

화학사고 예방을 위한

플라스틱 충격보강제 원료의 화재·폭발 위험성평가

2017년도 화학물질 위험성평가 보고서

플라스틱 충격보강제 원료의 화재·폭발 위험성평가

요 약 문

국내에서 제조하거나 사용되고 있는 플라스틱 분진 제품 중에는 과거 폭발사고사례가 있음에도 화재폭발특성 자료가 없는 경우가 적지 않다. 또한 플라스틱 분진 제품에는 각종 기능성 첨가제가 포함되는데 이러한 물질은 분진의 폭발 발생가능성과 폭발강도에 영향을 줄 수 있으므로 정확한 위험성을 아는 것이 폭발 예방이나 피해 최소화 대책을 강구하는데 매우 중요하다. 본 평가보고서는 국내 재해사례가 있지만 화재폭발특성 자료가 불명확한 MBS 및 AA 분진에 대한 폭발특성자료를 제공함으로써 동종재해를 예방할 목적으로 수행되었다. 구체적인 화재폭발특성 시험으로는 발화온도를 추정하기 위한 분진의 열분해성을 조사하였으며, 분진폭발위험성을 알기 위한 폭발특성시험과 폭발민감도를 평가하기 위한 최소점화에너지 시험을 실시하였다.

본 평가의 조사 대상인 MBS 및 AA 분진의 분체특성은 부피기준 평균입경이 각 14.99 μm , 120.2 μm 의 값을 가지고 있으며, 이러한 입경 조건에서 실시한 열분석으로부터 퇴적분진의 발화온도는 각 219 $^{\circ}\text{C}$, 151 $^{\circ}\text{C}$ 로 추정되었다. 또한 승온속도가 증가하면 질량감소 개시온도 및 반응종료온도도 증가하는 경향을 보였으며, 이러한 결과로부터 발화온도가 승온속도에 영향을 받기 때문에 동일 종류의 분진이라도 공정조건을 고려하여 적용하는 것이 필요할 것으로 판단된다.

MBS 및 AA의 폭발민감도를 알기 위해 조사한 폭발하한농도(LEL)는 각 60 g/m^3 , 50 g/m^3 로 측정되었다. 폭발피해 예측에 필요한 폭발강도 특성을 조사한 결과, MBS 분진의 최대폭발압력(Pmax) 및 최대폭발압력상승속도[(dp/dt)max]는 각각 9.8 bar, 1116 bar/s가 얻어졌으며 분진폭발지수(Kst)는 303 $\text{m}\cdot\text{bar}/\text{s}$ 로 분진폭발등급 St 3에 해당되어 폭발위험성이 매우 큰 것으로 나타났다. 또한 최소점화에너지(MIE)는 1 $\text{mJ} < \text{MIE} < 3 \text{mJ}$ 로 측정되어 가연성가스와 유사한 착화위험성을 가지고 있는 것으로 판단된다. AA 분진의 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도는 각각 7.37 bar, 672 bar/s이었으며 분진폭발지수는 182 $\text{m}\cdot\text{bar}/\text{s}$ 로 분진폭발등급 St 1에 해당되지만 St 1등급 일지라도 폭발위험성이 클 수 있다는 점을 고려하여야 한다. 최소점화에너지는 30 $\text{mJ} < \text{MIE} < 100 \text{mJ}$ 로 측정되었다.

중심어 : 플라스틱 충격보강제, MBS, AA, 분진폭발특성, 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 최소점화에너지, 분진폭발지수, 열분해 위험성

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 개요 및 목적	1
2. 평가대상 물질	2
3. 사고사례	2
II. 실 험	4
1. 평가 범위 및 평가 항목	4
2. 실험장비 및 방법	7
2-1. 입도분석(Particle size analysis)	7
2-2. 열분석 시험(DSC, TGA)	9
2-3. 분진폭발특성(Dust explosion characteristics) 시험	13
2-4. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험	15
III. 결과 및 고찰	18
1. 입도분석(Particle size analysis)	18
2. 열분석 시험(DSC, TGA)	22
3. 분진폭발특성(Dust explosion characteristics) 시험	26
4. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험	32
IV. 화재·폭발 예방대책	37
1. 일반 안전대책	37
2. 물리적 위험성을 고려한 안전대책	38

V. 요약 및 결론 40

참고문헌 42

표 차례

<표 1> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이상의 시료.....	8
<표 2> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이하의 시료.....	9
<표 3> 열분석 측정방법의 종류.....	9
<표 4> DSC measuring cell 사양.....	10
<표 5> TGA 사양.....	12
<표 6> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격.....	15
<표 7> 입도분포 시험결과.....	20
<표 8> TGA 및 DSC의 시험 조건.....	22
<표 9> 분진폭발 특성 시험결과.....	26
<표 10> 분진폭발 등급.....	29
<표 11> 최소점화에너지 시험결과.....	32
<표 12> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도.....	36
<표 13> 분진의 정전기 안전 지침.....	36

그림 차례

[그림 1] 사고당시 사진	3
[그림 2] 입도분석 장치	8
[그림 3] DSC(Differential scanning calorimeter)	10
[그림 4] TGA(Thermo gravimetric analysis)	12
[그림 5] Siwek 20-L Apparatus	14
[그림 6] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)	16
[그림 7] MBS 분진의 입도분포 결과	19
[그림 8] AA 분진의 입도분포 결과	19
[그림 9] MBS 분진의 수밀도 기준 입도분포 결과	21
[그림 10] AA 분진의 수밀도 기준 입도분포 결과	21
[그림 11] MBS 분진의 TGA 분석 결과(5 °C/min)	23
[그림 12] MBS 분진의 TGA 분석 결과(20 °C/min)	23
[그림 13] AA 분진의 TGA 분석 결과(5 °C/min)	24
[그림 14] AA 분진의 TGA 분석 결과(20 °C/min)	24
[그림 15] MBS 분진의 DSC 분석 결과(5 °C/min)	25
[그림 16] AA 분진의 DSC 분석 결과(5 °C/min)	26
[그림 17] MBS 분진의 최대폭발압력 측정 결과	28
[그림 18] AA 분진의 최대폭발압력 측정 결과	28
[그림 19] MBS 분진의 최대폭발압력상승속도 측정 결과	30
[그림 20] AA 분진의 최대폭발압력상승속도 측정 결과	30
[그림 21] MBS 분진의 폭발하한농도(LEL) 측정 결과	31
[그림 22] AA 분진의 폭발하한농도(LEL) 측정 결과	31
[그림 23] MBS 분진의 점화 및 화염전파 양상	32
[그림 24] MBS 분진의 최소점화에너지 측정 결과	34
[그림 25] AA 분진의 최소점화에너지 측정 결과	34
[그림 26] 물질별 온도 영향에 대한 최소점화에너지 변화	35

I. 서 론

1. 개요 및 목적

플라스틱은 열이나 압력을 가하여 성형할 수 있는 고분자 물질로 자동차, 건축 용품, 기계부품, 전동부품, 의료기기 등의 광범위한 산업분야의 주요 원료로 대량 사용되고 있다. 플라스틱은 석유와 천연 가스 등으로부터 만들어지는데 원유 정제를 통하여 생기는 나프타를 가열 분해하여 에틸렌, 프로필렌 등의 간단한 구조의 물질인 저분자 화합물을 합성하고 그 다음에 에틸렌과 프로필렌 등을 화학적으로 결합(중합)시켜 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 화학물질을 만든다. 이러한 폴리에틸렌 등은 분말이나 덩어리로 취급하기 어렵기 때문에 가공하기 쉽도록 제조 공정에서 첨가제 등을 넣고 있다. 플라스틱 충격보강제는 플라스틱의 분열, 압축, 휨, 충격강도를 증가시키기 위하여 첨가하는 불용성물질로서 플라스틱의 치수안전성과 열변형에 대한 저항력을 높여 주는 물질이며 크게 종류별(MBS, ABS, EPDM, CPE 등) 및 용도별(Nylon, PVC, PBT 등)로 구분하고 있다. 이러한 플라스틱 충격보강제는 주로 분진형태로 사용되며 대부분 가연성으로서 분진폭발위험성을 가지고 있다. 플라스틱 제조 시에는 건조 과정 후의 중간 공정에서 미세한 분진의 발생이 크게 증가하는데, 설비 외부로의 분진 누출이 없는 경우라도 공정 설비 내 미세분진의 발생을 피할 수 없다. 따라서 분진의 농도 및 입도 등을 제어하는 것은 현실적으로 어려우므로 플라스틱 분진의 농도는 폭발범위 내에 존재할 가능성이 있다는 점을 고려하여 폭발방지대책을 강구하는 것이 필요하다. 또한 이러한 물질은 플라스틱 분진의 폭발 발생 가능성과 폭발강도에 영향을 줄 수 있으므로 정확한 위험성을 아는 것이 폭발예방이나 피해최소화 대책을 강구하는데 매우 중요하다.

본 위험성평가에서는 대표적인 플라스틱 충격보강제로서 2016년 3월 (주)○○화학에서 발생하였던 화재사고의 원인물질인 MBS(Methylmethacrylate Butadiene Styrene) 및 Nylon의 원료이며 국내 유통량이 많은 AA(Adipic Acid)에 대한 열적 반응위험성과 분진폭발특성 평가를 실시하였다. 해당 분진의 정량적인 안전자료를 확보하고 관련된 정보 및 예방대책에 대한 자료도 함께 제시함으로써 동종 사고를 예방하는데 기여하고자 하였다.

2. 평가대상물질

본 위험성평가의 대상 물질은 MBS 및 AA 분진을 사용하였다. MBS 분진은 과거 사고 사례를 참고로 하여 사고현장에서 채취, 시험 의뢰된 분진 상태의 조건에서 시험평가를 수행하였다. MBS는 플라스틱의 성능을 개선하기 위해 사용되는 충격보강제 중 하나로 플라스틱 등의 제조 공정 중 첨가되어 충격강도 및 가공성을 향상시키는데 사용된다. AA 분진의 경우에는 과거 재해조사를 위해 테레프탈산과 같이 의뢰되었던 분진을 시험용 시료로 사용하였다. AA는 나일론 등 합성섬유나 수지류의 가소제로 사용하며 그 외에도 유화제, 안정제, pH 조절제 등으로 널리 사용되고 있다. 이들 분진 시료에 대한 화재폭발특성 시험에서는 시료에 대한 건조나 분쇄 등의 전처리를 실시하지 않았으며 사업장에서 제공된 분진 상태의 조건에서 시험평가를 수행하였다.

3. 사고사례

2016년 3월 4일(금) 13:06분경 전남 여수시 소재 (주)○○화학에서 MBS B-1 Dryer 내부를 물로 세척 후 열풍으로 건조 중 건조공정 5층의 건조기와 연결된 백필터에서 연기 및 화재가 발생하여 백필터 내부 일부가 소실된 사고가 발생하였다. 사고원인은 열풍으로 건조과정에서 백필터 내에 고온, 건조한 분위기가 형성되었고 백필터의 재질이 폴리에스터로서 계속되는 건조 열풍의 통과로 정전기가 생성, 증대되고 어느 순간 점화 한계 에너지를 초과하여 필터 표면의 체류하던 분진에 점화되어 화재로 진행된 것으로 조사되었다. 분진 폭발이 아닌 화재가 발생한 이유로는 분진운이 없는 고온, 건조한 상태에서 필터 표면에 체류하던 분진이 어떤 점화원에 의해 일단 착화될 경우 폭발이 아닌 화재의 형태로도 진행되며 필터 표면의 분진과 필터를 연소물로 하여 필터상부 및 측면으로 연소가 진행될 수 있었을 것으로 추정된다.



[그림 1] 사고당시 사진

II. 실 험

1. 평가 범위 및 평가 항목

1) 평가 범위

사업장에 있어서 분진 형태의 원료를 사용하여 제품을 제조하거나 가공하는 과정에서 분진이 다량으로 발생하는 공정은 다양하게 존재하고 있다. 사업장에서 취급하는 분체의 종류나 조건은 다양하기 때문에 사용 분체의 위험성을 정확히 파악하는 것은 쉽지 않으며 그 위험성을 인지하지 못하여 발생하는 경우가 많다. 분진의 화재·폭발을 방지하고 이를 예방하기 위한 안전대책을 강구하기 위해서는 평가 대상 분진이 얼마나 쉽게 착화하고 만일 착화가 되어 화재·폭발로 이어졌을 경우에는 어느 정도의 위험성을 가지고 있는지를 사전에 상세히 조사하는 것이 중요하다. 따라서 이를 위해서 발화 및 화재·폭발 특성에 대한 관련 평가시험을 하였으며,

본 위험성평가에서는 먼저 부유분진(Dust Clouds)의 상태에서의 폭발특성을 조사하였다. 부유분진에 대한 폭발위험성 시험평가 항목은 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst) 및 그에 따른 폭발등급, 폭발하한농도(LEL)를 조사하였다.

그리고 퇴적 분진은 그 자체만으로 폭발 위험성이 있을 뿐만 아니라 화재 발생 시에는 피해 확대의 요인으로 작용할 수 있다. 퇴적 분진의 발화특성을 조사하기 위한 방법으로서 열중량분석시험장치(TGA ; Thermo-gravimetric analysis) 및 시차주사열량시험(DSC ; Differential scanning calorimeter)를 활용하여 승온속도에 따른 열적 발화거동을 검토하고 퇴적 상태 분진의 최소발화온도를 이해하기 위한 자료로서 활용하고자 하였다.

2) 평가 항목

화재·폭발 위험성평가는 세 개의 시험분야로 구분하여 실시하였다. 첫 번째는 분진의 화재·폭발특성 데이터에 영향을 주는 인자인 입도크기(Particle size) 및 입도 분포(Particle size distribution)를 측정할 물리화학 특성 시험이며, 두 번째는 가열에 따른 시료의 열안정성 및 중량변화를 시험하기 위해 DSC(시차주사열량계) 및 TGA(열중량분석기)를 이용한 열분석 시험, 세 번째 시험분야는 각각 퇴적분체(Dust layers)와 부유분체(Dust clouds)의 화재·폭발 위험성 데이터를 측정하기 위한 본 시험이다.

■ 시료의 물리적 특성 시험

(1) 입도분석(Particle size analysis)

입도분포는 분진의 폭발특성 및 화염전파 특성에 큰 영향을 주는 인자이므로 해당 분진의 입도특성에 따른 분진폭발 특성 데이터를 파악하고 그 위험성을 논하기 위하여 측정이 필요하다.

■ 시료의 열분석 시험

(1) 시차주사열량계(DSC) 시험

시료를 정해진 승온속도로 가열하여 반응이 일어나는 온도와 엔탈피를 측정하여 열적 위험성을 판단할 수 있는 가이드라인을 제시할 수 있다.

(2) 열중량분석(TGA) 시험

시료를 정해진 승온속도로 가열하여 시료의 무게 변화를 측정하여 온도에 따른 휘발 및 분해 등에 의한 중량변화를 분석하는 장비로서 SDTA(Single Differential Thermal Analysis)를 동시에 측정할 수 있어 흡열/발열 과정을 구별하고 용융과 같은 상전이(Phase transition)를 검출할 수 있다.

■ 부유분진(Dust clouds)의 화재·폭발특성 시험

(1) 분진폭발특성 시험

부유분진(Dust clouds)의 폭발특성치는 아래와 같이 최대폭발압력(Pmax) 등 3개 항목에 대하여 실시하였으며, 본 시험·평가로서 해당 부유분진의 폭발가능여부 등을 알 수 있다. 또한 Pmax와 Kst 값으로 폭발강도를 알 수 있는 자료를 제공하여 줌으로써 분진 폭발 시 피해를 최소화 할 수 있는 방호장치(폭발압력방산구, 폭발억제장치 등) 설계 시 필요한 데이터를 제공하여 줄 수 있으며, 폭발하한농도로부터 분진폭발의 감도를 제시하여 줌으로써 착화 위험성의 지표로 활용될 수 있다.

(2) 최소점화에너지(MIE)

부유분진이 점화되기 위하여 필요한 최소의 에너지를 측정하는 시험으로서, 측정된 최소점화에너지는 정전기 등의 각종 점화원으로부터 착화 위험성을 나타내는 지표로 활용될 수 있으며, 폭발방지를 위하여 적절한 안전대책 수립 및 방호장치 선택 시에 필요한 데이터를 제공하여 준다.

2. 실험 장비 및 방법

2-1. 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 현미경법, 침강법, 광산란법(Laser scattering) 등 크게 세 분류로 나눌 수 있다. 또한 시료의 분산 상태에 따라 습식과 건식으로 나눌 수 있는데 습식은 물, 알코올과 같은 액상의 매질에 측정하고자 하는 물질을 분산시켜 분석하는 방법이며 건식은 압축공기 혹은 진공으로 분진형태의 시료를 부유시켜 측정하는 방법이다. 본 시험에 사용된 시험장비 LS 13320은 광산란법에 적합하도록 설계되어 있으며 건식 방식으로 시료를 투입한다. 광산란법은 시료 입자들에 의해 산란된 빛의 패턴을 측정하여 입자 크기 및 분포를 측정하는 방법이다. 시료를 투입하여 적절한 농도의 시료가 순환하는 cell에 레이저가 투사되면 이 레이저는 입자에 의해 표면에서 산란되게 되고, 수십개의 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 [그림 2].

(1) 장비명

가) 장비명 : LS 13320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer

나) 제조사 : Beckman Counter

(2) 장비 구성 및 사양

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

나) 측정 가능한 입도범위 : (0.4 ~ 1,000) μm



[그림 2] 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 산출하게 됨.

(3) 결과 평가

총 3회 측정하여 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과값에 대하여 통계적 처리 절차를 거쳐 최종 입도값으로 결정한다. 재현성 허용 편차는 <표 1>, <표 2>와 같다.

<표 1> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이상의 시료

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

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

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

2-2. 열분석 시험(DSC, TGA)

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>와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

<표 3> 열분석 측정방법의 종류

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

1) 시차주사열량계(DSC ; Differential scanning calorimeter)

DSC(시차주사열량계)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속차이(Difference in heat flow)를 측정한다[그림 3]. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 나타낸다. 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다

양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다 [그림 3].

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

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



[그림 3] 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) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.

<표 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, 유무기 화합물, 고분자 등

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

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

시료량은 (1 ~ 2) mg, 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 측정하였으며, 5 $^{\circ}$ C/min의 승온속도로 (30 ~ 600) $^{\circ}$ C의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

2) 열중량분석기(TGA ; Thermo Gravimetric Analyzer)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다 [그림 4]. 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 조성비율 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)



(a) TGA

(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 4] TGA(Thermo gravimetric analysis)

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 있으며 본 시험에서 가스분석은 제외하였다.

<표 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 무게 변화가 일어나는 물질

- 나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 μ l로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 2 mg을 분취하여 alumina (Aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 (5, 20) $^{\circ}$ C/min의 승온속도 (30 ~ 800 $^{\circ}$ C)로 온도범위에서 측정하였다.

2-3. 분진폭발특성(Dust explosion characteristics) 시험

연소성 분진(Combustible dust)이 공정에서 가공되어지거나 취급되어질 때에는 언제든지 폭발의 위험성이 존재한다. 그러므로 취급 분진의 폭발 위험성의 크기를 아는 것이 재해예방을 위해서 중요하다. 분진폭발 위험성의 정도는 분진의 유형과 가공 방법에 따라 다르다. 분진폭발 위험성평가 및 폭발 예방기술은 아래에서 기술될 시험 평가에 의한 결과에 의해 결정되어진다.

부유분진의 폭발 특성치는 폭발성 여부(Explosibility), 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발하한농도(LEL), 최소산소농도(LOC) 등이 있다. 분진폭발특성치 측정을 위한 국제표준의 실험장비는 1 m³ 와 20-L Apparatus의 두 가지 장비가 있으며, 최근에는 편리하고 비용이 적게 드는 20-L Apparatus를 많이 사용하고 있는 추세이다. 또한 분진폭발 특성치의 일부를 사전시험(Screening test) 할 수 있는 장비로서 Modified Hartmann apparatus도 사용되어 지고 있다.

1) 시험장비

(1) Siwek 20-L Apparatus

본 시험장비는 분진/공기 혼합물의 폭발 파라미터를 밀폐된 20 L의 구형 용기로 측정하는 장비이다. 장비에서 측정할 수 있는 폭발 파라미터로는 Dust explosibility, Low Explosion Limit(LEL), Maximum explosion overpressure (Pmax), Maximum explosion constant(Kmax(Kst)), Limiting Oxygen Concentration (LOC)이다.

분진 분사압력, 점화지연시간은 시험항목에 따라 알맞게 설정할 수 있으며, 분진 폭발을 위한 점화원으로는 화학점화기를 사용한다. 용기 내부의 온도는 폭발특성

치에 영향을 주는 인자이므로 용기 내부온도가 시험조건을 유지할 수 있도록 별도의 온도조절장치를 사용하여야 한다 [그림 5].

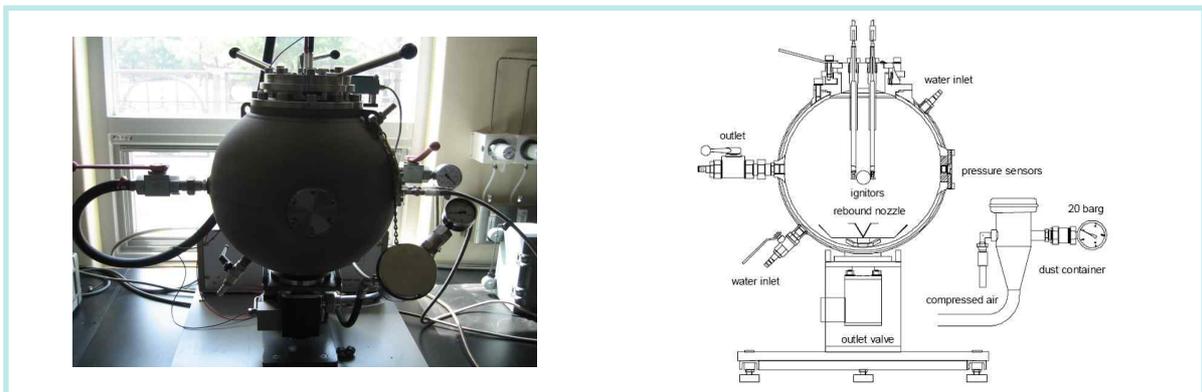
가) 장 비 명 : Siwek 20-L Apparatus

나) 제 작 사 : Kuhner(스위스)

다) 운전압력 : (0 ~ 30) bar

라) 장비의 구성

- 20-L-sphere
- Control unit KSEP 310
- Measurement and Control system KSEP 332
- Pressure measure system
- Software



[그림 5] Siwek 20-L Apparatus

2) 시험 방법

부유분진의 최대폭발압력(P_{max}), 분진폭발지수(K_{st})를 산출하기 위한 최대압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$, 폭발하한농도(LEL)는 Siwek 20-L Apparatus로 측정되어 진다. 일정 농도의 분진을 6 리터의 분진 저장 컨테이너에 넣고 20 bar의 공기를 불어 넣어 분진 컨테이너에서 혼합시키고, 밸브를 순간적으로 열어 분진-공기 혼합물을 20 리터의 구형 용기 내에 부유·분산시킨 후, 두 전극사이로 전압을 인가하여 화학점화기(Chemical igniters)에 의한 해당 농도에서의 분진-공기 혼합물의 폭발 여부 및 폭발 시 발생하는 압력을 관찰하고 분진폭발에 따른 최대압력상승속도와 최대압력을 측정하는 것이다. 화학점화기는 최대폭발압

력 및 최대폭발압력상승속도 측정 시에는 10 kJ을, 폭발하한농도 측정시에는 2 kJ을 사용하며, 점화지연시간은 60 ms로 설정하여 실험을 실시한다. 다양한 분진농도 범위의 반복 실험을 통하여 폭발성, Pmax, (dP/dt)max, LEL 등의 폭발 파라미터를 측정한다.

분진폭발특성 시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 <표 6>과 같다.

<표 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

2-4. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험

분진 가공공정의 위험성평가를 위해서는 최소점화에너지에 대한 이해는 필수적이다. 이 값은 분진 폭발 등의 위험성 예방 수단의 범위와 비용을 결정할 수 있게 해준다. 최소점화에너지 MIE는 상온 상압에서 분진/공기 혼합물을 점화시킬 수 있는 가장 낮은 Capacitor 방전 에너지로 설명되어 질 수 있다. 부유 분진의 MIE를 측정하기 위한 장비는 전 세계적으로 다양한 장비가 사용되고 있으나, 스위스의 Kuhner사에서 제작된 MIKE 3으로 측정하는 것이 표준화 되어 있다.

MIE는 일반적으로 분진이 점화되지 않는 가장 높은 에너지와 점화 시킬수 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, 농도, 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) 시험장비

본 시험장비는 부유분진(분진/공기 혼합물)의 점화에 필요한 최소의 에너지를 측정하는 장비이다. 폭발용기는 1.2 L 용기의 강화유리 재질인 Hartmann 튜브를 사용하고 있다. 튜브에서의 분진 분사 시스템은 시료가 공기중에 부유, 분산 되도록 고안된 버섯모양의 형태를 이루고 있다. 7 bar의 압축공기를 사용하여 분산된 분진을 폭발용기 튜브의 두 전극사이의 스파크를 사용하여 착화되는 유리관 실린더 내부에서의 화염전파 모습을 통하여 폭발여부를 판정할 수가 있다 [그림 6]

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 폭발용기는 같은 장치 내에 구성되어 있는 장치 일체형으로 구성되어 있다.

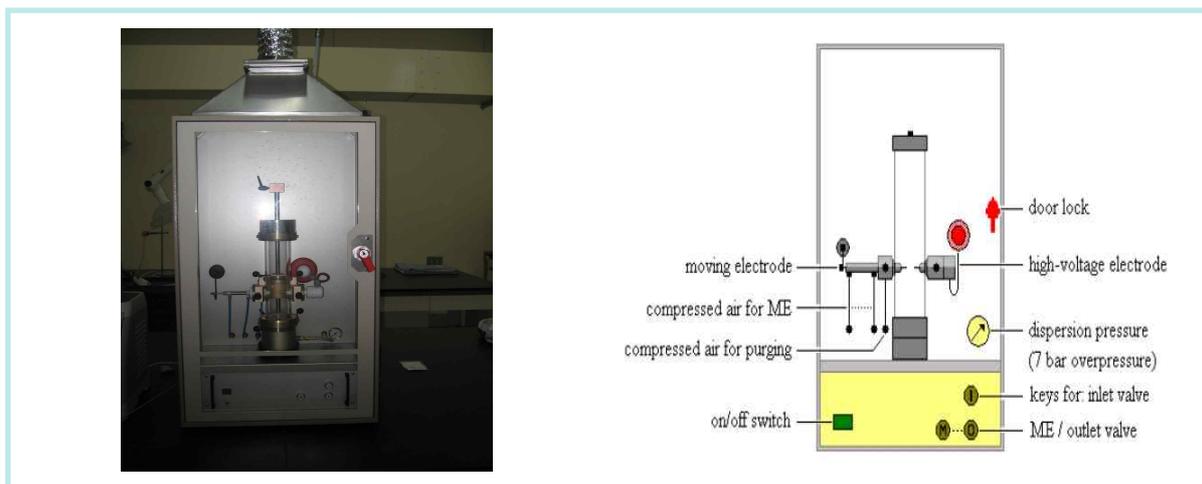
가) 장 비 명 : MIKE 3

나) 제 작 사 : Kuhner(스위스)

다) Energy Range : 1 mJ ~ 1,000 mJ

라) With an inductance in the discharge circuit : $L = 1 \text{ mH} \sim 2 \text{ mH}$

마) Without an inductance in the discharge circuit : $L \leq 0.025 \text{ mH}$



[그림 6] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)

2) 시험 방법

일정 농도의 분진을 튜브에 넣고 압축 공기로 분사시켜 해당 분진을 점화시킬수 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 ~ 3) mJ일 경우에는 High-Voltage Relay로 유발하며, (10 ~ 1,000) mJ 경우에는 Electrode movement로 유발시켜 시험을 실시한다.

최소점화에너지 측정시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 EN 13821(2002)이다.

- 시험규격 : EN 13821 : 2002

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

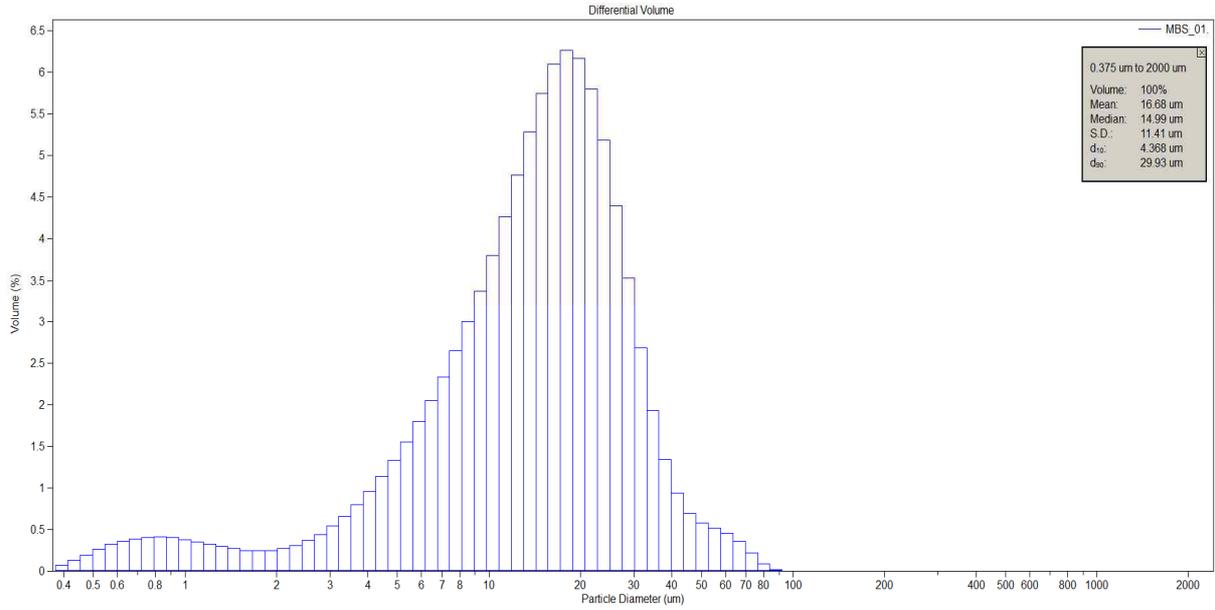
Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 입도분석(Particle size analysis)

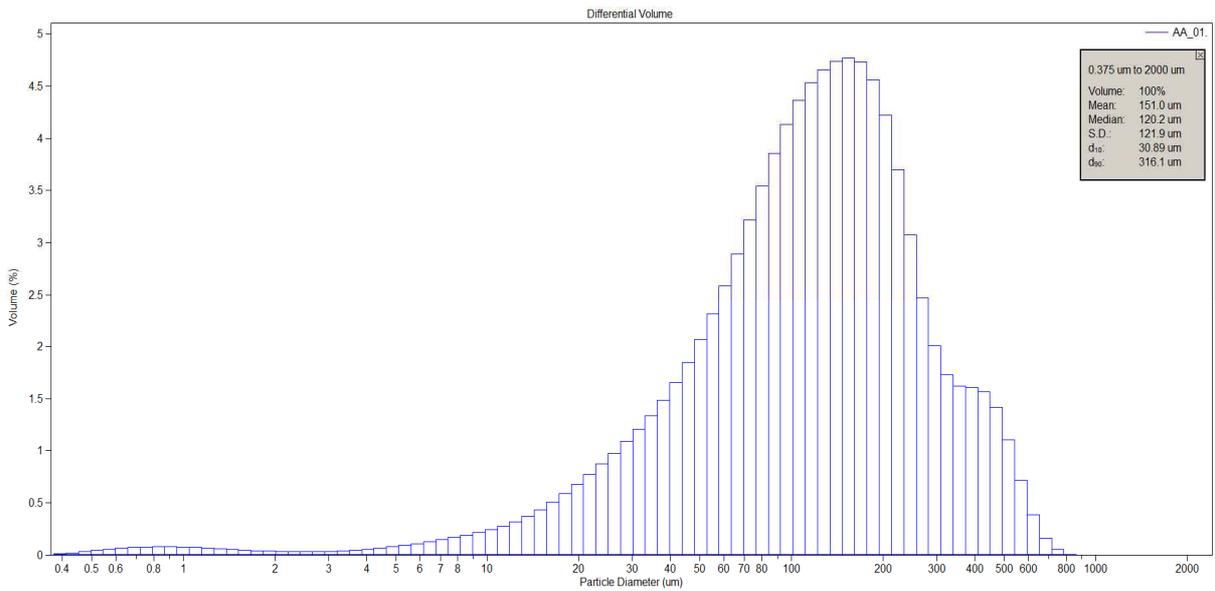
분진의 입도 특성 조사는 선정된 플라스틱 분진 시료의 폭발특성에 영향을 주는 입도분포 및 입경을 분석하기 위함이 목적이다. 분진의 입자경(Median particle size)는 폭발특성에 영향을 주는 주요 인자로서 분진 폭발강도나 폭발 민감성을 변화시키는데, 일반적으로 입경이 작을수록 폭발하한농도는 낮아지고 폭발압력은 증가하는 경향을 나타낸다. 분진은 다양한 입경이 혼합되어 있기 때문에 어느 정도 범위의 입도 범위와 입경을 대표하는 평균입경이 어느 정도인지를 사전에 조사하는 것이 중요하다. 동일한 플라스틱 분진이라 하더라도 평균입경이 변하면 폭발하한농도, 폭발압력특성 등이 달라지기 때문이다. 본 연구에서 선정된 플라스틱 분진 시료는 MBS(Methylmethacrylate Butadiene Styrene), AA(Adipic Acid) 등 2종이며 레이저 회절법 원리를 응용한 건식 입도분석기(Beckman Coulter LS 13320)를 사용하여 입도 분포를 측정하였다.

체적 기준에 따른 MBS, AA의 입도 측정 결과를 [그림 7]~[그림 8]에 나타냈다. MBS 분진의 입도 범위는 (0.4 ~ 100) μm 이고 평균 입경은 15 μm 로 조사되었다. AA 분진의 경우, 입도 범위는 (0.4 ~ 900) μm 로서 매우 넓은 분포 특성을 가지고 있으며 평균 입경은 120.2 μm 로 상대적으로 다소 큰 입자경을 가지고 있는 것으로 나타났다. MBS 및 AA 분진의 입경특성만을 고려한다면 폭발성이 크지는 않을 것으로 추정할 수 있다. 하지만 입자간 뭉침이 발생하는 경우에는 입도분석의 방법적 특성(레이저회절) 때문에 입도가 과도하게 측정되는 경향이 있어 수평균입도(D_{No})를 같이 고려할 필요가 있다.

따라서 MBS 분진의 경우 시료의 뭉침특성으로 인하여 시료를 구성하는 입자의 대부분이 실제적으로는 1 μm 이하의 미세분진으로 보는 것이 타당하다. AA 분진의 입도 범위는 (0.4 ~ 900) μm 로서 매우 넓은 분포 특성을 가지고 있으며 평균 입경은 120.2 μm 로 상대적으로 다소 큰 입자경을 가지고 있다.



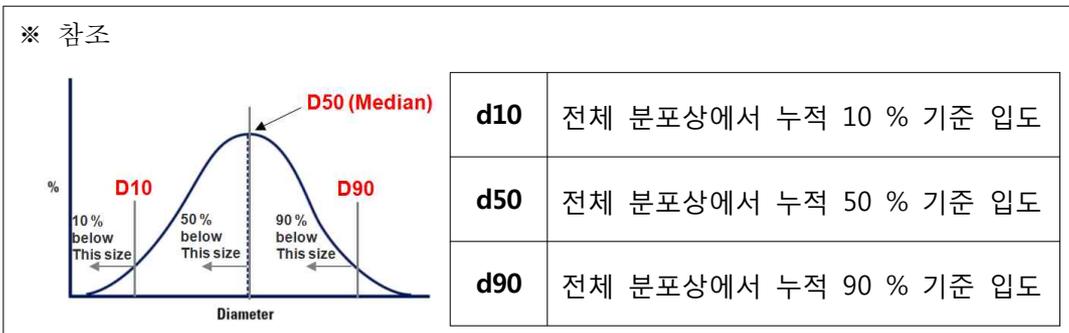
[그림 7] MBS 분진의 입도분포 결과



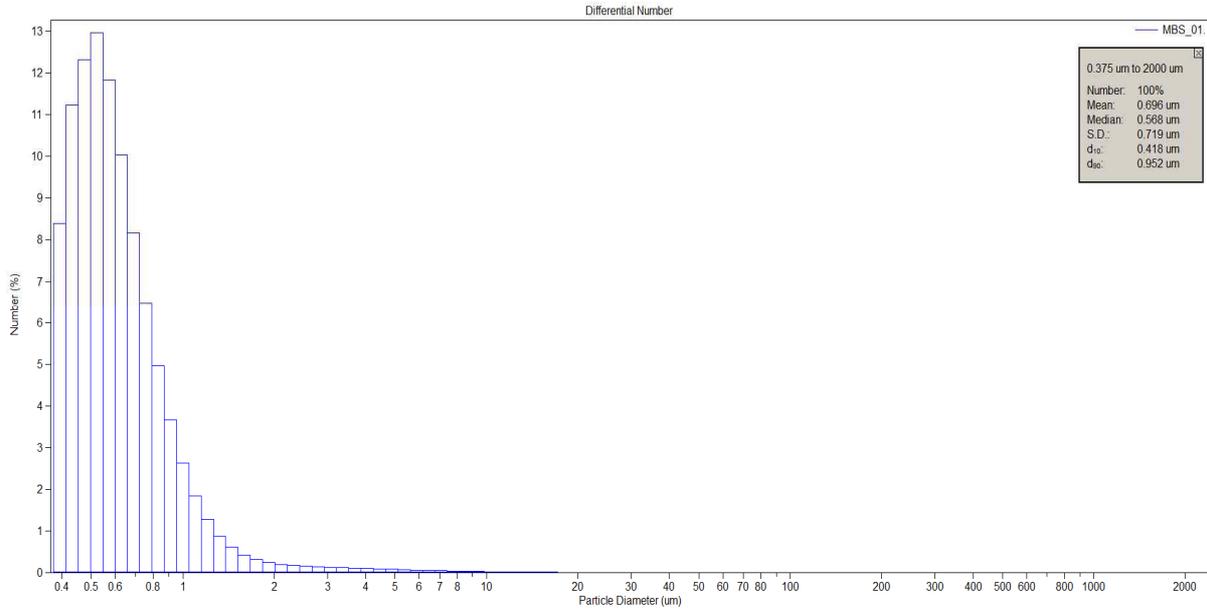
[그림 8] AA 분진의 입도분포 결과

<표 7> 입도분포 시험결과

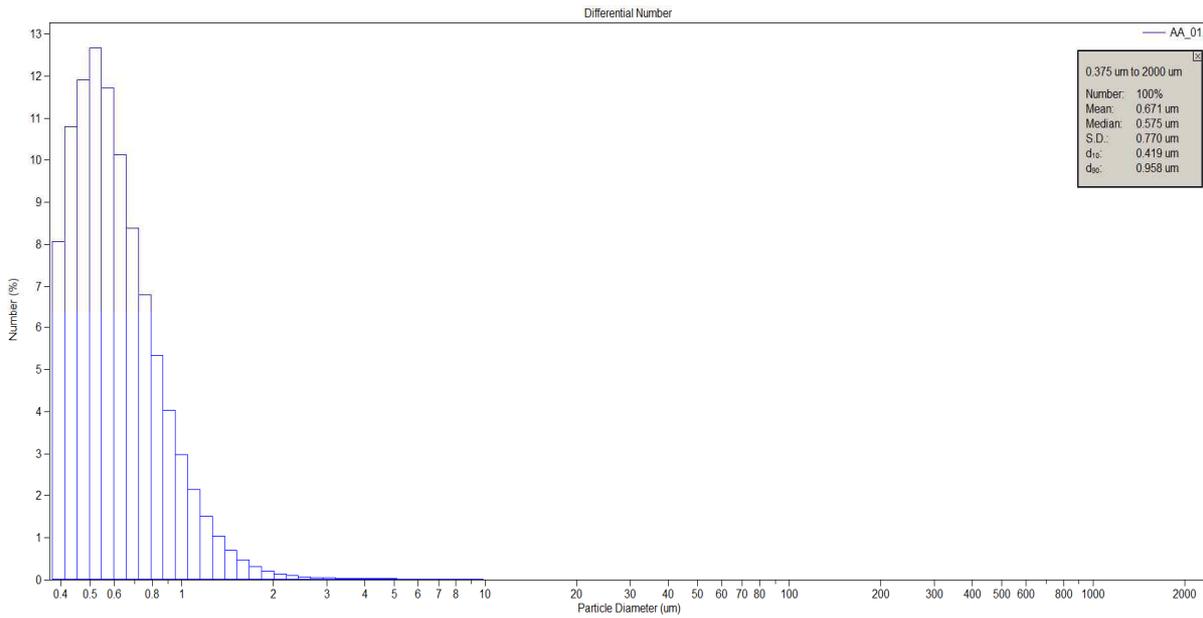
구분	시험결과					
	Mean	Median	S.D	d10	d50	d90
MBS	16.68	14.99	11.41	4.368	14.99	29.93
AA	151.0	120.2	121.9	30.89	120.2	316.1



시료 분진의 특성을 보다 상세히 조사하기 위해서 각 분진 입자의 입경 크기에 따른 입자 갯수가 어떻게 분포되어 있는지를 분석하여 그 결과를 [그림 9]~[그림 10]에 나타냈다. 수 밀도(Number density) 기준에 따른 입자경은 MBS, AA 시료에 있어서 각각 0.568 μm , 0.575 μm 로 분석되었다. 시료의 구성 비율에 있어서 매우 작은 입자가 많은 것을 알 수 있다. 연소성에 영향을 주는 요소는 각 물질의 특성만이 아니고 작은 입자의 비율이 많을수록 공기 중의 산소와 접촉하는 분진의 표면적이 증가하므로 산화반응성에 유리할 수도 있다. 그러나 입자가 작더라도 입자간의 부착성이나 응집성이 높으면 산화반응성은 저하될 가능성이 있다. 부유 분진운에 착화 에너지가 가해지는 경우에는 작은 입자들이 먼저 열분해하여 가연성가스가 발생하기 때문에 작은 입자들이 많을수록 착화 위험성이 높아질 것으로 예상할 수 있다. 또한 착화 후의 화염전파에 있어서도 작은 입자들이 먼저 열분해하여 화염을 형성하고 여기에서 발생한 에너지가 보다 큰 분진 입자들의 열분해 에너지로 작용하게 된다. 이와 같은 입도 분석 결과로부터 MBS, AA 분진의 경우 시료의 뭉침특성으로 인하여 시료를 구성하는 입자의 대부분이 실제적으로는 1 μm 이하의 미세분진으로 보는 것이 타당하며 폭발하기 쉬운 분진 특성을 가질 것으로 예상된다.



[그림 9] MBS 분진의 수밀도 기준 입도분포 결과



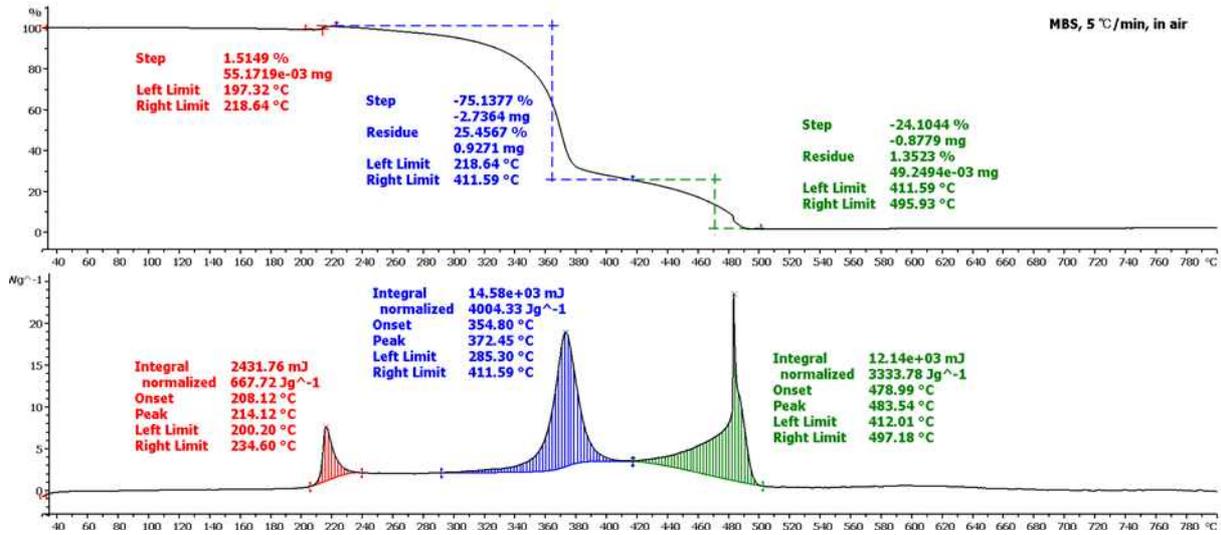
[그림 10] AA 분진의 수밀도 기준 입도분포 결과

2. 열분석 시험(DSC, TGA)

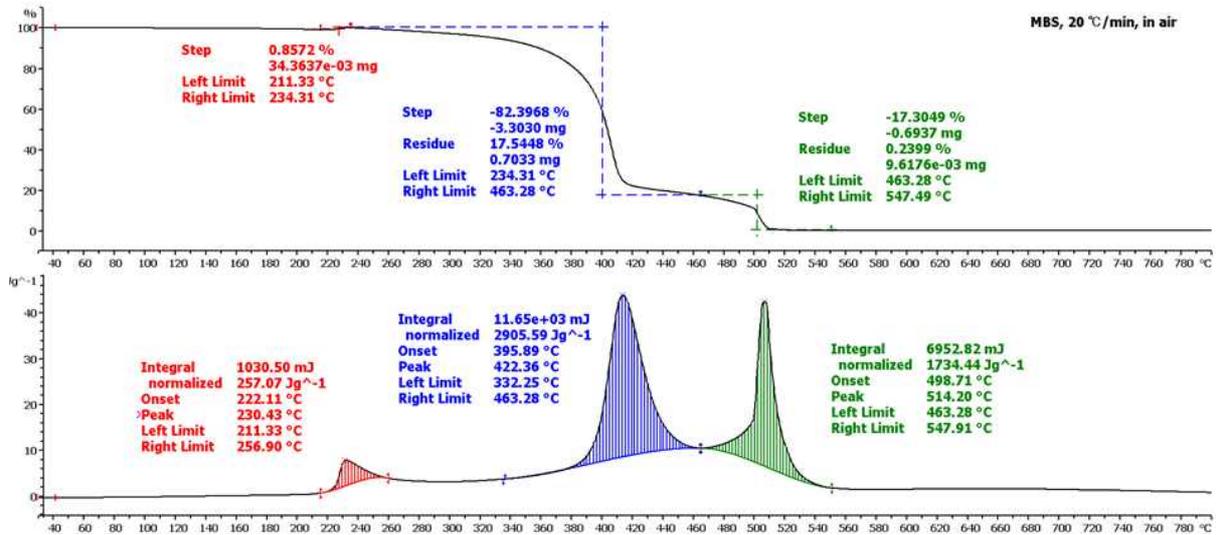
제조공정 상에서 설비 내부나 외부에 퇴적상태로 존재하는 경우가 많으므로 퇴적 분진의 열분해에 의한 화재폭발사고 위험성을 아는 것은 관련 재해예방대책을 위해 중요한 안전정보가 된다. 본 평가에서는 MBS, AA 분진의 퇴적상태에서의 열분해 위험성을 알기 위하여 열중량분석장치(TGA)를 사용하여 시험을 수행하였다. 일정 크기의 승온속도와 공기 분위기에서의 온도에 따른 중량변화 및 열거동을 관찰하기위해 TGA 및 DSC의 시험조건을 <표 8>과 같이 하였다. 공기 분위기의 일정크기의 승온속도(5, 20 °C/min)에서 열중량분석(TGA)을 실시한 결과를 [그림 11]~[그림 12]에 나타냈다. 윗 그래프는 온도에 따른 열중량변화를 나타낸 TGA 그래프이며, 아래 그래프는 열유속(Heat flow)에 따른 SDTA(Single Differential Thermal Analysis)로서 TGA와 동시에 측정된다. [그림 11]은 공기 분위기에서 5 °C/min의 승온속도에 따른 MBS의 TGA결과로서 219 °C에서 질량감소가 시작되며 496 °C 부근에서 중량감소가 완료된다. 승온속도를 20 °C/min으로 증가시키면 [그림 12]에서와 같이 질량감소는 약 234 °C에서 시작되는 것으로 나타났다. 이와 같이 승온속도가 증가할수록 질량감소 개시온도가 증가하는 것을 알 수 있다. 질량감소가 개시되는 온도 지점은 공기 중에서 퇴적 분진이 산화반응에 의한 분해 및 발열이 일어나는 것으로서 발화가 일어나는 것으로 추정된다. 퇴적분진이 장시간 고온환경조건에서 놓여진 경우에는 승온조건에 따라 발화온도가 변할 수 있으므로 재해예방을 위해서는 공정 온도조건을 반영한 열분해 위험성을 조사하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다.

<표 8> TGA 및 DSC의 시험 조건

시험항목	승온속도 [°C/min]	온도범위 [°C]	Pan 종류	분위기 조건
TGA	5, 20	30 ~ 800	Alumina (Open)	Air
DSC	5	30 ~ 600	Aluminum (pierced)	Air

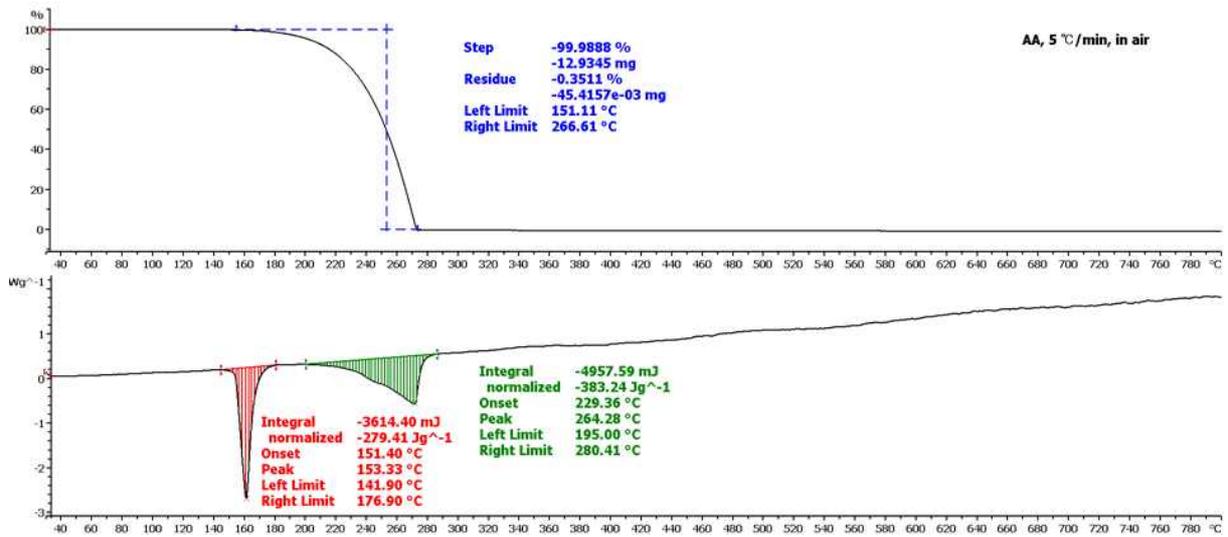


[그림 11] MBS 분진의 TGA 분석 결과 (5 °C/min)

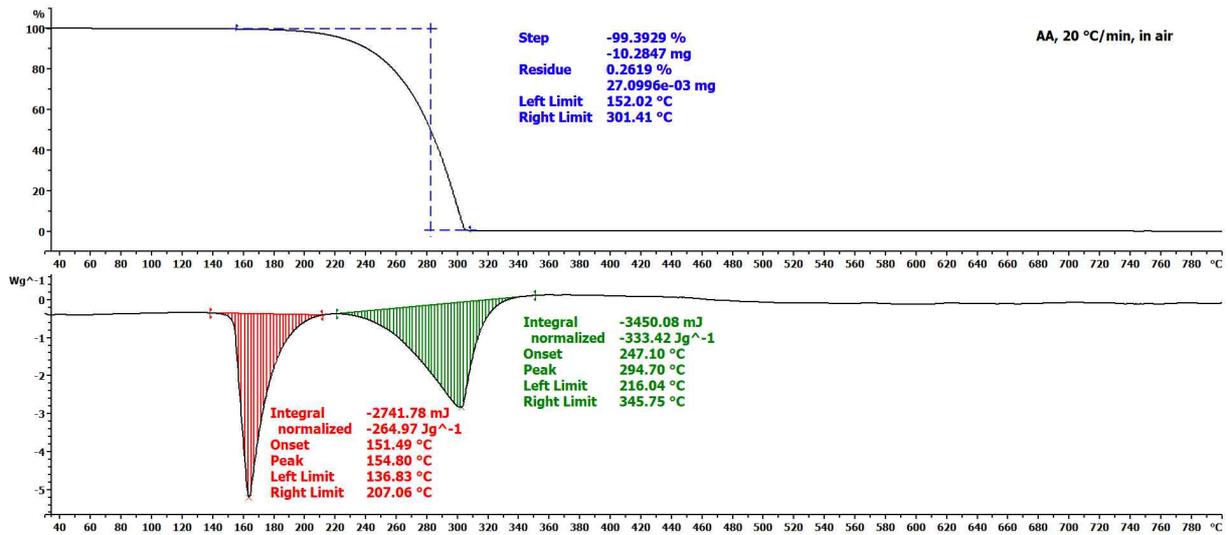


[그림 12] MBS 분진의 TGA 분석 결과 (20 °C/min)

[그림 13]~[그림 14]은 공기 분위기에서 승온속도에 따른 AA 분진의 열중량분석(TGA) 결과이다. SDTA 결과, 5 °C/min의 조건에서 약 151 °C 부근에서 용융으로 보이는 흡열이 발생하였으며, 동시에 질량감소가 시작되어 약 267 °C 부근에서 0 %로 종료되었다. 20 °C/min에서는 약 152 °C에서 질량감소가 시작되고 약 301 °C에서 반응이 종료되어 승온속도의 증가는 질량감소 개시온도의 증가로 나타났다.

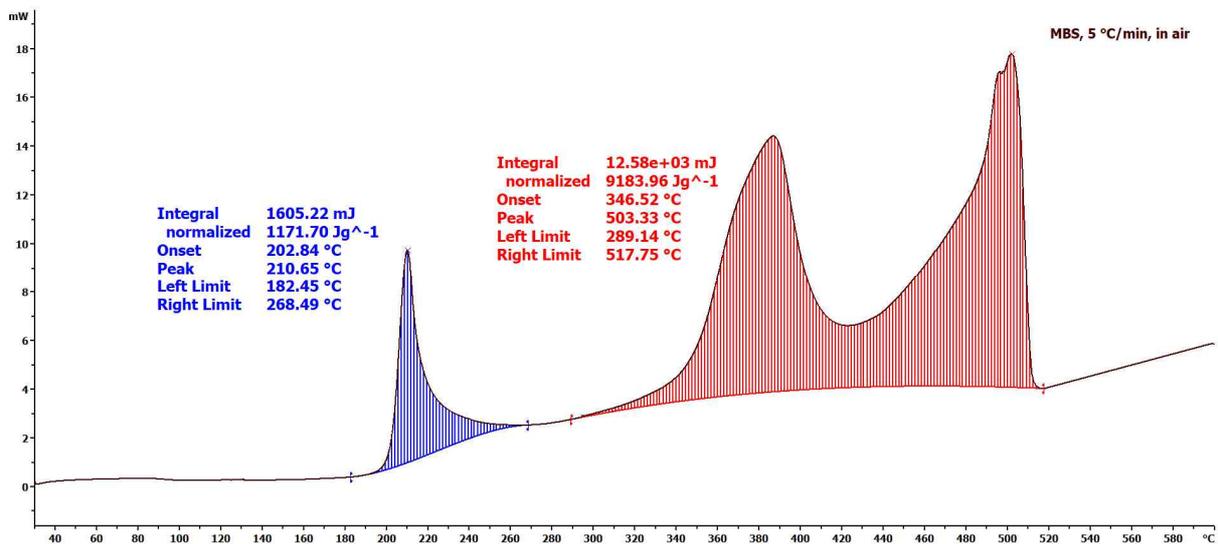


[그림 13] AA 분진의 TGA 분석 결과 (5 °C/min)

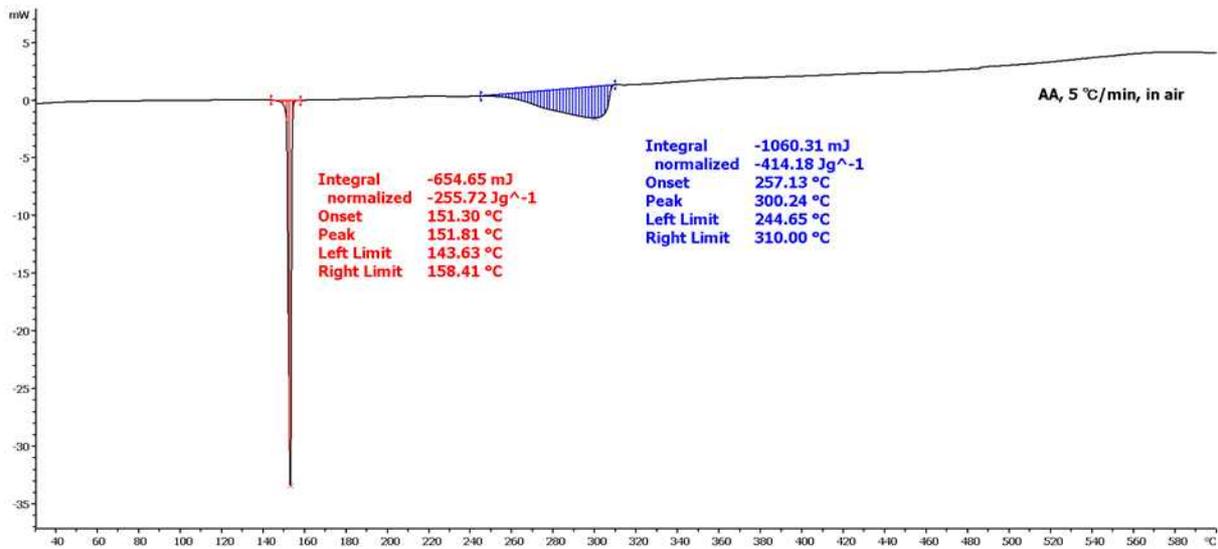


[그림 14] AA 분진의 TGA 분석 결과 (20 °C/min)

분진이 일정한 온도 환경에 존재하는 경우에 어느 정도로 열을 방출하는지 또는 흡수하는지를 아는 것은 발화 특성을 예측하는데 중요한 정보가 된다. 이러한 열량 측정을 위해 DSC가 사용되며 측정대상 시료와 측정온도범위에서 반응하지 않는 표준물질을 모두 동일한 온도가 되도록 하는 온도보상회로가 갖추어진 히터와 냉각기에 의해 제어되며 열류량의 변화를 기록한다. DSC의 측정은 공기 분위기에서 5 °C/min의 승온속도 조건으로 조사하였다. DSC에서 측정되는 열유속(heat flow)은 전도된 전력(transmitted power)에 상당하며, 와트(W; Watt) 또는 밀리와트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 표시되는데, 전도된 에너지는 시료의 엔탈피(enthalpy) 변화에 상당하며, 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열반응(endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열반응(exothermic)이 된다. [그림 15]는 공기 분위기에서 5 °C/min 승온속도에 따른 MBS 분진의 열적안정성을 측정한 결과이다. 약 203 °C에서 산화로 보이는 발열 피크가 발생하였으며 약 289 °C에서 518 °C까지 분해로 보이는 발열 피크가 발생하였다. 이런 DSC의 결과는 MBS 분진의 TGA/SDTA 그래프에서 측정된 결과와 유사함을 알 수 있다. [그림 16]는 AA 분진의 열적안정성을 측정한 결과로서 약 151 °C에서 용융으로 보이는 흡열 피크가 발생하였으며 약 245 °C에서 310 °C까지 증발로 보이는 흡열 피크가 발생하였다. AA 분진 역시 SDTA 결과 흡열피크의 발생온도와 거의 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 분진의 열분해특성을 통한 발화온도 추정 시에는 발화온도가 분체특성, 승온속도 등의 다양한 요인에 영향을 받기 때문에 동일 종류 및 유사 분체특성을 갖는 분진이라 하더라도 공정조건을 고려하여 측정된 자료를 확보하여 활용해야 된다는 점에 주의해야 한다.



[그림 15] MBS 분진의 DSC 분석 결과 (5 °C/min)



[그림 16] AA 분진의 DSC 분석 결과 (5 °C/min)

3. 분진폭발특성(Dust explosion characteristics)시험

1) 결과요약

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 분진 폭발성(Explosibility), 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발하한농도(LEL)에 대하여 시험을 실시하였으며, 그 결과에 대한 요약은 <표 9>과 같다.

<표 9> 분진폭발 특성 시험결과

시험항목	시험결과		시험장비	비고
	MBS	AA		
최대폭발압력 (Pmax, bar)	9.8	7.37	Siwek 20-L Apparatus	
(dP/dt)max (bar/s)	1116	672	Siwek 20-L Apparatus	
분진폭발지수 (Kst, m·bar/s)	303	182	Siwek 20-L Apparatus	(dP/dt)max 값으로 계산
폭발등급	St 3	St 1		Kst값으로 분류 함.
폭발하한농도 (LEL, g/m ³)	60	50	Siwek 20-L Apparatus	

2) 결과 및 고찰

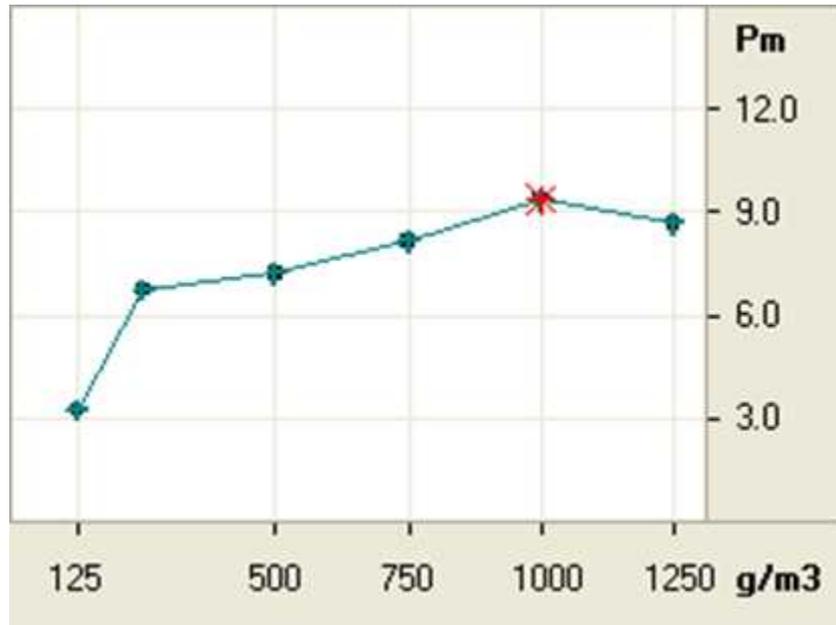
(1) 최대폭발압력(Pmax)

분진폭발은 입자의 연소에 의해 화염이 전파하여 일정 이상의 압력이 발생하였을 때를 말하는데 이 때 발생하는 압력이 폭발압력이며, 폭발압력(Pm)의 시간변화에 대한 최대값은 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)max]가 된다. 이러한 폭발특성값은 동일한 종류의 분진이라 하더라도 입경 크기, 농도, 온도, 압력 등에 따라 변할 수 있다.

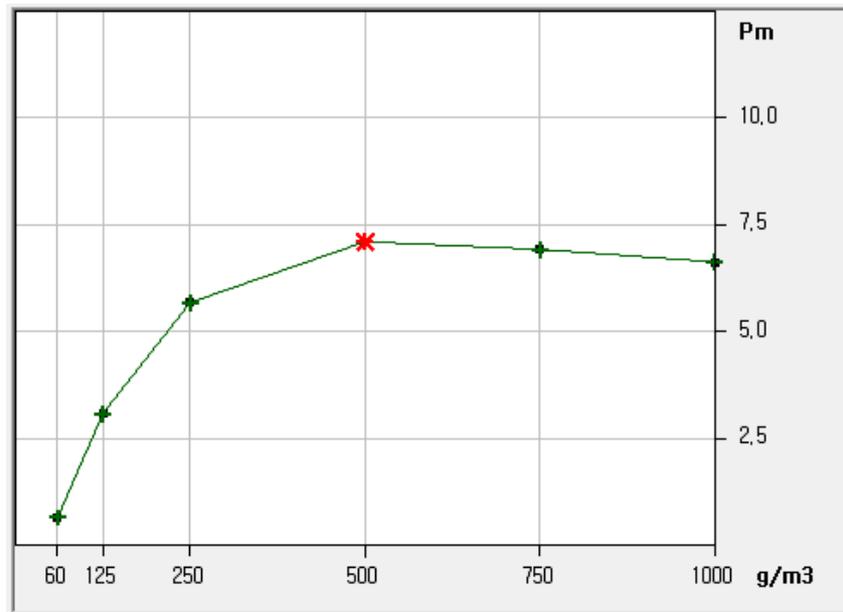
분진의 최대폭발압력(Pmax)을 측정하기 위해, Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 시험조건을 용기 내부온도를 20 °C 및 초기압력을 대기압(101.3 kPa)으로 설정하고 다양한 농도에서 발생하는 폭발압력을 측정하였다.

밀폐공간 내의 분진폭발특성에 대한 수많은 실험적인 연구결과에 의하면, 최대폭발압력은 측정용기의 부피가 20 L이상인 경우 폭발 용기의 부피에 영향을 받지 않고 일정한 것으로 알려지고 있다. 즉, 해당분진이 폭발 시 발생시킬 수 있는 최대압력은 폭발이 이루어지는 용기의 부피가 20 L이상이라면 항상 일정한 값이 측정되어 진다는 것을 의미하므로 시험 효율성을 위해 20 L 시험장치가 국제적으로 권장되고 있다.

MBS 및 AA 분진의 폭발압력(Pm) 측정 결과를 [그림 17]~[그림 18]에 나타냈다. 시험규격에 따라 최대폭발압력을 3회 측정하여 각 회에 측정된 최대폭발압력을 평균하여 MBS분진의 최대폭발압력은 분진농도 1000 g/m³에서 9.8 bar, AA분진은 분진농도 500 g/m³에서 7.37 bar를 나타내었다.



[그림 17] MBS 분진의 최대폭발압력 측정결과



[그림 18] AA 분진의 최대폭발압력 측정결과

(2) 분진폭발지수(Kst)

분진폭발지수 Kst는 분진의 폭발강도의 척도로서, 각 분진의 폭발에 의한 위험성은 Kst 값으로 표준화되어 비교된다. Kst 값은 폭발용기 부피에 영향을 받는 실험치인 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 에 의하여 Cubic law인 다음의 식으로 계산할 수 있다.

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

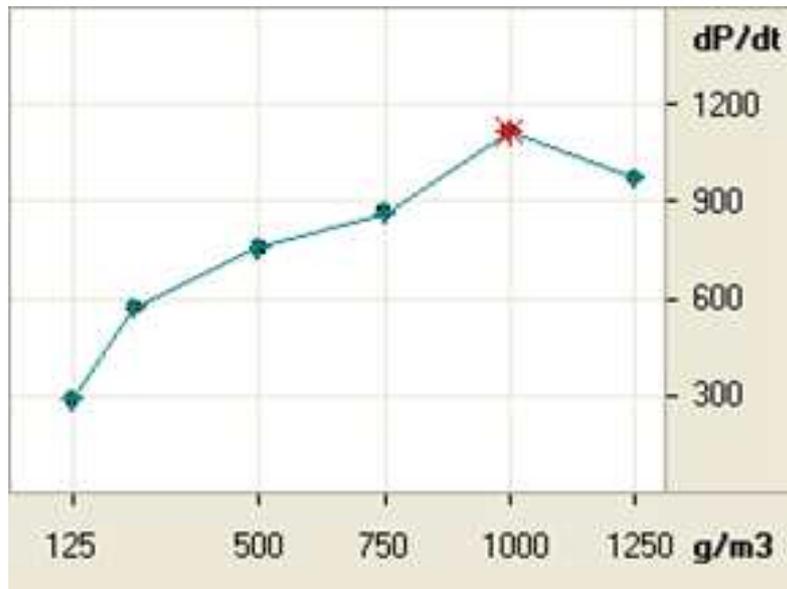
최대폭발압력상승속도는 P_{max} 와 달리 폭발용기의 용적에 따라 값이 달라진다. 일반적으로 용기가 증가할수록 $(dP/dt)_{max}$ 값은 감소한다. Kst 값은 폭발용기의 부피가 20 L 이상이면 일정한 분진/공기 혼합물에 대하여 폭발용기 부피에 관계없이 일정하다는 것이 많은 실험으로부터 입증되고 있다. Kst 값의 주된 용도는 폭발압력의 경감을 위한 폭발방산구의 설계와 자동폭발억제장치의 방호대책을 강구하는데 중요한 데이터로 활용된다. 분진폭발지수인 Kst 값에 따라 폭발등급은 <표 10>과 같이 3개의 등급으로 나뉘지며 상대적인 위험성 크기를 의미하므로 St1의 분진이라도 폭발피해 위험성이 크게 나타날 수 있음에 주의해야 한다.

<표 10> 분진폭발 등급

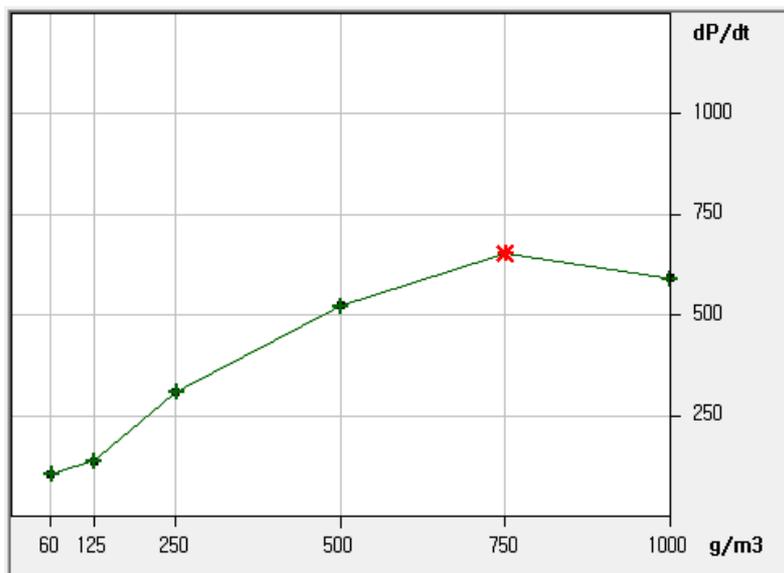
폭발등급	Kst [bar·m/s]	폭발의 특징
St 1	> 0 to 200	폭발에 의한 위험성이 약한 분진
St 2	> 200 to 300	폭발에 의한 위험성이 큰 분진
St 3	> 300	폭발에 의한 위험성이 매우 큰 분진

최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 를 측정하기 위하여 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 다양한 농도에서 분진폭발 시 발생하는 $(dP/dt)_{max}$ 를 측정하였으며, 최대폭발압력 시험과 마찬가지로 3회 반복 시험을 실시하였다. 그 결과를 [그림 19] ~ [그림 20]에 나타냈다. MBS 및 AA 분진의 폭발압력상승속도는 3회 반복 시험하여 각 회에 최대폭발압력상승속도를 평균하여 산출하였으며 각 1116 bar/s, 672 bar/s가 얻어졌다. 최대폭발압력상승속도로부터 Cubic law를 적용한 MBS 및 AA 분진의 분진폭발지수 Kst 값은 각 303 m·bar/s, 182 m·bar/s 로 계산되어지며, <표 10>에 명시되어 있는 분진폭발등급으로 구분하면 MBS 분진은 St 3, AA 분

진은 St 1로 분류되는 것을 알 수 있다. “폭발에 의한 위험성이 약한 분진”이라 하여 해당 분진의 폭발성이 약하거나 위험성이 작다는 의미가 아님에 주의해야 한다. <표 10>의 분진의 등급(St 1 ~ St 3)은 분진 폭발강도의 상대적인 크기를 나타내는 것이며 St 1등급(“폭발에 의한 위험성이 약한 분진”)이라도 폭발위험성이 클 수 있다는 점을 항상 고려해야 한다.



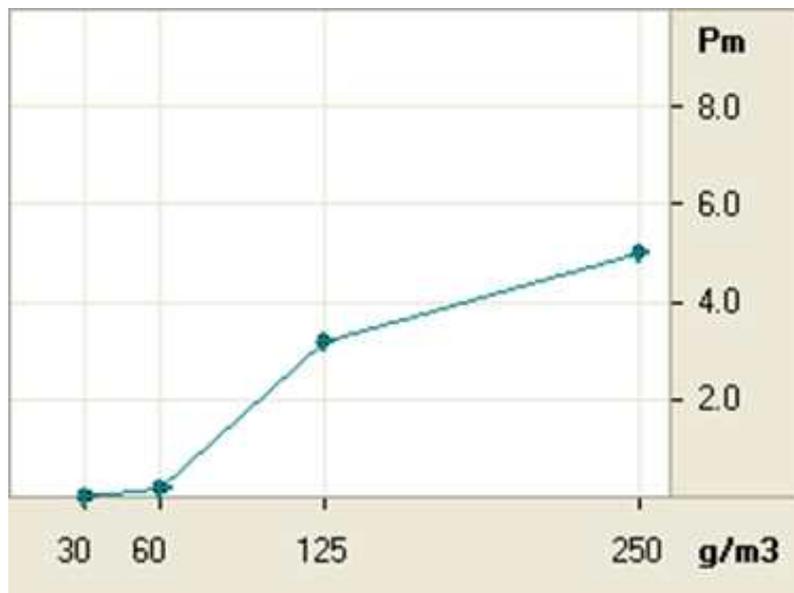
[그림 19] MBS 분진의 최대폭발압력상승속도 측정 결과



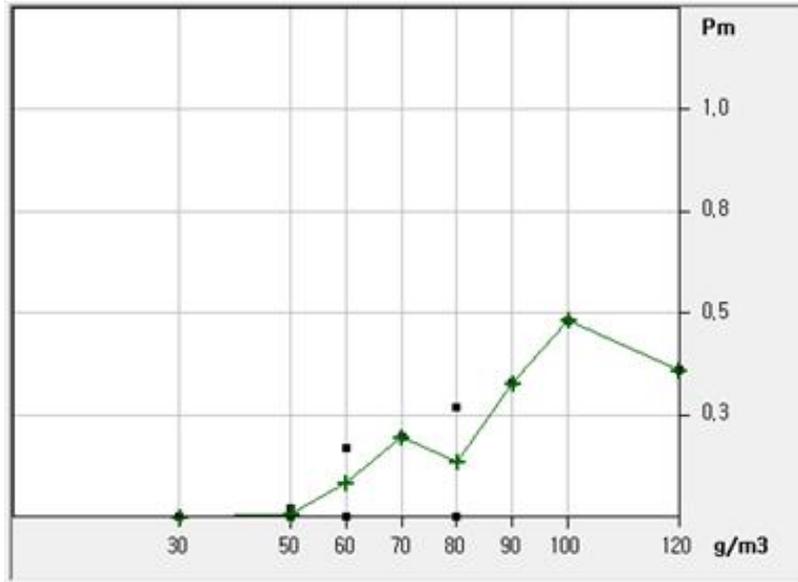
[그림 20] AA 분진의 최대폭발압력상승속도 측정 결과

(3) 폭발하한농도(LEL)

시료의 폭발하한농도(LEL)를 측정하기 위해 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 다양한 농도에서 폭발유무 실험을 실시하였다. 폭발하한 근처의 농도에서는 화염 전파가 유지 가능한 최저농도이기 때문에 분진 화염전파속도는 0.1 m/s 이하로 측정되며 폭발압력도 0.4 bar로 매우 작게 나타난다. [그림 21]~[그림 22]에서와 같이 MBS 및 AA 분진에 대한 폭발하한농도는 각 60 g/m³, 50 g/m³으로 나타났다.



[그림 21] MBS 분진의 폭발하한농도(LEL) 측정 결과



[그림 22] AA 분진의 폭발하한농도(LEL) 측정 결과

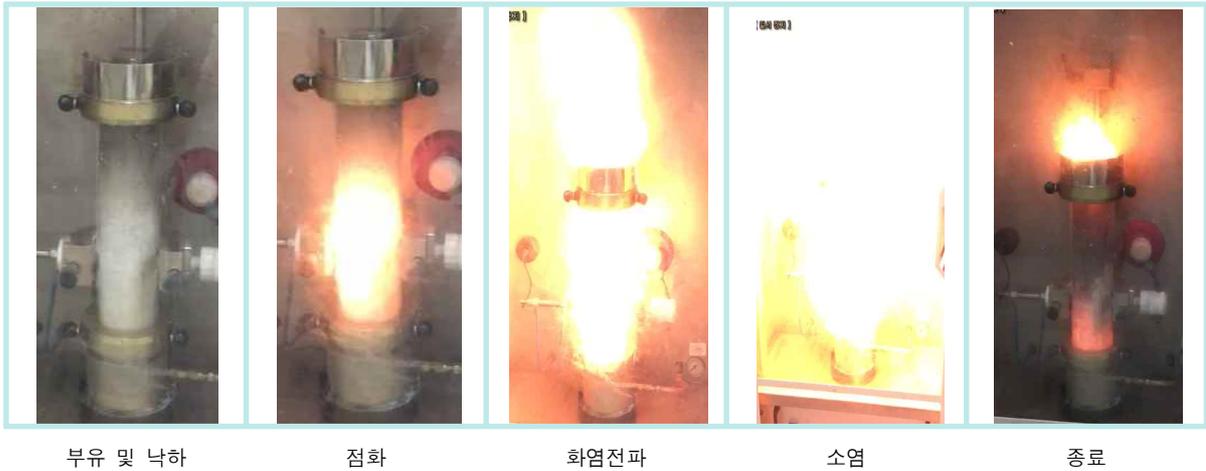
4. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험

1) 결과요약

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 MIKE 3을 이용하여 측정한 시험결과에 대한 요약을 <표 11>에 나타내었으며, 점화 민감도는 MBS는 Extremely ignition sensitive, AA는 Normal ignition sensitivity로 분류된다. [그림 23]은 MBS 분진의 점화 시의 분진폭발 모습을 나타낸 것이다. 최대폭발압력이 9.8 bar로 매우 높은 MBS는 분진화염도 휘염(Luminous flame)이 매우 강한 것을 알 수 있다.

<표 11> 최소점화에너지 시험결과

시료명	최소점화에너지 (mJ)	Es	비고
MBS 분진	1 < MIE < 30	1.1 mJ	인덕턴스(L) : 1
AA 분진	30 < MIE < 100	41 mJ	인덕턴스(L) : 1



[그림 23] MBS의 점화 및 화염전파 양상

2) 결과 및 고찰

분진운의 일부분에 일정 크기의 에너지를 가하면 분진운이 착화 또는 폭발을 일으키게 되는데 이 때 필요한 가장 작은 크기의 에너지는 최소점화에너지(MIE)라고 한다. 최소점화에너지는 입경 크기 및 분진 분산 후의 지연시간에 영향을 받는데 일반적으로 분진의 입경이 작아질수록 최소점화에너지도 작아진다. 부유된 분진을 점화시킬 수 있는 최소점화 에너지를 측정하기 위하여 다양한 농도 및 점화지연시간(tv)으로 시험을 실시한 결과를 [그림 24]~[그림 25]에 나타냈다. 본 시험에서는 실질적인 최소점화에너지를 측정하기 위하여 인덕턴스가 있는 상태(L = 1)에서 최소점화에너지를 측정하였다.

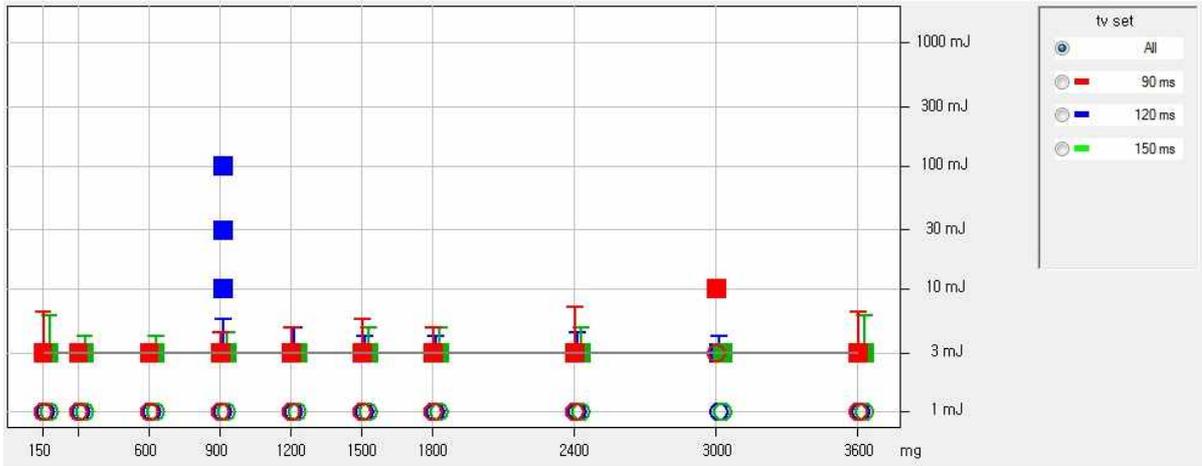
각 시료의 최소점화에너지 측정은 점화지연시간(tv)를 90 ms, 120 ms, 150 ms로 설정한 후 다양한 농도에서 측정하여 그 범위를 정하고, 타 시험장비와 비교 목적으로 사용하기 위하여 시험 데이터를 바탕으로 한 점화확률을 이용하여 추정된 최소점화에너지를 의미하는 E_s 값을 계산한다. 시험결과, MBS 분진의 최소점화에너지는 $1 \text{ mJ} < \text{MIE} < 3 \text{ mJ}$ 이고 추정값 E_s 는 1.1 mJ로 측정되었으며, AA 분진의 최소점화에너지는 $30 \text{ mJ} < \text{MIE} < 100 \text{ mJ}$ 이고 추정값 E_s 는 41 mJ로 측정되었다. 일반적으로 가연성 가스의 MIE는 1 mJ 이하로 나타나는데 예를 들면 프로판 가스의 MIE는 0.25 mJ이다. 따라서 본 평가에서 검토된 MBS의 착화위험성은 가연성가스와 유사한 크기를 갖고 있는 것으로 판단된다. MIE는 분진폭발 특성값을 나타내는 주요 인자로서 재해예방대책을 강구하기 위해 활용되고 있으며, 특히 정전기 방전 등과 같은 매우 작은 착화원이 사고위험 요인으로서 검토해야 하는 경우에 중요한 자료가 된다.

그러나 주의할 점은 최소점화에너지의 크기는 부유분진의 온도에 아주 민감하게 작용을 한다는 점이며, 최소점화에너지의 온도 영향에 대한 추정식은 아래와 같다.

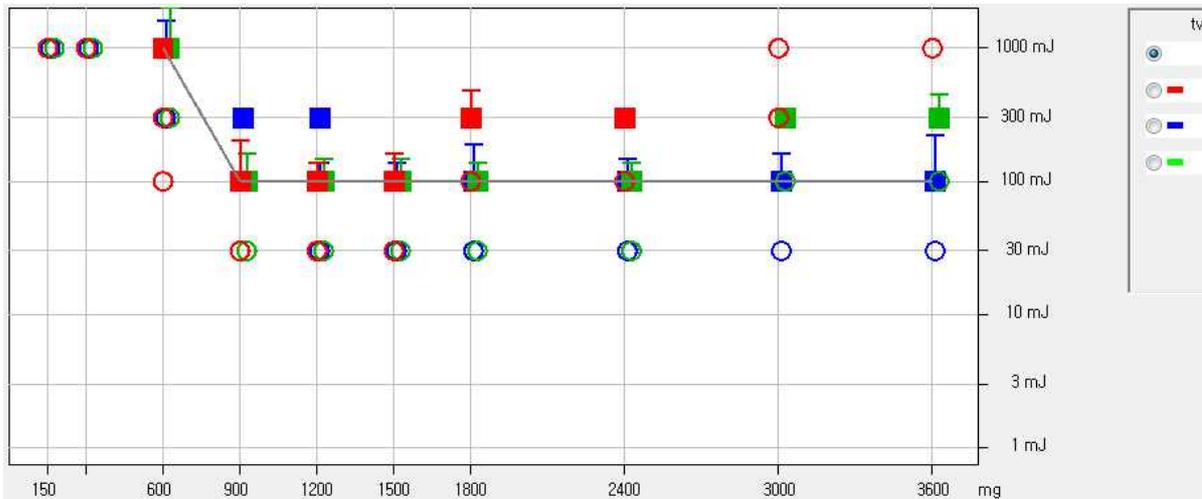
$$\text{MIE}(T) = 10^{-4.056 + (1.873 - 0.624 \log T) \cdot (\log \text{MIE}(25^\circ\text{C}) + 4.056)}$$

※ 추정식으로서 실제와 상이 할 수 있음.

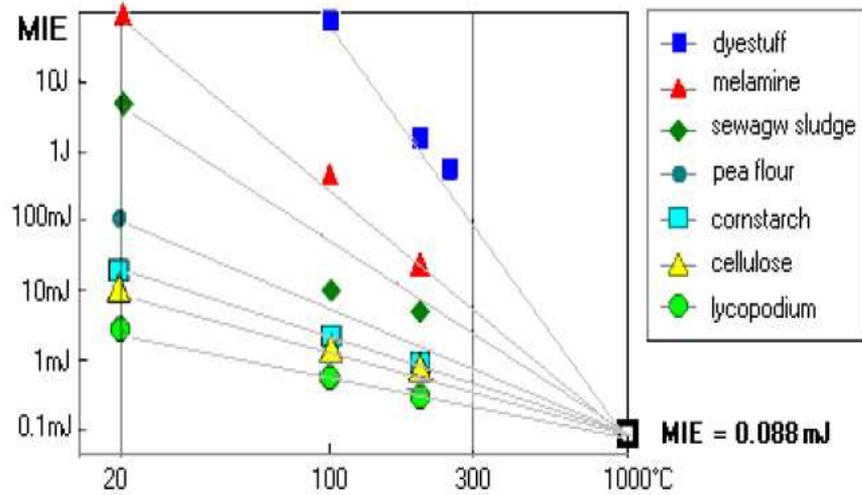
예를 들어 공정온도 25 °C 때, 최소점화에너지의 크기가 약 14 mJ로 가정했을 때 공정온도가 100 °C를 초과할 시 최소점화에너지의 크기는 2 mJ로 현저히 낮아져서 작은 점화 에너지에서도 폭발이 일어날 수 있으므로 공정 별 온도 영향에 따른 점화에너지 크기를 별도로 산출하여 점화원 관리에 주의를 해야 한다. [그림 26]는 Cellulose 등 7개 물질의 온도영향에 대한 최소점화에너지 변화를 나타내는 그래프로서 참고하는데 도움이 되는 자료이다.



[그림 24] MBS 분진의 최소점화에너지 측정 결과(○ : 비폭발, ■ : 폭발)



[그림 25] AA 분진의 최소점화에너지 측정 결과(○ : 비폭발, ■ : 폭발)



[그림 26] 물질별 온도 영향에 대한 최소점화에너지 변화

부유분진의 점화 민감도(Ignition Sensitivity)는 위험성평가 및 방호대책 수립을 위한 중요한 인자이다. VDI 2263 Part6에서는 최소점화에너지가 10 mJ 이상이면 <표 12>와 같이 해당 분진은 Normal ignition sensitivity로 분류되어진다.

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

분진폭발을 일으키기 위해 필요한 점화원으로 작용할 수 있는 것은 대표적으로 정전기 방전에너지가 있으며, 일반적으로 정전기 방전의 종류에는 Corona discharge(0.025 mJ 이하), Brush discharge(3 mJ 이하), Conical pile discharge(1 J 이하), Spark discharge(1 J 이하), Propagating brush discharge(10 J 이하) 등이 있다.

<표 12>은 인덕턴스가 없는 상태에서 측정된 최소점화에너지를 기준으로 하여 분류하였으나, 일반적으로 인덕턴스가 존재하는 상태에서 측정된 최소점화에너지가 더 작기 때문에 안전을 위한 관점에서 볼 때 본 기준을 적용하여도 무방하다고 할 수 있다.

분진의 정전기 예방을 위한 국제 안전지침으로 <표 13>와 같이 최소점화에너지의 크기에 따라 관리하도록 되어 있다. MIE의 크기가 1 mJ 이하의 분진은 점화 민감도가 매우 높은 분류에 해당되며 이러한 분진으로 인화성 액체 및 가스와 동일하게 예방대책을 강구해야 한다. MIE가 (1 ~ 10) mJ 인 분진인 경우에는 점화 민감성이 높은 분진으로 분류

되어 예방대책을 수립한다. 또한 MIE가 (10 ~ 25) mJ 의 경우에는 분진운으로부터의 정전기 방전의 위험성을 고려하여야 하고, MIE가 (25 ~ 100) mJ 이하인 경우에는 인체 접지를 고려하여야 하며, MIE가 (100 ~ 500) mJ의 경우에는 점화에 낮은 민감도를 가진 분진으로 설비 접지를 해야 한다.

<표 12> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도

최소점화에너지	분 류	비 고
MIE ≥ 10 mJ	Normal ignition sensitivity	인덱턴스(L) : 0
3 mJ ≤ MIE < 10 mJ	Particularly ignition sensitive	인덱턴스(L) : 0
MIE < 30 mJ	Extremely ignition sensitive	인덱턴스(L) : 0

<표 13> 분진의 정전기 안전 지침

최소점화에너지	상세 기준
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

IV. 화재·폭발 예방대책

1. 일반 안전대책

플라스틱 충격보강제 원료의 제조 및 취급 과정에서 사고예방을 위한 일반적 안전대책 사항은 다음과 같다.

- 1) 분진이 있는 장소에서는 착화원이 될 수 있는 불꽃 발생장치나 용접, 용단 및 그라인더 등의 작업은 하지 않는다.
- 2) 분진 점검구의 개방 시에 공기 유입과 부착 분진의 탈락, 낙하에 의한 부유 분진이 발생하기 용이하여 분진폭발 위험성이 있으므로 분진이 발생한 상태에서는 작업하지 않도록 하고 부유 분진이 침강하기까지 15~20 분간 방치한다.
- 3) 가열된 표면에 분진이 퇴적되면 산화반응이 촉진되어 착화로 이어질 수 있으므로 과열 위험이 있는 부분은 분진 방호구조로 하고 정기적인 청소를 해야 한다.
- 4) 분진 저장탱크를 사용하면 분진폭발범위 내의 농도가 형성되어 분진폭발 위험성이 증가할 수 있으므로 저장탱크를 작게 하거나 여러 개의 저장조로 나누어 설치한다.
- 5) 부유 분진의 주요 착화원이라 할 수 있는 전기 스파크, 불꽃, 정전기 방전 등에서는 100 mJ을 넘는 에너지가 발생할 수 있으므로 공정상 분진 농도의 컨트롤이 어려운 경우에는 폭발 예방을 위한 착화원 대책을 우선적으로 고려해야 한다.
- 6) 자연발화에 의한 분진폭발사고는 퇴적분진이 먼저 발화하여 소규모의 화재가 일어나고 주변의 부유 분진에 화염이 전파되어 일어나는 경우가 많으므로 퇴적량을 가급적 적게 관리하는 것이 필요하고 다량의 분진 저장이 필요한 경우에는 소분하여 저장해야 한다.

2. 물리적 위험성을 고려한 안전대책

플라스틱 충격보강제 원료에 대한 본 시험평가보고서의 결과 및 연소가스 유해성 등을 근거로 하여 안전대책을 강구하는데 있어 주의가 필요하거나 고려해야 할 사항에 대해 검토하였다.

1) 착화 위험성 저감을 분진농도 관리 필요

MBS 및 AA 분진은 가열에 의해 완전 열분해되어 가연성 유증기가 발생하므로 용접 등의 화기 사용 시에는 작업 전에 분진제거가 필요하다. 또한 낮은 폭발하한농도(50 g/m^3)로 인하여 소량의 부유 분진에 의한 착화, 폭발 위험성이 있으므로 농도 관리가 요구된다.

2) 폭발피해 저감을 위한 방폭설비 설치

MBS 및 AA 분진의 최대폭발압력은 각 9.8 bar, 7.37 bar로 높은 편이기 때문에 폭발과압에 의한 심대한 인적, 물적 피해가 예상된다. 그러므로 테레프탈산의 제조, 취급 공정에서는 폭발과압에 따른 설비 파손이나 폭풍압 유출로 인한 작업자에의 상해 등을 예방하기 위한 안전설비(폭발 방산구, 폭발억제장치 등)등을 검토해야 한다.

3) 착화위험성 저감을 위한 점화원 관리

MBS 및 AA 분진의 최소점화에너지(MIE)는 각 MIE는 $1 \text{ mJ} < \text{MIE} < 3 \text{ mJ}$ (추정값 1.1 mJ), $30 \text{ mJ} < \text{MIE} < 100 \text{ mJ}$ (추정값 41 mJ)로 나타났다. 사업장에는 다양한 크기의 착화원이 존재하고 있으므로 철저한 착화원 관리를 해야 한다.

4) 보관 방법

고온 환경이나 열원에 접촉하면 분해 위험성이 있다. 그러므로 작업장에는 환기 장치 또는 국소배기나 전체 환기를 실시해야 한다.

V. 요약 및 결론

본 위험성평가는 플라스틱 충격보강재 원료의 화재 및 폭발 사고 예방을 위한 기초자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되어졌으며, 해당 분진의 열분석, 분진폭발특성, 최소점화 에너지 등의 화재·폭발위험 특성을 시험적으로 평가한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 입도분석 결과, 본 위험성평가에서 사용한 MBS, AA 분진의 평균입경은 부피기준으로 $14.99 \mu\text{m}$, $120.2 \mu\text{m}$ 의 값을 가지고 있다. 또한 각 분진 입경 크기에 따른 입자 수의 분포를 조사한 수 밀도(Number density) 분석에 의하면 ($0.4 \sim 2 \mu\text{m}$)의 작은 입자가 매우 많았다. 이러한 시료의 분진특성으로 인하여 시료의 폭발특성은 미세 분진($0.4 \sim 2 \mu\text{m}$)에 의해 영향 받을 것으로 추정된다.
- 2) 열중량분석(TGA) 결과, 공기 분위기 및 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도에서 발화온도로 추정되는 질량감소 개시온도는 MBS, AA 분진 시료에 있어 각 $219 \text{ }^\circ\text{C}$, $151 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 측정되었으며, 반응종료온도는 각 분진은 약 $496 \text{ }^\circ\text{C}$, $267 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 나타났다. 반면 공기 분위기 및 $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 조건에 있어서 MBS, AA 분진의 질량감소 개시온도는 각 $234 \text{ }^\circ\text{C}$, $152 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 나타났으며 반응종료온도는 각 약 $548 \text{ }^\circ\text{C}$, $301 \text{ }^\circ\text{C}$ 가 얻어졌다. 또한 DSC에 의해 얻어진 시료 물질의 열유속 변화는 SDTA의 결과와 거의 유사한 것을 확인할 수 있었다. 승온속도가 증가하면 질량감소 개시온도 및 반응종료온도도 증가하는 경향을 보였으며, 이러한 결과로부터 발화온도가 승온속도의 요인에 영향을 받기 때문에 동일 종류의 분진이라도 공정조건을 고려하여 측정하여야 할 것으로 판단된다.
- 3) MBS 분진의 폭발하한농도(LEL) 시험 결과, $60 \text{ g}/\text{m}^3$ 의 값이 측정되었으며, 최대폭발압력(Pmax) 및 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)max]는 각각 9.8 bar , $1116 \text{ bar}/\text{s}$ 가 얻어졌다. 분진폭발지수(Kst) 값은 $303 \text{ m}\cdot\text{bar}/\text{s}$ 로서 분진폭발등급은 3등급(St 3)에 해당되어 폭발위험성이 매우 큰 것으로 나타났다.
- 4) AA 분진의 폭발하한농도(LEL)은 $50 \text{ g}/\text{m}^3$ 로 측정되었으며, 최대폭발압력(Pmax) 및 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)max]는 각각 7.37 bar , $672 \text{ bar}/\text{s}$ 가 얻어졌다. 분진폭발지수(Kst) 값은 $182 \text{ m}\cdot\text{bar}/\text{s}$ 로 나타나 분진폭발등급은 1등급(St 1)에 해당되지만 St

1등급일지라도 공정조건에 따라서는 폭발위험성이 클 수 있음을 고려해야 한다.

- 5) 착화 민감도를 평가하기 위한 최소점화에너지(MIE) 측정결과 MBS 분진의 MIE는 $1 \text{ mJ} < \text{MIE} < 3 \text{ mJ}$ 이고 추정값 E_s 는 1.1 mJ로 매우 위험성이 높은 것으로 조사되었다. 일반적으로 가연성 가스의 MIE는 1 mJ이하로 나타나는데 본 평가에서 검토된 MBS 분진의 착화위험성은 가연성가스와 유사한 크기를 갖고 있는 것으로 판단된다. AA 분진의 최소점화에너지는 $30 \text{ mJ} < \text{MIE} < 100 \text{ mJ}$ 이고 추정값 E_s 는 41 mJ로 측정되었다.

이상의 시험결과를 바탕으로 MBS 및 AA 분진은 가연성 분진으로 충분한 점화원이 가해졌을 때 폭발에 이를 수 있으며, 폭발 시에 매우 큰 인적, 물적 피해가 예상된다. 그러므로 부유 분진의 발생 억제 및 착화원 관리를 위한 예방대책이 중요하며, 이러한 피해 저감대책을 통하여 분진폭발의 위험성을 줄일 필요가 있다. 구체적인 대책으로는 건조설비 및 부속장치의 재질 선정 시에 폭발압력에 견딜 수 있도록 설계, 제작을 하거나 적절한 크기의 폭발압력방산구 등을 설치함으로써 폭발압력이 설비 외부로 방출될 수 있도록 하여 폭발시의 피해를 최소화하는 것이 중요하다.

참고문헌

1. Eckhoff, R. K., Dust explosions in the process industries-3rd ed., Gulf professional publishing (2003).
2. IEC 61241-2-1 ; Methods for determining the minimum ignition temperatures of dust (1994).
3. ASTM, "Standard test method for minimum ignition energy of a dust cloud in air", E 2019-03. West Conshohocken, PA: ASTM International (2007).
4. IEC, "Method for Determining Minimum Ignition Energies of Dust/Air Mixtures", IEC International Standard 1241-2-3, International Electrotechnical Commission, Geneva (1994)
5. ASTM E1226, Standard Test Method for Pressure and Rate of Pressure Rise for Combustible Dusts, The American Society for Testing and Materials, (1988).
6. 한우섭, 한인수, 최이락, 이근원, "반응성 유기물 분진의 폭발특성과 열안정성", 한국가스학회 Vo.15, No.4, pp.7-14 (2011).
7. BS 5958-1, Code of Practice for Control of Undesirable Static Electricity - Part 1: General Considerations (2000).
8. 중대산업사고 조사 의견서, 한국산업안전보건공단 중대산업사고예방 여수기술지원부 (2016).
9. 한우섭 등, HDPE 분말의 화재폭발 위험성평가보고서, 2013-연구원-1397, 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 (2013).
10. 한우섭 등, 식료품 분진의 화재폭발 위험성평가보고서, 2015-연구원-573, 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 (2015).
11. 한우섭 등, 플라스틱 분진의 화재폭발 예방 연구, 2014-연구원-599, 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 (2014).

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질센터
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부장)
 - 연구원 : 오수현 (연구원, 화학물질연구센터)
한인수 (연구위원, 화학물질연구센터)
이정석 (연구원, 화학물질연구센터)
손 문 (연구원, 화학물질연구센터)
 - 연구기간 : 2017. 8. 01. ~ 2017. 11. 30.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

플라스틱 충격보강제 원료의 화재·폭발 위험성평가

2017-연구원-1059

- **발행처** : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - **발행인** : 산업안전보건연구원장 김장호
 - **발행일** : 2017년 11월
 - **주소** : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - **전화** : 042) 869-0337
 - **F A X** : 042) 863-9002
 - **Homepage** : <http://oshri.kosha.or.kr>
-