

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

인조대리석용 개시제 조성물 원료의 물리적 위험성평가

2018년도 화학물질 위험성평가 보고서

요약문

아크릴계 수지를 기반으로 하는 인조대리석은 우수한 기계적 물성 및 내후성으로 인하여 널리 사용되고 있는데, 이러한 인조대리석 제조에는 다양한 과산화물이 개시제로 사용되고 있다. 이중에서 터셔리부틸 퍼옥시말레이트(TBM)은 아크릴계 인조대리석을 제조하는데 사용하는 개시제 조성물의 주요 원료 중 하나이며, 인조대리석 제조 과정에서 작업성 및 취급 용이성을 향상시키고 제조된 조성물의 성능 향상을 위하여 순도, 입도분포 및 수분 등을 조절하여 높은 순도의 미립자 형태로 생산되는 경우가 있다.

본 평가보고서에서는 2009년 및 2016년 울산 소재 공장에서 발생한 원인미상의 폭발 및 화재사고의 기인물로 추정되는 터셔리부틸 퍼옥시말레이트에 대하여 다양한 평가장비를 활용하여 물리적위험성을 평가하였다.

그 결과, 해당 물질은 50 % 누적 평균입도를 기준으로 체적평균 입경은 31.5 μm , 수평균 입경은 0.58 μm 의 크기를 가지며, 두 종류의 입경을 모두 고려해도 문헌에 의한 유기물질 분진의 분진폭발 가능 한계 입경 500 μm 이하에 해당되는 것으로 평가되었다. 또한 TGA 및 DSC를 이용한 열적안정성 평가결과, 130 $^{\circ}\text{C}$ 이하에서 폭발적 분해에 의한 발열 peak이 발생되었으며, 불활성 분위기에서도 1000 J/g을 초과하는 발열량을 보였는데, 이는 화학 물질의 열적안정성 평가기준인 800 J/g을 초과하는 것으로 해당 물질이 제한된 공간에서 분해되는 경우에는 상당한 과압발생을 동반하는 폭발로의 전이 위험성이 있다고 할 수 있다. 그리고 퇴적분진의 자연발화 특성 평가를 위한 자연발화점시험에서는 자연발화점 관측 이전에 폭발적 분해가 발생하여 측정이 불가능하였으나, 충전밀도가 증가하고 승온속도가 감소할수록 발열이 개시되는 온도가 감소되는 경향을 나타냈다.

물리적충격 등에 의한 민감도를 알아보기 위한 마찰감도 및 낙추타격감도 시험에서 최저 마찰에너지는 82.4 N으로 화약류 성능시험 기준으로 “4급”에 해당하는 민감도를 보였으며, 충격에너지는 7.3 J로 임계에너지인 60 J보다 매우 낮은 것으로 평가되었다. GHS 분류 기준에 의한 인화성고체 여부를 판단하기 위한 연소속도 시험에서는 시료의 습윤부분이 4분 이상 연소전파를 중지시키고 산출된 연소속도가 167 mm/sec로 평가되어 인화성고체 분류2에 해당되는 것으로 평가되었으며, 420 $^{\circ}\text{C}$ 의 부유분진 최소발화온도를 갖는 것으로 평가되었다.

이상의 결과를 종합하여 본 위험성평가에 대상이 되는 인조대리석용 개시제 조성물 원료인 TBM은 상대적으로 (60 ~ 80) $^{\circ}\text{C}$ 의 낮은 TMR을 갖는 것으로 평가되었으며, 기계적 충격 및 마찰에도 민감하게 반응하며 연소하는 경우 급격한 연소속도 및 기류발생에 의한 분진폭발의 위험성도 있는 것으로 나타났다. 따라서 해당 물질을 취급함에 있어서

방폭형 도구를 사용하거나 충격완충제를 설치하는 등의 공정상 충격에 의한 위험성을 제거하기 위한 대책을 마련하거나, 기계적 체질(sieving)이나 밀링 등의 마찰이 예측되는 공정에서 취급하는 경우에는 충분한 주의를 기울일 필요가 있는 것으로 평가되었다. 또한 NFPA 기준을 준용한 평가에서 반응성지수(Nr)는 3에서 4, 화재지수(Nf)는 2에서 3에 해당되는 비교적 높은 물리적위험성을 갖는 것으로 평가되었다. 반면에 연소속도 평가 결과에서는 습윤상태의 시료에서 화염전파가 중단되는 결과를 보이기도 했다. 따라서 해당물질을 사용하거나 취급하는 공정에서는 조업조건 및 비상대응대책 등을 수립함에 있어서 관련 위험성을 충분히 고려함으로써 해당물질의 물리적위험성에 기인되는 화재 폭발 사고의 발생 위험성을 저감시킬 필요가 있다.

중심어 : 인조대리석용 개시제 조성물, 열중량분석(TGA), 시차주사열량분석(DSC), 낙추타격감도, 마찰감도, 연소속도, 부유분진 최소발화온도(MIT), 최대반응속도도달시간(TMR)

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 개요 및 목적	1
2. 평가범위 및 평가항목	6
II. 평가장비 및 방법	9
1. 입도분석	9
2. 열중량분석	11
3. 시차주사열량분석	13
4. 자연발화점 시험	15
5. 압력용기시험	18
6. 낙추감도시험	20
7. 마찰감도시험	23
8. 연소성시험	26
9. 부유분진 최소발화온도	28
III. 결과 및 고찰	31
1. 입도분석	31
2. 열중량분석	33
3. 시차주사열량분석	35
4. 자연발화점 시험	41
5. 압력용기시험	44
6. 낙추감도시험	48
7. 마찰감도시험	50

8. 연소성 시험	52
9. 부유분진 최소발화온도	54
10. TBM의 물리적위험성에 대한 종합평가 및 안전대책	56
IV. 요약 및 결론	61
참고문헌	63

표 차 례

<표 1> 물리적 위험성평가를 위한 평가항목 및 방법	7
<표 2> 입도분석의 재현성 최대허용편차	10
<표 3> TGA 사양	12
<표 4> DSC measuring cell 사양	14
<표 5> 자연발화점 반복 허용차	17
<표 6> 압력용기 시험에서 물질의 강영영향 분류기준	19
<표 7> 압력용기 시험에 의한 물질의 강영영향 판정 사례	19
<표 8> 낙추타격시험의 시험규격별 주요내용 비교	21
<표 9> 낙추타격시험의 폭발/불폭발 판정기준	22
<표 10> KS M 4802-4.2.1에 따른 낙추감도 등급표	22
<표 11> 마찰감도 시험기의 추와 하중(N)의 관계	24
<표 12> 마찰감도 폭발/불폭발의 판정기준	25
<표 13> 마찰감도 등급표	25
<표 14> 인화성고체의 분류기준	27
<표 15> TBM에 대한 입도분석 결과	31
<표 16> TBM에 대한 열중량분석 결과 요약	33
<표 17> TBM에 대한 시차주사열량분석 결과요약	35
<표 18> TBM의 발열반응이 각 온도에서 열적전환율에 도달하는 시간(분)	40
<표 19> 충전율 및 승온속도 변화에 따른 TBM의 자연발화점 평가결과	42
<표 20> TBM의 압력용기시험 평가결과	44
<표 21> TBM의 낙추타격감도시험 평가결과	49
<표 22> TBM에 대한 마찰감도 평가결과	50
<표 23> NFPA 화재지수(Nf) 분류기준	56
<표 24> NFPA 반응성지수(Nr) 분류기준	57

그림 차례

[그림 1] 인조대리석용 개시제 조성물원료의 제조공정 개요	2
[그림 2] 인조대리석용 개시제 조성물원료의 반응메커니즘	3
[그림 3] 폭발사고 설비 및 현장 모습	4
[그림 4] 화재사고 현장모습	5
[그림 5] 평가대상 물질의 외형 및 특징	6
[그림 6] 입도분석 장치	9
[그림 7] 열중량분석(TGA) 장치	11
[그림 8] 열중량분석의 개요	12
[그림 9] 시차주사열량분석(DSC) 장치	13
[그림 10] DSC 그래프 해석 방법	14
[그림 11] 자연발화점 시험장치	15
[그림 12] 고체 자연발화점의 결정	17
[그림 13] 미국식 압력용기 시험장치	18
[그림 14] 낙추타격감도 시험기	20
[그림 15] 마찰감도 시험기	23
[그림 16] 연소성 시험장치	26
[그림 17] 연소속도 시험방법	27
[그림 18] 부유분진 MIT시험장치	28
[그림 19] TBM에 대한 건식입도분석 결과:체적평균(누적/미분)	32
[그림 20] TBM에 대한 건식입도분석 결과:수평균(누적/미분)	32
[그림 21] TBM에 대한 공기분위기 열중량 분석 결과	34
[그림 22] TBM에 대한 질소분위기 열중량 분석 결과	34
[그림 23] TBM에 대한 공기분위기 시차주사열량 분석 결과	36
[그림 24] TBM에 대한 질소분위기 시차주사열량 분석 결과	36
[그림 25] TBM 발열반응의 승온 속도별 DSC curve	38

[그림 26] TBM 발열반응의 승온속도에 따른 열적전환율 변화 39

[그림 27] 속도론적 분석을 통한 TBM 발열반응의 열적전환율에 따른 활성화에너지 변화 39

[그림 28] TBM 발열반응의 시간에 따른 열적전환율 변화 40

[그림 29] TBM의 자연발화점 측정결과(NF T 20-036 표준조건) 41

[그림 30] TBM의 자연발화점 측정결과(표준조건에서 충전밀도 14% 증가) 43

[그림 31] TBM의 자연발화점 측정결과(표준조건에서 승온속도감소) 43

[그림 32] TBM의 US-PVT 시험결과(orifice dia.=1.0mm) 45

[그림 33] TBM의 US-PVT 시험결과(orifice dia.=3.0mm) 45

[그림 34] TBM의 US-PVT 시험결과(orifice dia.=4.0mm) 46

[그림 35] TBM의 US-PVT 시험결과(orifice dia.=8.0mm) 46

[그림 36] TBM의 US-PVT 시험결과(orifice dia.=9.0mm) 47

[그림 37] 낙추타격감도시험 실시 예 48

[그림 38] TBM의 마찰감도 시험 결과 50

[그림 39] TBM의 연소속도 시험평가 52

[그림 40] TBM의 비습윤 연소속도 평가결과 52

[그림 41] TBM의 습윤 연소속도 평가결과 53

[그림 42] G-G furnace를 이용한 TBM의 MIT 평가 54

[그림 43] G-G furnace를 이용한 TBM의 MIT 평가결과 55

[그림 44] 시차주사열량계의 발열개시온도와 TD₂₄의 관계 :TBM의 TD₂₄ 추정 58

I. 서론

1. 개요 및 목적

1) 개요

인조대리석은 아크릴 수지, 불포화 폴리에스테르 수지 및 에폭시 수지 등의 합성수지 베이스에 천연석분, 광물 및 수지 칩 등의 첨가물을 배합하고 안료 등의 첨가제를 첨가하여 천연석의 질감을 구현한 인조 합성체이다. 근래 건축 내장재로 많이 사용되는 고급 인조 대리석은 사용되는 고분자에 따라서 아크릴계와 불포화 폴리에스테르계의 두 종류로 구분될 수 있다. 이 중에서 아크릴계 인조대리석은 고분자 자체의 특성으로 인하여 투명하고 고급스러운 질감, 기계적 물성 및 내후성이 우수하여 씽크대 상판, 상품매장 내벽재, 욕조 등 각종 인테리어 조형물의 소재로 널리 사용되고 있다. 그러나 아크릴계 수지는 성형 시 중합수축률이 높고 이로 인하여 최종 성형품의 외관에 결함이 형성되기 쉽기 때문에 상온에서 빠른 경화가 가능한 개시제 사용이 요구된다. 따라서 벤조일퍼옥사이드(BPO)나 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEKPO) 같은 유기과산화물이 대표적인 개시제로 사용되고 있으며, 본 위험성평가의 대상물질인 터셔리부틸 퍼옥시말레이트 또한 아크릴계 인조대리석 제조에 사용되는 대표적인 유기과산화물계열 개시제이다.

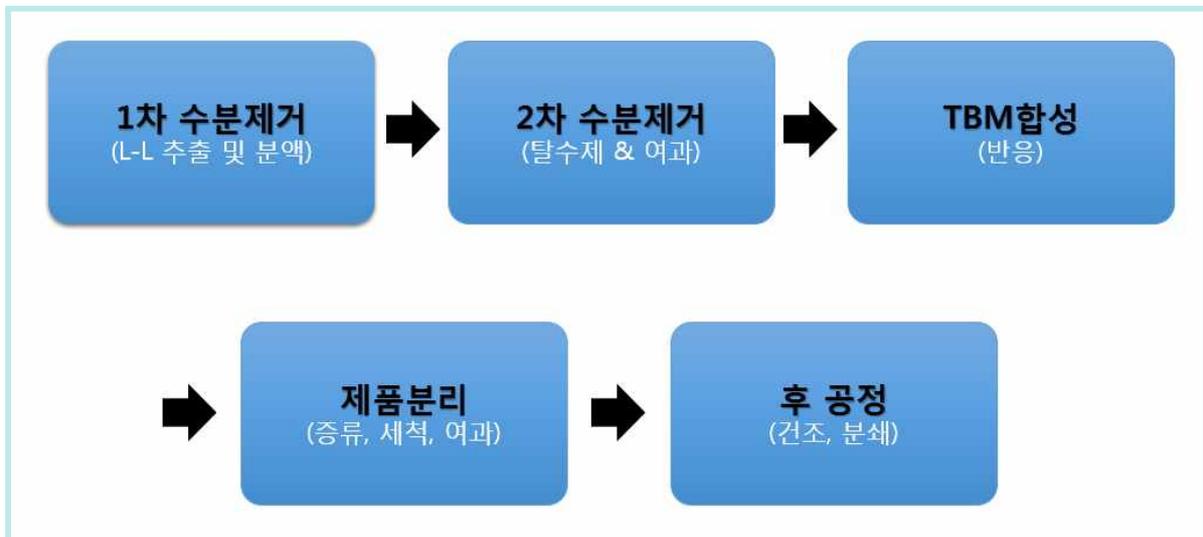
일반적으로 유기과산화물은 과산화수소(HOOH)의 수소원자 1개 또는 2개를 알킬그룹으로 치환시킨 과산화수소유도체로 분자 내 1개 이상의 -O-O- 결합을 가지는 유기화합물을 통칭한다. 유기과산화물의 특징을 결정짓는 분자 내 -O-O- 결합은 C-H, C-O, C-C 등의 결합과 비교하여 결합에너지가 작기 때문에 빛, 열, 강산, 환원성물질 등에 의해 쉽게 분해되어 반응성 자유라디칼(-O·)을 생성함으로써 다른 반응의 개시제로써 기능한다. 또한 열역학적으로 불안정하여 폭발적으로 분해하기 쉽고, 분해 시 많은 열과 가연성 가스를 방출하며, 종류에 따라서 충격/마찰 등에 민감한 특성을 갖고 있다. 따라서 그 잠재적 위험성을 감안하여 GHS의 화학물질에 대한 물리적위험성 분류에서도 별도 그룹으로 구분하여 상대적 위험성을 기준으로 type A부터 type G까지 7개 그룹으로 관리하고 있으며, 위험물안전관리법에서도 제5류 자기반응성 물질로 구분하여 지정수량 등을 관리하고 있다. 그리고 앞서 언급된 잠재적 위험성을 줄이거나 억제하기 위하여 다양한 방법으로 유통되거나 취급하고 있는데, BPO는 수분이 함유된 상태나 페이스트 형태로, MEKPO는 과산화물 농도를 60 %를 초과하지 않도록 하는 것이 대표적인 예이다. 터셔리부틸 퍼옥시말레

이트(*tert*-butylperoxymaleate : 이하 TBM이라 함)는 가소재(plasticizer) 및 충전제(filler)와 함께 아크릴계 인조대리석을 제조하는데 사용하는 개시제 조성물의 주요 원료 중 하나이며, 인조대리석 제조 과정에서 작업성 및 취급 용이성을 향상시키고 제조된 조성물의 성능 향상을 위하여 순도, 입도분포 및 수분 등을 조절하여 높은 순도의 미립자 형태로 생산되는 경우가 있다.

해당 물질과 관련하여 울산 소재 화학제품 제조공장에서는 2009년과 2016년 원인미상의 폭발 및 화재사건이 각각 발생하였으며, 2018년 3월 관련 사고의 원인 규명을 위하여 울산광역시 소방본부에서 사고발생 공장에서 채취한 TBM에 대한 위험성평가를 의뢰하였다.

2) 개시제 조성물원료의 제조과정

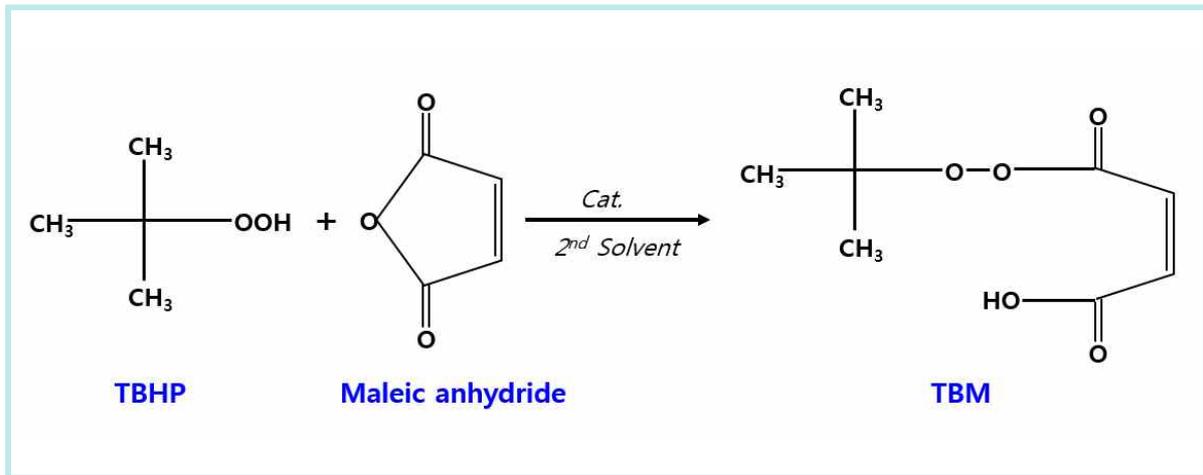
시험의뢰 시 입수된 자료 및 공개된 제조물특허를 기초로 하여 평가대상이 되는 TBM의 제조공정을 개략적으로 [그림 1]에 나타내었다.



[그림 1] 인조대리석용 개시제 조성물원료의 제조과정 개요

[그림 1]에 표시된 개시제 조성물 원료의 제조공정에 대해서 간략히 살펴보면, 먼저 원료물질로부터 수분을 제거하는 탈수공정, 탈수 완료된 원료를 이용하여 제품인 TBM을 합성하는 공정과 합성된 제품을 회수하여 순도 및 물리적 형태를 가공하는 후 공정의 3 단계로 구분할 수 있다. 이 중에서 탈수공정은 원료인 *tert*-부틸 하이드로퍼옥사이드(*tert*-butyl hydroperoxide : 이하 TBHP라 함)부터 벤젠, 톨루엔, 헥산, 자일렌 등의 용매와 분액공정을 이용하는 1차 수분제거공정과 무수마그네슘 설파이트 등의 탈수제를 이용한 여과공정의 2차 수분제거 공정으로 이루어진다. 다음은 TBM 합성공정으로 전 단계에서 수분을 제거하여 얻어진 TBHP를 무수말레인산(maleic anhydride)과 2차 용매에 혼합하여

반응시킨다. 이 과정에서 사용되는 용매로는 벤젠, 톨루엔 등의 방향족 유기용매, 헥산, 헵탄 또는 테트라하이드로퓨란 같은 지방족 계열 유기용매, 부틸 아세테이트 같은 케톤 에스테르 계열이 사용될 수 있는 것으로 알려져 있다. 최종적으로 얻어진 TBM은 순도를 증가시키기 위하여 미반응 물질을 세척/여과하거나 건조공정을 실시할 수 있으며, 건조된 제품은 개시제 조성물의 성능향상을 위하여 경우에 따라서 분쇄 등의 후공정이 추가적으로 실시될 수 있다. [그림 2]는 TBHP로부터 TBM이 합성되는 반응 메카니즘을 나타낸다.



[그림 2] 인조대리석용 개시제 조성물원료의 반응메카니즘

상기 제조공정에서 알 수 있듯이 원료 및 제품을 취급하는 공정에서 모두 유기 과산화물이 취급되고 있으며, 특히 공개 특허에 의하면 탈수 및 반응을 위한 용매 혼합과정에서 취급온도에 따라서 원료인 TBHP의 분해나 폭발이 발생할 수 있음을 언급하고 있다.

3) 사고사례 및 위험성 평가 목적

평가 대상 물질에 대한 물리적위험성 평가 의뢰 시 의뢰처로부터 입수한 자료¹⁾에 의하면 해당 물질을 생산하는 울산소재 제조공장에서 2009년과 2016년에 각각 폭발 및 화재 사고가 발생하였다. 2009년에 발생한 사고는 건조된 평가 대상 물질을 분쇄하는 공정에서 발생한 것으로, 분쇄기에 부착된 진동소자의 유지보수를 위하여 분쇄기 후단 집진기의 가동을 정지한 상태에서 설비 내 평가 대상 물질이 있는 상태에서 진동소자를 가동함으로 인하여 발생한 부유분진에 원인 미상의 점화원에 의해 폭발이 발생하였다. 이로 인하여 설비를 포함 공장일부가 파손되고 작업자 2명이 화상을 입는 등 소방서 추산 25,900천원의

1) 「2009년 온산소방서 작성 “OOO 유기과산화물(TBM) 분진폭발 조사보고서” 및 「2016년 울산소방서 작성 “화재 현장조사서”」

재산피해가 발생하였으며, 사고발생 설비 및 현장의 모습을 [그림 3]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 폭발 시 발생한 과압으로 인하여 집진기로 연결되는 덕트 및 분쇄실 벽면 등이 파손되었으며, 건물 외벽도 화염에 의해 훼손되었다.



[그림 3] 폭발사고 설비 및 현장 모습

2016년에 발생한 사고는 동일 물질을 건조하는 공정에서 발생한 것으로 회수, 세척 및 여과가 종결된 TBM을 트레이를 이용하여 약 40 °C의 열풍 건조실에서 건조하는 과정에서 마찰로 추정되는 점화원에 의해 발화된 후 해당 물질의 폭발적인 분해에 의한 가연성 가스발생으로 인하여 건조동 외부로 화재가 급격하게 확대되었으며, 사고 발생 당시 현장의 모습을 [그림 4]에 나타내었다. [그림 4]에서 a는 사고현장의 차량에 설치된 블랙박스에 녹화된 영상을 편집한 것으로 건조동 내부에서 발생한 연기가 건조동 외부에서 관측된 후 8초 만에 폭발과 함께 외부로 화재가 확대되는 모습을 나타낸 것이며, 아래는 사고 발생 후 건조동 내부와 외부의 모습이다.



[그림 4] 화재사고 현장 모습

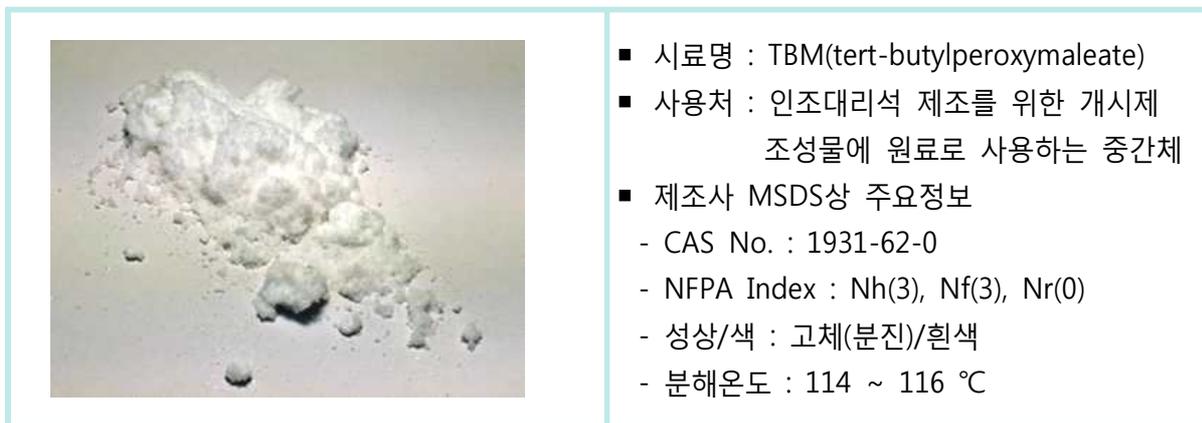
이상 2건의 사고사례에서 평가 대상 물질은 부유된 상태에서 폭발의 위험성이 있을 뿐 아니라 퇴적된 상태에서도 충격 등의 원인에 의해 화재가 발생할 개연성이 있으며, 화재가 발생하는 경우에는 다량의 가연성 물질의 발생과 빠른 화염전파를 나타내는 위험성이 있음을 알 수 있다. 그러나 해당 물질의 제조사 물질안전보건자료에는 유해위험성 분류 및 예방조치 문구에 유기과산화물과 관련된 일반적인 내용이 기재되어 있기는 하나 NFPA 지수에서 반응성이 “0”으로 표기되어 있거나, 9번 항목의 물리화학적 특성에서도 분해온도를 제외하고는 해당물질의 물리적위험성을 판단할 수 있는 데이터가 부족한 것으로 나타났다.

따라서 본 보고서에서는 해당물질의 물리적위험성을 평가하고, 그 결과와 조업조건을 종합적으로 검토하여 재해발생의 근본원인을 규명하고, 관련 정보를 제공함으로써 해당 물질을 취급하는 사업장의 유사재해 재발방지에 도움을 주고자 한다.

2. 평가범위 및 평가항목

1) 평가대상 시료의 특징

본 위험성평가의 대상이 되는 시료는 인조대리석용 개시제 조성물에서 개시제의 역할을 하는 유기과산화물인 터셔리부틸 퍼옥시말레이트(TBM)로 흰색의 흐름성이 없는 분말로 외형 및 제조사 물질안전보건자료에 기재된 내용 중 물리적위험성과 관련된 부분을 요약하여 [그림 5]에 나타내었다.



[그림 5] 평가대상 물질의 외형 및 특징

TBM은 인조대리석용 개시제 조성물을 생산하는 공정에서 사용되는 중간체로써 1차 합성공정에서 제조된 후 사용상의 편리성과 반응속도 조절 등의 목적으로 미립자 형태로 분쇄되어 가소제 및 충전제와 혼합되어 최종 개시제 조성물을 구성한다. 본 평가에서는 개시제 조성물 제조를 위하여 분쇄가 종료된 분말형태의 TBM을 평가대상으로 선정하였으며, 제조사 MSDS에 의하면 순도 100 %로 수분이 거의 없는 것으로 확인되었다.

2) 평가항목

본 평가에서는 시료에 대한 물리적위험성을 크게 두 분야로 구분하여 평가하였다. 첫 번째는 평가대상 시료 자체가 가지는 열적 특성과 물리적 외력에 대한 민감도 등으로 인한 분해나 폭발 등의 가능성을 평가하였으며, 두 번째로는 시료의 취급 및 저장 등과 관련하여 퇴적, 부유 등의 물리적 상태에 따른 화재폭발의 잠재적 위험성과 화재확대 가능성을 평가하였다. 이를 위한 평가항목별 시험방법 및 고려사항을 요약하여 <표 1>에 그 내용을 나타내었다.

<표 1> 물리적 위험성평가를 위한 평가항목 및 방법

평가항목	시험방법	비고
입도분석	KS A ISO 13320	레이저 회절/산란법에 의한 건식입도분석으로 고체 시료의 평균 입자크기 및 분포 평가
열중량분석 (TGA)	ASTM E 2550-11	시료내 저비점 물질 존재 여부와 활성/불활성 분위기에서 시료의 열적 안정성평가
시차주사열량분석 (DSC)	ASTM E 537-12	
자연발화점 시험	NF T 20-036	퇴적분체의 자연발화온도 평가
압력용기시험	UN TDG 25.4.3	부분밀폐조건에서 열에 대한 가열분해성 평가
낙추감도시험 (BAM Fall-Hammer)	KS M 4802-4.2.1 : 2006	화약류 성능시험에 의한 충격감도 시험
	NF T 20-038 : 1985	UN TDG에 의한 충격감도 시험
마찰감도시험 (BAM Friction)	KS M 4802-4.2.3 : 2006	화약류 성능시험에 의한 마찰감도 시험
연소성 시험	UN TDG 33.2.1.4.3.2	퇴적된 상태에서 점화원에 의한 점화 후 화염전파 및 소염거리 평가
부유분진 최소발화온도	KS C IEC 61241-2-1	부유분진의 최소발화온도 평가

II. 평가장비 및 방법

1. 입도분석

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



[그림 6] 입도분석 장치

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

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

1) 평가장비

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

2) 평가방법

- 관련 규격 : KS A ISO 13320 (입자 크기 분석-레이저 회절법)
- 시험 순서 : 건식 방식으로 진공을 이용하여 분진형태의 시료를 부유시킨 후 투입하여 측정하며, 시험결과는 입자를 구형으로 가정하여 평균입경을 산출.
- 결과 평가 : 총 3회 측정하여 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과값에 대하여 통계적 처리 절차를 거쳐 최종 입도값으로 결정하며, 반복되는 시험의 재현성 및 반복성 허용차는 다음 <표 2> 과 같다.

<표 2> 입도분석의 재현성 최대허용편차

입도 평균값 ²⁾	최대허용편차 (10 μm 이상)	최대허용편차 (10 μm 이하)
X ₁₀	5 %	10 %
X ₅₀	3 %	6 %
X ₉₀	5 %	10 %

2) X₁₀, X₅₀, X₉₀ : 각각 분석 대상 입자가 10 %, 50 %, 90 % 누적되었을 때의 평균입도

2. 열중량분석

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

1) 평가장비

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



[그림 7] 열중량분석(TGA) 장치

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

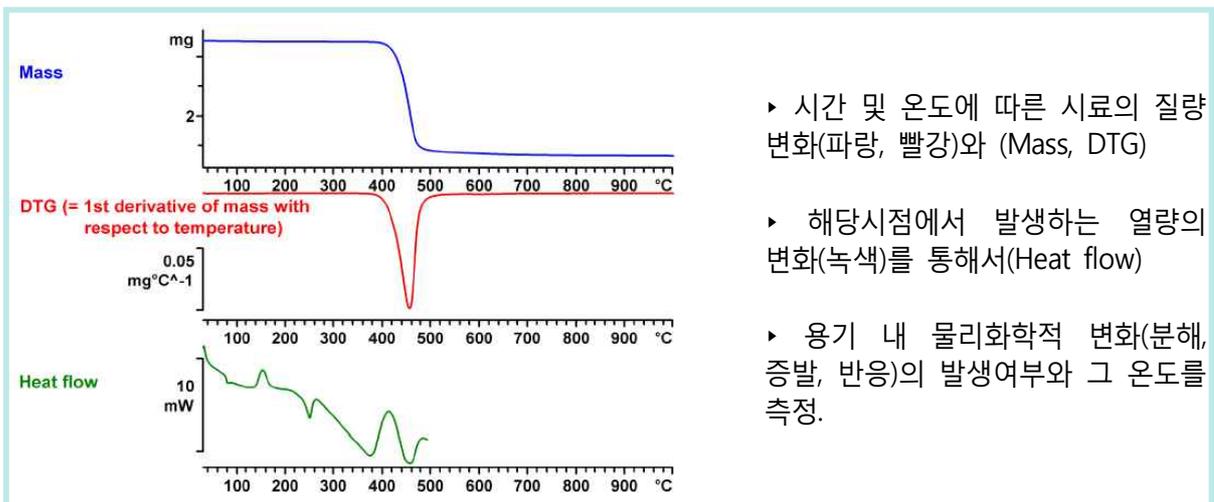
2) 평가방법

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

- 적용대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같이 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 시험조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 μl 로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과 재현성에 영향 미침.
- 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 5 mg 분취하여 시료용기(알루미나)에 넣어 저울에 올려놓은 후, 질소 및 공기 분위기하에서 (5 ~ 10) $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도에서 측정.

<표 3> TGA 사양

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



[그림 8] 열중량분석의 개요

3. 시차주사열량분석

시차주사열량계(DSC)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속차이(difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(heat flow)은 전도된 전력(transmitted power)에 상응하며 와트(W)나 밀리ват트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 표시된다. 전도된 에너지는 시료의 엔탈피 변화에 상응하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열이며 에너지를 방출하면 발열이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이, 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

1) 평가장비

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



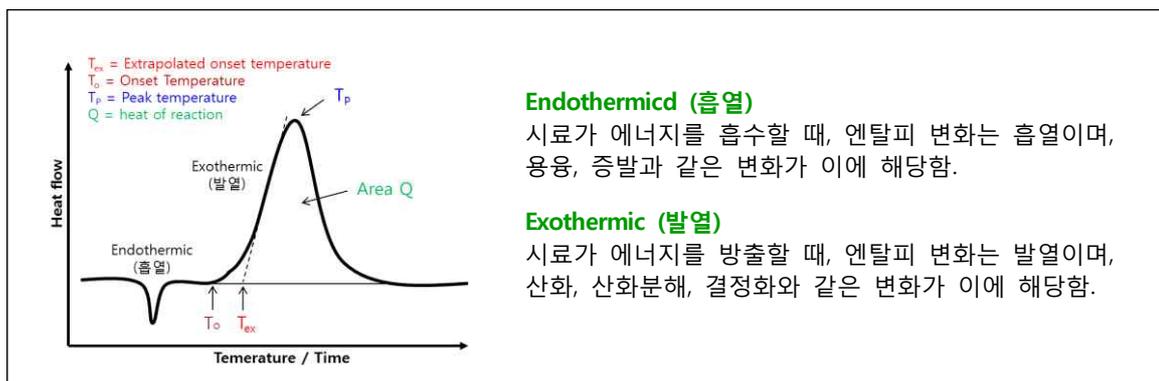
[그림 9] 시차주사열량분석(DSC) 장치

<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) 평가방법

- 관련 규격 : ASTM E 537-12 (Standard Test Method for The Thermal Stability of chemicals by Differential Scanning Calorimetry)
- 적용 대상 : 금속, 유기 화합물, 고분자 등
- 시험 조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정결과에 많은 영향을 줄 수 있으며, 투입되는 시료의 양이 100 μl이하로 매우 소량이기 때문에 분석샘플의 대표성이 확보되지 않는 불균일 혼합물의 경우 결과의 재현성에 문제 발생가능.
- 시험 절차 : (1 ~ 2) mg의 시료가 투입된 알루미늄(Al) 재질의 pan을 sealing tool을 이용하여 밀봉한 후, piercing kit를 이용해 pan의 lid에 작은 구멍을 내어 외부의 접촉을 유도하고, 승온속도 및 측정 온도범위 설정 후 질소 및 공기 분위기하에서 측정.



[그림 10] DSC 그래프 해석 방법

4. 자연발화점 시험

자연발화는 공기 중의 물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접적인 접촉 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 현상을 말하며, 자연발화점은 자연발화 현상이 일어날 수 있는 최저 온도를 말한다. 일반적으로 자연발화의 발생 메커니즘은 열발화 이론에서 출발하며, 물질의 온도를 상승시키는 열원의 종류에 따라서 자연발화(spontaneous ignition), 자동발화(auto ignition), 자기발화(pyrophoric ignition)로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재 폭발 특성과 관련되어 MSDS등에 기재되는 자연발화점은 외부에서 열원을 공급하면서 측정되는 물질의 최저발화온도를 의미한다.³⁾ 본 평가에서 사용된 자연발화점 시험장비는 NF T 20-036(1985) 시험 규격을 준용하는 측정 장비로써 규정된 크기(8 cm³)의 시료컵(cube)에 담겨진 시료를 온도가 조절되는 노(furnace)에 넣고, 노의 온도를 올려가면서 해당 시료의 자연발화 여부를 결정한다.

1) 평가장비

- 장비명 : ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester
- 제작사 : Petrotest(독일)



[그림 11] 자연발화점 시험장치

3) 기본적으로 자연발화는 물질내부의 발열속도가 물질외부로의 방열속도를 추월하여 물질 내부에 축적된 에너지가 해당 물질의 산화반응(발화반응)을 위한 활성화에너지를 초과하는 경우 발생된다. 내부 발열의 메커니즘에 따라서 자연발화(Spontaneous ignition: 상온에서 물질내부에 열이 축적되어 발생), 자동발화(Auto ignition: 착화원 없이 물질을 가열하면서 열이 축적되어 발화), 자기발화(Pyrophoric ignition: 자기반응성 물질이 공기중 수분이나 산소와 반응한 후 그 반응열에 의해서 열이 축적되어 발화)로 구분된다.

○ 장비구성

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

○ 시험 중 주의사항

- ZPA-3를 이용하여 자연발화점을 측정하는 경우, 대류 등에 의해 영향을 받기 때문에 시험 중 후드는 작동시키지 않음.
- 시료를 투입하는 용기는 망(mesh)으로 제작되어 있기 때문에 승온과정 중에서 발화를 위한 충분한 휘발성 성분이 발생되기 전에 상변화(용융)가 일어나면 해당 시료가 용기로부터 이탈되어 측정이 불가하므로 주의해야 함.

2) 평가 방법

자연발화점은 물질의 고유적인 성질이 아니며, 측정하고자 하는 시료의 성상, 산소농도, 시험장치 내의 용기 크기 및 가열 속도 등의 다양한 인자에 의해서 변화될 수 있다. 본 시험에서는 NF T 20-036(1985) 규격을 적용하여 자연발화점을 측정한다.

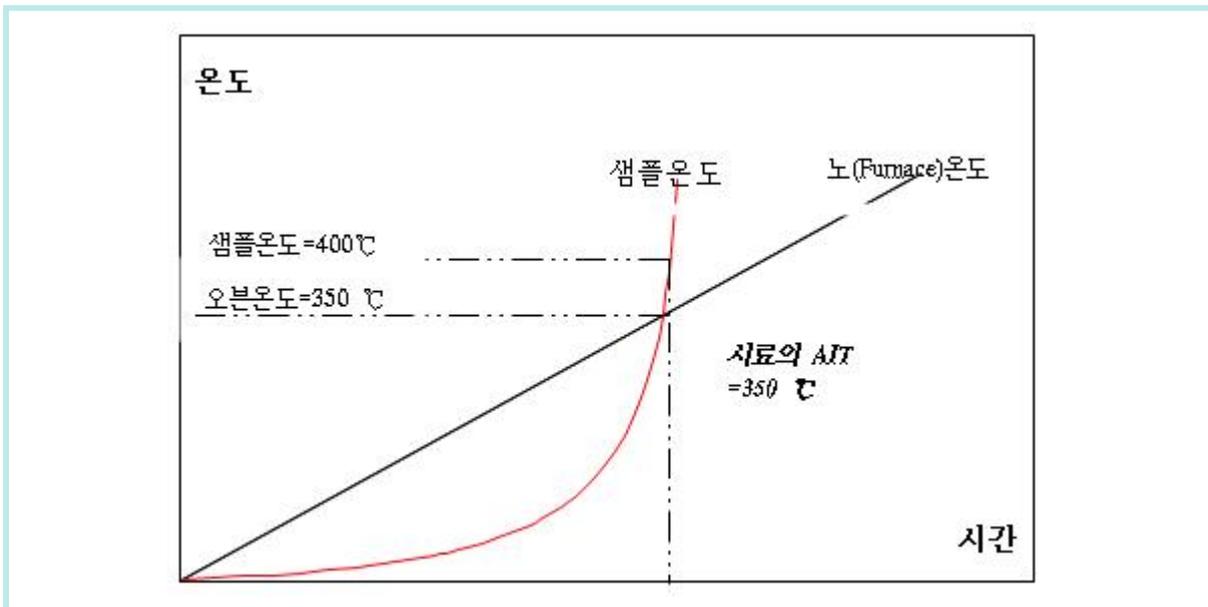
- 관련 규격 : NF T 20-036(1985) “Chemical products for industrial use determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids”
- 적용 대상 : 폭발성 물질이 아닌 고체 혹은 분체. (공기 중에서 산소와 결합하여 자연적으로 발화되는 물질은 적용 제외)
- 조건 및 주의사항 : 기본적으로 고체의 자연발화점은 시료의 입도 및 성상에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험을 수행할 경우에는 의뢰된 형태 그대로의 시료를 사용하여야 하며 임의로 가공을 하지 않는다. 또한 시험 대상 시료는 망(mesh, 45 μ m)으로 제작된 시료컵에 담겨지기 때문에 시료의 입자크기가 작거나, 측정온도범위에서 용융 등에 의한 시료의 이탈 가능성을 사전에 확인하여야 한다.

○ 시험 절차

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

<표 5> 자연발화점 반복 허용차

측정된 AIT값	반복 허용차 (°C)
300 °C 미만	5
300 °C 이상	10



[그림 12] 고체 자연발화점의 결정

5. 압력용기 시험

압력용기 시험은 밀봉상태에서 가열 영향에 대한 시료물질(액체 혹은 고체)의 민감성을 측정하는 것으로써 오리피스판의 구경 및 파열판의 파열 여부를 통해서 시험 대상 물질에 대한 가열 분해의 격렬함 정도를 평가하는 시험이다. 낙추타격감도시험, 마찰감도 시험 등과 같이 화학물질의 폭발특성을 평가하는 시험 방법 중 한가지이다. 압력용기 시험은 투입되는 시료의 양이 다른 시험평가 장비와 달리 비교적 많아서 경우에 따라서 아주 급격한 폭발을 동반 할 수 있기 때문에 시차주사열량계(DSC)나 열중량분석기(TGA) 등의 평가 장비를 이용하여 발열개시온도 및 최종 도달 압력에 관한 정보를 시험 전에 취득할 필요가 있다.

1) 평가장비

- 장비명 : Pressure Vessel Tester(KRS-RG-6035)
- 제작사 : K.K.KURAMOCHI(일본)



[그림 13] 미국식 압력용기 시험 장치

- 장비 구성 : 전기가열로, Controller, 압력용기, 파열판 등으로 구성되어 있다. 전기가열로는 독립적으로 3개의 압력용기를 최고 900 °C 까지 가열 할 수 있으며, Controller는 전기가열로의 온도 조절, 압력용기 및 가열로의 온도기록과 압력용기 설치를 위한 구동장치를 조절.
200 cm³의 내용적을 가지는 스테인리스 용기에 시료의 온도를 측정할 수 있는 온도센서, 파열판 및 오리피스를 장착, 상부에 설치되는 파열판은 직경 38 mm의 알루미늄 파열디스크로, 파열 설정압력은 (620 ± 50) kPa.

2) 평가방법

- 관련 규격 : 유엔 위험물질 운송 권고안, 시험 및 판정기준(Recommendation on the Transport of Dangerous Goods-manual of tests and criteria)』의 25.4.3 Test E. 3 United States pressure vessel test
- 시험 절차
 - 가열로의 전류 및 전압치를 다음과 같이 설정.
: 가열로 온도 = 730 ℃, 전압치 = 80 V, 전류치 = 11.5 A
 - 대상 물질을 5 g 계량하여 알루미늄 시료용기에 투입하고 파열판 및 오리피스를 설치한 후 압력용기를 가열로에 삽입 후 가열 시작.
 - 분해에 의하여 파열판의 폭발이 발생하거나 내부온도가 400 ℃에 도달할 때까지 시험을 실시, 디스크의 파열이 생기게 되는 경우에는 연속적인 3회의 실험에서도 파열이 생기지 않을 때까지 오리피스의 직경을 높여가면서 반복.
 - 파열판의 폭발을 일으키지 아니하는 최소의 오리피스 직경을 USA-PVT 넘버로 기재하고 그 민감도를 <표 6>과 같이 분류기준에 의하여 정성적으로 판정.
 - 대표적인 반응성물질의 USA-PVT 시험결과 및 판정사례를 <표 7>에 나타냄.

<표 6> 압력용기 시험에서 물질의 강열영향 분류기준

판 정	USA-PVT No.
격렬	9.0 ~ 24.0 인 물질
중간	3.5 ~ 8.0 인 물질
낮음	1.2 ~ 3.0 인 물질
아니오	1.0 인 물질

<표 7> 압력용기 시험에 의한 물질의 강열영향 판정 사례

물질	USA-PVT No.	판정
tert-Butyl hydroperoxide, 70% with water	1	아니오
tert-Butyl peroxybenzoate,	8	중간
Dibenzoyl peroxide	18	격렬
Dicumyl peroxide	2	낮음
Dilauroyl peroxide	6	중간

6. 낙추감도시험

낙추타격감도시험은 액체, 고체 혹은 가연성 물질과 혼합된 화학물질이 낙하추에 의한 물리적 충격이 가해졌을 때, 해당 화학물질이 폭발 또는 발화 등의 현상을 통하여 충격 에너지에 대한 민감성을 보이는지를 결정하는 시험이다. 시험방법 및 판정기준에 따라서 KS와 NF의 두 가지 평가방법이 있으며, 주로 마찰감도 시험 등의 평가결과와 종합하여 화학물질의 폭발성을 평가하는데 사용된다.

1) 평가장비

- 장비명 : BAM fall hammer, 782-0000
- 제작사 : R&P(Reichel & Partner 社, 독일)
- 장비 구성 : 낙하추를 정해진 높이에 고정시키고 낙하시키는 장치인 “Retaining & releasing device”, 낙하추(1 kg, 5 kg, 10 kg 3종), 시료를 위치시켜 폭발이 발생하는 ”Big anvil & Centering disk“로 구성



[그림 14] 낙추타격감도 시험기

2) 평가방법

기본적으로 충격감도를 평가하기 위하여 낙추타격감도 시험장치를 사용하는 방법은 KS와 NF 규격에 상관없이 동일한 절차에 의해서 실시한다. 다만, 규격에 따라서 시험 대상 화학물질에 인가되는 충격에너지와 결과의 평가방법이 상이하다. 개략적인 시험 절차는 다음과 같다.

- 시험절차 : 시료를 부피 (0.10 ~ 0.12) ml의 반구형 스푼으로 가득히 한 스푼 준비 (분말시료는 흡습되지 않은 것 사용)한 후, 사전에 기름기가 제거된 실린더와 가이드 링을 사용하여 두 개의 실린더 사이에 시료를 투입하고, 센터링 장치에 장착, 충격장치 중앙에 위치시켜 낙하 추를 떨어뜨려 충격.
- 주의사항 : 폭발 생성물에 폭로될 가능성이 있어 Vent 장치 및 Safety guard를 설치하고, 충격에 민감한 화약류는 시료 보관 및 채취 시 폭발 가능성이 있어 취급 시 충분한 주의를 요함.

각각의 시험규격에 대한 시험 및 평가방법을 요약하여 <표 8>에 나타냈으며, 충격에 의한 평가대상 물질의 폭발여부를 판정하는 기준과 KS에서 규정하고 있는 충격에너지별 감도등급 판정기준을 각각 <표 9>과 <표 10>에 나타내었다.

<표 8> 낙추타격시험의 시험규격별 주요내용 비교

시험규격	KS M 4802 「화약류의 성능 시험 방법-4.2.1 낙추 감도 시험」	NF T 20-038 : 1985 「Chemical products for industrial use determination of explosion risk-PART 2 Mechanical sensitivity test(Impact)」
시험방법	5 kg의 추를 이용하여 추의 낙하높이를 변화시키면서 화학물질에 인가되는 충격 에너지를 변화(최대 50 cm)	10 kg의 추를 이용 고정된 높이(40 cm)에서 충격을 가해 폭발여부 판정
평가방법 (등급분류 등)	동일 충격에너지에서 6회 시험하여 1회 이상이면 감도 있음. 낙하높이에 따라서 1급(5 cm 미만)부터 8급(50 cm 이상)까지 총 8 등급으로 분류.	규정된 충격에너지(40 J)에서 6회 시험하여 1회 이상 폭발하면 감도가 있음. "폭발" or "비폭발"로 분류

<표 9> 낙추타격시험의 폭발/불폭발 판정 기준

구 분	판 정 기 준
폭 발	완폭 : 폭발음, 연기를 내고 시료는 완전히 없어진다. 시험 후 원통 베어링 면에 폭발 흔적이 남고, 수건으로 가볍게 닦아도 지워지지 않는다.
	반폭 : 폭발음, 연기를 내고 시료는 다소 남는다. 시험 후 원통 베어링 면에 폭발 흔적이 남고, 수건으로 가볍게 닦아도 지워지지 않는다.
	분해 : 대개 폭발음, 연기를 내지 않고 시료는 거의 남는다. 시험 후 원통 베어링 면에 검은선 모양의 폭발 흔적이 약간 남고, 수건으로 가볍게 닦아도 지워지지 않는다.
불폭발	불폭발 : 폭발음, 연기를 내지 않고 시료에 변화가 없다. 원통 베어링 면에 검은 선 모양의 폭발 흔적과 같은 것이 남아 있을 때가 있으나, 수건으로 가볍게 닦으면 없어진다.

<표 10> 「KS M 4802-4.2.1」에 따른 낙추감도 등급표

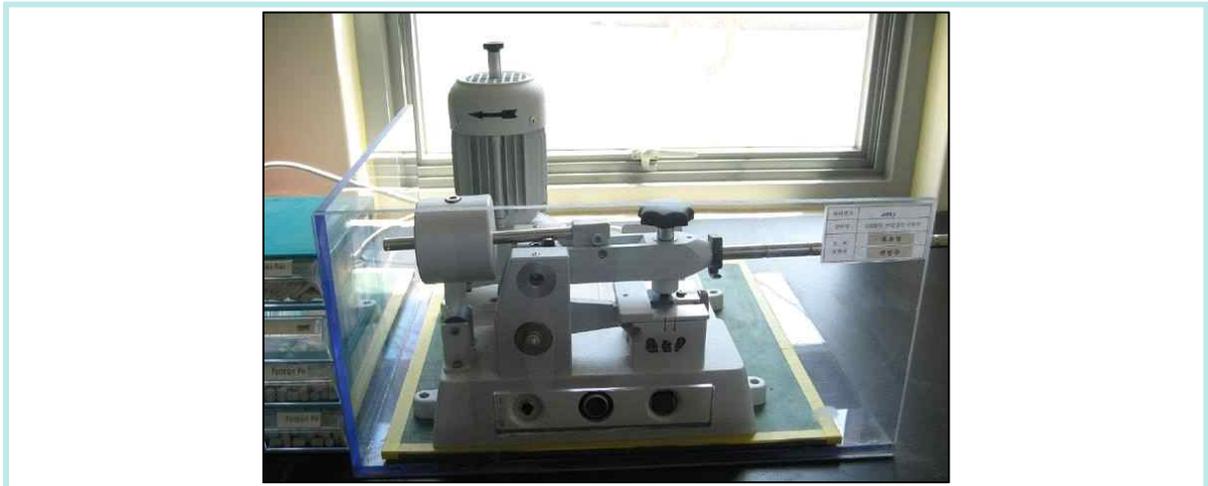
낙추감도(등급)	1/6 폭발점의 낙하높이(cm)
1급	5 미만
2급	5 이상 ~ 10 미만
3급	10 이상 ~ 15 미만
4급	15 이상 ~ 20 미만
5급	20 이상 ~ 30 미만
6급	30 이상 ~ 40 미만
7급	40 이상 ~ 50 미만
8급	50 이상

7. 마찰감도시험

마찰감도는 시험기에 부착한 자기(porcelain, 瓷器)제의 마찰봉과 마찰판 사이에 끼워서 하중을 건 상태에서 마찰 운동을 시켜 그 하중과 폭발 상태의 관계에서 마찰에 대한 화학 물질의 감도를 조사하여 시험된 형태로서 해당 물질이 가지는 운송 또는 보관상의 위험성을 판단하는데 이용한다.

1) 평가장비

- 장비명 : BAM friction tester, 781-0000
- 제작사 : R&P(Reichel & Partner 社, 독일)



[그림 15] 마찰감도 시험기

- 장비 구성
 - Friction tester : 주철을 기반으로 구성되고, 자기제 봉과 자기제 판이 있으며, 판은 두개의 가이드로 움직이는 운반대에 위치, 운반대는 전기 모터, 연결막대, 기어장치가 연결되고, 판은 봉의 10 mm 아래에서 앞뒤로 움직여 마찰 부하를 줄 수 있도록 구성.
 - 자기제 판와 봉 : 평탄형의 판(25×15×5 mm)와 봉(지름 10 mm, 길이 15 mm)은 공업용 자기제로 만들어졌으며, 각 표면은 1회씩 사용.
 - 추 : 인가되는 마찰에너지에 따라 9종류의 추를 사용하며 다양한 높이의 못치에 걸어 마찰에너지를 다양하게 설정 가능하며, 추의 무게와 위치에 따른 하중 관계는 <표 11> 참조

<표 11> 마찰 감도 시험기의 추와 하중(N)의 관계

추의 위치 추의 번호	I	II	III	IV	V	VI
1	4.9	5.9	6.9	7.8	8.8	9.8
2	9.8	11.8	13.7	15.7	17.7	19.6
3	19.6	23.5	27.5	31.4	35.3	39.2
4	29.4	35.3	41.2	47.1	53.0	58.8
5	39.2	47.1	54.9	62.8	70.6	78.5
6	58.8	70.6	82.4	94.1	105.9	117.7
7	78.5	94.1	109.8	125.5	141.2	156.9
8	117.7	141.2	164.8	188.3	211.8	235.4
9	176.5	211.8	247.1	282.4	317.7	353.0

2) 평가방법

- 관련 규격 : KS M 4802-4.2.3 『화약류 성능 시험 방법-마찰감도 시험』
- 시료 조건 : 흡습되지 않은 것을 사용(흡습된 시료는 45 °C에서 5시간 건조)하며, 1회 시험 시 인가되는 양은 0.01 mL 이하로 함.
- 시험 절차
 - 충분히 건조된 깨끗한 마찰봉과 마찰판을 사용하여 마찰판 표면의 줄무늬가 받침대의 이동 방향과 직각이 되도록 고정.
 - 마찰봉을 척으로 고정, 마찰봉과 판 사이에 시료를 끼우고, 가로대에 추를 장착.
 - 분말 시료를 봉과 판이 접촉하는 점에 대하여 전후로 1:2의 비율이 되도록 위치
 - 추 및 추의 위치에 따라 하중을 건 상태에서 마찰판을 왕복 운동시켜 폭발 상태를 조사. 초기 최대하중(360 N)에서 시작하여 6회 시험 중 1회만 폭발한다고 추정 되는 하중 범위를 결정하여 1/6폭점 결정.
 - 폭발·불폭발 판정은 <표 12>에 따르며, 마찰감도 등급은 <표 13>에 따름.

<표 12> 마찰 감도 폭발/불폭발의 판정기준

구 분	판 정 기 준
폭 발	폭음 : 폭음을 발생한다.
	발화 . 발연 : 폭음은 들을 수 없으나, 불꽃 또는 연기가 보인다.
불폭발	부분변화 : 시료가 용융 또는 변색하지만, 폭음 . 불꽃 . 연기 등을 볼 수 없다.
	무반응 : 폭음.불꽃.연기를 내지 않고, 시료에 변화가 보이지 않는다.

<표 13> 마찰감도 등급표

마찰감도(등급)	1/6 폭발점(N)
1급	9.8 미만
2급	9.8 이상 ~ 19.6 미만
3급	19.6 이상 ~ 39.2 미만
4급	39.2 이상 ~ 78.5 미만
5급	78.5 이상 ~ 156.9 미만
6급	156.9 이상 ~ 353.0 미만
7급	353.0 이상 ~

8. 연소성시험

연소성 시험장치는 화학물질의 산화성을 평가하는 설비로 규정된 시료(연소성 물질)와 대상샘플의 혼합물에 고온의 착화원을 가하여 시료의 연소 형태 및 시간을 측정하고 표준 물질과 비교함으로써 산화성물질의 잠재위험성 중의 하나인 지연성⁴⁾을 평가하는 설비로서 산화성 고체 및 액체의 산화위험성 판정이나 미지 고체(액체)물질의 위험물 성상분석에 활용될 수 있다. 본 평가에서는 연소성 시험기의 점화부분 변경 및 배기가스 처리설비를 사용하여 고체 물질의 연소속도를 측정함으로써 평가대상 시료가 “화학물질의 분류·표시 및 물질안전보건자료에 관한 기준”에서 규정하고 있는 화학물질의 물리적위험성 중 인화성 고체에 해당하는가를 평가하였다.

1) 평가장비

- 장비명 : 연소성 시험기(KRS-RG-6039)
- 제작사 : 구라모치과학기계제작소(일본)



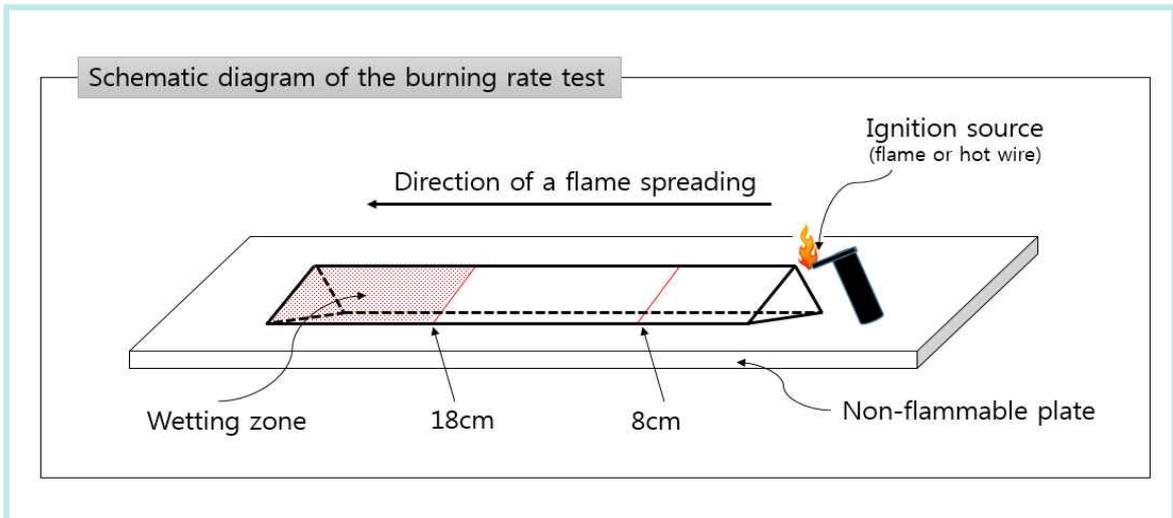
[그림 16] 연소성 시험장치

- 장비구성 및 역할
 - 본체 : 평가대상 시료의 연소가 발생, 습도와 온도 조절이 가능.
 - 에어컨 및 연소가스처리기 : 연소실내 공급되는 공기의 제습 및 연소시 발생하는 가스의 처리

4) 지연성(支燃性) : 측정대상 샘플이 연소성 물질의 연소율 혹은 연소강도를 증가시킬 수 있는 성질

2) 평가방법

- 관련 규격 : 유엔 위험물질 운송 권고안, 시험 및 판정기준(Recommendation on the Transport of Dangerous Goods-manual of tests and criteria)』의 33.2.1.4.3.2 Burning rate test



[그림 17] 연소속도 시험방법

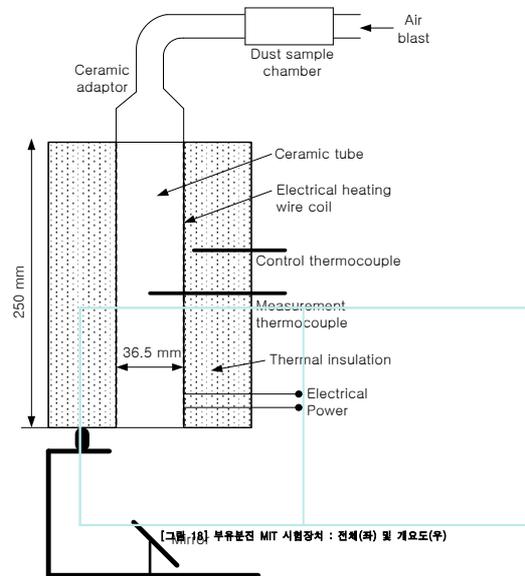
- 시험 절차
 - [그림 17]처럼 시료를 높이가 1 cm인 직삼각기둥으로 성형하여 불연판에 위치.
 - 시험 염을 인가하는 위치에서 18 cm 떨어진 곳부터 (3 ~ 4) cm 구간에 물을 인가하여 wetting zone을 설정.
 - 삼각기둥의 한쪽 끝에 시험 염(불꽃 혹은 열선)을 인가하여 착화 시작.
 - 화염이 한쪽 끝에서 8 cm를 통과하는 시점에서 10 cm 구간동안 전파시간 관측.
 - wetting zone에서 화염의 전파여부를 관측, <표 14>에 따라 판정.

<표 14> 인화성고체 분류기준

구 분	구분 기준
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 2.2mm/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 2.2mm/s를 초과 ② 금속분말 : 연소시간이 5분 초과, 10분 이하

9. 부유분진 최소발화온도

분진(dust)이란 다양한 기준으로 정의될 수 있으나, 본 평가에서는 관련 규격에 의하여 “공기 중에서 자체 중량에 의하여 가라앉지만, 일정시간 동안 공기 중에 부유해 있는 미세한 고체입자”를 의미한다. 이러한 분진은 기류의 영향에 의해서 구름형태(분진운)로 존재할 수 있는데, 경우에 따라서 분진운이 존재하는 공간의 온도를 상승시키면 분진은 발화하게 되는데, 이러한 분진운의 점화를 발생시킬 수 있는 분위기의 최저온도를 부유분진 최소 발화온도(MIT ; Minimum Ignition Temperature)라고 한다.



최소발화온도에는 분진회염이 원소반응을 통하여 분진 입자 간을 전파한다는 개념이 포함되어 있지 않기 때문에 폭발하한도 이하에서도 발화온도가 존재할 수 있다. 분진의 발화온도 정의는 일정 온도장에 있어서 분진입자가 충분히 긴 시간 동안 체류하는 경우의 값이지만, 실제 실험에서는 충분한 체류시간이 어려우므로 발화온도는 분진농도, 측정장치, 측정방법에 따라 달라질 수 있다. 부유분진을 대상으로 발화온도를 측정하는 경우에는 일정 온도로 유지한 공간에 부유 분진운을 분산시켜서 발화하는 최저 온도를 조사한다.

1) 평가장비

- 장비명 : 부유분진 최소발화온도 측정장치
- 제작사 : 부유분진 MIT 시험장치 (한국)
- 장비구성 : 가열로와 온도 및 분사압력 조절장치

2) 평가방법

- 관련 규격 : KS C IEC 61241-2-1 “분진 방폭 전기 기계·기구 제2-1부 : 시험방법-분진의 최소 점화 온도 시험 방법”
- 시험 순서
 - 분진 홀더에 약 0.1 g의 시료를 넣고, 노의 온도를 500 °C로 설정, 탱크압력을 대기압보다 10 kPa 높게 설정하여 노의 내부로 분진을 분사.
 - 점화가 발생할 때까지 또는 노의 온도가 1000 °C에 이를 때까지 50 °C의 간격으로 온도를 증가시키면서 새로운 분진으로 시험 반복.
 - 점화가 성공하면, 공기의 분사압력 및 시료량을 변화시키면서 가장 활발한 점화 조건을 찾은 후 10번 시도하여 점화가 발생하지 않을 때까지 20 °C 간격으로 온도를 줄이면서 동일한 압력과 양에서 추가 시험 수행.
 - 300 °C에서 점화가 일어나면 10 °C 간격으로 온도를 줄임.
 - 분진의 양은 ±5 %의 허용오차에서 다음과 같이 선정
0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 g
 - 공기압은 ±5 %의 허용오차에서 다음과 같이 선정
2.0, 3.0, 5.0, 10, 20, 30 및 50 kPa
- 결과 평가
 - 점화 기준 : 화염분출이 노 튜브의 아래 끝단 너머로 보일 경우에 점화로 간주 하며, 화염이 없는 불꽃은 점화로 인정하지 않음.
 - 최소 점화 온도 결정 : 점화가 관측된 노의 최저온도가 300 °C를 넘는 경우에는 그 온도에서 20 °C를 뺀 값, 300 °C 또는 그 이하에서는 노의 온도에서 10 °C를 뺀 값으로 시료의 최소점화온도로 결정.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 입도분석

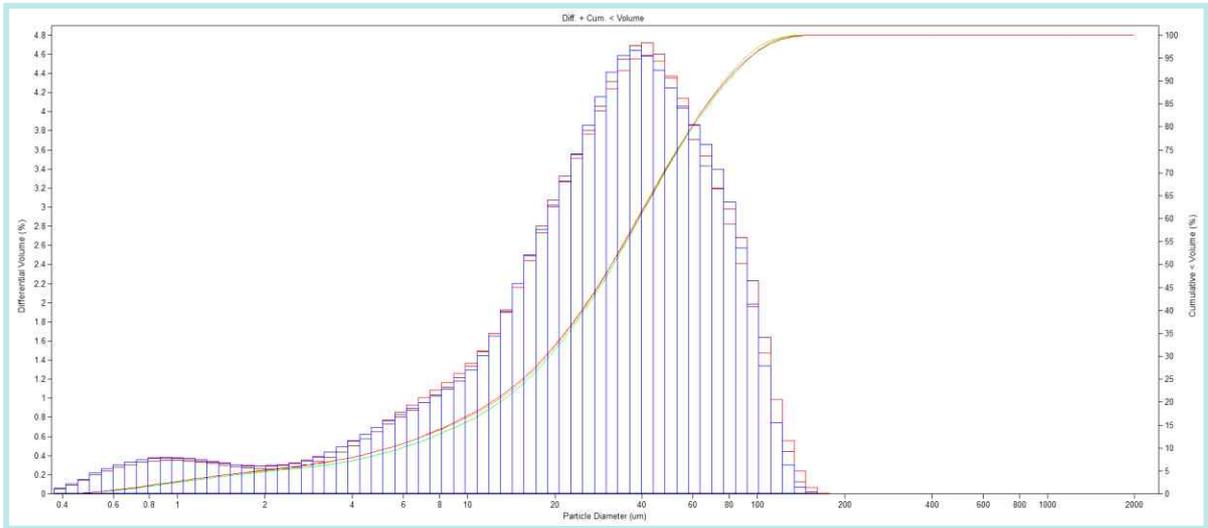
화학물질이 가지는 물리적 인자 중에서 고체 입자의 크기는 반응용이성 및 가능성과 밀접한 관계를 가지고 있다. 즉, 입자크기가 작을수록 반응에 관여되는 표면적이 증가하고 외력에 의해 쉽게 부유되며, 부유되었을 때 침강속도가 감소하여 분진운의 형성에 의한 분진폭발의 가능성이 높아질 수 있다. 따라서 고체 형태의 화학물질에 대한 물리적위험성을 평가하기 위해서는 입도분포의 분석은 중요한 요소 중에 하나라고 할 수 있다.

평가대상 시료에 대하여 건식 입도분석기를 이용하여 총 3회의 입도분석을 실시하였으며, 그 결과를 <표 15>와 [그림 19], [그림 20]에 나타내었다.

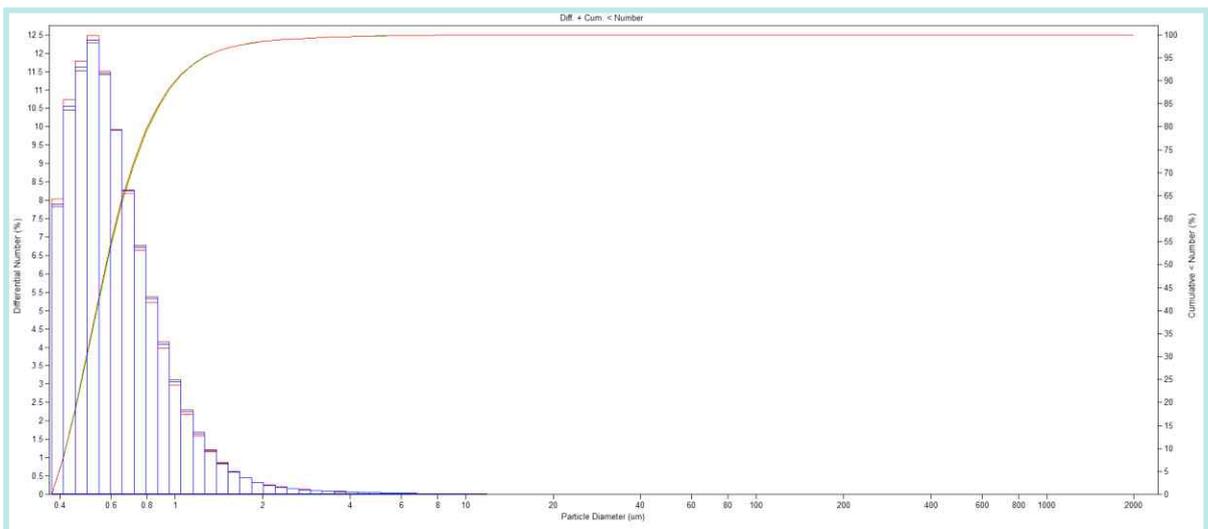
<표 15> TBM에 대한 입도분석결과

	회수	누적 평균 입도(d) [μm]				
		<10 %	<25 %	<50 %	< 75 %	< 90%
체적평균	1	5.327	15.690	31.370	52.700	76.630
	2	5.922	16.160	31.920	53.250	79.210
	3	5.345	15.440	31.420	52.910	77.780
	Mean	5.531	15.763	31.570	52.953	77.873
수평균	1	0.420	0.477	0.580	0.751	1.008
	2	0.420	0.478	0.582	0.755	1.013
	3	0.419	0.476	0.577	0.746	1.002
	Mean	0.420	0.477	0.580	0.751	1.008

측정결과, 체적평균 입경은 “50 % 누적 평균” 기준으로 31.57 μm 이었으며, 수평균 입경은 “50 % 누적 평균” 기준으로 0.58 μm 이었다. 레이저 회절을 이용한 입도분석은 측정되는 입자를 전부 구형으로 가정하여 평균 입경을 산출하며, 특히 본 평가에서 사용된 강제 부유에 의한 건식 입도분석은 시료의 일차입자(primary particles)를 평가하기 어렵기 때문에 입자간 뭉침(agglomeration)에 대한 영향을 배제하는 것이 어렵다. 분석결과에서 알 수 있듯이 평가 대상 시료도 체적평균과 수평균 입경에 차이가 있는 것으로 평가되었다.



[그림 19] TBM에 대한 건식입도분석 결과 : 체적평균(누적/미분)



[그림 20] TBM에 대한 건식입도분석 결과 : 수평균(누적/미분)

분진폭발지수 등 분진폭발과 관련된 특성치를 표현함에 있어서 평균입도의 평가는 체적 평균값을 기준으로 표시하는 것이 일반적이지만, 평가 대상 시료처럼 두 평균 입도간에 차이가 큰 경우에는 상황에 따라서 두 평균 입도를 모두 고려할 필요가 있다. 문헌에 의하면 유기물질의 경우는 평균입경이 $500\ \mu\text{m}$ 이하에서, 금속분진은 $100\ \mu\text{m}$ 이하에서 분진폭발의 위험성이 있는 것으로 알려져 있는데, 평가 대상 시료는 체적평균과 수평균 입도가 모두 $60\ \mu\text{m}$ 이하로 건조된 상태에서 부유될 경우에 분진폭발의 발생위험성이 있다고 할 수 있다.

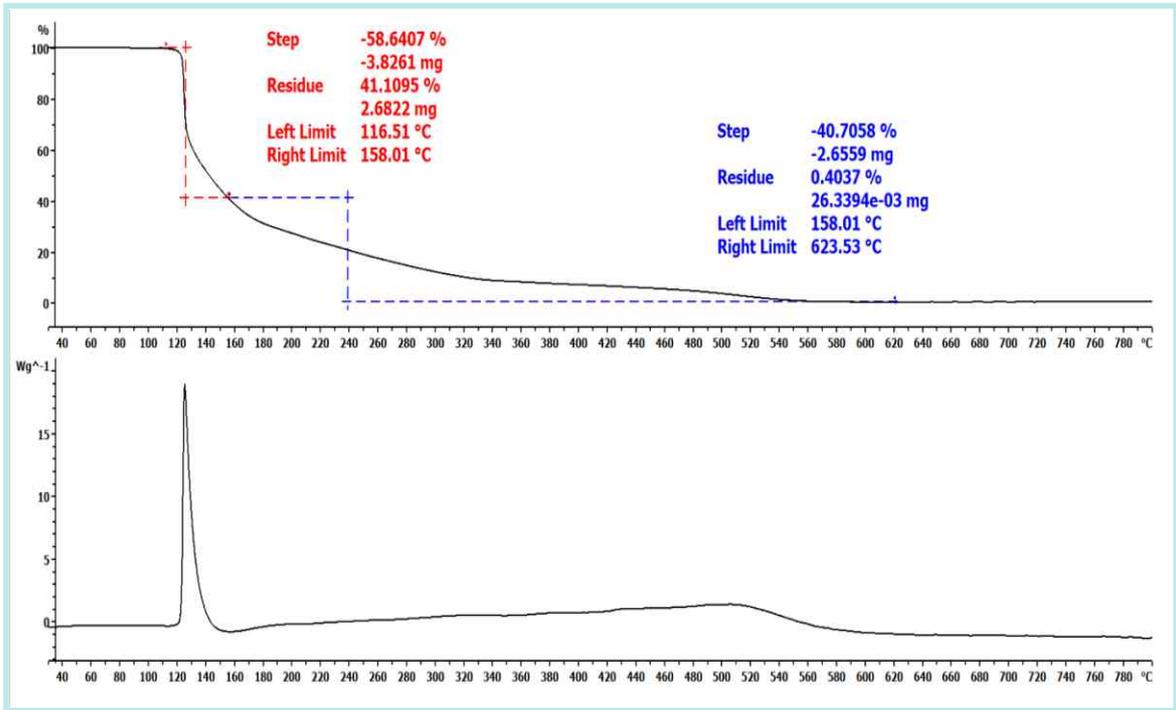
2. 열중량분석

평가대상 시료 내 저비점 물질의 존재여부와 열적 안정성을 평가하기 위하여 열중량 분석을 실시하였다. 활성(air) 및 불활성(N₂) 분위기에서 (10 ~ 15) °C/min의 승온 속도로 최대 800 °C까지 가열하면서 시료의 중량변화 및 열량변화(SDTA)를 관찰하였으며, 그 결과를 <표 16>과 [그림 21] 및 [그림 22]에 각각 나타내었다.

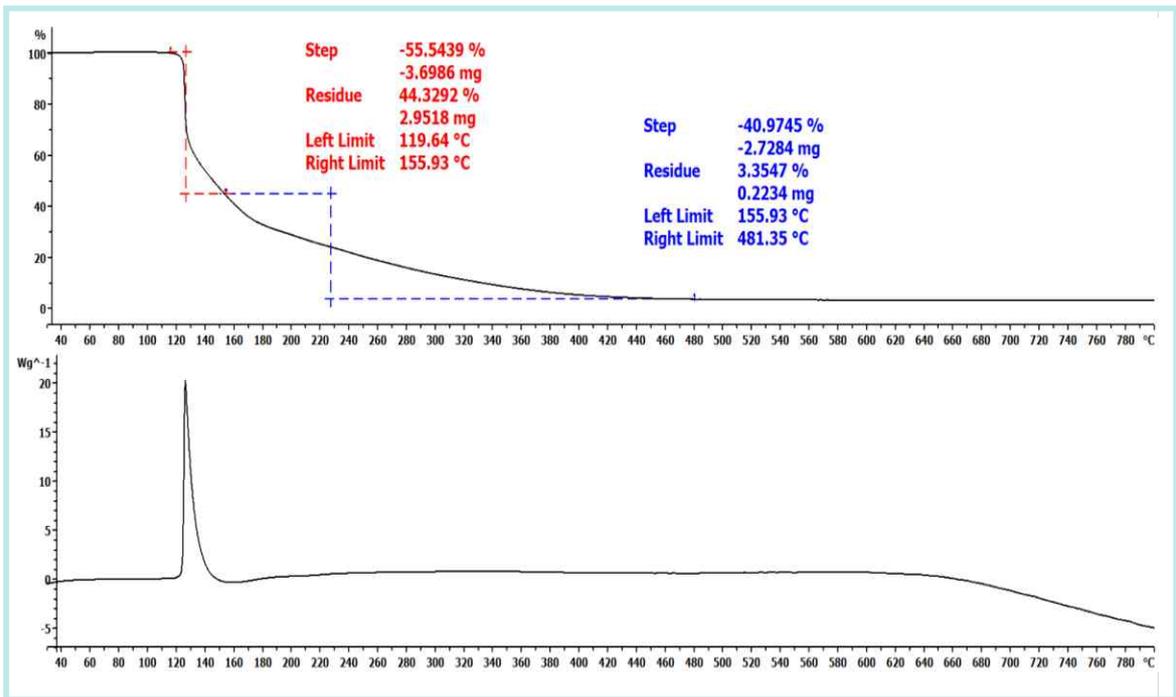
<표 16> TBM에 대한 열중량분석 결과 요약

분위기	Air		N ₂	
	온도범위	117 ~ 158	158 ~ 623	120 ~ 156
질량감소율	58.6	40.7	55.5	41.0
결과	발열	발열	발열	발열

[그림 21]은 공기분위기에서 실시한 열중량분석 결과를 나타낸 것으로, 약 117 °C에서 발열과 함께 약 59 % 정도의 급격한 중량감소를 보였으며, 이후 600 °C까지 지속적으로 감소하여 최종적으로 총 99.3 %의 중량감소가 발생하였다. [그림 22]는 질소분위기에서 실시한 결과를 나타낸 것으로 공기분위기에서와 유사하게 약 120 °C에서 발열과 함께 약 56 % 정도의 급격한 중량감소를 보이고, 이후 500 °C까지 지속적으로 감소하여 최종적으로 총 96.5 %의 중량감소가 발생하는 것으로 관측되었다. 두 경우 모두 발열개시 온도인 (117 ~ 120) °C 이전에서 중량감소가 각각 0.27 %와 0.18 %로 평가되었는데, 이러한 결과는 해당구간에서 수분을 포함한 휘발성 성분의 함량이 미비함을 간접적으로 보여준다고 할 수 있다. 열중량 분석에서는 시료를 가열함에 따라서 산화에 의한 반응성이 증가하기 때문에 활성분위기(공기)에서 분석되는 결과에서 중량감소가 시작되는 온도가 낮아지거나 중량감소량이 증가하는 경향을 보이는 것이 일반적이다. 그러나 평가대상 시료의 경우에는 산소의 존재와 상관없이 (117 ~ 120) °C 범위에서 발열과 함께 급격한 질량감소 현상을 보였는데, 이는 해당 온도에서 시료가 산화에 의한 반응(thermal oxidation)보다는 열적불안정성으로 인한 열적분해반응(thermal decomposition)이 더 지배적으로 발생했기 때문이라고 할 수 있다.



[그림 21] TBM에 대한 공기분위기 열중량 분석 결과



[그림 22] TBM에 대한 질소분위기 열중량 분석 결과

3. 시차주사열량분석

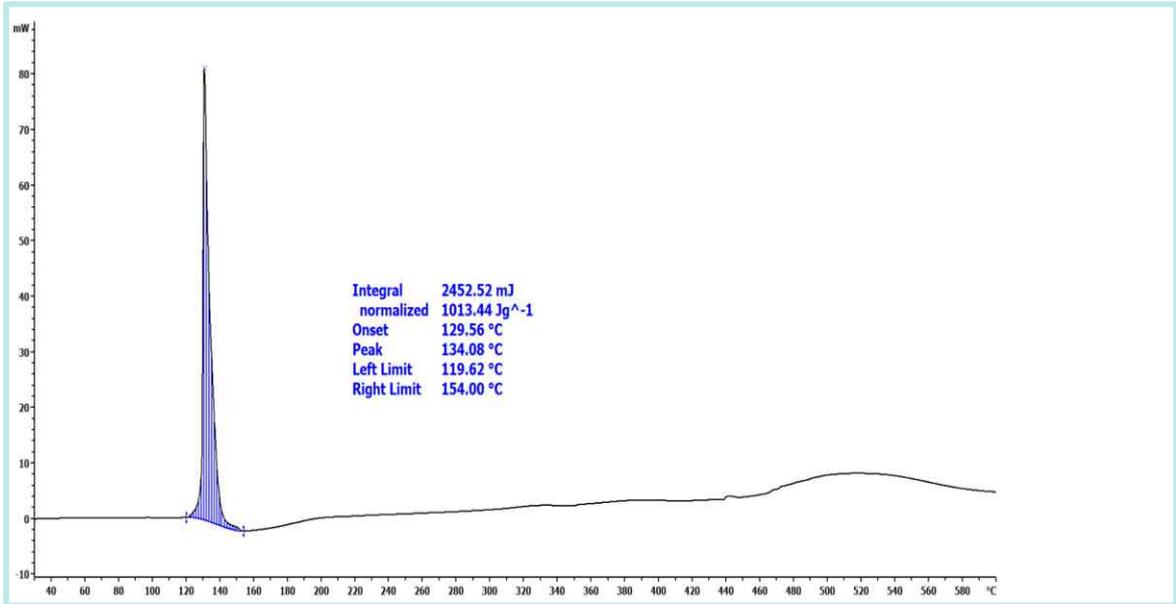
1) 시차주사열량분석 평가결과

시차주사열량분석은 두 개의 셀을 이용하고 상대적으로 감도가 높은 센서를 사용하기 때문에 열중량에서 관측되는 SDTA(Single Differential Thermal Analysis)보다 정밀한 열량데이터를 관측할 수 있는 장점이 있다. 그러나 알루미늄을 사용하는 TGA와 달리 알루미늄 재질의 시험용기를 사용하기 때문에 평가 가능한 온도범위에 제약이 있어 최대 600 °C까지만 측정이 가능한 단점이 있다. 따라서 TGA에서 1차적으로 관측된 SDTA를 기초로 발열현상에 대한 정확한 평가가 필요한 경우에는 DSC를 추가로 분석하게 된다. 평가 대상 시료에 대하여 활성(air) 및 불활성(N₂) 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로 최대 600 °C까지 가열하면서 시차주사열량분석을 실시하였으며, 그 결과를 <표 17>과 [그림 23] 및 [그림 24]에 각각 나타내었다.

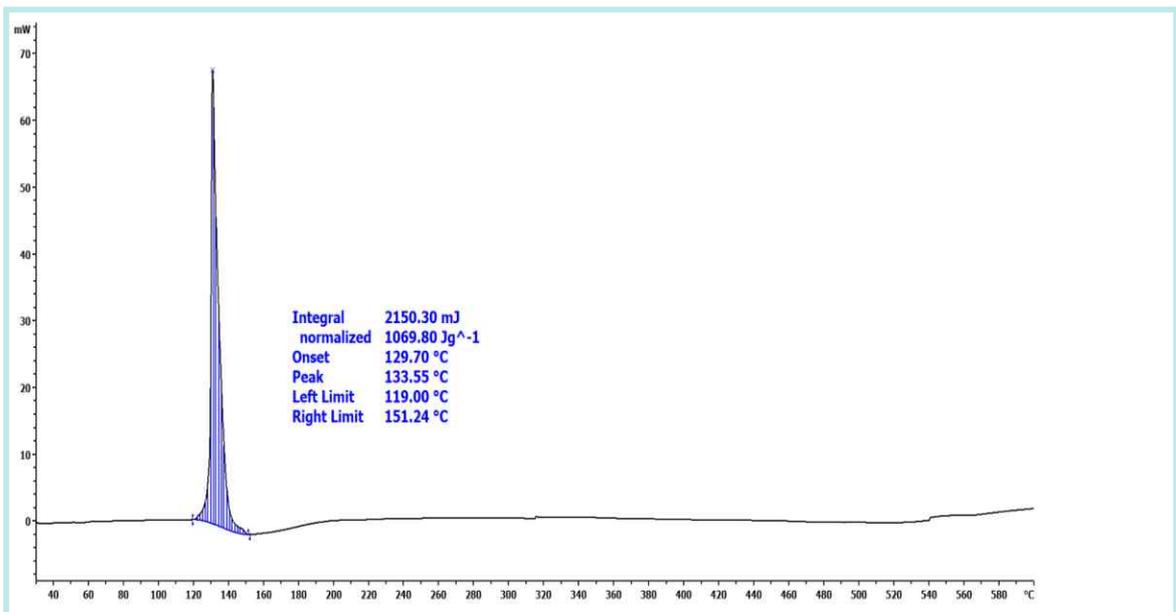
<표 17> TBM에 대한 시차주사열량분석 결과 요약

	개시온도	외삽개시온도	최대온도	반응열	비고
	°C			J/g	
Air	120	129.6	134.1	1013	발열
N ₂	119	129.7	133.6	1070	발열

<표 17>에서 볼 수 있는바와 같이 활성 및 불활성 분위기에서 TBM은 분위기와 상관 없이 120 °C 부근에서 급격한 발열 peak을 보였는데, 특이한 것은 시험을 실시하기 전에 시료의 물리적 형태가 고체임에 불구하고 온도상승 과정에서 용융이나 증발처럼 상변화에 따른 선명한 흡열 peak이 관측되지 않았다. 이러한 현상은 시료가 개시온도에서 상변화 없이 바로 분해되거나 뒤이어 발생하는 발열 peak이 상대적으로 매우 큰 경우에 나타날 수 있다. 두 경우 모두 분위기와 상관없이 외삽개시온도(약 130 °C)와 최대온도사이(약 134 °C)에 작은 온도차 (4 ~ 5) °C를 보이는데 이는 발열속도가 매우 급격한 것을 반증하는 것으로, [그림 23]과 [그림 24]의 발열경향에서도 확인할 수 있다. 해당 온도구간에서 발생한 총 발열량은 (1013 ~ 1070) J/g으로 상대적으로 위험성이 큰 것으로 알려진 BPO(benzoyl peroxide, 1073 J/g)나 LPO(lauroyl peroxide, 1093 J/g)의 발열량과 유사한 수준을 보였으며, 화학물질의 열적안정성 평가기준인 800 J/g을 초과하여 제한된 공간에서 분해되는 경우에 상당한 과압 발생을 유발하는 폭발로의 전이 위험성이 있다고 할 수 있다.



[그림 23] TBM에 대한 공기분위기 시차주사열량분석 결과



[그림 24] TBM에 대한 질소분위기 시차주사열량분석 결과

2) TBM분해반응의 속도론적 해석

화학반응의 반응속도는 전환율(conversion, α), 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, n 차(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. Vyazovkin은 다수 승온속도(multiple heating rate)의 결과를 이용하여 간단하거나 복잡한 반응 모두에 적용할 수 있는 적분법(integral kinetic method)를 개발하였다. 본 위험성평가에서는 평가장비의 제조사에서 Vyazovkin 방법을 적용하여 제작한 model-free kinetic software를 이용하여 온도에 따른 반응시간, 활성화 에너지(E), 전환율 등을 계산하였다. 3개의 승온속도(β)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})
 β : 승온속도 ($K s^{-1}$)

위 식(1)에서 k 에 Arrhenius expression $k = k_0 e^{-E/RT}$ 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 T 에서 전환율 α 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.

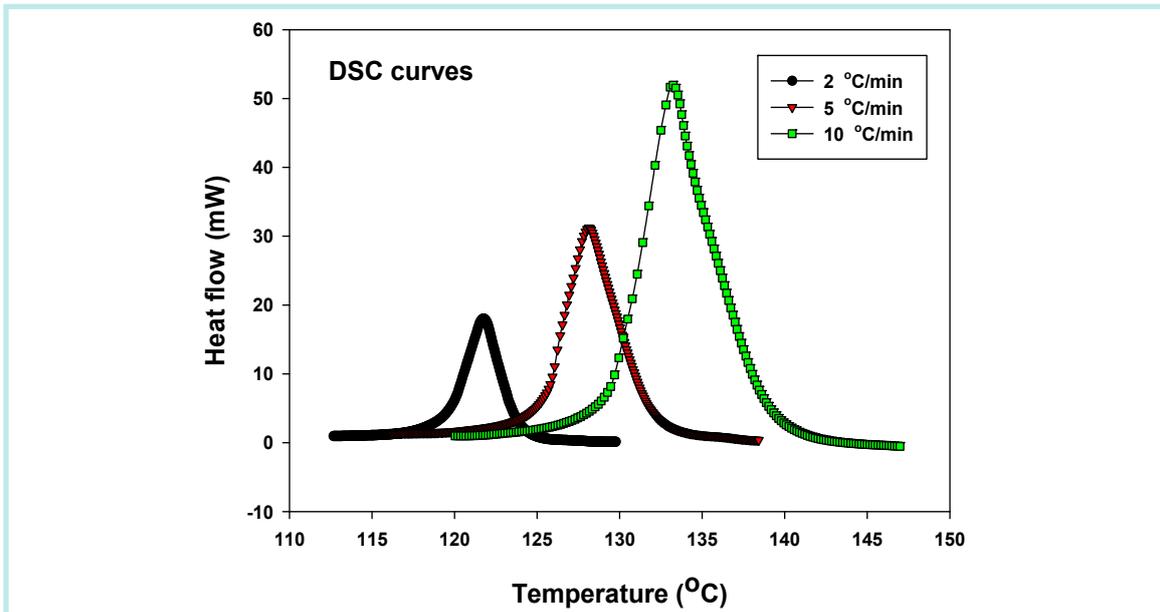
$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT}dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (4)$$

온도로 적분하여 로그화하면 식 (5)가 얻어진다.

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

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

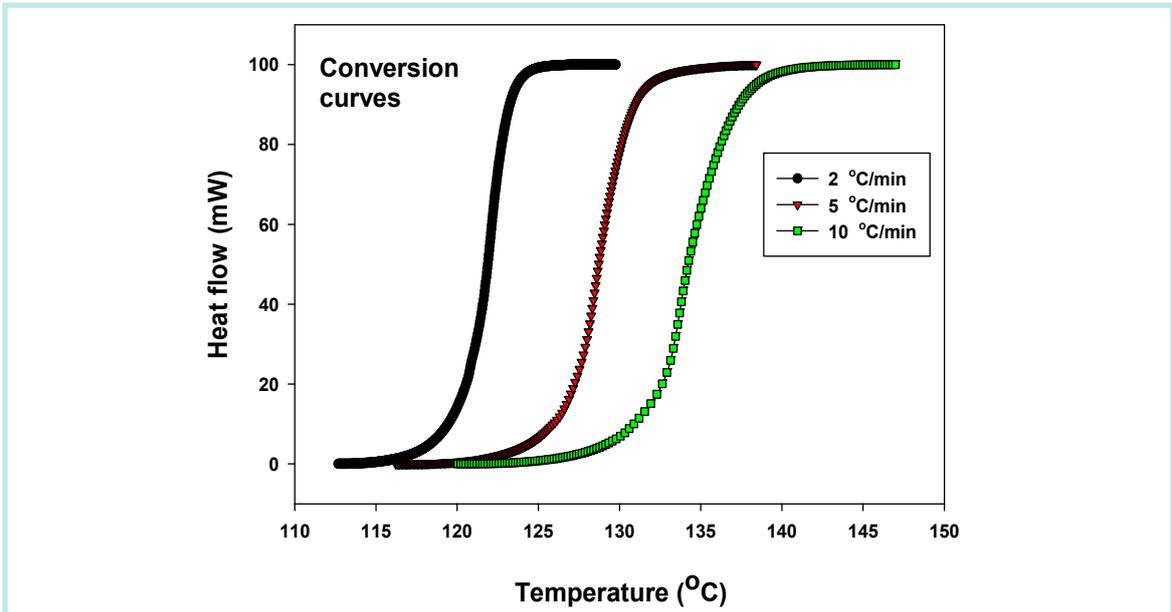
[그림 23]은 TBM을 aluminum 재질의 pan에서 공기분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 수행한 DSC 실험 결과이며 적분한 구간에 대해 2, 5, 10 °C/min의 승온속도에 따라 시험하여 나온 발열구간을 잘라 [그림 25]에 나타내었다. 승온속도가 증가함에 따라 발열 피크가 고온측으로 이동하였으며 이는 시료에 열이 가해지는 시간이 짧아지게 되어 시료의 내부까지 필요한 열이 충분히 전달되지 않기 때문에 발열개시온도가 점차 고온으로 전이되는 것으로 이해할 수 있다. 승온속도에 따라 차이는 있으나 (117 ~ 143) °C 구간에서 발열이 관찰된다.



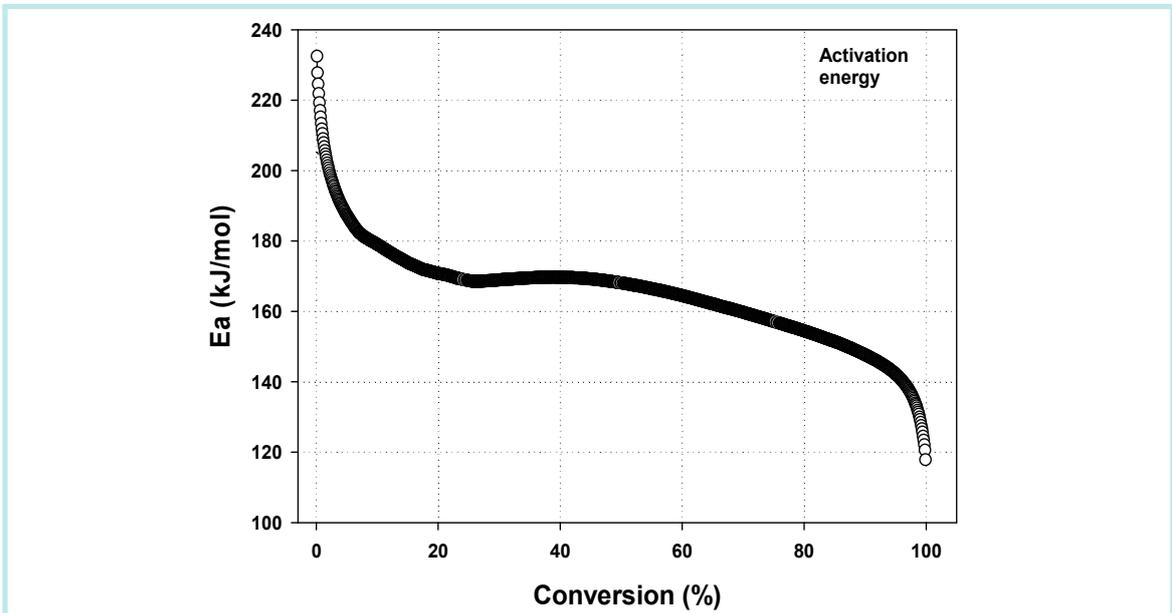
[그림 25] TBM 발열반응의 승온 속도별 DSC curve

[그림 25]의 발열 curve를 이용하여 T_a vs α (α : 전환율)로 플롯하면 전환율 커브를 얻을 수 있으며 [그림 26]에 나타내었다. 각 전환율에서의 활성화에너지는 식 (5)에서 $\ln(\beta/T_a^2)$ 와 $1/T_a$ 의 관계를 도시한 기울기로부터 계산할 수 있으며 [그림 27]에 나타내었다. 활성화에너지는 전환율 변화에 따라 (118 ~ 232) kJ/mol의 범위 내에 분포하고 있으며

전환율이 증가함에 따라 활성화에너지가 감소하다가 (30 ~ 45) % 범위에서 약간 증가하였다가 이후 다시 감소하였다.



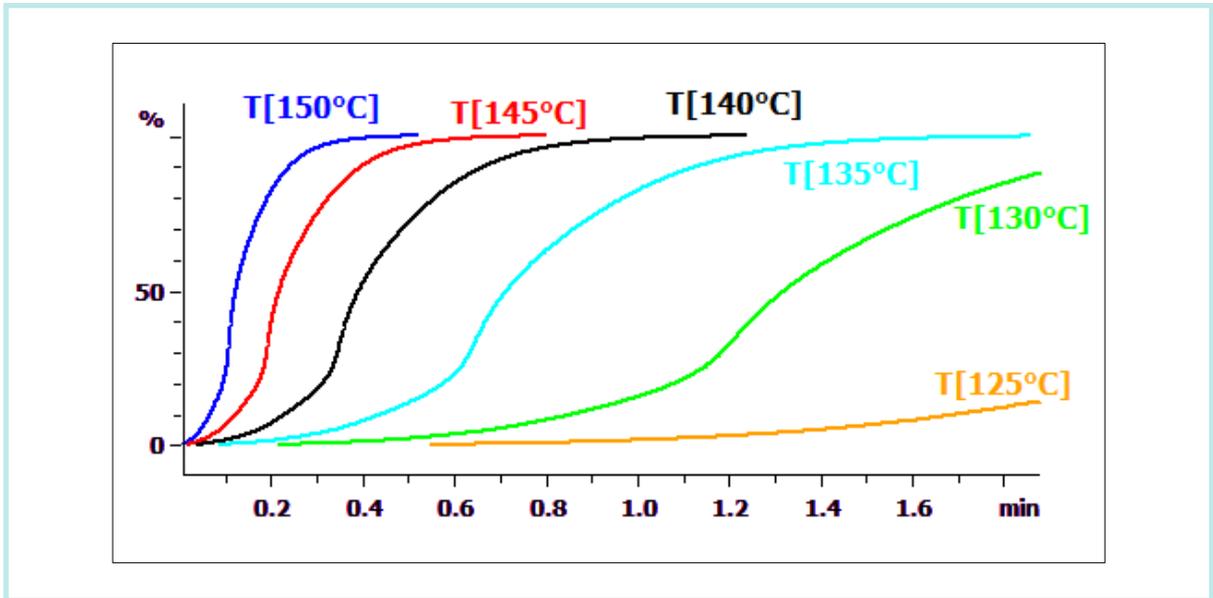
[그림 26] TBM 발열반응의 승온속도에 따른 열적전환율 변화



[그림 27] 속도론적 분석을 통한 TBM 발열반응의 열적전환율에 따른 활성화에너지 변화

[그림 28]은 Advanced MFK(Model Free Kinetic) software option을 사용하여 얻은 커브로서 각각의 등온 온도조건에서 시간에 따른 전환율 변화를 예측할 수 있으며 <표 18>에 값을 나타내었다. 이 표는 각각의 등온 온도조건에서 열적전환율을 나타내는 것으로

TBM의 분해반응의 진행정도가 각 온도조건에서 10, 20, 30, 50, 75, 90 % 까지 도달하는데 걸리는 시간을 의미한다.



[그림 28] TBM 발열반응의 시간에 따른 열적전환율 변화

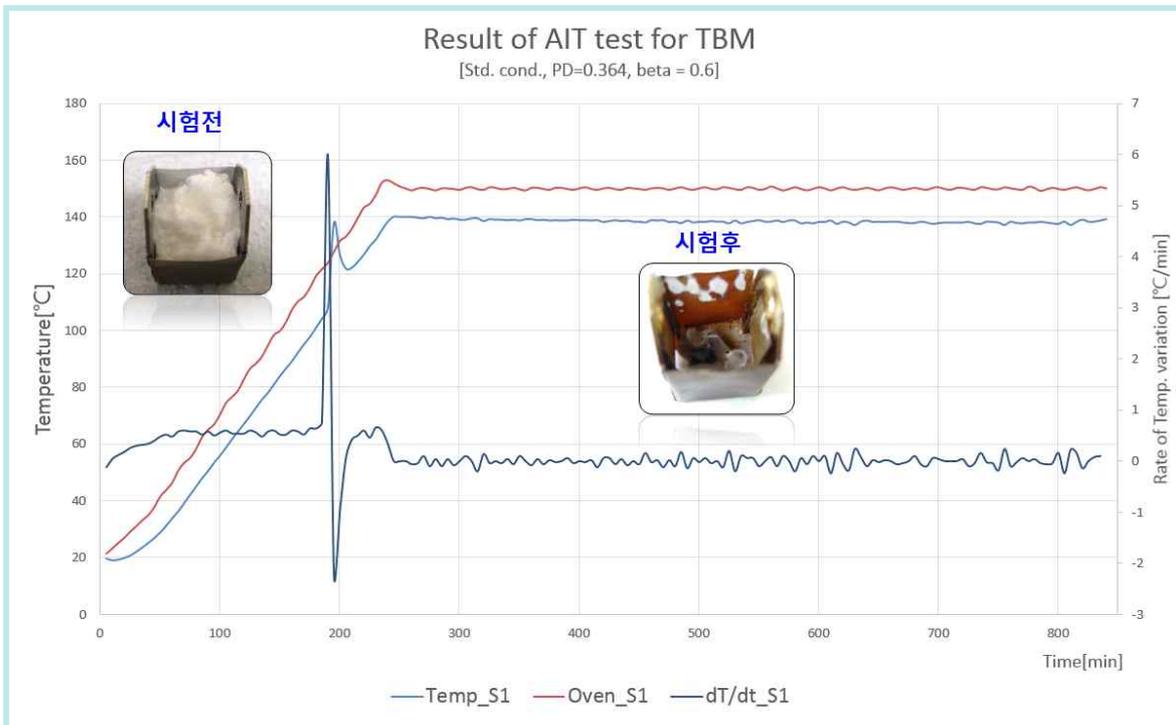
예를 들어 TBM을 130 °C에 1.62분 있는 경우에 75 %의 TBM이 분해된다고 해석 할 수 있다. 그러나 이러한 결과는 소량을 이용한 열량계 분석결과를 바탕으로 추정된 것으로써 TBM처럼 단기간에 폭발적인 분해반응을 보이거나 대량의 시료를 보관하는 경우에 열적 위험성을 평가하기 위하여 직접적으로 적용하기에는 제한이 있다.

<표 18> TBM의 발열반응이 각 온도에서 열적 전환율에 도달하는 시간(분)

Conversion (%)	Temperature (°C)					
	125	130	135	140	145	150
10	1.70	0.86	0.44	0.23	0.12	0.065
20	-	1.08	0.58	0.31	0.17	0.094
30	-	1.18	0.63	0.34	0.19	0.11
50	-	1.32	0.71	0.39	0.22	0.12
75	-	1.62	0.91	0.52	0.30	0.18
90	-	-	1.13	0.66	0.40	0.24

4. 자연발화점시험

앞서 언급한 바와 같이 고체의 자연발화점은 시료의 성상, 산소농도, 시험장치 내의 용기 크기 및 가열속도 등 다양한 인자에 의해서 변화될 수 있다. 특히 시료의 성상이 비교적 균질하다고 가정할 수 있는 경우 승온속도 및 시료의 충전밀도는 자연발화점 측정 결과에 영향을 줄 수 있다. 따라서 NF T 20-036에서는 승온속도를 0.5 °C/min으로, 충전 밀도는 평가용 cell에 시료를 투입하는 경우 cell을 높이 (1 ~ 2) cm에서 가볍게 떨어뜨리는 정도의 정성적인 기준을 규정하고 있다. [그림 29]는 이러한 표준조건에서 관측된 TBM에 대한 자연발화점 측정결과를 나타낸다.



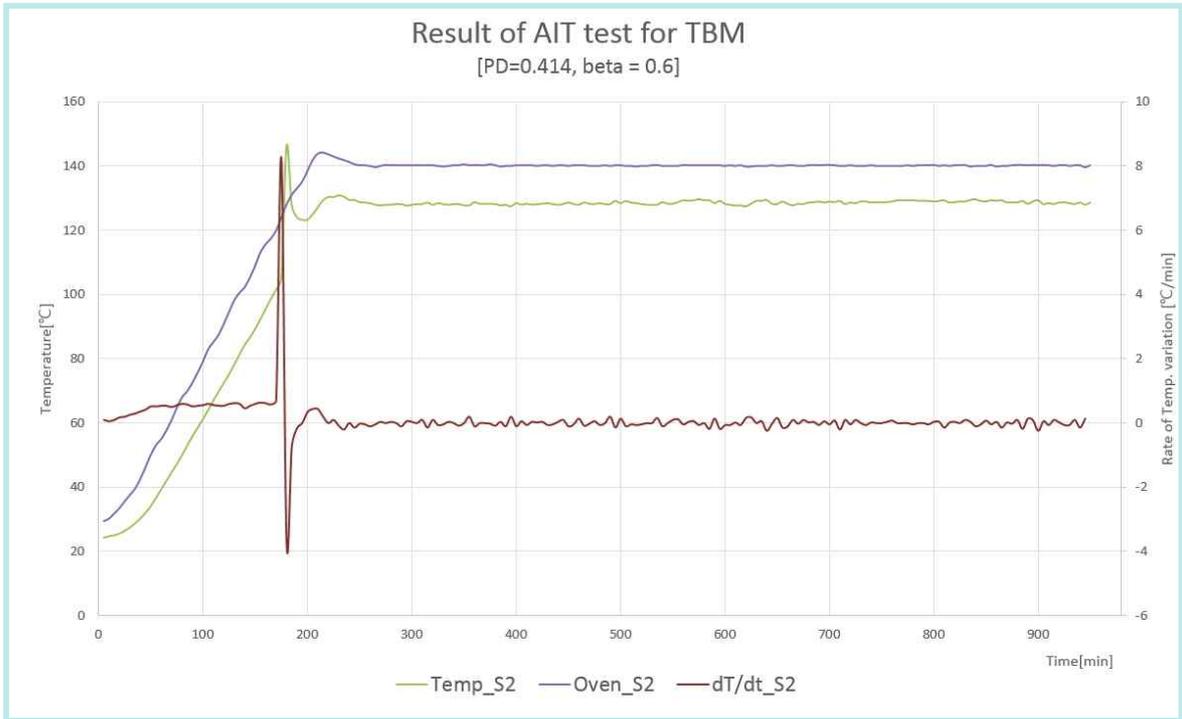
[그림 29] TBM의 자연발화점 측정결과(NF T 20-036 표준조건)

NF T 20-036에 의한 자연발화점은 앞서 설명한 바와 같이 시료를 승온하는 과정에서 시료온도가 400 °C를 초과할 때 가열로의 온도로 규정된다. 그러나 TBM의 경우는 [그림 29]에서 볼 수 있는 바와 같이 시료의 온도가 400 °C를 초과하는 발화점이 관측되지 않았다. 즉, 시료의 온도가 104 °C를 지나면서 내부온도상승 속도가 증가하여 107.9 °C를 지나면서 가열로 온도를 초과하여 최대 137.8 °C 까지 상승하기는 하였으나 [그림 29]내부의

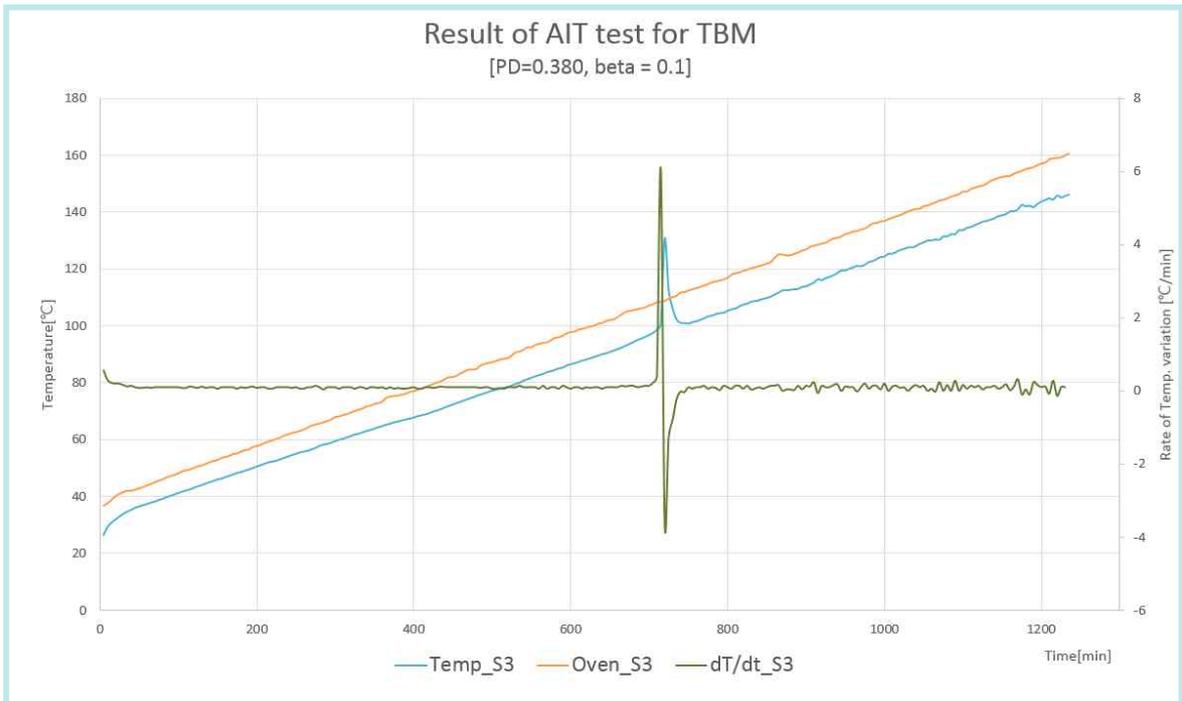
시험 후 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 온도상승과 함께 분해와 휘산으로 인하여 규격에서 규정하는 자연발화점은 관측되지 않았다. 기본적으로 고체의 자연발화점은 주변과의 열 교환에 의한 열수지의 균형에 따라 결정되는데 시료 내 축열 효과를 증가시키며 쉽게 조절 가능한 실험 인자로 시료의 충전밀도와 승온속도를 들 수 있다. 일반적으로 충전밀도가 증가할수록 승온속도가 낮아질수록 축열효과가 커지기 때문에 이를 고려하여 TBM에 대하여 자연발화점 시험을 추가로 실시하였다. [그림 30]과 [그림 31]는 각각 시료의 충전 밀도와 승온속도를 변경하여 측정된 TBM의 자연발화 측정 결과이다. 두 경우 모두에서 시험규격에서 규정하는 자연발화점은 관측되지 않았다. 그러나 충전밀도가 증가하고 승온 속도가 감소된 조건에서 발열이 개시되는 온도가 낮아지고 최대발열속도가 증가하는 경향을 보였다. 특히 충전밀도를 약 14% 증가시킨 경우에는 폭발적인 분해에 의해서 미분해된 TBM이 시험장치 및 흡후드의 상부쪽으로 분출되는 현상이 관측되었다. 이상 3가지 경우의 측정결과를 요약하여 <표 19>에 나타내었다.

<표 19> 충전율 및 승온속도 변화에 따른 TBM의 자연발화점 평가결과

시험조건	표준조건	충진밀도 변화	승온속도변화
충진밀도(PD) [g/cm ³]	0.364	0.414	0.380
충진밀도증가율 [%]	-	13.79	4.35
승온속도 [°C/min]	0.5	0.5	0.1
AIT 측정 결과			
무게감소율 [%]	94.64	95.64	93.38
발열개시온도 [°C]	104.1	101.5	97.5
최대발열속도 [°C/min]	5.98 @ 107.9 °C	8.24 @ 105 °C	6.06 @ 100.5



[그림 30] TBM의 자연발화점 측정결과(표준조건에서 충전밀도 14% 증가)



[그림 31] TBM의 자연발화점 측정결과(표준조건에서 승온속도 감소)

5. 압력용기시험

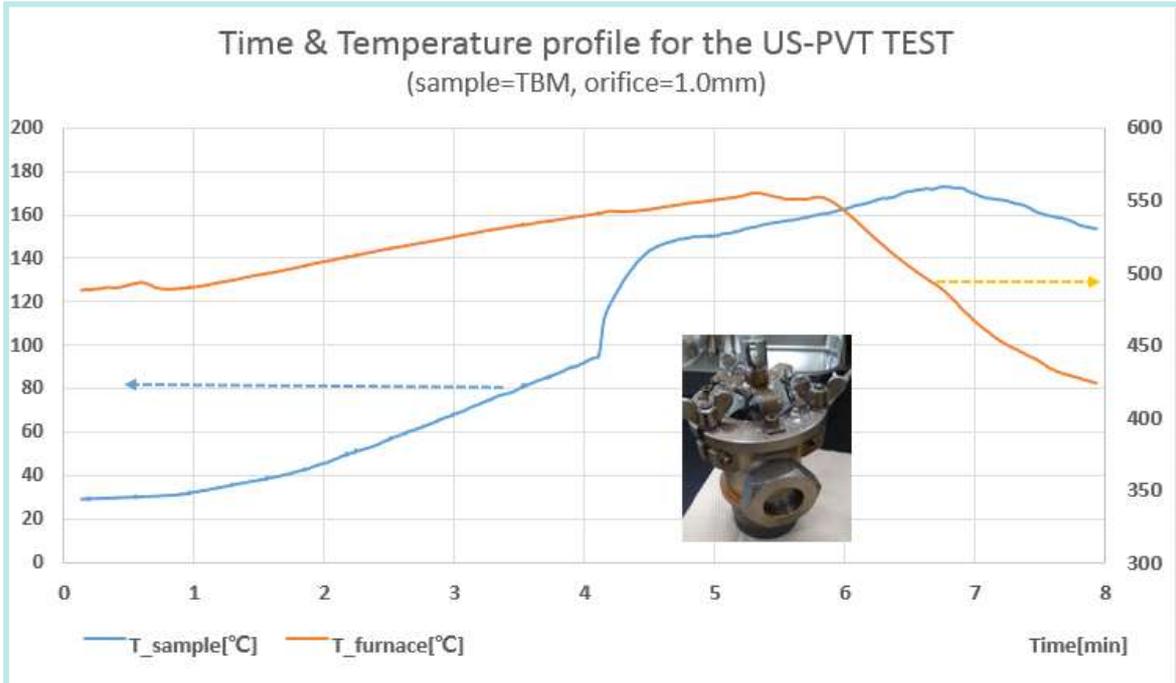
<표 6>의 분류기준에 근거하여 평가대상 시료에 대하여 밀폐조건에서 강열영향을 평가하기 위하여 압력용기시험을 실시하였으며, 그 결과를 요약하여 <표 20>과 [그림 32]에서부터 [그림 36]에 나타내었다.

<표 20> TBM의 압력용기시험 평가결과

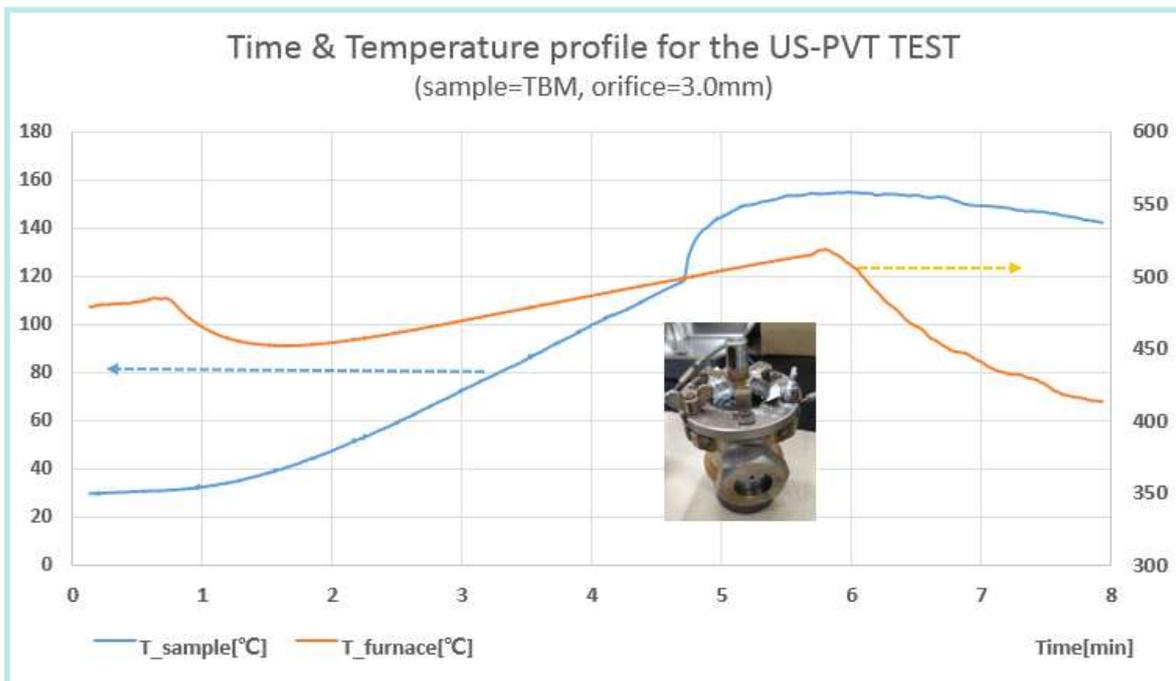
Orifice 구경 [mm]	파열판 파열여부	파열시(분출)시 내부온도 [°C]	최대발열속도 [°C/min]
1.0	파열	94.7	612 @ 96.4 °C
3.0	파열	117.6	422 @ 125 °C
4.0	파열	113	395 @ 120 °C
8.0	미파열	109	678 @ 122.3 °C
9.0	미파열	113	1624 @ 133.3 °C

※ 파열판이 미파열된 경우에는 파열시 내부온도 대신에 발열개시온도를 기재

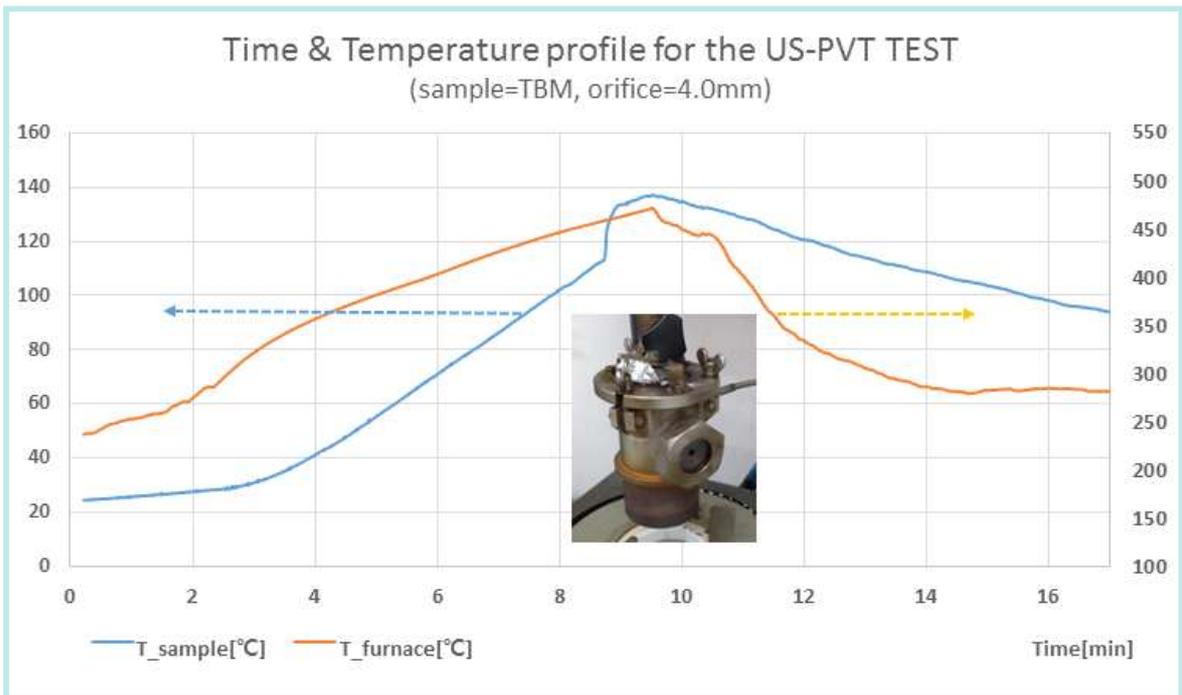
시험결과에서 볼 수 있듯이 오리피스구경을 변화시키면서 평가한 결과 4 mm이하에서는 파열판이 모두 파열되었으며, 8 mm와 9 mm의 오리피스에서는 파열판의 파열이 관측되지 않았다. 그리고 표와 그림에서 알 수 있듯이 파열판이 파열되는 경우에는 압력 및 급격한 부피팽창으로 인하여 파열에 이어지는 온도상승 및 최대발열속도가 비교적 낮게 관측되었다. 그러나 파열판이 파열되지 않은 경우에는 최대발열속도가 최대 1624 °C/min까지 증가하는 것으로 관측되었는데, 이는 오리피스로 압력이 방출되기 전까지 내부에 압력과 분해열이 지속적으로 축적되었기 때문이라고 할 수 있다. 특히, 1.0 mm의 오리피스를 사용한 경우에는 파열판 파열을 발생시키는 발열개시온도가 94.7 °C이었는데, 이는 앞서 DSC에서 관측된 외삼발열개시온도 130 °C보다 약 36 °C 낮으며, 조건을 변화시키면서 측정한 자연발화시험에서 관측된 가장 낮은 발열개시온도인 97.5 °C보다 낮은 값을 보였다. 이는 압력용기 시험에서 사용한 시료량이 5 g으로 다른 평가에서보다 크기 때문에 축열에 의한 영향이 상대적으로 증가한데 기인한다고 할 수 있다.



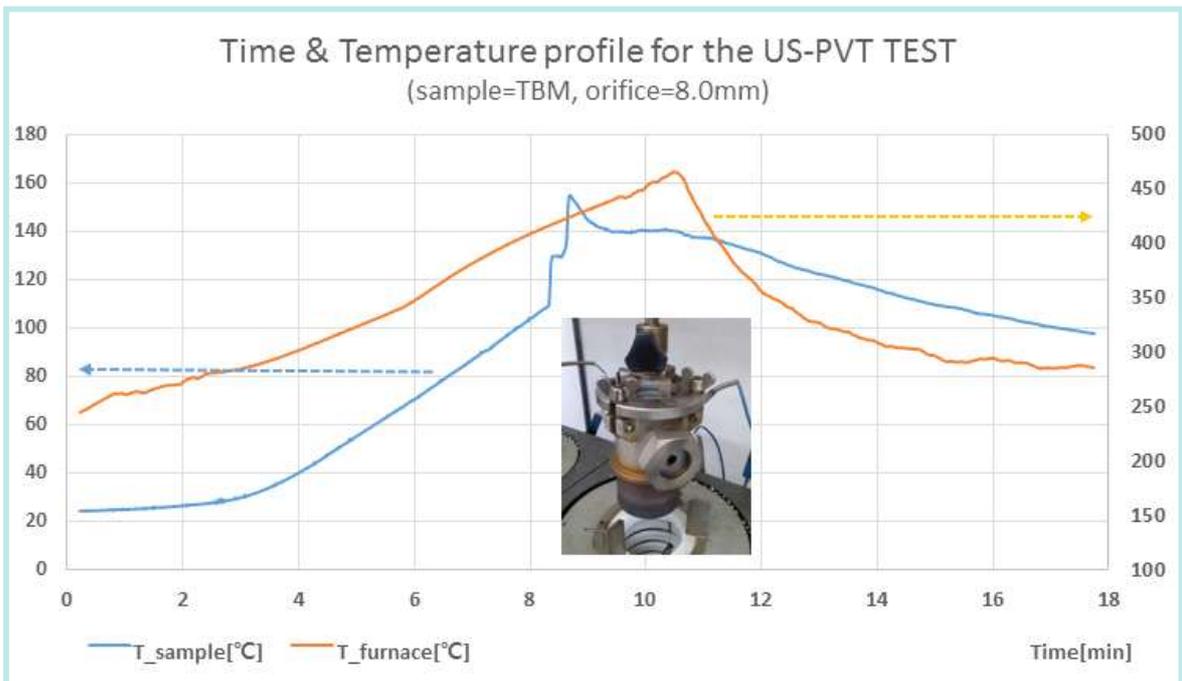
[그림 32] TBM의 US-PVT 시험결과(orifice dia. = 1.0 mm)



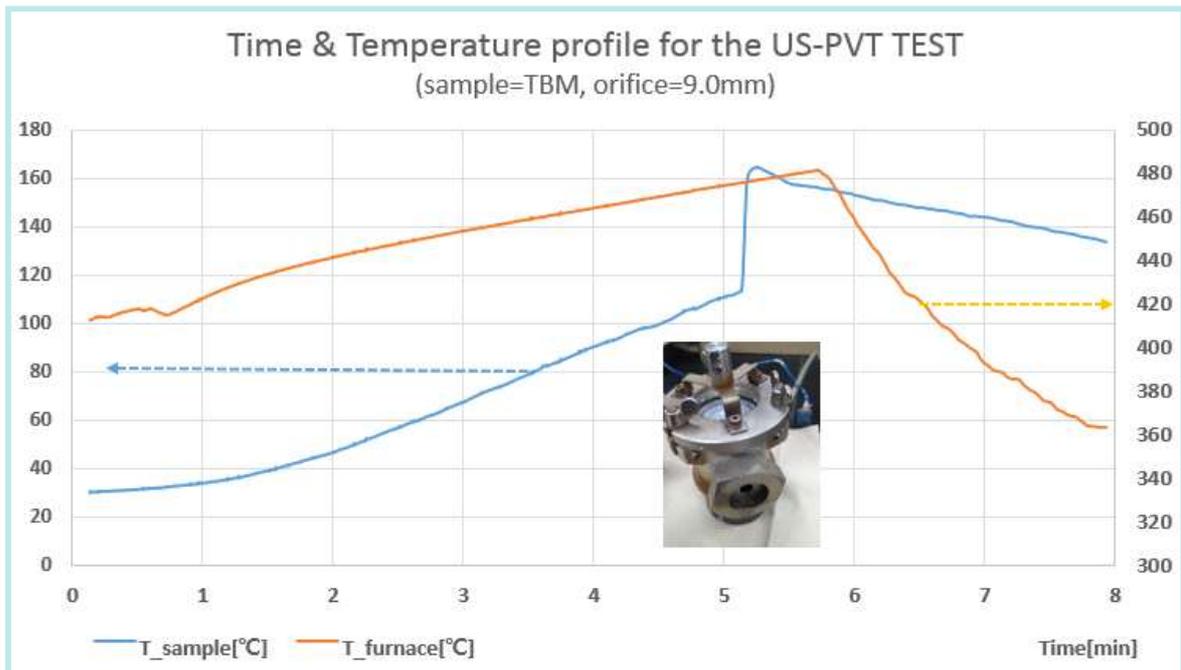
[그림 33] TBM의 US-PVT 시험결과(orifice dia. = 3.0 mm)



[그림 34] TBM의 US-PVT 시험결과(orifice dia. = 4.0 mm)



[그림 35] TBM의 US-PVT 시험결과(orifice dia. = 8.0 mm)



[그림 36] TBM의 US-PVT 시험결과(orifice dia. = 9.0 mm)

이상의 결과로부터, 평가기준에 의한 TBM의 USA-PVT No.는 4이며, 강열영향은 “중간”으로 평가되었다. 이는 tert-butyl peroxybenzoate(USA-PVT No.=8)와 dilauroyl peroxide(USA-PVT No.=6)보다 높은 강열민감도를 갖는다고 할 수 있다. 이러한 압력 용기시험은 소방청고시 제 2018-5호 “위험물안전관리에 관한 세부기준”에 의한 제5류 자기반응성물질을 판정하기 위한 “가열분해성 시험방법”으로 준용되기도 하는데, 평가결과를 관련 고시 제21조(가열분해성 판정기준)에 적용하면 평가대상이 되는 TBM은 지정수량 100 kg 인 가열분해성의 제 5류 자기반응성물질에 해당된다고 할 수 있다.

6. 낙추타격감도시험

낙추타격감도시험기를 이용하여 TBM에 대한 충격감도를 평가하였다. 『II. 평가장비 및 방법』에서 살펴본 바와 같이 충격감도는 평가기준 및 시험방법에 따라서 두 가지 방법에 의해서 수행되었다. [그림 37]은 낙추타격감도시험의 실시과정을 예로 나타낸 것이다.



a. 충격에너지

b. 시험 전 시료

c. 시험 후 시료

[그림 37] 낙추타격감도시험 실시 예

[그림 37]에서 “a”는 추의 무게 및 높이에 따라서 충격에너지를 변경하는 과정을 보여주는 것으로 앞서 살펴 본 바와 같이 KS M 4802의 경우 5 kg의 추를 이용하여 높이를 최대 50 cm까지 변화시킴으로써 충격에너지를 최대 25 J까지 인가시키며, NF T 20-038의 경우에는 10 kg의 추를 이용하여 40 cm에서 충격에너지를 40 J로 고정시킨 후 정성적 평가를 실시한다. “b”는 시료가 충격이 가해지는 강철 롤러 사이에 투입된 모습이며, “c”는 시험 후 폭발이 관측된 경우의 내부모습을 보여준다. NF T 20-038에 의한 평가결과, TBM은 1회 충격에서 폭음과 연기를 동반한 폭발이 관측되었다. 그리고 KS M 4802에 의한 평가 결과에서는 6회 반복된 시험에서 폭발이 관측된 최저높이는 15 cm이었으며, 폭발이 관측되지 않은 최고높이는 10cm이었다. 따라서 TBM의 1/6 폭점이 15 cm에서 20 cm 사이에 있기 때문에 낙추감도 4급에 해당된다고 할 수 있다. 이상의 결과를 요약하여 <표 21>에 각 규격별 TBM의 낙추타격감도 시험결과를 나타냈다.

<표 21> TBM의 낙추타격감도시험 평가결과

시험방법	KS M 4802 : 2006	NF T 20-038:1985
평가결과	최소 폭발 높이 : 15 cm 최대 비폭발 높이 : 10 cm 폭음과 연기를 동반	1회 충격에 완폭 폭음과 연기 동반
최종판정	15 cm <1/6폭점 < 20 cm 낙추감도 "4급" 해당	"폭발"

앞서 살펴본 바와 같이 시료의 충격감도를 평가하는 방법인 "KS M 4802" 와 "NF T 20-038" 은 모두 판정된 시료의 충격감도를 현장에 적용하기에는 모호한 부분이 있다. 이에 대한 보완으로 Kwasny는 일반적인 회분식 공정에서 충격에너지가 "60 J" 미만이면 해당 물질을 취급함에 있어서 충분한 주의를 기울여야하며 적절한 위험성평가를 수행해야 한다고 했다. 이러한 기준을 적용하는 경우에 TBM은 손실에 의한 영향을 무시할 경우 약 7.3 J의 에너지가 인가되는 경우에 충격에 의한 폭발이 발생할 수 있으며, 이는 Kwasny가 제시한 충격에너지의 약 10 %에 불과하기 때문에 해당 물질을 취급함에 있어서 방폭형 도구를 사용하거나 충격완충제를 설치하는 등의 공정상 충격에 의한 위험성을 제거하기 위한 대책을 고려할 필요가 있다고 할 수 있다.

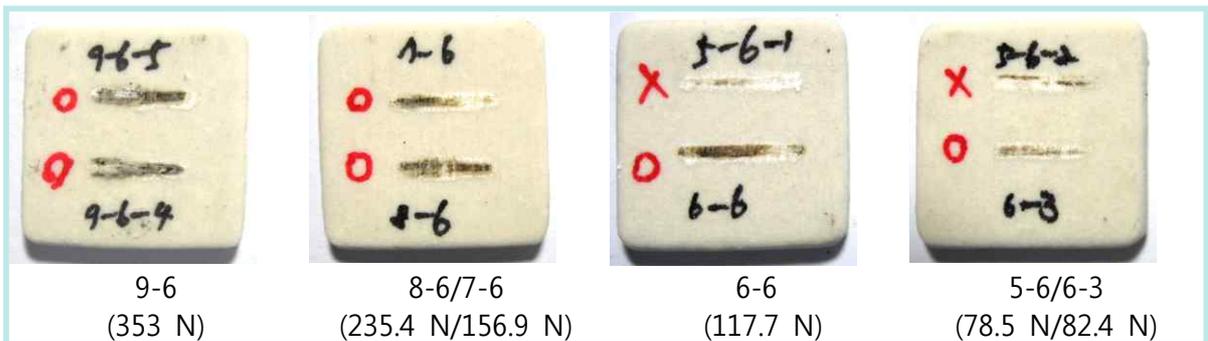
7. 마찰감도시험

마찰감도는 충격감도와 함께 화학물질의 폭발성을 평가하는 대표적인 시험 중에 하나이다. BAM 마찰감도시험기를 이용하고 "KS M 4802"에서 규정한 기준을 준용하여 평가 대상 시료에 대한 마찰감도 시험을 실시하였으며, 그 평가결과를 <표 22>에 요약하여 나타내었다.

<표 22> TBM에 대한 마찰감도 평가결과

회수 추-위치	1	2	3	4	5	6	마찰력 [N]
9-6	O	-	-	-	-	-	353
8-6	O	-	-	-	-	-	235.4
7-6	O	-	-	-	-	-	156.9
6-6	O	-	-	-	-	-	117.7
5-6	X	X	X	X	X	X	78.5
6-3	O	-	-	-	-	-	82.4

※ O : 폭발, X : 불폭발



[그림 38] TBM의 마찰감도 시험결과

"KS M 4802"에 의한 마찰감도는 낮치에 인가되는 추의 무게와 위치에 따라서 최소 4.9 N 에서 최대 353 N까지 다양한 에너지를 시험대상에 부여할 수 있다. TBM에 대한 마찰 감도 평가는 최초 353 N에서 시작했으며, 사전에 수행된 흡습성 시험에서 시료의 흡습성이

크지 않았기 때문에 중간에 새로 건조하거나 하는 등의 과정은 생략하였다. 각각의 에너지에서 마찰 시험이 종료된 세라믹제 마찰판을 [그림 38]에 나타내었다. TBM에 대한 마찰감도 시험결과, 폭발하는 경우 폭음은 없으나 불꽃을 발생하였으며, 에너지를 변경하면서 평가된 1/6폭점은 82.4 N으로 시험규격에 의하면 “5급”에 해당하는 것으로 평가되었다.

TBM의 마찰감도는 통상적으로 마찰감도의 안전한 임계값으로 권고되는 360 N 보다 작은 값을 가지기 때문에 기계적 체질(sieving)이나 밀링 등의 마찰이 예측되는 공정에서 취급하는 경우 충분한 주의를 기울일 필요가 있는 것으로 평가되었다.

8. 연소성 시험

『II. 평가장비 및 방법』의 [그림 17] 연소속도 시험방법에서 설명한 바와 같이 TBM의 인화성고체 해당여부를 판정하기 위하여 연소성 시험기를 이용하여 연소속도를 평가하였다. [그림 39]는 연소속도를 평가하기 위한 시료의 성형 및 시험결과와 점화방식을 나타낸 것으로 본 평가에서는 착화를 위한 점화원으로 불꽃 대신에 약 1000 °C의 열선을 이용하였다.



a. 시료성형

b. 점화원 인가

[그림 39] TBM의 연소속도 시험평가



a. 점화원인가

b. 연소전파

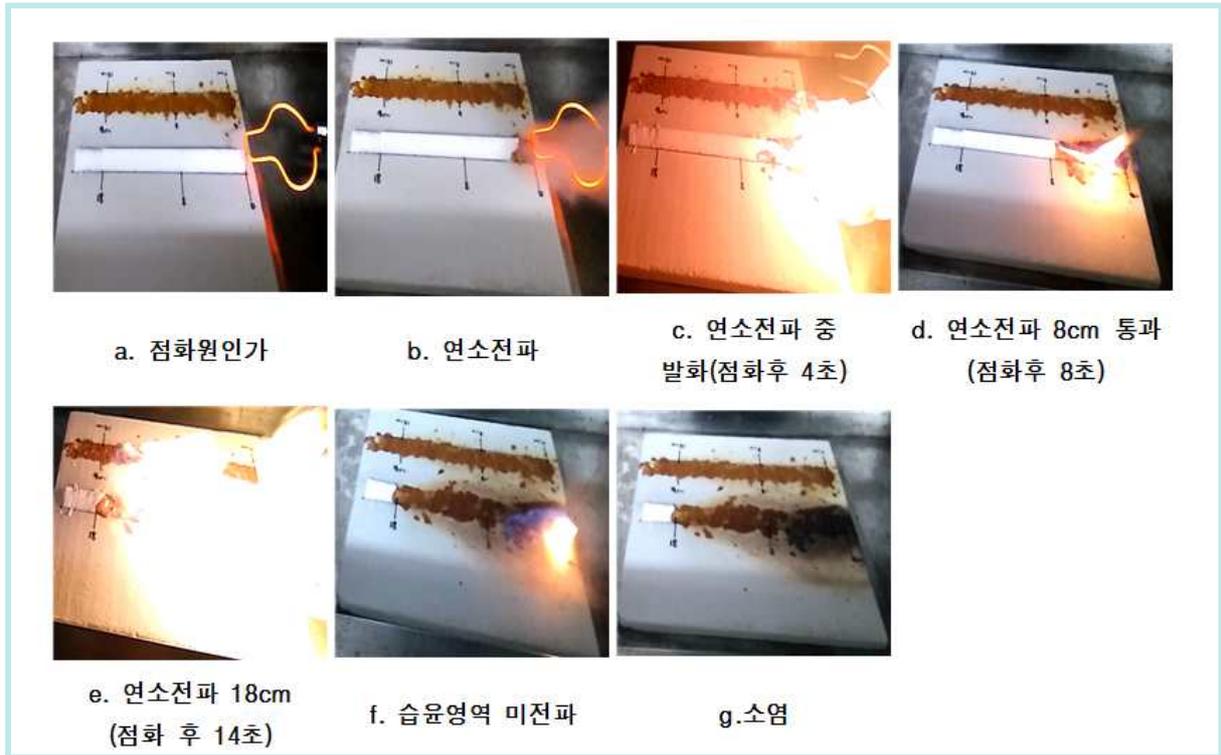
c. 7초 후(8cm 통과)

d. 종결 후

[그림 40] TBM의 비습윤 연소속도 평가 결과

초기에 발화경향 및 전파 여부확인을 위하여 습윤 영역이 없는 상태의 성형시료에 대해서 연소속도평가를 실시하였으며, 그 결과를 [그림 40]에 나타내었다. 점화원을 인가함과 동시에 혼연의 형태로 화염없이 연소가 전파되었으며, 약 7초 후에 화염면이 8 cm 영역을 통과하였다. 연소 시 발생한 연기로 인하여 이후 10 cm 영역을 통과하는 연소속도는 관측할 수

없었으나, 점화 후 8 cm영역 통과를 기준으로 산출하면 연소속도는 약 114 mm/sec로 인화성고체 구분기준을 초과하였다.



[그림 41] TBM의 습윤 연소속도 평가 결과

성형된 TBM 시료에 습윤영역을 추가하고 시험 중 발생하는 연소가스를 제거하면서 추가시험을 실시하였으며, 그 결과를 [그림 41]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 점화원을 인가함과 동시에 연소가 전파되었으며, 이후 4초 정도에 발화되면서 화염을 동반한 연소가 급격히 전파되었다. 점화 후 8초만에 연소속도 산출영역을 통과하여 14초만에 습윤영역까지 완전히 연소가 전파되었으나, 화염이 습윤영역을 돌파하여 전파되지는 않았다. 또한 연소가 전파되는 과정에서 급격한 가스발생에 기인하는 것으로 추정되는 폭발적 연소거동이 관측되었는데, 이는 TBM의 분해온도가 120 ℃ 이하이기 때문에 화염에 의한 고온으로 급격한 분해반응에 의해 생성된 가스의 연소가 동반되기 때문인 것으로 판단할 수 있다. 이상의 결과로부터 시료의 습윤부분이 4분 이상 연소전파를 중지시키고 연소속도 측정구간의 총 연소시간이 6초이며, 산출된 연소속도가 167 mm/sec로 평가되었기 때문에 <표 15>에서 설명한 인화성고체 분류기준에 의하면 TBM은 인화성고체 분류2에 해당되는 것으로 평가할 수 있다.

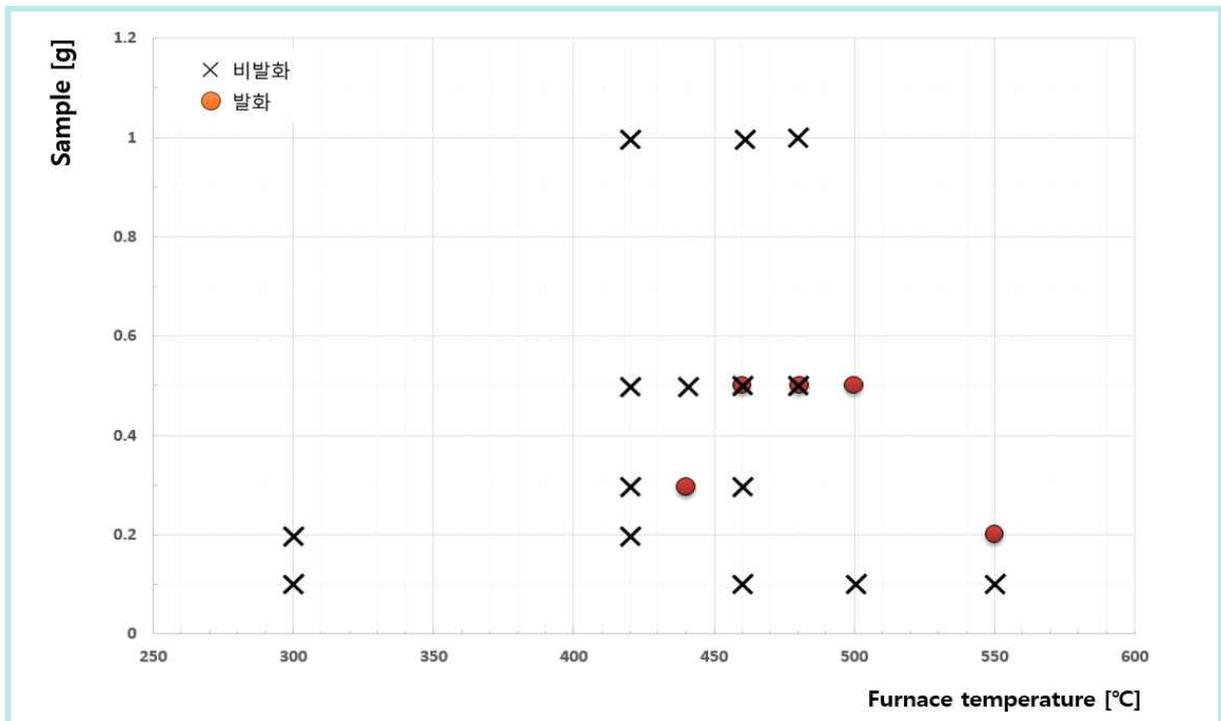
9. 부유분진 최소발화온도

부유분진의 최소발화온도는 앞서 설명한 바와 같이 온도가 일정하게 유지되고 조절되는 공간(가열로 내부)에 부유된 형태의 고체 시료에 발화가 발생하는지 여부를 관측함으로써 평가한다. 본 평가에서는 KS C IEC 61421-2-1에서 규정하는 방법에 의해서 TBM의 부유분진 최소발화온도(이하 MIT)를 [그림 19]에서 본 바와 같이 “Godbert-Greenwald furnace” 또는 통상 “G-G furnace”로 알려진 MIT 평가 장비를 사용하였다. 고체의 MIT는 화학물질의 물리적 특성이 아니기 때문에 동일 장비에서도 시험조건에 따라서 변화될 수 있다. 본 평가에서 사용한 장비 이외에 BAM furnace라는 장비도 있으며, 다른 장비를 사용하는 경우에는 다른 결과를 나타낼 수 있음을 인지할 필요가 있다. 통상적으로 G-G furnace를 이용하여 MIT를 측정하는 경우에는 시료의 온도 및 가열로 온도에 따라서 발화여부가 결정되지만, 가열로 내부로 투입되는 시료의 부유상태에 따른 가열로 내 체류 시간에 따라서도 MIT가 많은 영향을 받게 된다. 시험규격에 의하면 MIT측정에 영향을 주는 변수는 투입되는 시료의 양, 가열로 온도 및 시료투입 용기에 가해지는 압력 등 3가지가 있다. 앞서 언급했듯이 MIT는 가열로 내부로 투입되는 시료의 부유특성과 이에 따른 체류시간에 영향을 받기 때문에 시료의 양 및 압력의 조절이 매우 중요하다고 할 수 있다. 특히 본 위험성평가의 대상이 되는 TBM은 작은 힘에 의해서도 입자가 서로 쉽게 뭉쳐지는 등 흐름성이 상대적으로 좋지 않은 특성을 가지고 있다.



[그림 42] G-G furnace를 이용한 TBM의 MIT평가

실제로 본격적인 평가를 진행하기에 앞서 실시한 일련의 시험에서 시료투입용 용기에 인가되는 압력에 따라서 시료가 뭉쳐서 덩어리로 떨어지거나 가열로 내부로 아예 투입되지 않는 등의 문제가 발생하였다. 따라서 본 평가에서는 투입되는 시료가 뭉치지 않고 가열로 내부에서 최대한 자유낙하에 의한 체류시간을 획득할 수 있도록 시료의 양에 따라서 압력을 임의적으로 조절하였으며, 가열로의 온도 및 투입되는 시료의 양만을 변수로 하여 평가를 진행하였다. 또한 시료의 겉보기 비중을 고려하여 시료용기 투입 시 인위적인 뭉침을 방지할 수 있도록 투입량을 최대 1.0 g까지만 증량하여 평가를 진행하였다. 앞서 설명한 바와 같이 시료의 점화는 시험장비 하단에 장착된 거울에 의해서 화염이 관측된 경우로 정의되며, 그 이외에 다량의 연기가 발생하는 등의 현상은 발화로 간주하지 않았다. G-G furnace를 이용하여 TBM의 MIT를 측정하는 과정에서 시료 투입 및 발화까지의 관측된 현상의 예를 [그림 42]에 나타내었다. [그림 43]은 시료의 양과 가열로 온도를 변화시키면서 실시한 MIT 평가결과를 요약하여 나타낸 것으로 통상적으로 발화로 관측된 경우는 시료의 투입 후 1초 이내에 급격한 화염전파를 동반한 점화가 관측되었다.



[그림 43] G-G furnace를 이용한 TBM의 MIT평가 결과

이상의 결과로부터 TBM의 발화가 관측된 최저온도는 440 °C 이었으며, 관련 규격에서 규정된 정의에 의하여 가열로의 온도가 300 °C를 초과하기 때문에 최종 평가 온도에서 20 K을 뺀 420 °C가 TBM의 부유분진 최소발화온도(MIT)로 결정되었다.

10. TBM의 물리적위험성에 대한 종합평가 및 안전대책

1) TBM 자체의 물리적위험성

열중량분석기 등 다양한 분석장비를 활용하여 실시한 물리적위험성 평가결과를 NFPA Index에 적용하여 TBM 자체의 위험성을 정량화하여 분석하였다.

<표 23> NFPA 화재지수(Nf) 분류 기준

등급	분류기준
4 : 상온/상압에서 쉽게/완벽하게 증발하는 물질, 쉽게 분산되어 타는 물질	<ul style="list-style-type: none"> - 가연성 가스, 가연성 극저온 물질 - 인화점이 22.8℃이하이고 끓는점이 37.8℃ 이하의 액체 및 액상가스 - 공기중에 노출되면 자연발화하는 물질 - 밀폐컵 인화점시험에 의한 가연성 용제를 무게비 0.5%이상 함유고체
3 : 상온에서 쉽게 발화 가능한 액체/고체/미세분산물질. 상온에서 대기중으로 유해한 물질을 발생하거나 쉽게 발화 가능한 물질	<ul style="list-style-type: none"> - 인화점이 22.8 ℃이하, 끓는점이 37.8 ℃이상인면서 인화점이 22.8 ℃에서 37.8 ℃사이의 액체 - 입경이 75 μm보다 작은 미세 황분, 알루미늄처럼 가연성 분진운 형성 위험성이 있는 미세 고체 - 물질에 포함된 산소로 인하여 급격히 빨리 연소하는 고체 - 밀폐컵 인화점시험에 의한 가연성 용제를 무게비 0.5%이상 함유고체
2 : 비교적 높은 온도에 노출되거나 적절히 가열될 때 발화되는 물질. 통상적인 조건에서는 유해물질을 발생하지 않으나 높은 온도에 노출되거나 가열되면 유해물질을 발생하는 물질. 발화를 위해 가열이 필요하지 않는 미세 부유고체	<ul style="list-style-type: none"> - 인화점이 37.8 ℃이상이거나 93.4 ℃이하인 액체 - 입경이 420 μm보다 작은 미세고체로 가연성 분진운 형성 위험성이 있는 물질 - 면, 삼, 마처럼 섬유질, 얇은 조각형태로 쉽게 연소하거나 플래쉬 화재를 유발하는 고체 - 가연성 증기를 쉽게 배출하는 고체나 준고체 물질 - 밀폐컵 인화점시험에 의한 가연성 용제를 무게비 0.5%이상 함유고체
1 : 발화되기 위해 가열이 필요한 물질. 발화 및 연소를 위해 상온에서 상당한 가열이 필요한 물질	<ul style="list-style-type: none"> - 공기중에서 815 ℃에 5분간 노출되어 연소하는 물질 - 인화점이 93.4 ℃ 이상인 액체, 고체 및 준고체 물질 - 인화점이 35 ℃를 초과하면서 연소가 유지되지 않는 액체 - 인화점이 35 ℃를 초과하는 수용성액체 혹은 비가연성 액체/고체를 무게비 85 % 이상 함유한 현탁액 - 끓는점/확연한 물리적 변화발생 온도까지 연소점을 보이지 않는 액체 - 입도가 420 μm 이상인 가연성 펠릿, 분체, 그레놀 - 통상적인 조건에서 공기중 비폭발성인 입도 420 μm 이상인 미세고체 - 대부분 일반적인 가연성 고체 - 밀폐컵 인화점시험에 의한 가연성 용제를 무게비 0.5%이상 함유고체
0 : 전형적인 화재 조건에서 연소하지 않는 물질, 돌, 모래 등.	<ul style="list-style-type: none"> - 816 ℃에 5분간 노출되도 공기중에서 연소하지 않는 물질

NFPA 지수는 미국소방안전협회에서 응급대응 시 물질의 위험성을 규정하기 위한 표준 시스템코드(NFPA 704)에서 규정하고 있는 것으로 건강, 화재, 반응 및 기타위험성을 기준으로 화학물질의 상대적 위험등급을 부여하는데 사용된다. 이중에서 화재 및 반응지수는 화학물질의 물리적위험성과 밀접한 관련이 있으며 그 분류기준을 각각 <표 23>과 <표 24>에 나타내었다.

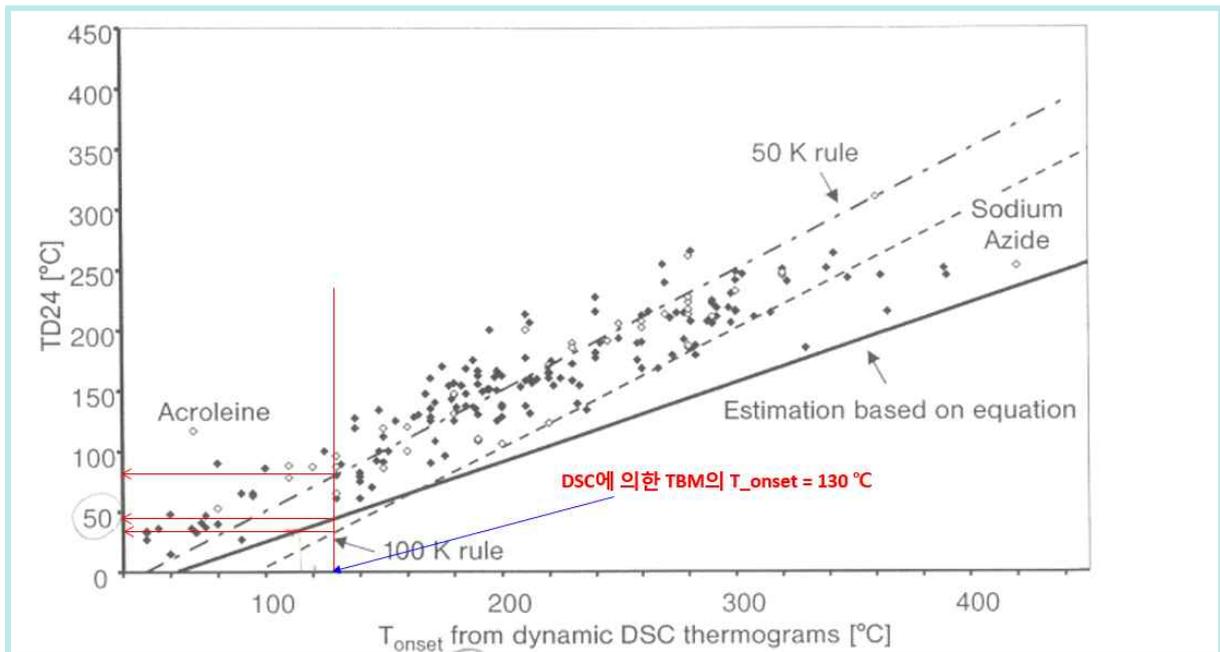
<표 24> NFPA 반응성지수(Nr) 분류 기준

등급	분류기준
4 : 통상의 온도 압력에서 쉽게 폭발하거나 폭발적으로 분해/반응하는 물질	- 일반적인 온도/압력에서 국부적인 온도 및 기계적 충격에 민감한물질 - 250 °C에서 순간동력밀도(IPD)가 1000 W/mL 이상인 물질
3 : 밀폐된 상태에서 점화원이나 가열에 의해서 폭연하거나 폭발적으로 분해 반응하는 물질	- 250 °C에서 IPD가 (100 ~ 1000) W/mL 인 물질 - 높은 온도/압력에서 온도 및 기계적 충격에 민감한 물질
2 : 높은 온도/압력에서 쉽게 급격한 화학적 변화를 일으키는 물질	- 250 °C에서 IPD가 (10 ~ 100) W/mL 인 물질 - DSC 분석에서 발열개시온도가 150 °C 이하인 물질
1 : 일반적으로 안정하나 높은 온도 압력에서 불안정해지는 물질	- 250 °C에서 IPD가 (0.01 ~ 10) W/mL 인 물질 - DSC 분석에서 발열개시온도가 150 °C 초과 300 °C 이하인 물질
0 : 화재 조건에서도 안정한 물질	- 250 °C에서 IPD가 0.01 W/mL 미만인 물질 - DSC 분석에서 500 °C를 초과하는 물질

지금까지 분석결과를 종합하면, TBM은 평균입도가 31 μm 이며, 주위분위기와 상관없이 DSC분석에서 130 °C에서 발열이 개시되었으며, 반응전환율 및 온도에 따라서 변화가 있지만 분해반응과 관련하여 평균 175 kJ/mol의 활성화에너지를 가지며, 이러한 결과로부터 산출된 TBM의 순간동력밀도(IPD : Instantaneous Power Density)는 1000 W/mL 이상이 었다. 또한 통상의 온도 압력 조건에서 7.3 J의 충격에너지 및 82.4 N의 마찰에너지가 인가되는 경우에 분해되는 민감도를 보였으며, 점화원에 의해 발화되면 다량의 기체발생으로 보이는 기류의 생성과 함께 167 mm/sec의 매우 빠른 연소속도로 화염이 전파되며, 부유 분진이 최저 420 °C에서 발화되는 특징을 나타냈다. 이상의 결과를 토대로 본 위험성 평가의 대상 물질인 TBM의 물리적위험성을 정량적으로 평가하면 NFPA 704에 의한 화재지수 (Nf)는 2에서 3의 값을 가지며, 반응성지수(Nr)는 최소 3에서 4에 해당되는 잠재적으로 위험한 물질로 평가 할 수 있다.

2) 취급공정과 관련된 안전대책

『I. 서론』의 개요 및 목적에서 언급했던 바와 같이 평가대상 시료를 제조하는 공정은 크게 추출/탈수 등의 전처리 공정과 반응/분리의 본 공정 및 건조/분쇄의 후공정으로 구분할 수 있다. 이러한 공정 중에서 건조 및 분쇄로 이루어진 후공정은 평가대상 시료가 가지고 있는 잠재적 위험성과 밀접한 관련이 있으며, 실제로 2009년 및 2016년에도 분쇄 및 건조 공정에서 각각 화재가 발생하였다. 본 절에서는 평가대상 시료의 물리적위험성과 취급하는 공정의 특성을 고려하여 잠재적 위험성에 기인하는 사고를 예방하기 위한 방법을 살펴보고자 한다. Stoessel 등에 의하면 시차주사열량계를 이용한 화학물질의 열적안정성 평가를 토대로 화학물질의 열적위험성 평가지표 중에 하나인 TD_{24} 를⁵⁾ 추정하는 방법들을 검토하고 이 중 하나를 발열개시온도를 매개변수로 하여 [그림 44]처럼 나타내었다.



[그림 44] 시차주사열량계의 발열개시온도와 TD_{24} 의 관계 : TBM의 TD_{24} 추정

[그림 44]에는 시료의 시차주사열량계 분석에서 얻어진 외삽개시온도(T_{onset})와 이를 이용한 TD_{24} 의 추정결과를 함께 표시하였다. 외삽개시온도인 130 °C를 기준으로 시료의 TD_{24} 를 보수적으로 추정하면 (40 ~ 80)°C 사이에 있음을 알 수 있다. 사고 조사 보고서에 의하면 사고가 발생한 건조 공정은 여러 대의 트레이건조기를 설치한 건조실에서 열풍기를

5) TD_{24} : 화학물질의 열적위험성을 나타내는 여러지표 중 하나인 TMR(Time to Maximum Rate)과 관련이 있는 지표로써 해당 물질이 24시간 이내에 열적분해 또는 폭주반응의 최대반응속도에 도달하는 온도를 의미하는데, 이는 다시 말하면 해당 온도에서 관심이 되는 반응(분해/폭주)의 TMR이 24시간임을 의미함.

이용하는 방식으로 건조실의 온도는 40 °C로 설정되어 있었으며 건조시간은 4일정도 되는 것으로 알려졌다. 또한 1개의 건조실에는 철재의 건조기 여러 대를 운영하며 건조효율을 위하여 주기적으로 인력이 건조기 위치를 이동시키는 작업을 했던 것으로 조사되었다. 이상의 공정조건 및 조업방식과 시료의 열적 민감성에 기초하면 건조실의 운전온도는 시료의 TD₂₄와 매우 근접하며 평균 건조시간이 24시간보다 길기 때문에 축열 및 주변 환경과의 열교환 방식 등을 고려하면 해당 공정의 운전조건은 안전성은 부족하다고 할 수 있다. 물론 시료가 젖은 상태에서 시작되기 때문에 건조 공정이 시작되어 종결 될 때까지 본 평가에서 사용한 건조시료가 존재한다고 할 수는 없지만 이러한 위험성을 배제할 수 있다고 볼 수 없다. 그리고 건조를 실시하는 중간에 철재 대차의 잦은 이동은 대차간 마찰은 물론 주변의 열풍 공급용 배기덕트 등 구조물과의 마찰 등에 의한 시료의 분해반응을 촉발할 위험성이 상존한 다고 할 수 있다. 또한 건조 후 분쇄 및 분급 공정에서 마찰에 의한 분해위험성은 물론 분진폭발 등의 2차 위험성이 존재하며, 이러한 위험성을 감소시키기 위하여 다음과 같은 대책이 고려될 수 있다.

- 여과 공정 종료 후 시료의 평균 함습율과 건조공정 조건에서 해당 함습율이 수렴하는 시간조건에 대한 데이터를 취득 후 함습율 수렴구간의 시간이 24시간을 초과하지 않도록 권장.
- 건조실에 공급하는 열풍기의 설정온도의 1차 경고값을 추정된 TD₂₄ 범위의 중간값인 60 °C로 설정하여 열풍기 운전정지와 연동시키도록 권장하고,
- 내부온도가 발열개시온도보다 30 % 낮은 약 90 °C에서는 약 3.5시간의 TMR을 갖기 때문에 이 온도를 2차 경고값으로 설정하여 살수 등의 추가적인 안전장치와 연동을 권장.
- 건조실에서 사용하는 대차의 철재 표면을 마찰이 발생하지 않도록 도색하고, 마찰이 발생 가능할 것으로 예상되는 부위에 충격방지를 위한 패드 등의 부착을 권장.
- 건조 및 분쇄공정은 가연성 분진운의 형성이 가능하기 때문에 KOSHA GUIDE P-131-2013 “화학공정에서의 분진폭발 방지에 관한 기술지침”, E-99-2013 “분진폭발 위험장소 설정에 관한 기술지침” 및 E-117-2014 “분진 폭발위험장소에서의 전기 설비 선정 및 설치에 관한 기술지침” 등 관련규정을 참고하여 적합한 분진폭발 위험장소로 지정하고 필요한 안전조치 등을 취하도록 권장.
- 마지막으로 해당 시료의 취급공정에 직/간접으로 종사하는 노동자의 안전을 위하여 해당 시료의 물리적위험성 및 취급공정에서 발생 가능한 불안정한 상태에 대한 정보 및 대응조치 방법 등을 제공하고 지속적인 교육을 실시하도록 권장.

IV. 요약 및 결론

아크릴계 수지를 기반으로 하는 인조대리석은 우수한 기계적 물성 및 내후성으로 인하여 널리 사용되고 있으며 이러한 인조대리석 제조를 위하여 다양한 과산화물 개시제가 사용되고 있다. 이중에서 터셔리부틸 퍼옥시말레이트(TBM)은 아크릴계 인조대리석을 제조하는데 사용하는 개시제 조성물의 주요 원료 중 하나이며, 인조대리석 제조 과정에서 작업성 및 취급 용이성을 향상시키고 제조된 조성물의 성능 향상을 위하여 순도, 입도분포 및 수분 등을 조절하여 높은 순도의 미립자 형태로 생산되는 경우가 있다.

본 평가보고서에서는 다양한 평가장비를 활용하여 2009년 및 2016년 울산 소재 관련 화학물질 제조공장에서 발생한 원인미상의 폭발 및 화재사고의 기인물로 추정되는 TBM에 대한 물리적 위험성을 평가하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 레이저회절 방식을 이용한 입도분석결과, 50% 누적 평균입도를 기준으로 체적평균 입경은 $31.5 \mu\text{m}$, 수평균 입경은 $0.58 \mu\text{m}$ 로 측정되었다. 두 종류의 입경을 모두 고려해도 문헌에 의한 유기물질 분진의 분진폭발 가능 한계 입경 $500 \mu\text{m}$ 이하에 해당되며, 건조된 상태에서 부유될 경우에 분진폭발의 발생위험성이 있다고 할 수 있다
- 열중량분석기 및 시차주사열량계를 이용한 열적안정성 평가결과, $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서 폭발적 분해에 의한 발열 peak이 발생되었으며, 불활성 분위기에서도 1000 J/g 을 초과하는 폭발적 분해거동을 나타냈으며, 이러한 결과는 화학물질의 열적안정성 평가기준인 800 J/g 을 초과하며, TBM은 제한된 공간에서 분해되는 경우에 과압을 동반하는 폭발적인 반응으로의 전이 위험성이 있다고 할 수 있다.
- 자연발화점 시험결과, 규격에 의한 자연발화점 관측 이전에 폭발적 분해가 발생하여 자연발화점은 측정이 불가능하였으나, 충전밀도가 증가하고 승온속도가 감소할수록 발열이 개시되는 온도가 최저 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 이하까지 관측되어 열적안정성평가결과보다 최대 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 낮은 결과를 나타냈다.
- 밀폐계 강열영향을 살펴본 미국식 압력용기 시험에서 US-PVT No.는 “4”로 강열영향 민감도는 중간으로 평가되었다.

- 마찰감도 및 낙추타격감도 등 기계적 충격에 의한 민감도 평가에서 최저 마찰에너지는 82.4 N으로 화약류 성능시험 기준으로 “4급”에 해당하는 결과를 나타냈으며, 충격 에너지는 7.3 J로 임계에너지인 60 J보다 매우 낮은 것으로 평가되었다.
- 연소성시험 결과에서는 시료의 습윤부분이 4분 이상 연소전파를 중지시키고 연소 속도 측정구간의 총 연소시간이 6초이며, 산출된 연소속도가 167 mm/sec로 평가되어 GHS에 의한 물리적위험성 분류에서 인화성고체 분류2에 해당되는 것으로 평가되었다.
- 부유분진 최소발화온도 평가에서는 시료의 뭉침 특성 및 시험용기의 체적제한 등으로 인하여 부유허성 재현성 및 농도변화에 일부 제한이 있었지만 평가조건에서 관련 규격에 의한 부유분진 최소발화온도는 420 °C로 평가되었다.

이상의 결과를 종합하여 본 위험성평가의 대상이 되는 인조대리석용 개시제 조성물 원료인 TBM은 상대적으로 (40 ~ 80) °C의 낮은 TD₂₄를 가질 수 있는 것으로 평가되었으며, 기계적 충격 및 마찰에도 민감하게 반응하며 연소하는 경우 급격한 연소속도 및 기류발생에 의한 분진폭발의 위험성도 있는 것으로 나타났다. 또한 NFPA 기준을 준용한 평가에서 반응성지수(Nr)는 3에서 4, 화재지수(Nf)는 2에서 3에 해당되는 비교적 높은 물리적위험성을 갖는 것으로 평가되었다. 반면에 연소속도 평가에서는 습윤상태의 시료에서 화염전파가 중단되는 결과를 보이기도 했다. 따라서 해당물질을 사용하거나 취급하는 공정에서는 조업조건 및 비상대응대책 등을 수립함에 있어서 관련 위험성을 충분히 고려함으로써 해당물질의 물리적위험성에 기인되는 화재폭발 사고의 발생 위험성을 저감시킬 필요가 있다.

참고문헌

- 1) 공개특허, 10-0660629, “인조대리석 제조용 개시제의 제조방법, 인조 대리석제조용 개시제 조성물 및 그를 포함하는 인조대리석 조성물”.
- 2) 산업안전보건연구원 위험성연구부 기술보고서, HRD-2018-0001 “화학물질의 물리적위험성 시험평가 결과요약서”
- 3) 온산소방서 및 울산소방서 화재조사 보고서.
- 4) KS A ISO 13320, “입자 크기 분석-레이저 회절법”, (2014).
- 5) ASTM E 2550-11 “Standard test method for thermal Stability by Thermogravimetry”, (2011).
- 6) ASTM E 537-12 “Standard test method for the thermal Stability of Chemicals by Differential Scanning Calorimetry”, (2012).
- 7) KS M 4802 “화약류의 성능시험 방법”, (2006).
- 8) NF T 20-038 “Chemical products for industrial use determination of explosion risk-PART 2. Mechanical sensitivity test(impact)”, (1985).
- 9) NFPA 704 “Standard system for the identification of the hazards of materials for emergency response”, (2012).
- 10) Stelios Mores, Philip F. Nolan and Gerrard O. Brien, “Determination of the self-accelerating decomposition temperature(S.A.D.T) from thermal stability data generated using accelerating rate calorimetry”, I CHEM E SYMPOSIUM SERIES, No. 134, pp. 609~627.
- 11) Kondrikov, B. N., “General Regularities of Explosion Initiation in Determining Impact and Friction Sensitivity of an Explosive”, Combustion, Explosion, and Shock wave, Vol. 31, No. 2, (1995).
- 12) Richard W. Prugh, “A physico-Chemical basis for “Explosibility index” and application to electrical classification and explosion hazard evaluation”, CCPS 2011.
- 13) Gyorgy Negyesi, “The sensitivity of Non-explosive compounds to friction testing”, Process safety progress, Vo. 15, No. 1, (1996).
- 14) Kwasny, R., “Shock, Explosion and Friction Hazards-Identification and Mitigation”, Process Safety News, Vol. 17, No. 4, (2010).

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부장)
 - 연구원 : 이정석 (연구원, 위험성연구부)
서동현 (연구위원, 위험성연구부)
최이락 (연구원, 위험성연구부)
오수현 (연구원, 위험성연구부)
박효진 (연구원, 위험성연구부)
 - 연구기간 : 2018. 8. 6. ~ 2018. 9. 31.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

인조대리석용 개시제 조성물 원료의 물리적위험성 평가

2019-연구원-139

- **발행처** : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실
 - **발행인** : 산업안전보건연구원장 고재철
 - **발행일** : 2019년 3월
 - **주소** : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - **전화** : 042) 869-0331~0336
 - **F A X** : 042) 863-9002
 - **Homepage** : <http://oshri.kosha.or.kr>
-