

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

폐배터리 재생 공정의 양극재 분진 화재·폭발 위험성평가

2022년도 화학물질 위험성평가 보고서

폐배터리 재생 공정의 양극재 분진 화재·폭발 위험성평가

요 약 문

배터리 생산량은 세계적으로 전기·전자 기기 및 설비의 사용 증가와 전기차 등의 발전으로 꾸준히 증가하고 있다. 충·방전을 일정 횟수 이상 반복하여 사용된 배터리는 최대 용량이 감소하게 되어 교체가 필요한데, 배터리에는 고가의 여러 희유금속이 함유되어 있어 폐배터리 재생도 함께 증가할 것으로 예상된다.

최근 폐배터리 재생 사업장(공정)에서 취급하거나 발생한 분말 또는 분진에서 화재·폭발 사고가 발생하였는데, 이와 유사한 공정의 사업장에서도 동종의 사고가 발생할 가능성이 있다. 따라서 본 위험성평가에서는 폐배터리 재생 공정에서 발생한 분말 또는 분진의 화재·폭발 특성 분석을 위한 시험을 수행하고 그 결과를 제공함으로써 폐배터리의 분말 또는 분진에 의한 화재·폭발 사고 예방에 활용할 수 있도록 최소점화에너지, 최대폭발압력 등의 분진폭발특성을 시험 및 분석하였으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 분쇄기 및 집진기에서 채취된 분말 시료의 부피 기준 입자경 평균은 각각 1.52 μm , 1.6 μm 로 측정되었고, 최대폭발압력은 각각 5.7 bar, 5.5 bar, 최대폭발압력상승속도는 126 bar/s, 140 bar/s, 분진폭발지수는 34 bar·m/s, 35 bar·m/s 로 측정되었다. 폐배터리 재생공정 중 발생하는 양극재 분말의 폭발등급은 “St 1”으로 폭발 위험성이 보통인 물질인 것으로 확인되었다.
2. 분쇄기 및 집진기에서 채취된 분말에 대한 열중량분석(TGA) 결과, 분쇄기 및 집진기 시료 모두 공기 및 질소 분위기에서 열적 거동이 유사하며, 질량감소가 2단계로 일어나는 것으로 나눌 수 있다. 첫 번째는 약 600 $^{\circ}\text{C}$ 및 630 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 표면에 흡착된 수분의 증발에 의한 중량감소이며, 이후 금속산화물의 환원으로 인한 질량변화(26 % ~ 30 %)가 발생하는 것으로 추정된다.

본 위험성평가에서 시험·평가한 분진폭발지수(K_{st}) 및 최소점화에너지 등을 기초로 화재·폭발 위험성을 평가하면 폐배터리 재생 공정 중 발생하는 리튬이온배터리의 양극재 분말의 취급, 가공 또는 제조공정에서 발생하는 분진의 화재·폭발사고 위험성과

폭발강도가 금속 분진이나 플라스틱 분진과 유사한 수준인 것으로 나타났다. 따라서 리튬이온배터리의 양극재 분말에 의한 화재·폭발 사고를 예방하기 위해서는 불활성화(inerting)를 이용한 분진폭발 위험분위기 형성 제거, 점화원 제거, 정전기 제거를 위해 설비 접지 실시, 정전압 발생 관리 및 제어, 이물질 선별 분류, 물질안전보건자료 교육 실시 및 화재·폭발 위험성평가 등의 대책수립이 필요할 것으로 판단되었다.

중심어 : 폐배터리, 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 최소점화에너지, 분진폭발지수

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 배경 및 목적	1
2. 리튬이온배터리의 원리 및 구성	4
3. 리튬이온배터리의 특성 및 위험성	7
4. 폐배터리 재생 공정도	8
II. 리튬이온배터리 재해 현황 및 위험성평가 내용	10
1. 리튬이온배터리 관련 업종의 산업재해 현황	10
2. 위험성평가 대상물질	13
3. 평가 범위 및 내용	14
III. 시험장비 및 방법	16
1. 입도분석	16
2. 열분석 시험	18
3. 분진폭발특성 시험	20
4. 최소점화에너지 측정시험	22
IV. 결과 및 고찰	24
1. 입도분석	24
2. 열분석	27
3. 분진의 화재·폭발 특성 분석 결과	29
4. 분진의 위험성평가 및 화재·폭발 예방대책	40

V. 요약 및 결론	41
------------------	----

VI. 참고문헌	42
----------------	----

표 차 례

<표 1> 전기자동차 폐배터리 재사용 및 재활용 방안	2
<표 2> 폐배터리 Re-Cycling 공정도	8
<표 3> 리튬이온배터리 관련 국내 사고사례	10
<표 4> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이상의 시료	17
<표 5> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이하의 시료	17
<표 6> 열분석 측정방법의 종류	18
<표 7> TGA 시험장비 사양	19
<표 8> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격	21
<표 9> 분쇄기 시료에 대한 건식 입도분석결과	25
<표 10> 집진기 시료에 대한 건식 입도분석결과	25
<표 11> 열중량분석 결과 요약	27
<표 12> 시료별 최대폭발압력과 연소지속시간 시험결과	31
<표 13> 분진폭발 등급	32
<표 14> 시료별 분진폭발특성 시험결과	33
<표 15> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도	38
<표 16> 분진의 정전기 예방 지침	39
<표 17> 폐배터리 분말 시료의 화재·폭발 특성 데이터	40

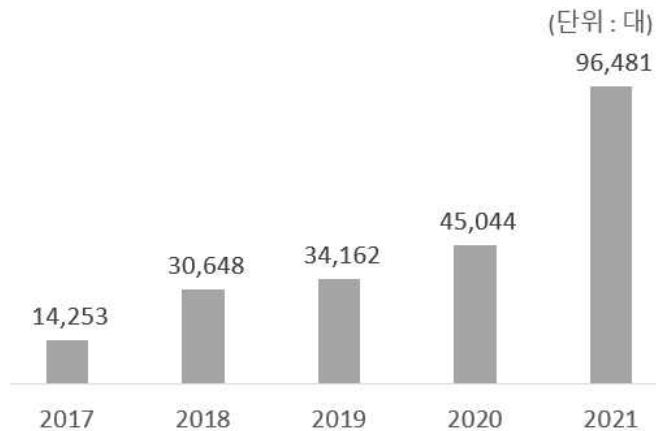
그림 차례

[그림 1] 연도별 국내 전기차 등록 대수	1
[그림 2] 국내 배터리 관련 화재발생 건수	2
[그림 3] 국내 폐배터리 시장 규모	3
[그림 4] 국내 전기차 폐배터리 배출 추정치	3
[그림 5] 리튬이온배터리 구조	4
[그림 6] 리튬이온배터리 정량 분석	6
[그림 7] 리튬 배터리 체련 공정도	9
[그림 8] 폐배터리 재생 공장의 재해 상황도	12
[그림 9] 중국 폐배터리 재생 공장의 화재폭발사고 모습	12
[그림 10] 폐배터리 시료의 전자현미경 사진	13
[그림 11] 폐배터리 시료의 금속 구성성분 조성	14
[그림 12] 입도분석 장치	17
[그림 13] TGA(Thermo gravimetric analysis)	19
[그림 14] Siwek 20-L Apparatus	21
[그림 15] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)	23
[그림 16] 분쇄기 시료의 입도 분포 (체적 평균)	26
[그림 17] 집진기 시료의 입도 분포 (체적 평균)	26
[그림 18] 분쇄기 시료의 TGA 및 DTG 곡선	28
[그림 19] 집진기 시료의 TGA 및 DTG 곡선	28
[그림 20] 분진폭발 시험장치의 시간-압력 파형	29
[그림 21] 분쇄기 농도변화에 따른 폭발압력 측정결과 그래프	30
[그림 22] 집진기 농도변화에 따른 폭발압력 측정결과 그래프	30
[그림 23] 분쇄기 시료의 농도변화에 따른 폭발압력상승속도	32
[그림 24] 집진기 시료의 농도변화에 따른 폭발압력상승속도	33
[그림 25] 분쇄기 시료의 최소점화에너지 측정시험 결과	35
[그림 26] 집진기 시료의 최소점화에너지 측정시험 결과	37

I. 서 론

1. 배경 및 목적

배터리 생산량은 세계적으로 전기·전자 기기 및 설비의 사용 증가와 전기차 등의 발전으로 꾸준히 증가하고 있다. 국내 전기자동차 등록 대수는 [그림 1]과 같이 꾸준히 증가하며 21년 기준으로 약 9.6만대로 급격하게 증가하였다.



[그림 1] 연도별 국내 전기차 등록 대수

[자료출처: 국토교통부 통계누리]

최근 정부의 정책이 전기차 중심으로 개편되고 있으며 「2030년 국가 온실가스 감축목표(NDC) 상향안」에 따라 2030년까지 국내 전기차 등록 대수를 362만대로 확대할 계획으로 배터리 사용은 더욱 늘어날 것으로 예상된다. 또한, 다양한 산업에서 전기, 전자제품 또는 부품의 사용이 늘어남에 따라 배터리 사용이 증가하는 추세이며 국내 전기설비 배터리 사용 증가(ESS 설비 등), 차량 및 선박에 전기차 및 하이브리드 시스템 사용이 증가함에 비례하여 배터리 관련 위험성도 증가할 것으로 예상되고 있다.

[그림 2]는 최근 5년 동안의 국내 배터리 관련 화재 발생건수로 꾸준한 증가추세를 보여주고 있으며 앞으로도 배터리 관련 화재는 지속적으로 늘어날 것으로 예상된다. 이러한 배터리 관련 사고의 위험성은 높아지고 있으나 배터리에 사용되고 있는 원료 금속에 대한 화재·폭발 특성에 대한 위험성 정보는 매우 적으며 예방대책에 활용할 수 있는 문헌자료도 쉽게 찾을 수 없는 실정이다.



[그림 2] 국내 배터리 관련 화재발생 건수

[자료출처: 소방청 국가화재정보시스템]

충·방전을 일정 횟수 이상 반복하여 사용된 배터리는 최대 용량이 감소하게 되는데 초기 용량 대비 70 % 이하로 감소하게 되면 주행거리 감소, 충전 속도 저하 등으로 운행상 문제가 되어 교체가 필요하다 (조운상, 2019). 이렇게 교체 주기에 도달한 배터리는 환경, 경제적인 이점으로 폐기하지 않고 회귀 금속 자원 재활용을 위해 방안이 이루어지고 있다. 재생 방안은 <표 1>과 같이 재사용 또는 재활용으로 나눌 수 있으며 효율, 잔존용량, 배터리 종류 등을 고려하여 채택한다.

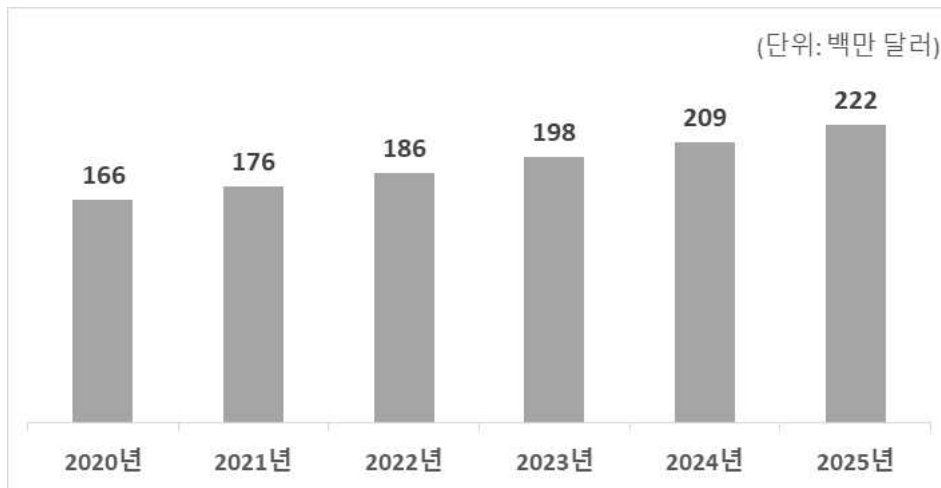
<표 1> 전기자동차 폐배터리 재사용 및 재활용 방안

구분	주요설비 및 요건	배터리 종류	비고
재사용	폐배터리 진단 및 분석설비 ESS제작 및 운영 Know-How	중대형 배터리	완성차 업체 중심으로 사업화 진행
재활용	폐배터리 방전시스템 구성물질 회수 공정 기술 확보	소형 배터리	Umicore, Brump, GEM, 성일하이텍 등 사업화 활성화

[자료출처: 메리츠증권증권 리튬이온배터리, “버린 것도 다시보자”]

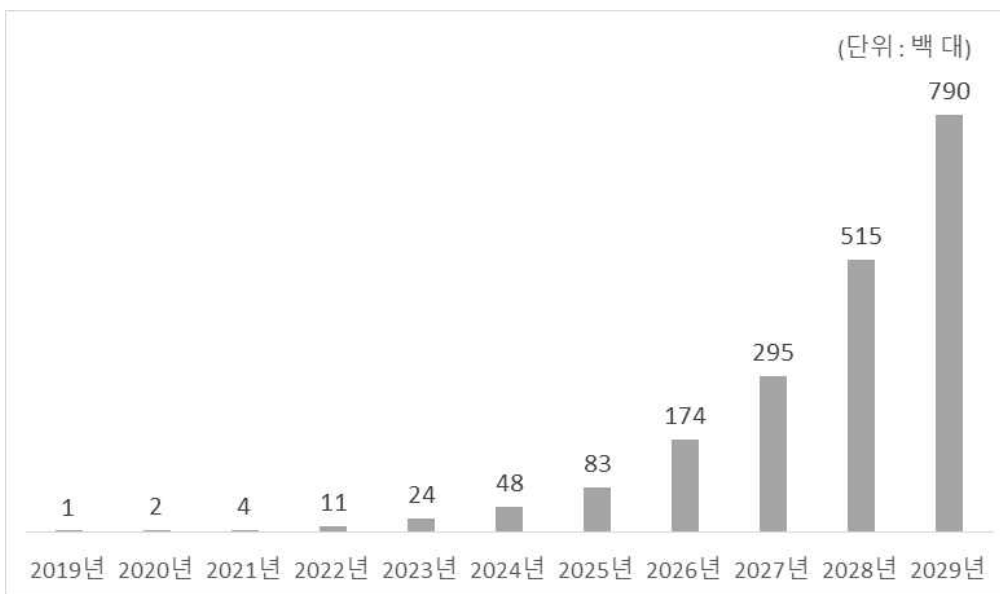
전기자동차 폐배터리에는 여러 고가의 희토류 금속이 함유되어 있어 수명이 종료된 폐배터리는 희토류 자원 회수 및 자원 순환 관점에서 재활용과 재사용이 필수적이고 환경 및 경제적 편익 등의 강점을 토대로 향후 전기자동차에서 발생하는 폐배터리 배출은 매우 증가할 것으로 예상된다. 이러한 폐배터리 재생 산업의 증가에 따라, 국내 배터리 재활용 시장은 2020년 1.7억 달러(약 2,380억 원)에서 연평균 6.1 % 성장하며, 2025년에는 2.2억 달러(약 3,080억 원)에 이를 것으로 전망된다. 국내 전기차 폐배터리 배출은 2019년 1백

대에서 2029년 7.9만 대로 증가할 것으로 추정되어, 2025년 이후 폐배터리 시장 성장이 급격할 것으로 예상된다 (이은영 외, 2022). 이러한 관련사업의 급속한 증가에 따라, 폐배터리 재생 공정에 의해 취급 또는 발생하는 분진에 의해 화재·폭발 사고가 증가할 것으로 예상된다.



[그림 3] 국내 폐배터리 시장 규모

[자료출처: 연구개발특구진흥재단, 삼일PwC경영연구원]



[그림 4] 국내 전기차 폐배터리 배출 추정치

[자료출처: 연구개발특구진흥재단, 삼일PwC경영연구원]

따라서 본 위험성평가에서는 산화니켈, 코발트, 망간과 같은 금속산화물이 포함된

폐배터리 재생 공정 중에서 양극재 스크랩을 파쇄 및 분쇄하며 발생하는 분말(분진)은 화재·폭발 특성이 잘 알려지지 않은 분진이므로 최소점화에너지, 최대폭발압력, 폭발하한농도 등의 분진폭발 특성을 시험 및 분석하여 안전정보 제공을 목적으로 수행하였다. 또한 위험성 시험평가 결과를 바탕으로 물리적 위험성 및 화재·폭발 특성을 비교하여 제시함으로써 폐배터리를 분쇄하며 발생할 수 있는 양극재 분말에 대한 화재·폭발 사고 예방에 기여하고자 하였다.

2. 리튬이온배터리의 원리 및 구성

양극재, 음극재, 전해액, 분리막 등으로 구성된 리튬이온배터리는 화학 에너지 준위 차이를 이용하여 산화, 환원반응을 통한 전기를 만드는 배터리로 방전 시 화학적 반응에 의해 양극에서 전하된 리튬이온은 전해액을 통해 분리막을 통과하여 음극으로 이동하고 분리막을 통과할 수 없는 전자는 잔류하게 된다. 양극에서 잔류된 전자는 도선으로 이동하고 장치에 전원을 공급하는 회로를 통해 이동한다 (김정엽 외, 2019).



[그림 5] 리튬이온배터리 구조

[자료출처: LG 에너지솔루션, 배터리인사이드]

1) 양극재

원소 상태에서 반응성이 커 불안정한 리튬은 산소와 반응하여 리튬 산화물 형태가 된다. 실제 배터리의 전극 반응에 관여하는 물질을 활물질이라 부르고 리튬은 리튬이온배터리의 활물질로 활용된다.

양극 구성요소로는 얇은 알루미늄 기재 양면에 합제가 도포되어 있고 합제를 구성하고 있는 구성 물질은 리튬 산화물로 구성된 활물질에 도전재, 바인더가 혼합되어 있으며,

도전재는 리튬이온배터리의 성능 향상을 위한 전도성 향상을 목적으로 첨가하며, 바인더는 알루미늄 기재에 균일하게 도포될 수 있도록 첨가하는 물질로 접착제의 역할은 한다. 양극의 특성을 나타내는 활물질은 배터리의 용량과 전압을 결정짓는 중요한 요소가 되기도 한다. 리튬의 비중이 높을수록 용량이 커지고, 양극의 구조에 따라 음극과 전위차가 커지면 전압이 커진다. 전압 차, 즉 전위차를 크게 하기 위해서는 음극의 전위를 낮게 하거나 양극의 전위를 높게 해야 한다. 음극은 이론전압의 범위가 작아 상대적으로 범위가 큰 양극의 전위를 상승시키는 기술 개발이 중점적으로 이루어지고 있다.

2) 음극재

음극은 양극처럼 구리 기재에 활물질, 도전재, 바인더가 도포된 형태로 이루어져 있다. 음극 활물질은 양극에서 나온 리튬이온을 가역적으로 저장 또는 방출하면서 분리된 전자가 외부 도선을 통해 이동하여 전류를 흐르게 한다.

배터리 충전 시 리튬이온은 음극에 저장되어 있다가, 방전 시 리튬이온이 전해액을 통해 다시 양극으로 이동하게 되며 리튬이온에서 전자는 분리되게 된다. 리튬이온과 분리된 전자는 도선을 따라 이동하며 전기를 발생한다. 음극은 양극에서 방출된 리튬이온을 저장하기 위해서 안정적인 구조가 필수적이며, 높은 가격 경쟁력, 긴 수명, 낮은 화학 반응성 등을 갖추고 있는 흑연계 음극재를 많이 사용하고 있다. 흑연 층 사이에 저장된 리튬이온으로 인해 팽창하게 되어 구조 변화를 일으키며 점차 배터리 수명이 감소하므로 배터리 수명에 중요한 역할을 한다.

3) 전해액

리튬이온이 전해액을 통해 이동하고, 이동한 리튬이온에서 전자가 분리되어 도선을 이동하게 하는 역할을 전해액이 담당하는데, 전해액은 염, 용매, 첨가제로 구성된다. 염은 리튬이온이 이동할 수 있는 이동통로 역할을 하며, 용매는 염을 잘 용해해 리튬이온이 이동하도록 사용되는 유기 액체, 첨가제는 특정 목적을 위해 소량으로 첨가되는 물질로 성능을 보완하고 안정성을 향상하는 역할을 한다. 전해액은 이온을 빠르게 전극으로 이동시키고 전기화학 및 열적 안정성과 전기전도성 등이 우수해야 하며 높은 가격 경쟁력과 친환경적인 물질이어야 한다.

4) 분리막

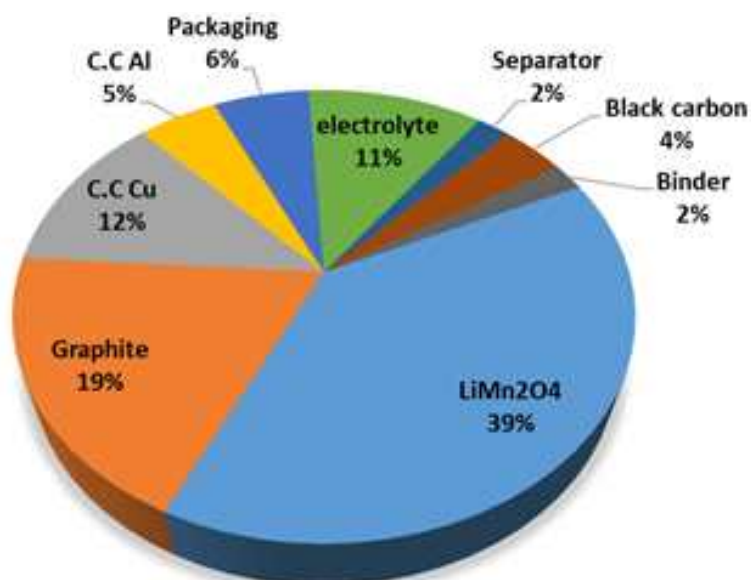
분리막은 양극과 음극을 분리시키고 리튬이온만 이동할 수 있게 하는 얇은 막이다.

물리적으로 양극과 음극의 접촉을 막는 역할을 담당하는데 결함이 있을 시에 열폭주가 발생하게 되므로 안정성과 관계가 깊다.

분리막은 접촉을 막는 동시에 리튬이온의 통로로 사용되기 때문에 높은 열 안정성과 전기 절연성을 갖추어야 하며 기공의 크기가 균일하고 개수가 많고 얇으면서 기계적 강도가 우수하다. 주로 분리막 소재로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 고분자 소재가 사용되고 있다.

5) 리튬이온배터리 정량 분석자료

리튬이온배터리의 구성성분들을 정량적으로 분석한 연구 결과에 따르면 파우치형 배터리의 경우 [그림 6]에서 보는 바와 같이 리튬망간산화물이 약 39 %, 전해액이 약 11 %, 분리막과 패키징 재료로 쓰이는 폴리에틸렌 등 고분자 재료가 약 10 % 가까이 차지하고 있는 것을 알 수 있다 (정범진 외, 2019).



[그림 6] 리튬이온배터리 정량 분석

[자료출처: 리튬이온배터리 제조시설의 위험도 분류 및 방재기준 연구]

3. 리튬이온배터리의 특성 및 위험성

리튬이온배터리는 높은 에너지 밀도를 가지고 있으며 즉, 리튬이온배터리는 크기와 무게에 비해 많은 양의 에너지를 저장된다.

그러나 높은 에너지 밀도를 요구하기 때문에 리튬이온배터리는 손상될 때 연소 또는 폭발하기 쉽다. 손상 또는 결함이 있는 리튬이온배터리는 예기치 않게 에너지를 방출하고 폭주 반응으로 자체 발열을 시작하는 열폭주를 일으킬 수 있다. 이 반응은 배터리 자체에 점화되지 않더라도 배터리 근처의 가연물을 점화하기에 충분한 열을 급격하게 생성할 수 있다. 타 유형의 배터리도 열폭주를 일으킬 수 있지만 리튬이온배터리는 많은 양의 에너지를 저장하기 때문에 매우 연소하기 쉽다. 리튬이온배터리의 전해질은 가연성이므로 열 방출이 되지 않으면 다중 셀 구조인 배터리 내 다른 셀 또는 근처에 있는 배터리까지 열폭주가 퍼지게 되고 더 많은 셀로 옮기거나 배터리가 열폭주에 빠지게 된다.

열폭주의 원인 중 큰 비중을 차지하는 것은 배터리의 물리적 손상이며 배터리 케이스에 구멍 또는 찌그러짐 등 기계적 손상이 있는 경우 분리막이 손상 될 수 있다. 분리막이 파손되면 양극과 음극이 접촉하면서 단락이 발생하여 리튬이온배터리에 저장된 에너지가 빠르게 방출될 수 있다. 이 단락은 열 축적되어 다른 셀에도 열폭주를 유발할 수 있다. 특히 배터리의 물리적 손상으로 바로 화재가 날 수 있지만 배터리 수명이 다한 후에 화재가 발생할 가능성이 있다.

손상되지 않은 배터리도 열폭주 가능성을 높이거나 유발할 수 있다. 리튬이온배터리는 안전 범위 내에서 충전하도록 설계되었으나 내부 제어가 실패하면 리튬이온배터리가 안전 수준을 넘어 과충전 또는 과방전되어 열폭주의 가능성이 커진다. 열 발산을 방지하는 고온 및 조건(예: 과밀집 셀 패키징)도 열폭주의 위험을 증가시킬 수 있다.

또한, 리튬이온배터리 내의 액체 전해질이 증발하면 가연성 가스가 생성되어 배터리 케이스가 팽창하거나 리튬이온배터리가 점화될 수 있으며 화재로 인해 유독한 불소 가스가 발생할 수 있다 (EPA, 2021).

4. 폐배터리 재생 공정도

배터리는 일정 횟수 이상 충·방전을 반복하면 최대 용량이 감소하며 수명이 다한 리튬 배터리는 중금속이 다량 포함되어 있는데 사용한 리튬 이차배터리 4,000 t에는 코발트, 니켈, 구리 등 총 1,100 t의 중금속과 200 t 이상의 유독 전해질이 포함되어 있다 (연구개발특구진흥재단, 2021).

폐배터리 재생은 수명이 다한 배터리에서, 양극재에 포함된 희귀 금속인 니켈·코발트·망간 등과 알루미늄·구리·플라스틱 등의 배터리 원재료를 회수하는 것을 의미한다.

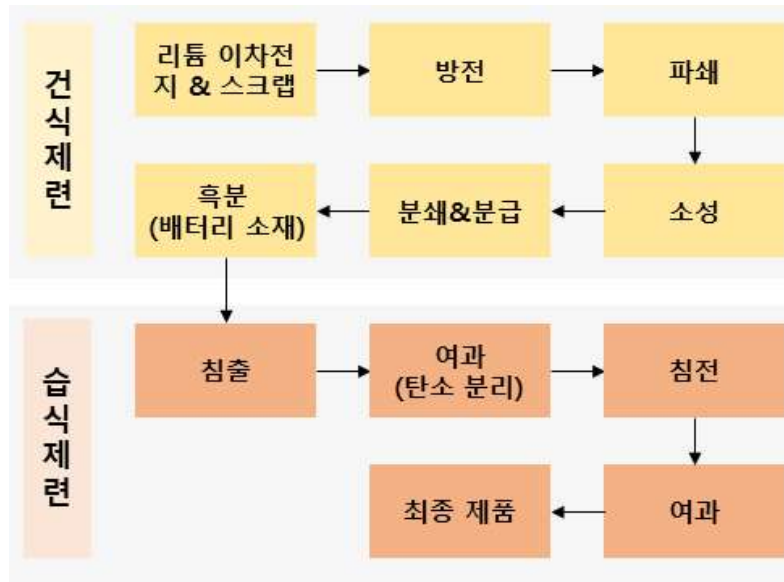
폐배터리 폭발위험 제거 및 파쇄하는 전처리와 화학 용액을 활용하여 희귀금속을 회수하는 후처리 공정으로 구분된다. 기술적으로 어려운 단계는 후처리 공정으로, 황산 용액(H_2SO_4)의 농도 조절과 전해정련을 통한 희유금속 회수가 핵심기술이며, 해당 공정을 여러 차례 반복적으로 수행하면서 99.9 % 이상의 순도로 정제된다 (이은영 외, 2022).

<표 2> 폐배터리 Re-Cycling 공정도

구분	공정명	공정 세부내용	최종 제품
전처리	폐배터리 방전	페리튬 이차배터리 방전을 통한 폭발위험 제거	투입원료
	폐배터리 파쇄	폐전지를 분쇄기에 장입하여 파쇄	LCO계 : 40 %
	자석 및 비중선별	자석 및 무게로 외장캔, 분리막 및 음·양극 등 분류	NCM계 : 50 % NCA계 : 10 %
후처리	COSO ₄ 및 MnSO ₄ 회수	황산(H_2SO_4)용액으로 황산코발트($CoSO_4$) 및 황산망간($MnSO_4$) 회수	COSO ₄ 분말 MnSO ₄ 분말
	Ni 회수	전해공정으로 니켈(Ni) 회수	Ni 금속
	Co, LiPO ₃ 회수	각 용액으로부터 고체 상태의 고순도 Co, Ni 회수	Co 금속, LiPO ₃ 분말

[자료출처: 환경부, 삼일PwC경영연구원]

재생 기술은 크게 건식 제련과 습식 제련 두 가지로 나뉘며, 이외에도 양·음극활물질을 직접 재생하는 direct recycle 방식이 있으나 이는 현재 연구단계에 있는 기술이다. 재활용 처리공정은 습식 제련만 하거나, 습식과 건식 제련을 혼합하는 방법이 있다 (이은영 외, 2022).



[그림 7] 리튬 배터리 제련 공정도

[자료출처: 에코프로 씨엔지]

Ⅱ. 리튬이온배터리 재해 현황 및 위험성평가 내용

1. 리튬이온배터리 관련 업종의 산업재해 현황

국내에서 5년 사이 에너지 저장시스템(ESS, Energy Storage System)에서 화재사고가 현재까지 30건 이상 발생하였으며, 이 외에도 <표 3>와 같이 리튬이온배터리 관련 사고가 이어지고 있다.

<표 3> 리튬이온배터리 관련 국내 사고사례

발생연월	사업장 소재	사고개요
2017년 11월	경기	배터리 해체 분석 과정에서 갑작스런 화재 발생
2018년 01월	서울	리튬이온배터리 충방전 테스트설비 작동 중 배터리 과열로 폭발
2018년 07월	세종	리튬이온배터리 보관 시설 신축 중 화재 발생
2019년 07월	경기	지게차를 이용하여 고전압 배터리가 낙하하여 물리적 손상으로 인한 화재
2020년 05월	전북	폐배터리 PE 추출물 자연발화 추정 화재
2020년 06월	강원	폐배터리 운송하던 화물차에서 화재 발생
2020년 06월	경기	리튬이온배터리팩 작업 중 작업자의 실수로 배터리가 합선되어 아크발생 및 폭발이 발생한 화재
2020년 06월	경기	리튬이온배터리팩 옮기던 중 충격에 의한 압착 손상 등의 요인으로 배터리 내부가 단락되어 아크발생 및 폭발이 발생한 화재
2020년 06월	경기	코인형 리튬 배터리팩 완전 방전 및 절연처리 미흡으로 발열로 인한 열축적으로 폭발 및 비산
2020년 06월	경남	쓰레기 폐기물 수집운반 차량에 투입 압착하던 중 배터리가 터지면서 화재 발생
2020년 07월	강원	리튬 배터리 보관 중 화재 발생

2020년 09월	울산	배터리 불량셀 발연
2020년 10월	충남	염수처리한 폐배터리 중 방전되지 않은 일부 배터리 전류로 발생한 열 및 스파크에 의해 발화된 화재
2021년 04월	대전	실험용 배터리 과충전 및 셀내부결함, 배터리 구성품 등에서 전기적인 원인으로 발화
2021년 06월	경남	실험용 배터리 자체 화학반응에 따른 발열현상이 발생하여 발화
2021년 09월	충남	파, 분쇄기에서 양극재 폐스크랩을 투입하던 중 화재 발생
2022년 01월	충북	이차배터리 양극재 제조공장 건조 설비 팽창탱크 화재발생
2022년 01월	경기	리튬이온배터리 온도센서 이상 또는 과충전에 따라 발화
2022년 05월	서울	리튬이온배터리팩에서 미상의 원인 화재 발생
2022년 06월	서울	리튬이온배터리팩에서 열폭주 화재 발생

※ 생활 기기 충전, 야적장 내 화재 제외

[자료출처: 한국화재보험협회, 지식창고-사고자료]

<표 3>의 국내사고 사례 중에 폐배터리 관련 분진과 관련된 사고 사례를 자세히 살펴보면 다음과 같다. 2021년 9월 26일 폐배터리 재생 공장 내 파·분쇄기에서 양극재 폐스크랩을 투입하던 중 화재가 발생하여 근로자 2명이 화상을 입고 치료 중 1명이 사망하였으며, 공장 건물 등이 불에 타 소방서 추산 4,000여만 원 상당의 재산 피해가 발생하였다.

해당 사업장은 이차배터리에서 나오는 금속을 재처리하여 황산코발트, 황산니켈, 황산망간 등을 생산하는 사업장이다. 재해가 발생한 설비는 배터리 제조 후 남은 양극재 스크랩을 파·분쇄기에 투입하기 위해 작업자 2명이 수동으로 컨베이어에 실어 파쇄기로 이송하던 중 화재가 발생하였다. 파쇄기 내부에서 최초로 약하게 발광한 이후에 파쇄기에 강한 화염이 발생하였으며 파·분쇄기 하부에서 폭발적인 화염이 발생하였다. 파·분쇄기에는 양극재 활물질인 금속(코발트, 니켈, 망간)산화물과 알루미늄 포일이 분쇄되어 혼합된 상태로 초기 점화 후 대피할 시간조차 없이 파·분쇄기가 화염으로 뒤덮였다.



[그림 8] 폐배터리 재생 공장의 재해 상황도

[자료출처: 한국산업안전보건공단, 재해사례]

국외에서 발생한 유사한 사례는 중국 중부 후난성 영향시 내 배터리 재활용 공장에서 운영하는 공장에서 폭발이 발생했다. 이 회사는 주로 모 회사의 배터리 스크랩을 주요 공급 원료로 사용하여 배터리용 양극활물질을 위한 전구체를 생산한다. 2021년 1월 7일에 폐기물 처리장에서 폐알루미늄 포일을 쌓아놓은 부분에 불이 붙은 후 폭발 사고가 발생해 1명이 숨지고 20명이 다쳤다.

폐배터리를 분해, 분쇄 및 열분해하면 흑색 분말, 구리, 알루미늄 포일 등이 얻어지는데 화재 시 조치사항에 대한 계획과 교육 부족으로 직원들이 실수로 물을 뿌려 화재를 진압하려고 하여 폭발이 일어났으며 운영관리 미흡으로 인한 사고로 보인다.

알루미늄, 특히 미세한 알루미늄 분말이 가열되면 활성이 높아져 물과 만나면 수소를 발생시킬 수 있고 동절기에는 작업장이 비교적 폐쇄되어 일정량의 수소가 축적되면 수소 축적으로 폭발할 수 있다 (中國儲能網新聞中心, 2021).

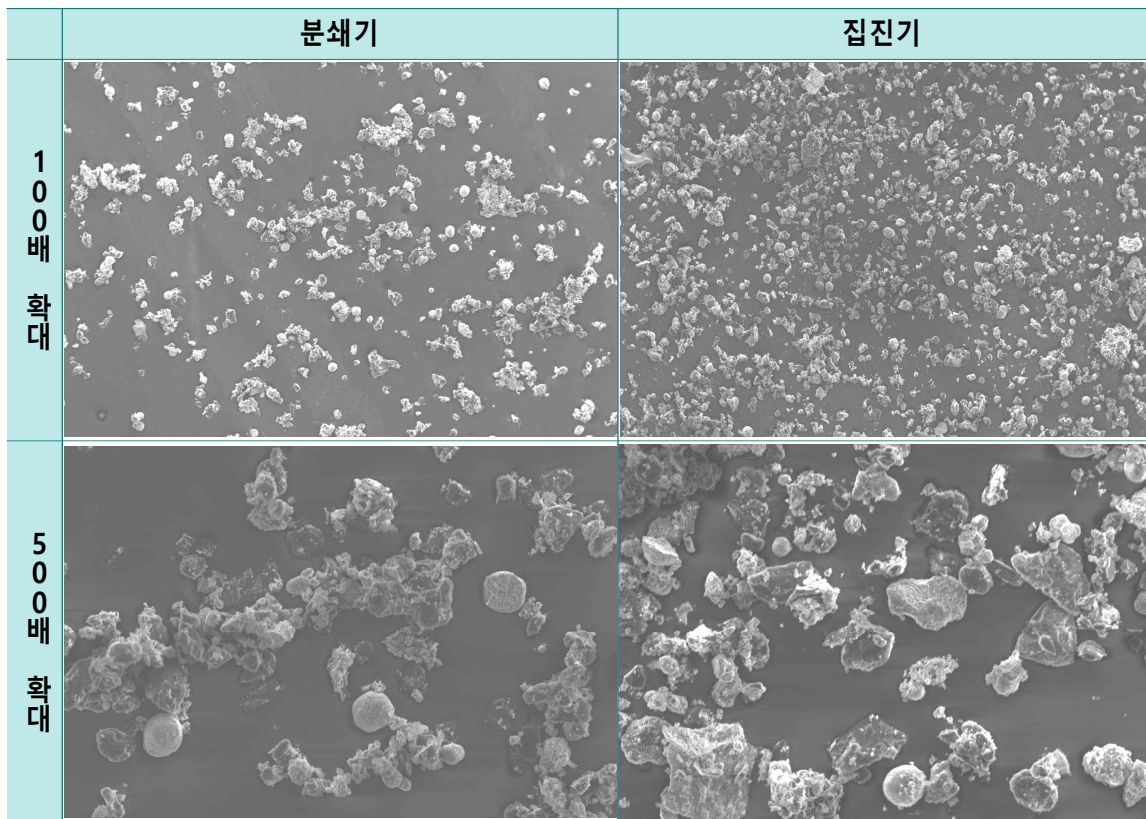


[그림 9] 중국 폐배터리 재생 공장의 화재폭발사고 모습

[자료출처: INDUSTRIAL FIRE WORLD, Emergency Operations]

2. 위험성평가 대상물질

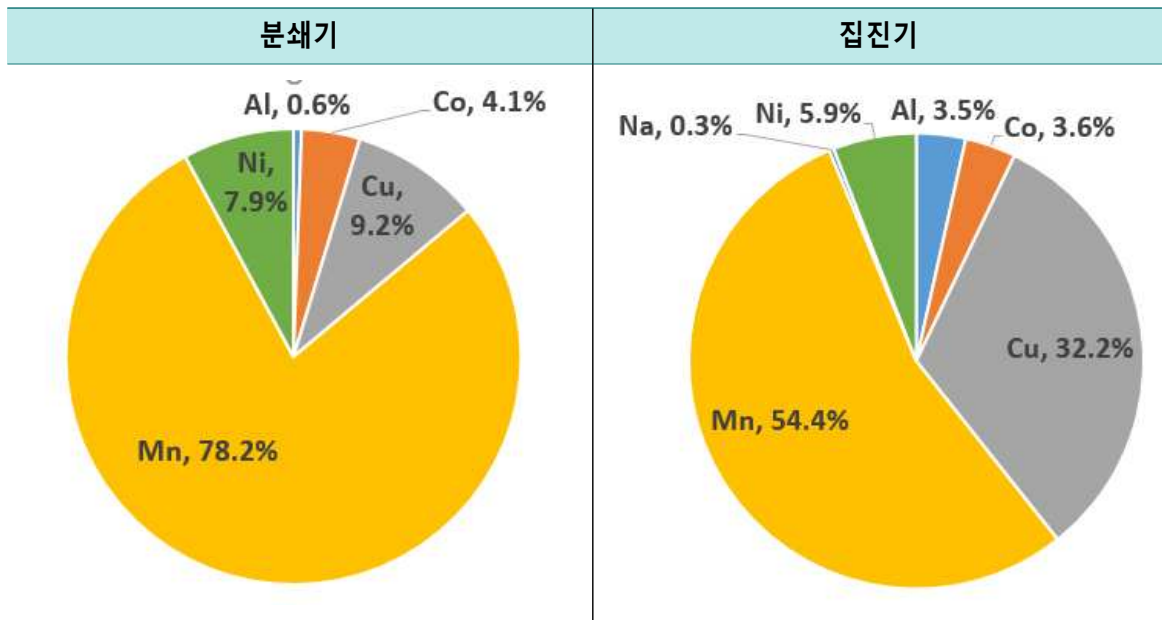
본 위험성평가에서는 폐배터리 재생 공정 중 분쇄기(커팅밀)에서 처리된 양극재 분말과 집진기에서 포집되는 분말을 채취하여 시험 및 분석을 진행하였다. 시험에 사용된 시료는 별도의 건조나 분쇄 등의 전처리를 하지 않고 사업장에서 제공받은 상태 그대로 사용하였다. [그림 8]은 위험성평가 대상 시료 분진을 주사전자현미경(SEM ; S-3000N, Hitachi, Japan)에 의한 분석 결과로서, 가속전압(10 kV), 관찰배율(x100 ~ x500), 작동거리(6.0 ~ 8.0 mm)의 SEM 분석조건에서 측정되었다.



[그림 10] 폐배터리 시료의 전자현미경 사진

해당 시료는 구성하는 성분이 금속성분이 많을 것으로 판단하여 금속성분에 대하여 실험을 의뢰하였다. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscope, 유도결합플라즈마방출분광기)를 이용하여 해당 시료에 대하여 금속 성분을 분석하였다.

분쇄기와 집진기에서 나온 양극재 분진은 망간이 다량 포함되어 있었으며 조성은 유사하나 시료에 포함된 금속성분의 농도는 다음과 같다.



[그림 11] 폐배터리 시료의 금속 구성성분 조성

3. 평가 범위 및 내용

분진(Dust)은 가연성 분진(Combustible dust)과 가연성 부유물(Combustible flyings)을 포함하는 포괄적인 용어이다. 대기 중 가연성 분진은 부유할 수도 있으며, 자중으로 인해 침적될 수 있는 미세한 고체 입자로 대기 중 발염 및 연소할 수도 있으며, 대기압 및 상온에서 공기와 폭발성 혼합물을 형성할 수는 있는 것을 뜻한다.

분진폭발은 고체 미립자 물질이 공기 중에 부유한 상태에서 충분한 에너지의 점화원이 존재할 때 발생한다. 그 피해 결과가 인적, 물질적 및 산업생산에 영향을 준다는 측면에서 가스폭발과 유사하다. 분진폭발과 가스폭발을 구별하는 주요 인자는 폭발을 일으키는 연료의 상이 고체상과 기상이라는 것이다. 그러므로 분진폭발을 예방하고 피해 결과를 완화시키는 지배적인 인자는 분진의 입도라고 할 수 있다.

분진의 모양은 구형, 구형에 가까운 형태, 플레이크(Flakes), 섬유(Fibers) 및 면모(Flocculent)와 같이 다양하다. 그리고 분진폭발은 가스폭발보다 특성화하기가 어렵다. 왜냐하면 가스폭발은 분자량이 적고 입자가 균일한 것으로 볼 수 있으나 분진폭발은 입자의 크기와 분자량이 다양하고 중력이 입자의 거동에 영향을 주기 때문이다. 또한 폭굉보다는 폭연으로 나타내는 것이 일반적이다 (한우섭 외, 2016; 한우섭 외, 2019).

분진폭발이 발생하기 위해서는 분진이 가연성이면서 대기 중에 부유 되어 있어야 하고, 폭발농도 범위 내에 농도가 분포해야 하고, 화염 전파를 일으킬 수 있는 입도의 분포를 해

야 하고, 연소를 지속할 수 있는 충분한 양의 산화제가 있어야 하며, 화염 전파를 개시하기에 충분한 에너지의 점화원이 존재하여야 한다. 분진폭발은 탄광이나 식품 가공 산업, 목재 및 제지 산업, 발전 산업(분쇄 석탄, 이탄), 금속 및 금속가공 산업(금속 분말 및 분진), 화학 공정 산업(의약품, 염료, 농약), 고무 산업 및 섬유산업(면, 울) 등 다양한 산업 분야에서 발생하고 있으며, 점화원으로는 화염과 직접 가열, 고온 작업, 백열 물질, 고온 표면, 정전기 불꽃, 전기 불꽃, 마찰 불꽃, 충격 불꽃, 자체발열 또는 자연발화, 정전기, 조명기구 등이 작용하고 있다 (한우섭 외, 2016; 한우섭 외, 2019).

작업장 내에서 분진의 폭발 위험성을 평가하고 안전기준을 수립하기 위해서는 취급되거나 가공되고 있는 분진들의 폭발 특성을 아는 것이 중요한데, 분진의 폭발 특성은 일반적으로 폭발 강도(Severity of explosion)와 폭발 가능성(Likelihood of explosion)의 두 그룹으로 분류할 수 있다. 최대 폭발압력과 최대 폭발압력상승속도는 폭발 강도를 추정하는 주요 인자로서 유럽이나 미국의 표준 규격(EN 14034-1, EN 14034-2, ASTM E 1226)에 따른 1 m³ Vessel 이나 20 L Sphere 형태의 시험장치를 사용하여 테스트한다. 그리고 폭발 가능성을 추정하는 주요 인자로서는 폭발하한농도, 최소산소농도, 부유분진의 최소점화온도, 퇴적분진의 최소점화온도, 최소점화에너지, 정전기 체적저항률, 정전기 대전성 등이 있으며, 유럽이나 미국의 표준 규격(EN 14034-3, ASTM E 1515, ASTM E 1491 등)에 따라서 시험을 실시한다. 또한 폭발강도와 폭발 가능성을 조합하여 분진을 취급하거나 가공 작업 중에 발생할 수 있는 분진의 폭발 위험성을 결정하고 화재·폭발사고 예방대책 수립에 활용하고 있다.

본 위험성평가에서는 폐배터리 재생 공정에서 발생하는 양극재 분말의 물리·화학적 특성에 대한 선행 조사를 바탕으로 양극재 분진에 의해 발생하는 화재·폭발 사고의 위험성을 시험 결과를 기초로 평가하였다. 먼저 공정의 반응온도 증가에 따른 열분해 위험성 등 열적 거동의 특성을 조사하기 위하여 열중량 분석시험장치(TGA, Thermo Gravimetric Analysis)를 활용하여 승온속도 변화에 따른 열안정성을 관찰하고 평가하였다. 다음으로 최대폭발압력(P_{max}), 최대폭발압력상승속도($(dP/dt)_{max}$), 부유 상태에서의 최소점화에너지, 시험을 실시하고, 분진폭발지수(K_{st})를 산출하여 화재·폭발 위험성을 고찰하였다.

Ⅲ. 시험장비 및 방법

1. 입도분석(Particle Size Analysis)

입도분석장치(Particle Size Analysis)는 일정한 부피의 에멀전(Emulsion)이나 분말(Powder) 상태의 시료에 대하여 입도 및 입도분포를 측정하는 분석 장비이다. 상업적으로 생산되어 사용하고 있는 입도 분석기는 분석 원리에 따라 크게 현미경법, 침강법, 광산란법(Laser scattering)의 세 분류로 나눌 수 있다. 또한 시료의 분산 상태에 따라 습식과 건식으로 나눌 수 있는데 습식은 물, 알코올과 같은 액상의 매질에 측정하고자 하는 물질을 분산시켜 분석하는 방법이며 건식은 압축공기 혹은 진공으로 분진형태의 시료를 부유시켜 측정하는 방법이다.

본 시험·평가에 사용된 시험장비(LS 13320)는 광산란법에 적합하도록 설계되어 있으며 건식 방식으로 시료를 투입한다. 광산란법은 시료 입자들에 의해 산란된 빛의 패턴을 측정하여 입자 크기 및 분포를 측정하는 방법이다. 시료를 투입하여 적절한 농도의 시료가 순환하는 cell에 레이저를 투사하면 이 레이저는 입자 표면에서 산란하게 되고, 수십 개의 검출기(각각의 검출기는 고유의 각도값을 가짐)가 산란되는 레이저 빛의 각도를 측정하게 되며 이를 통해 입자의 크기 및 분포를 측정하게 된다.

1) 시험장비

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

(1) 장비명

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

나) 제조사 : Beckman Counter

(2) 장비 구성 및 사양

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

나) 측정 가능한 입도범위 : (0.4 ~ 1,000) μm



[그림 12] 입도분석 장치

2) 시험 방법

- (1) 시험 규격 : KS A ISO 11357-1
(입자 크기 분석-레이저 회절법-제1부 : 일반원리)
- (2) 시험 절차 : 진공으로 분진형태의 시료를 부유시켜 측정하는 건식 방식으로 시료를 투입하여 측정하며, 시험결과는 입자를 구형으로 가정하여 평균 입경을 산출한다.
- (3) 결과 평가 : 총 3회 측정하여 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과값에 대하여 통계적 처리 절차를 거쳐 최종 입도값을 결정한다. 재현성 허용편차는 <표 4> 및 <표 5>와 같다.

<표 4> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이상의 시료

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

<표 5> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이하의 시료

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

2. 열분석 시험

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 6>과 같다. 본 시험 평가에서는 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

<표 6> 열분석 측정방법의 종류

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

1) 열중량분석기(TGA ; Thermo Gravimetric Analyzer)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, 미세저울(microbalance)에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기 하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성 비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, Mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생된 가스를 정성분석 할 수 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

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

나) 장비 구성 및 사양

- Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C 의 작동 범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분

석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있고 사양은 <표 7>과 같으며, 본 시험에서 가스분석은 제외하였다.



(a) TGA



(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 13] TGA(Thermo gravimetric analysis)

<표 7> TGA 시험장비 사양

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

(2) 시험방법

- 가) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 질량변화가 일어나는 물질
- 나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µL로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 (2 ~ 5) mg을 분취하여 알루미나(alumina, Aluminum oxide) 재질의 열린 용기(open pan)에 시료를 담아 저울에 올려놓은 후, 질소 및 공기 분위기하(유량 50 m/min)에서 10 °C/min의 속도로 온도를 높이면서 (30 ~ 1,000) °C의 온도범위에서 측정하였다.

3. 분진폭발특성 시험

가연성 분진(Combustible dust)을 취급, 가공, 또는 제조하는 경우에는 언제든지 폭발 위험성이 존재한다. 분진폭발 위험성의 크고 작음은 분진의 형태와 가공, 제조 등의 방법에 따라 달라진다. 분진폭발의 위험성평가와 예방대책은 아래와 같은 시험 평가 결과를 기초로 하여 수립된다.

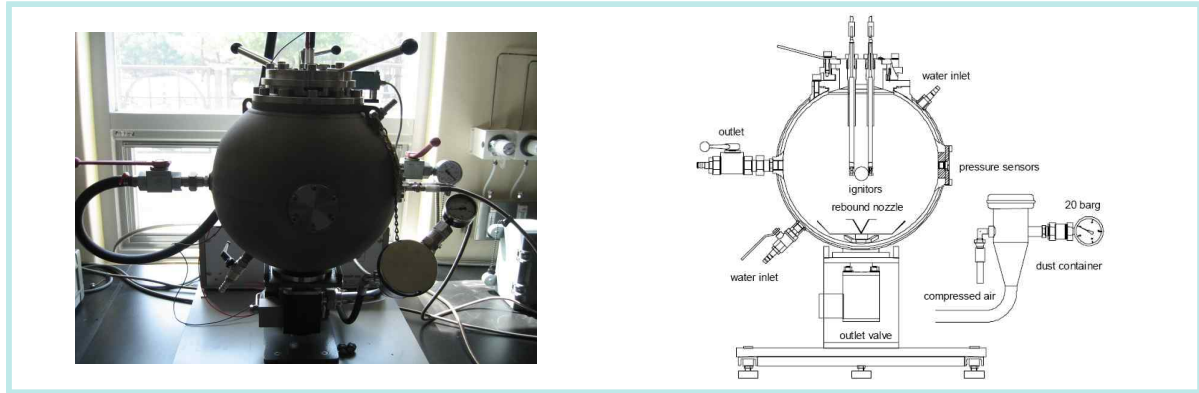
부유분진의 폭발 특성치는 폭발성(Explosibility), 최대폭발압력(P_{max}), 분진폭발지수(K_{st}), 폭발하한농도(LEL), 최소산소농도(LOC) 등이 있다. 분진폭발특성치 측정을 위한 국제표준의 실험장비는 1 m³ Vessel 과 20-L Sphere의 두 가지 장비가 있으며, 최근에는 편리하고 비용이 적게 드는 20 Litre Sphere Test Apparatus를 많이 사용하고 있다. 또한 분진폭발 특성값의 일부를 사전시험(Screening Test) 할 수 있는 장비로서 Modified Hartmann Apparatus가 사용되고 있다.

1) Siwek 20-L Apparatus

본 시험장비는 분진/공기 혼합물의 폭발 파라미터를 밀폐된 20 L의 구형 용기로 측정하는 장비이다. 장비에서 측정할 수 있는 폭발 파라미터로는 분진 폭발성(Dust explosibility), 폭발하한계(Low explosion limit, LEL), 최대폭발압력(Maximum explosion overpressure, P_{max}), 최대폭발계수(Maximum explosion constant, K_{max}), 분진폭발지수(Dust explosion index, K_{st}), 한계산소농도(Limiting oxygen concentration, LOC) 등이다.

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

- (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
 - Control unit KSEP 310
 - Measurement and Control System KSEP 332
 - Pressure Measure System
 - Software program



[그림 14] Siwek 20-L Apparatus

부유분진의 최대폭발압력(P_{max}), 분진폭발지수(K_{st})를 산출하기 위한 최대압력상승속도 $((dP/dt)_{max})$, 폭발하한계(LEL)는 Siwek 20-L Apparatus로 측정한다. 일정 농도의 분진을 6 리터의 분진 챔버에 넣고 20 bar의 공기를 불어 넣어 분진 컨테이너에서 혼합시키고, 밸브를 순간적으로 열어 분진-공기 혼합물을 20 리터의 구형 용기 내에 부유·분산시킨 후에, 두 전극사이로 전압을 인가하여 화학점화기를 폭발시킨다. 점화기의 폭발 후에는 해당 농도에서의 분진-공기 혼합물의 폭발 여부 및 폭발 시에 발생하는 압력을 관찰하고 분진 폭발에 따른 최대압력상승속도와 최대압력을 측정하는 방식이다. 화학점화기는 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 측정 시에는 10 kJ을, 폭발하한계 측정 시에는 2 kJ을 사용하며, 점화지연시간은 60 ms로 설정한다. 다양한 분진농도 범위의 반복 시험을 통하여 폭발성, 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 폭발하한계 등의 폭발 파라미터를 측정한다. 분진폭발특성 시험에 적용되는 국제시험규격은 <표 8>와 같다.

<표 8> 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

4. 최소점화에너지 측정시험

분진 취급, 가공 및 저장 등의 공정에 대한 위험성평가를 위해서는 최소점화에너지에 대한 이해는 필수적이다. 이 값은 분진폭발의 위험성 예방 수단의 범위와 비용을 결정할 수 있게 해준다. 최소점화에너지(MIE)는 상온 상압에서 분진/공기 혼합물을 점화시킬 수 있는 가장 낮은 Capacitor 방전 에너지로 설명할 수 있다. 부유 분진의 최소점화에너지를 측정하기 위한 장비는 전 세계적으로 다양한 장비가 사용되고 있으나, 스위스의 Kühner사에서 제작된 MIKE 3으로 측정하는 것이 표준화되어 있다.

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

1) 시험 장비

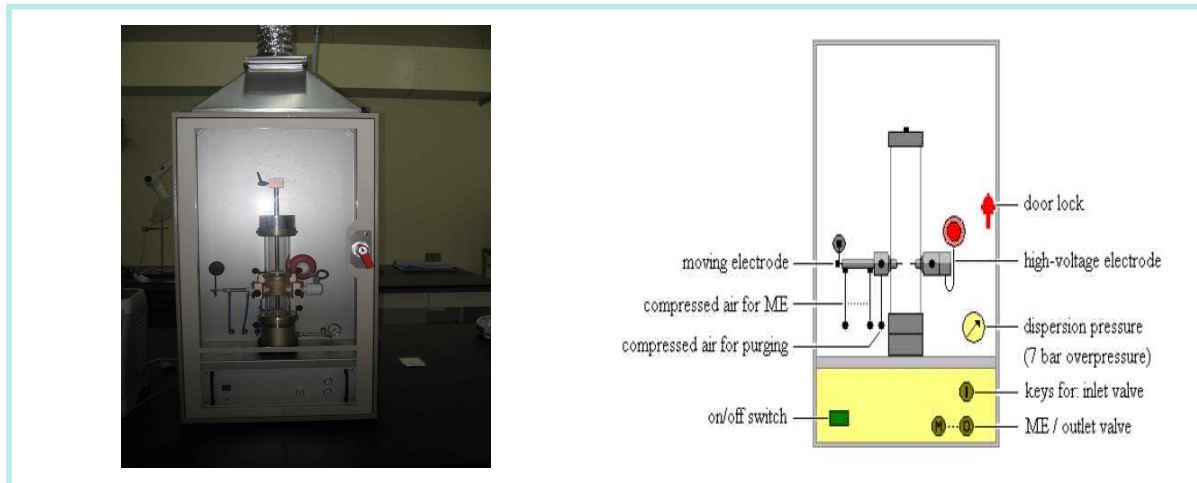
최소점화에너지 측정장치는 [그림 15]와 같이 부유분진(분진/공기 혼합물)의 점화에 필요한 최소의 에너지를 측정하는 장비이다. 폭발용기는 1.2 L 용기의 강화유리 재질인 Hartmann 튜브를 사용하고 있으며, 튜브에서의 분진 분사 시스템은 시료가 공기 중에 부유 및 분산되도록 고안된 버섯모양의 형태를 이루고 있다. 7 bar의 압축공기를 사용하여 분산된 분진을 폭발용기 튜브의 두 전극사이의 스파크를 사용하여 유리관 실린더 내부에서 착화되는 화염의 전파 모습을 통하여 폭발여부를 판정할 수가 있다.

분진/공기혼합물은 분진 조건에 따라서는 10 mJ보다 낮은 값에서도 MIE값을 갖는데, MIKE 3은 1 mJ의 에너지 값에서도 측정이 가능하다. MIKE 3에서는 Hartmann 튜브와 캐퍼시터 방전기구를 바로 연결할 수 있게 되어 있으며, 고압 유니트와 폭발용기가 같은 장치 내에 구성되어 있는 일체형 장치로 구성되어 있다.

(1) 장 비 명 : MIKE 3

(2) 제 작 사 : Kühner(스위스)

- (3) Energy Range : 1 ~ 1,000 mJ
- (4) With an inductance in the discharge circuit : $L = 1 \text{ mH} \sim 2 \text{ mH}$
- (5) Without an inductance in the discharge circuit : $L \leq 0.025 \text{ mH}$



[그림 15] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)

2) 시험 방법

일정 농도의 분진을 튜브에 넣고 압축 공기로 분사시켜 해당 분진을 점화시킬 수 있을 정도의 에너지를 가하여 점화를 확인한 후 해당 농도에서 10회 이상 점화가 이루어지지 않을 때까지 에너지를 줄이면서 실험을 반복한다. 이와 같은 실험을 점화가 일어나지 않는 최소농도와 최대농도가 관측될 때 까지 반복하여 해당물질의 최소점화에너지 범위를 측정한다. 또한 최소점화에너지는 난류의 강도에 영향을 받으므로 다양한 점화지연시간으로 위와 같은 실험을 실시하여야 정확한 최소점화에너지 범위를 측정할 수 있다. 부유분진에 점화에너지 제공을 위한 스파크(spark)는 에너지가 [1 mJ~3 mJ]일 경우에는 High-Voltage Relay로 발생시키며 [10 mJ ~ 1,000 mJ] 경우에는 Moving electrode로 발생시킨다. 최소점화에너지 측정시험은 EN 13821에서 정한 방법을 따른다.

- 시험규격 : EN 13821

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

IV. 결과 및 고찰

본 위험성평가에서는 폐배터리 재생 공정 중 분쇄되는 양극재 분말에 대한 화재·폭발 시험 및 평가를 진행하였다. 각 시험에서 시료는 건조나 분쇄 등의 전처리는 실시하지 않고 수행하였다.

1. 입도분석

분진의 입도분포는 폭발강도나 점화민감도 등의 분진폭발특성에 큰 영향을 미치는 주요 인자로서 분진의 화재·폭발 위험성평가에 있어서 기본적으로 측정되어야 한다. 입도분포는 건식방식으로 부피(Volume equivalent sphere diameter) 기준으로 측정하였다. 분쇄기 시료 및 집진기 시료의 입도 측정 결과는 각각 <표 9> 및 <표 10>에 요약하여 나타내었고, 또한 [그림 16] 및 [그림 17]에 입도 측정결과를 그래프로 나타내었다. 입도분포곡선은 bimodal 형태의 분포를 보였으며 집진기 시료의 중간값(D_{50})은 $1.6\ \mu\text{m}$, 분쇄기 시료는 $1.2\ \mu\text{m}$ 으로 측정되었다. 분쇄기 시료 및 집진기 시료는 전처리를 하지 않았으며 [그림 8]의 SEM사진에서와 같이 미세 입자 간의 부착성이 많이 관찰되고 있는데, 이러한 분체 특성이 2개의 쌍봉분포(Bimodal distribution) 곡선을 가지는 입도 형태로 나타난 것으로 추정된다.

일반적으로 분진폭발과 관련된 입도의 평가는 체적평균값을 기준으로 표현하며, 문헌에 의하면 유기물질의 경우는 평균입경이 $500\ \mu\text{m}$ 이하에서, 금속분진은 $100\ \mu\text{m}$ 이하에서 분진폭발의 위험성이 있는 것으로 알려져 있는데, 평가 대상 시료는 체적평균이 $3\ \mu\text{m}$ 이하의 미세 분진으로 부유가능성 및 분진폭발의 발생위험성이 상대적으로 높다고 할 수 있다. 분진의 화재폭발 위험성에 미치는 입경의 영향은 분진 입자의 연소성과 관련이 있다. 미세한 입자의 비율이 높을수록 공기 중의 산소와 접촉하는 분진의 표면적이 증가하여 연소성 측면에서 산화반응성에 유리할 수도 있으나, 입자의 크기가 작더라도 입자간의 응집성이 높으면 응집으로 인한 산소와 접촉하는 분진의 표면적이 감소되어 산화반응성은 저하될 가능성이 있다 (한우섭 외, 2016).

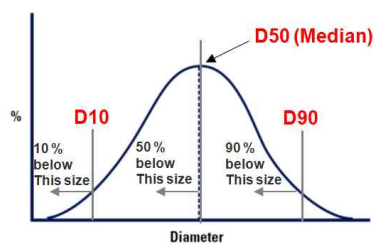
<표 9> 분쇄기 시료에 대한 건식 입도분석결과

구분	회수	누적 평균 입도(D) [μm]		
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
부피 기준	1	0.504	1.541	2.153
	2	0.462	1.521	2.104
	3	0.477	1.499	2.240
	Mean	0.481	1.520	2.166

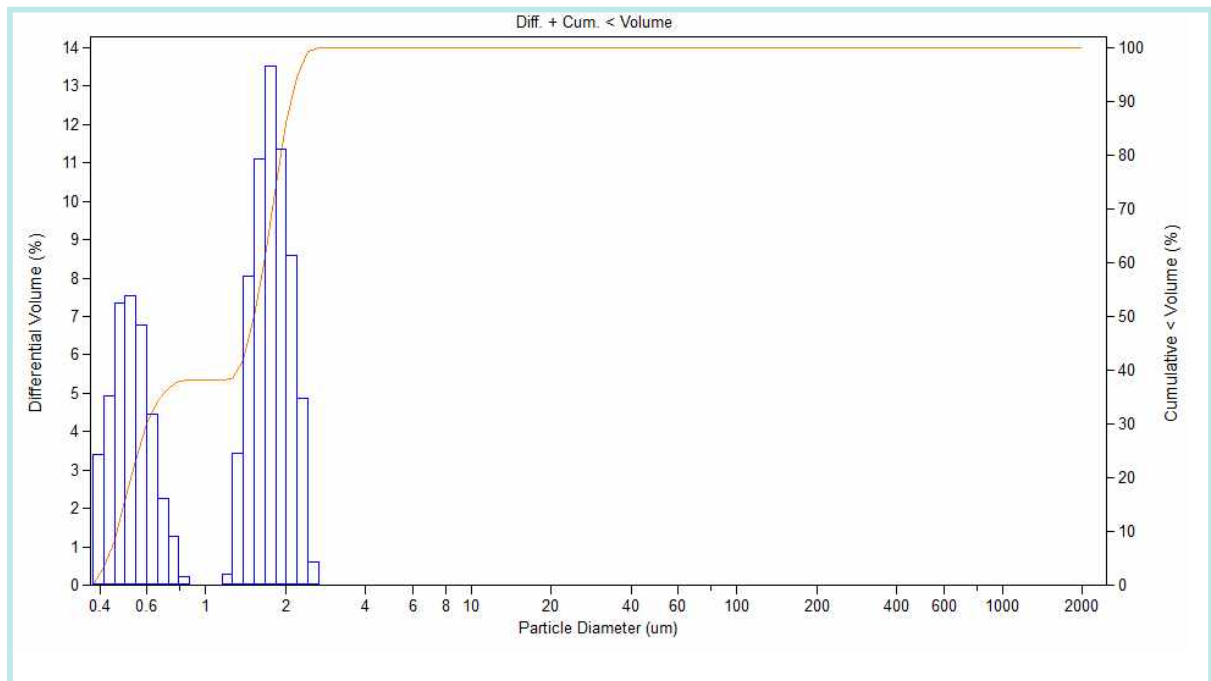
<표 10> 집진기 시료에 대한 건식 입도분석결과

구분	회수	누적 평균 입도(D) [μm]		
		D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
부피 기준	1	0.456	1.604	2.124
	2	0.460	1.602	2.130
	3	0.459	1.595	2.126
	Mean	0.458	1.600	2.127

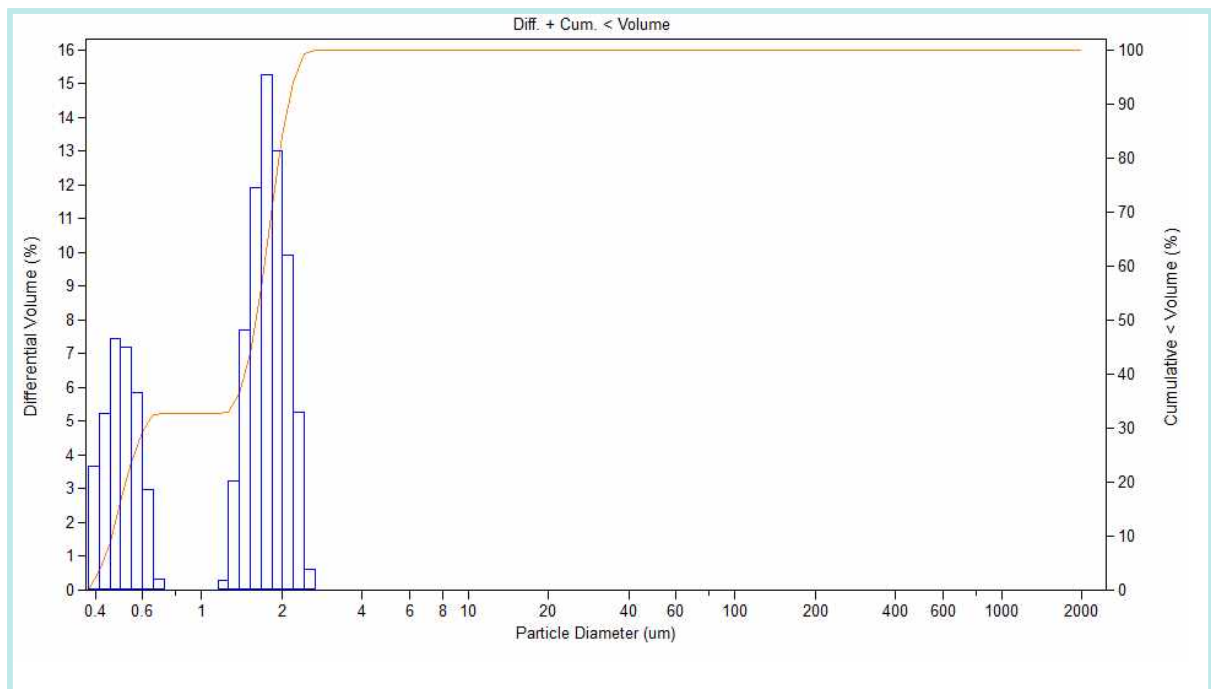
※ 참조



D ₁₀	전체 분포상에서 10 %일 때의 입도
D ₅₀ (Median)	전체 분포상에서 50 %일 때의 입도
D ₉₀	전체 분포상에서 90 %일 때의 입도



[그림 16] 분쇄기 시료의 입도 분포 (체적 평균)



[그림 17] 집진기 시료의 입도 분포 (체적 평균)

2. 열분석

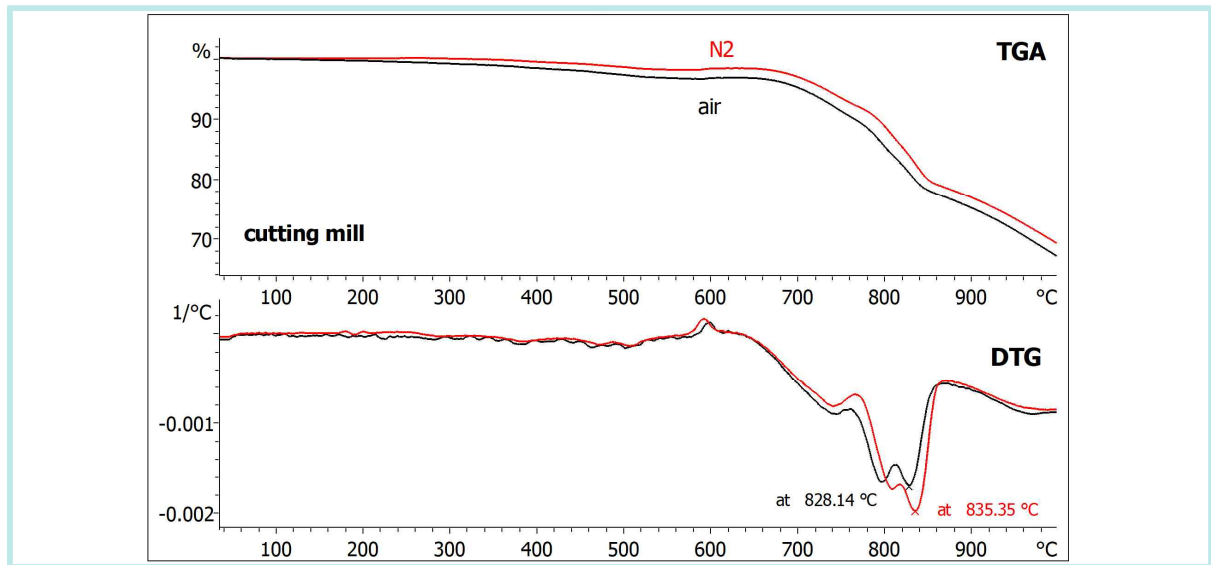
1) 열중량(TGA)

열중량분석(TGA; Thermal Gravimetric Analysis) 결과는 시료 가열에 따른 중량변화를 나타내는데 증발이나 가스를 생성하는 화학반응이나 분해 등에 의해 중량변화가 발생하며, 미세저울(microbalance)을 이용하여 연속적으로 질량을 측정한다. 불활성(질소) 및 활성(공기) 분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 (30 ~ 1,000) °C의 온도범위에서 시험한 결과를 <표 11>와 [그림 18], [그림 19]에 나타내었다. TGA곡선은 온도에 따른 질량 변화를, DTG곡선은 TGA곡선을 1차 미분한 결과로 DTG 곡선의 분해단계별 최저점은 반응이 가장 빠른 속도로 일어나는 온도로 볼 수 있다.

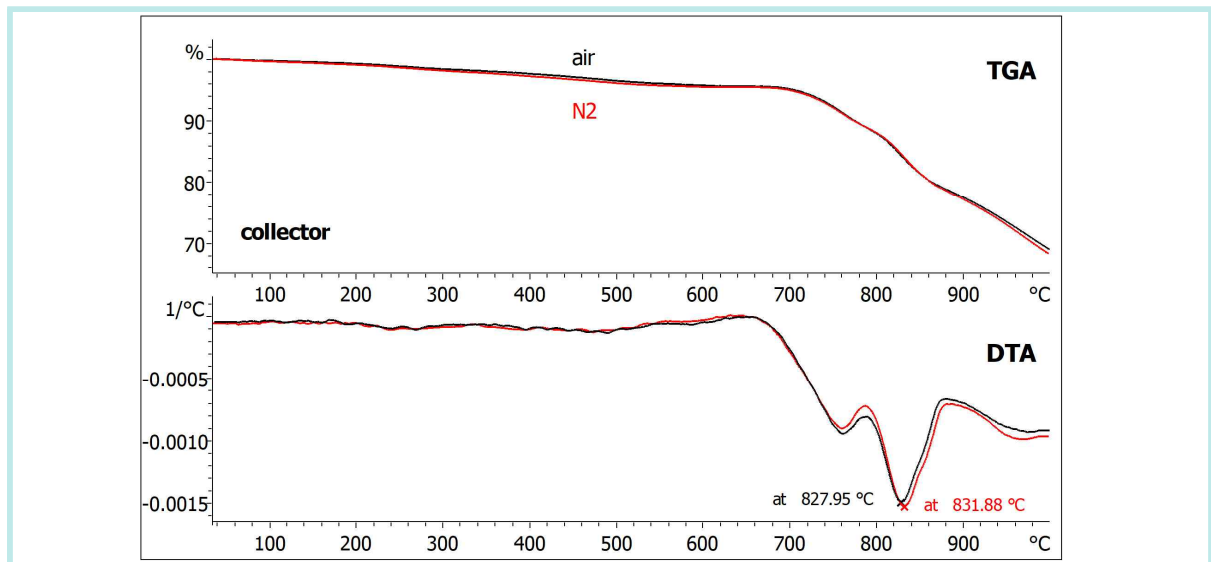
열중량분석 결과, 분쇄기 및 집진기 시료 모두 공기 및 질소 분위기에서 열적 거동이 유사하며, 질량감소가 2단계로 일어나는 것으로 구분할 수 있다. 첫 번째는 약 600 °C 및 630 °C이하에서 표면에 흡착된 수분의 증발에 의한 중량감소이며, 이후 금속산화물의 환원으로 인한 질량변화(26 % ~ 30 %)가 발생하는 것으로 추정된다.

<표 11> 열중량분석 결과 요약

시료명	분위기	1차		2차	
		온도범위 [°C]	질량변화율 [wt %]	온도범위 [°C]	질량변화율 [wt %]
분쇄기	공기	35~601	(-) 3.4	647~996	(-) 29.5
	질소	34~601	(-) 1.7	647~996	(-) 29.0
집진기	공기	36~634	(-) 4.4	678~997	(-) 26.5
	질소	34~634	(-) 4.6	678~997	(-) 27.1



[그림 18] 분쇄기 시료의 TGA 및 DTG 곡선



[그림 19] 집진기 시료의 TGA 및 DTG 곡선

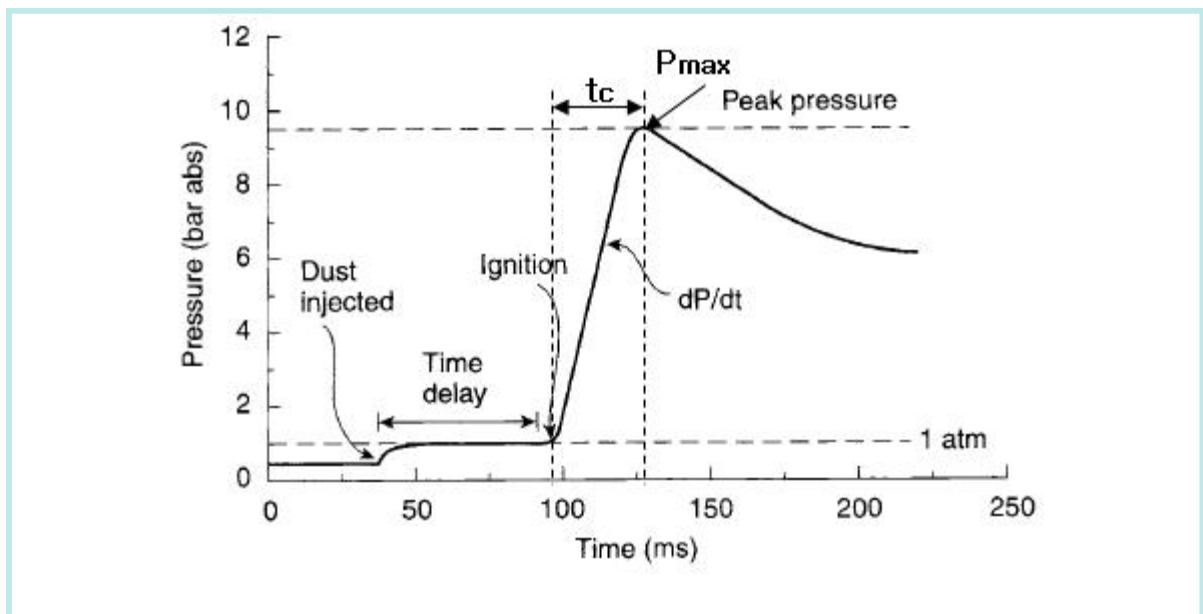
3. 분진의 화재·폭발 특성 분석 결과

1) 최대폭발압력(P_{max})

폐배터리 재생 공정의 분진의 최대폭발압력(P_{max})을 측정하기 위해 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 시험조건을 용기 내부온도 20 °C, 초기압력 대기압(101.3 kPa), 지연시간 60 ms로 설정한 후 농도를 변화시키면서 폭발압력을 측정하였다.

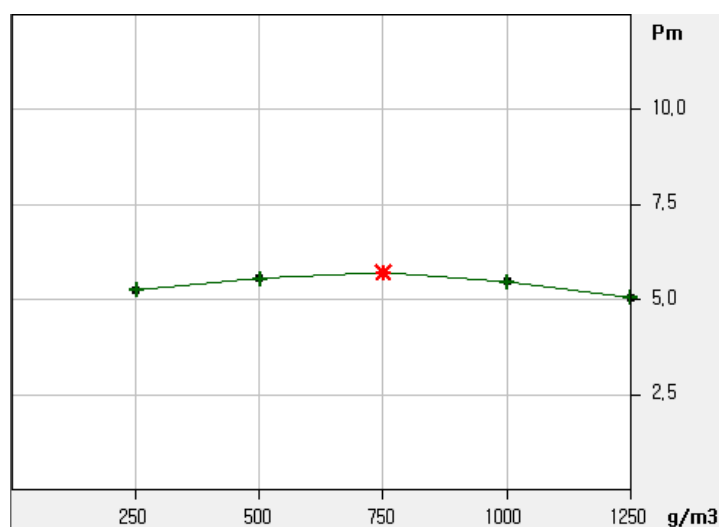
실험적인 연구결과에 의하면, 최대폭발압력은 측정용기의 부피가 20 L 이상인 경우 폭발 용기의 부피에 영향을 받지 않고 일정한 것으로 밝혀졌다. 즉, 해당 분진의 폭발 시 발생하는 최대압력은 폭발이 이루어지는 용기의 부피가 20 L 이상이라면 항상 같은 값이 측정된다는 것을 의미한다. 분진폭발 시험장치로부터 발생하는 폭발파형으로부터 [그림 20]과 같이 최대폭발압력(P_{max}), 연소지속시간(t_c), 압력상승속도(dP/dt) 등의 자료를 얻을 수 있다. 연소지속시간(duration of combustion)은 점화가 시작된 시점부터 폭발압력이 정점에 도달할 때까지의 시간을 의미한다.

본 시험에서는 점화지연시간을 60 ms로 설정 후 시료의 농도를 경향성에 따라 125 g/m³에서 1,500 g/m³까지 변화시키면서 최대폭발압력을 측정하였다.



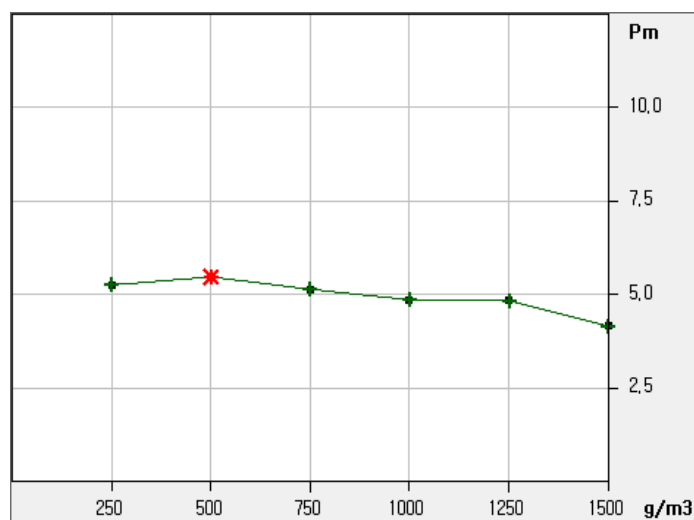
[그림 20] 분진폭발 시험장치의 시간-압력 파형

분쇄기 분진은 [그림 21]에서와 같이 농도가 증가할수록 폭발압력이 완만하게 상승하다가 750 g/m³ 에서 최대폭발압력 5.7 bar를 보인 후 완만하게 감소하는 경향을 보였다. 분쇄기 분진의 최대 연소지속시간(Tc)은 358 ms로 나타났다.



[그림 21] 분쇄기 농도변화에 따른 폭발압력 측정결과 그래프

집진기 분진은 [그림 22]에서와 같이 농도가 증가할수록 폭발압력이 완만하게 상승하다가 500 g/m³ 에서 최대폭발압력 5.5 bar를 보인 후 완만하게 감소하는 경향을 보였다. 집진기 분진의 최대 연소지속시간(Tc)은 128 ms로 나타났다.



[그림 22] 집진기 농도변화에 따른 폭발압력 측정결과 그래프

최대폭발압력이나 연소지속시간은 같은 시료라도 동일한 부유분진 농도에서 측정되지 않는 현상이 나타날 수 있는데, 이는 폭발용기 내부에 분사된 부유분진의 불균일한 분포와 난류의 영향에 의해 연소에 관여하는 분진의 양 차이에 의한 것으로 추정된다 (한우섭 등, 2016; 한우섭 등 2019).

분쇄기 분진 및 집진기 분진의 폭발압력특성 시험결과를 <표 12>에 정리하였다. 최대폭발압력(P_{max})은 분쇄기 분진이 집진기 분진보다 높은 것으로 나타났다. 분쇄기 분진의 평균입경은 $1.52\ \mu\text{m}$ 로서 집진기 분진($1.60\ \mu\text{m}$)보다 작기 때문에 분체특성에 대한 영향을 고려하면 분쇄기 분진의 연소성이 높기 때문으로 추정되지만 P_{max} 의 차이는 크지 않았다. 반면에 연소지속시간은 집진기 분진이 152 ms로서 분쇄기 분진(114 ms)보다 크게 나타났다.

<표 12> 시료별 최대폭발압력과 연소지속시간 시험결과

시료명	최대폭발압력 [P_{max} , bar]	연소지속시간 [ms]
분쇄기	5.7	114
집진기	5.5	152

2) 최대폭발압력상승속도(분진폭발지수)

분진폭발지수 K_{st} 는 분진의 폭발강도의 척도로서, 각 분진의 폭발 위험성은 K_{st} 값으로 표준화되어 비교된다. K_{st} 값은 폭발용기 부피에 영향을 받는 실험값인 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 를 이용하여 Cubic law에 따른 다음의 식으로 계산할 수 있다.

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

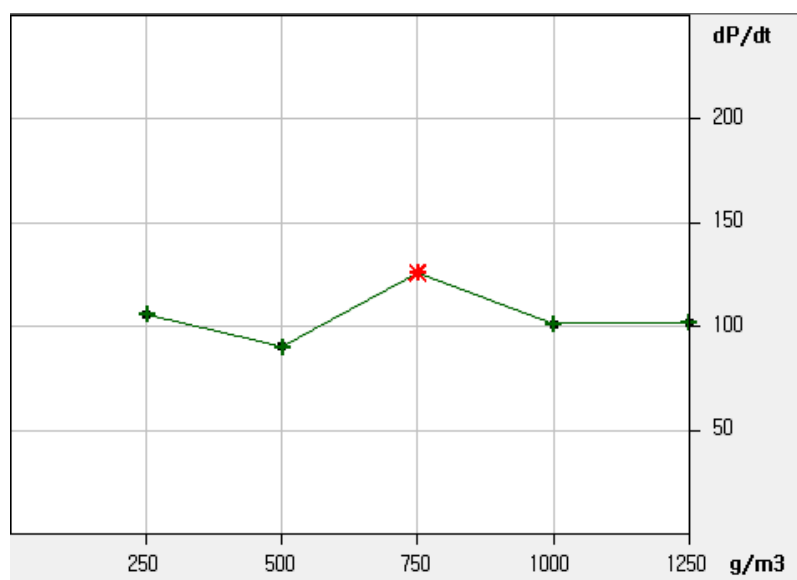
최대폭발압력(P_{max})은 열효과(Heat effect)만 무시할 수 있다면 폭발용기의 크기에 관계없이 일정하다. 그러나 최대폭발압력상승속도 $(dP/dt)_{max}$ 는 폭발용기의 크기와 형상에 따라 값이 달라진다. 일반적으로 폭발용기의 크기가 증가할수록 $(dP/dt)_{max}$ 값은 감소하며 $V^{1/3}$ 에 반비례하고 표면적/부피 비에 비례한다.

K_{st} 값은 폭발압력의 경감을 위한 폭발압력 방산구, 폭발억제장치 및 폭발전파차단장치 같은 폭발보호장치 설계에 중요한 데이터로 활용되며, 폭발등급은 K_{st} 값에 따라 <표 13>과 같이 네 개의 등급으로 구분한다.

<표 13> 분진폭발 등급

폭발등급	K_{st} [bar·m/s]	폭발의 특징	예
St 0	0	폭발이 발생하지 않음 (No explosion)	-
St 1	> 0 to 200	폭발에 의한 위험성이 약한/보통 분진 (Weak/Moderate explosion)	곡물 분진 (Grain dust)
St 2	> 200 to 300	폭발에 의한 위험성이 큰 분진 (Strong explosion)	유기안료/에폭시수지 (Organic pigment/Epoxy resine)
St 3	> 300	폭발에 의한 위험성이 매우 큰 분진 (Very strong explosion)	미세한 금속 분진 (Fine metal dust)

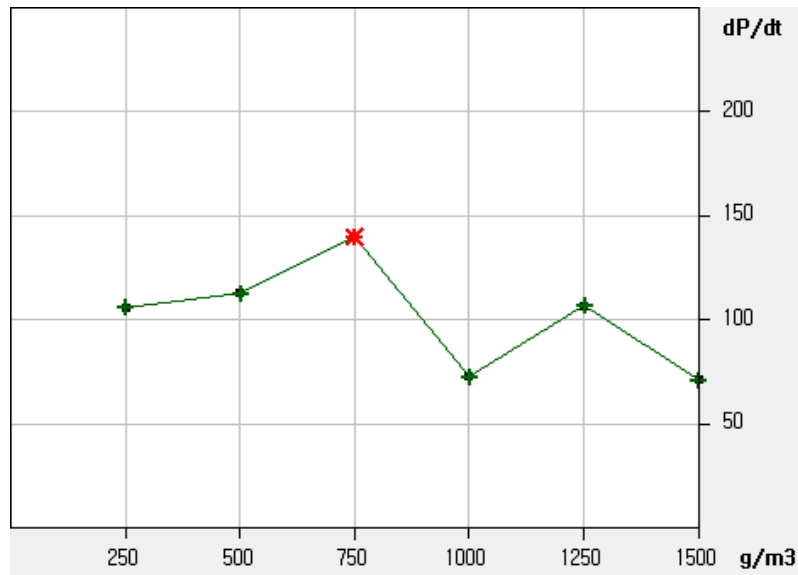
파쇄기 분말의 폭발압력상승속도는 [그림 23]에서 보는 바와 같이 750 g/m³에서 126 bar/s의 최고압력상승속도를 나타내며 이후 농도에서는 감소하는 추세를 보였다. 최대폭발압력상승속도로부터 Cubic law를 적용한 분진폭발지수 K_{st} 값은 34 bar·m/s로 계산되어지며, 이는 <표 13>의 폭발등급으로 구분하면 각각 “St 1”으로 분류되어 파쇄기 분진은 “폭발에 의한 위험성이 보통인 분진”에 속하는 것을 알 수 있다.



[그림 23] 분쇄기 시료의 농도변화에 따른 폭발압력상승속도

집진기 분말의 폭발압력상승속도는 [그림 24]에서 보는 바와 같이 750 g/m³에서 140

bar/s의 최고압력상승속도를 나타내며 이후 농도에서는 감소와 증가를 반복하며 감소하는 추세를 보였다. 최대폭발압력상승속도로부터 Cubic law를 적용한 분진폭발지수 K_{st} 값은 35 bar·m/s로 계산되어지며, 이는 <표 13>의 폭발등급으로 구분하면 각각 “St 1”으로 분류되어 파쇄기 분진은 “폭발에 의한 위험성이 보통인 분진”에 속하는 것을 알 수 있다.



[그림 24] 집진기 시료의 농도변화에 따른 폭발압력상승속도

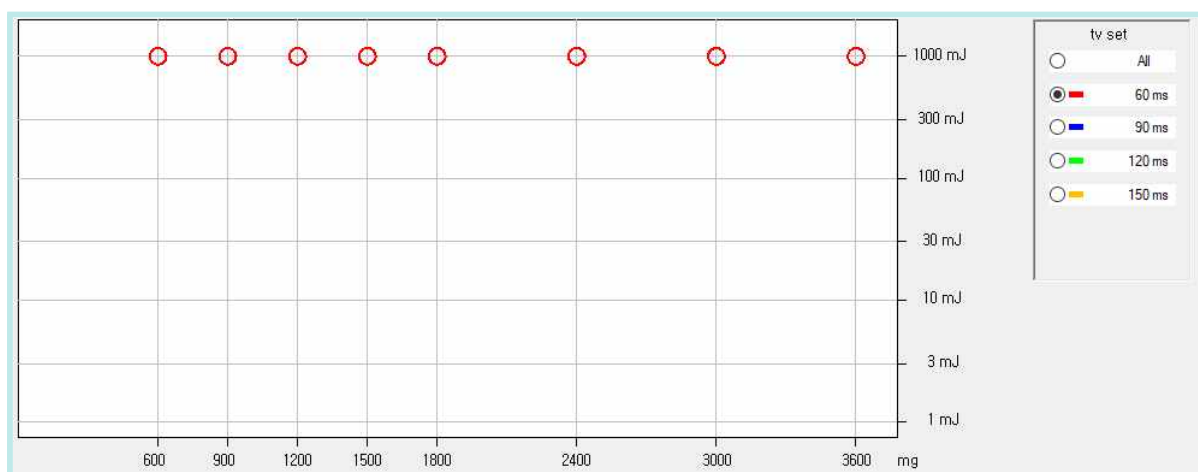
<표 14> 시료별 분진폭발특성 시험결과

시료명	폭발압력상승속도 [bar/s]	K_{st} [bar·m/s]	분진폭발 등급	최대폭발압력 [bar]
분쇄기	126	34	St 1	5.7
집진기	140	35	St 1	5.5

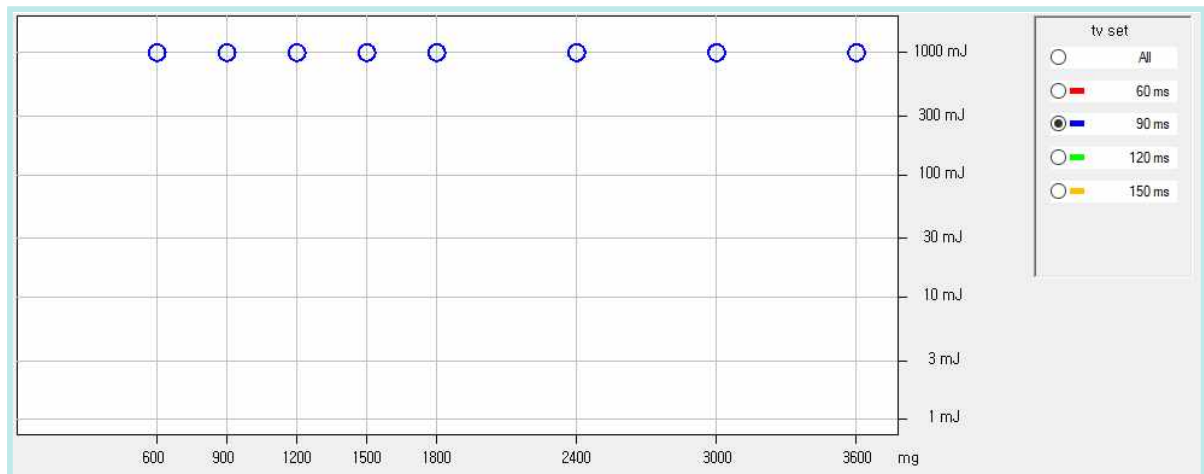
3) 최소점화에너지

부유분진의 일부분에 일정 크기의 에너지를 가하면 분진운이 착화 또는 폭발을 일으키게 되는데 이 때 필요한 가장 작은 크기의 에너지를 최소점화에너지(MIE)라고 한다. 최소점화에너지는 입도분포 및 분진 분사 후의 지연시간에 영향을 받는데 일반적으로 분진의 입도가 작아질수록 최소점화에너지도 작아진다. 폐배터리 양극재 분진 시료의 농도를 변화시키면서 각 농도별로 분산 후에 점화지연시간(t_v)을 60 ms, 90 ms, 120 ms, 150 ms로 변화시키면서 최소점화에너지(MIE)를 측정하였다. 착화성 향상을 위해 인덕턴스를 1 mH로 설정하였고, 시험 데이터를 바탕으로 한 점화 확률을 이용하여 최소점화에너지 추정값(E_s)을 계산하였다.

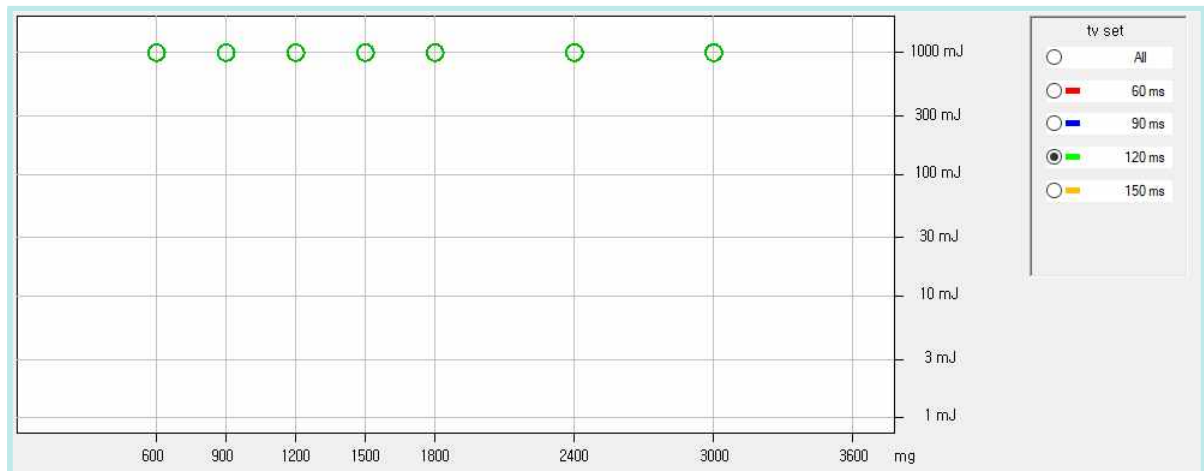
폐배터리 분진은 농도변화에 따라 1000 mJ에서도 착화가 일어나지 않았다. 최소점화에너지 시험장치에서 사용 가능한 에너지는 1~1,000 mJ이기 때문에 그 이상의 에너지에서 시험이 불가하므로 민감도를 판단할 수 없었다. [그림 25] 및 [그림 26]에는 최소점화에너지를 측정하기 위한 시험결과를 그래프로 나타내었는데, 폐배터리 양극재 분말은 농도 변화에 있어서 모든 점화지연시간에서 폭발이 발생하지 않았다. 따라서 최소점화에너지 시험장치에서 폐배터리 양극재 분말은 점화 지연시간에 따른 분진-공기 혼합기의 분산성과 부유분진과 공기와의 접촉 및 혼합 시간에 영향을 미치는지 측정할 수 없었다. 이러한 시험결과를 통해 폐배터리 분진의 최소점화에너지는 1,000 mJ 이상으로 예상되며 화재폭발 민감도는 낮을 것으로 판단된다.



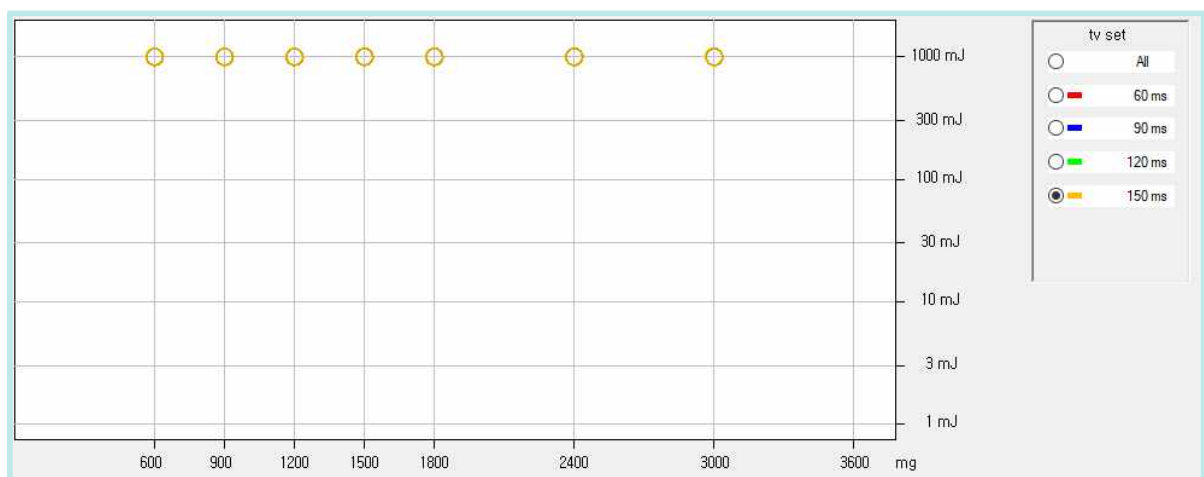
a) 지연 시간 60 ms



b) 지연 시간 90 ms

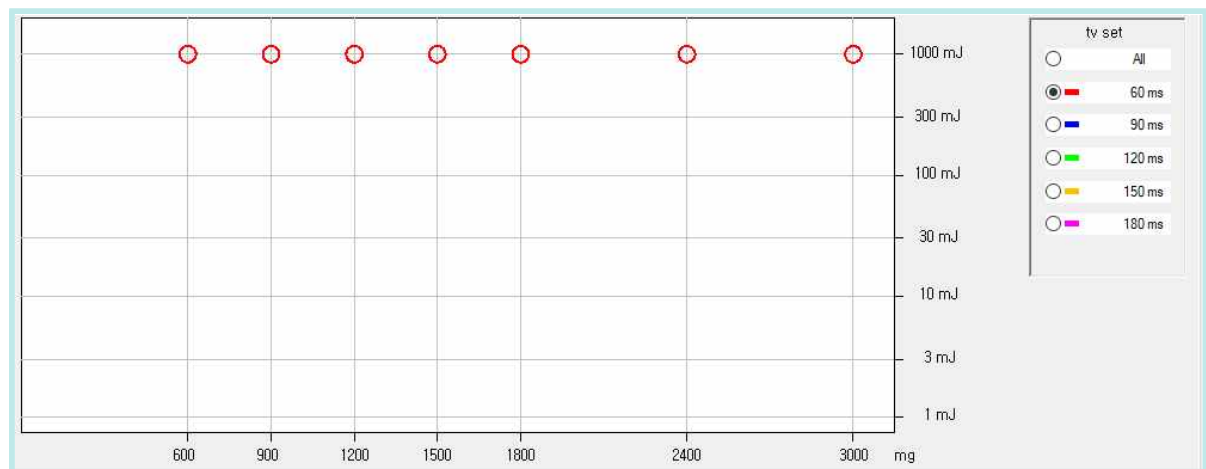


c) 지연 시간 120 ms

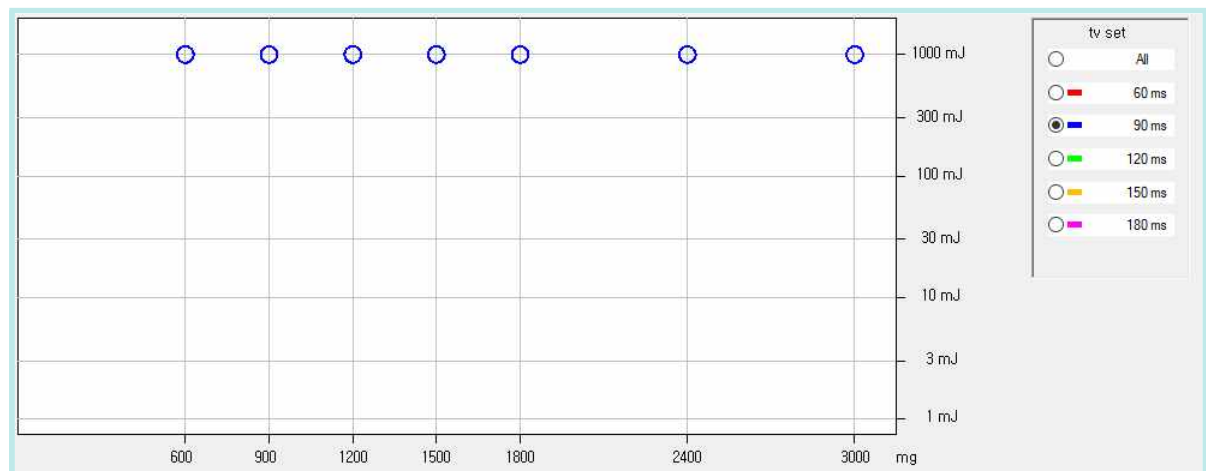


d) 지연 시간 150 ms

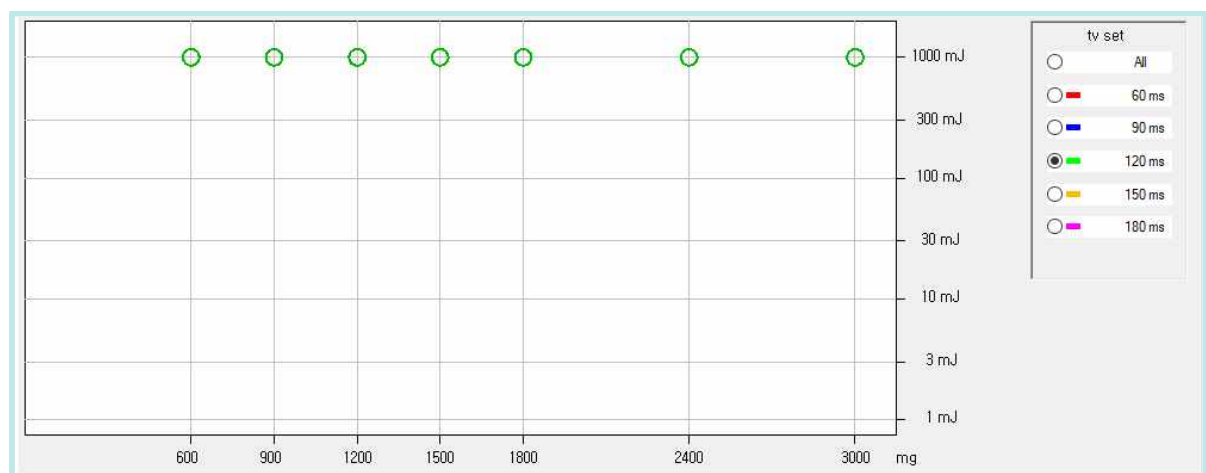
[그림 25] 분쇄기 시료의 최소점화에너지 측정시험 결과



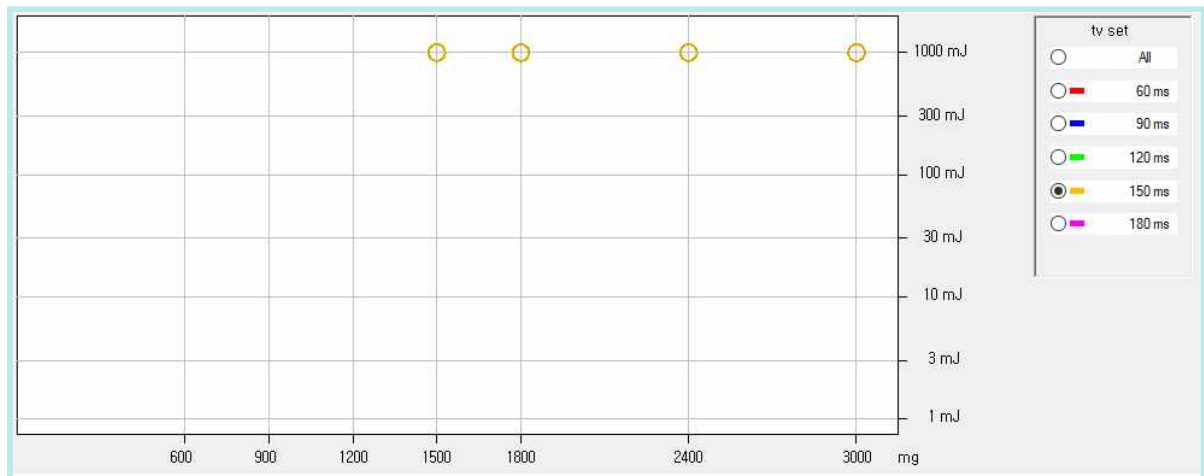
a) 지연 시간 60 ms



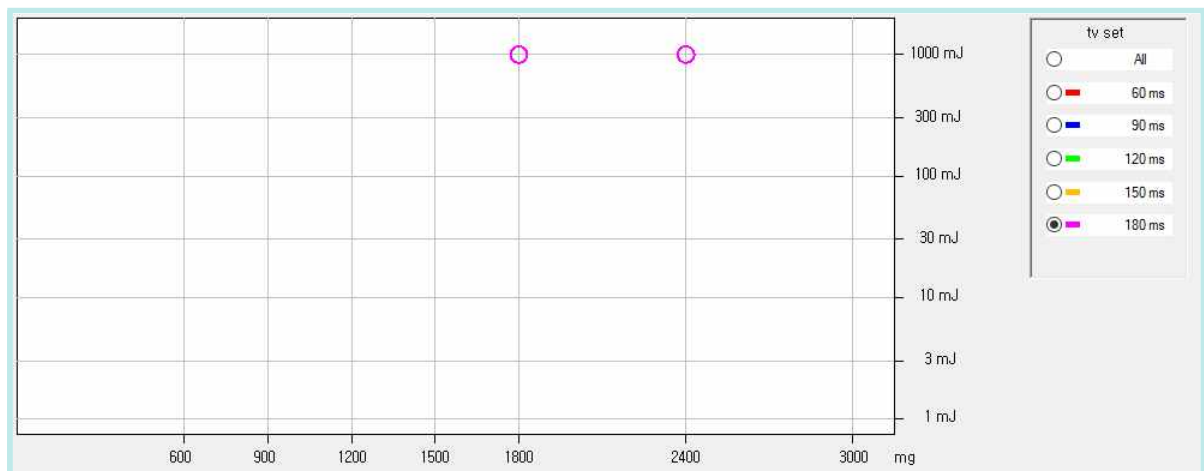
b) 지연 시간 90 ms



c) 지연 시간 120 ms



d) 지연 시간 150 ms



e) 지연 시간 180 ms

[그림 26] 집진기 시료의 최소점화에너지 측정시험 결과

최소점화에너지는 분진의 위험성평가와 예방대책에 중요한 요소로서 VDI 2263 Part 6에서는 <표 15>와 같이 최소점화에너지가 10 mJ 이상이면 “Normal ignition sensitivity”로 분류한다. 따라서 일반적인 공정에서 사용되는 분진이 “Normal ignition sensitivity”일 경우 분진폭발을 방지하기 위하여 실질적인 점화원 제거(Avoiding effective ignition sources)만으로도 어느 정도 충분한 효과가 있으며, 만일 공정온도 등에 따라 점화 민감도가 “Extremely ignition sensitive”로 분류되면 실질적인 점화원 제거와 더불어 불활성화(inerting) 또는 방폭설계 등의 안전조치가 필요하다.

<표 15>는 인덕턴스가 없는 상태에서 측정된 최소점화에너지를 기준으로 하여 분류하였으나 일반적으로 인덕턴스가 존재하는 상태에서 측정된 최소점화에너지가 더 작기 때문에 안전을 위한 보수적 관점에서 볼 때 본 기준을 적용해도 될 것으로 판단된다.

BS 5958-1에서는 <표 16>과 같이 MIE가 1 mJ 이하인 경우에는 점화에 매우 강한 민감성을 가진 분진으로 인화성 액체나 가스처럼 예방대책을 수립해야 하고, MIE가 1 mJ 초과 10 mJ 이하인 경우에는 점화에 높은 민감성을 가진 분진으로 예방대책을 수립하고 플라스틱과 같은 높은 저항을 가진 재료의 사용에 대해 제한을 고려해야 한다. MIE가 10 mJ 초과 25 mJ 이하인 경우에는 분진운으로부터의 정전기 방전의 위험성을 고려하여야 하고, MIE가 25 mJ 초과 100 mJ 이하인 경우에는 인체접지, MIE가 100 mJ 초과 500 mJ 이하인 경우에는 점화에 낮은 민감도를 가진 분진으로 설비 접지를 하도록 하고 있다. 참고로 NFPA 77에 의하면 분진폭발의 주요 점화원인 정전기 방전에너지는 Corona discharge 0.1 mJ 이하, Brush discharge 3 mJ 이하, Bulking brush discharge 10 mJ 이하, Propagating brush discharge 3 J 이하, Sparks discharge 10 J 이상의 방전에너지를 갖는다.

<표 15> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도

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

<표 16> 분진의 정전기 예방 지침

최소점화에너지	분 류
100 mJ < MIE ≤ 500 mJ	Low sensitivity to ignition. Earth plant when ignition energy is at or below this level.
25 mJ < MIE ≤ 100 mJ	Consider earthing personnel when ignition energy is at or below this level
10 mJ < MIE ≤ 25 mJ	The majority of ignition is below this level. The hazard from electrostatic discharges from dust clouds should be considered.
1 mJ < MIE ≤ 10 mJ	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 mJ	Extreme sensitivity to ignition. Precautions should be as for flammable liquids and gases

4. 분진의 위험성평가 및 화재·폭발 예방대책

1) 분진의 위험성평가 결과

폐배터리 분진의 분진폭발지수(K_{st})는 “St 1”, 최소점화에너지는 “Normal ignition sensitivity”로 분류되어 다른 금속성 물질보다는 상대적으로 민감하지 않은 물질인 것으로 확인되었다. <표 17>에는 폐배터리 분진의 최대폭발압력, 분진폭발지수(K_{st}), 최소점화에너지 등의 분진폭발특성 데이터를 종합하여 나타내었다

<표 17> 폐배터리 분말 시료의 화재·폭발 특성 데이터

구분	입도(D_{50}) [μm]	최대폭발압력 [bar]	최대폭발압력상승 속도 [bar/s]	분진폭발지수 [bar·m/s] (폭발등급)	최소점화에너지 [mJ]
분쇄기	1.52	5.7	126	34	> 1,000
집진기	1.6	5.5	140	35	> 1,000

2) 화재·폭발 예방대책

앞에 제시한 사고사례 및 시험·분석결과를 이용하여 다음과 같이 폐배터리 재생 공정의 양극재 분진 취급 및 관련 공정에서 발생할 수 있는 화재·폭발을 예방하기 위한 대책을 제안할 수 있다.

- 폐배터리 재생 공정에 있어서 파·분쇄기에 배터리 투입 시 착화위험성을 억제하기 위해 투입 전에 질소 퍼지, 정전기 발생 저감을 위한 제전장치의 설치 등을 고려한다.
- 파·분쇄기 및 집진기 시설에 접지, 도전성 재료 사용 설치하고 작업자는 정전기 대전방지용 안전화와 제전복을 착용한다.
- 파·분쇄기 및 집진기 시설 내의 착화로 인한 폭발으로 설비 파손 또는 폭발피해 확대를 예방하기 위하여 폭발방산구 또는 폭발억제장치를 설치한다.
- 파·분쇄기 내 투입 전 이물질과 설비의 마찰로 인한 착화 등을 방지하기 위해 선별 분류하여 투입한다.
- 파·분쇄기 설비와 작업자의 공간을 분리하여 화재폭발에 따른 화염 및 과압의 피해영향을 최소화 한다.
- 폐배터리 구성물질에 대한 화재·폭발특성 자료를 확보하고 이러한 위험성 자료에 근거하여 작업 공정과 취급원료의 위험성에 대한 사전 안전교육을 실시한다.

V. 요약 및 결론

본 위험성평가는 폐배터리 재생 공정 중 발생하는 리튬이온배터리의 양극재 분말의 최대폭발압력, 폭발압력상승속도, 최소점화에너지 등의 폭발특성 시험과 열중량분석기(TGA)를 사용한 열분석 시험을 수행하여 화재·폭발 위험성의 종합적 검토와 예방대책 수립을 목적으로 수행하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 분쇄기 및 집진기에서 채취된 분말 시료의 부피 기준 평균입경은 각각 1.52 μm , 1.6 μm 로 측정되었고, 최대폭발압력은 각각 5.7 bar, 5.5 bar, 최대폭발압력상승속도는 126 bar/s, 140 bar/s, 분진폭발지수는 34 bar·m/s, 35 bar·m/s 로 측정되었다. 폐배터리 재생공정 중 발생하는 양극재 분말의 폭발등급은 “St 1”으로 구분되었으나 폭발에 의한 위험성 및 예방대책이 필요하다.
2. 분쇄기 및 집진기에서 채취된 분말에 대한 열중량분석(TGA) 결과, 분쇄기 및 집진기 시료 모두 공기 및 질소 분위기에서 열적 거동이 유사하며, 질량감소가 2단계로 일어나는 것으로 나눌 수 있다. 첫 번째는 약 600 $^{\circ}\text{C}$ 및 630 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 표면에 흡착된 수분의 증발에 의한 중량감소이며, 이후 금속산화물의 환원으로 인한 질량변화(26 % ~ 30 %)가 발생하는 것으로 추정된다.

본 위험성평가에서 시험·평가한 분진폭발지수(K_{st}) 및 최소점화에너지 등을 기초로 화재·폭발 위험성을 평가하면 폐배터리 재생 공정 중 발생하는 리튬이온배터리의 양극재 분말의 취급, 가공 또는 제조공정에서 발생하는 분진의 화재·폭발사고 위험성과 폭발강도가 금속 분진이나 플라스틱 분진과 유사한 수준인 것으로 나타났다. 따라서 리튬이온배터리의 양극재 분말에 의한 화재·폭발 사고를 예방하기 위해서는 불활성화(inerting)를 이용한 분진폭발 위험분위기 형성 제거, 점화원 제거, 정전기 제거를 위해 설비 접지 실시, 정전압 발생 관리 및 제어, 이물질 선별 분류, 물질안전보건자료 교육 실시 및 화재·폭발 위험성평가 등의 대책수립이 필요할 것으로 판단되었다.

VI. 참고문헌

1. EN 14034-1, "Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1:Determination of the maximum explosion pressure P_{max} of dust clouds", European Standard. (2011)
2. EN 14034-2, "Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1:Determination of the maximum rate of explosion pressure rise $(dp/dt)_{max}$ of dust clouds", European Standard. (2011)
3. EN 14034-3, "Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1:Determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds", European Standard. (2011)
4. EN 13821, "Potentially explosive atmospheres-explosion prevention and protection-Determination of minimum ignition energy of dust/air mixtures", European Standard. (2002)
5. KS C IEC 61241-2-1, "Electrical apparatus for use in the presence of combustible dust-Test method for determination the minimum ignition temperature of dust", Korean Industrial Standard. (2003)
6. IEC/DIS 80079-20-2, "Explosive atmospheres-Part 20-2: Material characteristics -Combustible dusts test methods", International Standard. (2014)
7. NFPA 499, Recommended practice for the classification of combustible dusts and of hazardous (classified) locations for electrical installations in chemical process areas, National Fire Protection Association. (2013)
8. NFPA 77, Recommended practice on Static Electricity, National Fire Protection Association. (2014)
9. KOSHA GUIDE E-118-2011, "분말로 인한 정전기 재해예방에 관한 기술지침", KOSHA. (2011)
10. EPA, "An Analysis of Lithium-ion Battery Fires in Waste Management and Recycling", United States Environmental Protection Agency. (2021)
12. IEC 60079-10-2, "Explosive atmospheres - Part 10-2 : Classification of areas - Explosive dust atmospheres". International Standard. (2015)

13. 국토교통부, 자동차등록현황보고, 국토교통 통계누리. (2022)
14. 소방청, 화재통계, 국가화재정보시스템. (2022)
15. 한국화재보험협회, 사고자료, 한국화재보험협회 홈페이지. (2022)
16. 관계부처합동, 2030년 국가 온실가스 감축목표(NDC) 상향안, 탄소중립 녹색성장 위원회. (2021)
17. 정범진, 윤명오, 이준, 리튬이온배터리 제조시설의 위험도 분류 및 방재기준 연구, 한국방재학회논문집. (2019)
18. 이은영, 오선주, 최형원, 순환경제로의 전환과 대응전략, 삼일PwC경영연구원. (2022)
19. 주민우, 리튬이온배터리, “버린 것도 다시보자”, 메리츠증권증권. (2020)
20. 조운상, 페리튬 2차전지의 Re-Use와 Re-Cycling 산업 및 기술현황, KDB미래전략연구소 산업기술리서치센터. (2019)
21. 유망시장 Issue Report : 배터리 재활용, 연구개발특구진흥재단. (2021)
22. IFW Staff. One Dead, 20 Injured in Chinese Battery. INDUSTRIAL FIRE WORLD. (2021)
23. 김정엽, 강중열, 최철호, 배일한, 김이현, 이윤성, 김철손, 심영보, 리튬이온배터리 폭발 및 발화 메커니즘에 관한 연구, 강원도 소방본부. (2019)
24. 한우섭, 이주엽, 최이락, 박상용, 한인수, 이정석, 화학사고 예방 및 원인규명을 위한 원료의약품 분진의 화재·폭발 위험성평가, 안전보건공단 산업안전보건연구원 (2016)
25. 한우섭, 서동현, 최이락, 이정석, 박효진, 화학사고 예방 및 원인규명을 위한 의약품 중간체 분진의 화재·폭발 위험성 시험·평가, 안전보건공단 산업안전보건연구원 (2019)
26. 中國儲能網新聞中心, 1死20傷, 動力電池回收還怎么搞?, ESCN. (2021)

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부 부장)
 - 연구원 : 김형욱 (대리, 위험성연구부)
서동현 (연구위원, 위험성연구부)
임진호 (차장, 위험성연구부)
최이락 (연구위원, 위험성연구부)
이준영 (대리, 위험성연구부)
 - 연구기간 : 2022. 6. 27. ~ 2022. 11. 25.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

폐배터리 재생 공정의 양극재 분진 화재·폭발 위험성평가

2022-산업안전보건연구원-834

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장
 - 발 행 일 : 2023년 01월
 - 주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - 전 화 : 042) 869-0336
 - F A X : 042) 863-9003
 - Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
-