

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

활성탄 분진의 화재·폭발 위험성 평가

2021년도 화학물질 위험성평가 보고서

활성탄 분진의 화재·폭발 위험성 평가

요 약 문

본 보고서에서는 최근 환경, 에너지 이슈와 함께 향후 수요가 증가할 것으로 예상되는 소재산업의 주요 제품 중 하나인 활성탄에 대해 다양한 평가 장비를 이용하여 해당 물질의 물리적 위험성을 시험적으로 평가하였다.

분말활성탄에 대해 레이저회절 방식을 이용한 입도분석 결과, 0.4 ~ 3 μm 범위를 가지며 부피기준 50 % 평균입경은 PAC-1(석탄계 분말활성탄)와 PAC-2(야자계 분말활성탄) 각각 1.73 μm 및 1.65 μm 으로 미세분진 수준으로 매우 작은 입자 크기를 가지고 있어 분진운 형성 및 분진폭발의 가능성이 있는 것으로 평가되었다.

시차주사열량계를 이용한 열안정성 평가 결과, 산화가 시작되는 발열개시온도는 PAC-1(석탄계 분말활성탄), PAC-2(야자계 분말활성탄), GAC-1(석탄계 입상활성탄), GAC-2(야자계 입상활성탄) 순으로 각각 333 $^{\circ}\text{C}$, 394 $^{\circ}\text{C}$, 414 $^{\circ}\text{C}$, 273 $^{\circ}\text{C}$ 이며, 자연발화온도로 평가할 수 있는 외삽발열개시온도는 각각 474 $^{\circ}\text{C}$, 513 $^{\circ}\text{C}$, 513 $^{\circ}\text{C}$, 404 $^{\circ}\text{C}$ 으로 야자계 입상활성탄의 발열개시온도 및 외삽발열개시온도가 가장 낮았다.

열중량분석 결과, 첫 번째 중량감소 단계에서는 흡착된 수분과 휘발성물질의 휘발로 인해 질량이 감소하게 되는데 PAC-1(석탄계 분말활성탄), PAC-2(야자계 분말활성탄), GAC-1(석탄계 입상활성탄), GAC-2(야자계 입상활성탄) 순으로 각각 5 %, 2 %, 10 %, 8 %의 수분 및 휘발분이 포함된 것으로 나타났다. 두 번째 중량감소 단계에서는 탄소의 산화로 인한 이산화탄소의 방출로 중량이 감소하게 되는데 이후 회분(ash)이 잔류물로 남아 있으며 PAC-1는 2 %, PAC-2는 5 %, GAC-1은 7 %, GAC-2는 4 %의 결과를 얻었다.

부유분진의 폭발위험성을 평가한 20 L 분진폭발 시험 결과, PAC-1(석탄계 분말활성탄)는 최대폭발압력 8.5 bar, 최대폭발압력상승속도 251 bar/s 이며, PAC-2(야자계 분말활성탄)는 최대폭발압력 9.5 bar, 최대폭발압력상승속도 320 bar/s으로 두 시료 모두 St1에 해당되는 분진폭발 위험성을 갖는 것으로 평가되었다. PAC-1와 PAC-2의 폭발하한농도는 각각 100 g/m^3 , 50 g/m^3 으로 측정되었다.

이상의 결과를 종합하면 평가대상물질 중 분말활성탄 2종은 충분한 에너지가 주어지는 경우 8.5 bar 이상의 폭발압력을 동반하는 분진폭발이 발생할 수 있으며, St1에 해당

하는 폭발등급을 갖기 때문에 불활성화나 부유분진 발생 자체를 원천적으로 방지하는 등의 대책을 수립할 수 없는 경우, 분진폭발에 의한 위험을 예방하기 위하여 주기적인 청소 및 점화원 제거 등의 기본적인 대책 이외에 폭발방산구 설치 등 사고발생 시 피해를 저감하기 위한 공학적 대책을 고려할 필요가 있다고 할 수 있다.

중심어 : 입상 활성탄, 분말 활성탄, 열분석, 분진폭발특성, 화재 위험성

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 개요 및 목적	1
2. 평가범위 및 평가항목	2
II. 활성탄의 특성 및 사고사례	5
1. 활성탄의 특성	5
2. 활성탄의 제조방법	9
3. 활성탄 관련 업종의 사고사례	10
III. 실험 장치 및 방법	13
1. 입도분석	13
2. 주사전자현미경 분석	15
3. 시차주사열량계	17
4. 열중량분석	20
5. 분진폭발 특성 시험	22
IV. 결과 및 고찰	25
1. 입도분석 결과	25
2. 전자주사현미경 결과	27
3. 시차주사열량분석 결과	30
4. 열중량분석 결과	34
5. 부유분진의 폭발 위험성 평가	37
6. 평가대상 시료의 물리적위험성 및 안전대책	42

V. 요약 및 결론 45

참고문헌 47

표 차 례

<표 1> 평가대상물질	2
<표 2> 평가항목 및 방법	3
<표 3> IUPAC 분류에 의한 세공구조별 크기	6
<표 4> 물리적 흡착과 화학적 흡착	7
<표 5> 물리적 형상에 의한 분류	8
<표 6> 형상별 활성탄의 특징	8
<표 7> 활성탄 관련 국내 사고사례	10
<표 8> 열분석 측정방법의 종류	17
<표 9> DSC measuring cell 사양	18
<표 10> TGA 사양	21
<표 11> 분진폭발특성 시험에 적용된 규격	23
<표 12> 입도분석 시험 결과	25
<표 13> DSC 시험조건	30
<표 14> DSC 시험결과	30
<표 15> TGA 시험조건	34
<표 16> TGA 시험결과	34
<표 17> 분진폭발 특성 평가결과	38
<표 18> PAC-1의 농도별 분진폭발 특성 평가결과	38
<표 19> PAC-2의 농도별 분진폭발 특성 평가결과	39
<표 20> 분진의 폭발 등급 분류기준	40

그림 차례

[그림 1] 난층 및 흑연 구조	5
[그림 2] 활성탄의 세공 구조	6
[그림 3] 물리적 형상별 활성탄 종류	8
[그림 4] 활성탄 제조 순서도	9
[그림 5] 물리적 및 화학적 활성화에 의한 활성탄 제조 과정	9
[그림 6] 입도분석 장치	14
[그림 7] 주사전자현미경(SEM)	15
[그림 8] DSC(Differential Scanning Calorimeter) 장비	18
[그림 9] DSC용 crucible(pan)	18
[그림 10] TGA(Thermo Gravimetry Analysis) 장비	20
[그림 11] Siwek 20-L Apparatus	23
[그림 12] PAC-1의 입도분포 결과	26
[그림 13] PAC-2의 입도분포 결과	26
[그림 14] PAC-1 SEM 분석 결과	27
[그림 15] PAC-2 SEM 분석 결과	28
[그림 16] GAC-1 SEM 분석 결과	28
[그림 17] GAC-2 SEM 분석 결과	29
[그림 18] DSC 측정원리 및 열유속 예시	30
[그림 19] 활성탄의 산화 과정	31
[그림 20] PAC-1의 DSC 결과	31
[그림 21] PAC-2의 DSC 결과	31
[그림 22] GAC-1의 DSC 결과	32
[그림 23] GAC-2의 DSC 결과	32
[그림 24] PAC-1의 TGA 결과	35
[그림 25] PAC-2의 TGA 결과	35
[그림 26] GAC-1의 TGA 결과	36
[그림 27] GAC-2의 TGA 결과	36
[그림 28] 폭발 압력 시간 그래프	37
[그림 29] PAC-1에 대한 분진폭발 가능성 평가 결과	38
[그림 30] PAC-2에 대한 분진폭발 가능성 평가 결과	39
[그림 31] PAC-1에 대한 분진폭발하한농도 평가결과	41
[그림 32] PAC-2에 대한 분진폭발하한농도 평가결과	41
[그림 33] Cabot Corporation(미국)의 활성탄 MSDS	43

I. 서 론

1. 개요 및 목적

탄소소재는 탄소원료로 이루어진 소재로 초경량, 고강도, 초전도 등 우수한 물성을 바탕으로 수소산업, 항공, 풍력발전, 방산, 2차전지 등의 다양한 산업에 접목되어 4차 산업혁명을 선도해나갈 핵심 소재로 꼽힌다. 탄소산업은 탄소원료로 우수한 물성의 소재(인조흑연, 탄소섬유, 카본블랙, 활성탄, CNT, 그래핀 등)을 생산하고 수요산업에 적용해 제품성을 향상시키고 부가가치를 창출하는 산업으로 정부에서는 21년 2월 탄소소재 산업 발전을 위한 중장기 로드맵을 발표한 바 있다. 게다가 1급 발암물질로 분류된 미세먼지로 인한 공기정화 수요 증가와 Covid-19로 인한 질병관리 대응 등으로 인해 활성탄의 수요는 꾸준히 성장하고 있다.

활성탄(Activated carbon)은 목재, 야자껍질 및 석탄류 등을 원료로 제조하는 탄소질 재료이다. 이 원료를 태우는 활성화 과정을 통해 분자크기 정도의 Å단위의 미세 세공이 형성되어 큰 내부표면적(>1000 m²/g)을 갖도록 가공됨으로써 기체나 액체상의 흡착제로 사용된다. 활성탄은 형상에 따라 입상탄(Granular), 분말탄(Powder), 조립탄(Pellet)의 세 가지로 분류되며 활성탄의 표면 가공을 통해 비표면적, 세공 용적 및 세공크기 분포와 같은 활성탄의 구조적 특성과 화학적인 특성을 달리할 수 있어 다양한 종류의 화학물질에 대해 선택성을 높일 수 있도록 설계가 가능하기 때문에 다양한 분야에서 광범위하게 사용되고 있다.

활성탄의 지속적인 흡착열 축적 및 산화 등에 의한 자연발화로 인한 화재가 종종 발생하고 있으며 분말 활성탄의 경우 입도가 작고 가연성이 있기 때문에 분진폭발의 위험성도 가지고 있다. 특히 케톤류의 휘발성 유기화합물을 취급하는 흡착탑에서 화재가 발생하는 경우가 많은데 이는 케톤이 활성탄상에서 화학반응(산화 및 중합반응)을 일으키고 이 반응열이 활성탄의 온도를 증가시키고 열이 축적되면서 활성탄이 착화되는 경우이다.

활성탄이 수처리, 제약/의료산업, 자동차산업, 식품음료, 석유화학제품 등 다양한 산업에서 사용되고 있는 만큼 전 세계적으로 이러한 최종 사용자 산업의 성장에 의해 주도되며 꾸준한 성장률을 보이고 있지만 활성탄과 관련된 대부분의 연구는 흡착성의 평가 및 개선, 자연발화에 중점을 두었으며 가연성에 대한 연구는 많지 않은 실정이다.

본 위험성평가에서는 석탄과 야자껍질을 원료로 하는 입상 및 분말 활성탄을 대상으로 열적 위험성과 분진폭발특성 등의 화재·폭발 위험성 평가 결과를 제시함으로써 해당

물질을 취급하는 사업장의 재해 예방에 도움을 주고자 한다.

2. 평가 범위 및 평가 항목

1) 평가대상 시료

활성탄은 입자의 크기에 따라 분말활성탄, 입상활성탄으로 나눌 수 있는데 분말활성탄 통상 입경이 0.1 mm보다 작은 것을 말하며, 1.1 ~ 1.6 mm 의 평균입경을 가지는 활성탄을 입상 활성탄이라 한다. 본 평가에서는 석탄 및 야자껍질을 원료로 하는 분말 및 입상형태의 활성탄 4종을 평가 대상의 시료로 선정하고 별도의 전처리 과정 없이 입수된 형태 그대로를 각각의 시험에 사용하였다.

<표 1> 평가대상물질

시료명	외관	구분	원료	입도	수분함량(%)	용도
PAC-1		분말 (Powder)	석탄	200 mesh	10 이하	탈취, 유기물질 제거
PAC-2			야자껍질	200 mesh	10 이하	식품, 의약품 정제 및 탈색
GAC-1		입상 (Granular)	석탄	4×8 mesh	5 이하	정수기필터, 초순수 등
GAC-2			야자껍질	4×8 mesh	5 이하	하수, 오수 처리 등

※ 200 mesh (0.075 mm), 4 mesh (4.75 mm), 8 mesh(2.36 mm)

2) 평가항목

본 평가에서는 활성탄을 대상으로 화재폭발 등의 물리적위험성을 평가하기 위해 기본 특성, 열적 특성, 부유분진의 폭발위험성 등 3개 분야로 구분하여 시험을 실시하였으며 각 분야별 평가항목 및 시험규격 등을 요약하여 <표 2>에 나타내었다. 분진폭발특성 시험은 분진 시료가 공기와 혼합되어 부유상태를 유지한 상태에서 화학점화기로 착화시키게 되는데 2종의 입상활성탄은 입자크기가 4×8 mesh로 분진운 형성이 어려워 분진폭발특성 시험대상에서 제외하였다.

<표 2> 평가항목 및 방법

구분	평가항목	평가내용
기본 특성	입도분석	KS A ISO 13320 규격에 의해 레이저 회절/산란법에 의한 건식 입도분석으로 고체 시료의 평균 입자크기 및 분포 평가
	주사전자현미경 (SEM)	다양한 배율에서 공극 등 표면 미세구조 평가
열적 특성	열중량분석 (TGA)	산화반응에 따른 중량변화 및 발열 거동 평가
	시차주사열량계 (DSC)	산화반응에 의한 발열 거동 평가
부유분진의 폭발 위험성	분진폭발특성	BS EN 14034-1 규격에 의해 분진폭발에 의해 발생하는 최대폭발 압력 평가
		BS EN 14034-2 규격에 의해 분진폭발에 의해 발생하는 폭발압력의 최대상승속도를 평가
		BS EN 14034-3 규격에 의해 시료의 분진폭발 하한농도 평가

II. 활성탄의 특성 및 사고사례

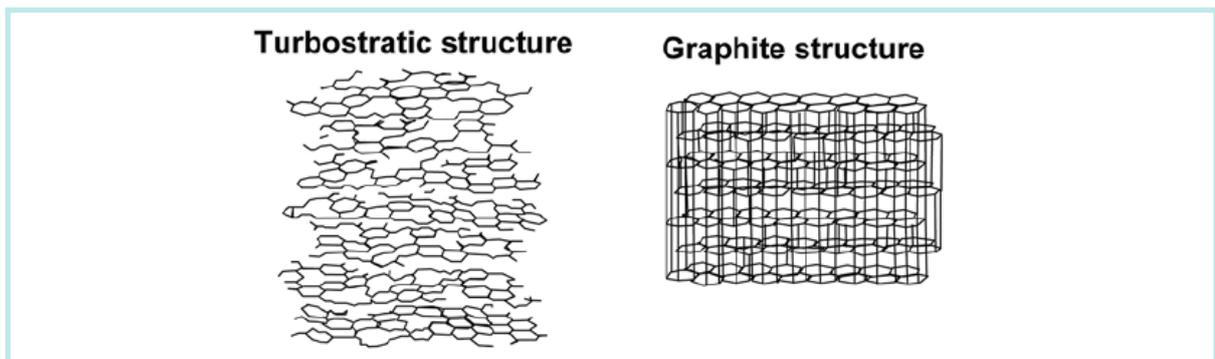
1. 활성탄의 특성

1) 활성탄이란

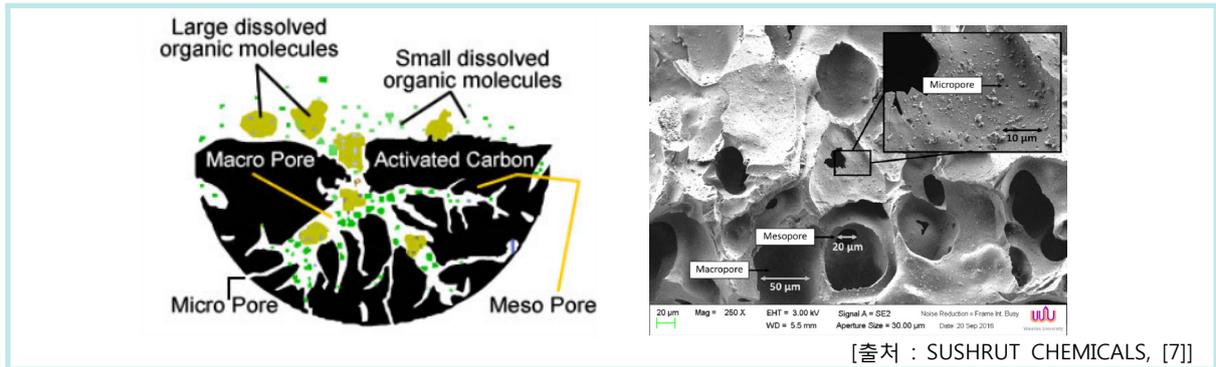
숯(char)이란 ‘나무를 숯가마에 넣어서 구워낸 검은 덩어리’로 재(ash)가 되기 이전의 탄소덩어리’를 말하는데, 목재를 300 ~ 500 °C의 고열에서 일차적으로 탄화시킨 것이다. 숯의 까만색은 숯의 주성분을 이루고 있는 탄소성분 때문이며 탄소질 원료를 탄화만 시켰을 뿐 활성화가 되지 않은 상태로 소량의 세공과 흡착능력을 가지고 있다. 이 탄화된 숯을 더 큰 다공성을 얻기 위해 물리화학적인 활성화 처리를 한번 더 거친 것을 활성탄이라 한다.

2) 활성탄의 구조

활성탄의 구조가 일반적인 탄소와 다른 점은 일반 탄소는 육각형의 격자를 이루며 규칙적인 배열을 이루지만 활성탄의 배열은 그 층이 불규칙적으로 쌓여 있는 층상의 탄소배열로써 난층구조(Turbostratic Structure) 또는 무정형(amorphous)구조라고 한다. 이러한 난층 형태의 결정구조는 나노미터 크기의 수많은 세공을 만들게 되는데 세공의 크기에 따라 대세공(macropore), 중간세공(mesopore), 미세세공(micropore)으로 나눌 수 있다. 대세공은 흡착질 분자를 외부에서 활성탄 내로 신속하게 진입하도록 하는 역할을 하고, 중간세공을 통해 확산되며, 미세세공은 활성탄의 비표면적 중 95 % 이상을 차지하여 분자를 흡착하는 데 사용되기 때문에 흡착용량을 좌우하게 된다.



[그림 1] 난층 및 흑연 구조[8]



[그림 2] 활성탄의 세공 구조

<표 3> IUPAC 분류에 의한 세공구조별 크기

세공구조	세공크기 (nm)	비표면적 (m ² /g)
Micro pore(미세세공)	< 2 nm	500 ~ 2,000
Meso pore (중간세공)	2 ~ 50 nm	20 ~ 500
Macro pore (대세공)	> 50 nm	~200

활성탄 표면은 탄소뿐만 아니라 산소, 수소, 질소, 황 등의 헤테로원자(heteroatom)들이 존재하며 이들을 함유한 작용기의 종류, 화학적 특성 및 상호작용에 따라 활성탄의 흡착과 촉매 작용에 중요한 영향을 미치게 되기 때문에 이들을 고려하여 표면가공이 이루어지게 된다.

활성탄의 표면을 개질하는 방법에는 가스나 열을 이용한 물리적 방법과 표면 작용기를 산, 염기 및 합침처리 등을 통해 변형시키는 화학적 방법이 있다. 물리적 개질 중 가장 많이 사용되는 열처리 방법은 비표면적과 세공 크기 분포를 증가시키며, 화학적 개질은 활성탄 표면의 산도 및 염기도를 변화시키고, 일부 표면 작용기를 도입하거나 제거하여 특별한 흡착 또는 촉매 특성을 갖도록 하게 된다.

3) 활성탄의 흡착(adsorption) 기작

흡착이란 기체 또는 액체 중의 용질 분자가 기체-고체, 액체-고체의 경계면에서 주위보다 농도가 증가하는 현상을 말한다. 활성탄의 표면과 기체 또는 액체의 용질 분자 사이의 흡착은 표면장력의 일종인 약한 반데르발스(Van der Waals) 인력에 의한 물리적 흡착과 이온결합 또는 공유결합 등의 화학적 흡착으로 나눌 수 있다. 기상흡착에는 가역적인 물리적 흡착이 많고, 액상흡착은 비가역적인 화학적 흡착이 많이 일어난다.

<표 4> 물리적 흡착과 화학적 흡착

구분	물리적 흡착	화학적 흡착
결합	반데르발스 인력에 의한 약한 결합	이온 또는 공유 결합
온도	저온에서 흡착력이 큼	온도가 높을수록 흡착력 증가
피흡착질	비선택성 (임계온도 이하 모든 기체를 흡착)	선택성 (화학반응성이 있는 피흡착질만 흡착)
흡착열	작다 (10 kcal/mol 이하)	크다 (10~30 kcal/mol)
흡·탈착	가역적	불가능(비가역)
흡착속도	빠르다	느리다

흡착되는 과정은 3단계로 구분할 수 있는데 첫 번째 단계는 피흡착질 분자들이 활성탄 외부 표면으로 이동하며, 두 번째 단계는 피흡착질이 활성탄의 대세공과 중간세공을 통해 확산하고 세 번째 단계는 확산된 피흡착질이 미세세공 내부표면과의 결합 또는 채워지는 과정이다.

4) 활성탄의 분류

활성탄은 다양한 형상(분말상, 입상, 섬유상 등)으로 제조될 수 있으며, 입상활성탄은 모양이 각기 다른 파쇄 활성탄과 일정한 모양을 가지는 구형 조립 활성탄, 원주형 조립 활성탄 등으로 나누어진다. 입상활성탄은 밀링(milling) 및 체질(sieving)을 통하여 일정 크기의 부정형의 형태를 가지고 있으며 분진발생이 없고 공정상 취급하기 편리하며 사용 후 활성화하여 재사용할 수 있다. 분말활성탄은 표면적이 넓기 때문에 처리효율이 높은 반면 재생이 거의 불가능하며 사용시 분진이 발생하고 폐기물로 인한 처리비용이 발생하는 단점을 가지고 있다. 그 형상에 따라 물리적 특성이 달라지기 때문에 흡착특성이나 기계적 강도 등에 차이가 발생하게 된다. 입상 및 파쇄상은 주로 대기 정화 및 정수용 필터 등으로, 조립상은 용매 회수용, 클린룸 등의 공정에 활용되며 활성탄 분말은 고성능 전극재료 생산에도 사용된다.



[그림 3] 물리적 형상별 활성탄 종류

<표 5> 물리적 형상에 의한 분류

분류	특징
분말상	통상 200 mesh 이하의 입도
입상/파쇄상	입자크기가 보통 3~200 mesh로 불규칙한 형상
조립상(성형)	규격크기의 형상으로 주로 구형, 원주형
섬유상(fiber)	cloth상, 특수형상, 액체상, paint상 등

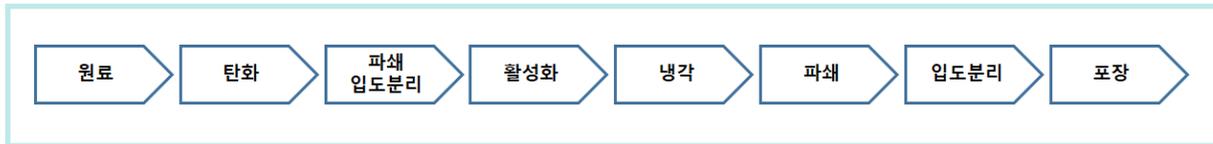
<표 6> 형상별 활성탄의 특징

구분	입상활성탄 (GAC, Granular)	분말활성탄 (PAC, Powder)
밀도 (kg/m ³)	400 ~ 500	360 ~ 740
비표면적 (m ² /g)	400 ~ 1,300	360 ~ 740
평균입경 (mm)	1.1 ~ 1.6	0.1 이하
특징	<ul style="list-style-type: none"> · 흡착속도가 느리다 · 물과 분리가 쉽고 재사용 가능 · 흡착탑에서 충전하거나 유동상에서 사용 · 취급이 용이 	<ul style="list-style-type: none"> · 흡착속도가 빠르다 · 복잡한 장치가 필요하지 않음 · 분말의 비산이 있고 취급이 불편

출발원료에 따라 식물질, 석탄질, 광물질 및 기타 폐기물로 나누어지고, 또한 활성화 방법에 따라 화학적 활성화(chemical activation)에 의한 약품활성탄과 물리적 활성화(physical activation)에 의한 가스활성탄으로 분류할 수 있다. 가스활성화는 수증기, 이산화탄소, 산소 등의 가스를 이용하며, 약품활성화는 화학약품인 염화아연, 인산, 황산 등을 침적시켜 가열하며 탈수 및 산화반응에 의해 세공을 갖도록 하는 제조방법이다. 또한 용도에 따라 휘발성 유기화합물 등을 제거하는 기상 흡착용 및 상수처리, 폐수 처리에 사용되는 액상 흡착용, 촉매용 등으로 구분할 수 있다.

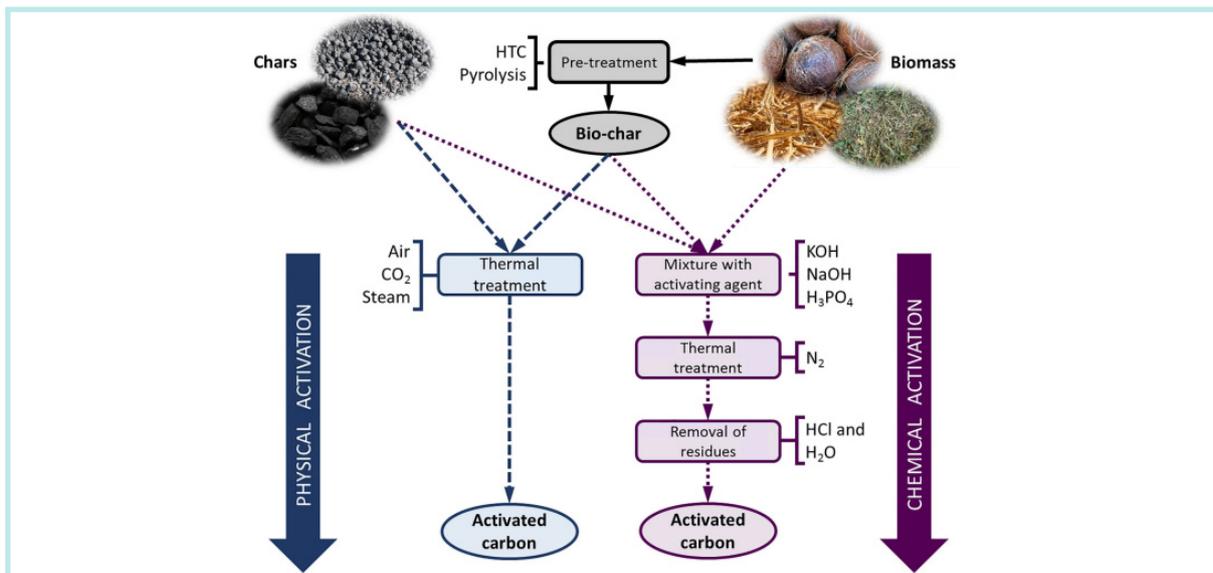
2. 활성탄의 제조방법

활성탄의 제조공정은 원료의 전처리, 탄화, 활성화 및 파쇄, 입도분리 등의 후처리로 구분할 수 있으며 가장 중요한 공정은 탄화 공정과 활성화 공정으로 볼 수 있다.



[그림 4] 활성탄 제조 순서도

탄화(carbonization)는 수소, 산소, 질소, 황 등의 비탄소 성분을 감소시켜 활성화에 필요한 탄소질 재료를 얻기 위한 공정으로써 상온에서 400 °C까지 가열하여 탈수, 탈산 등의 1차 분해가 일어나고 -O- 결합은 남아있게 된다. 400 ~ 700 °C에서는 산소 결합이 끊어지면서 산소가 물, CO, CO₂ 등의 형태로 방출되며 휘발분은 대부분 제거되는 공정으로써 고정탄소가 주로 남게 된다. 활성화(activation)는 800 °C에서 1,100 °C의 온도범위에서 일어나는 탄소의 산화반응으로 탄화물의 표면을 침식시켜 미세 세공 구조를 발달시키는 공정으로 물리적 활성화법과 화학적 활성화법으로 나눌 수 있다[그림 5]. 물리적 활성화는 300 ~ 1,000 °C범위의 온도에서 증기, 이산화탄소, 공기 또는 이들의 혼합물과 같은 산화가스를 포함하는 대기에서 탄소질 재료에 대한 가스화 과정이다. 화학적 활성화는 수산화칼륨, 수산화나트륨, 인산 등의 화합물을 혼합하여 400 ~ 900 °C의 온도에서 열분해시킨 후 세척하여 활성화과정에서 생성된 잔류물을 제거한다.



[그림 5] 물리적 및 화학적 활성화에 의한 활성탄 제조 과정 [11]

3. 활성탄 관련 업종의 사고사례

유기용제를 사용하는 대부분의 화학공장에서는 휘발성유기화합물(VOC)의 대기배출량을 줄이고 유기용매를 회수하기 위해 주로 활성탄 흡착탑을 설치하여 사용하고 있다. 그러나 이러한 흡착설비 시스템에서 화재가 종종 발생하는데 활성탄 표면에 흡착된 물질로 인한 흡착열 축적 및 활성탄 입자끼리 부딪혀 발생한 정전기에 의한 불씨 형성 등이 원인으로 지적되고 있다.

<표 7>의 국내 활성탄 관련 사고사례를 살펴보면 주로 집진설비 내 유기용제의 흡착열, 저장창고 보관중 축열에 의한 자연발화가 화재로 이어지는 경우가 대부분을 차지하고 있다. 이러한 탄소 흡착 시스템의 화재가능성은 밤에 증가할 수 있는데 낮동안에는 고온으로 인해 증기가 팽창하며 대기로 배출될 수 있으나 밤에 온도가 떨어지면 약간의 진공이 생성되고 공기가 유입되면서 흡착에 의해 생성된 열로 탄소 표면이 뜨거운 경우 탄소 위로 흡입된 공기가 산소를 제공하면서 화재를 일으킬 수 있다. 따라서 활성탄 시스템의 잠재적인 화재 위험성을 인식하고 이러한 위험을 최소화하기 위한 조치를 취해야 한다.

<표 7> 활성탄 관련 국내 사고사례

발생연월	사업장 소재	사고개요
2011년 03월	충북	유기용제가 활성탄에 흡착되면서 흡착열에 의한 자연발화
2012년 03월	대구	집진기 내부 활성탄의 열축적으로 훈소 발화
2015년 05월	경기	집진설비 내부 활성탄에 건조기에서 전달된 열이 축적되어 발화
2015년 11월	대전	건조기 내부 활성탄이 지속적으로 건조되다 자체 착화되어 화재 발생
2016년 04월	충남	집진기 내부 활성탄에 공기, 수분 등에 의한 흡착열이 축적되어 화재 발생
2016년 06월	경기	분체도장 열처리 후 배출되는 고온가스로 인해 활성탄에 열이 축적되면서 화재 발생
2016년 09월	경기	집진기(활성탄)로 유입되는 유기용제가 지속적으로 흡착되면서 자연발화

2016년 09월	충남	도장 공장 옥상의 집진기 내부 활성탄과 분진의 자연발화
2018년 06월	경남	활성탄 교체기간이 도래한 상태에서 지속적인 유기용제 흡착으로 자연발화
2018년 08월	경기	집진시설 내 활성탄의 화학반응에 의한 흡착열 축적으로 자연발화
2018년 12월	대전	건조기 내 활성탄의 열축적에 의한 착화
2020년 03월	경북	창고 보관 중이던 활성탄의 자연발화로 화재 발생
2020년 05월	경기	유증기 정화용 활성탄에 유기용제가 흡착되면서 발생한 흡착열이 축적되어 자연발화로 화재 발생
2020년 08월	부산	활성탄의 흡착열 등에 의한 자연발화로 쓰레기 저장창고 화재 발생
2021년 01월	경기	집진기 내부 가죽분진 및 슬러지 틈 사이에서 체류하던 유증기가 활성탄 및 분진에 발화점 이상으로 축적된 흡착열에 의한 폭발로 화재 발생

* 화재보험협회 사고자료

Ⅲ. 실험 장치 및 방법

1. 입도분석

입도분석장치(Particle Size Analysis)는 일정한 부피의 에멀전(Emulsion)이나 분말(powder) 상태의 시료에 대하여 입도 및 입도분포를 측정하는 분석 장비이다. 입도 분석기는 분석 원리에 따라 광산란법(Laser scattering), 현미경법, 침강법 등 크게 세 가지 분류로 나눌 수 있다. 또한 시료의 분산 상태에 따라 습식과 건식으로 나눌 수 있는데 습식은 물과 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 설계되었으며 시료 입자들에 의해 산란된 빛의 패턴을 측정하여 입자 크기 및 분포를 측정하는 방법을 사용한다. 적정한 농도의 시료를 투입한 후 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 13320의 Laser Scattering Method에 적합하도록 설계되었으며 측정방식에 따라 건식 또는 습식 모듈을 사용하여 시료를 투입하도록 되어 있다.

(1) 장비명

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

나) 제조사 : Beckman Counter

(2) 장비 구성 및 사양

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

나) 측정 가능한 입도범위 : 0.4~2,000 μm



[그림 6] 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 입경 및 분포를 산출한다.

(3) 결과 평가 : 총 3회 측정하여 결과값에 대하여 통계적 처리 절차를 거쳐 최종 입도값으로 결정한다.

2. 주사전자현미경 분석

주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)은 고체 상태에서 작은 크기의 미세 조직과 형상을 관찰할 때 널리 쓰이는 현미경으로써 초점심도가 깊고 3차원적인 영상의 관찰이 용이해서 복잡한 표면구조나 결정외형 등의 입체적인 형상을 높은 배율로 관찰할 수 있는 분석 장비인 전자현미경의 하나이다.

일반적으로 전자현미경은 가시광선 대신 높은 에너지의 전자빔을 이용하여 전자가 시편과 충돌할 때 발생하는 이차전자, 반사전자, X-선 등을 검출하여 확대 상을 촬영한다. 이를 이용하여 재료의 표면형상, 적층결합, 계면 등을 직접 관찰하여 이러한 특성이 재료의 성질들에 미치는 영향을 규명하는데 활용한다.



[그림 7] 주사전자현미경(SEM)

SEM은 10^{-5} Torr 이상의 진공 상태에 있는 시료표면을 (1 ~ 100) nm 정도의 전자선으로 x-y의 이차원방향으로 주사하여 시료표면에서 발생하는 이차전자, 가시광, 적외선, 투과전자, X선, 내부기전력 등의 신호를 검출하여 모니터에 확대 상을 표시한다. 주로 금속 등 도체, 집적회로, 산화물 등 반도체, 고분자 재료나 세라믹 등 절연물의 고체, 분말, 박막시료가 표본이 되는데 시료의 형태, 미세구조의 관찰, 구성 원소의 분포, 정성, 정량 등의 분석을 하는데 활용한다. SEM은 집광렌즈(condenser lens)와 대물렌즈(objective lens)를 가지고 있으나, 광학현미경이나 투과전자현미경(TEM)처럼 빛의 법칙에 따라서 화면을 형성하지 않고, 전자기렌즈가 전기가 통하는 시편의 표면에 초점을 형성한 전자빔 spot을 형성하고 이 spot이 관찰하고자 하는 시편부위를 주

사하여 영상을 형성한다. 이 과정 중에 여러 형태의 radiation이 발생하지만 SEM에서는 시편의 가장 표면에 가까운 영역에서 발생하는 이차전자(secondary electron)를 이용하여 영상을 출력한다.

1) 평가장비

- (1) 장비명 : S-300N
- (2) 제작사 : HITACHI INSTRUMENT(일본)
- (3) 장비구성 : 진공을 위한 진공펌프, 냉각설비를 포함하는 진공시스템과 전자총, 전자가속장치, 렌즈, 주사코일 등으로 구성된 전자광학계로 구성
- (4) 장비사양 : resolution : 3.0 nm (high vacuum mode)
magnification : 5× ~ 300,000×, Max. specimen size : 150 mm
electron gun : Tungsten filament

2) 평가방법

- (1) 분석조건
가속전압 : 10 kV / 관찰배율 : 100× ~ 2000× / 작동거리 : (10.0 ~ 11.0) mm
- (2) 시편제작
 - 시료 대(STUB)에 구리테이프를 부착하여 시료 부착을 위한 준비
 - Hand pump를 이용하여 시료를 부유시켜 시료대 위 구리테이프에 침착
 - 챔버에 시료가 부착된 시료대를 위치시키고 진공을 걸어 시료 고정
 - Ion sputter를 이용하여 금으로 시료 코팅

3. 시차주사열량계(DSC)

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시키기에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 8>과 같다. 본 시험 평가에서는 DSC를 이용한 열분석을 실시하였다.

<표 8> 열분석 측정방법의 종류

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

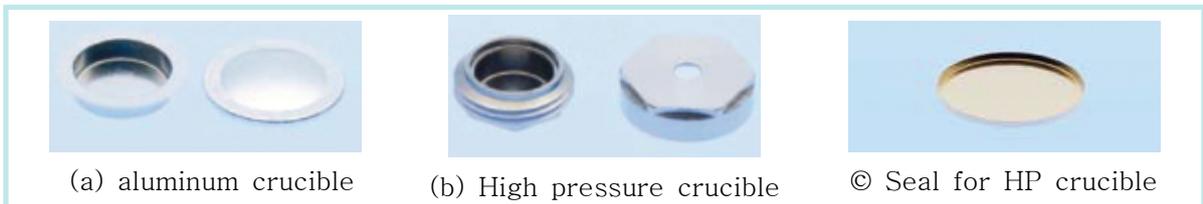
시차주사열량계(DSC)는 측정하고자 하는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W)나 밀리 와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말하며 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 $mW \cdot s$ 나 mJ 로 나타낸다. 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다. 수밀리그램 정도의 시료량으로 발열량과 발열개시온도 등을 측정할 수 있기 때문에 화학물질의 열적 위험성을 예측하는 예비 시험으로 매우 유용하다.

1) 시험장비

열분석 시험에 사용된 시차주사열량계는 스위스의 METTLER TOLEDO(모델명 DSC1)에서 제작한 시험장비로 [그림 8]에 나타내었다. DSC는 시료가 담긴 crucible (pan)과 표준물질로 사용되는 빈 crucible(pan)이 들어가는 measuring cell, 시료가 담긴 crucible을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.



[그림 8] DSC(Differential scanning calorimeter) 장비



(a) aluminum crucible

(b) High pressure crucible

© Seal for HP crucible

[그림 9] DSC용 crucible(pan)

<표 9> 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

- (1) 적용 대상 : 유기 화합물, 고분자 등
 - (2) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 μl 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
 - (3) 시험 절차 : 알루미늄 재질의 pan에는 시료를 넣은 후, piercing kit를 이용하여 직경 (50~100) μm 의 핀홀(pinhole)을 만들어 내부압력과 외부압력을 평형화시킨 개방형 조건을 사용하였다. 시료량은 (1 ~ 3) mg, 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 (30 ~ 600) $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.
- ※ 시료가 반응성이 큰 경우 시료의 용기를 담는 pan의 선택이 매우 중요함. 밀폐형(통상적인 개방형이 아닌) pan의 경우 자가촉매 효과나 시료내 증발 또는 분해물질에 의한 가압효과를 유발할 수 있으며, 개방된 pan의 경우 물질의 증발 등으로 인해 열손실 등을 유발하여 실제 반응열보다 작게 나올 수 있음

4. 열중량분석

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

1) 시험장비

열중량분석기는 스위스의 METTLER TOLEDO에서 제작한 시험장비(모델명 TGA/DSC1)로 [그림 10]에 나타내었다. TGA는 Furnace(가열로), Microbalance(저울), 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (15 ~ 150) °C의 작동범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있고 사양은 <표 10>과 같다.



(a) TGA

(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 10] TGA(Thermo gravimetric analysis) 장비

<표 10> 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

- (1) 적용 대상 : 산화반응이나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 질량 변화가 일어나는 물질
- (2) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µl로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- (3) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 (5 ~ 6) mg을 분취하여 alumina(Aluminum oxide) 재질의 open pan에 시료를 담아 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 m/min)에서 10 °C/min의 승온속도로 (30 ~ 800) °C의 온도범위에서 측정하였다.

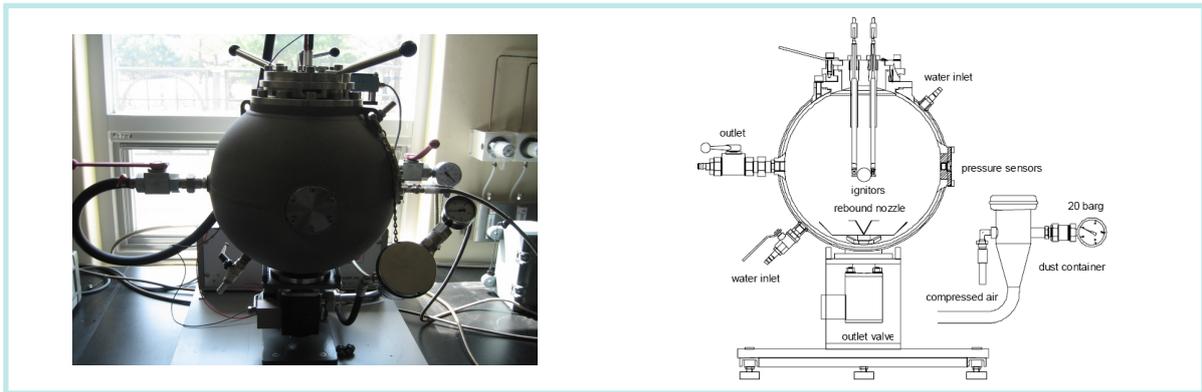
5. 분진폭발 특성 시험

분진폭발의 가능성 및 폭발위력은 동일한 화학적 조성을 갖는 물질이라 할지라도 입자크기 및 입도분포와 같은 분진의 물리적 형상과 수분을 포함하여 분진 내에 포함된 다른 가연성 물질의 종류 및 양에 따라서 달라질 수 있다. 따라서 분진에 의한 폭발위험성을 정확하게 평가하기 위해서는 평가대상 공정에서 취급하는 분진을 직접적인 대상으로 하는 것이 합리적이라고 할 수 있다. 부유분진의 폭발가능성 및 그 위력은 특별하게 설계된 시험 장치에 의해서 평가될 수 있는데, 대표적으로 20-L Apparatus를 들 수 있다. 20 L 장치는 분진폭발의 위력을 평가하기 위한 설비로써 시험결과를 통해서 분진운의 최대폭발압력(Pmax) 최대폭발압력상승속도((dP/dt)max) 및 폭발하한계(LEL_dust)를 측정할 수 있다.

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

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

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



[그림 11] Siwek 20-L Apparatus

부유분진의 최대폭발압력(P_{max}), 분진폭발지수(K_{st})를 산출하기 위한 최대압력상승속도($(dP/dt)_{max}$), 폭발하한계(LEL)는 Siwek 20-L Apparatus로 측정한다. 일정 농도의 분진을 6 리터의 분진 저장 컨테이너에 넣고 20 bar의 공기를 불어 넣어 분진 컨테이너에서 혼합시키고, 밸브를 순간적으로 열어 분진-공기 혼합물을 20 리터의 구형 용기 내에 부유·분산시킨 후에, 두 전극사이로 전압을 인가하여 화학점화기를 폭발시킨다. 점화기의 폭발 후에는 해당 농도에서의 분진-공기 혼합물의 폭발 여부 및 폭발시에 발생하는 압력을 관찰하고 분진폭발에 따른 최대압력상승속도와 최대압력을 측정하는 방식이다. 화학점화기는 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 측정 시에는 10 kJ을, 폭발하한계 측정 시에는 2 kJ을 사용하며, 점화지연시간은 60 ms로 설정한다. 다양한 분진농도 범위의 반복 시험을 통하여 폭발성, 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 폭발하한계 등의 폭발 파라미터를 측정한다. 분진폭발특성 시험에 적용되는 국제시험규격은 <표 11>과 같다.

<표 11> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격

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

IV. 결과 및 고찰

1. 입도분석 결과

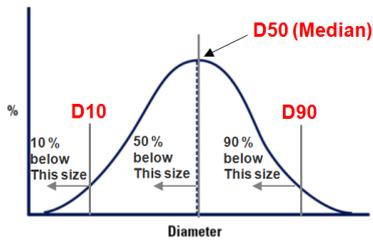
분진의 입도분포는 폭발강도나 점화민감도 등의 분진폭발특성에 큰 영향을 미치는 주요인자로서 분진의 화재·폭발 위험성 평가에 있어서 기본적으로 측정되어야 한다. 일반적으로 입자크기가 작을수록 폭발하한농도는 낮아지고 폭발압력은 증가하는 경향을 보인다. 본 평가에서는 레이저 회절법 원리를 이용한 건식방식의 입도분석기를 사용하여 입도분포를 측정하였다. 입상활성탄의 크기는 장비의 측정범위를 초과하여 입도분석 평가 대상에서 제외하였으며 분말활성탄을 대상으로 건조, 분쇄 등의 전처리는 실시하지 않고 실험을 실시하였다.

체적(Volume equivalent sphere diameter)에 따른 분진의 측정 결과는 <표 12>, [그림 12] ~ [그림 13]과 같다. 1.6 ~ 1.7 μm 부근을 중심으로 양측에 피크를 가지는 이산형 분포(bimodal distribution)을 보인다. 중간값은 체적 기준의 누적 도수 분포가 50 %를 나타낼 때의 입자 지름(직경) d_{50} 으로 PAC-1(석탄계) 및 PAC-2(야자계) 분말활성탄 각각 1.73 μm 및 1.65 μm 이며, 0.4 ~ 3 μm 의 입도 범위를 보였다. 일반적으로 분진폭발과 관련된 입도의 평가는 체적평균값을 기준으로 표현하며, 문헌에 의하면 유기물질의 경우는 평균입경이 500 μm 이하에서, 금속분진은 100 μm 이하에서 분진폭발의 위험성이 있는 것으로 알려져 있다. 평가대상 시료 2종은 모두 3 μm 이하로 미세분진 수준으로 매우 작은 입자 크기를 가지고 있어 부유가능성 및 분진폭발의 발생위험성이 있다고 할 수 있다.

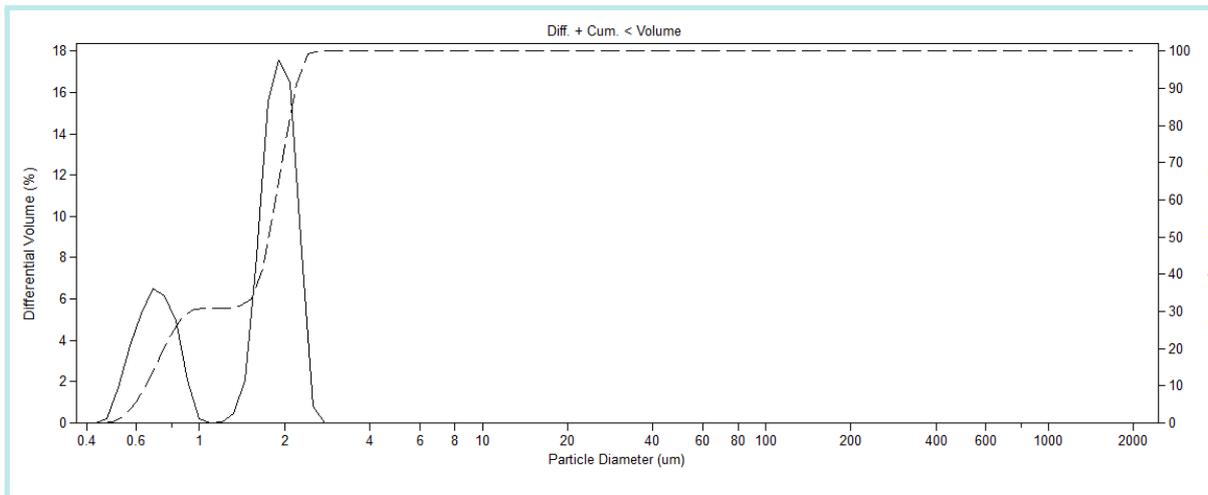
<표 12> 입도분석 시험 결과

시료명	시험결과 [μm]				
	Median (중간값)	S.D.	d_{10}	d_{50}	d_{90}
PAC-1	1.73	0.05	0.76	1.73	2.19
PAC-2	1.65	0.04	0.75	1.65	2.22

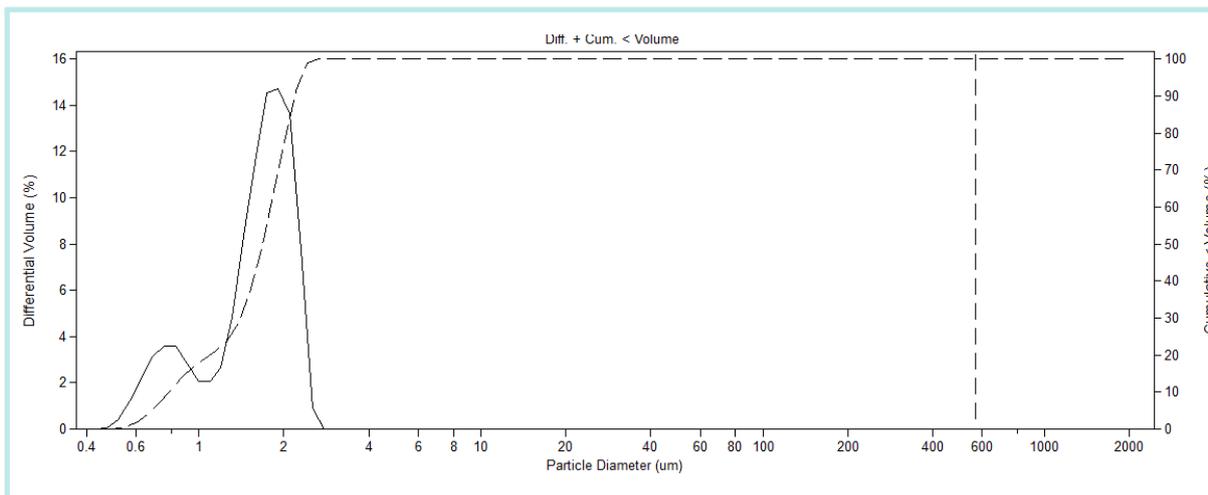
※ 참조



D₁₀	전체 분포상에서 10 %일 때의 입도
D₅₀ (Median)	전체 분포상에서 50 %일 때의 입도
D₉₀	전체 분포상에서 90 %일 때의 입도



[그림 12] PAC-1 의 입도분포 결과



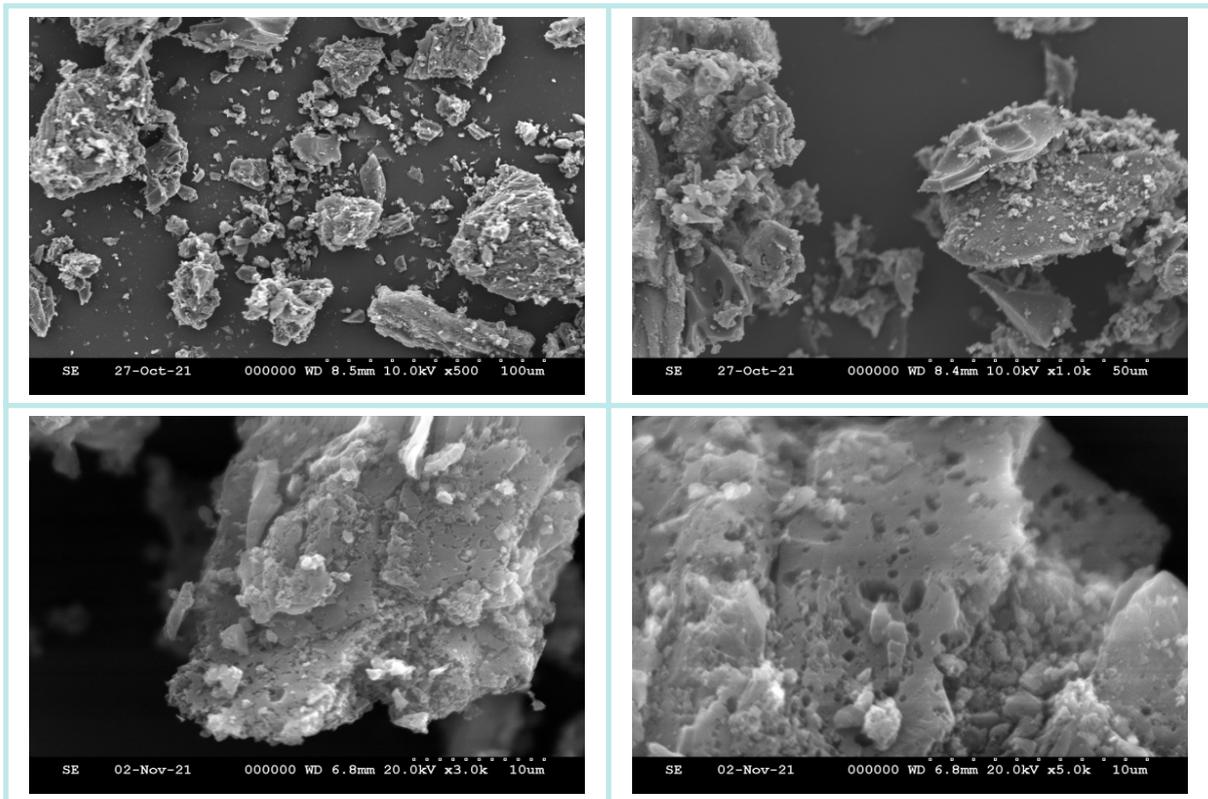
[그림 13] PAC-2 입도분포 결과

2. 전자주사현미경 결과

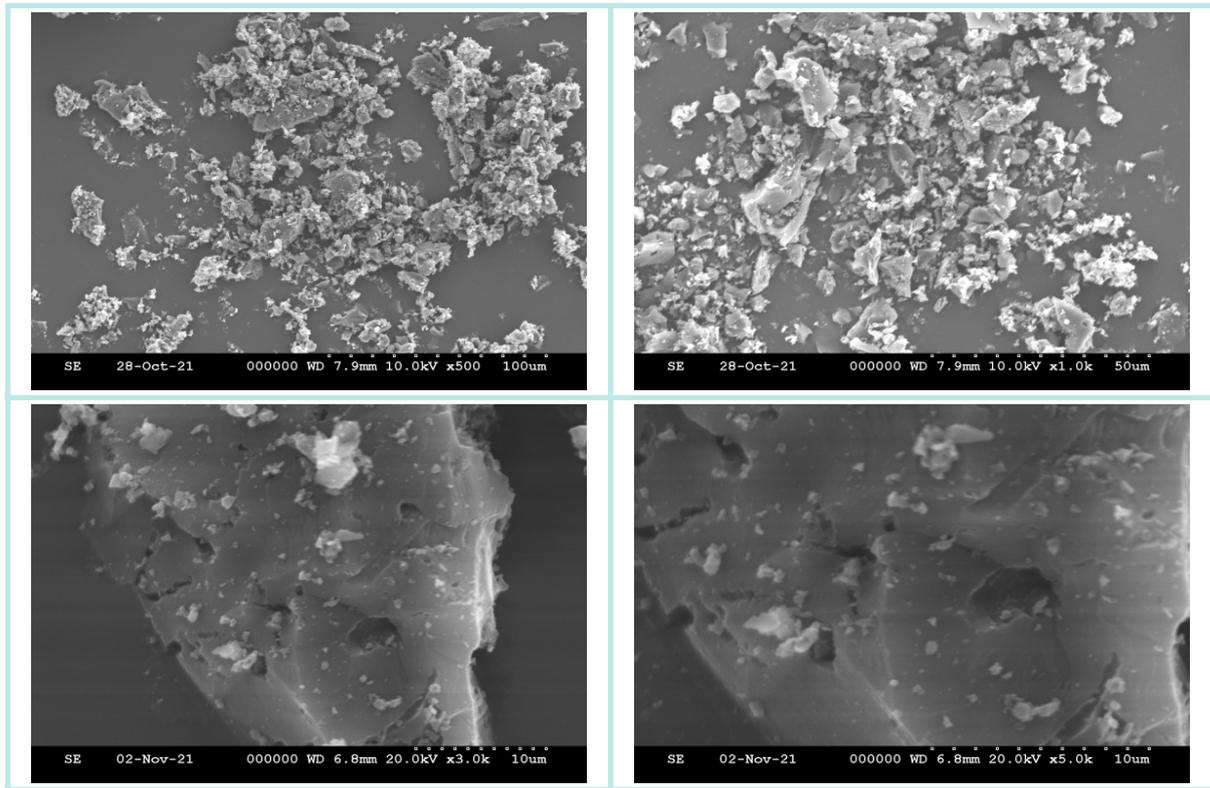
분진에 의한 화재폭발은 고체 입자가 공기 중 산소와 반응하는 산화반응의 일종으로 반응속도에 따른 에너지 방출속도에 따라 화재 또는 폭발이라는 물리적 위험성으로 발현된다고 할 수 있다. 따라서 분진의 쉽게 점화될 수 있는 성질과 폭발의 강도는 입자의 크기 또는 비표면적과 같은 특성에 영향을 받게 되는데 표면적이 클수록 산소와의 반응속도도 커지며 폭발도 더 강해지게 된다.

활성탄 분진의 경우, 피흡착질을 세공에 담아두는 흡착의 역할을 하는 것은 미세세공으로 일반적으로 야자계 활성탄이 석탄계보다 미세세공을 많이 가지고 있어 비표면적은 넓고 세공용적은 작은 특성을 갖게 된다.

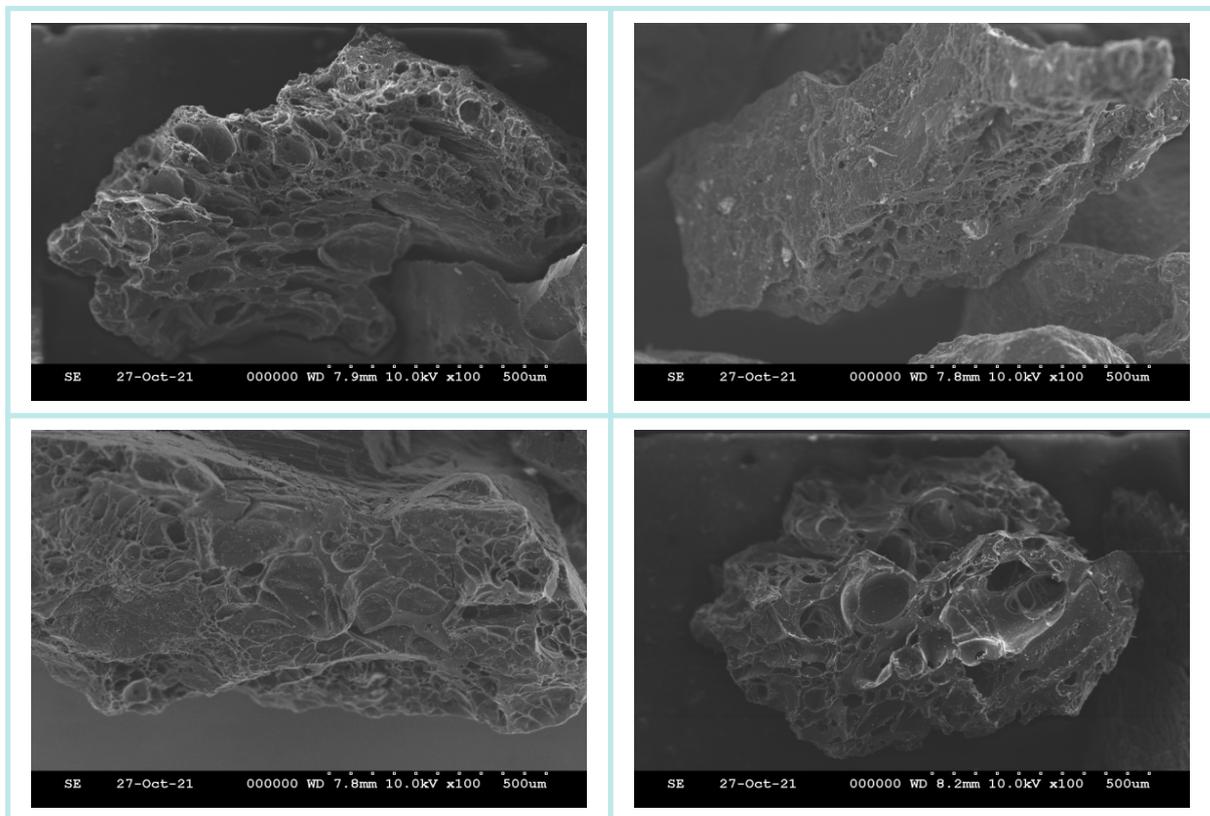
전자주사현미경(SEM)을 이용하여 활성탄 4종에 대해 표면분석을 실시한 결과를 [그림 14] ~ [그림 17]에 나타내었다. PAC-1(석탄계 분말활성탄)은 야자계와 비교하여 매우 미세한 입자부터 50 μm 까지 입도분포가 불균질하며, 입상활성탄의 경우 야자계가 석탄계에 비해 표면이 매끄럽게 이루어져 있으며 세공구조가 작은 형태로 존재함을 알 수 있다.



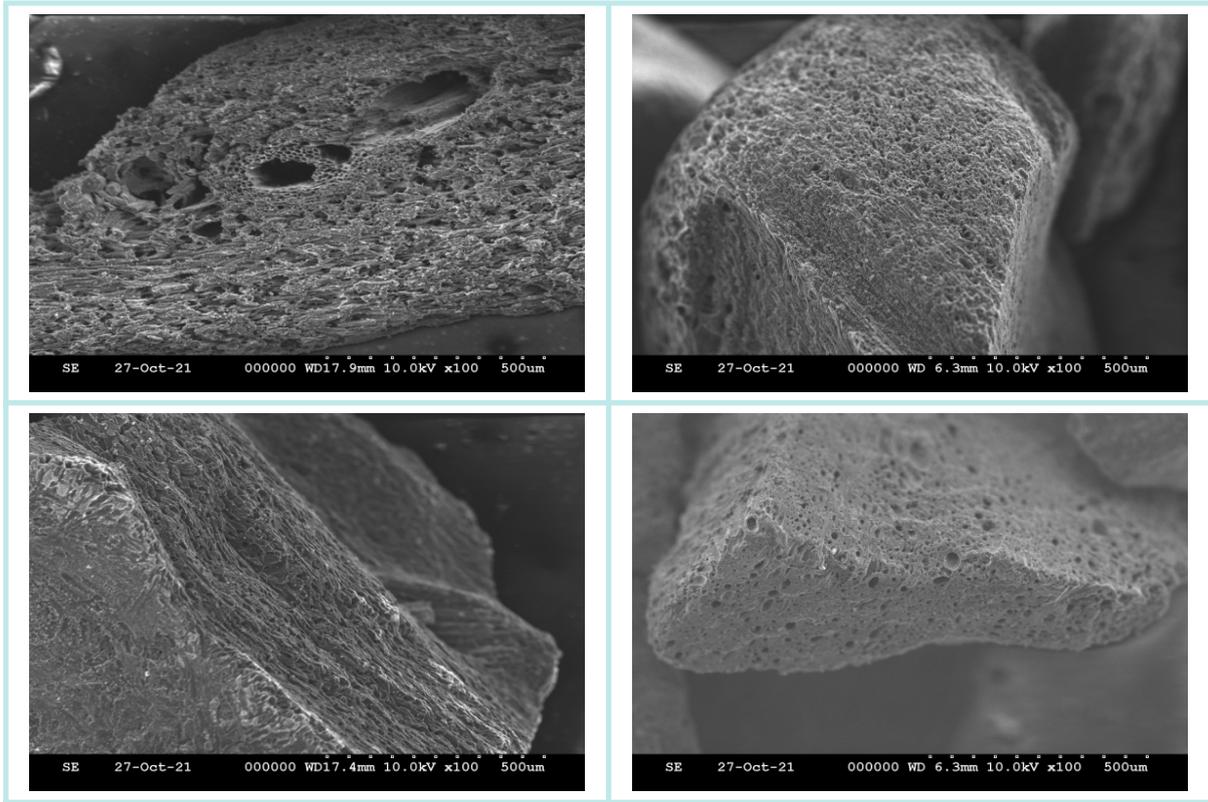
[그림 14] PAC-1 SEM 분석결과



[그림 15] PAC-2 SEM 분석결과



[그림 16] GAC-1의 SEM 분석결과



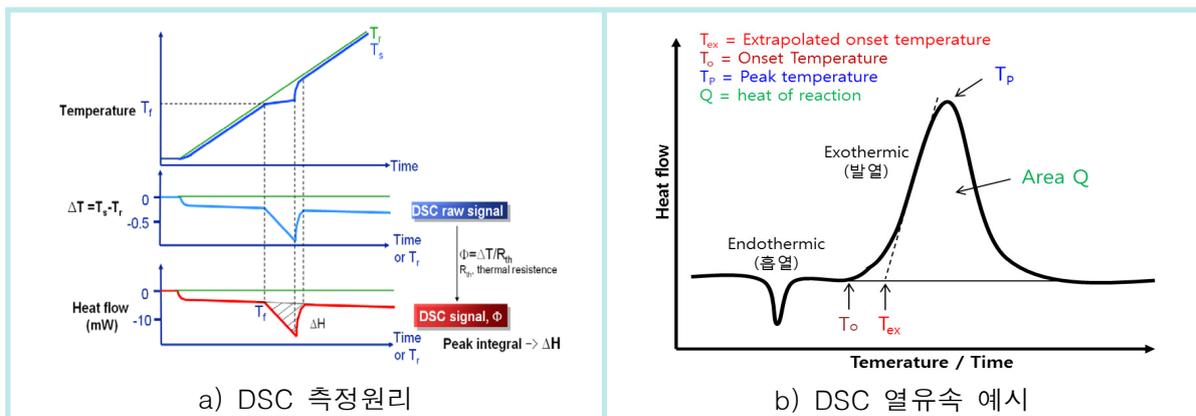
[그림 17] GAC-2의 SEM 분석결과

3. 시차주사열량분석 결과

DSC는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(difference in heat flow)를 측정하게 된다[그림 18]. 시험조건은 <표 13>과 같고, 스크리닝 시험을 수행한 결과를 <표 14>에 요약하였다.

<표 13> DSC 시험조건

가열범위	승온속도	분위기	Pan 타입	시료량
(30 ~ 600) °C	10 °C/min	공기	개방형 pan	(1 ~ 2) mg



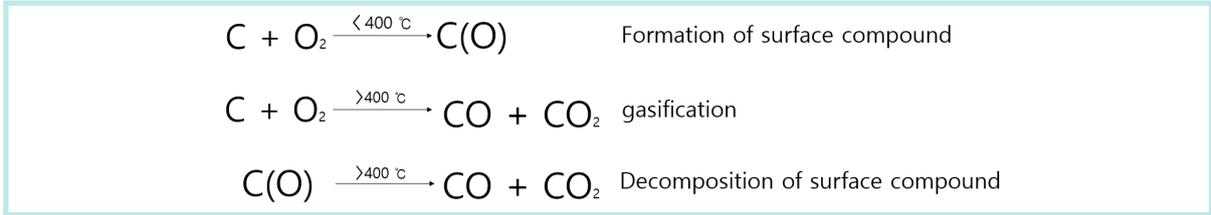
[그림 18] DSC 측정원리 및 열유속 예시

<표 14> DSC 시험결과

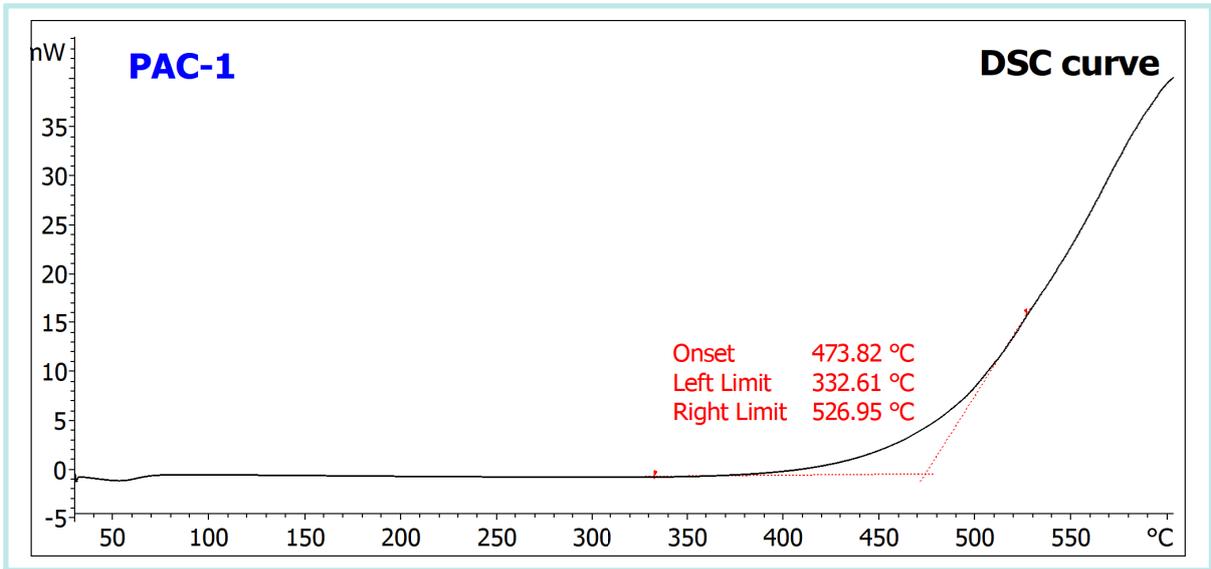
구분	T _o (발열개시온도)	T _{ex} (외삽발열개시온도)
PAC-1	333	474
PAC-2	394	513
GAC-1	414	513
GAC-2	273	404

T_o는 기준선(baseline)을 이탈하는 즉, 용융 및 분해 등의 반응이 시작되는 지점의 개시온도를, T_{ex}는 기준선과 발열/흡열 그래프의 접선을 외삽(extrapolation)하여 만나는 지점의 온도를 의미한다. 활성탄 4개 시료에 대한 열분석 결과, 각각의 발열개시온도에서부터 산화반응에 의한 발열이 시작되며, GAC-2(야자계 입상 활성탄)의 발열개시온도가 273 °C로 가장 낮았다. 탄소는 공기, 탄산가스, 산소 하에서 열처리에 의해서

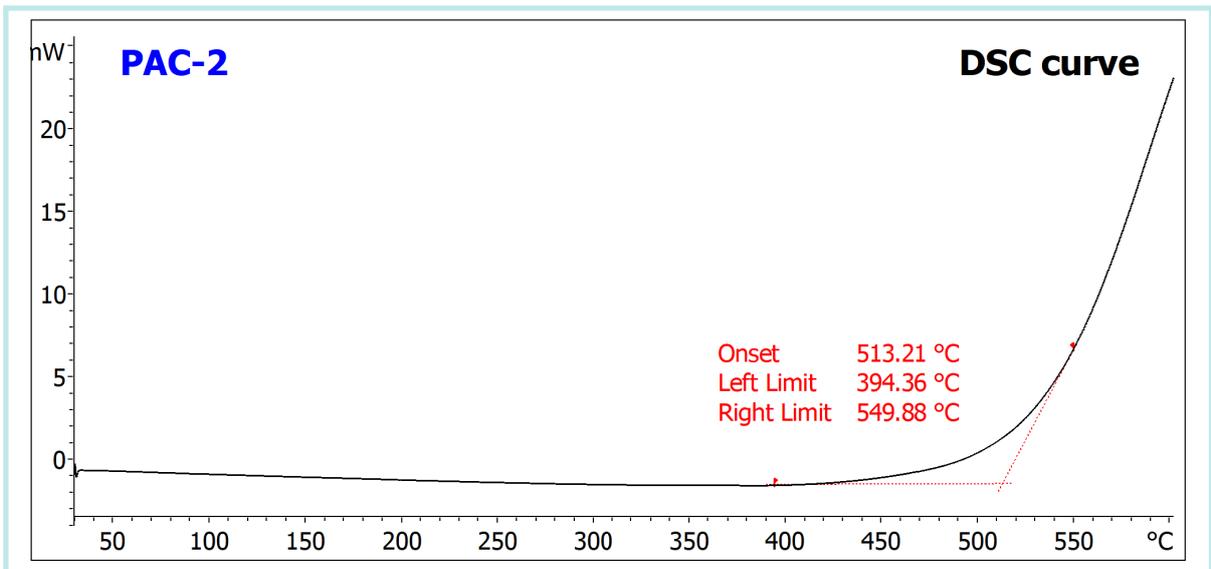
산화되는데 활성탄은 400 °C 이하에서 산소의 화학흡착(chemisorption)으로 탄소-산소 표면의 화합물(carbon-oxygen surface compound)이 형성되며, 400 °C 이상에서는 표면 화합물의 분해가 일어나며 탄소의 가스화가 우세해진다.



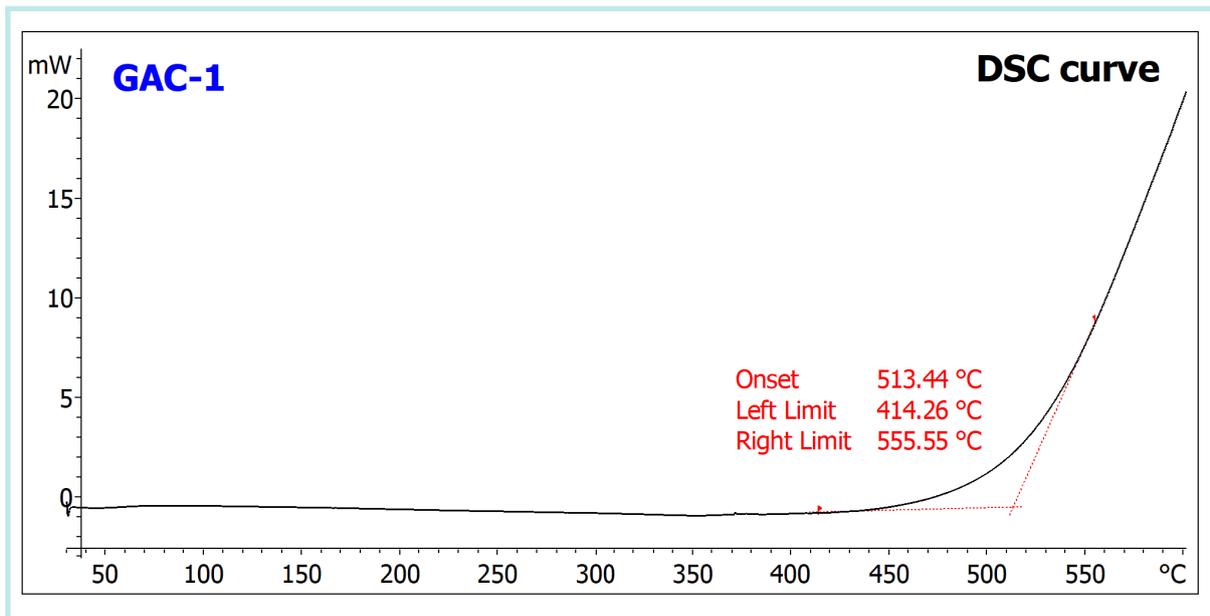
[그림 19] 활성탄의 산화 과정[14]



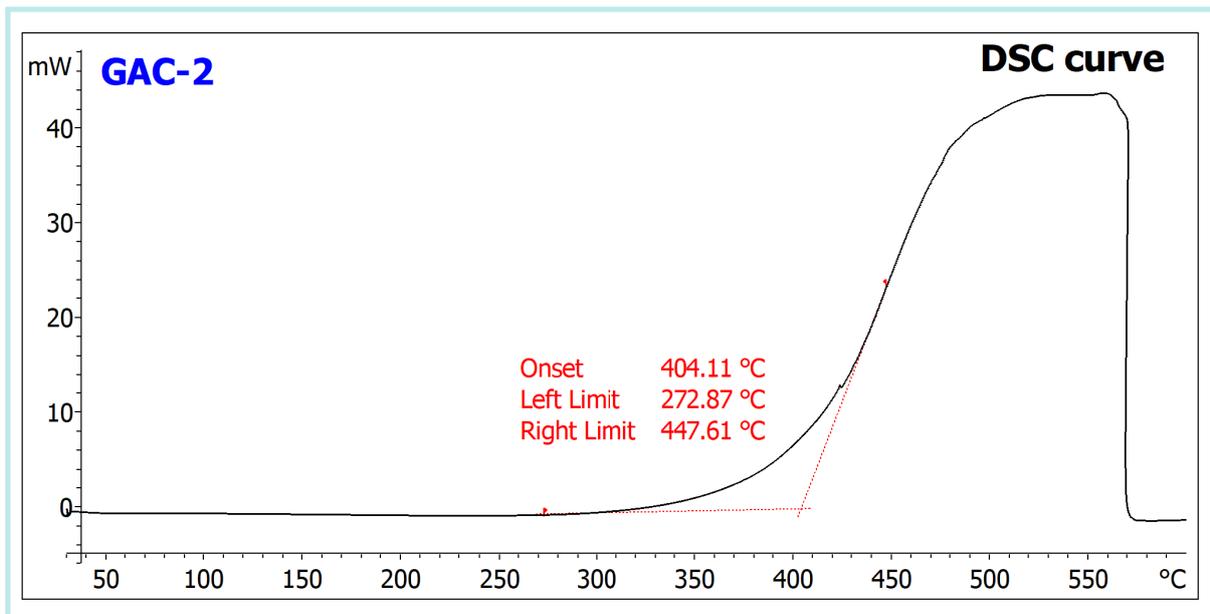
[그림 20] PAC-1의 DSC 결과



[그림 21] PAC-2의 DSC 결과



[그림 22] GAC-1의 DSC 결과



[그림 23] GAC-2의 DSC 결과

활성탄의 열적 안정성은 자연발화온도(SIT, Spontaneous Ignition Temperature), 산화개시온도(PIO, Point of Initial Oxidation) 두 가지 측정 기준을 사용하여 평가되는데 Suzin 등(1999)은 열분석을 통해 측정된 열유속 곡선에서 활성탄 점화과정의 온도 기준에 대해 제시하였다. 기준선을 이탈하는 발열개시온도를 산화개시온도(PIO)로, 변곡점에 대한 접선이 기준선과 교차하는 온도를 자연발화온도(SIT)로 평가하였으며 SIT 및 PIO는 공정조건(공기 유량 및 온도, 상대 습도, 가열속도, 단열 등)과 탄소의

물리적인 조건(입자 크기, 부피밀도 등), 탄소의 고유특성(표면적, 함침제)에 따라 달라질 수 있다. 본 평가에서 실시한 DSC의 결과를 반영하여 외삽발열개시온도를 자연발화온도로 평가할 수 있으나 이는 활성탄에 대한 고유특성이 아니며 승온속도, 산소농도 등의 실험조건에 따라 달라질 수 있으며 화학약품 처리, 가연성물질의 흡착 등에 의해 발화온도는 현저히 낮아질 수 있다.

4. 열중량분석 결과

활성탄 내 수분과 휘발성물질의 존재여부 및 함량과 열적 특성을 평가하기 위해 열중량분석을 실시하였으며 그 결과를 요약하여 <표 16>에 나타내었다.

<표 15> TGA 시험조건

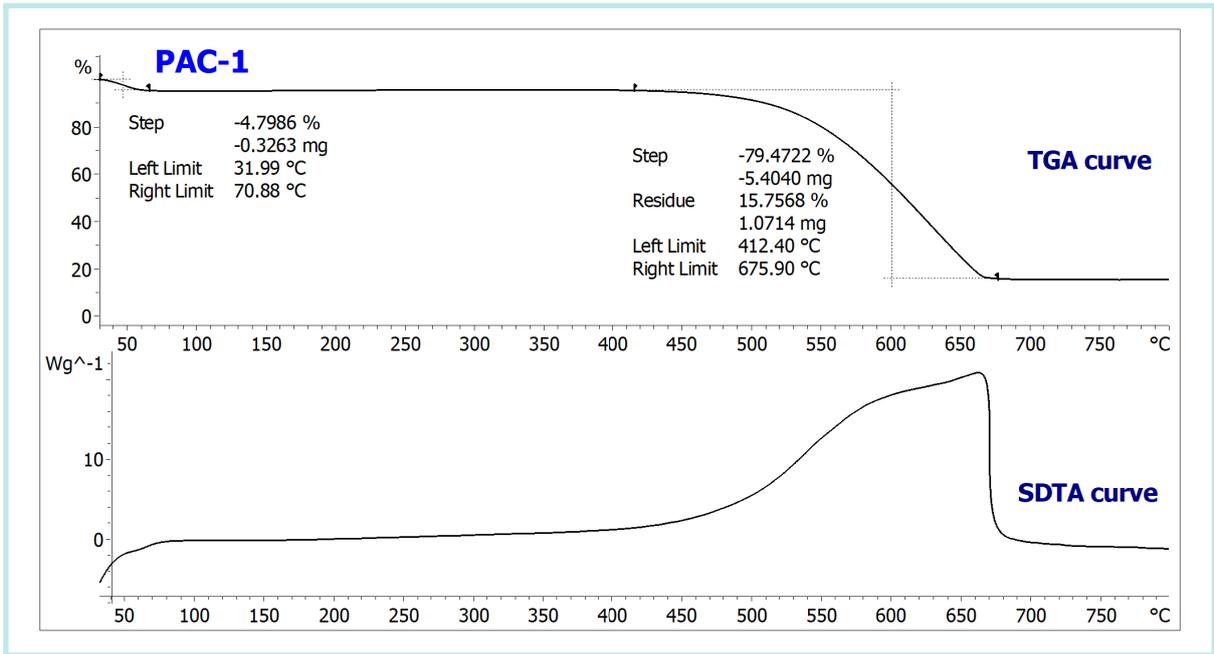
가열범위	승온속도	분위기	Pan 타입	시료량
(30 ~ 1,100) °C	10 °C/min	공기	개방형 pan	(6 ~ 8) mg

<표 16> TGA 시험결과

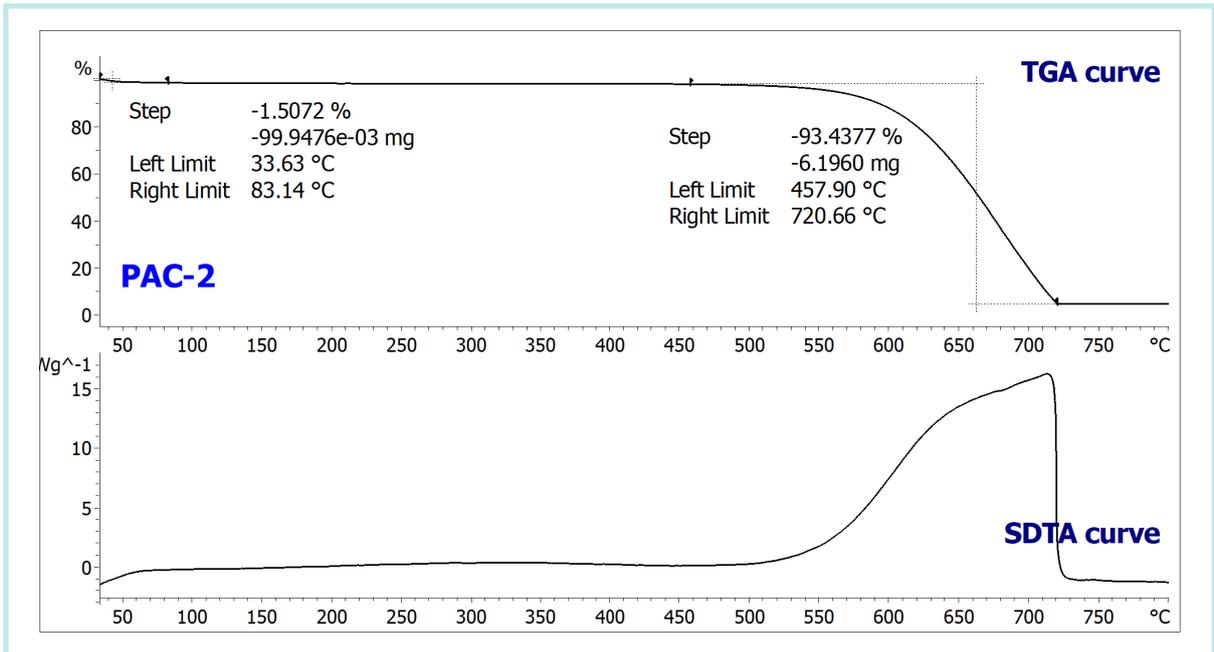
시료명	분석결과			
	1단계 (수분 탈착)		2단계 (CO ₂ 방출)	
	온도범위 [°C]	질량감소율 [%]	온도범위 [°C]	질량감소율 [%]
PAC-1	32 ~ 70	-5	412 ~ 676	-93
PAC-2	34 ~ 83	-2	458 ~ 721	-93
GAC-1	32 ~ 95	-10	483 ~ 801	-83
GAC-2	32 ~ 80	-8	318 ~ 698	-88

TGA 시험을 통해 2개의 그래프를 얻을 수 있는데 열중량변화(TGA, Thermal Gravimetric Analysis) 그래프에서 가열에 따른 증발이나 가스를 생성하는 화학반응, 분해 등에 의해 중량변화가 발생하며 microbalance(저울)에 의해 연속적으로 무게가 측정된다. 아래 그래프는 시차열분석(SDTA, Single Differential Thermal Analysis) 그래프로 가열에 따른 열유속변화를 나타내며 열에너지는 시료의 엔탈피 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 흡열, 방출하면 발열이 된다.

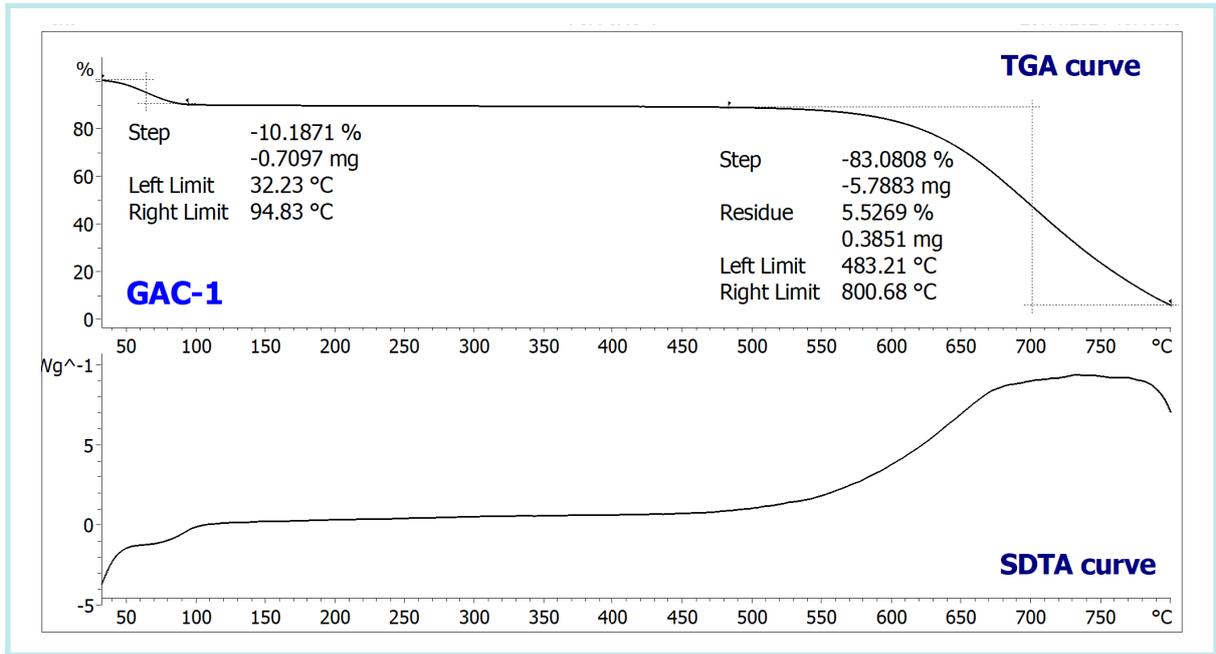
첫 번째 중량감소 단계에서는 흡착된 수분과 휘발성물질의 휘발로 인한 감소이며, 두 번째 중량감소 단계에서는 탄소의 산화로 인한 이산화탄소의 방출로 중량이 감소하게 된다. 이후 회분(ash)이 잔류물로 남아 있으며 PAC-1는 2%, PAC-2는 5 %, GAC-1은 7%, GAC-2는 4 %이다. 일반적으로 회분은 800 °C에서 미네랄성분을 각 산화물로 변환시켜 측정하게 되며, 회분은 주로 실리카와 알루미늄으로 구성되며 그 양은 제품 생산에 사용되는 기본원료에 따라 다르게 된다.



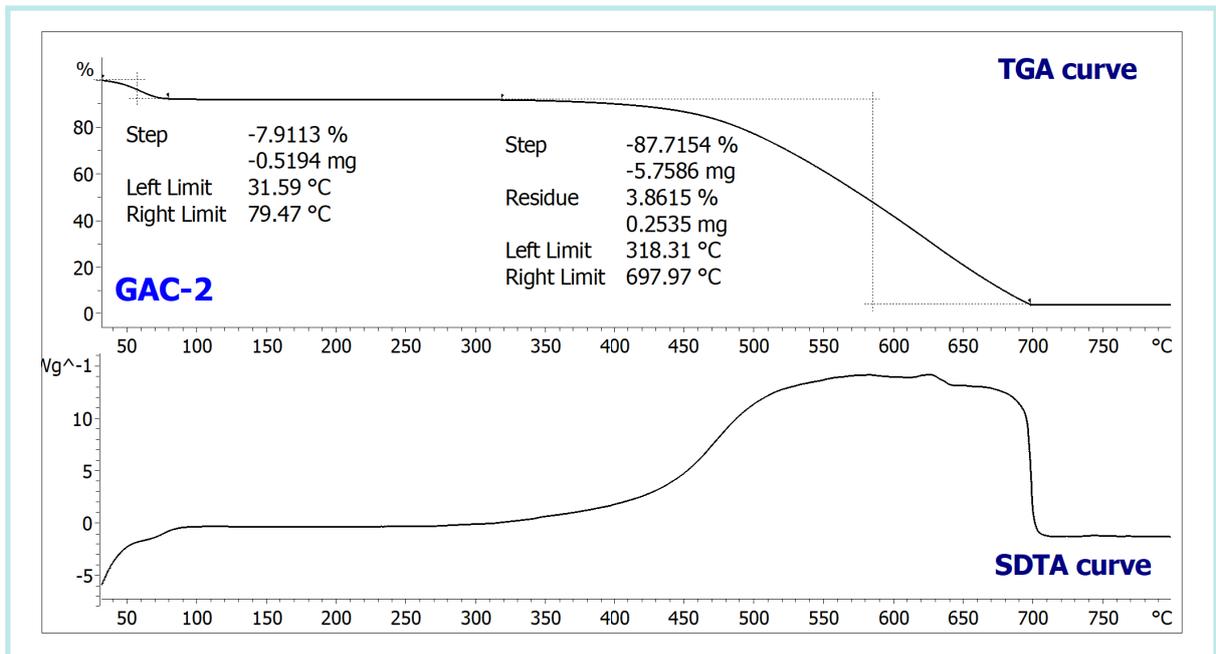
[그림 24] PAC-1 TGA 결과



[그림 25] PAC-2의 TGA 결과



[그림 26] GAC-1의 TGA 결과

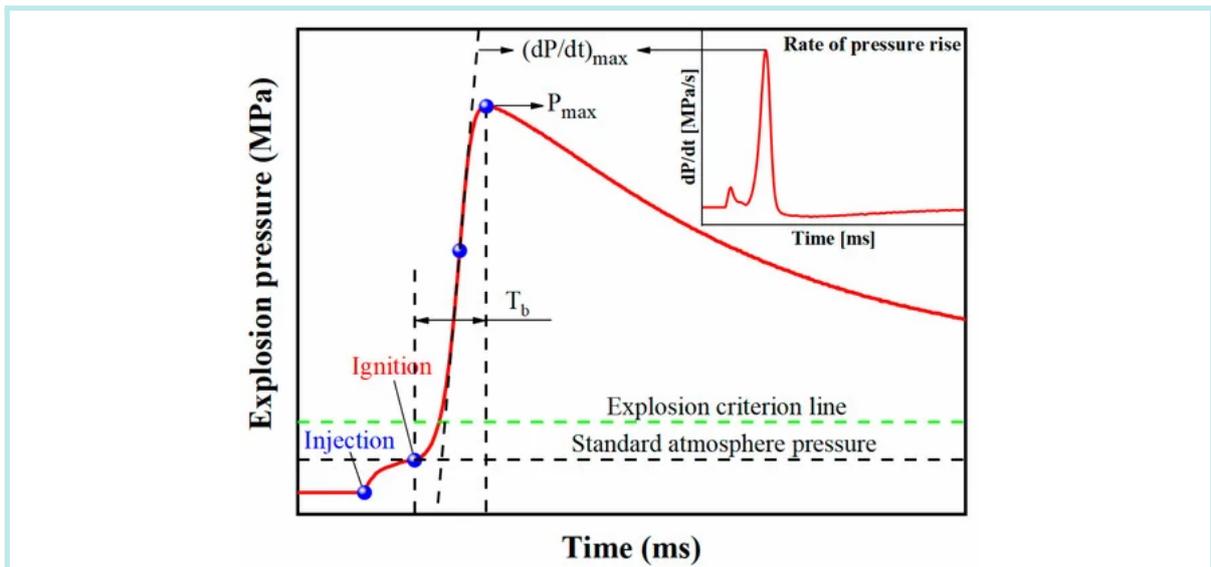


[그림 27] GAC-2의 TGA 결과

5. 부유분진의 폭발 위험성 평가

분진폭발은 입자의 연소에 의해 화염이 전파하여 일정 이상의 압력이 발생하였을 때를 말하는데 이 때 발생하는 폭발압력(Pm)의 최대값이 분진최대폭발압력(Pmax)이며, 폭발압력의 시간변화에 대한 최대값은 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)max]가 된다. 이러한 폭발특성값은 동일한 화학적 조성을 갖는 물질이라고 하더라도 입경, 농도, 온도, 압력 등의 조건에 따라 변할 수 있다. 밀폐공간 내의 분진 폭발특성에 대한 실험적인 연구결과에 의하면, 최대폭발압력은 측정용기의 부피가 20 L 이상인 경우 폭발용기의 부피에 영향을 받지 않고 일정한 것으로 알려져 있다. 이는 해당분진이 폭발시 발생시킬 수 있는 최대압력은 폭발이 이루어지는 용기의 부피가 20 L 이상이라면 항상 일정한 값이 측정되어 진다는 것을 의미하는 것으로 이를 바탕으로 시험 효율성을 위해 20 L 시험장치가 국제적으로 권장되고 있다.

분진폭발의 강도를 나타내는 중요한 파라미터인 최대폭발압력(Pmax)과 최대폭발압력상승속도(dP/dt), 폭발하한농도를 측정하기 위하여 Siwek 20-L Apparatus를 이용하였다. [그림 28]은 분진폭발시험을 통해 나타나는 시간에 따른 폭발 압력의 변화이다. 용기 내부온도를 20 °C 및 초기 압력을 대기압(101.3 kPa)으로 설정하고 다양한 농도에서 발생하는 폭발압력 등을 측정하였으며 결과를 <표 17>에 요약하였다.



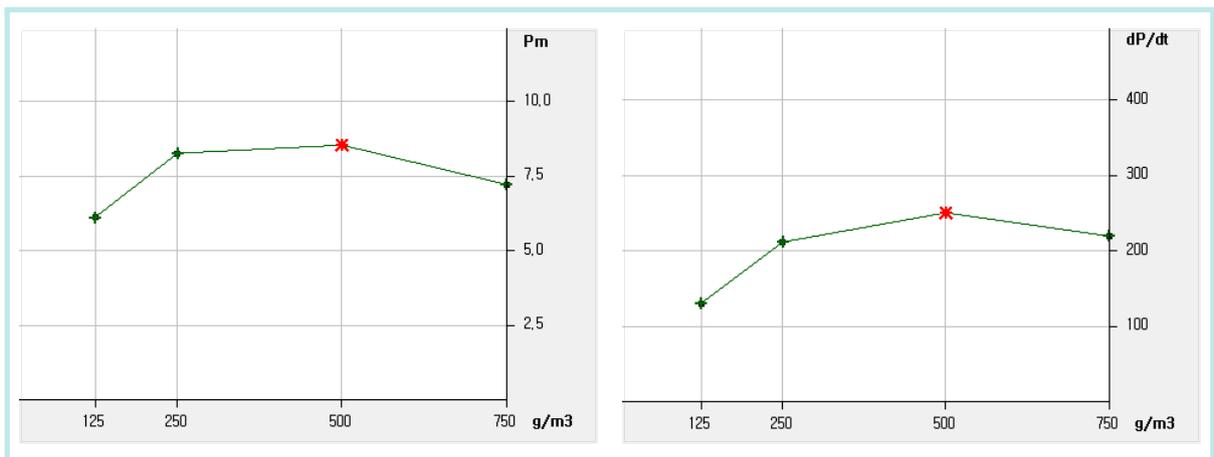
[그림 28] 폭발 압력 시간 그래프 [12]

<표 17> 분진폭발 특성 평가결과

시료	최대폭발압력 [bar]	최대폭발압력상승 속도 [bar/sec]	분진폭발지수 / Kst [m·bar/s]	폭발하한농도 [g/m ³]	폭발 등급
PAC-1	8.5	251	68	100	St1
PAC-2	9.5	320	87	50	St1

1) 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도

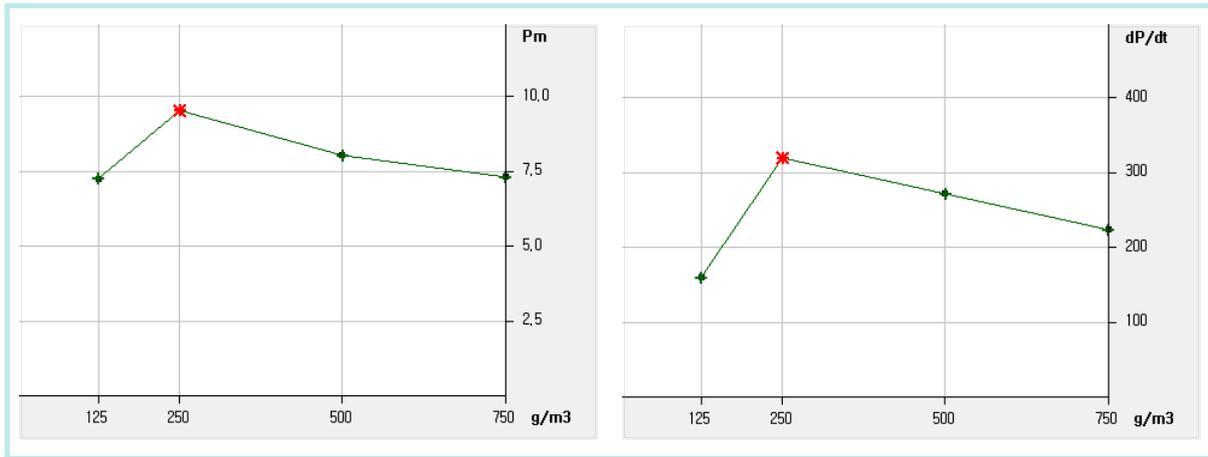
점화지연시간을 60 ms로 설정 후, 10 kJ의 화학점화기를 125 g/m³ ~ 750 g/m³ 까지의 농도를 변화시키면서 최대폭발압력을 및 최대폭발압력상승속도를 측정한 결과는 [그림 29]~[그림 30]과 같고, 농도별 결과를 <표 18>~<표 19>에 요약하여 나타내었다.



[그림 29] PAC-1에 대한 분진폭발 가능성 평가 결과

<표 18> PAC-1의 농도별 분진폭발 특성 평가결과

농도 [g/m ³]	최대폭발압력 [bar]	최대폭발압력상승속도 [bar/sec]
125	6.1	131
250	8.3	212
500	8.5	251
750	7.2	220



[그림 30] PAC-2에 대한 분진폭발 가능성 평가 결과

<표 19> PAC-2의 농도별 분진폭발 특성 평가결과

농도 [g/m³]	최대폭발압력 [bar]	최대폭발압력상승속도 [bar/sec]
125	7.3	160
250	9.5	320
500	8.0	272
750	7.3	224

최대폭발압력상승속도는 최대폭발압력과 달리 폭발용기의 용적에 따라 값이 달라지는데 용기가 증가할수록 최대폭발압력상승속도는 감소한다. 이렇게 산출된 최대폭발압력상승속도는 분진 폭발강도의 척도로써 분진폭발 위험성의 표준화 도구인 분진폭발지수 Kst를 산출하기 위해 사용될 수 있다. 분진폭발지수는 폭발용기의 부피가 20 L 이상이면 일정하다는 것이 이전 연구들에서 입증 되었으며, 실험값인 최대폭발압력상승속도와 Cubic law라 불리는 다음식에 의해 계산되어진다.

$$K_{st} = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} \cdot V^{1/3}$$

Kst값의 주된 용도는 폭발압력의 경감을 위한 폭발압력 방산구, 폭발억제장치 및 폭발전파차단장치와 같은 폭발보호장치 설계에 중요한 데이터로 활용되며 Kst값에 따라 폭발등급을 <표 20>과 같이 네 개의 등급으로 나뉜다.

<표 20> 분진의 폭발 등급 분류기준

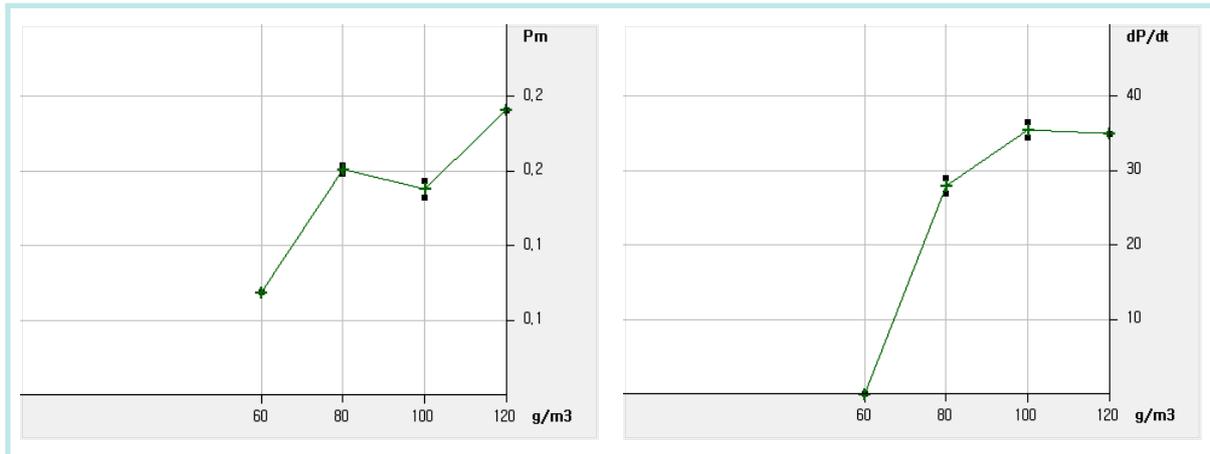
폭발등급	Kst [m·bar/s]	폭발 특징
St 0	0	폭발이 발생하지 않음
St 1	0 < Kst < 200	폭발에 의한 위험성이 약한/보통 분진
St 2	200 < Kst < 300	폭발에 의한 위험성이 큰 분진
St 3	Kst > 300	폭발에 의한 위험성이 매우 큰 분진

<표 20>에 따라 PAC-1, PAC-2 두 시료 모두 St1에 해당되어 “폭발에 의한 위험성이 약한/보통 분진”으로 분류되었다. 그러나 <표 20>에서 언급하는 등급은 분진폭발 강도의 상대적인 크기를 나타내는 것으로 St1에 해당되더라도 폭발에 의한 위험성이 절대적으로 작음을 의미하는 것이 아니다. 실제로 많은 사고가 발생하고 있는 화력발전소의 아역청탄 분진의 경우도 St1에 해당되며 금속분진을 제외하고 밀가루, 설탕 등의 상당수 유기물 분진의 경우가 St1에 해당되는 경우가 많다는 점을 고려해야 한다. 또한 분진의 폭발특성은 물질의 특성(함수율, 분진 입도, 모양, 공극율 등)과 실험조건(실험용기의 부피, 부유분진의 난류도, 사용된 점화원) 등에 의해 영향을 받기 때문에 본 평가보고서에서 도출된 결과가 모든 석탄계 분말 활성탄의 위험성을 대표한다고 할 수 없음에 주의할 필요가 있다.

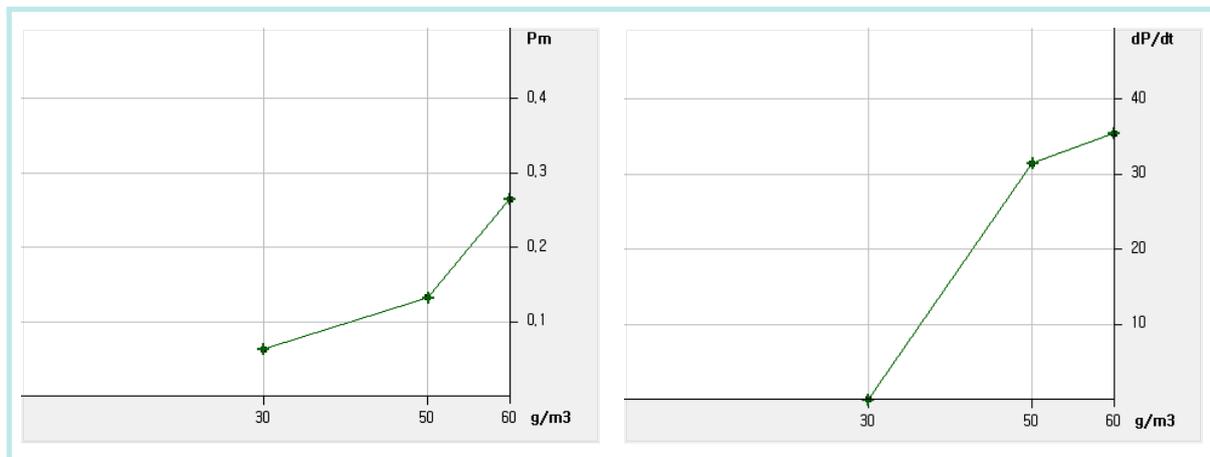
2) 폭발하한농도

폭발하한농도(LEL, Lower Explosion Limit)를 측정하기 위해 다양한 농도에서 폭발유무 시험을 실시하였다. 시험규격(EN-14034-3)에 따라 폭발용기 내에서 부유분진의 폭발유무 판정은 점화지연시간 60 ms에서 화학점화기 2 kJ에 의한 폭발압력이 0.2 bar이상인 경우 해당 농도에서 분진폭발이 일어났다고 판정한다. 실험값에 의한 폭발하한농도는 폭발이 발생하지 않은 가장 높은 농도를 폭발하한농도로 나타낸다.

농도를 변화시키면서 폭발하한농도를 측정한 결과는 [그림 31]~[그림 32]와 같다. PAC-1와 PAC-2의 폭발하한농도는 각각 100 g/m³, 50 g/m³으로 측정되었다.



[그림 31] PAC-1에 대한 분진폭발하한농도 평가결과



[그림 32] PAC-2에 대한 분진폭발하한농도 평가결과

6. 평가대상 시료의 물리적위험성 및 안전대책

지금까지 다양한 분석 장비를 활용하여 활성탄에 대한 물리적 위험성을 평가하였다. 그 결과, 본 평가에 사용된 석탄계 및 야자계 분말활성탄의 체적평균 입경은 각각 $1.73 \mu\text{m}$ 및 $1.65 \mu\text{m}$ 으로 미세분진 수준으로 매우 작은 크기로 대기 중에서 분진운을 형성할 수 있는 크기로 평가되었다. 열분석 결과, 산화반응에 의한 발열으로 $273 \sim 414 \text{ }^\circ\text{C}$ 범위에서 발열개시온도를 보였으며 PAC-1(석탄계 분말활성탄), PAC-2(야자계 분말활성탄), GAC-1(석탄계 입상활성탄), GAC-2(야자계 입상활성탄) 순으로 자연발화온도로 평가할 수 있는 외삽발열개시온도는 각각 $474 \text{ }^\circ\text{C}$, $513 \text{ }^\circ\text{C}$, $513 \text{ }^\circ\text{C}$, $404 \text{ }^\circ\text{C}$ 으로 야자계 입상활성탄의 산화개시온도가 가장 낮았다. 열중량분석결과에서 각 시료는 $2 \sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 수분 및 휘발분이 포함된 것으로 나타났으며, 탄소의 산화로 인한 이산화탄소의 방출로 중량이 크게 감소하게 되는데 이후 회분(ash)이 잔류물로 남아 있으며 PAC-1는 2 %, PAC-2는 5 %, GAC-1은 7 %, GAC-2는 4 %의 결과를 얻었다. 분말활성탄에 대해 부유분진의 폭발위험성을 평가한 20 L 분진폭발 시험 결과, PAC-1는 최대폭발압력 8.5 bar, 최대폭발압력상승속도 251 bar/s, 폭발하한농도는 100 g/m^3 이었으며, PAC-2는 최대폭발압력 9.5 bar, 최대폭발압력상승속도 320 bar/s, 50 g/m^3 으로 두 시료 모두 St1에 해당되는 분진폭발 위험성을 갖는 것으로 평가되었다.

활성탄의 폭발가능성에 대한 국내 문헌 및 제조사의 정보자료 등을 검색해보면 활성탄 자체로는 폭발하지 않으나 유기증기를 흡착할 경우 분산상태에서 폭발을 일으킬 수 있다고 나와 있으며 대부분 자연발화나 유기증기와의 흡착에 의한 화재폭발 위험성에 대해 언급하고 있다. 세계 활성탄 시장의 주요 기업 중 하나인 Cabot Corporation(미국)사의 활성탄 MSDS를 살펴보면 2012 OSHA Hazard Communication Standard 및 Canadian Hazardous Products Regulation에 의해 가연성 분진으로 분류되며, 폭발성 공기-분진 혼합물을 형성할 수 있는 분진폭발 위험성뿐만 아니라 해당 물질의 분진폭발하한농도, 최대폭발압력, 분진폭발 등급에 대한 실험적인 결과도 자세히 기술하고 있다[그림 33].

따라서 본 평가대상 시료인 석탄계 및 야자계 분말활성탄에 대한 폭발위험성 평가에 있어 충분한 에너지가 주어지는 경우 St1에 해당되어 “폭발에 의한 위험성이 약한/보통 분진”으로 분류되지만 등급 분류는 상대적인 크기를 나타내는 것으로 폭발에 의한 위험성이 절대적으로 작음을 의미하는 것이 아니기 때문에 가연성 분진운 형성 가능성을 위험성 평가의 일환으로 고려하여 피해를 최소화 할 수 있는 대책을 수립하는 것이 바람직하다. 보다 자세한 기술적인 내용들은 KOSHA GUIDE “P-131-2013 :

화학공정에서의 분진폭발 방지에 관한 기술지침” 및 “D-2-2012 : 활성탄 흡착설비의 안전설치에 관한 기술지침” 등을 참조할 것을 권장한다.



SAFETY DATA SHEET

2.3. Other Hazards

This substance is classified as hazardous as a combustible dust by the United States 2012 OSHA Hazard Communication Standard (29 CFR 1910.1200) and the Canadian Hazardous Products Regulation (HPR) 2015. The signal word, hazard statement and precautionary statements in the United States and Canada are: WARNING May form combustible dust concentrations in air. Keep away from all ignition sources including heat, sparks and flame. Prevent dust accumulations to minimize explosion hazard.

Activated carbon (especially when wet) can deplete oxygen from air in enclosed spaces, and dangerously low levels of oxygen may result. Prior to entering a confined space that contains or previously contained activated carbon, the space should be evaluated for oxygen and carbon monoxide concentrations, and any other hazards, by a qualified person.

Workers should also take appropriate precautions when dealing with spent (used) activated carbons which may exhibit hazardous properties associated with the adsorbed materials.

Avoid dust formation. Powdered material may form an explosible dust-air mixture. If transferring product under pressure, avoid generation of dust if an ignition source is present.

Activated carbons have high surface area which may cause self-heating during oxidation. See Section 5.

Explosion Limits in Air - Upper (g/m ³):		No information available
Explosion Limits in Air - Lower (g/m ³):	50 g/m ³	EN 14034-3
Autoignition Temperature:		No information available
Minimum Ignition Temperature:	630-640 °C	BS EN 50281-2:1999 or IEC 61241-2-1
Minimum Ignition Energy:	> 1 J	No information available
Ignition Energy:		BS EN 13821 or IEC 61241-2-3
Maximum Absolute Explosion Pressure:	9.3 bar	No information available
Maximum Rate of Pressure Rise:	539 bar/sec	EN 14034-2
Burn Velocity:		EN 14034
Kst Value:	149	No information available
	bar.meter/second	EN 14034-2
Dust Explosion Classification:	ST1	

[그림 33] Cabot Corporation(미국)의 활성탄 MSDS

V. 요약 및 결론

본 위험성평가는 최근 환경, 에너지 이슈와 함께 향후 수요가 증가할 것으로 예상되는 소재산업의 주요 제품 중 하나인 활성탄에 대해 다양한 평가 장비를 이용하여 해당 물질의 물리적 위험성을 시험적으로 평가했으며 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 레이저회절 방식을 이용한 입도분석 결과, 0.4 ~ 3 μm 범위를 가지며 부피기준 50 % 평균입경은 PAC-1(석탄계 분말활성탄)와 PAC-2(야자계 분말활성탄) 각각 1.73 μm 및 1.65 μm 으로 미세분진 수준으로 매우 작은 입자 크기를 가지고 있어 분진운 형성 및 분진폭발의 가능성이 있는 것으로 평가되었다.
- 2) 시차주사열량계를 이용한 열안정성 평가 결과, 발열개시온도는 PAC-1(석탄계 분말활성탄), PAC-2(야자계 분말활성탄), GAC-1(석탄계 입상활성탄), GAC-2(야자계 입상활성탄) 순으로 각각 333 $^{\circ}\text{C}$, 394 $^{\circ}\text{C}$, 414 $^{\circ}\text{C}$, 273 $^{\circ}\text{C}$ 이며, 야자계 입상활성탄의 발열개시온도 및 외삽발열개시온도가 가장 낮았다.
- 3) 열중량분석 결과, 첫 번째 중량감소 단계에서는 흡착된 수분과 휘발성물질의 휘발로 인한 감소하게 되는데 PAC-1(석탄계 분말활성탄), PAC-2(야자계 분말활성탄), GAC-1(석탄계 입상활성탄), GAC-2(야자계 입상활성탄) 순으로 각각 5 %, 2 %, 10 %, 8 %의 수분 및 휘발분이 포함된 것으로 나타났다. 두 번째 중량감소 단계에서는 탄소의 산화로 인한 이산화탄소의 방출로 중량이 감소하게 되는데 이후 회분(ash)이 잔류물로 남아 있으며 PAC-1는 2 %, PAC-2는 5 %, GAC-1은 7 %, GAC-2는 4 %의 결과를 얻었다.
- 4) 부유분진의 폭발위험성을 평가한 20 L 분진폭발 시험 결과, PAC-1(석탄계 분말활성탄)는 최대폭발압력 8.5 bar, 최대폭발압력상승속도 251 bar/s이었으며, PAC-2(야자계 분말활성탄)는 최대폭발압력 9.5 bar, 최대폭발압력상승속도 320 bar/s으로 두 시료 모두 St1에 해당되는 분진폭발 위험성을 갖는 것으로 평가되었다. PAC-1와 PAC-2의 폭발하한농도는 각각 100 g/m^3 , 50 g/m^3 으로 측정되었다.

이상의 결과를 종합하면 평가대상물질 중 분말활성탄 2종은 충분한 에너지가 주어지는 경우 8.5 bar 이상의 폭발압력을 동반하는 분진폭발이 발생할 수 있으며, St1에 해당하는 폭발등급을 갖기 때문에 불활성화나 부유분진 발생 자체를 원천적으로 방지하는 등의 대책을 수립할 수 없는 경우, 분진폭발에 의한 위험을 예방하기 위하여 주기적인 청소 및 점화원 제거 등의 기본적인 대책 이외에 폭발과압에 따른 안전설비(폭발 방산구, 폭발억제장치, 화염전파 차단장치 등) 설치 등 사고발생 시 피해를 저감하기 위한 공학적 대책을 고려할 필요가 있다고 할 수 있다.

참고문헌

1. 한국산업안전보건공단. 활성탄 흡착설비의 안전설치에 관한 기술지침. KOSHA GUIDE D-2-2012.
2. 코네틱 리포트. 활성탄을 이용한 수처리기술 특허동향. 2008.
3. 연구개발특구진흥재단. 글로벌 시장동향보고서(2021,07 활성탄 시장). 2021
4. 양용식. 활성탄의 산화와 표면화학적 특성 및 구조적 특성. 한국과학기술정보연구원; 2010.
5. 김종규. 활성탄소의 특성비교 및 사업장 적용. 환경관리인; 2000;제171권.
6. 하상도, 심상국, 이춘옥 등. 숯과 활성탄의 기능성과 연구 동향 분석. 식품과학과 산업; 2003;36(2):99-105 p.
7. Chaemsanit, S., Matan, N. Activated Carbon for Food Packaging Application: Review. Walailak Journal of Science and Technology. 2017;15(4):255-271 p.
8. Dasgupta, K. Sathiyamoorthy, D. Disordered carbon - its preparation, structure, and characterisation. Materials Science and Technology. 2003; 19(8):995-1002 p.
9. Biscoe J., Warren B. E., An x ray study of carbon black. Journal of Applied Physics. 1942;13:364 p.
10. Garche J., Dyer C., Moseley P. Encyclopedia of Electrochemical Powder Sources. Elsevier B.V. 2009;634-648 p.
11. Castro-Gutierrez J. Energy Storage in Supercapacitors: Focus on Tannin-Derived Carbon Electrodes. Frontiers in Materials. 2020;7:1-25 p.
12. Junfeng Wang, Xiangbao Meng. Suppression of Aluminum Dust Explosion by $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2/\text{RM}$ Composite Powder with Core-Shell Structure: Effect and Mechanism. processes. 2019;7:761.
13. OSHA Hazard information bulletins : fire hazard from carbon adsorption deodorizing system
14. Roop Chand Bansal. Activated carbon adsorption. CRC Press;2015.
15. Suzin Y., Buettner L.C. Characterizing the ignition process of activated carbon. Carbon. 1999;37:335-346 p.

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업안전연구실
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부장)
 - 연구원 : 최이락 (차장, 위험성연구부)
서동현 (연구위원, 위험성연구부)
임진호 (차장, 위험성연구부)
이준영 (대리, 위험성연구부)
 - 연구기간 : 2021. 10. 02. ~ 2021. 11. 30.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

활성탄 분진의 화재·폭발 위험성 평가

2021-산업안전보건연구원-864

- **발 행 처** : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업안전연구실
 - **발 행 인** : 산업안전보건연구원장
 - **발 행 일** : 2022년 3월
 - **주 소** : 대전광역시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - **전 화** : 042) 869-0334
 - **F A X** : 042) 863-9003
 - **Homepage** : <http://oshri.kosha.or.kr>
-