른 생성물의 증가 경향을 나타내고 있다. Al의 경우에는 마이크로 크기에서는 착화가 일어나지 않는데 나노 사이즈로 입경이 감소하면 입자표면적이 급격히 증가하여 입자 내부로의 열전도율이 증가하여 산화반응속도가 높아지기 때문에 연소 위험성이 증대하는 것으로 판단된다. 시험대상물질의 연소속도 시험결과를 <표 13>에 제시하였다.



[그림 51] 기울기(30°)를 가지는 Mg-A 퇴적분진층의 상방향 연소 모습

<표 13> 퇴적층의 기울기 변화에 따른 연소속도 시험결과

분진명	분진조건	Median diameter, Dp	연소속도 (mm/s)
Mg-A	상방	115.1 μm	3.5
	하방	115.1 μm	3.3
Mg-B	상방	195.3 μm	3.9
	하방	195.3 μm	3.1
Al-A	상방	233 nm	15.6
	하방	233 nm	14.2

V. 예방대책 및 제도개선안

1. 화재폭발 예방대책

본 평가에서는 분진이 부유하거나 퇴적되어 있는 상태에서 분체특성이나 물질 종류에 따라 나타나지 않았던 새로운 위험성의 변화를 시험적으로 조사하였으며 이러한 결과를 통하여 예방대책을 제시하였다.

- (1) 분진은 설비나 바닥에 퇴적되어 있는 경우에 화재폭발 위험성이 쉽게 나타나지 않는 경우가 많다. 본 평가에서 검토한 Sugar는 입경에 관계없이 퇴적상태의 조건에서는 위험성이 낮아진다. 그러나 Sugar는 착화원에 의해 불꽃이 발생하는 경우에는 화염전파의 가능성은 작지만 화염이 지속될 수 있기 때문에 이러한 정치 화염(Fixed flame)은 만일 주변에 Sugar 부유 분진이나 다른 가연성 분진운이 존재하는 경우에는 착화원으로 작용할 수 있으므로 Sugar 퇴적분진이 착화되지 않도록 해야 한다.
- (2) Mg의 경우에는 입경 크기에 관계없이 퇴적 또는 부유 상태에서 화재폭발 위험성을 가지고 있다. 또한 퇴적층의 기울기에 따라 화재확대 위험성이 증가할 수 있다. Mg일부의 분진이 착화되면 고온 화염이 지속되기 때문에 소화하기가 쉽지 않고 소화수에 의한 소화과정에서 수소가스의 발생으로 격렬하게 연소하기 때문에 주의가 필요하다. 특히 퇴적분진 조건에서는 입경 변화에 따라 화재 확대 위험성이 증가할 수 있다.
- (3) Al은 부유하기 쉬운 분진으로서 부유 상태에서는 폭발위험성이 매우 높은 물질이다. 퇴적상태의 마이크로 크기의 입경에서는 쉽게 착화되지 않지만, 퇴적상태에서 착화되는 물질과 혼합되거나 기류가 발생하여 일부 분진이 부유되는 경우에는 폭발적으로 화재 확대가 일어날 수 있다. 반면에 나노 사이즈의 Al은 퇴적상태에서 쉽게 착화되고 화재확대 위험성이 높으므로 주의가 필요하다.
- (4) Zr은 퇴적 상태에서 쉽게 착화되어 화염이 전파한다. 퇴적분진층의 화염전파 위험

성은 입경이 작을수록 증가하므로 저장 보관 및 사용 시에 착화원이 발생하지 않도록 해야 한다.

2. 제도개선안

본 평가에서는 퇴적분진에 있어서의 연소 위험성이 분진 입경, 분진종류 등에 따라 달라질 수 있음을 시험평가를 통해 제시하였다. 또한 본 평가 결과를 통하여 퇴적 상태에서의 화염전파 위험성(연소속도)과 폭발강도와 관련된 부유 분진의 화염전파 위험성(연소속도)이 일치하지 않는 경우도 있다는 점에 유의할 필요가 있으며, 퇴적상태에서의 화염전파 위험성이 작다고 하여 부유 상태에서의 폭발 위험성이 작다고 판단하지 않아야 한다.

현재 분진의 위험성을 시험 자료에 의하지 않고 예측할 수 있는 이론이나 기법 등은 거의 없으며, 또한 분체특성에 따라 다양하게 변하는 분진의 화재폭발특성을 모두 확보하는 것도 쉽지 않다. 그러므로 실제로 사업장에서 활용할 수 있는 효율적인 방법은 사용하고 있는 분진 원료 중에서 사용량과 사용빈도가 높은 주요 분진들을 중심으로 화재폭발 특성값을 확보하는 것이 중요하다.

이러한 관점에서 현재 산안법에서 규정하고 있는 인화성고체는 GHS분류시험에서 퇴적 분진의 화재 발생 및 확대 가능성만을 평가하고 있다. 또한 그 동안 국내에서 발생한 분진 화재폭발사고의 거의 대부분의 원인물질이 부유상태의 분진이라는 사실과 부유상태의 분진에서 폭발발생 위험성이 높음에도 불구하고 현재 산안법 규정의 GHS 분류기준에서는 분진폭발을 평가하지 않고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 현재 제도적 관리가 미비한 현재 산안법 상의 “인화성고체”의 용어를 위험물안전관리법 및 소방기본법에서 규정하고 있는 가연성고체(분진)와 같이 산안법의 용어 개정을 통해 관련 사업장의 제도권 유입이 시급히 마련되어야 한다.

VI. 요약 및 결론

본 평가보고서에서는 발생빈도가 높은 국내 분진 화재폭발 사고물질에 대하여 부유 및 퇴적조건에서의 화재폭발 위험성의 변화를 조사하였으며, 동일 평균입경을 가지고 있는 분진에 있어서 퇴적 형태에 따라 위험성이 어떻게 달라지는 지에 대하여 조사하였다. 이러한 결과를 통해 분진 조건에 따른 위험성 정보 및 예방대책을 검토하고 분진 화재폭발사고의 발생 저감을 위한 개선안 제시를 목적으로 수행하였으며 이하의 결론을 얻었다.

- 부유 또는 퇴적 상태의 분진 조건에서 입경변화에 따른 분진폭발특성 조사를 위해 2그룹 4종(Sugar, Mg, Al, Zr)의 8개의 분진시료를 사용하였으며 입도분석 결과, Sugar-A 및 Sugar-B는 215.1, 601.6 μm , Mg-A 및 Mg-B는 115.1, 195.3 μm , Al-A 및 Al-B는 233 nm, 16.5 μm , 그리고 Zr-A 및 Zr-B는 4.99, 729.7 μm 의 평균 입경 측정값을 얻었다.
- 입경이 서로 다른 2종류의 Sugar, Mg, Al분진의 폭발하한농도(LEL ; Lower Explosion Limit) 시험결과, Sugar-A 및 Sugar-B에서는 180, 180 g/m^3 , Mg-A 및 Mg-B에서는 30, 30 g/m^3 , 그리고 Al-A 및 Al-B에서는 60, 30 g/m^3 가 얻어졌다. 입경변화에 따른 폭발하한농도의 영향을 보면 입경 차이가 상대적으로 가장 큰 Sugar의 경우에도 영향이 나타나지 않았는데 Sugar의 열분해온도가 낮고 거의 대부분 열분해되기 때문인 것으로 추정되었다. 반면에 Al의 경우에는 입경이 작은 Al-A(233 nm)의 LEL이 Al-B(16.5 233 μm)보다 큰 결과가 얻어졌는데 나노 사이즈의 Al-A은 정전기 발생이 높아 흡착된 분진입자로 인해 입경이 Al-B보다 크기 때문인 것으로 추정된다.
- 입경 변화에 의한 Sugar, Mg, Al의 P_{max} (최대폭발압력)와 $[dP/dt]_{\text{max}}$ (최대폭발압력상승속도)를 보면, Sugar-A 및 Sugar-B에서는 각각 5.5 bar 및 85 bar/s, 5.7 bar 및 91 bar/s이 얻어졌고, Mg-A 및 Mg-B에서는 각각 10.5 bar 및 203 bar/s, 8.4 bar 및 149 bar/s로 나타났으며, Al-A 및 Al-B에서는 각각 9.6 bar 및 839 bar/s, 7.3 bar 및 225 bar/s의 결과로 나왔다. 동일분체 조건에서 입경 감소에 따른 영향을 보면 Mg 및 Al의 경우에는 입경이 감소할수록 폭발 위험성이 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 Sugar의 경우에는 입경 감소가 폭발 위험성의 증가로 나타나지 않았으며 폭발압력이 다소 증가하였지만 폭발지수는 반대로 미세하게 감소하였다.

- Sugar, Mg, Al 분진의 폭발특성시험 결과, 폭발강도지수(K_{st})는 Al-A, Al-B, Mg-A, Mg-B의 순으로 높게 나타났으며, Sugar-A 및 Sugar-B의 K_{st}는 거의 유사하였다. 또한 Sugar-A, Sugar-B, Mg-A, Mg-B, Al-A, Al-B의 최대화염전파속도 (V_f)_{max}는 각각 4.2, 4.4, 5.4, 5.3, 25.3, 8.9 m/s로서 Al-A의 분진 부유 조건에서의 화염확대 위험성이 가장 높았다.
- 티타늄(Ti) 및 탄탈륨(Ta)에 대한 폭발특성을 조사한 결과, 폭발하한농도는 각각 90, 400 g/m³이 얻어졌고, 최대폭발압력(P_{max}) 및 최대폭발압력상승속도([dP/dt]_{max})는 각각 5.1, 3.6 bar 및 119, 148 [bar/s]으로 나타났으며, 폭발강도지수(K_{st})는 각각 32.3, 40.2 [bar·m/s]로서 모두 폭발등급 St1으로서 폭발성이 상대적으로 약한 분진에 해당된다.
- 서로 다른 입경을 가지는 Sugar 및 Mg의 열분해성을 조사하였다. 특히 Sugar는 입경에 관계 없이 640.66~641.49 °C에서 완전히 증발하였으며 이러한 열분해 특성이 Sugar의 입경 변화에 따른 폭발특성의 차이가 없다는 것을 간접적으로 나타내고 있는 것으로 판단된다.
- 퇴적층의 기울기가 없는 편평한 조건에서의 연소속도를 측정한 결과, Mg-A, Mg-B, Al-A, Zr-A, Zr-B에서 각각 2.9, 3.2, 14.2, 55.6, 2.6 mm/s의 값이 얻어졌다. 특히 입경이 상대적으로 큰 Mg-B의 연소속도가 Mg-A보다 빠른 결과로 나타났다. Mg의 공기중에서의 열분해 특성이 입경 크기에 따른 영향이 작은 것을 고려하면 이러한 연소속도의 차이는 입경 크기에 따른 입자간의 공극에 의한 영향으로 추정된다.
- 입경이 서로 다른 2종의 Mg 및 Al-A에 대해 기울기가 30° 조건의 분진 퇴적층에서의 연소속도 시험 결과, 연소속도는 상방전파가 하방전파의 경우보다 크게 측정되었다. 이러한 원인으로는 연소시에 발생하는 열대류에 의한 열이동에 있어서 상류층(미연소 분진이 존재하는 영역)으로의 이동이 수평면 퇴적층의 경우보다 유리하기 때문인 것으로 판단된다.

본 평가에서는 퇴적분진에 있어서의 연소 위험성이 분진 입경, 분진종류 등에 따라 다양하게 달라질 수 있음을 시험을 통해 제시하였다. 분진의 화재폭발위험성은 퇴적 상태에서의 화염전파 위험성(연소속도)과 폭발강도와 관련된 부유 분진의 화염전파 위험성(연소속도)이 서로 다를 수 있다는 점에 유의할 필요가 있다.

참고문헌

- 1) Database for Major Industrial Accidents, Korea Occupational Safety and Health Agency (2000~2020).
- 2) 한우섭 외, “GHS분류기준에 따른 인화성고체의 연소특성평가”, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원 (2020).
- 3) Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Test and Criteria, 7th Revised Edition, UN (2019).
- 4) Myers, T. J., Reducing aluminum dust explosion hazards: case study of dust inerting in an aluminum buffing operation. Journal of Hazardous Materials, 159(1), 72-80 (2008).
- 5) VDI 2263. Dust Fires and Dust Explosions, “Hazards-Assessment-Protective Measures”, (1992).

연 구 진

- 연 구 기 관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업안전연구실
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부장)
 - 연 구 원 : 서동현 (연구위원, 위험성연구부)
임진호 (차장, 위험성연구부)
최이락 (차장, 위험성연구부)
이준영 (대리, 위험성연구부)
 - 연 구 기 간 : 2021. 04. 01. ~ 2021. 06. 30.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

공정의 분체조건에 따른 발화 및 화재폭발 위험성평가

2021-산업안전보건연구원-861

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업안전연구실
 - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장
 - 발 행 일 : 2022년 3월
 - 주 소 : 대전시광역시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - 전 화 : 042) 869-0331
 - F A X : 042) 863-9003
 - Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
-