



2016년 화학물질  
위험성평가 보고서

OSHRI

# 화학사고 예방 및 원인규명을 위한 원료의약품 분진의 화재·폭발 위험성평가

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원





## 원료의약품의 화재·폭발 위험성평가

### 요 약 문

2016년 1월 (주)OO제약의 원료의약품 합성3공장에서 원료의약품 분말의 반응기에 투입 중 화재·폭발 사고 발생, 2016년 3월 OO화학(주)의 가소제 제조 공정에서 분말상태의 원료를 반응기 맨홀을 열고 직접 투입하던 중 화재·폭발 사고 발생 등 분말상태 원료의 반응기 투입 중 화재·폭발 사고가 최근 잇따라 발생하였다. 본 평가보고서에서는 원료의약품 분말의 회분식 반응기 투입 중 화재·폭발의 위험성을 예방하기 위해 원료의약품 시료 4종을 선정하고 이에 대한 분진특성 시험과 열분석 시험을 실시하였다. 또한 주요 점화원으로 추정되는 정전기에 의한 화재·폭발 방지를 위한 안전보건제도개선(안)을 제시하였다.

분진 특성 시험 결과 입도분포는 록소프로펜산, 클로피도그렐 캄포르술폰산염, 데메클로사이클린 염산염 및 리팜피신의 부피기준 중간값의 입자크기(Median particle size)가 각각 5.31  $\mu\text{m}$ , 95.63  $\mu\text{m}$ , 11.52  $\mu\text{m}$ , 26.48  $\mu\text{m}$  로 측정되었고, 수평균 입자크기로 계산하였을 때 분포가 10  $\mu\text{m}$  이하의 범위에서 집중되어 분포되어 있으며 이는 다량의 미세입자가 존재하고 미세입자 상호간의 응집현상에 의한 것으로 추정하였다.

최대폭발압력과 분진폭발지수(폭발압력상승속도)는 록소프로펜산은 8.4 bar, 284 bar·m/s, 클로피도그렐 캄포르술폰산염은 7.9 bar, 160 bar·m/s, 데메클로사이클린 염산염은 8.1 bar, 199 bar·m/s, 리팜피신은 7.9 bar, 205 bar·m/s 측정되었고, 록소프로펜산은 폭발압력 및 폭발압력상승속도가 커서 폭발 위험성, 폭발 강도 및 피해규모가 크다는 것을 알 수 있다.

최소점화에너지는 록소프로펜산은 1 mJ < MIE < 3 mJ, 클로피도그렐 캄포르술폰염은 30 mJ < MIE < 100 mJ, 데메클로사이클린 염산염은 100 mJ

$\langle \text{MIE} \langle 300 \text{ mJ}$ , 리팜피신은  $1 \text{ mJ} \langle \text{MIE} \langle 3 \text{ mJ}$  로 측정되었고, 이 중에서 록소프로펜산과 리팜피신은 상당히 점화에 민감한 분진으로 분류되어 실질적인 점화원 제거, 불활성가스 주입 또는 방폭설계 등의 안전조치가 필요하다.

열분석 시험의 경우 원료의약품 시료의 공기 분위기와 불활성 분위기하에서 승온속도에 따른 열거동과 질량 변화를 확인하기 위해 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 사용하였으며, 공기 분위기 및 불활성 분위기에서의 차이가 뚜렷한 록소프로펜산에 대하여 산화분해로 인한 발열 거동을 kinetic 분석 프로그램을 사용하여 분석하였다. 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석 시험 결과, 공기 분위기하에서 록소프로펜산의 경우  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 산화분해로 인한 발열 반응이 뚜렷하게 나타났으며, 클로피도그렐 캄포르술폰산염과 리팜피신은  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  이상에서, 데메클로사이클린 염산염은  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  부근에서 산화분해로 인한 발열이 시작되었다. 열중량분석 결과, 질소 분위기하에서  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  이상의 온도부터 질량 감소가 시작되고 있으므로 공정온도가  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  이하에서는 분해나 휘발로 인한 급격한 가스발생에 의한 압력 상승의 가능성은 낮은 것으로 나타났다.

**중심어** : 원료의약품, 록소프로펜산, 클로피도그렐 캄포르술폰산염, 데메클로사이클린 염산염, 리팜피신, 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 최소점화에너지, 최소점화온도, 폭발지수

# 차 례

<b>요 약 문</b> .....	<b>i</b>
<b>I. 서 론</b> .....	<b>1</b>
1. 배경 및 목적 .....	1
2. 위험성평가 대상물질 .....	2
3. 평가 범위 및 내용 .....	7
<b>II. 제약산업의 화재·폭발 사고사례 분석</b> .....	<b>10</b>
1. 제약산업의 개요 .....	10
2. 정전기에 기인한 분진의 화재·폭발 사고사례 .....	15
3. 시사점 및 교훈 .....	20
<b>III. 시험 장비 및 방법</b> .....	<b>21</b>
1. 입도분석(Particle Size Analysis) .....	21
1) 시험장비 .....	21
2) 시험 방법 .....	22
2. 열분석 시험 .....	23
1) 시차주사열량계(DSC ; Differential scanning calorimeter) ·	24
2) 열중량분석기(TGA ; Thermo Gravimetric Analyzer) .....	26
3. 분진폭발특성 시험 .....	27
1) Modified Hartmann Apparatus .....	28
2) Siwek 20-L Apparatus .....	29

4. 최소점화에너지 측정시험 .....	31
1) 시험 장비 .....	32
2) 시험 방법 .....	33
5. 최소점화온도 측정시험 .....	34
<b>IV. 결과 및 고찰 .....</b>	<b>36</b>
1. 입도분석 결과 .....	36
2. 열분석 결과 .....	44
1) 시차주사열량계(DSC) 시험결과 .....	44
2) Kinetic analysis .....	49
3) 열중량분석(TGA) 결과 .....	54
3. 분진특성 분석 결과 .....	58
1) 최대폭발압력 .....	58
2) 최대폭발압력상승속도(폭연지수) .....	63
3) 폭발하한농도 .....	66
4) 최소점화에너지 .....	68
5) 최소점화온도 .....	76
4. 분진의 위험성평가 .....	81
<b>V. 원료의약품의 화재·폭발 예방대책 .....</b>	<b>88</b>
1. 분말 취급작업 중 정전기에 의한 사고 예방 안전조치 .....	88
2. 정전기에 의한 화재·폭발 방지를 위한 안전보건제도 개선(안) ...	96
<b>VI. 요약 및 결론 .....</b>	<b>100</b>
<b>VII. 참고문헌 .....</b>	<b>103</b>
<b>참고자료 .....</b>	<b>109</b>

## 표 차례

〈표 1-1〉 원료의약품 시료 4종의 물성값 .....	3
〈표 2-1〉 한국표준산업분류에 의한 제약산업의 분류 .....	10
〈표 2-2〉 의약품 및 의약부외품 제조업에서의 최근 5년간 발생형태별재해 발생 현황 .....	11
〈표 2-3〉 정전기로 인한 분진의 화재·폭발 사고사례 .....	16
〈표 2-4〉 일본에서의 정전기로 인한 분진의 화재·폭발 사고사례 ..	19
〈표 3-1〉 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 $\mu\text{m}$ 이상의 시료 .....	23
〈표 3-2〉 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 $\mu\text{m}$ 이하의 시료 .....	23
〈표 3-3〉 열분석 측정방법의 종류 .....	23
〈표 3-4〉 DSC measuring cell 사양 .....	25
〈표 3-5〉 TGA 사양 .....	27
〈표 3-6〉 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격 .....	31
〈표 4-1〉 입도분석 시험 결과 .....	38
〈표 4-2〉 DSC 및 TGA 실험조건 .....	44
〈표 4-3〉 각 온도에서 전환율에 도달하는 시간 .....	54
〈표 4-4〉 TGA 실험 결과 .....	54
〈표 4-5〉 원료의약품 시료의 최대폭발압력과 연소지속시간 시험결과 .....	60

〈표 4-6〉 분진폭발 등급 .....	63
〈표 4-7〉 원료의약품 시료의 폭발압력상승속도, Kst 및 최대폭발압력 시험결과 .....	64
〈표 4-8〉 원료의약품 시료의 폭발하한농도 시험결과 .....	66
〈표 4-9〉 원료의약품 시료의 최소점화에너지 시험결과 .....	69
〈표 4-10〉 공정온도변화에 따른 최소점화에너지의 변화 .....	71
〈표 4-11〉 영국에서의 분진의 폭발성 유무 분류 .....	81
〈표 4-12〉 NEC Division system에 의한 폭발위험장소 구분 .....	81
〈표 4-13〉 피츠버그 석탄 분진의 표준데이터 .....	83
〈표 4-14〉 상대적 폭발 위험등급 (Relative explosion hazard rating) .....	84
〈표 4-15〉 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도 .....	85
〈표 4-16〉 분진의 정전기 예방 지침 .....	85
〈표 4-17〉 원료의약품 시료의 분진폭발특성 데이터 .....	87
〈표 4-18〉 원료의약품 시료의 상대적 폭발 등급 .....	87
〈표 5-1〉 Case 별 인체 축적에너지 .....	92
〈표 5-2〉 정전기에 관련된 도체와 비도체의 구분 .....	93
〈표 5-3〉 물반응성 물질 및 인화성 고체 (산업안전보건기준에 관한 규칙 별표 1의 2호) .....	97
〈표 5-4〉 인화성 고체의 분류 .....	97
〈표 5-5〉 가연성 분진의 정전기로 인한 화재·폭발 예방을 위한 관련법의 개정(안) .....	99

## 그림 차례

[그림 1-1] 록소프로펜 나트륨 제조 반응메커니즘 .....	3
[그림 1-2] 클로피도그렐 황산수소염 제조 반응메커니즘 .....	4
[그림 1-3] 데메클로사이클린 염산염 제조 반응메커니즘 .....	5
[그림 1-4] 데메클로사이클린 염산염으로부터 미노사이클린 제조 반응메커니즘 .....	5
[그림 1-5] 리팜피신 제조 반응메커니즘 .....	6
[그림 1-6] 리팜피신 제조 반응메커니즘 .....	7
[그림 2-1] 총괄적 의약품 제조공정 .....	13
[그림 2-2] 원료의약품 제조공정 .....	14
[그림 2-3] 원료의약품의 제제화공정 .....	15
[그림 2-4] 가소제 제조공정에서의 분진폭발사고 .....	19
[그림 3-1] 입도분석 장치 .....	22
[그림 3-2] DSC(Differential Scanning Calorimeter) .....	24
[그림 3-3] TGA(Thermo gravimetric analysis) .....	26
[그림 3-4] Modified Hartmann Apparatus .....	28
[그림 3-5] Siwek 20-L Apparatus .....	30
[그림 3-6] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3) .....	33
[그림 3-7] 최소점화온도 측정장치 .....	34
[그림 4-1] 록소프로펜산 부피기준 입도분포 측정 .....	39
[그림 4-2] 록소프로펜산 수밀도 입도분포 측정 .....	39



[그림 4-25] 분진폭발 장치로부터 얻은 압력자료 .....	58
[그림 4-26] 록소프로펜산과 클로피도그렐 캄포르술폰산염의 최대폭발압력 측정결과 .....	61
[그림 4-27] 데메클로사이클린 염산염과 리팜피신의 최대폭발압력 측정결과 .....	61
[그림 4-28] 록소프로펜산과 클로피도그렐 캄포르술폰산염의 최대폭발압력과 연소지속시간 .....	62
[그림 4-29] 데메클로사이클린 염산염과 리팜피신의 최대폭발압력과 연소지속시간 .....	62
[그림 4-30] 록소프로펜산과 클로피도그렐 캄포르술폰산염의 폭발압력 상승속도 측정결과 .....	65
[그림 4-31] 데메클로사이클린 염산염과 리팜피신의 폭발압력 상승속도 측정결과 .....	65
[그림 4-32] 록소프로펜산과 클로피도그렐 캄포르술폰산염의 폭발하한농도 측정결과 .....	67
[그림 4-33] 데메클로사이클린 염산염과 리팜피신의 폭발하한농도 측정결과 .....	67
[그림 4-33] 데메클로사이클린 염산염과 리팜피신의 폭발하한농도 측정결과 .....	68
[그림 4-34] 록소프로펜산의 점화 및 화염전파 모습 (조건 : 900g/m <sup>3</sup> , 3 mJ, 120 ms) .....	68
[그림 4-35] 온도의 영향에 따른 최소점화에너지의 변화 .....	70

[그림 4-36] 록소프로펜산 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 90 ms) .....	72
[그림 4-37] 록소프로펜산 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 120 ms) .....	72
[그림 4-38] 록소프로펜산 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 150 ms) .....	72
[그림 4-39] 클로피도그렐 캄포르술폰산염 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 90 ms) .....	73
[그림 4-40] 클로피도그렐 캄포르술폰산염 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 120 ms) .....	73
[그림 4-41] 클로피도그렐 캄포르술폰산염 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 150 ms) .....	73
[그림 4-42] 데메클로사이클린 염산염 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 90 ms) .....	74
[그림 4-43] 데메클로사이클린 염산염 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 120 ms) .....	74
[그림 4-44] 데메클로사이클린 염산염 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 150 ms) .....	74
[그림 4-45] 리팜피신 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 90 ms) ..	75
[그림 4-46] 리팜피신 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 120 ms)	75
[그림 4-47] 리팜피신 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 150 ms)	75
[그림 4-48] 록소프로펜산의 MIT 시험시 점화 및 화염전파 모습 ·	77
[그림 4-49] 록소프로펜산의 MIT 시험시 미점화 모습 .....	77

[그림 4-50] 록소프로펜산 부유분진의 최소점화온도 측정결과 ..... 79

[그림 4-51] 클로피도그렐 캄포르술폰산염 부유분진의  
 최소점화온도 측정결과 ..... 79

[그림 4-52] 데메클로사이클린 염산염 부유분진의 최소점화온도  
 측정결과 ..... 80

[그림 4-53] 리팜피신 부유분진의 최소점화온도 측정결과 ..... 80

[그림 5-1] 접촉에 의한 정전기 발생과정 ..... 88

[그림 5-2] 물질별 점화에너지와 점화원의 종류 ..... 90

[그림 5-3] 방전의 종류에 따른 에너지와 가연성 물질의  
 최소점화에너지 비교 ..... 91

[그림 5-4] 불활성 가스 주입 및 드럼과 용기 등에 접지 실시 ..... 94

[그림 5-5] 수증기 첨가에 의한  
 아세톤 최소점화에너지의 변화(100°C) .....95

[그림 5-6] 가습에 의한 정전기 발생 관리 ..... 96



# I. 서 론

## 1. 배경 및 목적

최근에 들어 경제성장, 소득 수준의 향상과 생활 패턴의 변화 등으로 인한 삶의 질 향상과 고령화 추세로 인하여 건강증진과 유지를 위한 의료분야의 지출이 크게 확대되고 있으며, 우리나라 제약산업 시장규모(생산+수출+수입)는 2014년의 경우 19조 2,539억원으로 전년 대비 1.2% 증가하였으며, 2010년부터 2014년까지 5년 동안 연평균 0.5% 로 시장규모가 확대되고 있다. 이에 따라 원료의약품의 취급, 가공, 제조 및 연구 등의 활동은 지속적으로 증가하고 있다. 그러나 원료의약품의 취급, 가공 및 제조 중에 화재·폭발 등의 화학사고를 사전에 예방하기 위한 연구는 미흡하여 계속적으로 인명과 재산에 피해를 주는 사고가 발생되고 있다.

예를 들면 2016. 1. 14.(목) 22:40분경 충남 아산시 소재 (주)OO제약 원료의약품 합성3공장에서 록소프로펜 나트륨((Loxoprofen Sodium)을 제조하기 위하여 분말<sup>1)</sup>상태의 원료인 록소프로펜산(Loxoprofen Acid)를 아세톤과 정제수 혼합물이 들어있는 반응기에 투입 중 화재·폭발 발생(작업자 2명이 부상 및 천장과 반응기 주변 벽체 일부 파손) 및 2011. 4. 25(월) 08:20분경 경기도 화성시 소재 OO약품(주) 원료의약품 제조공정에서 클로피도그렐 황산수소염(CPS)을 제조하기 위하여 분말상태의 클로피도그렐 캄포르술폰산염(CPC)을 아세트산에틸(ethyl acetate) 담겨져 있는 반응기에 투입 중 투입맨홀 부위에서 화

1) NFPA 77(2014) "Chapter 15 Powders and dusts"에 의하면 분말(Powder)는 일반적으로 다음과 같이 정의된다. [Powders include pellets, granules, dust particles, and other particulate solids. Pellets have diameters greater than 2 mm, granules have diameters between 420 pm and 2 mm, and dusts have diameters of 420 pm or less. It should be noted that aggregates of pellets and granules often contain a significant amount of dust]

재·폭발이 발생(작업자 2명 분출된 화염에 화상 및 투입 맨홀 주위의 가연물 소손) 등 원료의약품 제조과정 중 원료의약품 분진으로 인한 화재·폭발사고가 발생되었다.

사고의 원인들을 살펴보면 회분식 반응기 상부 맨홀을 통해 투입된 원료가 반응기 안에서 분진운을 형성하고 먼저 투입된 인화성 액체의 증기와 혼합되어 분진폭발 분위기를 형성한 후, 정전기가 점화원으로 작용되어 발생한 사고로서 질소 등의 불활성 가스로 충분히 퍼지하여 분진폭발 분위기를 제거하거나 정전기의 대전 및 방전 방지조치를 실시하여 점화원을 제거하였다면 예방이 가능하였다.

본 위험성평가에서는 사고발생 원료의약품 등 원료의약품 분말에 대한 열적 위험성과 최소점화에너지, 폭발하한농도 등의 분진폭발특성을 분석하고, 이 데이터를 활용하여 폭발강도와 점화민감도의 곱인 폭발지수(EI) 산출하였다. 그리고 위의 모든 자료와 시험 결과를 바탕으로 화재·폭발 위험성을 평가하였다. 또한 위험성평가에 관련된 기술 자료를 사업장, 고용노동부 등 유관기관 및공단 지역본부, 지사 등에 제공하여 동종유사재해에 의한 화학사고 예방에 기여하고자 한다.

## 2. 위험성평가 대상물질

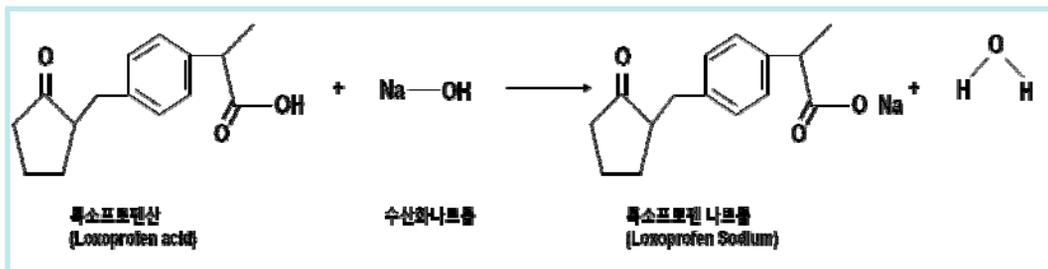
본 위험성평가에서는 원료의약품 중에서 사고원인 물질이며 화학합성 공정에 의하여 록소프로펜 나트륨 제조시 원료로 사용되는 록소프로펜산(Loxoprofen Acid)과 클로피도그렐 황산수소염 제조시 원료로 사용되는 클로피도그렐 캄포르술폰산염(Clopidogrel Camphorsulfonate) 및 발효 공정에 의하여 제조되는 데메클로사이클린 염산염(Demeclocycline hydrochloride)과 리팜피신(Rifampicin)을 평가대상 물질로 선정하였고, 4종의 시료에 대한 분진 특성 시험과 열분석 시험에서는 시료에 대한 건조나 분쇄 등의 전처리는 실시하지 않고 사업장에서 제공된 상태의 조건에서 시험평가를 수행하였다.

4종의 원료의약품 시료에 대한 기본 물성값은 <표 1-1>과 같다.

<표 1-1> 원료의약품 시료 4종의 물성값

물질명	록소프로펜산	클로피도그렐 캄포르술폰산염	데메클로사이클린 염산염	리팜피신
CAS No.	68767-14-6	120202-68-8	64-73-3	13292-46-1
분자식	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> ClNO <sub>2</sub> S·H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>21</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ·HCl	C <sub>43</sub> H <sub>58</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>
분자량	246.3	554.13	501.31	822.94
외관	백색 분말	백색 분말	황색 분말	적색 분말

선정된 4종의 시료를 사용하여 제조된 원료의약품 중 록소프로펜 나트륨(Loxoprofen Sodium)은 록소프로펜산과 수산화나트륨 용액을 25 ℃ ~ 30 ℃ 온도에서 30분 정도 반응시켜 생산되고, 생산된 록소프로펜 나트륨은 탈수, 여과, 건조 등의 공정을 거쳐 최종제품으로 만들어진다. 이에 대한 간략한 반응 메커니즘은 [그림 1-1]과 같다.

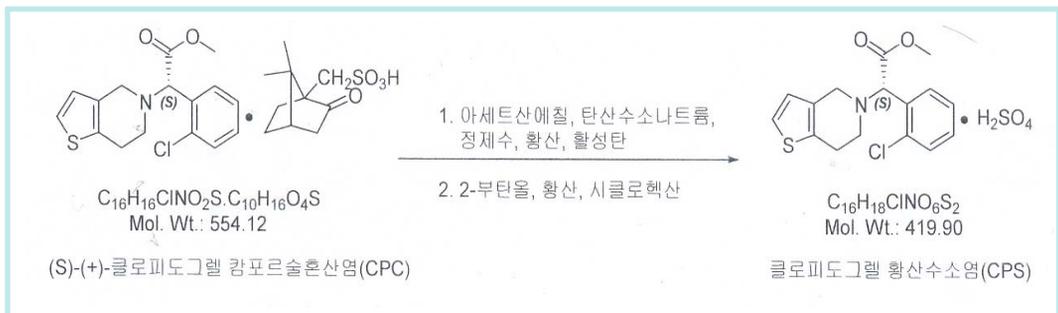


[그림 1-1] 록소프로펜 나트륨 제조 반응메커니즘

록소프로펜 나트륨은 비스테로이드성 소염진통제로서, 이 약물은 현저한 진통, 해열 작용을 가지며 상대적으로 약한 소화관궤양형성을 나타낸다. 그러나 록소프로펜 그 자체는 프로스타글란딘의 생합성을 억제하지는 못하고 그 대사

체가 약리활성을 가지는 프로드러그(Prodrug)이다. 이 약물은 분자내에 두 개의 chiral center를 가지며 4개의 이성체를 가지는 racemate로서 판매된다. 각 이성체의 cyclopentanone moiety가 입체 선택적으로 환원되어 약리활성을 가지는 여덟 개의 대사체로 된다. 그 후 glucuronide 포함체로 소실되는 것이 사람에서 이 약물의 주된 대사경로이다. 또한, 1986년 이후 일본에서 시판되기 시작하여 체내에 빠르게 흡수되고 높은 활성을 나타내며, 다른 NSAIDs 계열의 약물보다 위장관에 상대적으로 약한 부작용이 나타나서 현재 경구용 제제로 널리 사용되고 있다. 그리고 흰색, 황색 결정을 나타내며 물이나 메탄올에 잘 녹고 에테르에는 불용성을 나타낸다.

클로피도그렐 황산수소염(Clopidogrel bisulfate)은 클로피도그렐 캄포르술폰산염을 탄산수소나트륨 용액 등과 반응시키고, 2-부탄올 등으로 정제하여 제조한다. 이에 대한 간략한 반응메커니즘은 [그림 1-2]와 같다.



[그림 1-2] 클로피도그렐 황산수소염 제조 반응메커니즘

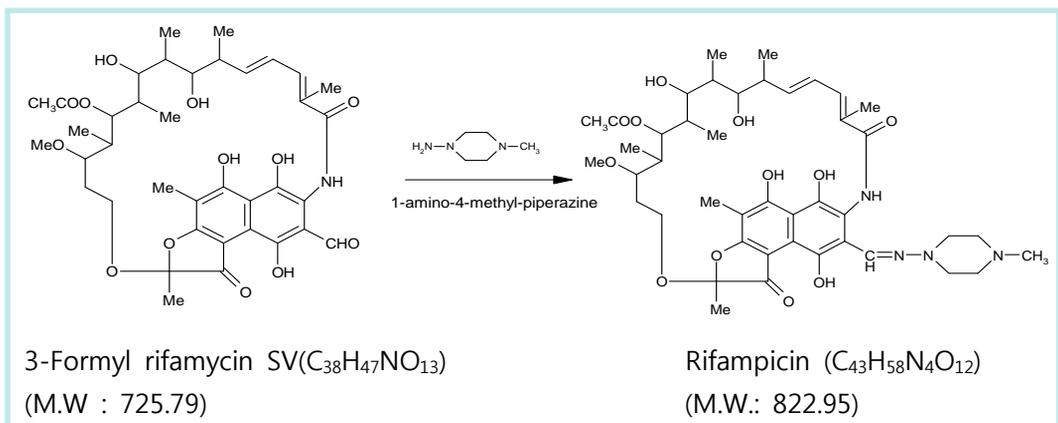
클로피도그렐 황산수소염은 혈소판 응집을 방해하는 약으로 혈관내에 혈전이 생기는 것을 막아 심근경색, 뇌졸중의 재발을 방지하기 위해 사용한다. 또한 혈전의 위험이 있는 질환에서 아스피린만으로는 충분한 치료 효과를 얻지 못하였을 때 단독 또는 추가하여 처방하거나, 아스피린보다 위장관에 대한 부작용이 상대적으로 적어 아스피린을 대체하여 사용할 수 있다.

데메클로사이클린 염산염(DMCT, Demeclocycline hydrochloride)은 Deme



데메클로사이클린 염산염(DMCT, Demeclocycline hydrochloride)은 테트라사이클린계의 광범위 항생제인 미노사이클린(Minocycline)의 원료로서 항이노호르몬 부적절 분비증후군의 치료약으로도 사용되고 있다. 테트라사이클린계 약제는 1948년 *Streptomyces aureofaciens*에서 추출된 클로르테트라사이클린(chlortetracycline)이 처음 소개되면서 호기성 그람양성균 및 그람음성균, 혐기균, 리케치아, 마이코플라스마, 클라미디아, 말라리아 등 여러 종류의 세균에 우수한 항균 효과를 보여 ‘광범위 항생제’로 알려지게 되었으며, 1950년에 옥시테트라사이클린(oxytetracycline), 1952년에 테트라사이클린(tetracycline), 1957년에 디메틸클로르테트라사이클린(demethylchlortetracycline), 1959년에는 메타사이클린(methacycline), 1960년대에 들어 독시사이클린(doxycycline)과 미노사이클린(minocycline)이 개발되었다.

리팜피신(Rifampicin)은 리파마이신 SV(Rifamycin SV)를 에틸아세테이트에 용해시킨 후 1-amino-4-methyl-piperazine 등과 반응시키고 석출, 탈수, 건조, 혼합 등의 과정을 거쳐 제조되고, 리팜피신 제조시의 중간체인 리파마이신 O에 2-아미노-4-메틸피리딘과 아스코르빈산을 용매하에서 반응시켜 리팜시민을 결정화하여 여과/건조 등의 과정을 거쳐 최종 제품을 생산한다. 이에 대한 간략한 반응메커니즘은 [그림 1-5], [그림 1-6]과 같다.



[그림 1-5] 리팜피신 제조 반응메커니즘



에너지의 점화원이 존재할 때 발생한다. 그 피해 결과가 인적, 물질적 및 산업 생산에 영향을 준다는 측면에 가스폭발과 유사하다. 분진폭발과 가스폭발을 구별하는 주요인자는 폭발을 일으키는 연료의 상이 고체상과 가스상 이라는 것이다. 그러므로 분진폭발을 예방하고 피해결과를 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 가스폭발의 경우에는 분자량이 적고 균일한 크기이나 분진폭발의 경우에는 입자들의 크기와 분자량이 다양하고 중력이 입자의 거동에 영향을 주기 때문이다. 또한 폭굉보다는 폭연으로 나타내는 것이 일반적이다.

분진폭발이 발생되기 위해서는 분진이 가연성이고, 대기중에 부유되어 있어야 하고, 농도가 폭발농도 범위 안에 존재하여야 하고, 화염 전파를 일으킬 수 있는 입도의 분포를 가져야 하고, 연소를 지속할 수 있는 충분한 양의 산화제가 있어야 하며, 화염 전파를 개시하기에 충분한 에너지의 점화원이 존재하여야 한다. 분진폭발의 첫 번째 기록은 1795년 Count Morozzo에 의하여 기록된 이탈리아 토리노에 위치한 밀가루 창고에서의 폭발이다.

이와 같이 분진폭발은 탄광이나 식품가공 산업에서만 일어나는 것이 아니라 목재 및 제지 산업, 발전 산업(분쇄 석탄, 이탄), 금속 및 금속가공 산업(금속 분말 및 분진), 화학공정 산업(의약품, 염료, 농약), 고무 산업 및 섬유산업(면, 울) 등 다양한 산업분야에서 발생되고 있으며, 점화원으로는 화염과 직접가열, 고온작업, 백열 물질, 고온표면, 정전기 불꽃, 전기 불꽃, 마찰 불꽃, 충격 불꽃, 자체발열 또는 자연발화, 정전기, 조명기구 등이 작용되고 있다.

작업장내에서 분진의 폭발위험성을 평가하고 안전기준을 수립하기 위해서는 취급되거나 가공되고 있는 분진들의 폭발 특성을 아는 것이 중요하다.

분진의 폭발 특성은 일반적으로 폭발 강도(Severity of explosion)와 폭발 가능성(Likelihood of explosion)의 두 그룹으로 분류할 수 있다.

최대폭발압력과 최대폭발압력상승속도는 폭발 강도를 추정하는 주요 인자로

서 유럽이나 미국의 표준 규격(EN 14034-1, EN 14034-2, ASTM E 1226)에 따른 1 m<sup>3</sup> 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 폭발위험성을 결정하고 화재·폭발사고 예방대책을 수립에 활용하고 있다.

본 위험성평가에서는 원료의약품의 물리·화학적 특성에 대한 선행 조사를 바탕으로 원료의약품 분진에 의해 발생할 수 있는 화재·폭발 사고의 위험성을 시험 결과를 기초하여 평가하였다.

먼저 공정의 반응온도 증가에 따른 열분해 위험성 등 열적 거동의 특성을 조사하기 위하여 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimeter)와 열중량분석시험장치(TGA, Thermo Gravimetric Analysis)를 활용하여 승온 속도 변화에 따른 열안정성을 관찰하고 평가하였다.

다음으로 최대폭발압력(Pmax), 최대폭발압력상승속도((dP/dt)max), 부유 상태에서의 최소점화온도와 최소점화에너지 및 폭발하한농도 시험을 실시하고, 분진폭발지수(Kst)와 폭발강도(Explosion Severity)와 점화민감도(Ignition sensitivity)의 조합으로 구성된 폭발지수(Explosion index)를 산출하여 화재·폭발 위험성을 고찰하였다. 그리고 원료의약품 분진에 의한 화재·폭발 사고의 점화원으로서 정전기가 작용했는지 추정하기 위해 최소점화에너지와 정전기 방전에너지를 비교하였다.

추가적으로 정전기에 기인한 분진의 화재·폭발 사고사례를 정리하여 정전기 방전에너지가 충분히 점화원으로 작용할 수 있다는 것을 제시하였고, 또한 정전기에 의하여 발생하는 방전에너지의 크기를 조사하여 정전기로 인한 화재·폭발 사고의 예방대책 수립에 도움이 되도록 하였다.

## Ⅱ. 제약산업의 화재·폭발 사고사례 분석

### 1. 제약산업의 개요

제약산업은 국민의 건강관리 및 각종 질병의 진단, 치료 및 예방을 위하여 의약품을 연구개발·제조·가공·보관·유통하는 것과 관련된 산업으로서, 고령화와 의료기술의 발달 등으로 인하여 지속적으로 성장하고 있으며 의약품의 제조, 유통 등 전 과정을 국가가 엄격하게 통제하고 있다.

또한, 제 9차 한국표준산업분류(KSIC)상 제조업, 도·소매업 및 서비스업 분류에 각각 포함되어 있으며 세부 산업분류 기준으로는 <표 2-1>과 같이 분류할 수 있다.

<표 2-1> 한국표준산업분류에 의한 제약산업의 분류

대분류	중분류	세세분류	비고
제조업	의료용 물질 및 의약품 제조업 (C21)	의약품 화합물 및 향생물질 제조업(C21101)	
		생물학적 제제 제조업(C21102)	
		완제 의약품 제조업(C21210)	
		한의약품 제조업(C21220)	제외
		동물용 의약품 제조업(C21230)	제외
	의료용품 및 기타 의약품관련제품 제조업(C21300)	제외	
도매 및 소매업	도매 및 상품중개업 (G46)	의약품 도매업(M70113)	동물용 제외
	소매업 (G47)	의약품 및 의료용품 소매업(M70113)	의료용품 제외
전문, 과학 및 기술 서비스업	연구개발업 (M70)	의학 및 약학 연구개발업(M70113)	

그리고 고용노동부고시 제2015-101호 「고용보험 및 산업재해보상보험의 보험료징수 등에 관한 법률」에 따라 2016년도에 적용할 사업종류별 산재보험료율에 의하면, 중분류의 의약품 및 화장품 향료 제조업(210)에서 의약품 및 의약품부외품 제조업(21001)으로 나타난다. 최근 5년간 의약품 및 의약품부외품 제조업에서 발생한 폭발·파열, 화재, 이상온도 접촉, 화학물질 누출·접촉 등의 발생형태별 사고현황은 <표 2-2>와 같으며 전체 산업 재해율('15년 0.50%, '14년 0.53%, '13년 0.59%, '12년 0.59%, '11년 0.65%) 보다 낮은 경향을 보이는 것을 알 수 있다.

<표 2-2> 의약품 및 의약품부외품 제조업에서의 최근 5년간 발생형태별재해 발생 현황

구분	근로자수	재해율 (%)	재해자수	폭발파열	화재	이상온도접촉	화학물질누출접촉	떨어짐	넘어짐	부딪힘	물체에맞음	끼임	절단베임찔림	기타
'15년	42,776	0.16	67	1	1	6	0	6	6	1	0	24	6	16
'14년	41,319	0.20	81	1	2	7	2	5	9	7	1	19	7	43
'13년	37,791	0.19	70	1	2	0	3	6	9	3	1	22	1	44
'12년	38,882	0.27	105	3	2	0	3	7	13	5	2	41	6	71
'11년	35,473	0.26	94	11	0	2	1	4	7	6	5	27	9	50

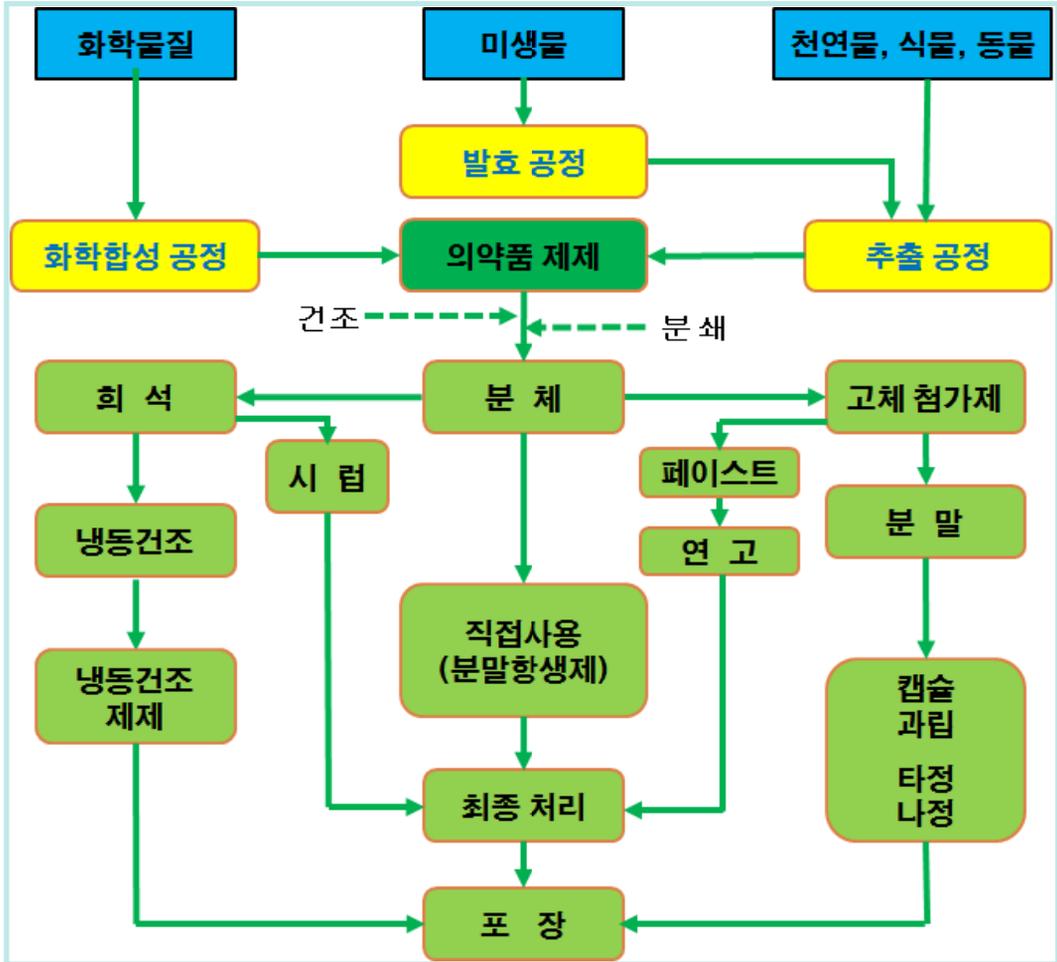
현재 국내 제약업계에서 출시되는 의약품은 신약(New drugs), 제네릭 의약품(Generic drugs), 개량신약(IMD, Incrementally Modified Drug)의 세 종류로 구분할 수 있다. 신약은 말 그대로 화학구조나 본질 조성이 전혀 새로운 신물질의약품 또는 신물질을 유효성분으로 함유한 복합제제 의약품으로서 의약품은 효능, 독성시험을 포함하여 임상시험을 해야 하므로 제품 개발 기간이 길고, 천문학적 금액이 소요된다. 제네릭 의약품은 기존에 있던 신약의 특허가 만료된 후 성분, 용법, 용량, 투여 경로, 성능특성 및 사용 용도가 동일하고 생물학적으로 동등함을 입증 받은 의약품으로서 일반적으로 특허로 보호받는 신약이 특허가 만료되어 독점권을 상실하면 다수의 제약사에서 약효 및 품질 등

이 동등하게 제조된 의약품을 만든다. 사용 구분에 따라 전문의약품과 일반의약품으로 분류된다. 다른 표현으로 복제약(Copy Drugs)이라고도 하는데 올바른 표현은 아니다. 개량신약은 기존 약물의 구조나 제제, 용도 등을 약간 변형시켜서 얻어지는 약물을 통칭하며, 구조를 변형시켜 얻어지는 개량신약에는 신규염, 용매화물, 이성체, 프로드러그(Prodrug) 등이 대표적인 예이다.

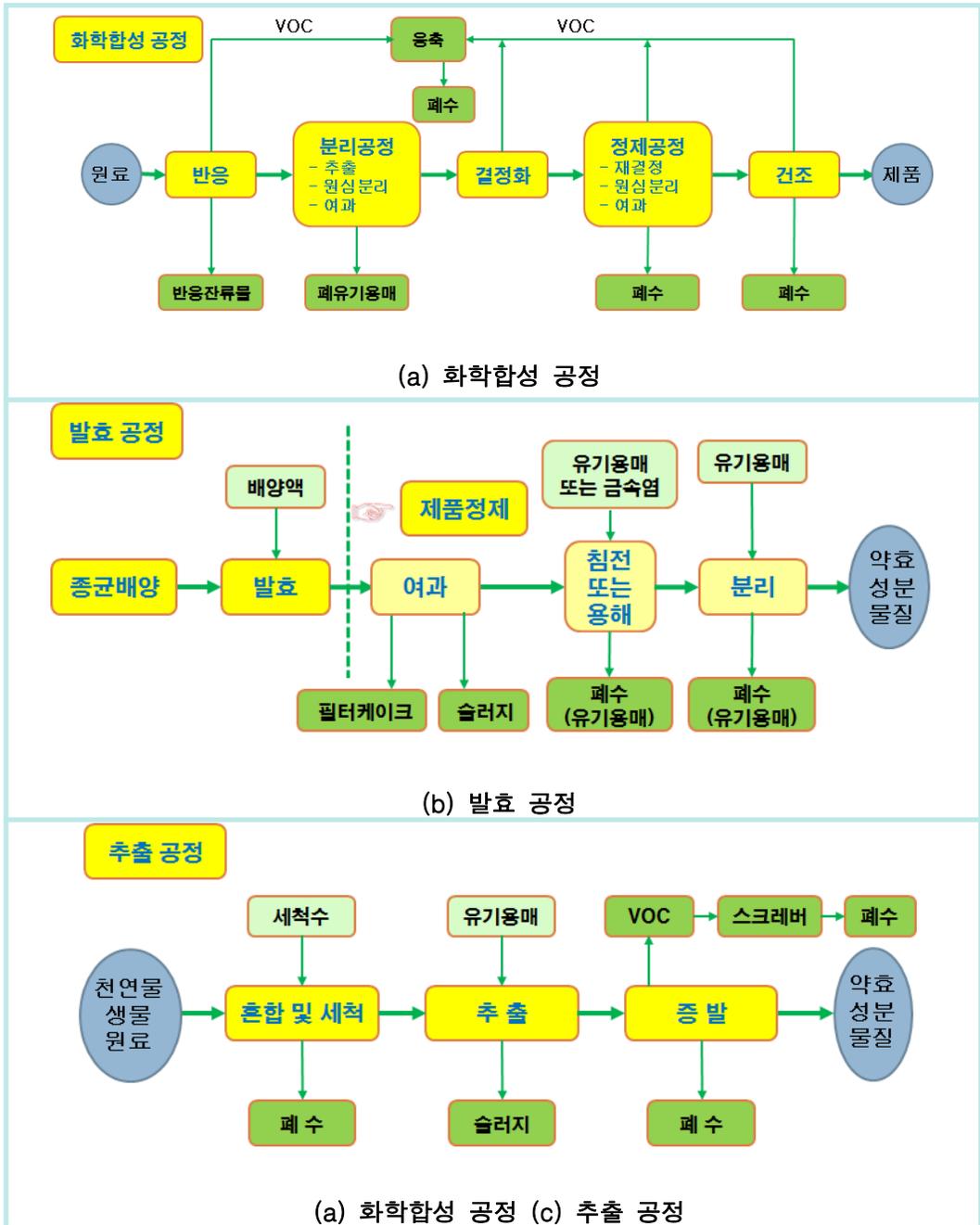
원료의약품이란 신약 및 제네릭 완제의약품을 제조하기 위한 원재료의 총칭으로 사람에게 투여가 용이하게 제제하기 바로 전단계의 의약을 의미한다. 원료의약품은 사용 용도에 따라 약효의 성분을 갖는 주성분(API, Active Pharmaceutical Ingredients)과 약효를 나타내지 않는 보조성분(IPI, Inactive Pharmaceutical Ingredient)으로 분류되며, 약효군 별로는 크게 심혈관, 항균항생제, 위장관계, 호흡기관계, 항암제 등으로 분류된다.

원료의약품은 일반적으로 구조적으로 복잡한 유기화학 물질로 정밀한 조건에서 회분식 반응기를 사용하여 여러 단계의 복잡한 회분식 반응과 중간체를 거쳐 제조되고, 시장에서 유통되어 소비자 사용 조건을 만족시킬 수 있는 의약품이 될 때까지는 몇 일 또는 수개월이 소요되어 만들어진다. 이러한 제조공정의 후반부에 도달해서야 비로서 다른 의약품 중간체나 원료물질이 생산된다.

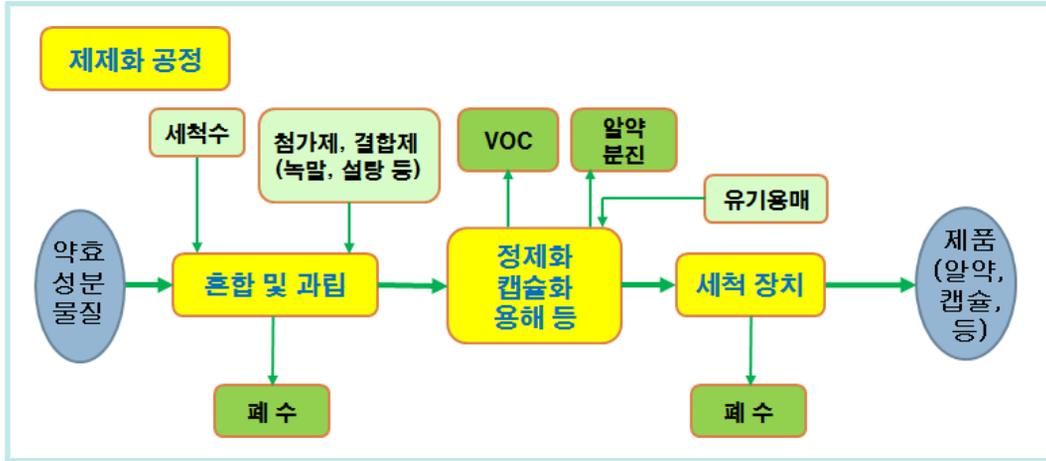
원료의약품 제조, 완제의약품 제조 등 총괄적인 의약품 제조공정은 [그림 2-1] 과 같으며, [연구 & 개발(R & D)] ⇒ [원료의약품 제조공정] ⇒ [의약품의 제제화공정] ⇒ [완제의약품의 판매] 와 같이 분류할 수 있다. 이 중에서 원료의약품의 제조공정을 세분화 하면 [그림 2-2]와 같이 3가지 제조공정으로 분류할 수 있으며, 원료의약품은 화학합성(Chemical synthesis), 발효(Fermentation), 천연물이나 생물로부터의 추출(Extraction) 공정 또는 3 가지 공정들의 조합에 의하여 제조된다. 제조된 다량의 원료의약품을 혼합, 분쇄, 증발 등의 조작을 통하여 약물의 투여하기에 적합한 형체와 성상으로 만드는 제제화공정은 [그림 2-3]과 같다.



[그림 2-1] 총괄적 의약품 제조공정



[그림 2-2] 원료의약품 제조공정



[그림 2-3] 원료의약품의 제제화공정

## 2. 정전기에 기인한 분진의 화재·폭발 사고사례

분진폭발은 산업현장에서 증기운폭발(VCE)과 비등액체 팽창 증기폭발(BLEVE)과 함께 가장 심각하고 광범위한 폭발로서 공기중에 부유되어 있는 미세한 고체입자의 급격한 연소결과에 의하여 발생되며, 고체입자가 미세하면 할수록 더욱더 빠르고 급격하게 진행된다. 또한 연소속도나 폭발압력은 가스폭발과 비교하여 작으나 연소시간이 길고, 발생 에너지가 크기 때문에 파괴력과 연소성이 커서 설비 등의 물적 피해 뿐만 아니라 작업자의 부상 또는 사망의 인적 피해를 일으킨다.

본 연구에서는 2006년도부터 2016년 3월 까지 국내에서 발생한 분진폭발에 의한 중대재해 및 중대산업사고 중에서 분진 취급작업 또는 가공작업 중에 정전기 발생이 점화원으로 추정되는 화재·폭발 사고사례를 <표 2-3>과 정리하였다. 사고사례를 살펴보면 [그림 2-4] 과 같이 대부분이 아세트, 에탄올 등의 유기용제가 들어 있는 반응기, 혼합기 등의 화학설비에 원료의약품, 고무, 안료, 수지 등의 미세한 고체입자 원료를 인력에 의하여 투입하다가 고체입자와 화학설비 벽면간의 충돌·마찰, 고체입자 상호간의 충돌·마찰, 고체입자와 포

장 비닐과의 마찰 및 고체입자와 작업자의 마찰 등에 의해서 정전기가 대전된 후 방전되면서 발생한 화재·폭발 사고로서 화학설비와 포장 용기 등에 대하여 접지 및 본딩을 실시하고 작업자가 정전기 대전방지용 안전화와 제전복을 착용하는 등 정전기 발생 제거 조치를 하였더라면 사고의 피해를 감소시키거나 예방이 가능한 사고였다.

일본에서의 분진 취급 작업 중에 정전기로 인한 화재·폭발 사고는 <표 2-4>와 같은 사례가 있다.

**<표 2-3> 정전기로 인한 분진의 화재·폭발 사고사례**

발생일	사고 개요
2006년 8월	반응기 작업장에서 제품을 만들기 위해 용제가 들어 있는 반응기의 뚜껑을 열고 가루 원료를 넣는 중에 반응기 내부의 용제가스가 불출되면서 마찰에 의한 정전기 불꽃으로 순간 폭발이 일어나 화상을 당함
2007년 10월	오후2시경 당사 작업장 2층 수지생산 공정에서 부재료 포대를 인력 투입 하던 중 반응기에 유증기가 잔존상태에서 정전기 발생으로 화재가 발생하여 근로자 안면부에 화상을 당함
2007년 11월	사업장내 TTR 조액시에서 잉크를 제조하기 위하여 원료(분말)를 투입(160 kg, 20 kg 8bag)하는 과정에서 40 kg(2bag)을 투입 완료하는 시점에 정전기로 인한 불꽃이 발생되어 얼굴 및 양팔에 화상을 당함
2007년 11월	14:35분경에 전남 여수시 소재 OOOOO화학(주) 1공장 큐멘 제조 공장에서 (유)OO환경 소속의 OOO이 벤젠 공급 라인상에서 벤젠의 불순물을 제거하는 용기(FD-1105A/B, Benzene Feed Guard Beds) 내부의 충전물(백토류) 교체작업 과정에서 충전물을 하부 맨홀에서 천으로 제작된 호스를 통해 3m 이하의 프레콘백으로 중력에 의해 이송하던 중 정전기(충진물 내부의 벤젠을 충분히 제거하지 못하고 배출 작업 실시)에 의해 프레콘백에서 화재가 발생하였고, 화염이 호스를 통해 프레콘백 상부의 재해자에게 전달되어 화상을 당함
2008년 2월	13시경에 김해시 소재 OO기업(주)의 교반실(접착제 배합 수행)에서 접착제 배합을 위해 유기용제가 들어있는 배합 탱크에 천연고무를 투입하던 중 정전기에 의한 화재가 발생되어 작업자의 얼굴에 화상을 당함

발생일	사고 개요
2008년 6월	15시 14분경 전남 익산시 소재 (주)OOOOO 익산공장 소속의 OOO외 3명이 PL60동에서 추출기(NPT-101) 맨홀을 통해 원료(버터유 분말)를 투입하던 중(2명은 교대로 20 kg의 포대를 투입하고 있었으며 2명은 주위에서 보조) 추출기 내부에 체류하고 있던 용매(에탄올) 증기가 버터유 분말을 투입하면서 발생한 정전기(추정)에 의하여 폭발하면서 4명의 근로자가 부상을 당함
2009년 12월	코팅1반 열처리 준비실의 집진기 흡입구 앞에서 열처리를 완료하고 상온에서 냉각한 제품을 용기에서 분리한 후 해당용기에 담겨져 있는 Powder를 털어내는 순간 갑자기 Powder에서 불꽃이 점화되어(정전기에 의한 스파크로 추정) 착용하고 있던 작업복으로 불꽃이 전가되면서 얼굴과 상체 일부 부위에 화상을 당함
2011년 4월	성형2실 배합공정의 컴파운드 믹싱을 하는 과정에서 안료통에 담긴 종합안료를 투입하고 안료통에 묻은 컴파운드를 MMA를 사용하여 스프레이방식으로 청소하던 중 정전기가 발생하여 안료통에 붙은 불이 얼굴로 올라오면서 화상을 당함
2011년 4월	08:20분경 경기도 화성시 소재 OO약품(주) 원료의약품 제조공정에서 클로피도그렐 황산수소염(CPS)을 제조하기 위하여 분말상태의 클로피도그렐 캄포르술폰산염(CPC)을 아세트산에틸(ethyl acetate) 담겨져 있는 반응기에 투입 중 투입맨홀 부위에서 화재·폭발이 발생하여 작업자 2명 분출된 화염에 화상을 당하고 투입 맨홀 주위의 가연물이 소손됨
2011년 7월	09:00부터 대표자 OOO와 함께 작업장 내 비산된 분진을 청소 후, 불밀기계 및 집진기의 이상 유무를 확인하기 위하여 불밀기계 및 집진기를 가동하여 육안 점검 중 집진기내에 포집된 아연 분진이 정전기에 의하여 폭발이 발생하여 찢어진 집진기 사이로 화염이 분출되어 원료투입구 근처에 있던 재해자가 전신의 화상을 입음
2011년 8월	OO전자 M/A반 2층 옥상 분말집진기에서 집진기 내부에 포집된 Mg/Al 분말을 회수하기 위하여 집진기의 분말 배출구 밸브를 개방코자 건물내부에 설치된 밸브를 조작하였으나, 분말 멩침 현상으로 인하여 밸브가 개방되지 않아, 임시로 비닐포대와 나무막대를 이용하여 막힌 밸브를 개방하는 과정에서 막혀있던 분말이 급속하게 배출되어 정전기로 추정되는 점화원에 의해 화재가 발생하여 작업자가 화상을 당함

발생일	사고 개요
2012년 7월	대정비기간에 응축기 정비과정(해체)에서 배관 cleaning 도중 배관내 잔류해있던 미립자가 다량의 산소와 접촉하고 정전기 등의 발생으로 인하여 급격한 산화연소반응이 발생되어 작업자가 화상을 당함
2012년 10월	오전11시 10분경 OO산업 생산현장 내 5호기 1.5ton 반응기의 수지 용해 작업 중 폴리스틸렌 수지 투입시에 정전기로 발생으로 인하여 작업자가 화상을 당함
2014년 8월	제품 정제과정에서 조제품 투입 중 정전기 발생으로 인하여 용제(메탄올)이 발화하여 화상을 당함
2014년 12월	오전 03시경 야간작업 중 교반 2호기에서 수지 3포대를 투입한 후 송진과 BHT를 투입하는 과정에서 정전기로 인하여 화재가 발생하여 작업자가 화상을 당함
2015년 1월	오후 2시 20분경 덕산 공장 나동 2층 작업장에서 혼합기에 고무를 녹이는 작업을 하기 위해 고무를 투입하던 중 주변에 정전기가 발생하여 혼합기안에 유증기와 만나면서 화염이 발생되어 얼굴과 목, 팔부위에 화상을 당함
2015년 1월	19시 경 미량의 아세톤(함유량 0.33 %)을 사용하는 배합실 3호기 Ribbon Blender(리본 혼합기)에 Resin 원료 투입 중 정전기에 의하여 혼합기 내부에서 작은 폭발이 발생되었고 이로 인해 원료투입 중이던 작업자가 얼굴 일부분에 화상을 당함(미량의 아세톤 투입 후 배합기 내부 잔류하는 유기 용제 증기의 환기를 위하여 Resin 투입 전 개폐기를 열고 충분히 환기 후 Resin 원료를 투입했으나 환기를 시키지 않은 상태에서 작업 실시)
2015년 9월	암로디핀 베실산(고혈압 원료의약품) 생산을 위해 반응기에 이소프로필알콜(IPA)를 채운 후 암로디핀베이스(고체상 분말)을 투입하던 과정 중 반응기 내부에 순간적으로 화염이 발생(정전기로 추정)하면서, 투입 물질 20~30 kg(추정)이 반응기 외부로 누출되고, 작업자 3명이 화상을 당함
2016년 1월	22:40분경 충남 아산시 소재 (주)OO제약 원료의약품 합성3공장에서 록소프로펜 나트륨((Loxoprofen Sodium)을 제조하기 위하여 분말상태의 원료인 록소프로펜산(Loxoprofen Acid)를 아세톤과 정제수 혼합물이 들어있는 반응기에 투입 중 화재·폭연이 발생하여 작업자 2명이 부상을 당하고 천장과 반응기 주변 벽체 일부 파손됨
2016년 3월	16:48분경 경기도 연천군 소재 OO화학(주)의 가소제((DOTP, Dioctyl Terephthalate) 제조과정에서 작업자 2명이 분말상태의 테레프탈산(PTA, Purified Terephthalic Acid)을 옥탄올(2-Octanol)이 들어있는 반응기에 직접 투입하던 중 폭연·화재가 발생하여 작업자 1명 사망하고 1명이 부상을 당함

〈표 2-4〉 일본에서의 정전기로 인한 분진의 화재·폭발 사고사례

발생일	사고 개요
1986년 4월	치바현 치바시 화학 공장에서 제품인 안트라센 (C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> )의 계량 작업 중(상부 호퍼→계량 호퍼→하부 호퍼)에 계량 호퍼에 부착되어 있던 제품이 하부 호퍼로 내려가도록 하기 위해 계량 호퍼를 때리고 난 후, 다음 제품을 상부 호퍼에서 계량 호퍼로 이송도중에 계량 호퍼내에 가연성 분진운이 생성되고 상부 호퍼에서 발생한 정전기가 점화원이 되어 분진폭발이 발생되어 1명이 부상을 당함
1990년 11월	치바현 이치하라시 화학 공장에서 폴리카보네이트 제조장치의 원료 호퍼에 비스페놀 A 분말을 투입하는 작업에 갑자기 폭발이 발생하여 1명이 부상을 당함 (호퍼 내부 연소 방지를 위해 질소를 흘려 있었지만, 사고시에는 비스페놀 A가 담긴 톤백과 호퍼의 간격이 평소보다 크고, 또한 작업 단계를 잘못했기 때문에 호퍼 내에 공기가 다량으로 들어간 것이 원인으로 추정되며 점화원은 정전기로 추정됨)
2012년	폴리프로필렌 재질의 유연벌크용기(안에는 폴리에틸렌 재질의 포장비닐백)에 담긴 비소페놀 A를 반응기 안에 투입하다가 정전기에 의한 화재·폭발이 발생하여 3명이 부상을 당함



[그림 2-4] 가소제 제조공정에서의 분진폭발사고

### 3. 시사점 및 교훈

원료의약품 제조시 주요 공정으로 반응기에 아세톤 등과 같은 유기용제 용매를 넣은 후 원료의약품 분말과 기타 원료를 투입하여 화학반응을 진행하고 있으나, 사고 사례에서와 같이 작업자들에 대하여 원료 분말들을 인력으로 반응기 안으로 투입시 정전기로 인한 분말 및 미세하게 쪼개진 분말입자(분진)의 화재·폭발 위험성에 대해 충분한 교육이 실시되지 않았고, 분진 취급 작업시 발생하는 위험성에 대해서도 정확히 인식하지 못하고 있는 것을 알 수 있었다. 또한 사고 발생의 중요한 요소 중 하나인 유기용제와 분말의 최소점화에너지에 대한 정보가 사업장내에 비치된 물질안전보건자료에 누락되어 있거나 잘못 기록되어 있어 사고예방에 도움이 되지 않았고, 화학설비에 접지와 본딩이 적절하게 설치되어 있지 않은 것을 알 수 있었다.

이와 같은 사고를 예방하기 위해서 무엇보다도 취급물질의 화재·폭발특성 자료의 확보가 필요하며, 이러한 위험성 자료에 근거하여 작업자에게 작업 공정과 취급 물질의 위험성에 대한 사전 교육이 필요하다. 그리고 접지 등을 통한 정전기 제거, 질소 퍼지에 의한 분진폭발 분위기 및 원료 분말의 인력투입 방법 등의 개선이 요구되어진다. 그리고 화학설비안에 유기용제와 분말이 공존시에는 혼성 혼합물(Hybrid mixture)을 형성하여 화재·폭발의 위험성이 증가되므로 각별한 주의가 요구되어진다. 또한 미세한 고체입자 원료를 화학설비에 투입하는 유사한 공정에도 정전기에 의한 분진의 화재·폭발 위험성 교육과 사고예방 대책의 수립이 필요하다.

## Ⅲ. 시험 장비 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)으로 세 분류로 나눌 수 있다. 또한 시료의 분산 상태에 따라 습식과 건식으로 나눌 수 있는데 습식은 물, 알코올과 같은 액상의 매질에 측정하고자 하는 물질을 분산시켜 분석하는 방법이며 건식은 압축공기 혹은 진공으로 분진형태의 시료를 부유시켜 측정하는 방법이다. 본 시험에 사용된 시험장비 LS 13320은 광산란법에 적합하도록 설계되어 있으며 건식 방식으로 시료를 투입한다. 광산란법은 시료 입자들에 의해 산란된 빛의 패턴을 측정하여 입자 크기 및 분포를 측정하는 방법이다. 시료를 투입하여 적정한 농도의 시료가 순환하는 cell에 레이저가 투사되면 이 레이저는 입자에 의해 표면에서 산란되게 되고, 수십 개의 검출기(각각의 검출기는 고유의 각도값을 가짐)가 산란되는 레이저의 빛의 각도를 측정하게 되며 이를 통해 입자의 크기 및 분포를 측정하게 된다.

#### 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)  $\mu\text{m}$



[그림 3-1] 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 입도값으로 결정한다. 재현성 허용 편차는 <표 3-1> 및 <표 3-2>와 같다.

〈표 3-1〉 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10  $\mu\text{m}$  이상의 시료

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

〈표 3-2〉 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10  $\mu\text{m}$  이하의 시료

입도 평균값	최대허용편차
D <sub>10</sub>	10 %
D <sub>50</sub>	6 %
D <sub>90</sub>	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 3-3〉과 같다. 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

〈표 3-3〉 열분석 측정방법의 종류

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

## 1) 시차주사열량계(DSC ; Differential scanning calorimeter)

DSC(시차주사열량계)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mWs나 mJ로 나타낸다. 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상응하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

### (1) 시험장비

#### 가) 장비명 및 제작사

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



[그림 3-2] DSC(Differential Scanning Calorimeter)

## 나) 장비 구성 및 사양

- DSC는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30)℃ 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있으며, measuring cell 의 사양은 <표 3-4>와 같다.

〈표 3-4〉 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) 시험방법

가) 시험 규격 : ASTM E 537-12(Standard test method for the thermal stability of chemicals by Differential Scanning Calorimeter)

나) 적용 대상 : 금속, 유기 화합물, 고분자 등

다) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 μl이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

라) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 알루미늄(Al) 재질의 pan을 사용하였으며, vented pan에 시료를 담은 후, piercing kit를 이용해 1 mm 가량의 pinhole을 뚫은 lid로 sealing tool을 이용하여 밀봉하였다.

시료량은 약 3 mg, 질소 및 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 측정하였으며, (1 ~ 10) °C/min의 승온속도로 30 °C ~ 500 °C의 온도범위에서 측정하였다.

## 2) 열중량분석기(TGA ; Thermo Gravimetric Analyzer)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 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

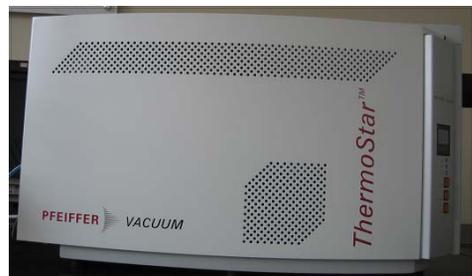
- 장비명 : TGA/DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)

#### 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 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있고 사양은 <표 3-5>과 같으며, 본 시험에서 가스분석은 제외하였다.



(a) TGA



(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 3-3] TGA(Thermo gravimetric analysis)

〈표 3-5〉 TGA 사양

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

## (2) 시험방법

- 가) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게변화가 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 5 mg을 분취하여 alumina (Aluminum oxide) 재질의 open pan에 시료를 담아 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 10 °C/min의 승온속도로 30 °C ~ 800 °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(Pmax), 분

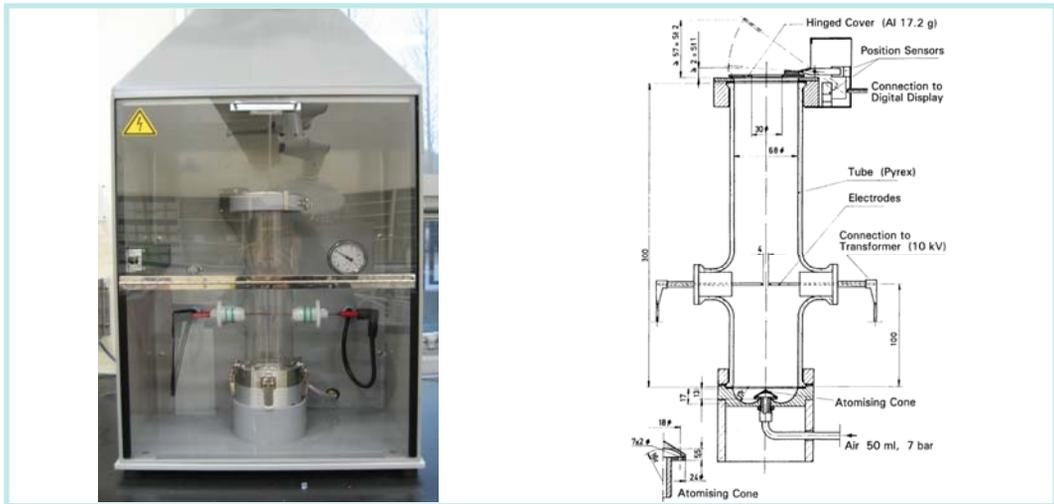
진폭발지수(Kst), 폭발하한농도(LEL), 최소산소농도(LOC) 등이 있다. 분진폭발특성치 측정을 위한 국제표준의 실험장비는 1m<sup>3</sup> Vessel 과 20-L Sphere의 두 가지 장비가 있으며, 최근에는 편리하고 비용이 적게 드는 20 Litre Sphere test apparatus를 많이 사용하고 있다. 또한 분진폭발 특성값의 일부를 사전시험(Screening Test) 할 수 있는 장비로서 Modified Hartmann Apparatus가 사용되고 있다.

### 1) Modified Hartmann Apparatus

본 장비는 분진/공기 혼합물의 폭발성 여부 등을 측정할 수 있는 시험 장비이다. 분진을 원통형의 유리 튜브(1.2 L)에 넣고 약 10 J의 연속적인 전기적 에너지를 가한 후 압축 공기(7 bar)로 해당 분진을 부유시켜 폭발성을 관찰한다.

(1) 장비명 : Modified Hartmann apparatus

(2) 제작사 : Kuhner(스위스)



[그림 3-4] Modified Hartmann Apparatus

분진 폭발성 시험은 Modified Hartmann Apparatus로 측정되며, 대략적인 분진폭발 등급 및 폭발하한농도도 측정할 수 있다.

분진을 장비의 원통형 유리 튜브 바닥에 넣고 연속적인 점화원(Continuous spark source : 약 10 J)을 발생시킨 후 분진을 압축공기를 이용하여 부유시키면서 점화여부를 관찰한다. 시험은 넓은 농도 범위( $30 \sim 1,000 \text{ g/m}^3$ )에서 반복적으로 시행하여야 한다.

시료 분진이 착화되거나 시험장비에 경첩으로 구성되어 있는 커버가 열리게 되면 분진폭발이 가능한 물질로 분류되며, Indicating Instrument가 1을 지시하는 분진폭발은 실제 St 1(dust explosion class) 분진으로 간주된다. 하지만 St 0과 St 2의 분진으로서 판명하기 위해서는 추가적으로 20-L Apparatus를 활용한 시험이 수행되어야 한다. 만약 점화가 이루어지지 않았다면 분진폭발 가능성이 없는 것으로 완전히 간주되어서는 안 되며, 추가적으로 20-L Apparatus로 추가 시험을 실시한 후에 최종 판정하여야 한다.

## 2) Siwek 20-L Apparatus

본 시험장비는 분진/공기 혼합물의 폭발 파라미터를 밀폐된 20 L의 구형 용기로 측정하는 장비이다. 장비에서 측정할 수 있는 폭발 파라미터로는 Dust explosibility, Low explosion limit(LEL), Maximum explosion over-pressure (Pmax), Maximum explosion constant (Kmax), Dust explosion index (Kst), Limiting oxygen concentration(LOC) 등이다.

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

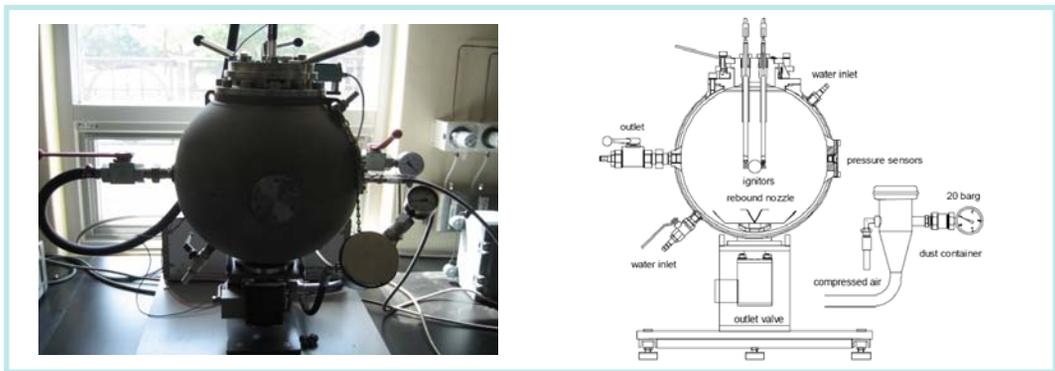
(1) 장 비 명 : Siwek 20-L Apparatus

(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 3-5] Siwek 20-L Apparatus

부유분진의 최대폭발압력( $P_{max}$ ), 분진폭발지수( $K_{st}$ )를 산출하기 위한 최대 압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ , 폭발하한계(LEL)는 Siwek 20-L Apparatus로 측정한다. 일정 농도의 분진을 6 리터의 분진 저장 컨테이너에 넣고 20 bar의 공기를 불어 넣어 분진 컨테이너에서 혼합시키고, 밸브를 순간적으로 열어 분진-공기 혼합물을 20 리터의 구형 용기 내에 부유분산시킨 후에, 두 전극사이로 전압을 인가하여 화학점화기(Chemical ignitors)에 의한 해당 농도에서의 분진-공기 혼합물의 폭발 여부 및 폭발 시에 발생하는 압력을 관찰하고 분진 폭발에 따른 최대압력상승속도와 최대압력을 측정하는 것이다. 화학점화기는 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 측정 시에는 10 kJ을, 폭발하한계 측정 시에는 2 kJ을 사용하며, 점화지연시간은 60 ms로 설정하여 실험을 실시한다. 다양한 분진농도 범위의 반복 실험을 통하여 폭발성,  $P_{max}$ ,  $(dP/dt)_{max}$ ,

LEL 등의 폭발 파라미터를 측정한다. 분진폭발특성 시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 <표 3-6>와 같다.

〈표 3-6〉 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격

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

#### 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 MIE를 측정하기 위한 장비는 전 세계적으로 다양한 장비가 사용되고 있으나, 스위스의 Kühner사에서 제작된 MIKE 3으로 측정하는 것이 표준화되어 있다.

MIE는 일반적으로 분진이 점화되지 않는 가장 높은 에너지와 점화시킬 수 있는 가장 낮은 에너지의 범위로서 표현되어 진다(No ignition < MIE < Ignition). MIE 측정값에 영향을 주는 인자는 인덕턴스(Inductance in the discharge circuit), 난류의 강도(Turbulence, Ignition delay time), 입도분포, 농

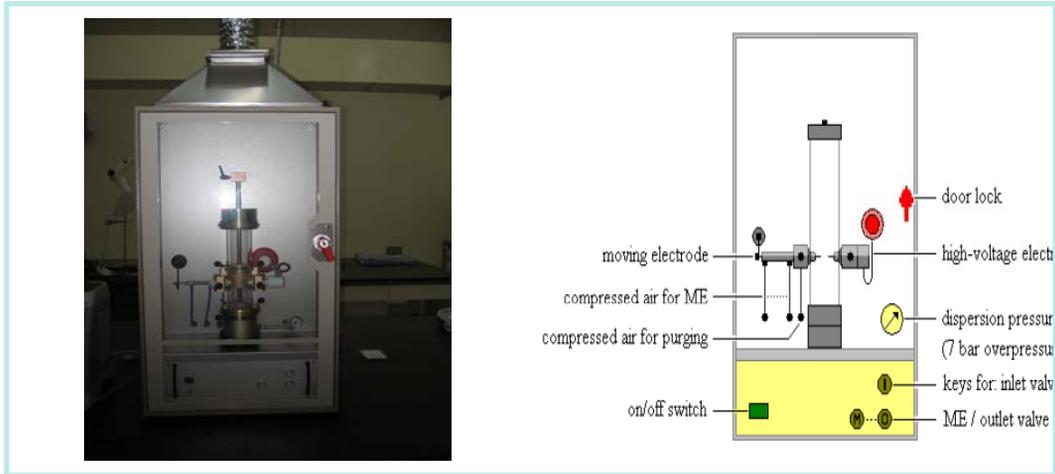
도, 온도, 수분함량 등이 있다. 일반적으로 MIE는 인덕턴스 존재 하에서 얻어지나 정전기 방전에 의한 위험성평가를 위해서는 인덕턴스가 없는 상태에서 MIE가 측정되어야 한다. 즉, 최소점화에너지 MIE는 인덕턴스가 존재할 때 일반적으로 더 작다. 또한 MIE 측정은 분진이 점화될 수 있는 최적의 농도와 난류의 강도를 고려하여야 하기 때문에 각 변수의 변화를 주면서 반복 시험을 실시하여야 한다.

### 1) 시험 장비

본 시험장비는 [그림 3-6]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 분산 되도록 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 3의 측정범위는 더 낮은 에너지 값에서도 측정 가능하도록 되어 있다. 본 MIKE 3에서는 Hartmann 튜브와 캐퍼시터 방전기구를 바로 연결할 수 있게 되어 있으며, 고압 유니트와 폭발용기가 같은 장치 내에 구성되어 있는 일체형 장치로 구성되어 있다.

- (1) 장 비 명 : MIKE 3
- (2) 제 작 사 : Kuhner(스위스)
- (3) Energy Range : 1 mJ~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 :  $L \leq 0.025 \text{ mH}$



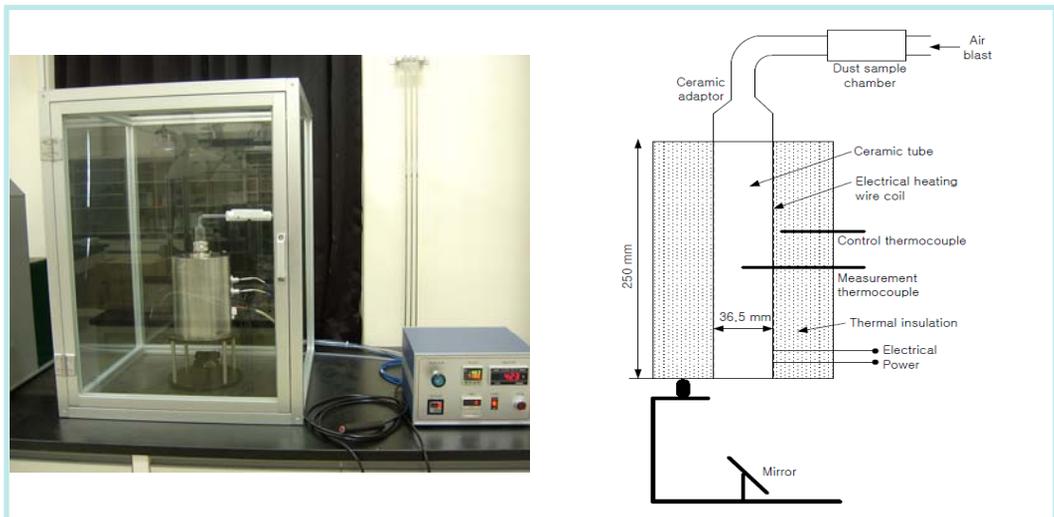
[그림 3-6] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)

## 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 줄여주면서 실험을 반복한다. 이와 같은 실험을 점화가 일어나지 않는 최소농도와 최대농도가 관측될 때 까지 반복하여 해당물질의 최소점화에너지 범위를 측정한다. 또한 최소점화에너지는 난류의 강도에 영향을 받으므로 다양한 점화지연시간으로 위와 같은 실험을 실시하여야 정확한 최소점화에너지 범위를 측정할 수 있다. 부유분진에 점화에너지 제공을 위한 스파크(spark) 발생 방법은 1 mJ~3 mJ일 경우에는 High-Voltage Relay로 유발하며 10 mJ ~ 1,000 mJ 경우에는 Moving electrode로 유발시켜 시험을 실시한다. 최소점화에너지 측정시험에 적용된 국제규격의 시험 방법은 EN 13821(2002)이다.

## 5. 최소점화온도 측정시험

본 위험성평가에서 사용한 부유분진의 최소발화온도 측정장치는 KS C IEC 6 1241-2-1 “분진 방폭 전기 기계기구 제2-1부 : 분진의 최소점화온도 시험방법”의 표준 시험규격에 적합하도록 제작되었으며 [그림 3-7]과 같이 가열로, 분진운 시료 홀더, 온도조절장치, 압축공기 제어장치 등으로 구성되어 있다.



[그림 3-7] 최소점화온도 측정장치

분진운이 존재하고 있는 튜브의 온도를 상승시키면 분진운은 발화하게 되는데, 이때의 분진운 입자 주위를 둘러싸고 있는 분위기 온도를 최소점화온도(Minimum Ignition Temperature, MIT)라고 한다. 최소점화온도에는 화염이 연소반응을 통하여 전파한다는 개념이 포함되어 있지 않기 때문에 폭발하한농도 이하에서도 점화온도가 존재할 수 있다.

분진폭발사고 예방 관점에서 건조설비에서와 같이 일정 크기 이상의 공간에 다량의 분진이 분산되어 부유하고 있고, 이러한 분진운을 가열하는 공정 조건에서는 최소점화온도가 매우 중요한 폭발 특성값이 된다. 분진의 점화온도 정의는 일

정 온도장(Temperature field)에 있어서 분진입자가 충분히 긴 시간 동안 체류하는 경우의 값이지만, 실제 실험에서는 충분한 체류시간이 어려우므로 점화온도는 분진농도, 측정장치, 측정방법에 따라 달라질 수 있다. 부유분진을 대상으로 점화온도를 측정하는 경우에는 일정온도를 유지한 공간에 부유 분진운을 분사시켜서 점화되는 최저온도를 조사한다. 구체적인 시험방법은 분진 시료를 분진홀더(Dust sample chamber)에 투입한 후 0.1 bar, 0.3 bar의 압축공기를 노 안으로 0.3 초 동안 흐르게 하여 일정온도로 승온된 가열로 내부의 세라믹 튜브(Ceramic tube) 내로 분진을 분사시킨다. 공기는 압축된 공기(99.99 %) 봄베를 사용하였으며 수분과 이물질 제거 필터를 거쳐 시험장치로 공급되도록 하였다. 분사된 분진운이 점화하여 가열로 하단부의 개방구까지 화염이 전파하는지를 비디오 카메라 등을 사용하여 관찰한다. 점화는 화염 분출이 가열로 하단부의 개방구에서 보일 경우에 발생한 것으로 보며, 화염이 없는 불꽃인 경우에는 점화로 보지 않는다. 최소점화온도는 규정된 절차에 의하여 점화가 이루어진 로의 최저온도가 300 °C를 넘는 경우에는 그 온도에서 20 °C를 뺀 값, 300 °C 또는 그 이하에서는 로의 온도에서 10 °C를 뺀 값을 최소점화온도로 기록한다. 부유분진의 농도는 분진홀더에 장착된 시료중량을 가열로 내부의 세라믹 튜브 체적으로 나누어서 구한다.

## IV. 결과 및 고찰

원료의약품 중에서 사고원인 물질이며 화학합성 공정에 의하여 록소프로펜 나트륨 제조시 원료로 사용되는 록소프로펜산(Loxoprofen Acid)과 클로피도그렐 황산수소염 제조시 원료로 사용되는 클로피도그렐 캄포르술폰산염(Clopidogrel C amphorsulfonate) 및 발효 공정에 의하여 제조되는 데메클로사이클린 염산염(Demeclocycline hydrochloride)과 리팜피신(Rifampicin)을 평가대상 물질로 선정하였고, 선정된 4종의 시료에 대하여 건조나 분쇄 등의 전처리는 실시하지 않고 사업장에서 제공된 상태의 조건에서 (20~24) °C 실온 조건으로 시험 평가를 실시하였다

### 1. 입도분석 결과

분진의 입도분포는 폭발강도나 점화민감도 등의 분진폭발특성에 큰 영향을 미치는 주요인자로서 분진의 화재·폭발 위험성 평가에 있어서 기본적으로 측정되어야 한다. 입도분포에 따른 분진의 특성을 조사하기 위하여 레이저 회절법 원리를 응용한 입도분석장치(Beckman Coulter LS 13320)를 사용하여 건식방식으로 입도분포를 측정하였다. 부피(Volume equivalent sphere diameter)와 수 밀도(Number density)에 따른 록소프로펜산, 클로피도그렐 캄포르술폰산염, 데메클로사이클린 염산염 및 리팜피신 분진의 측정 결과는 [그림 4-1] ~ [그림 4-8]과 같으며 <표 4-1>에 요약하여 나타내었다.

부피를 기준으로 분석한 결과 록소프로펜산 분진은 부피 입자경(Volume median diameter)이 5.31  $\mu\text{m}$ 로 가장 작았으며, 입도분포 범위도 (0.35~60)  $\mu\text{m}$ 로서 좁은 분포특성을 보였다. 클로피도그렐 캄포르술폰산염은 입자경이 95.63  $\mu\text{m}$ 로 가장 크고, 입도분포 범위도 (0.35~195)  $\mu\text{m}$ 로 상대적으로 넓은 분

포특성을 나타냈다. 데메클로사이클린 염산염은 입자경이  $11.52 \mu\text{m}$ , 입도분포 범위가  $(0.35 \sim 111) \mu\text{m}$ 의 분포특성을 보였다. 리팜피신은 입자경이  $26.48 \mu\text{m}$ 로 다른 원료의약품 시료 분진에 비하여 상대적으로 컸으며, 입도분포 범위는  $(0.35 \sim 260 \mu\text{m})$ 로서 가장 넓은 분포특성을 보였다.

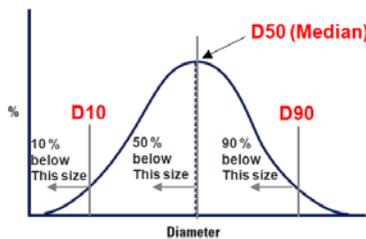
분진입자의 입경에 따른 입자 수의 분포를 나타내는 수 밀도 분석결과 수 입자경(Number median diameter)이 록소프로펜산  $0.577 \mu\text{m}$ , 클로피도그렐 캄포르술폰산염  $0.539 \mu\text{m}$ , 데메클로사이클린 염산염  $0.579 \mu\text{m}$ , 리팜피신  $0.582 \mu\text{m}$ 로 모두 비슷하게  $0.5 \mu\text{m} \sim 0.6 \mu\text{m}$ 의 미세한 입자가 다량으로 존재하는 것으로 나타났다.

부피 입자경과 수 입자경의 분포를 비교하면 모든 시료에서 다량의 미세한 입자가 존재하여 많은 차이가 나타나고 있는 것을 알 수 있고, 이런 현상은 미세한 입자간의 응집현상에 의한 것으로 추정된다. 미세한 입자의 비율이 높을수록 공기중의 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.

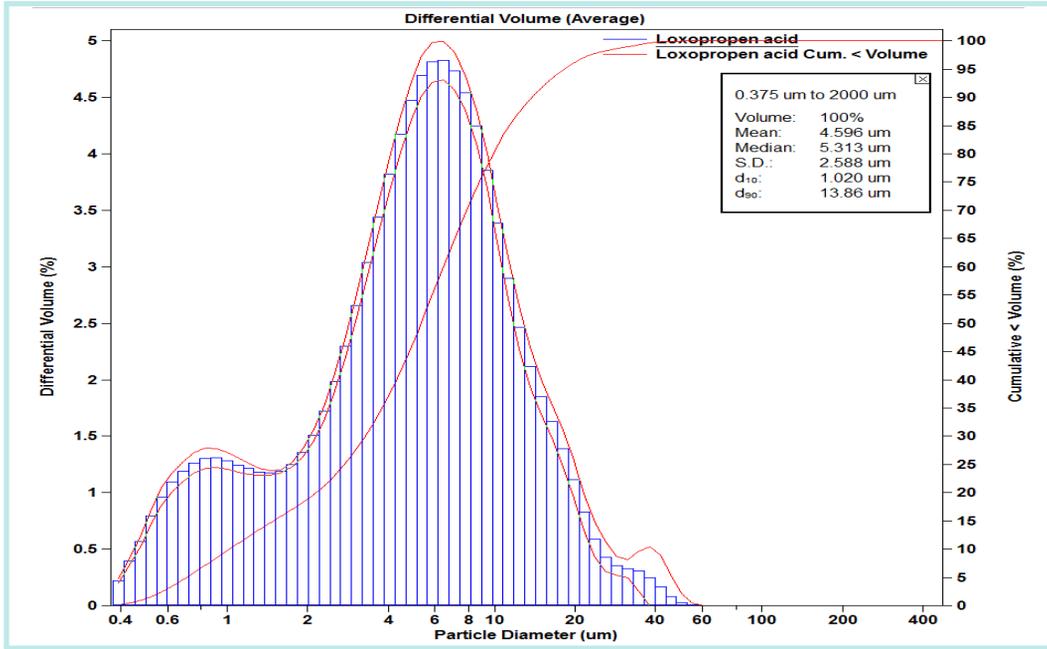
〈표 4-1〉 입도분석 시험 결과

구분		시험결과 [ $\mu\text{m}$ ]						입도 범위
		Mean	Median	S.D	d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>90</sub>	
Loxoprofen acid	부피	4.596	5.313	2.588	1.020	5.313	13.86	0.35~60
	수밀도	0.631	0.577	1.509	0.419	0.577	1.029	
Clopidogrel camphorsulfonate (CPC)	부피	66.63	95.63	2.991	11.25	95.63	129.2	0.35~195
	수밀도	0.584	0.539	1.434	0.415	0.539	0.871	
Demeclocycline hydrochloride (DMCT)	부피	9.459	11.52	2.626	2.363	11.52	25.00	0.35~111
	수밀도	0.627	0.579	1.491	0.420	0.579	1.005	
Rifampicin	부피	20.77	26.48	3.470	3.516	26.48	81.67	0.35~260
	수밀도	0.628	0.582	1.469	0.420	0.582	1.017	

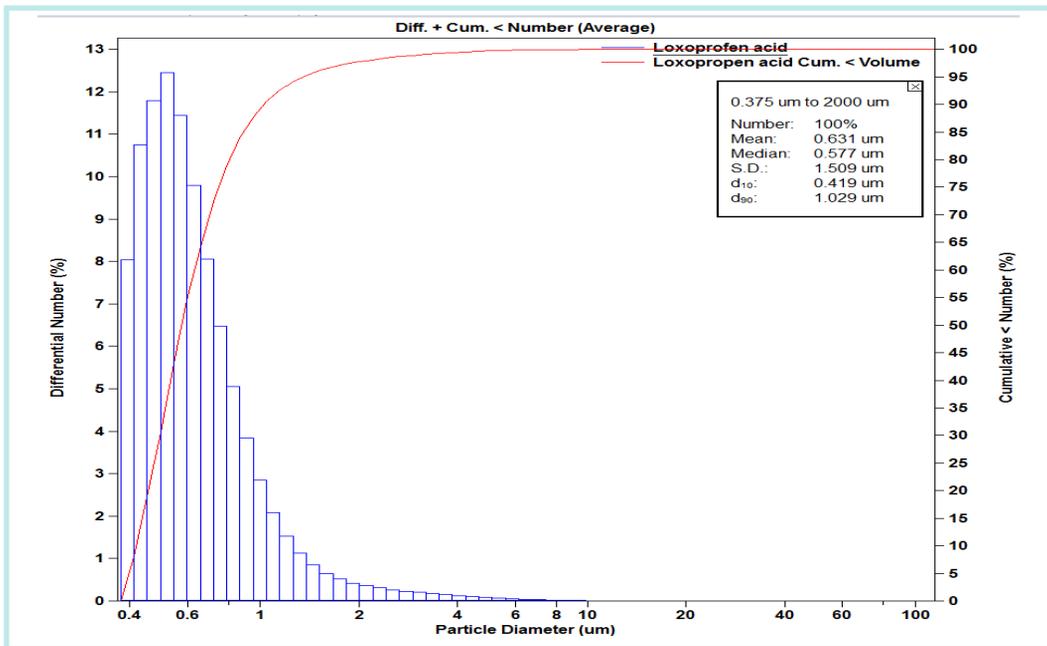
※ 참조



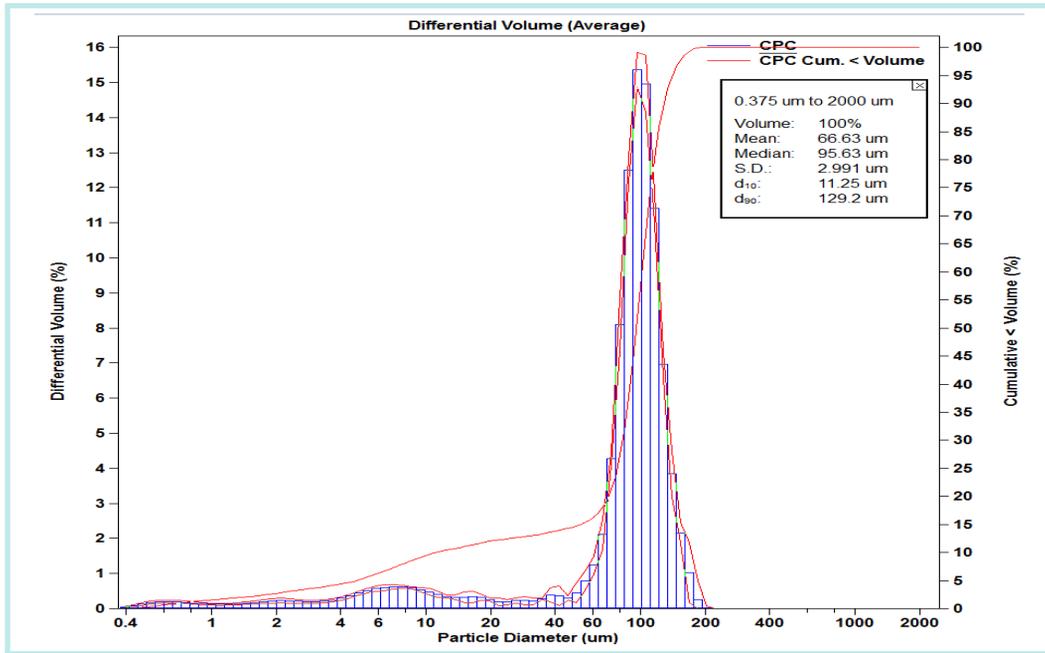
<b>D<sub>10</sub></b>	전체 분포상에서 10 %일 때의 입도
<b>D<sub>50</sub></b> (Median)	전체 분포상에서 50 %일 때의 입도
<b>D<sub>90</sub></b>	전체 분포상에서 90 %일 때의 입도



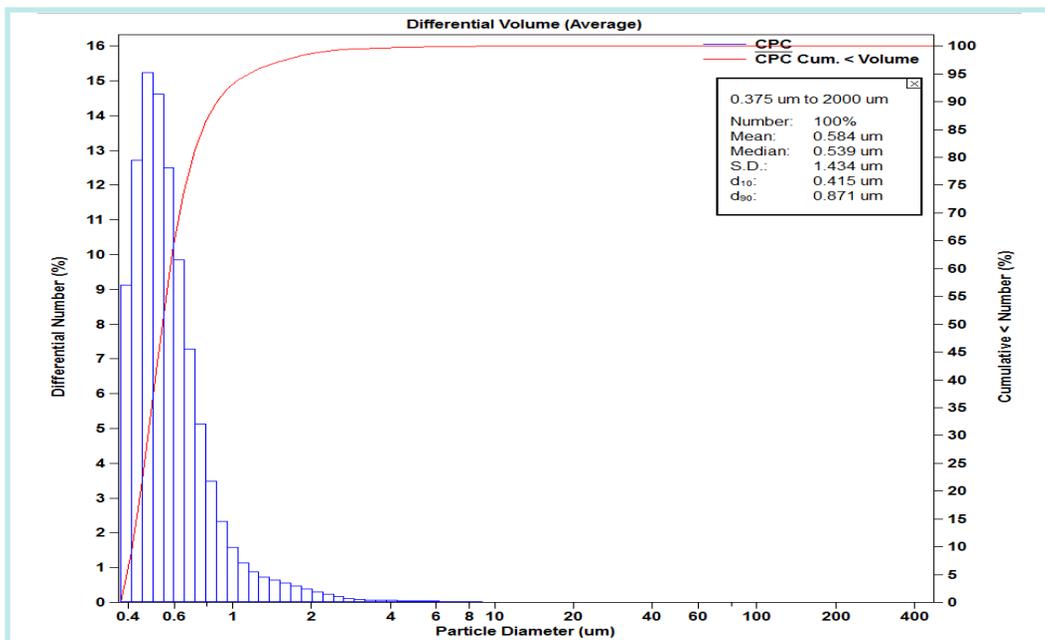
[그림 4-1] 록소프로펜산 부피기준 입도분포 측정



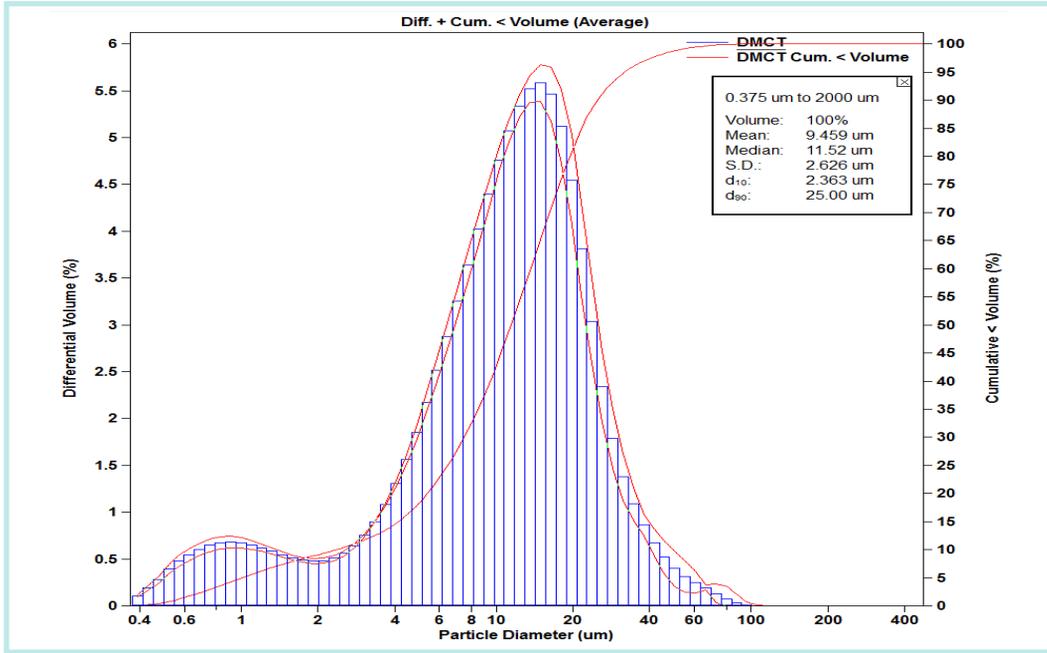
[그림 4-2] 록소프로펜산 수밀도 입도분포 측정



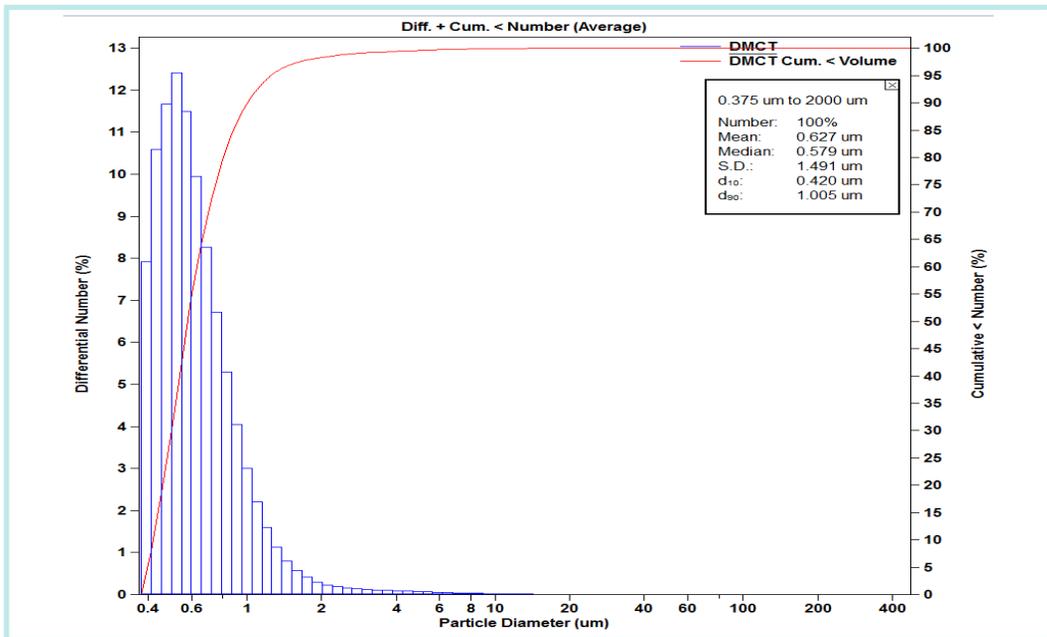
[그림 4-3] 클로피도그렐 캄포르술폰산염 부피기준 입도분포 측정



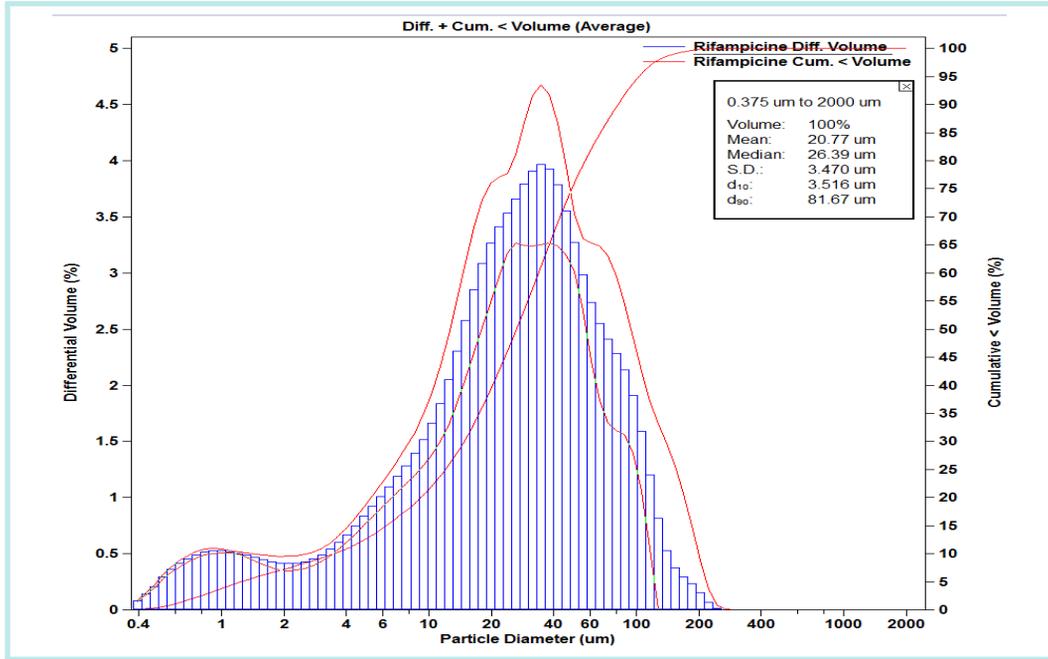
[그림 4-4] 클로피도그렐 캄포르술폰산염 수밀도 입도분포 측정



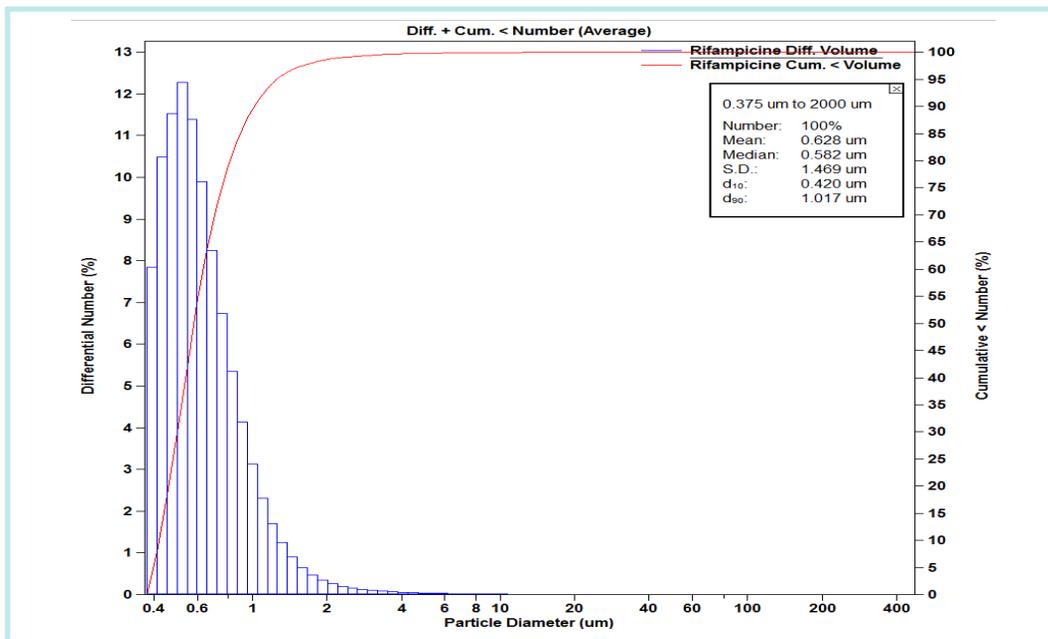
[그림 4-5] 데메클로사이클린 염산염 부피기준 입도분포 측정



[그림 4-6] 데메클로사이클린 염산염 수밀도 입도분포 측정

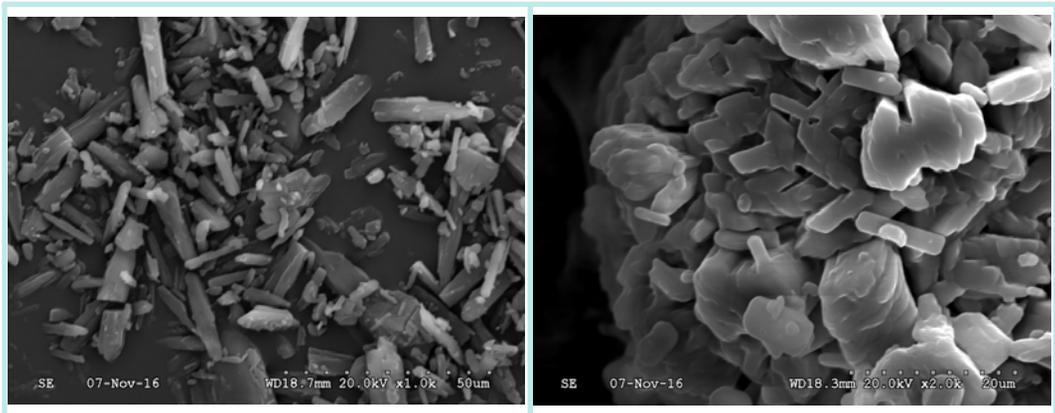


[그림 4-7] 리팜피신 부피기준 입도분포 측정



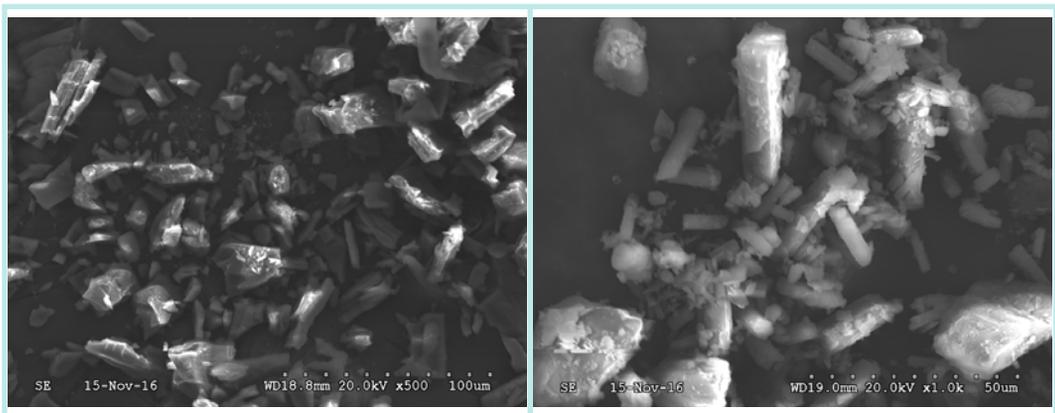
[그림 4-8] 리팜피신 수밀도 입도분포 측정

또한, 선정된 4종의 원료의약품 시료의 입자 형태를 관찰하기 위하여 집속된 전자빔을 시료표면에 주사하면서 전자빔과 시료와의 상호작용에 의해 발생하는 이차전자(secondary electron) 또는 후방산란전자(back scattered electron)를 검출하여 시료표면을 관찰하는 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)을 사용하였고, [그림 4-9]와 같은 시료 입자의 모양이 관찰되었다. 이를 통하여 입자들의 형태가 구형이 아니라 직사각형으로서 서로 응집되어 있거나 외부 충격 등에 약하여 쉽게 부서져 있는 미세한 입자로 되어 있는 것을 알 수 있다.



a) 록소프로펜산

b) 클로피도그렐 캄포르술폰산염



c) 데메클로사이클린 염산염

d) 리팜피신

[그림 4-9] SEM에 의해 관찰된 원료의약품 시료들의 입자 모양

## 2. 열분석 결과

공기와 불활성 분위기 및 승온속도에 따른 열거동을 확인하기 위하여 <표 4-2>와 같은 실험조건으로 시차주사열량계(DSC)를 사용하였으며, 공기 및 불활성 분위기에서의 차이가 뚜렷한 록소프로펜산에 대하여 산화분해로 인한 발열거동을 kinetic 분석 프로그램을 이용하여 온도에 따른 반응시간, 활성화에너지(E), 전환율 등으로 계산하였다. 또한 온도에 따른 중량변화는 열중량분석기(TGA)를 이용하여 관찰하였다.

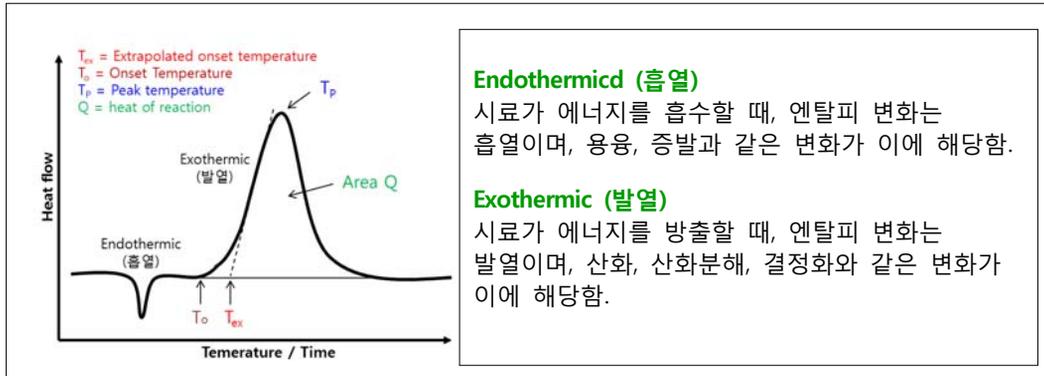
<표 4-2> DSC 및 TGA 실험조건

시험장비	분위기	승온속도	가열범위	Pan
DSC	N <sub>2</sub>	5 °C/min	(30 ~ 500) °C	Vented pan (개방형)*
	air (록소프로펜산 측정)	1, 2 5, 10 °C/min	(30 ~ 500) °C	
TGA	N <sub>2</sub>	10 °C/min	(30 ~ 800) °C	open pan (개방형)

\* piercing kit를 이용하여 (50~100) μm 직경의 구멍(pinhole)을 낸 후, sealing tool을 이용하여 cover를 덮음으로서 내부 압력과 외부압력을 평형화시킴.

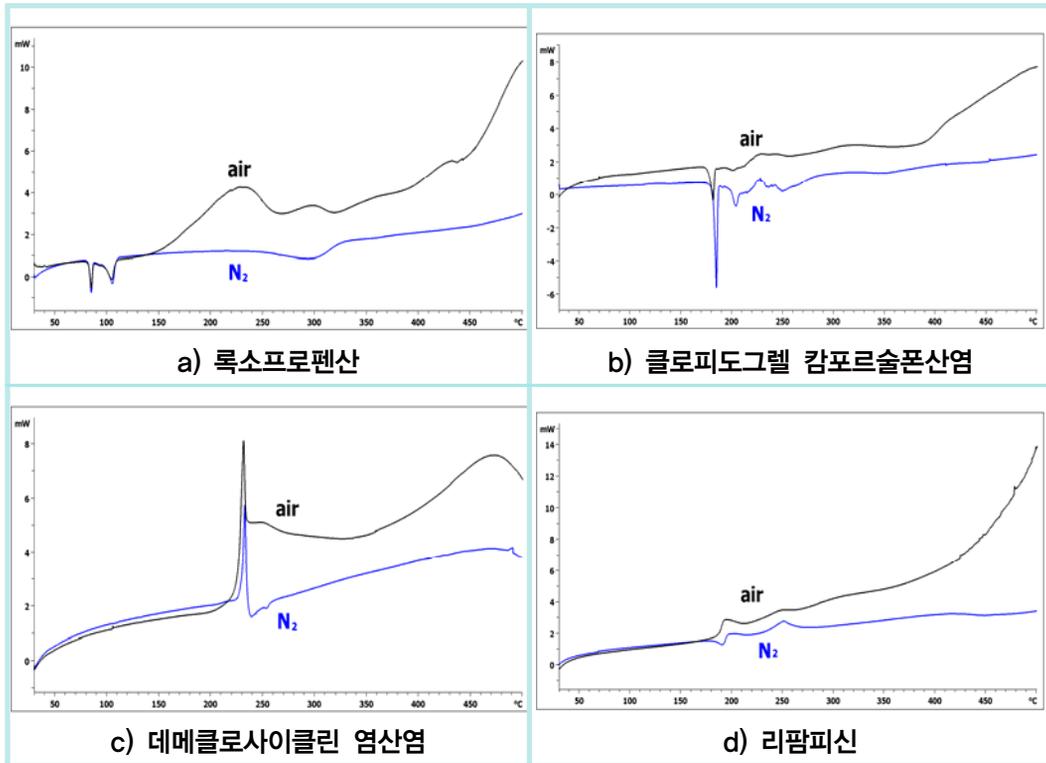
### 1) 시차주사열량계(DSC) 시험결과

DSC는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속차이(difference in heat flow)를 측정하게 되는데 열에너지는 시료의 엔탈피 변화에 상응하며, 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피변화는 흡열이며 에너지를 방출하면 발열이 된다.



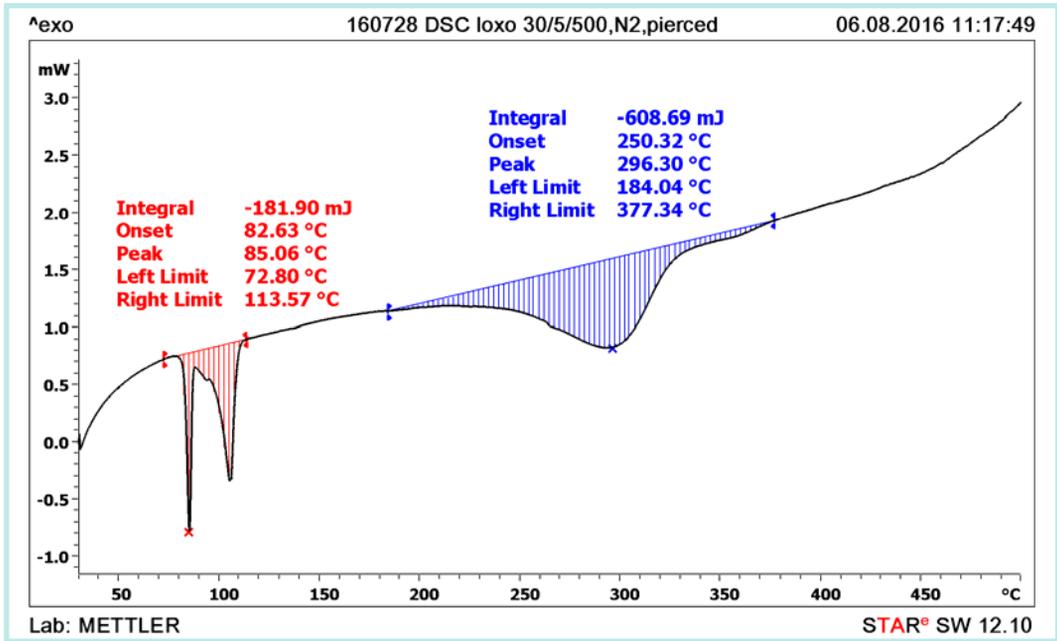
[그림 4-10] DSC 그래프 해석 방법

4개 시료의 공기 및 불활성(질소) 분위기에 따른 열거동 변화를 비교하기 위해 개방형 pan에 시료를 투입하고 공기 및 질소를 50 ml/min의 속도로 퍼지 (purge)하면서 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 (30 ~ 500) °C의 온도범위에서 실험한 결과를 [그림 4-11]에 나타내었다. 록소프로펜산의 경우, 공기 및 질소 분위기에서 모두 (80 ~ 115) °C 범위에서 결정형의 용융으로 인한 흡열 거동을 보였으며, 공기 분위기에서 측정된 결과 140 °C 부근에서부터 서서히 산화분해로 인한 발열 거동을 보이거나 질소 분위기의 경우 용융된 록소프로펜산이 300 °C 전후의 끓는점에 도달하면서 증발되어 흡열 거동을 보였다. 클로피도그렐 캄포르술폰산염은 380 °C 이전까지는 공기 및 질소 분위기의 열거동이 유사하며, 이후 공기분위기에서 산화분해로 인한 발열피크가 관찰되었다. 데메클로사이클린 염산염의 경우 220°C 부근에서 급격한 발열 이후, 공기 분위기에서 2차 분해로 인한 발열이 더 진행되었다. 리팜피신의 경우, 370 °C 이후 공기 분위기에서 산화분해가 시작되었다.

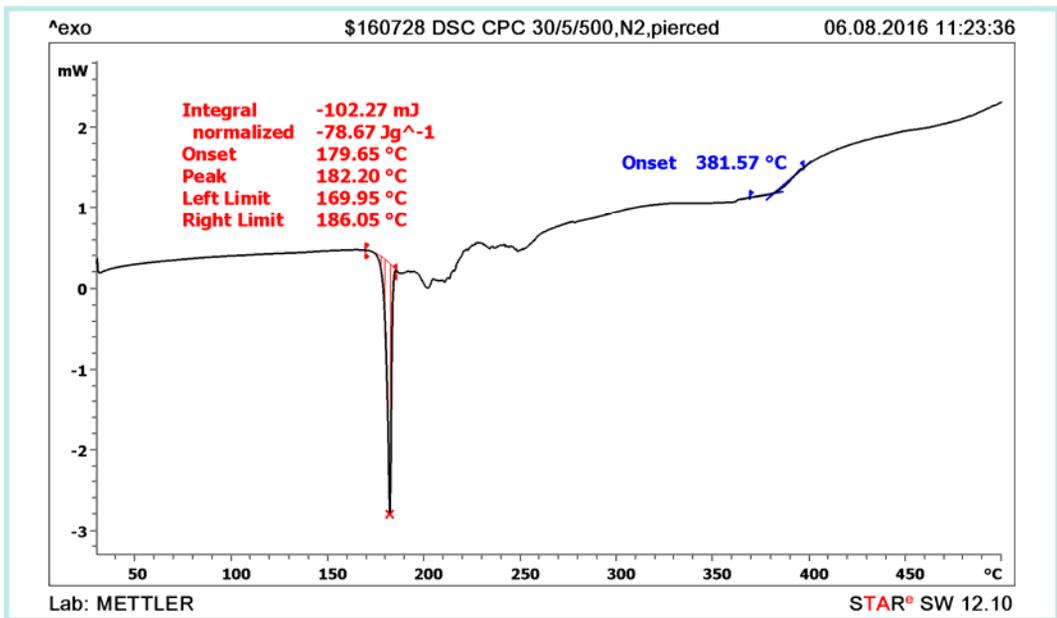


[그림 4-11] 공기 및 질소 분위기에서의 DSC curve 비교

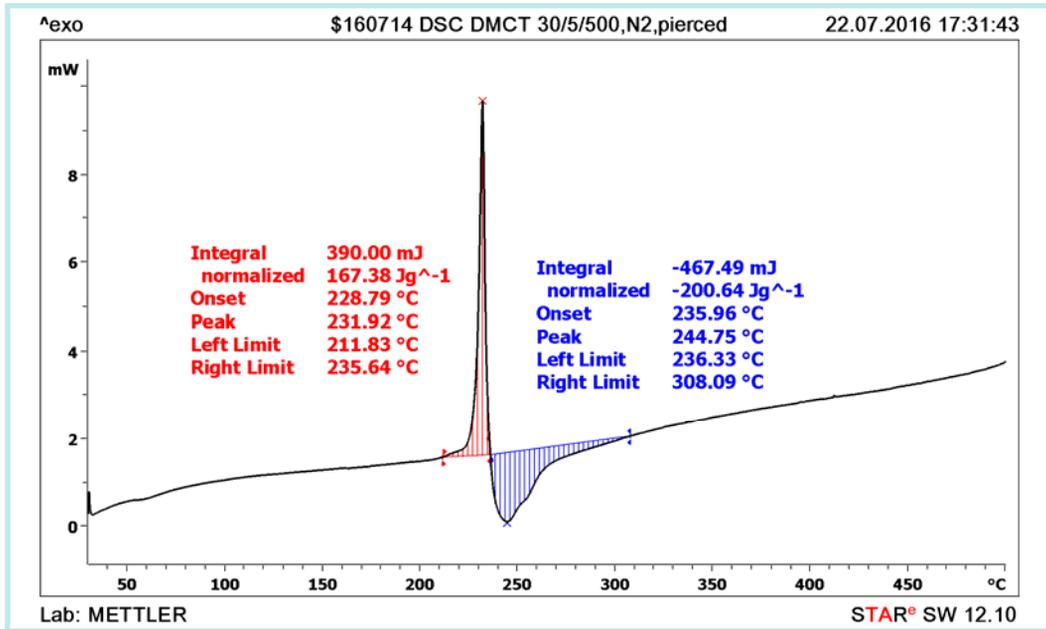
4개 시료에 대해 불활성(질소) 분위기에 따른 열거동 변화에 대해 개시온도, 열량 등을 계산한 실험 결과를 [그림 4-12]~[그림 4-15]에 나타내었다. [그림 4-12] 록소프로펜산의 경우, 83 °C와 105 °C 에서 두 개의 용융점을 보였으며, (184 ~ 377) °C 의 범위에서 증발되었다. [그림 4-13] 클로피도그렐 캄포르술폰산염의 경우, 180 °C에서 용융점을 보였으며 [그림 4-14] 데메클로사이클린 염산염의 경우, 211 °C 부근에서 급격한 발열에 뒤이어 흡열 피크가 관찰되었으며, [그림 4-15] 리팜피신에서 175 °C 부근에서 용융과 동시에 분해로 인한 발열 피크가 관찰되었다.



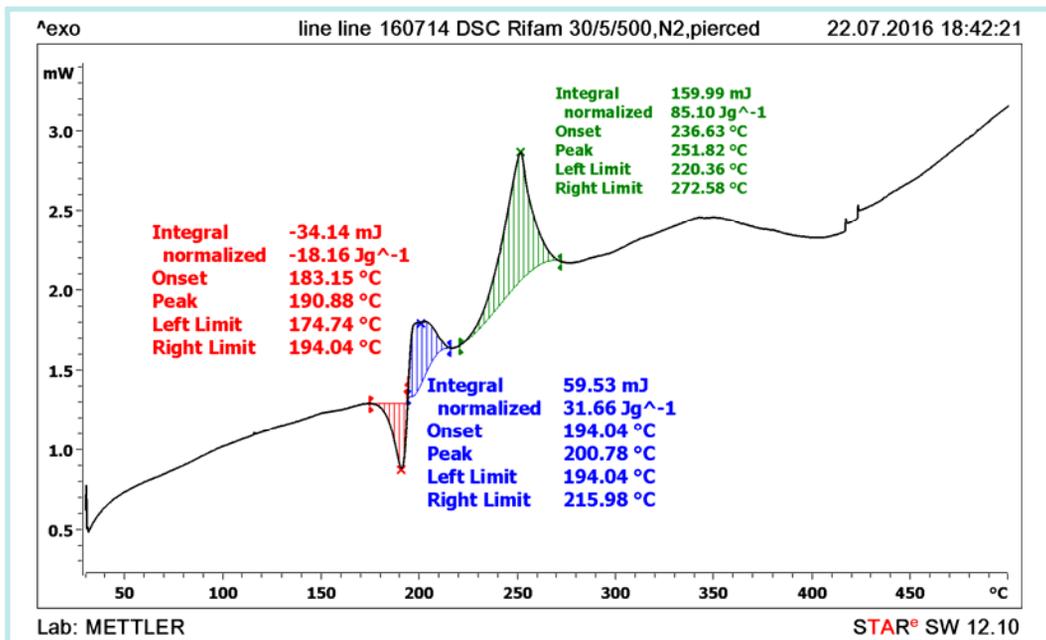
[그림 4-12] 록소프로펜산 DSC curve



[그림 4-13] 클로피도그렐 캄포르술폰산염 DSC curve



[그림 4-14] 데메클로사이클린 염산염 DSC curve



[그림 4-15] 리팜피신 DSC curve

## 2) Kinetic analysis

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

본 위험성평가에서는 전환율 함수를 모르는 상태에서 활성화에너지를 계산하고자 model-free 방법을 이용하였다. 이 방법은 활성화에너지가 전환율의 함수로 결정되며, 고분자 블랜드와 같이 전환율 함수에 따라 활성화에너지가 급격하게 변하는 물질의 분석에 매우 유용하다. Vyazovkin은 다수 승온속도(multiple heating rate)의 결과를 이용하여 간단하거나 복잡한 반응 모두에 적용할 수 있는 적분법(integral kinetic method)를 개발하였으며 본 위험성평가에서는 DSC의 제조사인 METTLER TOLEDO사에서 Vyazovkin 방법을 적용하여 제작한 model-free kinetic software를 이용하여 온도에 따른 반응시간, 활성화 에너지(E), 전환율 등을 계산하였다. 3개의 승온속도( $\beta$ )로 측정하였으며, 각각의 conversion curve는 DSC에 의해 측정된 결과를 이용하여 계산하게 된다.

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

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

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

위 식(1)에서  $k$ 에 Arrhenius expression  $k = k_0e^{-E/RT}$  를 대입하여 정리하면 식(2)와 같이 표현된다.

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

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

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

$E/2T \gg 1$ 이므로 식 (4)와 같이 표현된다.

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

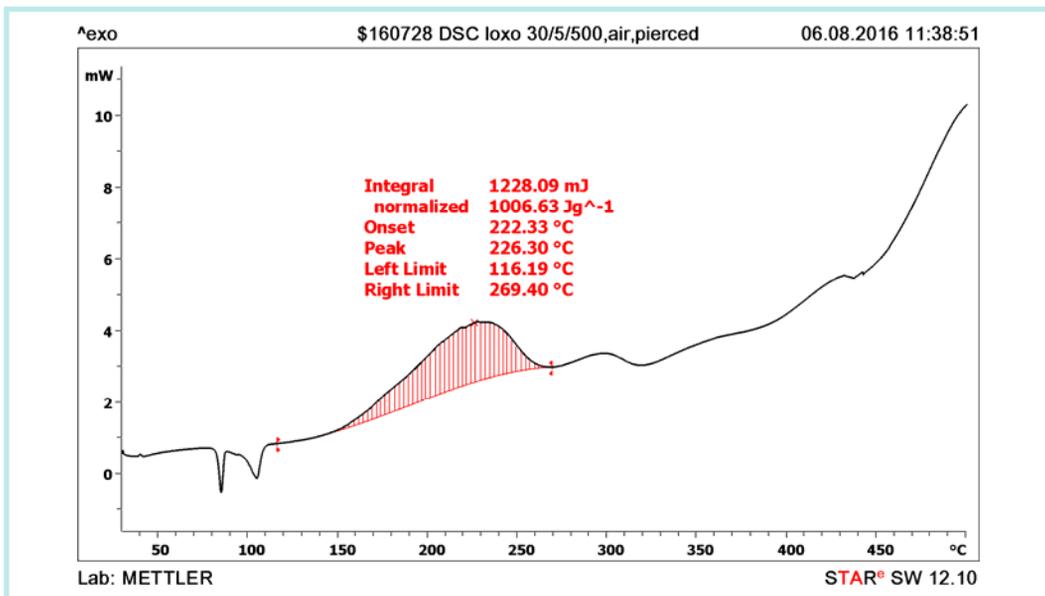
온도로 적분하여 로그화하면 식 (5)가 얻어진다.

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

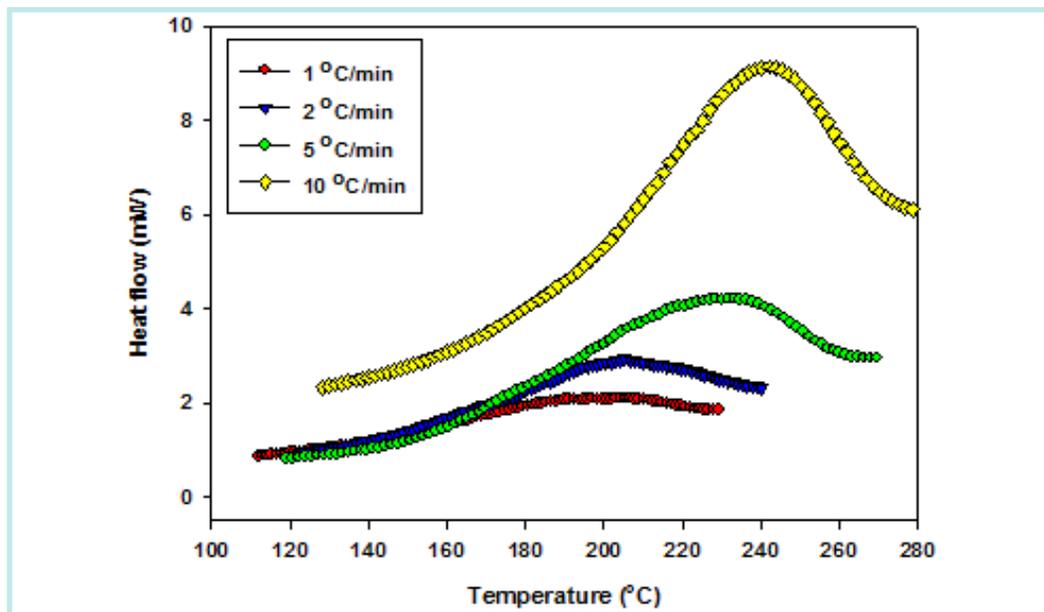
각 전환율에서의 활성화에너지는  $\ln(\beta/T\alpha^2)$ 와  $1/T\alpha$ 의 관계를 도시하여 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

[그림 4-16]은 옥소프로펜산을 공기 분위기에서 5 °C/min의 승온속도로 수행한 DSC 실험 결과이며 적색의 구간에 대해 1, 2, 5, 10 °C/min의 승온속도에 따라 시험하여 나온 발열구간을 잘라 [그림 4-17]에 나타내었다. 승온속도가 증가함에 따라 발열 피크가 고온측으로 이동하였으며 이는 시료에 열이 가해지는 시간이 짧아지게 되어 시료의 내부까지 필요한 열이 충분히 전달되지 않기 때문에 최대발열온도가 점차 고온으로 전이되는 것으로 이해할 수 있다. 승온속도에 따라 차이는 있으나 (110 ~ 280) °C 구간에서 발열이 관찰된다.

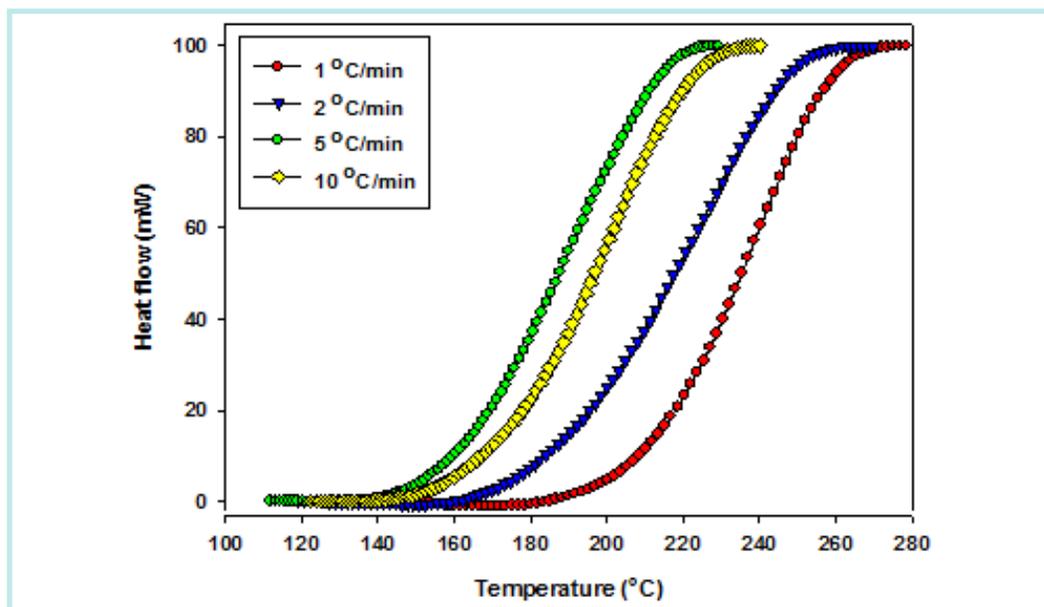
[그림 4-17]의 발열 curve를 이용하여  $T\alpha$  vs  $\alpha$  ( $\alpha$ : 전환율)로 플롯하면 전환율 커브를 얻을 수 있으며 [그림 4-18]에 나타내었다. 각 전환율에서의 활성화에너지는 식 (5)에서  $\ln(\beta/T\alpha^2)$ 와  $1/T\alpha$ 의 관계를 도시한 기울기로부터 계산할 수 있으며 [그림 4-19]에 나타내었다. 활성화에너지는 전환율 변화에 따라 (58 ~ 95) kJ/mol의 범위 내에 분포하고 있으며 전환율이 증가함에 따라 활성화에너지가 지속적으로 증가하였다. [그림 4-20]은 Advanced MFK(Model Free Kinetic) software option을 사용하여 얻은 커브로서 각각의 등온 온도조건에서 시간에 따른 전환율 변화를 예측할 수 있으며 <표 2>에 값을 나타내었다.



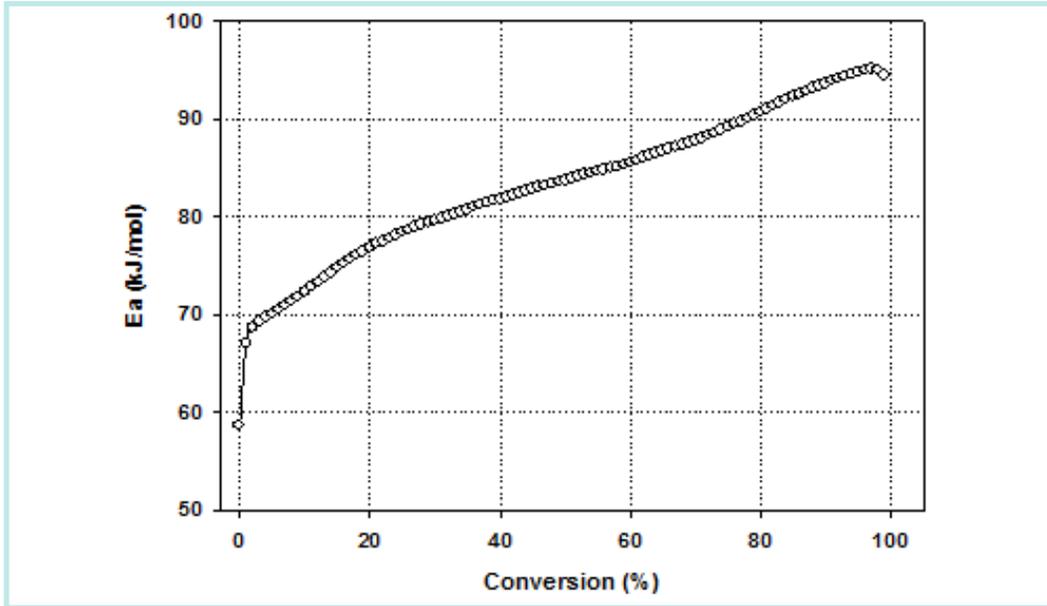
[그림 4-16] 록소프로펜산의 공기 분위기에서 DSC curve



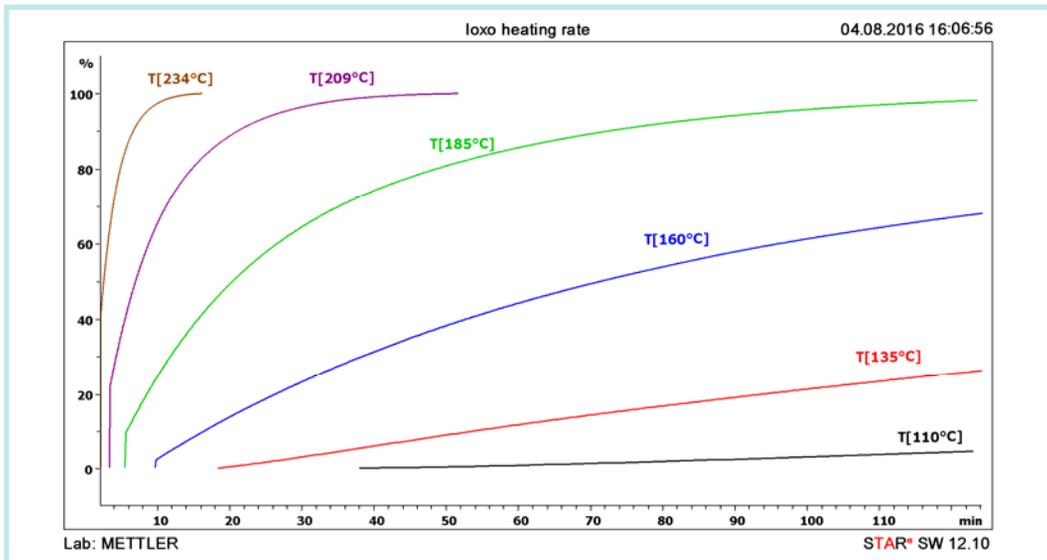
[그림 4-17] 록소프로펜산 발열반응의 승온속도별 DSC curve



[그림 4-18] 록소프로펜산 승온속도에 따른 전환을 변화



[그림 4-19] 록소프로펜산의 전환율에 따른 활성화에너지 변화



[그림 4-20] 록소프로펜산의 등온온도조건에서 시간에 따른 전환율 변화

〈표 4-3〉는 각각의 등온 온도조건에서 록소프로펜산의 산화분해반응이 진행되면서 각 온도조건에서 전환율이 10, 20, 30, 50, 75, 90 % 까지 도달하는 데 걸리는 시간을 의미하며, 150 ℃의 등온조건에서 전환율이 10 %까지 도달하는 데 약 25분의 시간이 소요되는 것으로 계산되었다.

〈표 4-3〉 각 온도에서 전환율에 도달하는 시간

Conversion (%)	Temperature (°C)					
	150	160	190	220	250	280
10	25.31	15.75	4.29	1.37	0.5	0.2
20	-	26.07	6.55	1.95	0.66	0.25
30	-	-	9.08	2.58	0.85	0.31
50	-	-	15.52	4.14	1.28	0.45
75	-	-	29.90	7.32	2.10	0.69
90	-	-	-	11.47	3.10	0.96

### 3) 열중량분석(TGA) 결과

4개 시료에 대해 실시한 TGA 실험 결과는 〈표 4-4〉과 같다.

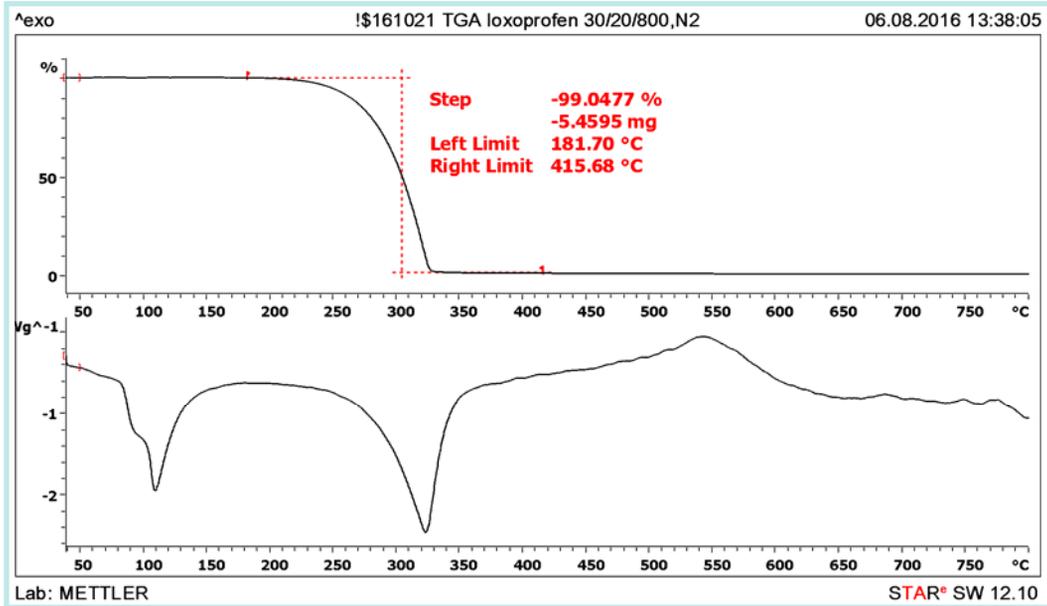
〈표 4-4〉 TGA 실험 결과

시료명	순서	온도 범위 (°C)	질량감소율 (%)
록소프로펜산	1	182 ~ 416	99
클로피도그렐 캄포르술폰산염	1	182 ~ 501	83
데메클로사이클린 염산염	1	191 ~ 254	27
	2	255 ~ 338	9
	3	339 ~ 798	20

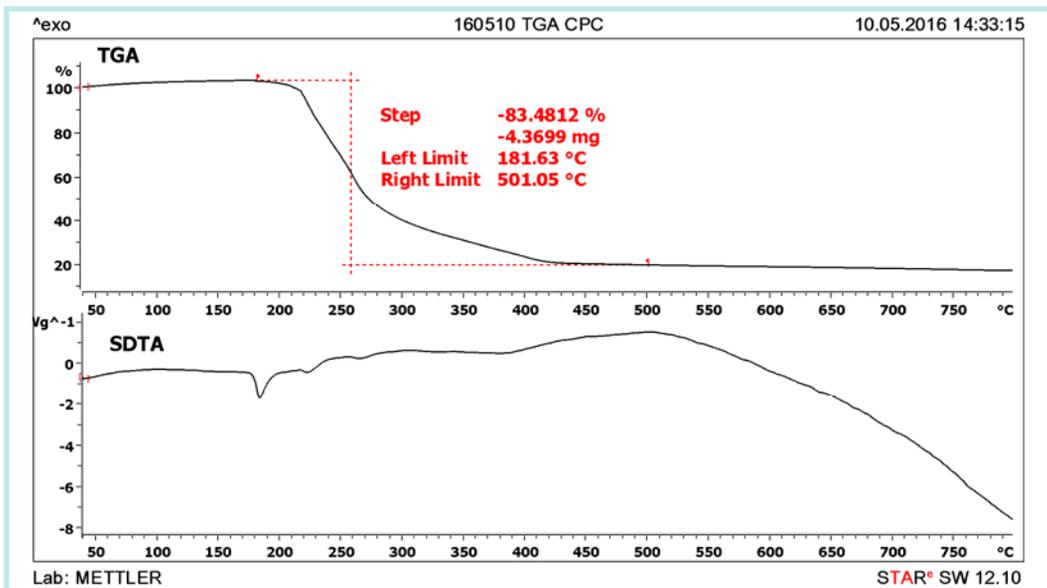
리팜피신	1	167 ~ 227	3
	2	228 ~ 293	16
	3	296 ~ 799	39

[그림 4-21]~[그림 4-24]의 TGA 결과에서 상단의 그래프는 열중량변화(TGA:Thermal Gravimetric Analysis) 그래프로 가열에 따른 중량변화를 나타내는데 증발이나 가스를 생성하는 화학 반응, 분해 등에 의해 중량변화가 발생하며 microbalance(저울)에 의해 연속적으로 무게가 측정된다. 아래 그래프는 시차열 분석(SDTA:Single Differential Thermal Analysis) 그래프로 가열에 따른 열 거동을 관찰할 수 있으며, DSC 결과와 유사하나 상대적으로 감도가 낮다.

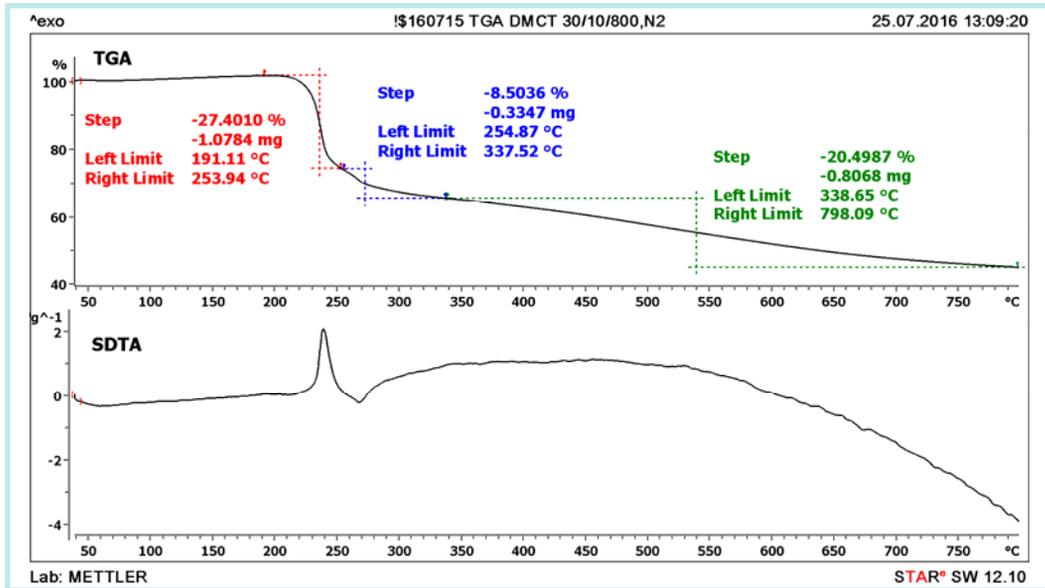
열중량분석은 불활성(질소) 분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 (30 ~ 800) °C의 온도범위에서 시험한 결과로서 4개 시료에 대한 시험결과를 <표 4-4>에 나타내었다. [그림 4-21] 록소프로펜산의 경우, (50 ~ 170) °C 범위에서 무게변화 없이 흡열피크가 관찰되었으며 이는 결정형 록소프로펜산의 용융으로 추정할 수 있으며, 용융된 액상의 록소프로펜산이 182 °C 부근부터 서서히 증발하면서 (182 ~ 416) °C 범위에서 99 % 가 증발되었다. [그림 4-22] 클로피도그렐 캄포르술폰산염의 경우, (182 ~ 501) °C 범위에서 83 %의 질량이 감소되었고, [그림 4-23]과 [그림 4-24]는 TGA 커브의 변곡점을 기준으로 3개의 질량감소 구간으로 나눌 수 있으며 결과는 <표 4-4>에 나타냈다.



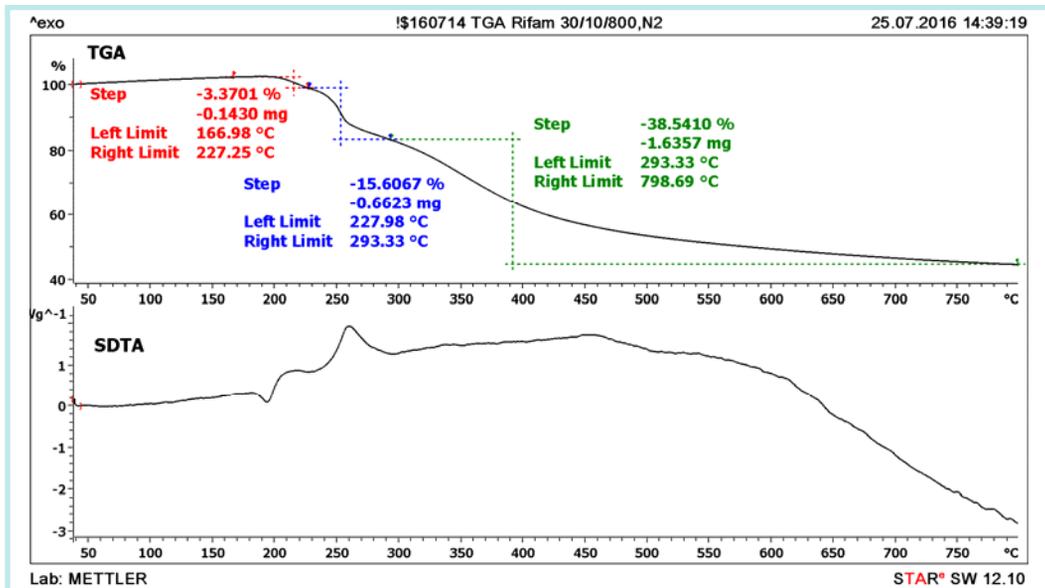
[그림 4-21] 록소프로펜산 TGA curve



[그림 4-22] 클로피도그렐 캄포르술폰산염 TGA curve



[그림 4-23] 데메클로사이클린 염산염 TGA curve



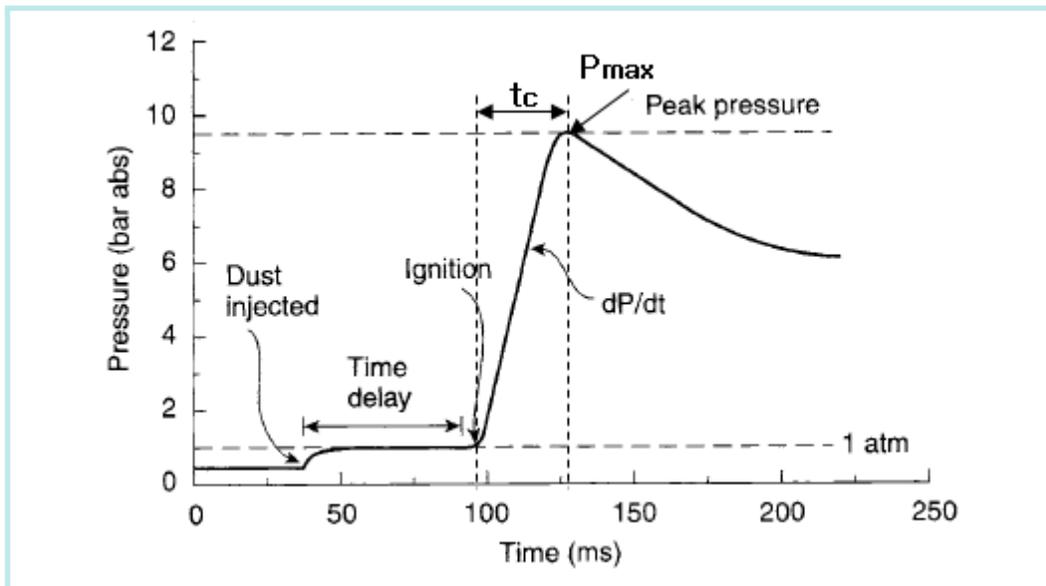
[그림 4-24] 리팜피신 TGA curve

### 3. 분진특성 분석 결과

#### 1) 최대폭발압력

원료의약품 분진의 최대폭발압력( $P_{max}$ )을 측정하기 위해, Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 시험조건을 용기 내부온도 20 °C, 초기압력 대기압(101.3 kPa) 및 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, 해당분진이 폭발 시 발생시킬 수 있는 최대압력은 폭발이 이루어지는 용기의 부피가 20 L 이상이라면 항상 같은 값이 측정되어 진다는 것을 의미한다. 분진 폭발 시험장치로부터 발생하는 폭발과정으로부터 [그림 4-25]와 같이 최대폭발압력( $P_{max}$ ), 연소지속시간( $t_c$ ), 최대압력상승속도( $dP/dt$ ) 등의 자료를 얻을 수 있다. 연소지속시간(duration of combustion)은 점화가 시작된 시점부터 폭발압력이 정점에 도달할 때까지의 시간을 의미한다.



[그림 4-25] 분진폭발 장치로부터 얻은 압력자료

점화지연시간을 60 ms로 설정 후 60 g/m<sup>3</sup>~1,500 g/m<sup>3</sup>까지의 농도를 변화시키면서 3 시리즈(Series)를 측정한 원료의약품 시료의 폭발최대압력과 연소지속시간을 [그림 4-26]~ [그림 4-29]에 나타냈다.

최대폭발압력(P<sub>max</sub>)의 경우에 록소프로펜산은 1 시리즈에서는 부유분진 농도 500 g/m<sup>3</sup>에서 8.4 bar, 2 시리즈에서는 500 g/m<sup>3</sup>에서 8.3 bar, 3 시리즈에서는 500 g/m<sup>3</sup>에서 8.1 bar로 측정되었으며, 교정성적서에 의한 교정결과를 반영하여 평균으로 계산하면 500 g/m<sup>3</sup>에서 8.4 bar로 측정된다. 이것은 원료의약품 분진 시료 중 가장 높은 최대폭발압력을 나타낸다. 클로피도그렐 캄포르술폰산염은 1 시리즈에서는 부유분진 농도 750 g/m<sup>3</sup>에서 7.6 bar, 2 시리즈에서는 500 g/m<sup>3</sup>에서 7.9 bar, 3 시리즈에서는 1,000 g/m<sup>3</sup>에서 7.5 bar로 측정되었고, 교정성적서에 의한 교정결과를 반영하여 평균으로 계산하면 750 g/m<sup>3</sup>에서 7.9 bar가 되고, 데메클로사이클린 염산염은 1 시리즈에서는 부유분진 농도 750 g/m<sup>3</sup>에서 7.9 bar, 2 시리즈에서는 1,000 g/m<sup>3</sup>에서 7.8 bar, 3 시리즈에서는 750 g/m<sup>3</sup>에서 7.8 bar로 측정되었고, 교정성적서에 의한 교정결과를 반영하여 평균으로 계산하면 833 g/m<sup>3</sup>에서 8.1 bar가 된다. 마지막으로 리팜피신은 1 시리즈에서는 부유분진 농도 750 g/m<sup>3</sup>에서 7.5 bar, 2 시리즈에서는 750 g/m<sup>3</sup>에서 7.7 bar, 3 시리즈에서는 500 g/m<sup>3</sup>에서 7.7 bar로 측정되어 교정성적서에 의한 교정결과를 반영하여 평균으로 계산하면 583 g/m<sup>3</sup>에서 7.9 bar가 된다.

이와 같이 최대폭발압력이 같은 시료라도 동일한 부유분진 농도에서 측정되지 않는 현상은 폭발용기 내부에 분사된 부유분진의 불균일한 분포와 난류의 영향에 의해 연소에 관여하는 분진의 양 차이에 의한 것으로 추정된다. 폭발압력 곡선의 경향을 살펴보면 록소프로펜산을 비롯한 모든 시료의 폭발압력이 부유분진의 농도 125 g/m<sup>3</sup> 부터 급격하게 상승되고 있는 것을 알 수 있다.

연소지속시간(T<sub>c</sub>)의 경우에 록소프로펜산은 1 시리즈에서는 750 g/m<sup>3</sup>에서 26 ms, 2 시리즈에서는 500 g/m<sup>3</sup>에서 31 ms, 3 시리즈에서는 750 g/m<sup>3</sup>에서 27 ms로 측정되었으며, 이를 평균으로 계산하면 667 g/m<sup>3</sup>에서 28 ms가 된다.

다. 이것은 원료의약품 분진 시료 중 가장 빠른 연소지속시간을 나타낸다. 클로피도그렐 캄포르술폰산염은 1 시리즈에서는 1,000 g/m<sup>3</sup> 에서 38 ms, 2 시리즈에서는 750 g/m<sup>3</sup>에서 39 ms, 3 시리즈에서는 1,000 g/m<sup>3</sup> 에서 38 ms 로 측정되었고 이를 평균으로 계산하면 917 g/m<sup>3</sup>에서 38 ms가 된다. 데메클로사이클린 염산염은 1 시리즈에서는 750 g/m<sup>3</sup> 에서 34 ms, 2 시리즈에서는 750 g/m<sup>3</sup>에서 30 ms, 3 시리즈에서는 500 g/m<sup>3</sup> 에서 33 ms 로 측정되었고 이를 평균으로 계산하면 667 g/m<sup>3</sup>에서 32 ms가 된다. 마지막으로 리팜피신은 1 시리즈에서는 1,000 g/m<sup>3</sup> 에서 27 ms, 2 시리즈에서는 750 g/m<sup>3</sup>에서 31 ms, 3 시리즈에서는 1,000 g/m<sup>3</sup> 에서 30 ms 로 측정되었고 이를 평균으로 계산하면 917 g/m<sup>3</sup>에서 29 ms가 된다.

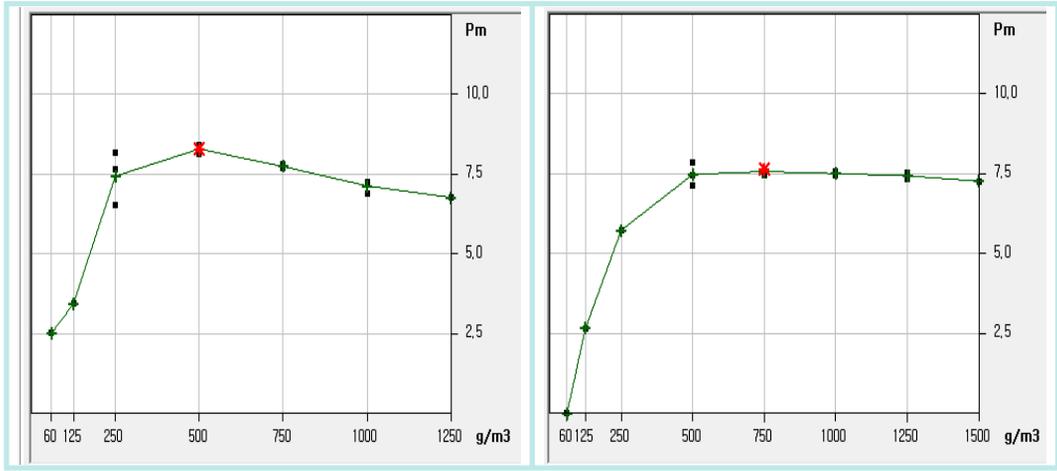
연소지속시간도 최대폭발압력과 마찬가지로 같은 시료라도 동일한 부유분진 농도에서 측정되지 않는 현상은 폭발용기 내부에 분사된 부유분진의 불균일한 분포와 난류의 영향에 의해 연소에 관여하는 분진의 양 차이에 의한 것으로 추정된다.

최대폭발압력과 연소지속시간을 통해 원료의약품 시료 중 록소프로펜산의 폭발이 가장 격렬하고 급격한 것을 알 수 있다.

이를 요약하면 <표 4-5>과 같으며, 원료의약품 분진은 Al 같은 금속분진이 나 PE 같은 플라스틱 분진처럼 폭발이 발생할 경우 최대폭발압력이 크고 피해 규모 및 범위가 넓으며, 연소지속시간도 30 ms~40 ms 짧아 순식간에 급격하게 폭발이 발생되고 화염전파속도가 빠르다는 것을 알 수 있다.

**<표 4-5> 원료의약품 시료의 최대폭발압력과 연소지속시간 시험결과**

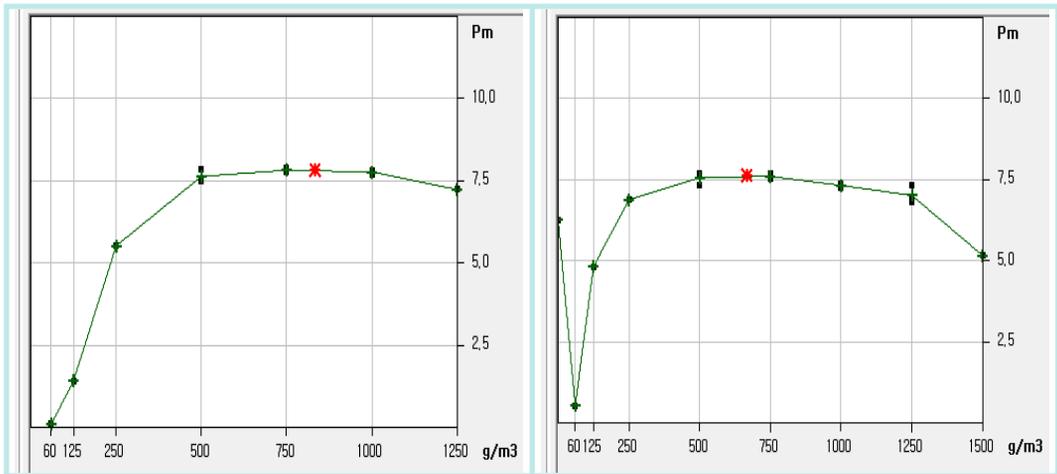
시료명	최대폭발압력 [bar]	연소지속시간 [ms]
록소프로펜산	8.4	28
클로피도그렐 캄포르술폰산염	7.9	38
데메클로사이클린 염산염	8.1	32
리팜피신	7.9	29



a) 록소프로펜산

b) 클로피도그렐 캄포르술폰산염

[그림 4-26] 록소프로펜산과 클로피도그렐 캄포르술폰산염의 최대폭발압력 측정결과



a) 데메클로사이클린 염산염

b) 리팜피신

[그림 4-27] 데메클로사이클린 염산염과 리팜피신의 최대폭발압력 측정결과



## 2) 최대폭발압력상승속도(폭연지수)

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

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

최대폭발압력(Pmax)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.

$K_{st}$  값의 주된 용도는 폭발압력의 경감을 위한 폭발압력 방산구, 폭발억제장치 및 폭발전파차단장치 같은 폭발보호장치 설계에 중요한 데이터로 활용되며  $K_{st}$  값에 따라 폭발등급은 <표 4-6>와 같이 네 개의 등급으로 나뉜다.

〈표 4-6〉 분진폭발 등급

폭발 등급	$K_{st}$ [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 resin)
St 3	> 300	폭발에 의한 위험성이 매우 큰 분진 (Very strong explosion)	미세한 금속 분진 (Fine metal dust)

[그림 4-30], [그림 4-31] 및 <표 4-4>에서와 같이 록소프로펜산의 최대 폭발압력상승속도는  $580 \text{ g/m}^3$  에서  $1,047 \text{ bar/s}$ 로 측정되었으며, 이 값을 Cubic law에 따라 계산하면  $K_{st}$ 는 폭발등급 St 2에 해당하는  $284 \text{ bar}\cdot\text{m/s}$ 로 측정되었다. 클로피도그렐 캄포르술폰산염의 최대폭발압력상승속도는  $1083 \text{ g/m}^3$  에서  $589 \text{ bar/s}$ 로 측정되었으며, 이 값을 Cubic law에 따라 계산하면  $K_{st}$ 는 폭발등급 St 1에 해당하는  $160 \text{ bar}\cdot\text{m/s}$ 로 측정되었다. 데메클로사이클린 염산염의 최대폭발압력상승속도는  $670 \text{ g/m}^3$  에서  $731 \text{ bar/s}$ 로 측정되었으며, 이 값을 Cubic law에 따라 계산하면  $K_{st}$ 는 폭발등급 St 1 와 St 2의 경계값에 해당하는  $199 \text{ bar}\cdot\text{m/s}$ 로 측정되었다. 리팜피신의 최대폭발압력상승속도는  $920 \text{ g/m}^3$  에서  $755 \text{ bar/s}$ 로 측정되었으며, 이 값을 Cubic law에 따라 계산하면  $K_{st}$ 는 폭발등급 St 2에 해당하는  $205 \text{ bar}\cdot\text{m/s}$ 로 측정되었다. 이것을 요약하면 <표 4-7>와 같다.

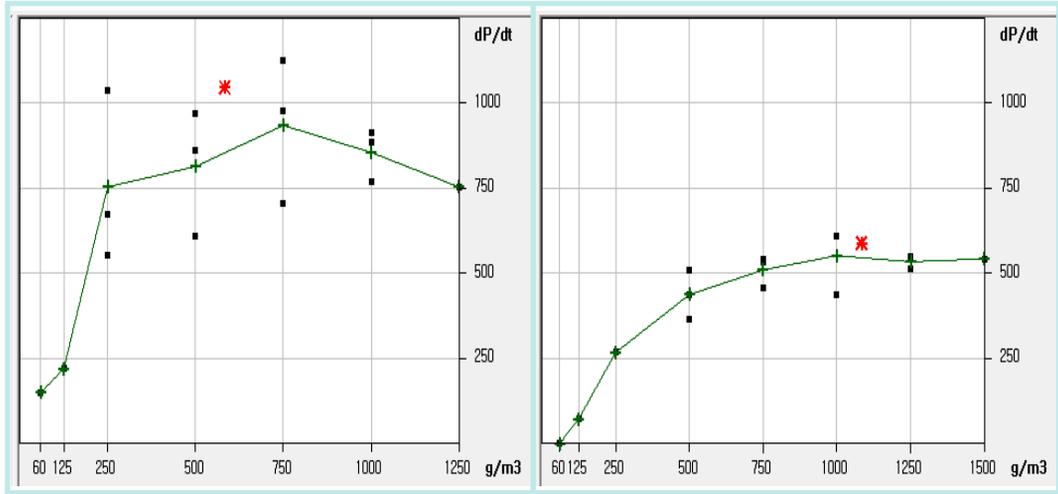
<표 4-7> 원료의약품 시료의 폭발압력상승속도,  $K_{st}$  및 최대폭발압력 시험결과

시료명	폭발압력상승속도 [bar/s]	$K_{st}$ [bar·m/s]	최대폭발압력 [bar]
록소프로펜산	1,047	284	8.4
클로피도그렐 캄포르술폰산염	589	160	7.9
데메클로사이클린 염산염	731	199	8.1
리팜피신	755	205	7.9

록소프로펜산과 리팜피신의 경우 폭발등급이 St 2인 폭발에 의한 위험이 큰 분진으로 분류되고 나머지 클로피도그렐 캄포르술폰산염과 데메클로사이클린 염산염도 폭발에 의한 위험성이 약한 분진으로 분류된다.

[그림 4-26] ~ [그림 4-31]에서 보는 바와 같이 최대폭발압력을 나타내는 농도와 최대폭발압력상승속도를 나타내는 농도의 차이는 폭발용기 안의 부유분

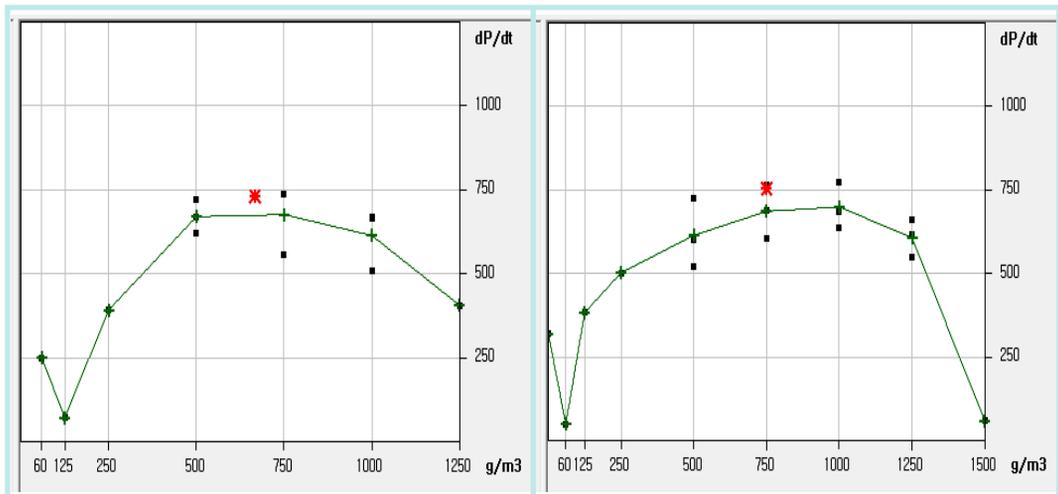
진의 불균일한 분포와 난류의 영향에 의해 연소에 관여하는 분진의 양 차이에 의한 것으로 추정된다.



a) 록소프로펜산

b) 클로피도그렐 캄포르술폰산염

[그림 4-30] 록소프로펜산과 클로피도그렐 캄포르술폰산염의 폭발압력 상승속도 측정결과



a) 데메클로사이클린 염산염

b) 리팜피신

[그림 4-31] 데메클로사이클린 염산염과 리팜피신의 폭발압력 상승속도 측정결과

### 3) 폭발하한농도

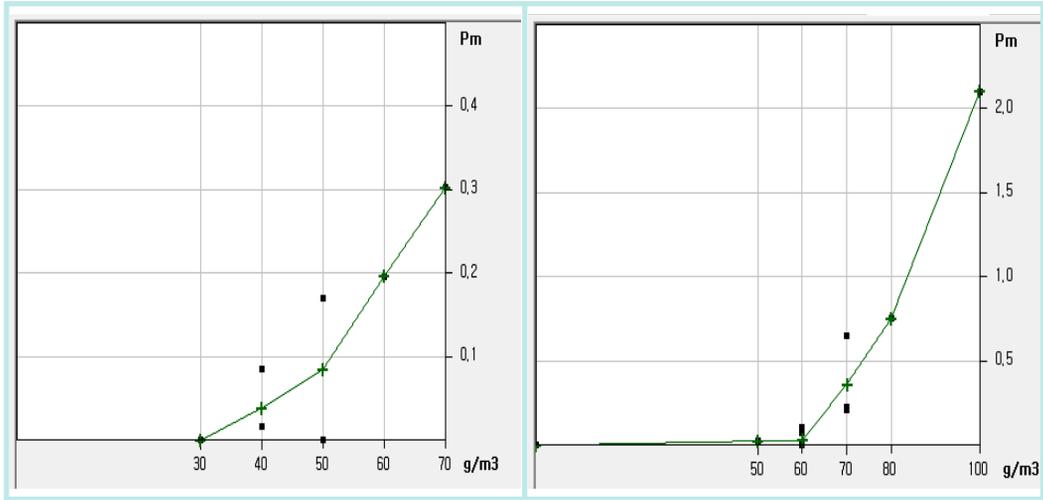
폭발하한농도(LEL, Lower Explosion Limit)를 측정하기 위해 Siwek 20-L Apparatus를 사용하여 다양한 농도에서 폭발유무 시험을 실시하였다. 시험규격(EN 14034-3)에 따라 폭발용기 내에서 부유분진의 폭발유무 판정은 점화지연 시간 60 ms에서 Chemical igniter(2 kJ)에 의한 폭발압력이 Pm(Cheical igniter에 기인한 냉각과 압력 효과를 보정한 폭발압력) 0.2 bar 이상 또는 P<sub>ex</sub>(보정되지 않은 폭발압력) 0.5 bar 이상인 경우에 해당 농도에서 분진폭발이 일어났다고 판정한다. 그리고 실험값에 의한 폭발하한농도는 3회 이상 연속적으로 폭발이 발생하지 않은 가장 높은 농도를 폭발하한농도로 나타낸다.

원료의약품 시료에 대한 폭발하한농도 측정결과는 [그림 4-32], [그림 4-33]과 같고, 이 중에서 록소프로펜산은 폭발하한농도가 40 g/m<sup>3</sup> 로 가장 낮았고 50 g/m<sup>3</sup> 에서 0.2 bar 가 측정되었다. 클로피도그렐 캄포르술폰산염은 폭발하한농도가 60 g/m<sup>3</sup> 이고 70 g/m<sup>3</sup> 에서 0.7 bar 가 측정되었다. 데메클로사이클린 염산염 폭발하한농도가 70 g/m<sup>3</sup> 로 가장 높았고 125 g/m<sup>3</sup> 까지 0.3 bar 이하의 낮은 폭발압력이 측정되었다. 리팜피신은 폭발하한농도가 50 g/m<sup>3</sup> 이고 60 g/m<sup>3</sup> 에서 상대적으로 높은 2.2 bar의 폭발압력이 측정되었다.

〈표 4-8〉의 시험결과에서 보는 바와 같으며 폭발하한농도는 록소프로펜산 < 리팜피신 < 클로피도그렐 캄포르술폰산염 < 데메클로사이클린 염산염 순으로 높게 측정되었다.

〈표 4-8〉 원료의약품 시료의 폭발하한농도 시험결과

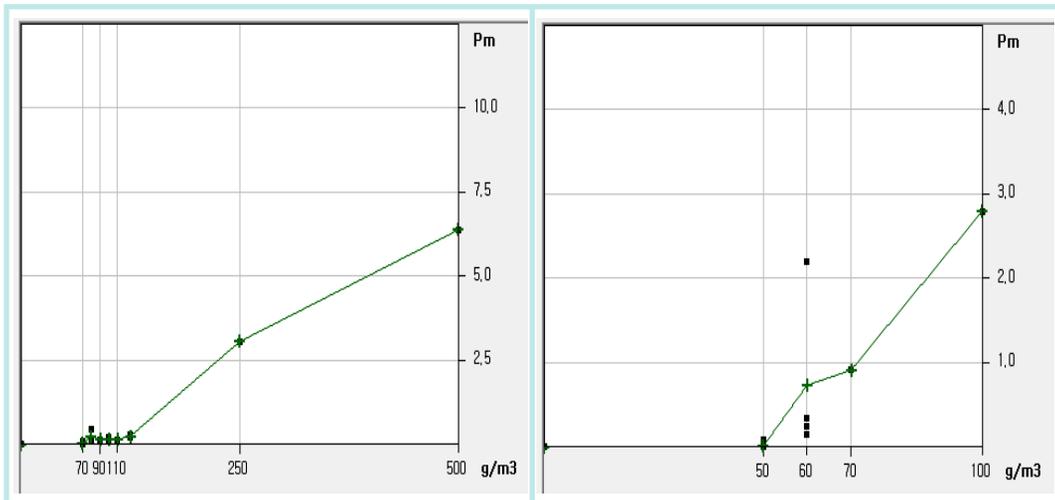
시료명	농도 [g/m <sup>3</sup> ]
록소프로펜산	40
클로피도그렐 캄포르술폰산염	60
데메클로사이클린 염산염	70
리팜피신	50



a) 록소프로펜산

b) 클로피도그렐 캄포르술폰산염

[그림 4-32] 록소프로펜산과 클로피도그렐 캄포르술폰산염의 폭발하한농도 측정결과



a) 데메클로사이클린 염산염

b) 리팜피신

[그림 4-33] 데메클로사이클린 염산염과 리팜피신의 폭발하한농도 측정결과

#### 4) 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.

원료의약품 시료의 분진농도를 변화시키면서 각각의 분산 후 점화 지연시간(tv)을 90 ms, 120 ms, 150 ms로 설정하여 최소점화에너지(MIE)를 측정하였다. 착화성 향상을 위해 인덕턴스를 1 mH로 설정하였다.

[그림 4-34]은 900 g/m<sup>3</sup>의 록소프로펜산 분진을 3 mJ의 착화에너지를 사용하여 분진 분사 후 120 ms의 지연 시간을 설정하였을 때에 분진 착화에 의한 분진폭발 모습을 나타낸 것이다.



부유 및 낙하      점화      화염전파      소염      종료  
 [그림 4-34] 록소프로펜산의 점화 및 화염전파 모습 (조건 : 900g/m<sup>3</sup>, 3 mJ, 120 ms)

[그림 4-36] ~ [그림 4-38]는 록소프로펜산을 150 g/m<sup>3</sup>~3,600 g/m<sup>3</sup>의 다양한 농도에서 점화 지연시간을 90 ms, 120 ms, 150 ms로 설정하여 최소점화에너지를 측정한 그래프로 모든 점화 지연시간에서 1 mJ < MIE < 3 mJ로 측정되었다. [그림 4-39] ~ [그림 4-41]는 클로피도그렐 캄포르술폰산염을 600 g/m<sup>3</sup>~3,000 g/m<sup>3</sup>의 다양한 농도에서 점화 지연시간을 90 ms, 120 ms, 150 ms로 설정하여 최소점화에너지를 측정한 그래프로 90 ms 점화 지

연시간에서  $100 \text{ mJ} < \text{MIE} < 300 \text{ mJ}$ , 120 ms와 150 ms의 점화 지연시간에서  $30 \text{ mJ} < \text{MIE} < 100 \text{ mJ}$ 로 측정되었다. [그림 4-42] ~ [그림 4-44]은 데메클로사이클린 염산염을  $600 \text{ g/m}^3 \sim 2,400 \text{ g/m}^3$ 의 다양한 농도에서 점화 지연시간을 90 ms, 120 ms, 150 ms로 설정하여 최소점화에너지를 측정된 그래프로 모든 점화 지연시간에서  $100 \text{ mJ} < \text{MIE} < 300 \text{ mJ}$ 로 측정되었다. [그림 4-45]~[그림 4-47]은 리팜피신을  $900 \text{ g/m}^3 \sim 2,400 \text{ g/m}^3$ 의 다양한 농도에서 점화 지연시간을 90 ms, 120 ms, 150 ms로 설정하여 최소점화에너지를 측정된 그래프로 모든 점화 지연시간에서  $1 \text{ mJ} < \text{MIE} < 3 \text{ mJ}$ 로 측정되었다.

원료의약품 시료들의 최소점화에너지를 요약하면 <표 4-9>과 같으며, 점화 지연시간이 길어짐에 따라 분진-공기 혼합기의 분산성이 변동되고, 부유분진과 공기와의 접촉 및 혼합 시간이 늘어남에 최소점화에너지가 작아지는 경향을 볼 수 있다. 특히 클로피도그렐 캄포르술폰산염의 경우 최소점화에너지가 90 ms에서  $100 \text{ mJ} < \text{MIE} < 300 \text{ mJ}$ 이었으나 120 ms, 150 ms에서는  $30 \text{ mJ} < \text{MIE} < 100 \text{ mJ}$ 로 낮아졌고, 통계적 최소점화에너지(Statics MIE) 추정값은 120 ms에서는 67 mJ, 150 ms에서는 47 mJ 까지 낮아졌다. 또한 록소프로펜산과 리팜피신의 경우에는 최소점화에너지가 상당히 낮아 브러시 방전과 같은 3 mJ 이하의 작은 정전기 방전 에너지로도 착화가 가능함을 알 수 있다.

**<표 4-9> 원료의약품 시료의 최소점화에너지 시험결과**

시료명	최소점화에너지 [mJ]
록소프로펜산	$1 < \text{MIE} < 3$
클로피도그렐 캄포르술폰산염	$30 < \text{MIE} < 100$
데메클로사이클린 염산염	$100 < \text{MIE} < 300$
리팜피신	$1 < \text{MIE} < 3$

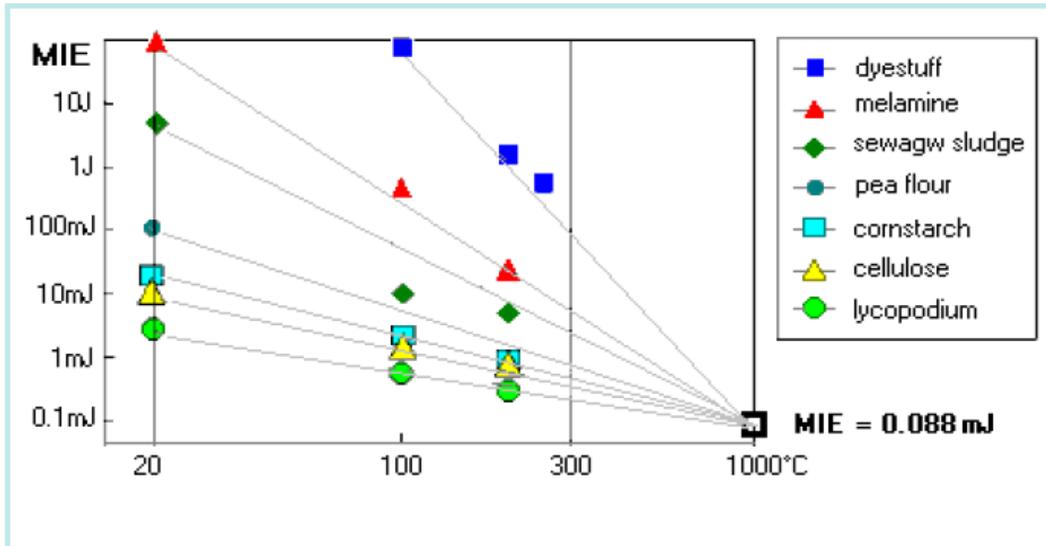
또한 부유분진의 온도의 변화에 따른 최소점화에너지 변화는 Richard Siwek 등이 [그림 4-35]를 기초로 만든 아래의 실험식으로부터 25℃~300℃의 범위에서 개략적으로 추정할 수 있다.

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

MIE : 최소점화에너지(J)

T : 부유분진의 온도(℃)

위의 식을 사용하여 25℃~200℃사이의 공정온도변화에 따른 최소점화에너지의 변화는 <표 4-10>과 같으며, 클로피도그렐 캄포르술폰산염과 데메크로 사이클린 염산염의 경우 공정 온도가 100℃일 경우 최소점화에너지가 10 mJ 이하로 추정된다.

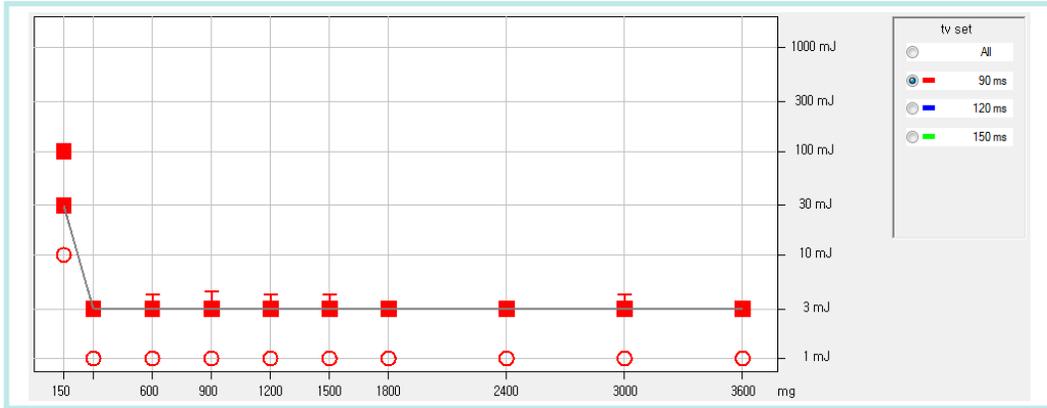


[그림 4-35] 온도의 영향에 따른 최소점화에너지의 변화

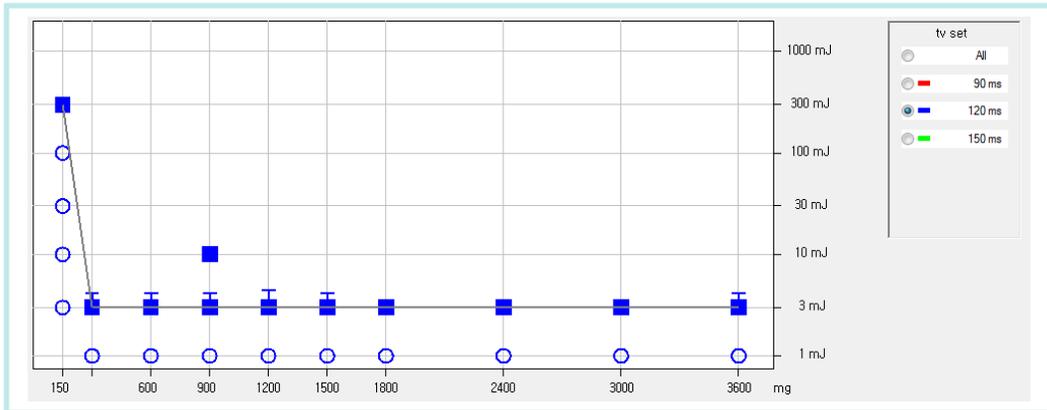
〈표 4-10〉 공정온도변화에 따른 최소점화에너지의 변화

공정온도(°C)	록소프로펜산	클로피도그렐 캄포르술폰산염	데메클로 사이클린 염산염	리팜피신	비고
25	11	47	120	12	시험값
50	4.5	14.5	31.1	4.8	추정값
75	2.6	7.3	14.1	2.8	
100	1.8	4.5	8.0	1.9	
125	1.3	3.0	5.2	1.4	
150	1.1	2.2	3.6	1.1	
175	0.9	1.7	2.7	0.9	
200	0.7	1.4	2.1	0.8	

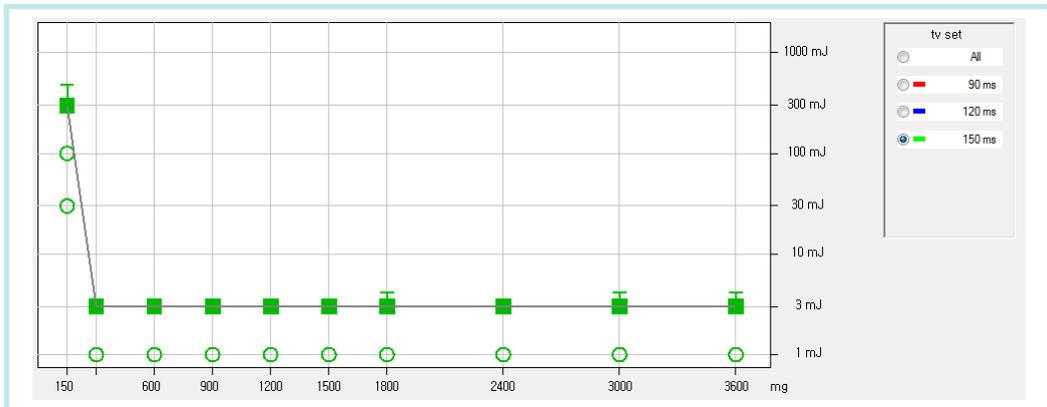
참고로 NFPA 77에 의하면 분진폭발의 주요 점화원인 정전기 방전에너지는 Corona discharge 0.1 mJ 이하, Brush discharge 3 mJ 이하, Bulking brush discharge 10 mJ 이하, Propagating brush discharge 3 J 이하 및 Sparks discharge 10 J 이상의 방전에너지를 갖는다.



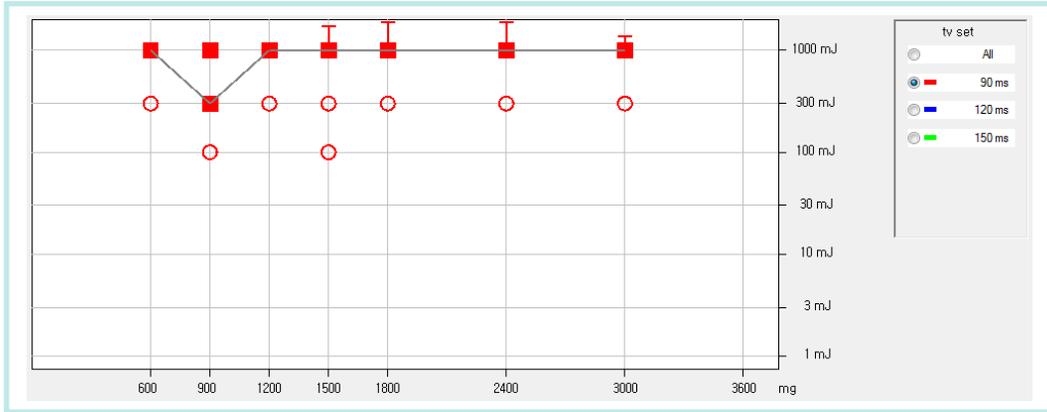
[그림 4-36] 록소프로펜산 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 90 ms)



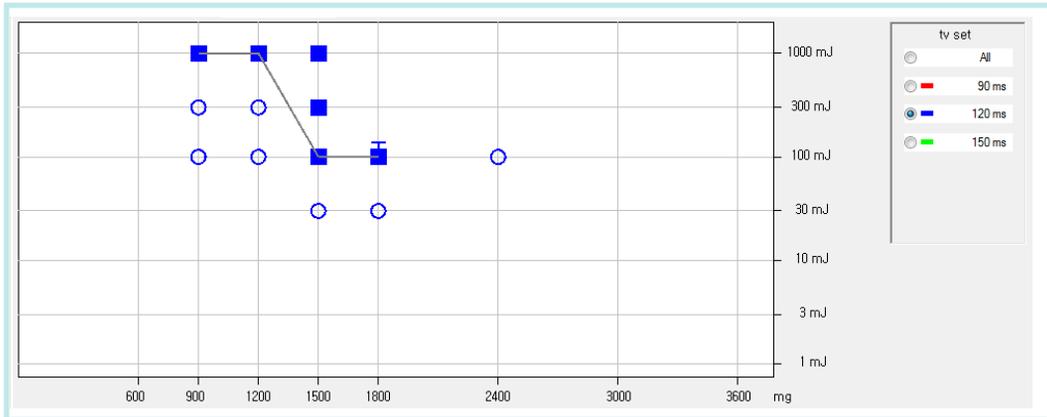
[그림 4-37] 록소프로펜산 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 120 ms)



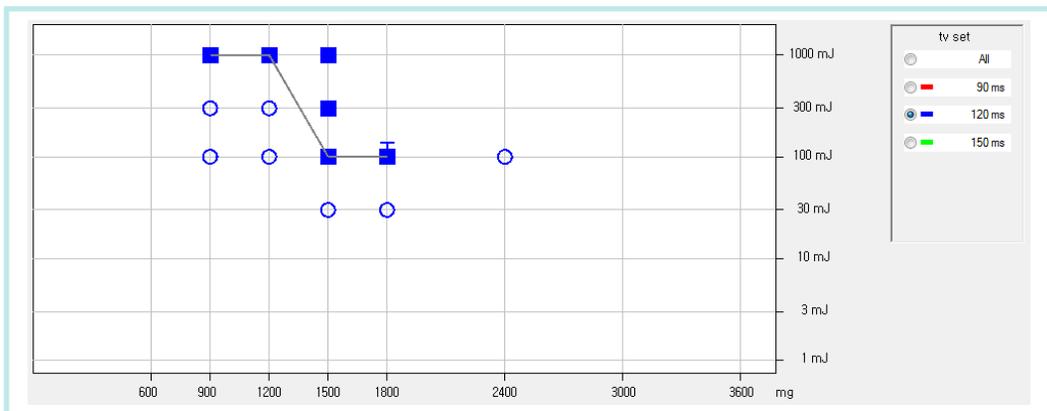
[그림 4-38] 록소프로펜산 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 150 ms)



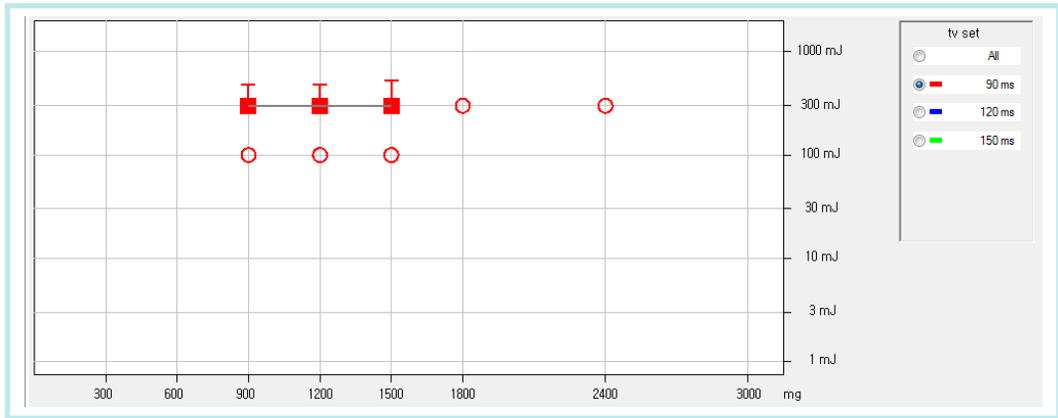
[그림 4-39] 클로피도그렐 캄포르술폰산염 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 90 ms)



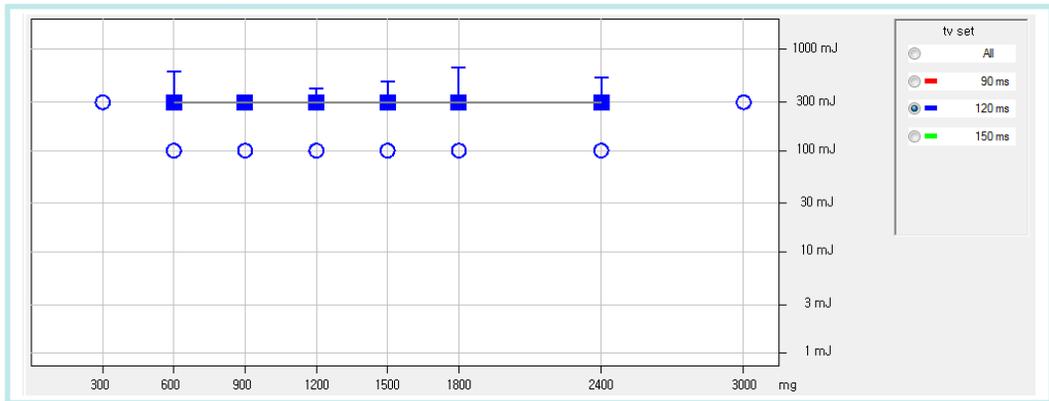
[그림 4-40] 클로피도그렐 캄포르술폰산염 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 120 ms)



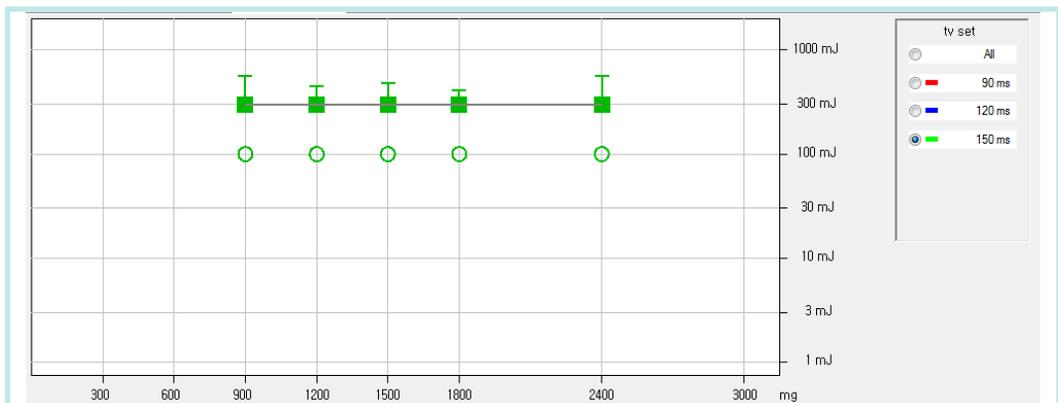
[그림 4-41] 클로피도그렐 캄포르술폰산염 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 150 ms)



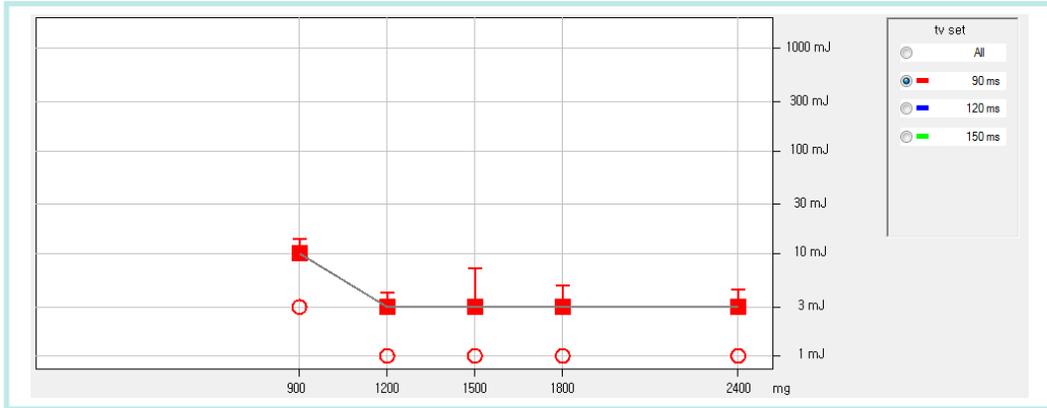
[그림 4-42] 데메클로사이클린 염산염 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 90 ms)



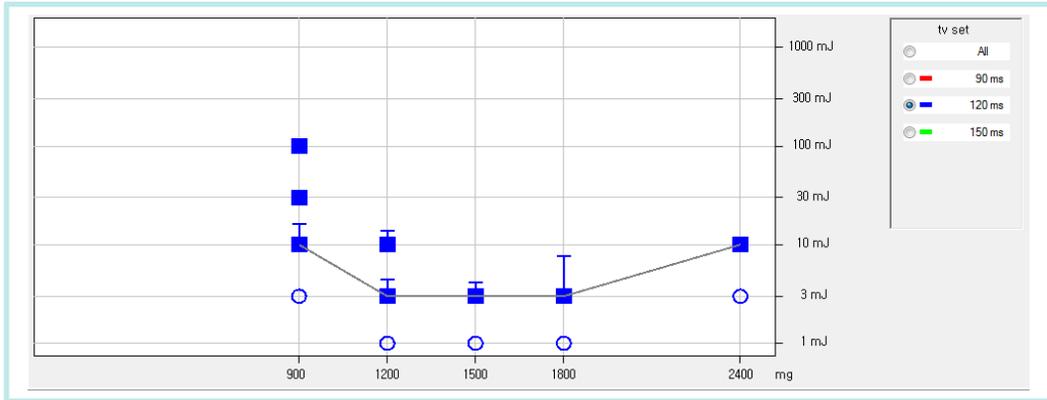
[그림 4-43] 데메클로사이클린 염산염 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 120 ms)



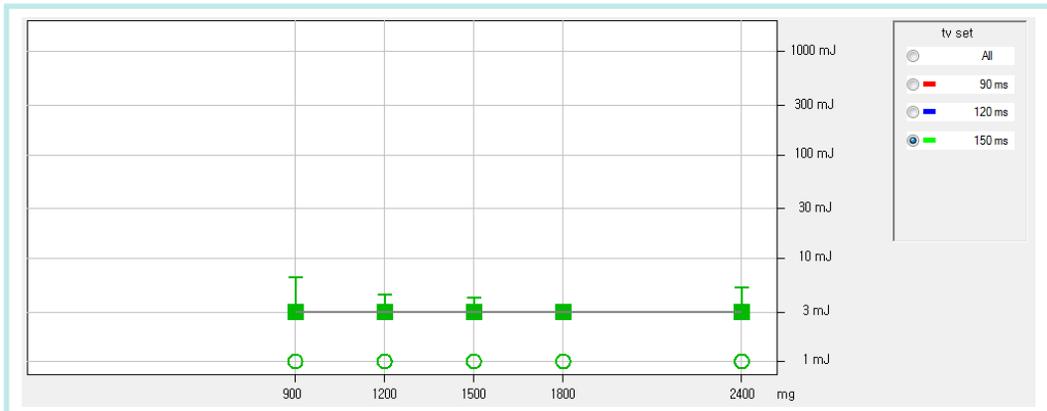
[그림 4-44] 데메클로사이클린 염산염 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 150 ms)



[그림 4-45] 리팜피신 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 90 ms)



[그림 4-46] 리팜피신 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 120 ms)



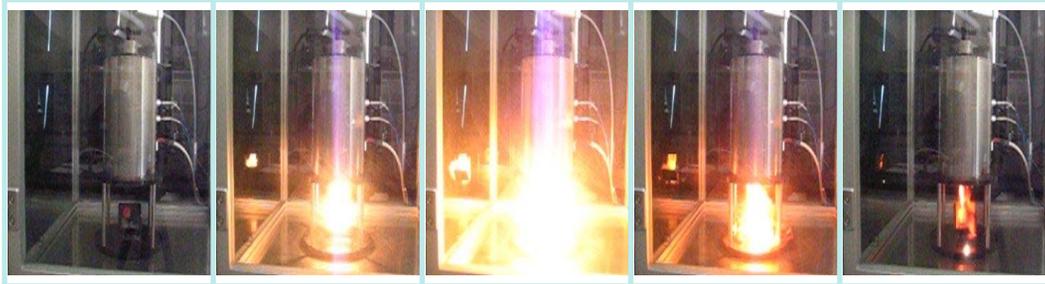
[그림 4-47] 리팜피신 분진의 최소점화에너지 (지연 시간 150 ms)

## 5) 최소점화온도

부유분진의 최소점화온도(MIT) 시험은 GG(Godbert-Greenwald) furnace 와 BAM furnace 형식으로 분류할 수 있으며, 일반적으로 시료가 수직 아래로 낙하하는 GG furnace에서 측정된 최소점화온도가 시료를 수평으로 분사하는 BAM furnace에서 측정한 최소점화온도보다 높게 나타난다.

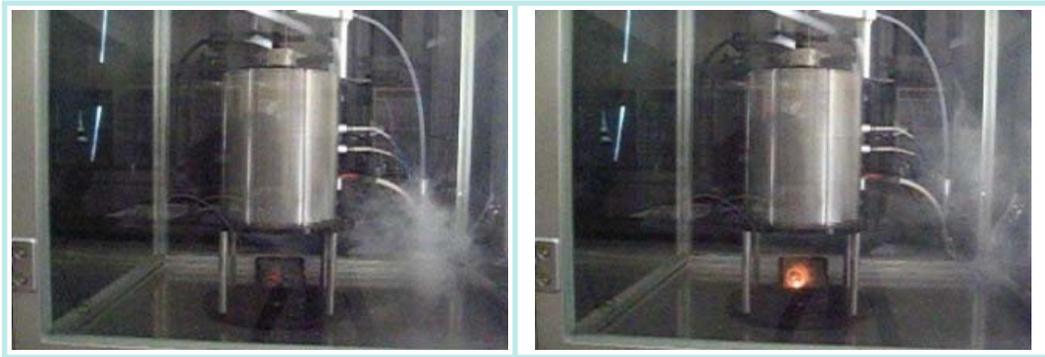
원료의약품 시료 4종을 0.1 bar, 0.3 bar의 압축공기로 0.3 초 동안 노 안에 부유시키고, 노내 온도는 0 °C~850 °C, 농도는 100 g/m<sup>3</sup>~1,500 g/m<sup>3</sup> 까지 변화시키면서 최소점화온도를 측정한 결과는 [그림 4-50]~[그림 4-53]과 같으며, 부유분진 시험시에 점화와 미점화에 따른 화염의 거동을 [그림 4-48] 과 [그림 4-49]에 나타냈다. 분진운의 최소점화온도는 KS C IEC 61241-2-1에 의하여 점화가 이루어진 노의 최저온도가 300 °C를 넘는 경우에는 그 온도에서 20 K를 뺀 값, 300 °C 또는 그 이하에서는 노의 온도에서 10 K를 뺀 값을 최소점화온도로 기록한다. 록소프로펜산은 0.1 bar 압축공기, 750 g/m<sup>3</sup> ~1,500 g/m<sup>3</sup>의 농도범위에서 노 내 온도 570°C에서 점화되므로 최소점화온도는 550°C로 계산된다. 클로피도그렐 캄포르술폰산염은 0.1 bar 압축공기, 750 g/m<sup>3</sup>~1,500 g/m<sup>3</sup>의 농도범위에서 노 내 온도 530 °C에서 점화되므로 최소점화온도는 510 °C로 계산되고, 데메클로사이클린 염산염은 0.1 bar 압축공기, 1,000 g/m<sup>3</sup>~1,500 g/m<sup>3</sup>의 농도범위에서 로(furnace)의 온도 850 °C 이하에서는 점화가 이루어지지 않았으므로 최소점화온도가 830 °C를 초과로 계산된다.

리팜피신은 0.1 bar 압축공기, 1,000 g/m<sup>3</sup>~1,250 g/m<sup>3</sup>의 농도범위에서 노 내 온도 490 °C에서 점화되므로 최소점화온도는 470 °C로 계산되고 원료의약품 시료 중 가장 낮은 최소점화에너지를 갖는다.



낙하 및 노내 부유      점화      화염전파      소염      종료

[그림 4-48] 록소프로펜산의 MIT 시험시 점화 및 화염전파 모습



(a) 흰연기

(b) 소염

[그림 4-49] 록소프로펜산의 MIT 시험시 미점화 모습

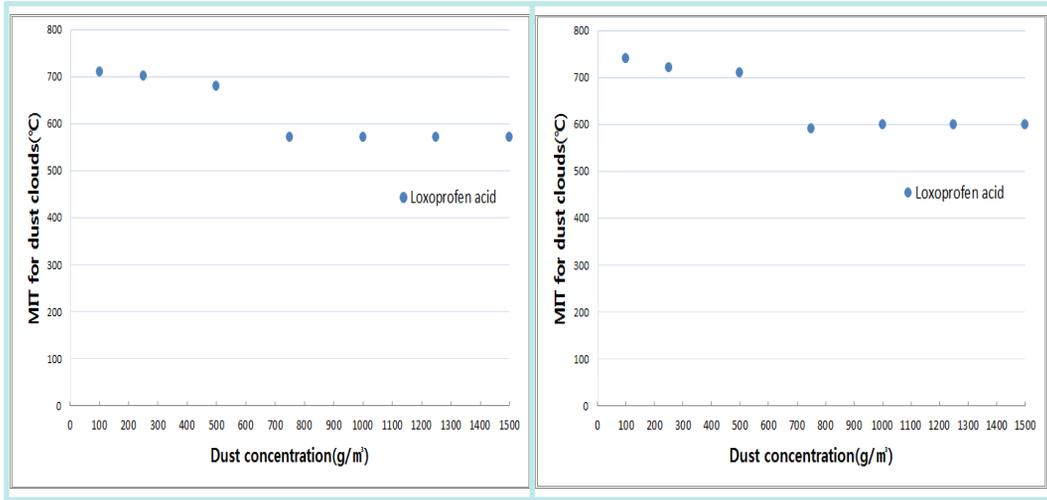
부유 분진의 발화온도는 가열로 내 분진의 체류시간과 농도에 의존하기 때문에 각각의 변화에 따라 발화온도가 달라진다.

가열로 내의 세라믹 튜브를 0.1 bar의 압축공기로 흐르게 했을 경우에 0.3 bar로 압축공기로 흐르게 했을 경우 보다 가열로 내의 부유분진의 체류시간이 길어져 발화온도는 감소하는 경향을 나타내었다.

체류시간의 경우 농도가 낮을 경우에는 가열로 내의 세라믹 튜브를 0.1bar의 압축공기로 흐르게 했을 경우에 0.3 bar로 압축공기로 흐르게 하였을 때 보다 가열로 내의 부유분진의 체류시간이 길어져 보다 많은 분진 입자가 연소 반응에 관여하고 연소반응에 의한 열발생 속도가 방열에 의한 열손실 속도보다 커져서 발화온도는 감소하였으나, 농도가 증가함에 따라 연소반응에 관여하는

부유분진의 양은 일정하게 되고 열발생속도와 방열속도는 균형을 이루어 발화온도가 비슷한 경향을 보이는 것으로 추정된다.

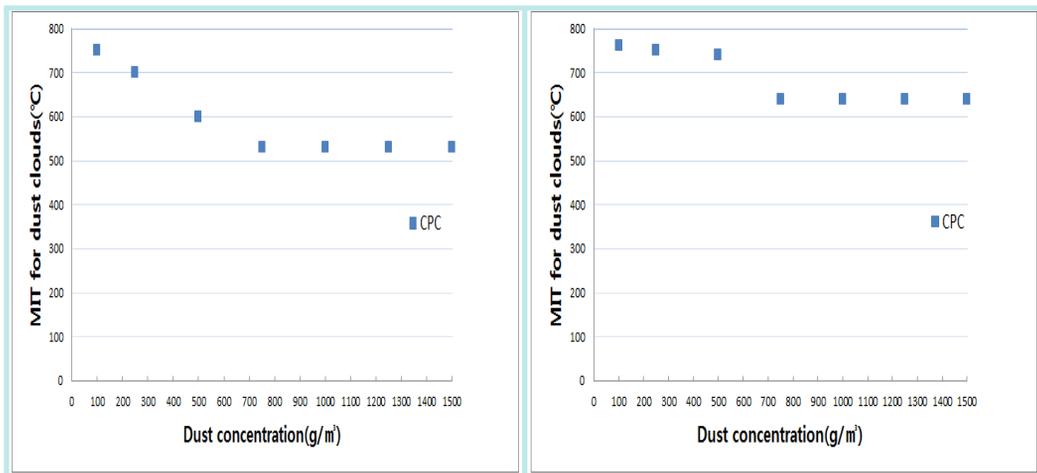
농도의 경우 농도가 증가함에 따라 발화온도는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향의 원인은 입자간의 간격이 화염전파를 유지하기 위한 연소반응에 영향을 주기 때문인 것으로 추정된다. 분진농도가 감소하면 발화온도가 증가하는 원인으로서는 단위체적 내의 분진량이 감소하면 입자간의 거리가 증가하게 되고 이에 따라 방열속도가 커지고 연소반응의 지속을 위해 많은 열분해 가스의 양이 필요하게 되어 주변으로부터 더욱 많은 열에너지 공급을 요구하기 때문이다. 반면에 분진농도가 증가하면 입자간의 거리가 감소하여 방열손실은 적어지고 화염 전파를 위한 열전달이 용이해지므로 발화온도는 감소한다. 그러나 분진농도가 더욱 더 증가하게 되면 입자간의 거리가 더욱더 조밀해지고 입자수가 증가되므로 입자간의 연소반응에 필요한 산소 공급이 부족하게 되고 이에 따른 미연소 입자의 양이 증가하므로 발화온도가 감소하는 것으로 추정된다.



a) 압축공기 0.1 bar, 0.3초

b) 압축공기 0.3 bar, 0.3초

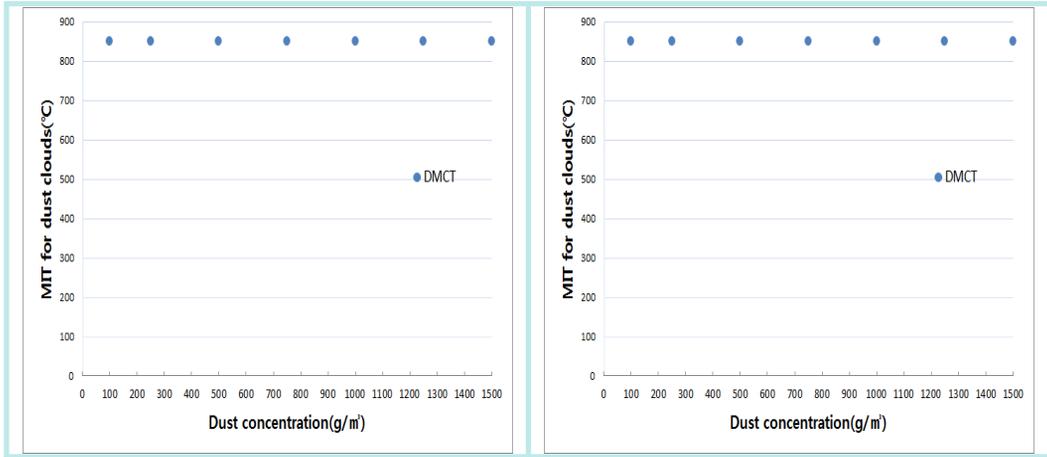
[그림 4-50] 록소프로펜산 부유분진의 최소점화온도 측정결과



a) 압축공기 0.1 bar, 0.3초

b) 압축공기 0.3 bar, 0.3초

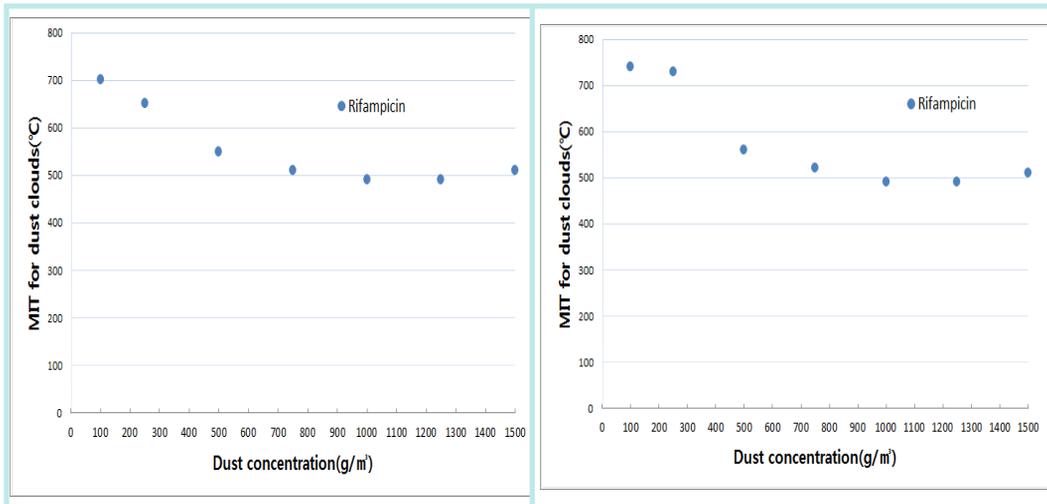
[그림 4-51] 클로피도그렐 캄포르술포산염 부유분진의 최소점화온도 측정결과



a) 압축공기 0.1 bar, 0.3초

b) 압축공기 0.3 bar, 0.3초

[그림 4-52] 데메클로사이클린 염산염 부유분진의 최소점화온도 측정결과



a) 압축공기 0.1 bar, 0.3초

b) 압축공기 0.3 bar, 0.3초

[그림 4-53] 리팜피신 부유분진의 최소점화온도 측정결과

## 4. 분진의 위험성평가

영국에서는 분진의 폭발성 유무 스크린 테스트를 위해 <표 4-11>과 같이 Group A와 Group B 로 분류하고 연직관시험장치(Vertical tube), 수평관시험장치(Horizontal tube) 및 연소성 시험장치(Inflamator apparatuses)를 사용하여 화염전파가 하나의 시험 장치에서라도 발생하는 경우 Group A로 분류한다.

〈표 4-11〉 영국에서의 분진의 폭발성 유무 분류

Group	내 용	비 고
A	점화되어 화염전파가 발생하는 분진	고온에서는 Group B의 일부분진은 폭발 가능함
B	화염의 전파가 발생되지 않는 분진	비폭발성이지만 화재의 발생은 가능함

미국 NFPA(National Fire Protection Association)에서는 위험물질(Hazardous materials)을 <표 4-12>와 같이 Class I은 인화성 가스 또는 증기, Class II는 가연성 분진, Class III는 점화 가능한 섬유 또는 부유물로 분류하고 있으며, 이 중에서 가연성 분진은 다시 그룹 E, 그룹 F, 그룹 G의 3 단계로 세분화하여 구분하고 있다.

〈표 4-12〉 NEC Division system에 의한 폭발위험장소 구분

Area	Group	대표 물질
Class I, Division 1 & 2 (Flammable Gases or Vapors)	A	Acetylene
	B	Hydrogen
	C	Ethylene
	D	Propane

Area	Group	대표 물질
Class II, Division 1 & 2 (Combustible Dusts)	E	Metal dusts (Aluminum, Magnesium)
	F	Carbonaceous dusts (Coal, Carbon black, Charcoal)
	G	Other combustible/Non-conductive dusts (flour, grain, wood, Plastic)
Class III, Division 1 & 2 (Ignitable Fibers or Flyings)	-	Ignitable fibers or flyings (Cotton, Rayon, Flax)

미국 광산국(USBM, United States Bureau of Mines)에서 분진폭발 위험성을 피츠버그 석탄 분진의 폭발 위험성과 비교하여 상대등급으로 예측하는 폭발 지수를 개발하였다.

이 폭발지수(EI)는 점화 민감도(IS)와 폭발 강도(ES)의 곱으로 다음과 같이 계산된다.

$$EI(\text{Explosion Index}) = IS(\text{Ignition Sensitivity}) \times ES(\text{Explosion Severity})$$

여기서, 점화 민감도(IS)는 해당분진의 최소점화온도(MIT), 최소점화에너지(MIE), 폭발하한농도(LEL)의 곱과 Pittsburgh seam coal의 최소점화온도(MIT), 최소점화에너지(MIE), 폭발하한농도(LEL)의 곱의 비로 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$IS = \frac{(MIT \times MIE \times LEL)_{\text{Pittsburgh coal dust}}}{(MIT \times MIE \times LEL)_{\text{Sample dust}}}$$

폭발 강도(ES)는 해당 분진의 최대폭발압력( $P_{max}$ )과 최대폭발압력상승속도  $[(dP/dt)_{max}]$ 의 곱과 Pittsburgh coal dust의 최대폭발압력( $P_{max}$ )과 최대폭발 압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 의 곱의 비로 아래와 같이 나타낼 수 있다.

$$ES = \frac{(P_{max} \times \left(\frac{dP}{dt}\right)_{max})_{Sample\ dust}}{(P_{max} \times \left(\frac{dP}{dt}\right)_{max})_{Pittsburgh\ coal\ dust}}$$

피츠버그 석탄 분진의 표준 데이터 값은 <표 4-13>과 같다.

<표 4-13> 피츠버그 석탄 분진의 표준데이터

MIT (°C)	MIE (mJ)	LEL (g/m³)	Pmax (bar)	(dP/dt)max (bar/s)
610	60	55	5.7	159

※ 석탄 분진 농도 500 g/m³에서 측정

이 폭발지수를 이용한 상대적 폭발 위험등급은 <표 4-14>과 같으며, 예를 들어 점화민감도가 0.9, 폭발강도가 1.5 인 분진의 경우 폭발지수는 1.35 로 상대적 폭발 위험등급은 Strong에 해당되어 폭발에 의한 위험성이 큰 분진이 된다. 또한 NFPA 499에서는 분진폭발 위험장소 구분시에 위의 폭발지수를 사용하여 점화 민감도(Ignition sensitivity)가 0.2 미만이고 폭발 강도(explosion severity)가 0.5 미만인 분진의 경우에는 일반적으로 Class II의 그룹 E, 그룹 F, 그룹 G의 가연성 분진으로 분류되지 않으며 분진폭발 위험장소구분 대상에서 제외하고 있다.

〈표 4-14〉 상대적 폭발 위험등급(Relative explosion hazard rating)

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

최소점화에너지는 분진의 위험성 평가와 예방대책에 중요한 요소로서 VDI 2263 Part 6에서는 〈표 4-15〉와 같이 최소점화에너지가 10 mJ 이상이면 Normal ignition sensitivity로 분류한다.

따라서 일반적인 공정에서 사용되는 분진이 Normal ignition sensitivity일 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 sensitive로 분류되어진다면 실질적인 점화원 제거와 더불어 이너팅(Inerting) 또는 방폭설계 등의 안전조치가 필요하다.

〈표 4-15〉은 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 적용하여도 무방하다고 할 수 있다.

BS 5958-1에서는 〈표 4-16〉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 분진운으로 부터의 정전기 방전의 위험성을 고려하여야 하고, MI

E가 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.

〈표 4-15〉 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도

최소점화에너지	분 류	비 고
MIE ≥ 10 mJ	Normal ignition sensitivity	인덕턴스(L) : 0
3 mJ ≤ MIE < 10 mJ	Particularly ignition sensitive	인덕턴스(L) : 0
MIE < 3 mJ	Extremely ignition sensitive	인덕턴스(L) : 0

〈표 4-16〉 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

원료의약품 시료의 최대폭발압력, 폭발하한농도, 분진폭발지수(Kst), 최소점화에너지, 등의 분진폭발특성 데이터와 상대적 폭발 등급을 나타낸 <표 4-17>과 <표 4-18>를 바탕으로 화재·폭발 위험성을 판단해 보면 록소프로펜산은 분진폭발지수(Kst) St2, 폭발지수(EI) Severe, 최소점화에너지 Extremely ignition sensitive 로 분류되어 폭발 위험성이 매우 큰 분진으로서 이너팅(Inerting), 전기기계·기구의 방폭화, 분진 폭발위험장소구분 및 가스와 증기에 준하는 예방대책 수립이 필요하다.

리팜피신도 분진폭발지수(Kst) St2, 폭발지수(EI) Severe, 최소점화에너지 Extremely ignition sensitive 로 분류되어 록사프로펜산과 마찬가지로 폭발 위험성이 매우 큰 분진으로서 이너팅(Inerting), 전기기계·기구의 방폭화, 분진 폭발위험장소구분 및 가스와 증기에 준하는 예방대책 수립이 필요하다.

클로피도그렐 캄포르술폰산염은 분진폭발지수(Kst) St1, 폭발지수(EI) Strong, 최소점화에너지 Normal ignition sensitivity 로 분류되고 최소점화에너지는  $30 \text{ mJ} < \text{MIE} < 100 \text{ mJ}$  로 높아 Brush discharge 같은 작은 정전기 방전에너지로는 점화가 어려우나, 점화시에는 강력한 폭발현상을 나타낸다.

데메클로사이클린 염산염은 분진폭발지수(Kst) St1, 폭발지수(EI) Strong, 최소점화에너지 Normal ignition sensitivity 로 분류되고 최소점화에너지가  $100 \text{ mJ} < \text{MIE} < 300 \text{ mJ}$  로 높아 점화민감도가 Moderate 해당되므로 Propagating brush discharge 같은 높은 정전기 방전에너지에 의해 점화가 가능하며, 점화시에 강한 폭발현상을 나타낸다.

특히, 록소프로펜산과 리팜피신 분말은 취급, 가공 또는 제조공정에서 발생되는 분진에 의한 화재·폭발 위험성과 폭발강도가 금속 분진이나 플라스틱 분진처럼 크므로 이에 준하는 위험성평가와 예방대책을 수립하여야 한다.

〈표 4-17〉 원료의약품 시료의 분진폭발특성 데이터

	록소프로펜산	클로피도그렐 캄포르술폰산염	데메클로사이클린 염산염	리팜피신
입도(D50) [ $\mu\text{m}$ ]	5.313	95.63	11.52	26.48
최대폭발압력 [bar]	8.4	7.9	8.1	7.9
최대폭발압력 상승속도 [bar/s]	1,047	589	731	755
분진폭발지수 [bar.m/s]	284 (St2)	160 (St1)	199 (St1)	205 (St2)
폭발하한농도 [g/m <sup>3</sup> ]	40	60	70	50
최소점화에너지 [mJ]	1 < MIE < 3 ES = 1.1	30 < MIE < 100 ES = 47	100 < MIE < 300 ES = 120	1 < MIE < 3 ES = 1.2
최소점화온도 [°C]	550 °C	510 °C	> 830 °C	470 °C

〈표 4-18〉 원료의약품 시료의 상대적 폭발 등급

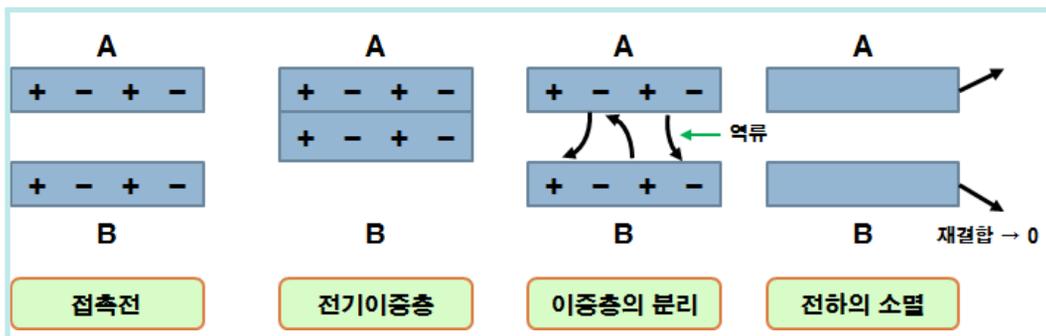
	Relative explosion hazard rating	Ignition sensitivity	Explosion severity	Index of explosibility
록소프로펜산	Severe	83.2	9.7	807
클로피도그렐 캄포르술폰산염	Strong	1.4	5.1	7
데메클로 사이클린 염산염	Strong	0.3	6.5	2
리팜피신	Severe	68.5	6.6	451

## V. 원료의약품의 화재·폭발 예방대책

### 1. 분말 취급작업 중 정전기에 의한 사고 예방 안전조치

정전기는 전하가 정지 상태로 있어 전하의 분포가 시간적으로 변화하지 않는 전기 현상으로 두 물체의 접촉으로 인한 정전기 발생의 과정은 [그림 5-1]과 같이 두 물체의 접촉으로 인한 접촉면에서의 전기이중층의 형성과 전기이중층의 분리에 의한 전위상승 및 분리된 전하 소멸의 3단계로 나누어지며, 이 3단계 과정이 연속적으로 일어날 때 물체가 양(+)-전하 또는 음(-)-전하를 띠는 대전 현상이 발생된다.

정전기 발생의 종류에는 마찰에 의한 발생, 박리에 의한 발생, 유동에 의한 발생, 분출에 의한 발생, 충돌에 의한 발생, 파괴에 의한 발생, 및 교반(진동)이나 침강에 의한 발생 등이 있고 물체의 특성, 물체의 표면상태, 물질의 이력, 접촉면적 및 압력, 분리속도 등이 정전기 발생에 영향을 준다.



[그림 5-1] 접촉에 의한 정전기 발생과정

정전기의 발생으로 두 대전체 사이에 고전압이 걸리게 되면 공기 중 이온들

이 분리되며 공기는 도체와 비슷한 성질을 갖게 되며, 이때 공기 중으로 방전을 일으켜 화재 및 폭발 등의 재해가 발생한다. 정전기로 인한 물체표면에 전계가 발생하여 기체의 절연파괴(공기의 경우 절연파괴 전압은 일반적으로 평형판 전극인 경우 30 kV/cm, 침대침 전극인 경우 5 kV/cm)를 초과 하면 방전이 시작된다. 유전체 중에서 기체는 액체나 고체에 비해 유전율이 작아 전압이 걸리기 쉽고 또한 절연파괴전계의 세기도 액체나 고체에 비해 매우 작기 때문에 일반적으로 방전은 기체 중에서 일어난다.

정전기 방전이 일어나면 대전물체에 축적되어 있는 에너지가 방전 에너지로 변하면서 방전공간에 방출되어 열, 파괴음, 발광, 전자파 등으로 소비되어진다. 대전된 물체가 방전을 일으킬 때 에너지(E)는 다음의 식으로 주어진다.

$$E = \frac{1}{2} QV = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{Q^2}{2C} \quad Q = CV^2$$

E : 정전기방전에너지(J), C : 도체의 정전용량(F), V : 대전전위(V),  
Q : 대전전하량(C)

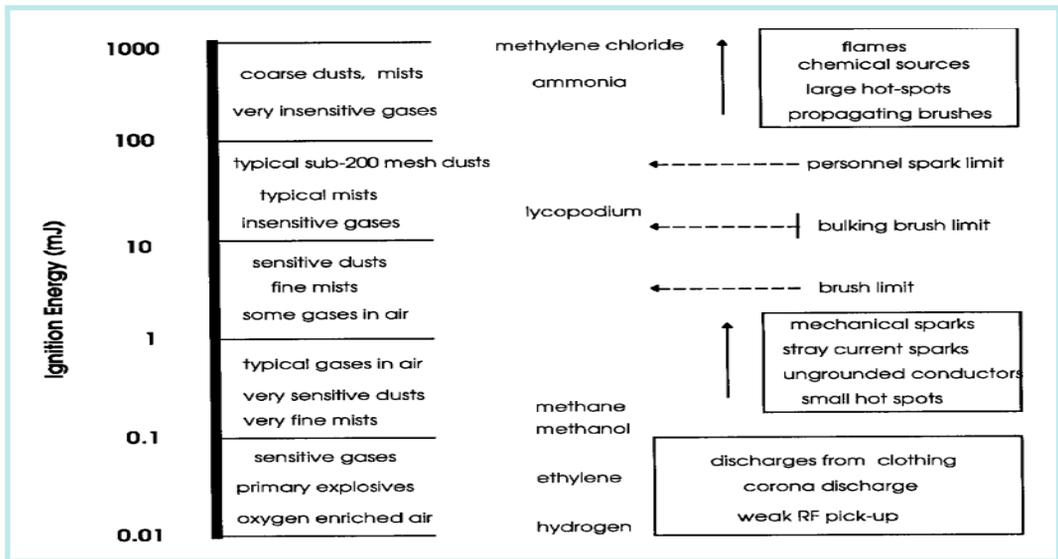
이 에너지가 방전시에 주변에 있는 가연성 물질의 최소점화에너지 이상인 경우에는 화재 또는 폭발, 또는 화재·폭발이 동시에 발생된다. 대전물체가 도체인 경우에는 방전이 발생할 때 거의 대부분의 전하가 모두 방출되므로 위의 식을 이용하여 정전기 에너지를 계산할 수 있다. 그러나 대전물체가 부도체의 경우에는 방전이 발생하더라도 축적된 모든 에너지가 전부 방출되는 것은 아니다. 그러나 30 kV 정도로 대전되어 있는 대전물체가 기중 방전을 일으켰을 때 수백  $\mu\text{J}$ 의 방전에너지가 방출되어 착화원이 될 수 있다. 따라서 이와 같은 결과를 참고한 폭발·화재의 발생한계에는 다음과 같은 대전상태가 제시될 수 있다.

- 최소 착화에너지가 수십  $\mu\text{J}$ 인 가연성 물질에 대해서는 대전전위가 1kV 이상이거나 대전전하밀도가 약  $1 \times 10^{-7} \text{C/m}^2$  이상인 대전상태
- 최소 착화에너지가 수백  $\mu\text{J}$ 인 가연성 물질에 대해서는 대전전위가 5kV 이상이거나 대전전하밀도가 약  $1 \times 10^{-6} \text{C/m}^2$  이상인 대전상태

- 대전하고 있는 물체에 인체가 접근했을 때 전격을 느끼는 정도의 대전상태
- 대전하고 있는 물체에 직경 30 mm 이상의 접지된 금속구를 접근시켰을 때 파괴음 및 발광을 동반하는 방전을 발생시키는 대전상태

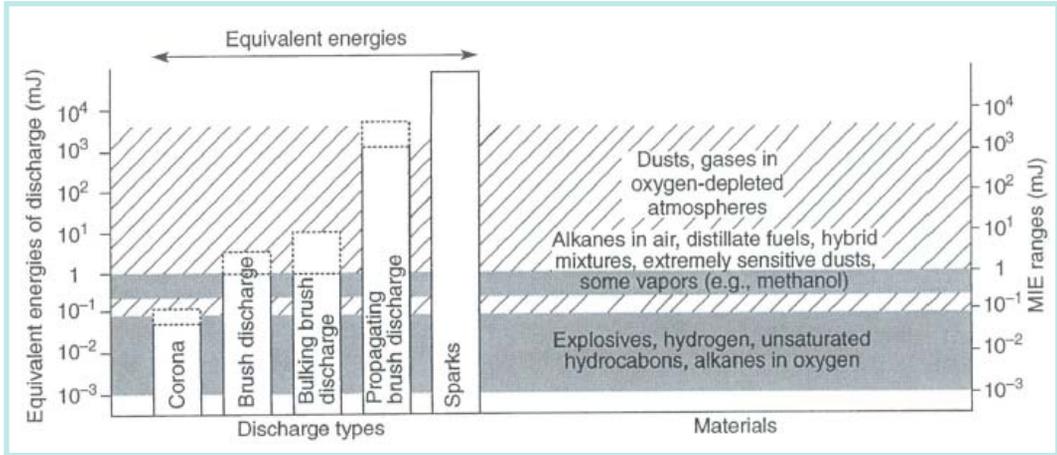
최소점화에너지(MIE)는 처음 연소에 필요한 최소에너지로 분진을 포함한 모든 가연성물질은 최소점화에너지를 가지며 특정 화합물이나 혼합물, 농도, 압력, 온도에 영향을 받는다. 즉, 압력이 증가에 따라 감소하고 질소농도의 증가에 따라 증가되며 일반적으로 분진의 최소점화에너지는 가연성 가스보다 큰 에너지 준위를 가진다.

방전의 종류와 점화원에 따른 물질별 최소점화에너지는 [그림 5-2], [그림 5-3]과 같으며, 일반적으로 가스는 낮은 값을 가지며, 분진은 가스보다 높은 값을 가진다.



[그림 5-2] 물질별 점화에너지와 점화원의 종류

※ 인용 : Avoiding Static Ignition Hazards in Chemical Operations(CCPS, p. 18)



[그림 5-3] 방전의 종류에 따른 에너지와 가연성 물질의 최소점화에너지 비교

※ 인용 : Recommended Practice on Static Electricity(NFPA 77(2007), p. 10)

최근 들어 산업현장에서 정전기로 인한 화재·폭발사고가 인화성 액체가 담겨진 반응기 등의 화학설비에 인력 또는 톤백을 사용하여 분체를 투입하는 공정에서 발생되고 있다.

특히 원료의약품을 제조공정 중에는 원료물질의 용해 및 반응 등의 목적으로 주로 EA(MIE 1.42 mJ), 메탄올(MIE 0.14 mJ), 아세톤(MIE 1.15 mJ), IPA(MIE 0.65 mJ) 등의 용제를 회분식 반응기에 넣은 후 맨홀을 열고 인력 또는 톤백 등을 사용하여 원료의약품 분말을 투입하고 있어 작은 에너지의 점화 원에도 화재·폭발 사고의 위험성이 매우 높다.

이와 같은 유형을 사고를 예방하기 위해서는 분진폭발 분위기(Explosive dust atmosphere) 생성을 방지하거나 점화원을 제거하는 것이 필요하다.

분진폭발 분위기 생성을 방지하기 위해서는 개방된 주입구를 통해 고체를 일시에 투입할 수 있는 양은 25 kg 이내로 제한하며, 25 kg 이상의 투입은 로터리 밸브가 설치된 중간 호퍼를 통하여 주입한다. 그리고 [그림 5-4]와 같이 질소 등의 불활성 가스를 충분히 공급하여 반응기 내부를 한계산소농도 이하로 유지하고, 반응기 안에 담겨진 유기용제가 폭발하한농도에 도달하지 않도록 한다. 또한

밀폐식 분말 이송 시스템을 설치하여 외부의 공기와 접촉을 피하도록 한다.

점화원을 제거하기 위한 방법으로 인체의 대전방지, 접지에 의한 대전방지, 가습에 의한 대전방지, 도전성 재질 사용 등이 있다.

인체는 도체이기 때문에 인체에서의 방전은 거의 모든 전하가 방전되는 것으로 간주되며 정전용량은 100 pF~300 pF이다. 100 pF의 정전용량을 가진 인체에 5 kV의 대전전위가 발생하면 정전기의 방전에너지는 1.25 mJ로서 일반적인 가연성 가스 최소점화에너지 0.2 mJ보다 커서 화재·폭발이 발생되므로 제전복 및 정전기 대전방지용 안전화(제전화) 착용, 도전성 바닥의 설치 등이 필요하다. 특히, 최소점화에너지가 낮은 분말의 취급작업시에는 단순히 인체의 안전과 보건적 측면에서 작업복과 작업방법을 선정하는 것이 아니라 화재·폭발의 관점에서 선정해야 하고, <표 5-1>에 보는 것과 같이 제전복을 착용하고 있어도 제전화를 착용하지 않을 경우에는 사고발생의 위험이 존재한다. Case 3부터 Case 6까지는 일반적인 유기용제(Organic solvents)에 의해 점화가 가능한 수준까지의 에너지가 인체에 축적되는 것을 알 수 있다.

<표 5-1> Case 별 인체 축적에너지

항 목	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4	Case 5	Case 6
바닥	폴리우레탄 바닥+ 도전성 접지판	폴리우레탄 바닥	폴리우레탄 바닥+ 도전성 접지판	폴리우레탄 바닥+ 도전성 접지판	폴리우레탄 바닥	폴리우레탄 바닥
신발	제전화	제전화	제전화	슬리퍼	슬리퍼	슬리퍼
작업복	제전복	제전복	PP재질 작업복	PP재질 작업복	PP재질 작업복	제전복
대전전위(V)	70	420	940	6100	7420	7970
인체 정전용량(pF)	120	98	120	64	60	60
인체 축적에너지(mJ)	2.9E-04	8.6E-03	<b>0.1</b>	<b>1.2</b>	<b>1.7</b>	<b>1.9</b>

※ 인용 : Evaluation and Prevention of Electrostatic Hazards in Chemical Plants(SUMITOMO KAGAKU 2004- II)

접지에 의한 대전방지는 가장 기본적인 방법으로 물체에 발생한 정전기를 대지로 누설하거나 완화시켜 물체에 정전기가 축적되거나 대전되는 것을 방지하기 위한 것이다. 이 외에도 대전물체의 근방이나 또는 그것과 접촉되어 있는 물체에 대전물체로부터 정전유도에 의한 정전기의 발생을 방지하고, 대전물체의 전위상승을 억제하거나 정전기 방전을 억제하기 위한 것이다. 접지의 대상이 되는 것은 <표 5-2>와 같이 금속도체이며 정전기 발생 범위내에 있는 부도체 및 표면저항이  $10^{11} \Omega$  이상인 물체의 표면은 접지 또는 간접접지를 해서는 안된다. 정전기 예방만을 목적으로 할 때 접지저항은 어떠한 환경하에서도  $1 \times 10^6 \Omega$  이하의 저항이 확보되도록 표준 환경조건(20℃, 상대습도 50%)에서  $1 \times 10^3 \Omega$  미만이어야 하지만 실제 설비의 적용은  $100 \Omega$  이하로 관리하는 것이 기본이다.

<표 5-2> 정전기에 관련된 도체와 비도체의 구분

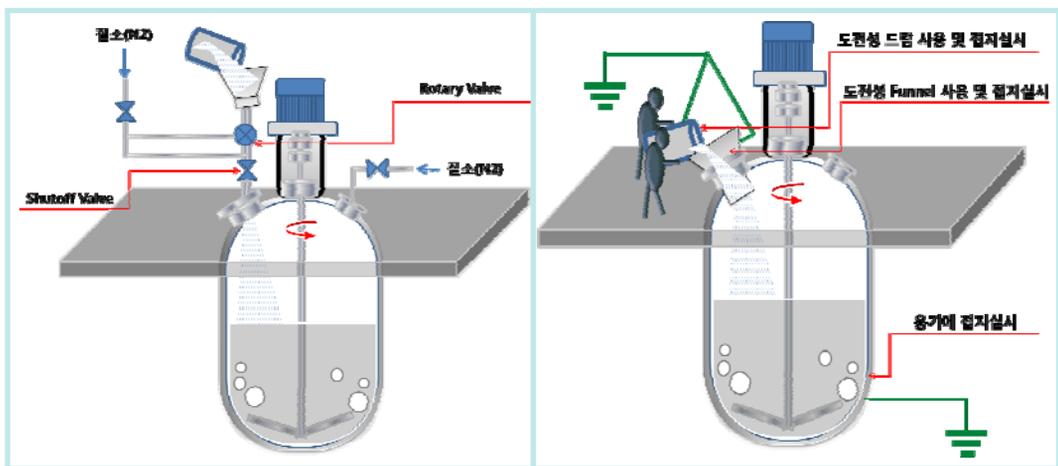
											저항율( $\Omega \cdot m$ )
$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$	$10^9$	$10^{10}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$	$10^{14}$	$10^{15}$
도체			중간도체				부도체(절연체)				
접지 가능한 물체			불완전하나 접지 가능한 물체				접지 불가능 물체				

											표면저항( $\Omega$ )
$10^4$	$10^5$	$10^6$	$10^7$	$10^8$	$10^9$	$10^{10}$	$10^{11}$	$10^{12}$	$10^{13}$	$10^{14}$	$10^{15}$
비대전성 물체						중간영역		대전성 물체			
전하제거가 가능						불완전하나 전하제거가 가능한 물체		전하제거가 불가능			

※ 인용 : 전기안전공학, 동화기술 (2013)

인화성 액체가 담겨진 반응기에 가연성 분말 투입시에 [그림 5-4]와 같이

반드시 반응기 등의 화학설비 및 부속설비에 접지를 하고, 톤백, 유연벌크용기, 파이버 드럼 등의 분말 저장용기에도 접지를 해야 하며 도전성 재질을 사용하여야 한다. 분말 투입구에는 금속 깔대기를 사용하여 한번에 대량으로 들어가지 않도록 하고 이것도 접지를 하여야 한다. 또한, 유연벌크용기 사용시에 담긴 분말의 최소점화에너지가 3 mJ 이하이면 C형 또는 D형의 유연벌크용기를 사용하여야 한다.

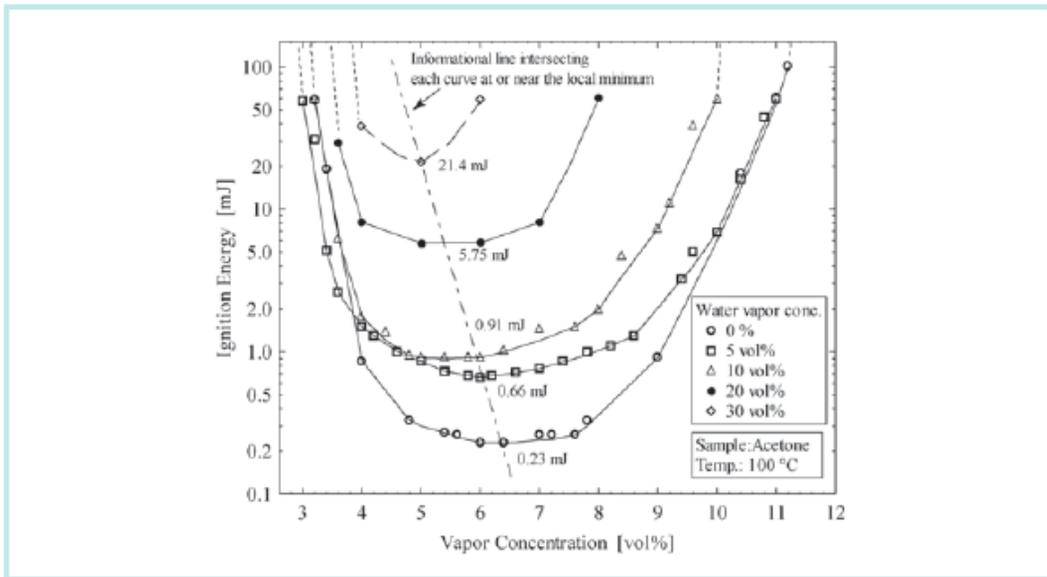


[그림 5-4] 불활성 가스 주입 및 드럼과 용기 등에 접지 실시

가습에 의한 대전방지는 수분 자체가 보유하고 있는 도전성으로 인하여 정전기 발생방지 대책으로 일반적으로 사용되고 있다. 일반적으로 65 % 이상의 상대습도에서 대부분의 물질 표면은 정전기 축적을 방지하기에 충분한 수분을 흡착하고 흡착된 수분은 주변 전하 입자들을 전기적 중성 상태로 만든다. 그러나 습도가 30 % 이하인 경우에는 같은 재료라도 전하가 축적될 수 있는 절연체가 될 수 있다. 또한 플라스틱 파이프, 용기, 및 필름 등과 같은 일부 중합물질의 오염되지 않은 표면은 상대습도가 100 % 라도 정전기 전하가 축적될 수 있다. 상대습도가 증가하면 전기저항값이 저하되고 이에 따라 대전성이 저하한다. 즉, 견, 지, 목재, 피혁, 유리 등과 같이 대전하는 표면이 대기 중의 수분과 평

형상태가 되는 물질에 한정하여 상대습도 증가에 따른 대전방지의 효과 있으며, 가열 표면, 기름, 기타 유체 또는 수분을 흡착하지 않는 고체의 경우 상대 습도가 증가되더라도 대전방지에는 거의 효과가 없다.

수증기 첨가에 따른 최소점화에너지의 변화는 [그림 5-5]와 같이 아세톤에 수증기 농도가 증가함에 따라 최소점화에너지가 증가하고 폭발범위의 축소되는 경향을 볼 수 있으며, 예로 수증기 미첨가시에는 아세톤의 MIE가 0.23 mJ 인 데 수증기 농도 30 (vol. %)에서 20 mJ 이상으로 MIE가 약 10 배 정도 증가한 것을 알 수 있다.



[그림 5-5] 수증기 첨가에 의한 아세톤 최소점화에너지의 변화(100°C)

※ 인용 : Explosible Atmosphere due to Spraying Processes—Ignition Properties of Flammable Vapor by Electrostatic Sparks JNIOOSH-SRR -No.38 (2008)

A 사업장의 경우 정전기 발생으로 인한 화재·폭발을 예방하기 위해 [그림 5-6]과 같이 각 층마다 가습하여 회분식 반응 공정동 전체의 습도를 관리하

고 있으며, 물이 들어가도 위험성이나 제품 불량 문제가 발생하지 않은 반응의 경우에는 각각의 회분식 반응기마다 상부에서 가슴을 실시하여 톱백에 담긴 원료 분말을 회분식 반응기 안에 주입시에 발생되었던 7 kV ~ 10 kV 정전기 대전전압을 1 kV 이하로 관리하고 있다.



[그림 5-6] 가슴에 의한 정전기 발생 관리

## 2. 정전기에 의한 화재·폭발 방지를 위한 안전보건제도 개선(안)

산업안전보건법 산업안전보건기준에 관한 규칙 제325조(정전기로 인한 화재 폭발 등 방지)에서 사업주는 인화성 고체를 저장하거나 취급하는 설비 또는 유압, 압축공기 또는 고전위정전기 등을 이용하여 인화성 액체나 인화성 고체를 이송하는 설비를 사용할 때에 정전기로 인한 화재 또는 폭발 등의 위험이 발생할 우려가 있는 경우에는 해당 설비에 대하여 확실한 방법으로 접지를 하거나, 도전성 재료를 사용하거나 가슴 및 접화원이 될 우려가 없는 제전(除電)장치를 사용하는 등 정전기의 발생을 억제하거나 제거하기 위하여 필요한 조치를 하도록 규정하고 있다.

인화성 고체를 산업안전보건법 시행규칙 별표 11의2 “유해인자의 분류기준”에서는 쉽게 연소되거나 마찰에 의하여 화재를 일으키거나 촉진할 수 있는 물질로 정의하고 있으며, 산업안전보건기준에 관한 규칙 별표 1 위험물질의 종류에서는 <표 5-3>와 같이 물반응성 물질 및 인화성 고체의 분류에 포함시키고 있다. 그리고 고용노동부 고시 제2016-19호 “화학물질의 분류표시 및 물질안

전보견자료에 관한 기준”에서 <표 5-4>과 같이 분류하고 있다.

또한 위험물안전관리법 시행령 별표 1의 “위험물 및 지정수량”에서는 고체로서 화염에 의한 발화의 위험성 또는 인화의 위험성을 판단하기 위하여 고시로 정하는 시험에서 고시로 정하는 성질과 상태를 나타내는 것 가연성 고체로 분류하고 그 분류 안에서 고형알코올 그 밖에 1기압에서 인화점이 섭씨 40도 미만인 고체를 인화성 고체로 정의하고 있다.

**<표 5-3> 물반응성 물질 및 인화성 고체  
(산업안전보건기준에 관한 규칙 별표 1의 2호)**

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

**<표 5-4> 인화성 고체의 분류**

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

정전기로 인한 화재·폭발 사고를 분석해 보면 가연성(인화성) 고체 분말이 미세한 고체입자로 분쇄된 후 공기 중에 부유되어 공기와 폭발성 혼합기체를 형성한 상태에서 점화에 충분한 에너지의 공급에 의해 발생한 분진폭발 사고가 높은 비중을 차지하고 있다. 분진폭발이 발생할 수 있는 분진폭발 분위기 구분 대상을 IEC 60079-10-2 "Explosive atmospheres - Part 10-2 : Classification of areas - Explosive dust atmospheres(2015), IEC/DIS 80079-20-2 "Explosive atmospheres - Part 20-2 : Material characteristics - Combustible dusts test methods(2014)에서는 공기 중 부유할 수 있으며, 자중에 의해 침적될 수 있는 공칭크기 500  $\mu\text{m}$  이하의 미세한 고체 입자로 공기 중 연소 및 발염할 수 있고, 대기압 정상 온도에서 공기와 폭발성 혼합기체를 형성할 수 있는 분진인 가연성 분진으로 정의하고 있다. 또한 NFPA 499 "Recommended Practice for the Classification of Combustible Dusts and of Hazardous(Classified) Locations for Electrical Installations in Chemical Process Areas(2013)에서는 가연성 분진을 공기 중에 분산되어 점화되었을 때 분진 화재 또는 폭발이 발생할 수 있는 미세하게 쪼개진 고체 입자라고 정의하고 있다.

산업안전보건법에서는 규정하고 있는 인화성 고체의 경우 입자의 크기에 대한 정의가 미흡하고, 분진 중 퇴적 분진의 시험에 적용되는 방법으로 부유 분진의 화재·폭발 위험성을 추정하기가 어렵다. 또한 덩어리나 큰 조각 형태로 존재하는 인화성 고체는 가연성 분진에 포함되지 않을 수 있으며, 만일 포함이 되더라도 정전기 발생 에너지에 의한 폭발이 발생되지 않을 수 있다.

따라서 산업현장에 자주 발생되고 있는 정전기로 인한 화재·폭발 사고를 방지하기 위해서는 인화성 고체보다는 실제 산업현장에서 많이 사용되고 있으며, 포괄적인 의미의 가연성 분진이라는 용어로 개정하는 것이 바람직하다고 사료되며, 실제 사업장에 적용하기 위해서는 <표 5-5>과 같이 관련 조항을 개정할 필요성이 요구된다.

〈표 5-5〉 가연성 분진의 정전기로 인한 화재·폭발 예방을 위한 관련법의 개정(안)

현행	개정(안)
<p>제325조(정전기로 인한 화재 폭발 등 방지)</p> <p>① 사업주는 다음 각 호의 설비를 사용할 때에 정전기에 의한 화재 또는 폭발 등의 위험이 발생할 우려가 있는 경우에는 해당 설비에 대하여 확실한 방법으로 접지를 하거나, 도전성 재료를 사용하거나 가습 및 점화원이 될 우려가 없는 제전(除電)장치를 사용하는 등 정전기의 발생을 억제하거나 제거하기 위하여 필요한 조치를 하여야 한다.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 위험물을 탱크로리·탱크차 및 드럼 등에 주입하는 설비</li> <li>2. 탱크로리·탱크차 및 드럼 등 위험물 저장설비</li> <li>3. 인화성 액체를 함유하는 도료 및 접착제 등을 제조·저장·취급 또는 도포(塗布)하는 설비</li> <li>4. 위험물 건조설비 또는 그 부속설비</li> <li>5. 인화성 고체를 저장하거나 취급하는 설비</li> <li>6. 드라이클리닝설비, 염색가공설비 또는 모피류 등을 씻는 설비 등 인화성 유기용제를 사용하는 설비</li> <li>7. 유압, 압축공기 또는 고전위정전기 등을 이용하여 인화성 액체나 인화성 고체를 분무하거나 이송하는 설비</li> <li>8. 고압가스를 이송하거나 저장·취급하는 설비</li> <li>9. 화약류 제조설비</li> <li>10. 발파공에 장전된 화약류를 점화시키는 경우에 사용하는 발파기(발파공을 막는 재료로 물을 사용하거나 갱도발파를 하는 경우는 제외한다)</li> </ol>	<p>제325조(정전기로 인한 화재 폭발 등 방지)</p> <p>① 사업주는 다음 각 호의 설비를 사용할 때에 정전기에 의한 화재 또는 폭발 등의 위험이 발생할 우려가 있는 경우에는 해당 설비에 대하여 확실한 방법으로 접지를 하거나, 도전성 재료를 사용하거나 가습 및 점화원이 될 우려가 없는 제전(除電)장치를 사용하는 등 정전기의 발생을 억제하거나 제거하기 위하여 필요한 조치를 하여야 한다.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 위험물을 탱크로리·탱크차 및 드럼 등에 주입하는 설비</li> <li>2. 탱크로리·탱크차 및 드럼 등 위험물 저장설비</li> <li>3. 인화성 액체를 함유하는 도료 및 접착제 등을 제조·저장·취급 또는 도포(塗布)하는 설비</li> <li>4. 위험물 건조설비 또는 그 부속설비</li> <li>5. <b>가연성 분진</b>을 저장하거나 취급하는 설비</li> <li>6. 드라이클리닝설비, 염색가공설비 또는 모피류 등을 씻는 설비 등 인화성 유기용제를 사용하는 설비</li> <li>7. 유압, 압축공기 또는 고전위정전기 등을 이용하여 인화성 액체나 <b>가연성 분진</b>을 분무하거나 이송하는 설비</li> <li>8. 고압가스를 이송하거나 저장·취급하는 설비</li> <li>9. 화약류 제조설비</li> <li>10. 발파공에 장전된 화약류를 점화시키는 경우에 사용하는 발파기(발파공을 막는 재료로 물을 사용하거나 갱도발파를 하는 경우는 제외한다)</li> </ol>

## VI. 요약 및 결론

본 위험성평가는 원료의약품 분진의 최대폭발압력, 폭발압력상승속도, 폭발 하한농도, 최소점화에너지, 최소점화온도 등의 폭발특성 시험과 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 사용한 열분석 시험을 통한 화재·폭발 위험성의 종합적 검토와 예방대책 수립 목적으로 수행되었다. 이와 더불어 분진에 의한 화재·폭발사고에서 주요 점화원으로 추정되는 정전기에 의한 화재·폭발 방지를 위하여 안전보건제도 개선(안)도 제시하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 정전기에 의한 분진의 화재·폭발 사고조사를 통하여 유기용제가 들어 있는 반응기, 혼합기 등의 화학설비에 원료의약품, 수지, 고무 등의 원료를 인력으로 투입하다가 정전기에 의한 분진폭발 사고가 자주 발생되고 있으며, 이러한 사고를 예방하기 위해서는 화학설비와 부속설비의 접지와 분당, 분진폭발 분위기 생성방지 및 인력투입 방법의 개선이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

2. 입도분석장치(Beckman Coulter LS 13320)를 사용하여 건식방식으로 입도분포를 측정한 결과 부피 입자경(Volume median diameter)의 경우에는 록소프로펜산은 5.31  $\mu\text{m}$ , 클로피도그렐 캄포르술폰산염은 95.63  $\mu\text{m}$ , 데메클로사이클린 염산염은 11.52  $\mu\text{m}$ , 리팜피신은 26.48  $\mu\text{m}$ 로 측정되었고, 수 입자경(Number median diameter)의 경우에는 이 록소프로펜산 0.577  $\mu\text{m}$ , 클로피도그렐 캄포르술폰산염 0.539  $\mu\text{m}$ , 데메클로사이클린 염산염 0.579  $\mu\text{m}$ , 리팜피신 0.582  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 부피 입자경과 수평균 입자경의 차이는 다량의 미세한 입자가 존재하고 이 입자간의 응집현상이 발생하여 2차 입자의 형성이 있음을 나타낸다.

3. 루소프로펜산은 최대폭발압력 8.4 bar, 최대폭발압력상승속도 1,047 bar/s, 분진폭발지수 284 bar·m/s 인 폭발등급 St 2에 해당하는 폭발에 의한 위험성이 큰 원료의약품 분말이다. 또한 폭발하한농도 40 g/m<sup>3</sup>, 최소점화에너지 1 mJ < MIE < 3 mJ, 최소점화온도 550℃로 점화에 매우 민감하므로 실질적인 점화원 제거 뿐만 아니라 이너팅(Inerting), 전기기계·기구의 방폭 설계 등의 안전대책이 필요하다.

4. 클로피도그렐 캄포르술폰산염은 최대폭발압력 7.9 bar, 최대폭발압력상승속도 589 bar/s, 분진폭발지수 160 bar·m/s 인 폭발등급 St 1에 해당하는 폭발에 의한 위험성이 보통인 원료의약품 분말이다. 또한 폭발하한농도 60 g/m<sup>3</sup>, 최소점화에너지 30 mJ < MIE < 100 mJ, 최소점화온도 510℃로 점화에 부분적으로 민감하고 인체접지가 필요하다.

4. 데메클로사이클린 염산염은 최대폭발압력 8.1 bar, 최대폭발압력상승속도 731 bar/s, 분진폭발지수 199 bar·m/s 인 폭발등급 St 1에 해당하는 폭발에 의한 위험성이 큰 원료의약품 분말이다. 또한 폭발하한농도 70 g/m<sup>3</sup>, 최소점화에너지 100 mJ < MIE < 300 mJ, 최소점화온도 830℃ 이상으로 실질적인 점화원 제거만으로도 분진폭발예방에 효과가 있다.

5. 리팜피신은 최대폭발압력 7.9 bar, 최대폭발압력상승속도 755 bar/s, 분진폭발지수 205 bar·m/s 인 폭발등급 St 2에 해당하는 폭발에 의한 위험성이 큰 원료의약품 분말이다. 또한 폭발하한농도 50 g/m<sup>3</sup>, 최소점화에너지 1 mJ < MIE < 3 mJ, 최소점화온도 550℃로 점화에 매우 민감하므로 실질적인 점화원 제거 뿐만 아니라 이너팅(Inerting), 전기기계·기구의 방폭 설계 등의 안전대책이 필요하다.

6. 분진폭발지수(Kst), 폭발지수(EI) 및 최소점화에너지 등의 기초로 원료의약품 분말의 화재·폭발 위험성을 평가하면 록소프로펜산과 리팜피신은 매우 점화에 민감하고 폭발강도도 매우 커서 금속 분진이나 플라스틱 분진에 준하는 위험성 평가와 예방대책 수립이 필요하다.

7. 시차주사열량계(DSC) 시험 결과, 공기 분위기하에서 록소프로펜산의 경우 140 °C에서 산화분해로 인한 발열반응이 뚜렷하게 나타났으며, 클로피도그렐 캄포르술폰산염과 리팜피신은 300 °C 이상에서, 데메클로사이클린 염산염은 220 °C 부근에서 산화분해로 인한 발열이 시작되었고, 열중량분석(TGA) 결과, 질소 분위기하에서 180 °C 이상의 온도부터 질량 감소가 시작되고 있으므로 공정온도가 100 °C 이하인 경우에는 분해나 휘발에 기인한 급격한 가스발생에 의한 압력 상승의 가능성은 낮은 것으로 나타났다.

이상의 같은 위험성평가를 통하여 일반적으로 원료의약품 분말의 취급, 가공 또는 제조공정에서 발생하는 분진의 화재·폭발사고 위험성과 폭발강도가 금속 분진이나 플라스틱 분진과 유사하게 크므로 이를 예방하기 위해서는 이너팅(Inerting)을 이용한 분진폭발 분위기 형성 제거, 점화원 제거, 화학설비 및 그 부속설비에 접지 및 본딩 실시, 원료투입 공정개선, 원료의약품 분말의 물질안전보건자료 교육 실시 및 화재·폭발 위험성평가 등의 대책수립이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

## Ⅶ. 참고문헌

1. Amyotte, P. R. and Eckhoff, R. K., “Dust explosion causation, prevention and mitigation:an overview”, J. Chem. Health & Safety., 17(1), 15–28(2010).
2. Abbasi, Tasneem and Abbasi, S. A., “Dust explosions–Cases, causes, consequences, and control”, J. Hazardous Materials, 140, 7–44 (2007).
3. Ebadat, V., “Dust explosion hazard assessment”, J. Loss Prevention in the Process Industries., 23, 907–912(2010).
4. Dyduch, Z. and Pekalski, A., “Methods for more accurate determination of explosion severity parameters”, J. Loss Prevention in the Process Industries., 26, 1002–1007(2013).
5. Sarli, V. Di, Russo, P., Sanchirico, R. and Benedetto, A. Di, “CFD simulations of dust dispersion in the 20 L vessel: Effect of nominal dust concentration”, J. Loss Prevention in the Process Industries, 27, 8–12(2014).
6. Yuana, Z., Khakzada, N., Khan F. and Amyotte P., “Dust explosions: A threat to the process industriesZhi ”, Process Safety and Environmental Protection, 98, 57–71(2015).
7. Siwek, Richard “Determination of technical safety indices and factors influencing hazard evaluation of dusts”, J. Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 9. No. 1, 21–31(1996).
8. Eckhoff, R. K., “Understanding dust explosions. The role of powder science and technology”, J. Loss Prevention in the Process Industries, 22, 105–116(2009).

9. Cashdollar, K. L., "Overview of dust explosibility characteristics", J. Loss Prevention in the Process Industries, 13, 183–199(2000).
10. Jaeger, N. and Siwek, R., "Prevent explosions of combustible dusts", Chem. Eng. Progress, 25–37(1999).
11. Siwek, Richard and Cesana, Christoph, "Ignition behavior of dusts: meaning and interpretation", Process safety progress, v.14 no. 2, 107–119(1995).
12. TascoLn, A., Aguado, P. J. and Ramirez, A., "Dust explosion venting in silos: A comparison of standards NFPA 68 and EN 14491", J. Loss Prevention in the Process Industries, 22, 204–209(2009).
13. Proust, Ch., Accorsi, A. and Dupont, L., "Measuring the violence of dust explosion with the 20-L sphere and with the standard ISO 1 m<sup>3</sup> vessel. Systematic comparison and analysis of the discrepancies", J. Loss Prev. in the Process Ind., 20, 599–606(2007).
14. Han, O. S., Han, I. S. and Choi, Y. R., "Prediction of Flame Propagation Velocity Based on the Behavior of Dust Particles", Korean Chem. Eng. Res., 47, 705–709(2009).
15. Han, O. S., Han, I. S. and Choi, Y. R., "Flame Propagation Characteristics Through Suspended Combustible Particles in a Full-Scaled Duct", Korean Chem. Eng. Res., 47, 572–579(2009).
16. Han, O. S. and Han, I. S., "Explosion hazards of aluminum powders with the variation of mean diameter", KIGAS, 18(4), 21–26(2014).
17. Han, O. S. and Lee, J. S., "Pyrolysis Characteristic and Ignition Energy of High-Density Polyethylene Powder", KIGAS, 18(3), 31–37(2014).
18. Mannan, Sam, "Lee's Loss Prevention in the Process Industries",

- 3rd ed., Vols. II, Elsevier Butterworth Heinemann, Oxford(2005).
19. Eckhoff, R. K., "Dust explosion in the process industries", 3rd ed., Gulf Professional Publishing, Amsterdam(2003).
  20. Field P., "Handbook of Powder Technology", Vol. 4, Elsevier, Amsterdam(1982).
  21. Bahadori Alireza, "Hazardous Area Classification in Petroleum and Chemical Plants: A Guide to Mitigating Risk", CRC Press, London (2014).
  22. Crowl, D. A. and Louvar, J. F., "Chemical Process Safety Fundamentals with Applications", 2nd, Prentice Hall PTR, NJ(2002), 264-265
  23. 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).
  24. 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).
  25. 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).
  26. EN 13821, "Potentially explosive atmospheres-explosion prevention and protection-Determination of minimum ignition energy of dust/air mixtures", European Standard(2002).
  27. 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).
  28. IEC/DIS 80079-20-2, "Explosive atmospheres-Part 20-2: Materia

- l characteristics –Combustible dusts test methods", International Standard(2014).
29. 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).
  30. NFPA 77, Recommended practice on Static Electricity, National Fire Protection Association(2014).
  31. Pratt, T. H., "Electrostatic Ignitions of Fires and Explosions", CCPS, New York, NJ(2000).
  32. Britton, L. G., "Avoiding Static Ignition Hazards in Chemical Operations", CCPS, New York, NJ(2000).
  33. 김두현 등, "전기안전공학", 동화기술(2012).
  34. 김두현 등, "정전기안전", 동화기술(2001).
  35. 최상원, "정전기 방전에너지에 의한 화재·폭발의 실험적 규명 연구, 산업안전보건연구원(2006).
  36. 최광석, 최상원, "정전기 방전에 의한 화재·폭발 방지", Journal of the Korean Institute of Illuminating and Electrical Installation Engineers, 24(6), 35–42(2015).
  37. 이춘하, "정전기에 의한 폭발·화재 방지", Journal of the Korean Institute of Illuminating and Electrical Installation Engineers, 10(6), 19–26(1996).
  38. 정재희, "정전기 안전", The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers, 42(2), 29–47(1993).
  39. 정기택 등, "정전기로 인한 화재 및 폭발 사고에 대한 원인 분석 및 사고 예방", Theories and Applications of Chem. Eng., 9(2), 3010–3013 (2003).

40. Ota, K., "Evaluation and Prevention of Electrostatic Hazards in Chemical Plants", SUMITOMO KAGAKU 2004-II(2004).
41. Yamaguma, M., "Explosible Atmosphere due to Spraying Processes-Ignition Properties of Flammable Vapor by Electrostatic Sparks", JNIO SH, SRR, -No.38(2008).
42. Yamaguma, M., "Labor Accidents and Standards in Association with Flexible Intermediate Bulk Containers (FIBC)", 労働安全衛生研究, 7(2), 67-76(2008).
43. GLOR, M., "Hazards due to Electrostatic Charging of Powder", Journal of Electrostatics, 16, 175-191(1985).
44. Holbrow, P., "EXPLOSION HAZARDS AND PROTECTION IN THE USE OF INTERMEDIATE BULK CONTAINERS", SYMPOSIUM SERIES No. 150(1985)
45. Frank, P. E. and Holcomb, M. L. "Housekeeping Solutions", Symposium on Dust Explosion Hazard Recognition and Control(2009).
46. Zalosh, R., Grossel, S. S., Kahn, R. and Silva, D. E., "Safely Handle Powdered Solids", CEP, December(2005).
47. Holbrow, P., "Fire and explosion properties of nanopowders", ICHEM SYMPOSIUM SERIES NO, 155(2009).
48. Glor, M., Maurer, B., "Ignition Tests with Discharges from Bulk Polymer Granules in Silos", Journal of Electrostatics, 30, 123-134(2009).
49. Maurer, B., "Discharges Due to Electrostatic Charging of Particles in Large Storage Silos", Ger. Chem. Eng., 4, 189-195(1979).
50. KOSHA GUIDE E-118-2011, "분말로 인한 정전기 재해예방에 관한 기술지침", KOSHA(2011).
51. Chungcheong Regional Center for Chemical Accident Prevention,

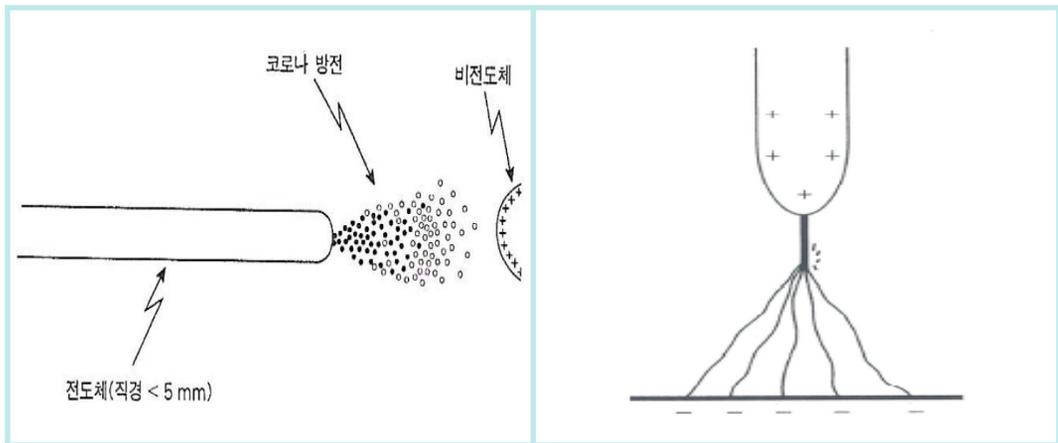
- Report of Accident Investigation, KOSHA, (2016)
52. metropolitan Regional Center for Chemical Accident Prevention, Report of Accident Investigation, KOSHA, (2011)
  53. EPA, "Economic Impact And Regulatory Flexibility Analysis Of Proposed Effluent Guidelines For The Pharmaceutical Manufacturing Industry", United States Environmental Protection Agency, (1995)
  54. EPA, "Economic Analysis of Final Effluent Guidelines and Standards for Pharmaceutical Manufacturing Category", United States Environmental Protection Agency, (1998)
  55. KHIDI, "2014년 제약산업 분석 보고서", 한국보건산업진흥원, (2014)
  56. KHIDI, "2015년 제약산업 분석 보고서", 한국보건산업진흥원, (2015)
  57. IEC 60079-10-2, "Explosive atmospheres – Part 10-2 : Classification of areas – Explosive dust atmospheres", International Standard(2015).
  58. KOSHA GUIDE P-89-2012, "회분식공정의 안전운전지침“, KOSHA(2012).
  59. 김희택 등, "의약품 원료공정 청정생산 진단지도 사업“, 산업자원부, (2003).
  60. 김대현, “록소프로펜 대사체의 체내동태에 대한 연구“, Master's thesis, 서울대학교, (2002)
  61. Mettler toledo, "Polymorphism using DSC", Thermal Analysis Application No. UC 82, (2010).

## 참고자료

### ▣ 정전기 방전의 종류와 특징

#### ■ 코로나 방전(Corona discharge)

끝이 뾰족한 도전성 물체가 대전체에 접근한 경우 뾰족한 끝에서만 발생하는 미약한 방전으로 정코로나 방전과 부코로나 방전이 있으며 정코로나의 방전에너지가 더 크다. 일반적으로 방전에너지가 작기 때문에 점화원으로 작용할 확률이 적으나, 수소를 점화시키기에 충분한 에너지를 갖고 있다. 산업현장에서는 물체에 대전을 시켜 정전기력을 이용하는 장치, 또는 물체 표면의 전하를 제거하는 장치로써 널리 사용되고 있다.



코로나 방전

브러시 방전

### ■ 브러시 방전(Brush discharge)

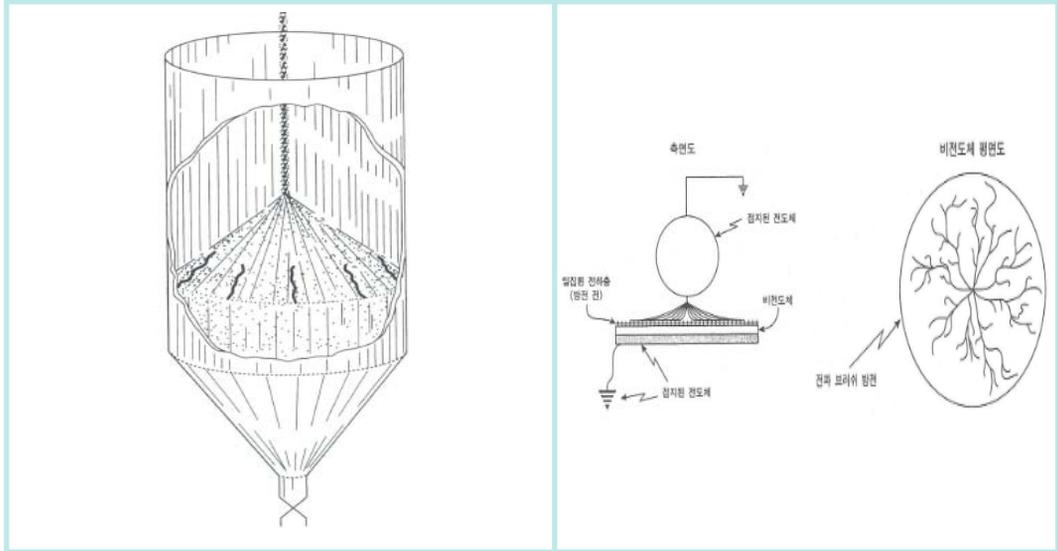
일반적으로 10 kV 이상의 대전체에 곡률반경이 0.1~100mm의 접지도체가 10cm 정도까지 접근한 경우에 발생하는 방전이다. 코로나 방전에 비해 방전 에너지는 크며 인화성(가연성)가스와 최소점화에너지가 3 mJ 이하인 분진의 점화원으로 작용할 수 있다.

### ■ 벌크 브러시 방전(Bulk brush discharge)

벌크 브러시 방전은 원뿔형 더미(Conical pile) 방전, 콘(Cone) 방전 또는 Maurer 방전으로 사용되기도 한다. 분체를 사일로에 연속 투입할 때 사일로에 퇴적된 분체 더미의 표면을 따라 간헐적으로 발생하는 방전이다. 방전 에너지는 10 mJ~25 mJ 정도이며, 인화성 가스뿐만 일부 미세한 분진(Fine dust)의 점화원으로 작용할 수 있다.

### ■ 전파 브러시 방전(Propagating brush discharge)

전파 브러시 방전은 연면 방전으로 사용되기도 한다. 접지된 도체판 위에 놓인 얇은 층 형태의 부도체의 대전량이 아주 높아졌을 때, 부도체의 표면을 따라 발생하는 별표 마크를 가지는 나뭇가지 형태의 발광을 수반하는 방전이다. 실제로는 글라스라이닝을 실시한 화학반응기, 분체의 공기수송에 사용되는 플라스틱관의 내부에서 자주 발생한다. 방전에너지가 1 J을 초과할 수 있다. 불꽃 방전과 더불어 인체의 전격(Electric Shock)을 일으킬 수 있으며, 가연성 가스증기 및 가연성 분진의 점화원으로 작용할 수 있다.



벌크 브러시 방전

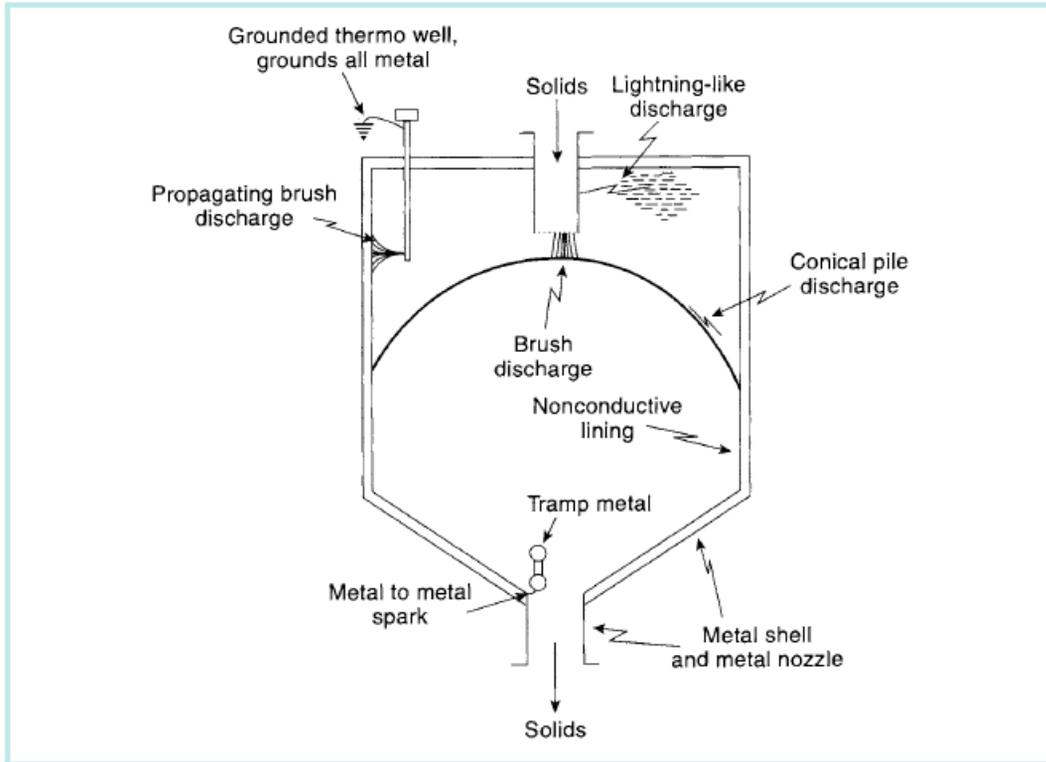
전파 브러시 방전

### ■ 불꽃 방전(Spark discharge)

2개의 금속성 물질 사이의 방전으로 두 물질이 전도성이 있기 때문에 전자는 방전된 물질의 단일지점에서 누출되고, 일반적으로 수 kV로 대전시킨 도체에 접지도체가 수 mm까지 접근한 경우에 발생한다. 대전체에 축적된 정전에너지의 거의 대부분이 방전에 사용되므로 10 J 이상의 강력한 방전에너지가 발생할 수 있으며, 많은 종류의 가연성 가스·증기 및 가연성 분진의 점화원으로 작용할 수 있다.

### ■ 뇌상 방전(Lightning-like discharge)

분말 상부 공기 중의 대전운에서 번개형의 발광을 수반하여 발생하는 방전으로 체적이 60 m<sup>3</sup> 이하인 용기나 지름이 3 m 이하의 사일로에서는 발생되지 않는다.



사일로(Silo)에서 발생될 수 있는 방전의 종류

## ▣ 대전전압(위)과 정전용량을 이용한 방전에너지(mJ) 계산

### ■ 대전전압(V)

- ▶ 각종 작업복을 입고 그 위를 아크릴 섬유제의 스웨터로 10회 정도 마찰했을 때의 인체대전과 작업복을 벗었을 때의 인체대전을 측정(25 ℃, 습도 38 %)

각종 작업복	측정조건	절연판위에 섰을때의 인체대전(V)		정전화를 신었을때의 인체대전(V)	
		마찰중	작업복을 벗었을때	마찰중	작업복을 벗었을때
		테트론 65 레이용 35 (여름 작업복)	-3,500	-12,000	0
폴리플로 30 면 70 (파이텐 면혼)	-4,000	-12,000	0	-90	
비닐 50 면 50 (크타보)	-4,500	-12,000	-60	-150	
아크릴 30 폴리에스텔 25 레이용 45 (하시트론)	-2,000	-12,000	-30	-180	
테트론 65 면 35 (뉴르크)	-2,500	-12,000	-90	-150	
면 100 (중고 작업복)	-2,800	-12,000	-60	-150	

※ 인용: 전기안전공학, 동화기술(2013)

- ▶ 상대습도(RH)에 따른 대전전압(kV)의 변화

Situation	Electrostatic Voltages(kV)	
	상대습도(10% ~ 20%)	상대습도(65% ~ 90%)
Walking across a carpet	35	1.5
Walking across a vinyl floor	12	0.25
Working at a bench	6	0.1
Vinyl envelopes for work instructions	7	0.6
Poly bag picked up from bench	20	1.2
Work chair padded with polyurethane foam	18	1.5

※ 인용: NFPA 77 (2014)

## 정전용량(pF)

물 체	정전용량(pF)	방전에너지(mJ) (대전전압 10kV 일때)	비 고
Small metal items (scoop, hose nozzle, etc)	10 ~ 20	0.5 ~ 1	a)
Small containers (bucket, 50ℓ drum)	10 ~ 100	0.5 ~ 5	
Medium containers (250ℓ ~ 500ℓ)	50 ~ 300	2.5 ~ 15	
Major plant items (reaction vessels)	100 ~ 1,000	5 ~ 50	
Human body	100 ~ 300	5 ~ 15	
작은 삽, 맥주깡통, 공구 (Small scoop, beer can, tools)	5	0.25	b)
양동이, 작은 드럼통 (Buckets, small drums)	20	1	
50~100 갤런 용기	100	5	
자동차 (Automobile)	500	25	
탱크 트럭 (Tank truck)	1,000	50	
Single screw	1	0.05	c)
Bolt	1	0.05	
Flange (nominal size 100 mm)	10	0.5	
Flange (nominal size 2 inch)	20	1	
Shovel	20	1	
Funnel(깔대기)	10 ~ 100	0.5 ~ 5	
PE bag	100	5	

※ 인용

- a) Electrostatic-Code of practice for the avoidance of hazards due to static electricity, CLC/TR 50404 (2003)
- b) 화학공정안전, 동화기술 (2004)
- c) 정전기 방전에너지에 의한 화재·폭발의 실험적 규명 연구, 산업안전보건연구원 (2006)

■ 방전에너지 계산

$$E = \frac{1}{2} QV = \frac{1}{2} CV^2 = \frac{Q^2}{2C} \quad Q = CV^2$$

E : 정전기 방전에너지 (J)

C : 도체의 정전용량 (F)

V : 대전전위 (V)

Q : 대전전하량 (C)

[단위 : mJ]

정전용량(pF) \ 대전전위(V)	10	25	50	100	150	200	300
500	0.001	0.003	0.006	<b>0.013</b>	0.019	0.025	0.038
1,000	0.005	0.0125	0.025	<b>0.05</b>	0.075	0.1	0.15
2,000	0.02	0.05	0.10	<b>0.20</b>	0.30	0.40	0.60
3,000	0.05	0.11	0.23	<b>0.45</b>	0.68	0.90	1.35
4,000	0.08	0.20	0.40	<b>0.80</b>	1.20	1.60	2.40
5,000	0.13	0.31	0.63	<b>1.25</b>	1.88	2.50	3.75
6,000	0.18	0.45	0.90	<b>1.80</b>	2.70	3.60	5.40
7,000	0.25	0.61	1.23	<b>2.45</b>	3.68	4.90	7.35
8,000	0.32	0.80	1.60	<b>3.20</b>	4.80	6.40	9.60
9,000	0.41	1.01	2.03	<b>4.05</b>	6.08	8.10	12.15
10,000	<b>0.50</b>	<b>1.25</b>	<b>2.50</b>	<b>5.00</b>	<b>7.50</b>	<b>10.00</b>	<b>15.00</b>
11,000	0.61	1.51	3.03	<b>6.05</b>	9.08	12.10	18.15
12,000	0.72	1.80	3.60	<b>7.20</b>	10.80	14.40	21.60
13,000	0.85	2.11	4.23	<b>8.45</b>	12.68	16.90	25.35
14,000	0.98	2.45	4.90	<b>9.80</b>	14.70	19.60	29.40
15,000	1.13	2.81	5.63	<b>11.25</b>	16.88	22.50	33.75

※ 인체의 정전용량 100 pF, 대전전위 10kV 일 때 방전에너지는 5 mJ

## ■ 유연벌크용기(FIBC)

FIBC(Flexible Intermediate Bulk Container)는 직물과 수지 시트로 만들어진 유연한 주머니 모양의 용기이며, 분체의 저장, 운송, 투입 등에 널리 사용되고 있다. 그러나 편리한 반면에 특히 분체를 배출 할 때 파우더와 용기 벽의 마찰에 의해 정전기가 발생하여 발화 위험성이 있는 정전기 방전을 발생할 수 있다. 이때 가연성 물질(가스·증기 또는 분진)이 공기와 적당한 농도로 혼합하여 폭발성 분위기를 형성하고 있으면 점화되어 화재·폭발의 발생된다.

유연벌크용기는 사용목적 및 정전기 완화성능에 따라 A 형, B 형, C 형 및 D 형으로 분류한다.

### ■ A 형

- ▶ A 형 유연벌크용기는 정전기 축적에 대하여 특별한 고려를 하지 않은 직물 또는 플라스틱 시트로 제조되기 때문에 가연성 물질을 저장, 이송하거나 가연성 환경에서 사용하지 않는 것이 중요하다.
- ▶ 경험상 1,000 mJ에 해당되는 전파 브러시 방전에너지가 A 형에서 발생할 수 있으므로 다음의 기준이 적용되어야 한다.
  - A 형 유연벌크용기는 1,000 mJ 미만의 MIE를 갖는 분말(Powder) 또는 그레놀(Granular) 물질에 사용되어서는 안 된다.
  - A 형 유연벌크용기는 가연성 가스·증기가 존재하는 장소에 사용되어서는 안 된다.
  - A 형 유연벌크용기는 도전성 분말( $\rho_v < 1 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$ )에 사용되어서는 안 된다.

## ■ B 형

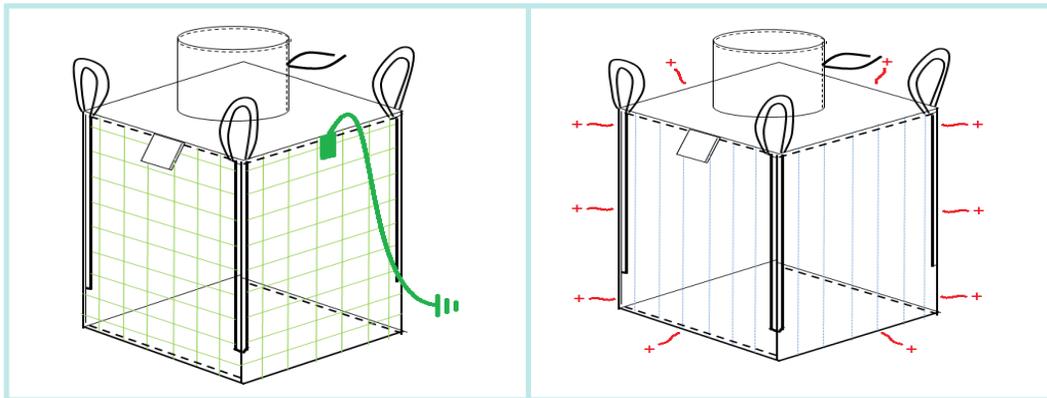
- ▶ B 형 유연벌크용기는 전기불꽃 및 전파브러시 방전을 방지하도록 설계된 직물 또는플라스틱 시트로 제조된다.
- ▶ 정전기를 방출하는 메커니즘이 없기 때문에 가연성 가스·증기를 점화시킬 수 있는 브 러시 방전이 발생할 수 있으므로 다음의 기준이 적용되어야 한다.
  - B 형 유연벌크용기는 파괴전압(Breakdown voltage)이 6 kV미만의 재질로 제조되어야 한다.
  - B 형 유연벌크용기는 3 mJ 이하의 MIE를 가진 분말 또는 그레놀 물질에 사용되어서는 안 된다.
  - B 형 유연벌크용기는 가연성 가스·증기가 존재하는 장소에 사용되어서는 안 된다.
  - B 형 유연벌크용기는 도전성 분말( $\rho_v < 1 \text{ M}\Omega \cdot \text{m}$ )에 사용되어서는 안 된다.

## ■ C 형

- ▶ C 형 유연벌크용기는 점화성 불꽃, 브러시 및 전파브러시 방전의 발생을 방지하도록설계된 도전성 직물 또는 플라스틱 시트로 제조하거나 도전성 실 또는 필라멘트 실로 섞어 짜 넣도록 제조된다.
- ▶ C 형 유연벌크용기는 분말을 채우거나 배출할 때 접지하여야 한다.
- ▶ 안전하게 가연성 분말을 저장하거나 이송하는 데 사용되며 접지 연결이 없거나 손상된 경우 사용하면 안 된다.

## ■ D 형

- ▶ D 형 유연벌크용기는 점화성 불꽃, 브러시 및 전파 브러시 방전의 발생을 방지하도록 설계된 정전기 방지 섬유로 제조된다.
- ▶ D 형 유연벌크용기는 대지에 접촉할 필요가 없다.
- ▶ D 형 유연벌크용기는 0.14 mJ 이상의 MIE를 가진 가연성 가스·증기 또는 3 mJ 이하의 가연성 분말을 접지없이 사용한다.



C 형 FIBC

D 형 FIBC

## ■ 유연벌크용기의 사용

유연벌크용기안의 제품	주 변 장 소		
	비폭발위험 장소	분진폭발위험장소 (21종, 22종, 3 mJ <MIE ≤ 1,000 mJ)*	가스폭발위험장소 (1종, 2종, Gas Groups C and D) 또는 분진폭발위험장소 (21종, 22종, MIE ≤ 3 mJ)*
MIE > 1,000 mJ	A, B, C, D	B, C, D	C, D**
3 mJ < MIE ≤ 1,000 mJ	B, C, D	B, C, D	C, D**
MIE ≤ 3 mJ	C, D	C, D	C, D**

비고 1 : 예를 들면, 유기용제에 젖은 분말 등에 의해 유연벌크용기 안쪽에 가연성 가스 또는 증기가 존재한다면 추가적인 사전 안전조치가 필요하다.

비고 2 : MIE > 1,000 mJ인 분진은 비폭발위험장소이다.

\* : KS C IEC 61241-2-3에 따라 측정한다.

\*\* : D 형의 사용은 MIE ≥ 0.14 mJ의 Gas groups C와 D로 한정한다.



## 연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
  - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부 부장)
  - 연구원 : 이주엽 (연구위원, 위험성연구부)  
최이락 (연구원, 위험성연구부)  
박상용 (연구원, 위험성연구부)  
한인수 (연구위원, 위험성연구부)  
이정석 (연구원, 위험성연구부)
  - 연구기간 : 2016년 6월 ~ 2016년 9월
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

## 원료의약품 분진의 화재·폭발 위험성평가

2016-연구원-663

- **발행처** : 안전보건공단 산업안전보건연구원
  - **발행인** : 산업안전보건연구원장 김장호
  - **발행일** : 2017년 3월
  - **주소** : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
  - **전화** : 042) 869-0332
  - **F A X** : 042) 863-9002
  - **Homepage** : <http://oshri.kosha.or.kr>
-