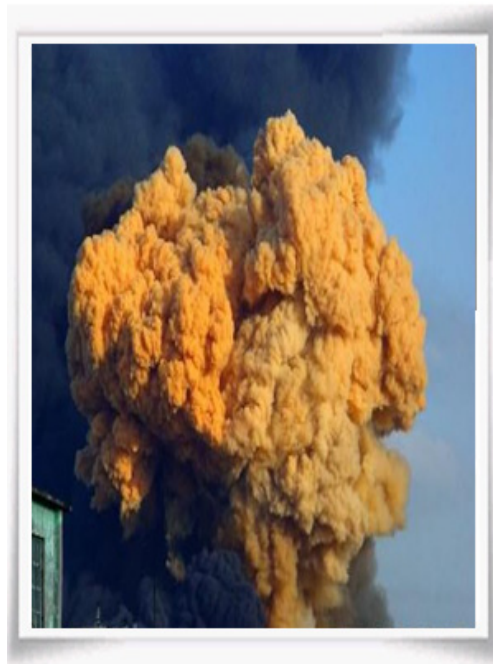




셀룰로오즈 및 HPMC의 화재·폭발 위험성평가 보고서



차 례

I. 서 론	55
1. 개요 및 목적	55
2. 평가대상 물질	55
3. 평가범위 및 평가항목	56
II. 시험 장비 및 방법	61
2-1. 예비 시험	61
1. 입도분석	61
2. 함수율측정 시험	64
2-2. 퇴적분진의 화재·폭발특성 시험	65
1. 연소거동 시험	65
2. 자연발화온도 측정시험	67
3. 열분석	72
4. 축열저장 시험	77
5. 압력용기 시험	81
6. 낙추타격감도 시험	86
7. 마찰감도 시험	90
2-3. 부유분진의 화재·폭발특성 시험	94
1. 분진폭발특성 시험	94
2. 최소점화에너지 측정시험	99

Ⅲ. 결과 및 고찰	102
3-1. 예비 시험	102
1. 입도분석 결과	102
2. 함수율측정 시험결과	103
3-2. 퇴적분진의 화재·폭발특성 시험	104
1. 연소거동 시험결과	104
2. 자연발화온도 측정 시험결과	106
3. 열분석 결과	110
4. 축열저장 시험결과	116
5. 압력용기 시험결과	117
6. 낙추타격감도 시험결과	120
7. 마찰감도 시험결과	120
3-3. 부유분진의 화재·폭발특성 시험	121
1. 분진폭발특성 시험결과	121
2. 최소점화에너지 측정 시험결과	132
Ⅳ. 결론	135
참고문헌	137

I. 서론

1. 개요 및 목적

부산지역본부 중대산업사고예방센터 기술지원팀에서 관내 사업장의 OOOOOO(주)의 안전진단 시 위험성평가용으로 활용하고자 진단 대상 사업장에서 사용하고 있는 원료물질 및 제품에 대한 분진의 화재·폭발 위험성평가를 요청하였다. 이에 우리 화학물질안전보건센터 위험성연구팀에서는 안전진단 시 기술자료 및 안전대책 제시에 필요한 근거자료 등으로 활용할 수 있도록 해당 분진에 대한 화재·폭발 위험성 데이터인 연소거동, 자연발화점, 열적 안전성, 충격 및 마찰 민감성, 최대폭발압력, 분진폭발지수, 폭발하한계, 최소점화에너지 등의 시험·평가 결과를 제공하고자 본 위험성평가를 실시하였다.

2. 평가대상 물질

본 위험성평가에 사용된 물질은 원료물질인 셀룰로오즈(α -Cellulose)와 제품인 하이드록시프로필 메틸 셀룰로이즈(Hydroxypropyl Methyl Cellulose_HPMC)를 OOOOOO(주)에서 제공 받아 수행되어 졌다. 사업장으로부터 제공된 물질안전보건자료(MSDS)에 의하면 셀룰로오즈의 불순물 함량은 없으며, HPMC의 경우 10 %가 타 성분으로 구성되어 있으며 영업비밀로 취급되어 있다. 특히 HPMC는 셀룰로오즈의 유도체로서 주로 건축재료, 도료, 프린터 잉크, 접착제, 화장품, 의약품 등의 첨가제로 사용되어지고 있으며, 화학산업의 다양한 분야에서 중요한 첨가제로서 광범위하게 사용되어진다고 할 수 있다.

3. 평가 범위 및 평가 항목

1) 평가 범위

연소가 가능한 분진의 안전한 취급을 위하여 해당 분진의 위험 특성을 아는 것은 필수적이라 할 수 있다. 플랜트에서 화학물질이 기인된 화재·폭발은 연소성 물질의 위험 특성을 충분히 알지 못하여 발생하는 경우가 자주 있다. 안전성에 대한 데이터는 물질의 반응거동과 발생 가능한 화재·폭발에 대한 정보를 제공해 줄 수 있어, 해당물질을 사용하는 공정의 화학사고 예방을 위한 적절한 안전대책 수립에 필요한 다양한 데이터를 제공하여 준다.

분진의 위험 특성에 대한 분석은 일반적으로 퇴적분진(Dust Layers)와 부유분진(Dust Clouds)으로 구별되어진다. 퇴적분진(Dust Layers)에 대한 위험성평가 항목은 연소성(Flammability), 연소거동(Burning Behaviour), 자연발화온도(Autoignition Temperature), 분해온도(Decomposition Temperature), 충격과 마찰에 대한 민감성 등이 있으며, 부유분진(Dust Clouds)에 대한 위험성평가 항목은 폭발가능성(Explosibility), 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발한하계(LEL), 최소산소농도(LOC), 최소점화에너지(MIE), 최소점화온도(MIT) 등이 있다.

본 위험성평가는 원료물질인 셀룰로오즈와 제품인 HPMC 분진에 대하여 국제 표준 시험방법을 적용한 실험 장비를 활용하여 해당 분진의 화재·폭발 특성에 대한 자료를 제공함으로써 사업장에서 화학사고 예방을 위한 안전대책을 수립하는데 도움을 주고자 한다. 평가에 사용된 시료는 삼성정밀화학(주)에서 직접 제공받아 활용하였으며, 해당 분체가 사용되는 특정 공정(집진설비 등)을 대상으로 한 위험성평가 보다는 일반적인 화재·폭발 특성의 위험성에 대한 데이터를 제공하여 사업장에서 공정조건 등에 맞게 활용할 수 있도록 하는데 주안점을 두었다.

2) 평가 항목

셀룰로오스와 HPMC의 분체에 대한 화재·폭발 위험성평가는 세 개의 시험 분야로 구분하여 실시하였다. 그 첫 번째는 분진의 화재·폭발특성 데이터에 영향을 주는 인자인 입도분포(Particle Size Distribution) 및 함수율(Moisture Content)을 측정하여 제시하기 위한 예비시험이며, 두 번째 및 세 번째 시험분야는 각각 퇴적분체(Dust Layers)와 부유분체(Dust Clouds)의 화재·폭발 위험성 데이터를 측정하기 위한 본시험이다.

평가를 위하여 제공된 시료에 대하여 건조, 분쇄 등의 전처리는 수행하지 않았으며, 제공된 시료자체를 사용하여 시험을 실시하였다. 시험·평가를 위하여 제공된 셀룰로오스는 미세한 비구형의 불규칙한 입자가 뭉쳐져 있는 형상으로 흐름성은 없고 Bulk Density가 상당히 낮은 것으로 보였으며, HPMC는 셀룰로오스와 달리 서로 뭉쳐져 있지 않고 입자의 흐름성이 어느 정도 있었다.

■ 예비 시험

(1) 입도분석(Particle Size Analysis)

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

(2) 함수율(Moisture Content)측정 시험

입도분포와 마찬가지로 분진 자체가 가지고 있는 함수율은 화재·폭발특성에 큰 영향을 주는 인자이므로 해당 분진의 함수율을 명확히 제시한 후 위험성을 논하기 위하여 측정이 필요하다.

■ 퇴적분진(Dust Layers)의 화재·폭발특성 시험

(1) 연소거동(Burning Behaviour) 시험

외부 점화원에 의한 연소특성을 관찰하는 시험으로, 화염전파특성 및 연소형태에 따라 연소 가능 여부 및 Burning Class Number로 분류되어 진다.

(2) 자연발화온도(Autoignition Temperature) 측정시험

퇴적분진(dust layer)이 자연발화 할 수 있는 가장 낮은 온도를 측정하는 시험으로서, 퇴적분체를 다루는 공정의 상한 온도 설정에 필요한 자료를 제공하여 줄 수 있다.

(3) 열분석 시험(DSC, TGA)

시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기를 이용하여 복합제 가공분진의 분해온도 등을 측정하여 열안전성을 평가하고, 그 결과를 바탕으로 향후 진행되는 화재·폭발 특성 시험의 가이드라인을 제시하여 줄 수 있다.

(4) 축열저장(Heat Accumulation Storage) 시험

시료의 자기가속분해온도(Self-Accelerating decomposition temperature ;SADT))를 측정하는 시험으로서, 밀폐조건 또는 운송용 포장의 조건에서 열적으로 불안정한 물질이 발열 분해하는 최소의 일정한 대기온도를 측정하여 저장, 운송 등의 안전온도 기준을 제시할 수 있다.

(5) 압력용기(Pressure Vessel) 시험

밀봉상태 하에서 강열 영향에 대한 시료물질의 민감성을 측정하는 시험으로, 시험대상 물질에 대한 가열 분해의 결렬함 정도를 평가할 수 있다.

(6) 낙추타격감도(BAM Fall Hammer) 시험

퇴적분진(dust layer)이 충격에 의하여 폭발 및 분해반응이 일어날 수 있는지 알아보는 시험으로서, 해당 분진을 사용하는 공정에서의 충격에 대한 위험성 및 운송 또는 보관상의 위험성을 판단하는데 필요한 자료를 제공하여 준다.

(7) 마찰감도(BAM Friction) 시험

퇴적분진(dust layer)이 마찰에 의하여 폭발 및 분해반응이 일어날 수 있는지 알아보는 시험으로서, 해당 분진을 사용하는 공정에서의 마찰에 대한 위험성 및 운송 또는 보관상의 위험성을 판단하는데 필요한 자료를 제공하여 준다.

■ 부유분진(Dust Clouds)의 화재·폭발특성 시험

(1) 분진폭발특성 시험

부유분진(dust clouds)의 폭발특성치는 아래와 같이 최대폭발압력(Pmax) 등 4개 항목에 대하여 실시하였으며, 본 시험·평가로서 해당 부유분진의 폭발가능여부 등을 알 수 있다. 또한 Pmax와 Kst 값으로 폭발강도를 알 수 있는 자료를 제공하여 줌으로써 분진 폭발 시 피해를 최소화 할 수 있는 방호장치(폭발압력방산구, 폭발억제장치 등) 설계 시 필요한 데이터를 제공하여 줄 수 있으며, 폭발하한계로부터 분진폭발의 감도를 제시하여 줌으로써 착화 위험성의 지표로 활용될 수 있다.

폭발방지를 위한 불활성화에 필요한 데이터인 최소산소농도(LOC)에 대해서는 현재의 장비 여건상 수행하지 못하였으며, 해당분진의 점화 민감도(최소점화에너지로부터 산출)가 아주 높지 않아 최소산소농도(LOC)에 대한 데이터의 활용도는 적을 것으로 사료된다.

가) 폭발 가능성(Explosibility) 시험

나) 최대폭발압력(Pmax)

다) 분진폭발지수(Kst)

라) 폭발하한계(LEL)

(2) 최소점화에너지(MIE)

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

II. 시험 장비 및 방법

2-1. 예비 시험

1. 입도분석(Particle Size Analysis)

입도 분석기는 일정한 부피의 에멀전(Emulsion)이나 분말(powder) 상태의 시료에 대하여 입도 및 입도분포를 측정하는 분석 장비이다..

상업적으로 생산되어 사용하고 있는 입도 분석기는 분석 원리에 따라 현미경법, 침강법, 광산란법(Laser scattering) 등 크게 세 분류로 나눌 수 있다. 또한 시료의 분산 상태에 따라 습식과 건식으로 나눌 수 있는데 습식은 물, 알코올과 같은 액상의 매질에 측정하고자 하는 물질을 분산시켜 분석하는 방법이며 건식은 압축공기 혹은 진공으로 가루형태의 시료를 날리면서 측정하는 방법이다. 본 시험에 사용된 시험장비 LS 13320은 광산란법에 적합하도록 설계되어 있으며 습식 방식으로 시료를 투입한다.

광산란법은 시료 입자들에 의해 산란된 빛의 패턴을 측정하여 입자 크기 및 분포를 측정하는 방법이다. 시료를 투입하여 적정한 농도의 시료가 순환하는 cell에 레이저가 투사되면 이 레이저는 입자에 의해 표면에서 산란되게 되고, 수십개의 검출기(각각의 검출기는 고유의 각도값을 가짐)가 산란되는 레이저의 빛의 각도를 측정하게 되며 이를 통해 입자의 크기 및 분포를 측정하게 된다.

1) 시험장비

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

(1) 장비명

가) 장비명 : LS 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer

나) 제조사 : Beckman Coulter



[그림 1] 입도분석 장치

(2) 장비 구성 및 사양

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

나) 측정 가능한 입도범위 : 0.04 ~ 1000 μm

(3) 시험 중 주의사항

분산매 선택시 시료가 녹지 않는 액체로 선택하여야 한다.

2) 시험 방법

(1) 시험 규격 : KS A ISO 11357-1

(입자 크기 분석-레이저 회절법-제1부 : 일반원리)

(2) 시험 절차

- 가) 시료의 준비 : 시료를 굴절률을 알고 있는 분산용 액체(에탄올)에 분산시키며 필요할 경우 sonicator를 사용한다.
- 나) 시험 순서 : Software program의 실행 순서를 선택하여 실행시키면 세척, bubble 제거, blank 측정 등의 과정을 거친 후, 시료를 투입하면 입도 측정이 시작된다. 이 때 투입되는 시료의 농도는 obscuration 8~12 % 내에 있어야 한다.

(3) 결과 평가

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

〈표 1〉 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm
이상의 시료

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

〈표 2〉 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm
이하의 시료

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

2. 함수율(Moisture Content)측정 시험

분체의 함수율(Moisture Content)은 화재·폭발 특성 시험데이터에 영향을 주는 주요한 인자이다. 분체의 종류마다 조금씩 차이는 있으나 일반적으로 분진폭발특성 시험데이터에 함수율의 영향을 피하기 위해서는 10 % 이하의 함수율을 가진 분체를 사용하여야 한다.

본 위험성평가에서 사용된 시료의 함수율(Moisture Content) 측정은 열중량 분석기(TGA : Thermo gravimetric analyzer)를 사용하여 열분석 시험방법으로 측정하였다. 열분석에 대한 자세한 내용은 퇴적분진(Dust Layers)의 화재·폭발특성 시험 분야의 열분석 시험장비 및 방법에 자세히 기술되어 있다.

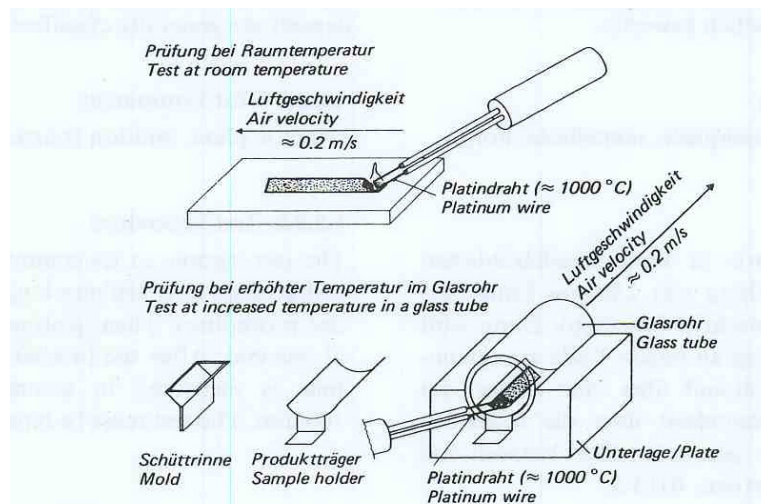
2-2. 퇴적분진(Dust Layers)의 화재 · 폭발특성 시험

1. 연소거동(Burning Behaviour) 시험

퇴적분진의 연소거동 시험은 외부점화원에 의하여 연소특성을 알아보는 시험이다. 만약 퇴적 분진층이 점화가 이루어지면 해당분진은 연소 가능한 물질로 고려되어지며, 화염전파특성 및 연소형태에 따라 Burning Class(BC) Number로 분류되어 진다.

1) 시험장비

본 시험을 수행하기 위한 특별한 장비는 필요하지 않고, 세라믹 판과 약 1,000 °C로 가열되는 니크롬 열선(외부 점화원), 배기장치가 필요하다.



[그림 2] Testing of burning behaviour of dust deposits

2) 시험 방법

상온(약 25℃)에서 시험에 사용되는 분진(약 5 cm³)은 세라믹 판 위에 폭 2 cm, 길이 4cm의 퇴적층을 만든 후 점화원을 퇴적 분진층의 끝부분에 접촉 하였을 때 분진의 점화 여부를 관찰한다. 본 시험에서 점화가 이루어지면 연소 가능한 물질로 분류되며, 화염전파특성 및 연소형태에 따라 <표 3>와 같이 Burning Class Number로 분류되어 진다. 필요한 경우에는 가열된 분진(약 100℃)에 대하여 추가적인 시험을 실시할 수 있으나 본 위험성평가에서는 수행하지 않았다.

〈표 3〉 Test results determine the burning class of a dust layer⁶⁾

Test Result		Class
No ignition	No spreading of fire	1
Brief ignition, Rapid extinction		2
Localized combustion of glowing with practically no spreading		3
Glowing without sparks(smoldering) or slow decomposition without flames	Fire spreads	4
Burning with flame or spark generation		5
Very rapid combustion with flame propagation or rapid decomposition without flame		6

6) VDI(Verein Deutsche Ingenieure) 2263, Part 1: Dust Fire and Dust Explosions, Hazards - Assessment - Protective Measures, Test Methods for the Determination of the Safety Characteristics of Dust

2. 자연발화온도(Autoignition Temperature) 측정시험

자연발화는 공기 중의 물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접적인 접촉 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 현상을 말하며, 자연발화 점은 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)으로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재 폭발 특성과 관련된 자연발화는 외부에서 열원을 공급하면서 물질의 최저발화 온도를 측정하는 자동발화를 의미한다.⁷⁾

1) 시험장비

본 장비는 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 놓고, 노의 온도를 올려가면서 해당 시료의 자연발화 여부를 결정한다.

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester

나) 제작사 : Petrotest(독일)

7) 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.

(2) 구성 및 역할

- 가) Main Controller : 노의 온도 조절 및 기록, 측정을 위한 프로그램 선정 및 Control parameter 설정
- 나) 오븐 : Controller에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열함으로써 실제로 샘플이 투입되는 내부 Flask를 가열, 온도센서 및 발화감지 센서의 설치
- 다) 자동 샘플 투입기 : 고점도 물질의 사전가열(Pre-heating), 설정된 프로그램에서 지정된 샘플의 자동 공급. Convection Oven 타입으로 최대 90 ℃ 까지 Pre-heating 가능하나, 반응이나 상변화 등 본래의 샘플 상태에 영향을 줄 수 있는 경우는 사전 가열을 실시하지 않는다.



[그림 3] ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester

(3) 시험 중 주의사항

- 가) ZPA-3를 이용하여 자연발화점을 측정하는 경우, 주변의 환경에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험 중에는 후드 등의 동작을 정지시켜야 한다.
- 나) 유독성 열분해 가스가 발생될 수 있기 때문에 사전에 유해성 정보를 확인하여 적절한 보호구를 착용해야 한다.
- 다) 고체(분체) 시료의 자연발화점은 1)시험장비에서도 언급하였듯이 일정크기의 Cube에 시료를 투입하여 측정하는데, 시료 컵은 노와의 열전달을 용이하고 컵내 시료와 산소의 접촉을 용이하게 하기 위하여 체(Mesh)로 제작되어 있다.
- 라) 따라서 승온과정 중에서 충분한 휘발성 성분이 발생되기 전에 상변화(용융)가 일어나면 해당 시료가 Cube로부터 이탈되어 측정이 불가하므로 사전에 TGA 등의 열분석 결과를 수행할 필요가 있다.

2) 시험 방법

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

(1) 시험 규격 : NF T 20-036(1985)

"Chemical products for industrial use determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids"

(2) 적용 대상 : 폭발성 물질이 아닌 고체 혹은 분체. (공기 중에서

산소와 결합하여 자연적으로 발화되는 물질은 적용 제외)

(3) 조건 및 주의사항 : 기본적으로 고체의 자연발화점은 시료의 입도 및 성상에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험을 수행할 시에는 의뢰된 형태 그대로의 시료를 사용하여야 하며 임의로 가공을 하지 않는다. 또한 (1)-(3)에서 언급한 바와 같이 시험 대상 시료는 망(Mesh, 45 μ m)으로 제작된 시료컵에 담겨지기 때문에 시료의 입자크기가 작거나, 측정온도범위에서 용융등에 의한 흐름성이 발생되어 시료컵으로부터 시료의 이탈 가능성을 판단하기 위하여 시험적용 여부를 사전에 판단해야 한다.

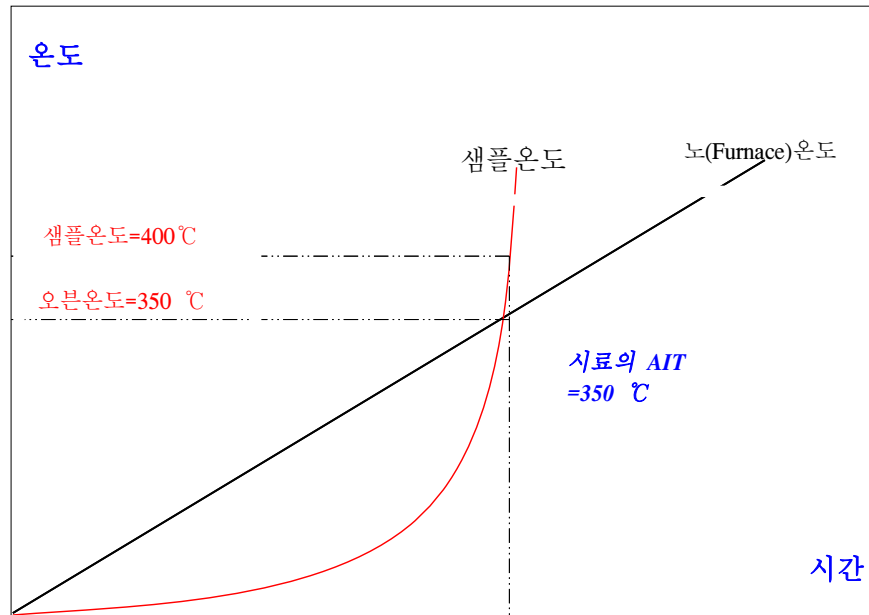
(4) 시험 절차

가) TGA 및 DSC등의 열분석 결과를 토대로 하여 예상 발화점(E-IP)값을 추정한다.

나) 입력된 E-IP를 목표값으로 분당 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 속도 가열하여 샘플온도가 400 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하는 시점에서의 노(Furnace)의 온도를 해당 시료의 자연발화점으로 결정한다. [그림 4] 참조

다) 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3단계의 시험을 수행하며, 각 시험결과는 다음의 반복 허용차를 만족하여야 한다.

측정된 AIT값	반복 허용차 ($^{\circ}\text{C}$)
300 $^{\circ}\text{C}$ 미만	5
300 $^{\circ}\text{C}$ 이상	10



[그림 4] 고체 자연발화점의 결정

(5) 결과 평가

반복성 최대허용편차에 들어오는 3회의 측정값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 소수점이하 첫째자리로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정.

3. 열분석(DSC, TGA)

열분석이란 물질의 물리적 변수(physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 4>와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

〈표 4〉 열분석 측정방법의 종류

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

1) 시차주사열량계(DSC ; Differential scanning calorimeter)

DSC(시차주사열량계)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 전도된 전력(Transmitted power)에 상당하며 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 표시된다. 전도된 에너지는 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.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

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



a. DSC



b. Cooler

[그림 5] DSC(Differential scanning calorimeter)

나) 장비 구성 및 사양

- DSC는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.

〈표 5〉 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 μ W

(2) 시험방법

- 가) 적용 대상 : 금속, 유무기 화합물, 고분자 등
- 나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 μ l 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과에 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 알루미늄(Al) 재질의 pan을 sealing tool을 이용하여 밀봉한 후, piercing kit를 이용해 pan의 lid에 작은 구멍을 내어 공기와 접촉하도록 하였다. 시료량은 1 ~ 2 mg, 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 측정하였으며, 승온속도를 1, 2, 5, 10 °C/min으로 변화시키면서 20 ~ 500 °C의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

2) 열중량분석기(TGA ; Thermo gravimetric analyzer)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량 변화를 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 분위기하에서의 분해

거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생한 가스를 정성분석할 수 있다.

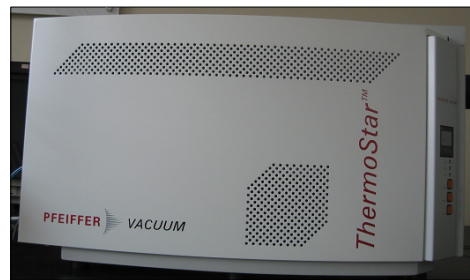
(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

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



a. TGA



b. Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 6] TGA(Thermo gravimetric analysis)

나) 장비 구성 및 사양

- Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C 의 작동 범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있으며 본 시험에서 가스분석은 제외하였다.

〈표 6〉 TGA 사양

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

(2) 시험방법

- 가) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µl로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과와 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 5 mg 분취하여 alumina (aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후, 질소 및 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 5 °C/min의 승온속도로 25 ~ 700 °C 온도범위에서 측정하였다.

4. 축열저장(Heat Accumulation Storage) 시험

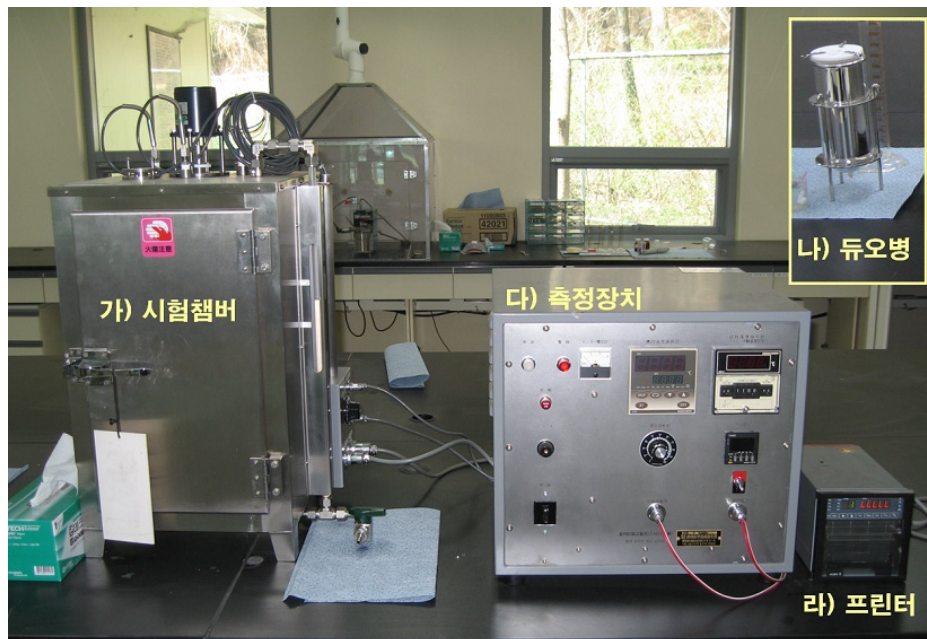
운송용 포장의 조건에서 열적으로 불안정한 물질이 발열 분해하는 최소의 일정한 대기 환경온도를 측정하는 장치로 화학물질의 저장, 운송의 안전온도 기준을 제시한다.

1) 시험장비

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : BAM Heat Accumulation Tester, KRS-RG-6116

나) 제조사 : Kant co. (일본)



[그림 7] 축열저장 시험장치

(2) 구성 및 역할

- 가) 시험 챔버 : 듀어병을 넣는 항온조로 화염과 과압에 견딜 수 있으며, 압력배출장치가 있는 오븐이다.
- 나) 듀어병 : 마개 시스템을 구비하고, 운송용 포장의 최대 크기를 갖는 열손실 특성을 갖고 있다. 500 ml 듀어병에 400 ml의 시료를 넣고 듀어병 중앙에 열전대를 넣어 시험을 수행한다.
- 다) 측정장치 : 온도제어를 담당하는 장치로, 시험챔버(오븐)의 온도 및 타이머 설정, 듀어병 내부 온도 모니터링, 프린터로 온도 데이터 출력 등을 할 수 있는 장치이다.
- 라) 프린터 : 시험챔버의 온도, 듀어병 내부 온도를 기록하는 장치이다.

(3) 시험 중 주의사항

- 가) 축열저장 시험기는 자기가속분해온도 (SADT; Self-Accelerating Decomposition Temperature)를 측정하는 장치로서 자기분해할 경우 화재 및 폭발의 위험성이 있으며, 이차적으로 연료-공기 혼합물의 점화로부터 유해성 가스 및 독성적인 분해생성물이 생겨날 가능성이 있으므로 안전에 유의해야 한다.
- 나) 특히, 불안정하고, 민감한 변화가 보이는 시료의 경우 시료 취급에 유의해야 하며, 시험 후 즉시 시료를 폐기해야 한다.
- 다) 시험 특성상 장시간(7일 이상) 시험이 진행됨에 따라 주기적인 모니터링을 실시하여 시험장치가 정상적으로 작동하는지 확인해야 한다.

2) 시험 방법

500 ml 듀오병에 400 ml의 시료를 넣고 듀오병을 시험챔버에 넣어 시험을 실시하여 시료가 열적으로 불안정하여 발열이 일어나 시험챔버 온도보다 6 °C 이상 초과하는 온도를 측정한다. 온도 상승이 없을 경우 7일간 시험을 계속하고 다음 온도를 재설정 후 시험을 실시한다.

(1) 시험규격 : UN Test Method 28.4.4 Test H.4 "Heat Accumulation Storage Test"

(2) 적용 대상 : 통상적으로 시료 원형대로 시험해야 하나, 습윤식 물질은 운송용으로 제공되는 최소한의 습윤제 함량으로 시험되어야 하며, 풀이나 겔 모양의 물질 외의 고형물의 경우는 다음과 같다.

가) 가루로 된 물질의 경우 0.5 mm 체를 통과해야 하며,

나) 압축, 주조 및 고형화 된 물질은 잘게 부수어 0.5 mm 이하의 체로 체질한 것을 시험한다.

다) 충전형으로만 운송되는 물질은 10 mm³(최소직경 4 mm)의 디스크 또는 칩의 형태로 된 것을 시험한다.

(3) 시험 조건 : 대기압, 상온의 실험실에서 수행한다.

(4) 시험절차

가) 듀어병(500 ml)에 시료 400 ml를 넣고 시료의 무게를 측정한 다음 시험챔버 내 중앙에 있는 열전대 센서를 듀어병 중앙에 삽입하고 시험챔버를 닫는다.

나) 시험챔버의 온도를 설정한다.

다) 타이머의 하한설정은 - 2.0 °C, 상한은 6.0 °C로 설정하고 시

간은 168 hr(7일)으로 설정한다.

- 라) 전원을 넣으면, 시험챔버가 설정온도까지 올라가며 듀오병의 온도가 설정온도보다 - 2.0 °C까지 올라가면 타이머가 작동하고, 168 hr 동안 시험이 실시되며, 듀오병의 온도가 설정온도보다 6.0 °C 이상 올라가면 시험은 중단된다.

(4) 결과 및 판정

- 가) 듀오병 온도(시료온도)가 시험챔버 온도보다 6.0 °C 이상 상승하면 자기가속분해가 있는 것으로 최고 온도와 도달시간, 항온조 온도를 기록하고, 이때 시험챔버 설정온도를 SADT라고 한다.
- 나) 온도 상승이 없으면 168 hr(7일) 동안 시험은 계속되며, 이때 SADT는 최고저장온도 이상으로 기록한다. 이후에 새로운 시료로 다음의 높은 온도로 시험을 실시한다.

5. 압력용기(Pressure Vessel) 시험

압력용기 시험은 밀봉상태 하에서 가열 영향에 대한 시료물질(액체 혹은 고체)의 민감성을 측정하는 것으로써 오리피스관의 구경 및 파열관의 파열 여부를 통해서 시험 대상 물질에 대한 가열 분해의 격렬함 정도를 평가한다.

1) 시험장비

본 시험 장비는 “유엔 위험물질 운송 권고안(Recommendation on the Transport of Dangerous Goods-manual of tests and criteria, 이하 TDG라 함)의 테스트 E3에서 규정된 미국식 압력용기 시험방법을 준용하여 제작되었다.

(1) 장비명 및 제조사

- 가) 장비명 : 압력용기시험기(Pressure Vessel Tester)
- 나) 모델명 : KRS-RG-6035
- 다) 제작사 : K.K.KURAMOCHI(일본)

(2) 구성 및 역할

- 가) 전기가열로 : 압력용기의 가열이 주 목적으로 최고 900 ℃ 까지 가열 할 수 있음. 동시에 3개의 압력용기를 삼입할 수 있는 3개의 독립된 가열로로 구성되어 있음.
- 나) Controller : 전기가열로의 온도 조절, 압력용기 및 가열로의 온도기록이 주 기능으로, 압력용기를 가열로에 설치하기 위한 이동장치의 작동 기능도 포함되어 있음. 온도기록을 위한 레코더를 포함하고 있음.
- 다) 압력용기 : 약 200 cm³ 의 내용적을 가지는 스테인리스 용기로 시료의 온도를 측정할 수 있는 온도센서, 파열관 및 오리

피스를 장착할 수 있는 노즐 등으로 구성되어 있음.

- 라) 파열판 : 직경 38 mm의 알루미늄 파열디스크로, 파열 설정압력은 (620 ± 50) kPa인 것을 사용



[그림 8] KRS-RG-6035 Pressure Vessel Tester

(3) 시험 중 주의사항

- 가) 압력용기 시험은 투입되는 시료의 양이 다른 시험평가 장비와 달리 비교적 많기 때문에 경우에 따라서 아주 급격한 폭발을 동반 할 수 있다. 따라서 DSC 나 TS^u등의 평가 장비를 이용하여 발열개시온도 및 최종 도달 압력에 관한 정보를 시험 전에 취득할 필요가 있다.
- 나) 폭발이 발생하는 경우 비교적 다량의 열분해 가스가 순간적으로 분출되기 때문에 시험자의 안전을 위하여 발생 가능한 유해 가스의 정보를 확인하여 적절한 보호구를 착용해야 한다.
- 다) 또한 폭발이 발생할 경우 상당한 정도의 소음을 동반하기 때문에 근거리에서 시험 중인 시험요원에게 당 시험과 관련된

정보를 사전에 공지함으로써 폭발 시 순간적으로 발생할 수 있는 아차사고의 위험을 최소화 할 수 있도록 해야 한다.

2) 시험 방법

본 압력용기 시험기를 이용하여 화학물질의 위험성을 판정하는 방법은 크게 두 가지로 분류할 수 있으며 각 시험 방법별 특징은 다음과 같다.

- 소방방재청 고시 제2009-16호(2009.3.17 개정) “위험물안전관리
에 관한 세부기준”의 제 20조 “가열분해성 시험”
 - 특징 : 정해진 크기의 오리피스(0.6 mm, 1 mm, 9 mm)를 이용하여 10회의 시험에서 5회 이상 과열이 발생되는가를 결정.
 - 결과의 적용 : 위험물 판정 및 저장 수량을 결정하기 위한 기준으로 사용됨.
- UN TDG의 테스트 E “미국식 압력탱크 시험”
 - 특징 : 1 mm부터 24 mm까지의 다양한 오리피스를 이용하여 3회의 시험에서 폭발이 발생되지 않는 최소 오리피스의 사이즈를 결정.
 - 결과의 적용 : 결정된 오리피스 사이즈를 기준으로 USA-PVT값을 결정하여 해당 물질의 가열영향을 “격렬, 중간, 낮음, 아시오”의 4가지로 분류

본 시험에서는 UN TDG의 시험방법을 준용하여 해당물질의 가열영향을 판정하는 것으로 한다.

- (1) 조건 및 주의사항 : 시험을 수행함에 있어서 폭발이 발생하는 경우 폭음을 동반한 상당량의 분해성 가스가 분출되기

때문에 발생된 가스를 배출하기 위한 배기장치 및 시험요원의 안전 확보를 위한 적절한 보호구를 착용해야 한다.

(2) 시험 절차

- 가) 알루미늄으로 만들어진 시료용기(28 mm × 30 mm) 에 5.0 g의 디부틸 프탈레이트(혹은 실리콘 오일)를 투입하여 해당 물질의 온도가 $(0.5 \pm 1) ^\circ\text{C}$ 로 가열될 수 있도록 가열로의 전류 및 전압치를 설정한다. (상기 절차를 위한 장비 제작업체의 controller 설정치는 가열로 온도 = $730 ^\circ\text{C}$, 전압치 = 80 V, 전류치 = 11.5 A 임)
- 나) 측정을 위한 대상 물질을 5 g 계량하여 알루미늄 시료용기에 투입하고 파열판 및 오리피스를 설치한다.
- 다) 파열판, 오리피스가 설치된 압력용기를 가열로에 삽입하여 가열을 시작한다. 이때 파열판 상부에 적정량의 물을 부어서 디스크가 냉각 될 수 있도록 한다.
- 라) 분해에 의하여 파열판의 폭발이 발생하거나 내부온도가 $400 ^\circ\text{C}$ 에 도달할 때까지 시험을 실시한다.
- 마) 디스크의 파열이 생기게 되는 경우에는 연속적인 3회의 실험에서도 파열이 생기지 않을 때까지 오리피스의 직경을 높여 가면서 시험을 반복한다.

(3) 결과 평가

분해기간 동안 파열판의 폭발을 일으키지 아니하는 최소의 오리피스 직경을 USA-PVT 넘버로 기재하고 시험 물질의 강열영향에 대한 민감도를 <표 7>의 분류기준에 의하여 정성적으로 판정한다.

〈표 7〉 USA-PVT 번호에 의한 강열 영향 평가 기준

판정	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 8>은 대표적인 반응성물질들에 대한 압력용기 시험결과의 예⁸⁾를 나타낸다.

〈표 8〉 미국식 압력용기시험 결과치 사례

물질	USA-PVT No.	판정
tert-Butyl hydroperoxide, 70% with water	1.0	아니오
tert-Butyl peroxybenzoate,	8.0	중간
Dibenzoyl peroxide	18.0	격렬
Dicumyl peroxide	2.0	낮음
Dilauroyl peroxide	6.0	중간

8) UN Recommendation on the Transport of Dangerous Goods-manual of tests and criteria, PART II. classification procedures, test methods and criteria relating to self-reactive substances of division 4.1 and organic peroxides of division 5.2, Test series E 25.4.3.5

6. 낙추타격감도(BAM Fall Hammer) 시험

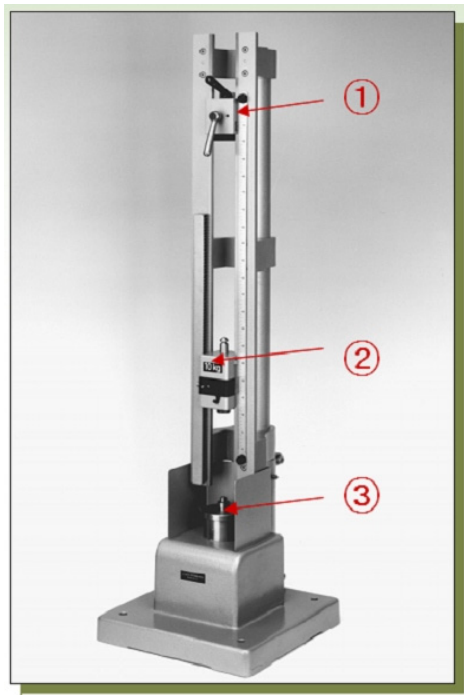
낙하추의 충격에 대한 고형물과 액체물질의 민감성을 결정하고 당해 물질이 시험된 형태로서 운송 또는 보관상의 위험성을 판단하는데 이용한다.

1) 시험장비

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : BAM Fall Hammer, 782-0000

나) 제조사 : R&P(Reichel & Partner 사, 독일)



a. 장비 전체 모습



b. 5 kg 낙하추



c. Centering disk

[그림 9] 낙추타격감도 시험기

(2) 구성 및 역할

- 가) Retaining & Releasing Device [그림 1] a-① : 낙하추를 정해진 높이에 고정시키고 낙하시키는 장치
- 나) 낙하추(Drop Weight) [그림 1] a-② : 1 kg, 5 kg, 10 kg 3종의 낙하추
- 다) Big anvil & Centering Disk [그림 1] a-③ : 시료를 위치시키고, 낙하 시 폭발이 발생하는 장치

(3) 시험 중 주의사항

- 가) 폭발 생성물에 폭로될 가능성이 있어 Vent 장치 및 Safety Guard를 설치하여 안전에 유의해야 한다.
- 나) 충격에 민감한 화약류는 시료 보관 및 채취 시 폭발 가능성이 있어 조심스럽게 다루어야 한다.

2) 시험 방법

시료를 시험기의 받침쇠 위에 둔 2개의 강철실린더와 가이드링 사이에 끼우고 철추를 그 위에 떨어뜨려 그 낙하 높이와 폭발상태의 관계에서 물질의 충격에 대한 감도를 측정한다.

(1) 시험규격 : KS M 4802 : 2006 4.2.1 낙추 감도 시험

(2) 적용 대상 : 액체 또는 고체인 폭발성 물질

(3) 시험 조건 : 대기압, 상온의 실험실에서 수행

(4) 시험절차

- 가) 시료는 흡습되지 않은 것을 사용하며 흡습된 시료는 각각의

종류에 따라 충분히 건조시킨다.

나) 교질형의 것은 두께 0.7 mm, 지름 11 mm의 원판 모양으로 하고, 분말형 또는 반교질형의 것은 부피 0.10 ~ 0.12 ml의 반구형 스푼으로 가득히 한 스푼으로 한다.

다) 시험에 사용하는 강철실린더와 가이드링은 기름 등을 충분히 제거한다.

다) 채취한 시료를 강철실린더와 가이드링 사이의 홈통에 넣는다.

라) 충격장치를 중앙에 위치시키고 낙하 높이를 달리하여 시험한다.

※ 시험에 사용한 폭발로 판정했을 때는 다시 사용하지 않는다.

(5) 결과 및 판정

가) 동일 낙하 높이에서 연속 6회 시험하고, 1회만 폭발하거나 또는 1회만 폭발한다고 추정되는 낙하 높이를 구하고 이것을 1/6 폭발점으로 한다.

나) 폭발 불폭발의 판정은 <표 9>에 따른다.

〈표 9〉 폭발·불폭발의 판정기준

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

나) 시험은 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 cm 중의 적당한 낙하 높이에서 하고, 1/6 폭발점은 <표 10>에 나타내는 낙하 높이의

범위에서 낙추 감도의 등급을 구한다.

〈표 10〉 낙추감도 등급

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. 마찰감도(BAM Friction Test) 시험

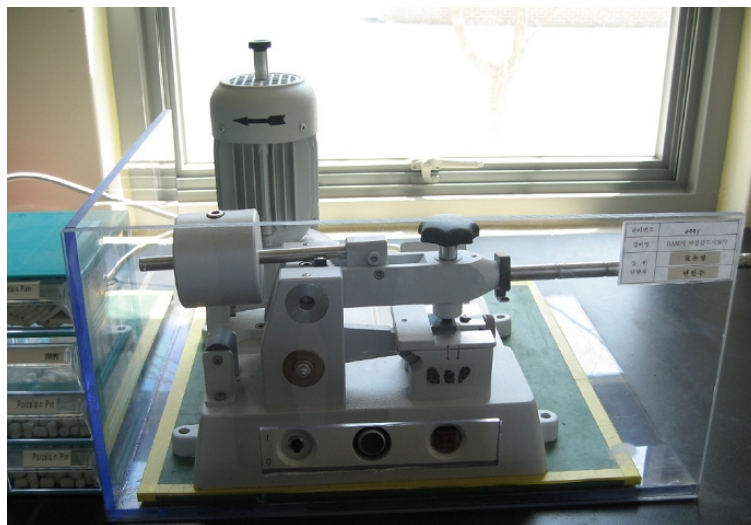
마찰충격에 대한 물질의 민감성을 측정하고 당해 물질이 시험된 형태로서 운송 또는 보관상의 위험성을 판단하는데 이용한다.

1) 시험장비

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : BAM Friction Tester, 781-0000

나) 제조사 : R&P(Reichel & Partner 사, 독일)



[그림 10] 마찰감도 시험기

(2) 구성 및 역할

가) Friction Tester : 마찰 시험기는 주철을 기반으로 구성되고, 그 위에 마찰 장치를 적절하게 놓는다. 마찰봉과 마찰판이 있으며 마찰판은 두 개의 가이드로 움직이는 운반대에 위치

한다. 운반대는 전기모터, 연결막대, 기어장치가 연결되고, 플레이트는 편이 10 mm 아래에서 앞뒤로 움직여 마찰 부하를 줄 수 있도록 되어 있다.

나) 마찰봉과 마찰판 : 평탄형의 판(25×15×5 mm)와 봉(지름 10 mm, 길이 15 mm)은 공업용 자기제로 만들어졌으며, 각 표면은 1회씩 사용할 수 있다.

다) 추 : 마찰충격에 따라 9종류의 추를 사용하며 다양한 높이의 위치에 걸어 0.5 ~ 36 kg 까지 설정할 수 있다.

(3) 시험 중 주의사항

가) 폭발 생성물에 폭로될 가능성이 있어 Vent 장치 및 Safety Guard를 설치하여 안전에 유의해야 한다.

나) 충격에 민감한 화약류는 시료 보관 및 채취 시 폭발 가능성이 있어 조심스럽게 다루어야 한다.

2) 시험 방법

시료를 10 mm³ 채취하여 마찰판과 마찰봉 사이에 넣어 마찰에너지에 따른 추를 설정한 다음 마찰판을 움직여 폭발여부를 관측한다.

(1) 시험규격 : KS M 4802 : 2006 4.2.3 마찰 감도 시험

(2) 적용 대상 : 고체인 폭발성 물질

(3) 시험 조건 : 대기압, 상온의 실험실에서 수행

(4) 시험절차

가) 흡습되지 않은 것을 사용하며, 흡습된 시료는 충분히 건조시

켜 사용한다.

- 나) 시험에 사용하는 마찰봉과 마찰판은 충분히 건조시키고 깨끗한 것을 사용한다.
- 다) 마찰판은 표면의 줄무늬가 받침대의 이동 방향과 직각이 되도록 두고 고정한다.
- 라) 마찰봉은 적으로 고정한다.
- 마) 마찰봉과 마찰판 사이에 시료를 약 10 mm³ 끼우고, 기로대에 추를 건다.
- 바) 분말형 시약을 놓는 방법은 봉과 판에 접촉하는 점에 대하여 전후로 1:2의 비율이 되도록 놓는다.
- 사) 추 및 추의 위치에 따라 하중을 정하여 시험한다.
- 자) 시료에 하중을 건 상태에서 마찰판을 왕복 운동시켜 폭발 상태를 조사한다.

(5) 결과 및 판정

- 가) 동일 하중으로 연속 6회 하고 , 1회만 폭발하거나 또는 1회만 폭발한다고 추정되는 하중의 범위를 구하여 1/6 폭발점으로 한다.
- 나) 폭발 불폭발의 판정은 <표 11>에 따른다.

〈표 11〉 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.

다) 1/6 폭발점은 <표 12>에 나타낸 하중의 범위에서 마찰 감도의 등급을 구한다.

〈표 12〉 마찰 감도 등급

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

2-3. 부유분진(Dust Clouds)의 화재·폭발특성 시험

1. 분진폭발특성(Dust Explosion Characteristics) 시험

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

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

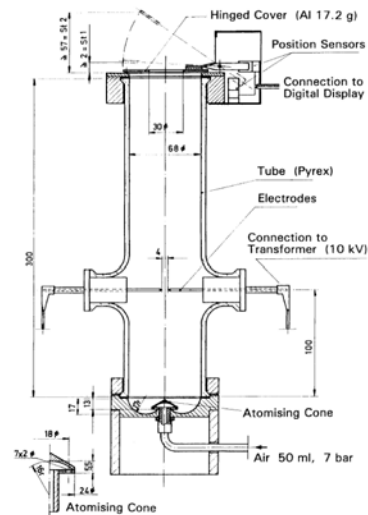
1) 시험장비

(1) Modified Hartmann Apparatus

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

가) 장비명 : Modified Hartmann apparatus

나) 제작사 : Kuhner(스위스)



[그림 11] Modified Hartmann Apparatus

(2) Siwek 20-L Apparatus

본 시험장비는 분진/공기 혼합물의 폭발 파라미터를 밀폐된 20 L의 구형 용기로 측정하는 장비이다. 장비에서 측정할 수 있는 폭발 파라미터로는 dust explosibility, low explosion limit(LEL), Maximum explosion overpressure P_{max} , Maximum explosion constant $K_{max}(K_{st})$, limiting oxygen concentration(LOC)이다.

분진 분사압력, 점화지연시간은 60 ms 시험항목에 따라 알맞게 설정할 수 있으며, 분진폭발을 위한 점화원으로는 화학점화기를 사용한다. 용기 내부의 온도는 폭발특성치에 영향을 주는 인자이므로 용기 내부온도가 시험조건을 유지할 수 있도록 별도의 온도조절장치를 사용하여야 한다.

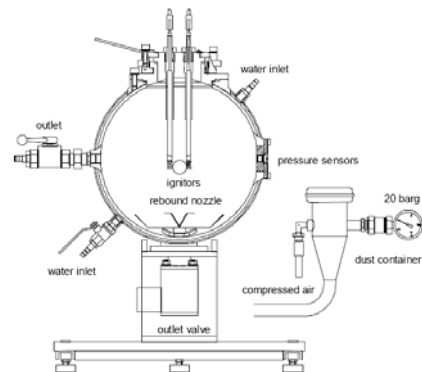
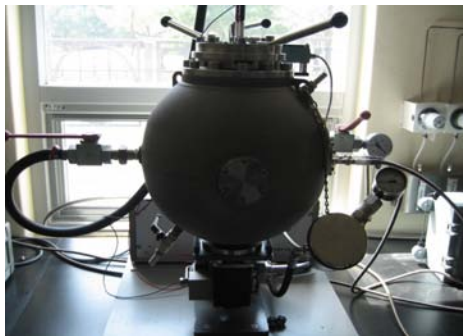
가) 장 비 명 : Siwek 20-L Apparatus

나) 제 작 사 : Kuhner(스위스)

다) 운전압력 : 0 ~ 30 bar

라) 장비의 구성

- 20-L-sphere
- Control unit KSEP 310
- Measurement and Control System KSEP 332
- Pressure Measure System
- Software



[그림12] Siwek 20-L Apparatus

2) 시험 방법

(1) 폭발성(Explosibility)

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

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

만약 분진에 점화가 이루어지거나 시험장비의 경첩으로 이루어진 커버가 열리면 분진폭발이 가능한 물질로 분류되어지며, Indicating Instrument 가 1을 지시하는 분진폭발은 실제 St 1(dust explosion class) 분진으로 간주된다. 하지만 St 0과 St 2 분진의 판명을 위해서는 추가적으로 20-L Apparatus를 활용한 시험이 수행되어야 한다. 만약 점화가 이루어지지 않았다면 분진폭발 가능성이 없는 것으로 완전히 간주되어서는 안 되며, 추가적으로 20-L Apparatus로 추가 시험을 실시한 후 판명하여야 한다.

(2) 최대폭발압력(Pmax), 폭발하한계(LEL),

최대압력상승속도[(dP/dt)max] - Kst 산출,

부유분진의 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst)를 산출하기 위한 최대압력상승속도[(dP/dt)max], 폭발하한계(LEL)는 Siwek 20-L Apparatus로 측정되어진다. 일정 농도의 분진을 0.6 리터의 분진 저장 컨테이너에 넣고 20 bar의 공기를 불어 넣어 분진 컨테이너에서 혼합시키고, 밸브를 순간적으로 열어 분진-공기 혼합물을 20 리터의 구형 용기 내에 부유·분산시킨 후, 두 전극사이로 전압을 인가하여 화학점화기(Chemical Igniters)에 의한 해당 농도에서의 분진-공기 혼합물의 폭발 여부 및 폭발 시 발생하는 압력을 관찰하고 분진폭발에 따른 최대압력상승속도와 최대압력을 측정하는 것이다. 화학점화기는 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 측정 시에는 10 kJ을, 폭발하한계 측정 시에는 2 kJ을 사용하며, 점화지연시간은 60 ms로 설정하여 실험을 실시한다. 다양한 분진농도 범위의 반복 실험을 통하여 폭발성, Pmax, (dP/dt)max, LEL 등의 폭발 파라미터를 측정한다.

분진폭발특성 시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 <표 13>과 같다.

〈표 13〉 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격

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

2. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험

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

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

1) 시험장비

본 시험장비는 부유분진(분진/공기 혼합물)의 점화에 필요한 최소의 에너지를 측정하는 장비이다. 폭발용기는 1.2 L 용기의 강화유리 재질인 Hartmann 튜브를 사용하고 있다. 튜브에서의 분진 분사 시스템은 시료가 공기중에 부유, 분산 되도록 고안된 버섯모양의 형태를 이루고 있다. 7 bar의 압축공기를 사용

하여 분산된 분진을 폭발용기 튜브의 두 전극사이의 스파크를 사용하여 착화되는 유리관 실린더 내부에서의 화염전파 모습을 통하여 폭발여부를 판정할 수가 있다. 분진/공기혼합물은 분진 조건에 따라서는 10 mJ보다 낮은 값에서도 MIE 값을 갖는데, MIKE 3의 측정범위는 더 낮은 에너지 값에서도 측정 가능하도록 되어 있다. 본 MIKE 3에서는 Hartmann 튜브와 캐퍼시터 방전기구를 바로 연결할 수 있게 되어 있으며, 고압 유니트와 폭발용기는 같은 장치 내에 구성되어 있는 장치 일체형으로 구성되어 있다.

가) 장 비 명 : MIKE 3

나) 제 작 사 : Kuhner(스위스)

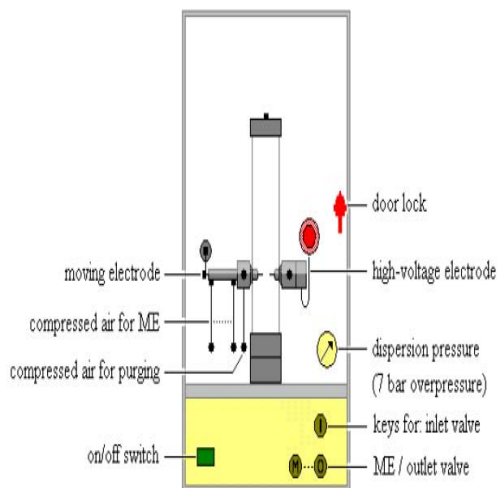
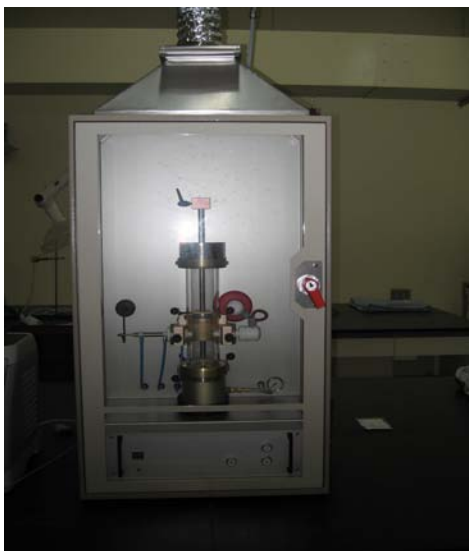
다) Energy Range : 1 mJ ~ 1,000 mJ

라) With an inductance in the discharge circuit :

$$L = 1 \text{ mH} \sim 2 \text{ mH}$$

마) Without an inductance in the discharge circuit :

$$L \leq 0.025 \text{ mH}$$



[그림 13] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)

2) 시험 방법

일정 농도의 분진을 튜브에 넣고 압축 공기로 분사시켜 해당 분진을 점화시킬 수 있을 정도의 에너지를 가하여 점화를 확인한 후 해당 농도에서 10회 이상 점화가 이루어지지 않을 때까지 에너지를 줄여주면서 실험을 반복한다. 이와 같은 실험을 점화가 일어나지 않는 최소농도와 최대농도가 관측될 때 까지 반복하여 해당물질의 최소점화에너지 범위를 측정한다. 또한 최소점화에너지는 난류의 강도에 영향을 받으므로 다양한 점화지연시간으로 위와 같은 실험을 실시하여야 정확한 최소점화에너지 범위를 측정할 수 있다.

부유분진에 점화에너지 제공을 위한 스파크(spark) 발생 방법은 1 ~ 3 mJ 일 경우에는 High-Voltage Relay로 유발하며, 10 ~ 1,000 mJ 경우에는 Electrode Movement로 유발시켜 실험을 실시한다.

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

- 시험규격 : EN 13821 : 2002

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

III. 결과 및 고찰

■ 예비 시험

1. 입도분석(Particle Size Analysis) 결과

대상 시료에 대하여 레이저 회절법을 이용한 입도분석장비를 사용하여 에탄올에 분산시켜 분석을 실시하였으며 결과는 다음과 같다.

1) 시험 결과

HPMC와 Cellulose의 입도 분석 결과 두 시료 모두 bimodal 형태로 0.5 ~ 10 μm 범위에서 소량의 미분을 포함하고 있으며, HPMC는 10 ~ 700 μm 범위에서 매우 넓은 입도 분포로 84.1 μm 의 중간값을 가지며, Cellulose의 경우, 10 ~ 1,000 μm 의 범위에서 89.71 μm 의 중간값을 갖는다.

〈표 14〉 입도분석 시험 결과

	단위	X ₁₀	X ₅₀	X ₉₀	D _{median}
HPMC	[μm]	18.9	84.1	242.7	84.1
Cellulose		17.7	89.7	327.3	89.7

※ X₁₀ : 10 %의 누적분포(부피기준)의 입자 크기

X₅₀ : 50 %의 누적분포(부피기준)의 입자 크기

X₉₀ : 90 %의 누적분포(부피기준)의 입자 크기

D_{median} : 중간 입자 지름

2. 함수율(Moisture Content)측정 시험결과

셀룰로오스와 HPMC의 함수율은 열중량분석기(TGA)를 사용하여 공기 및 질소 분위기 하에서 5 °C/min의 승온속도로 측정하였으며 결과는 다음과 같다.

1) 시험결과 및 고찰

HPMC와 Cellulose의 열중량분석(TGA) 결과 시료가 함유하고 있는 수분이 증발되어야 하는 온도구간(약 80 ~ 130°C)에서 중량의 변화는 거의 일어나지 않았다. 이는 시료의 함수율(Moisture Content)이 3 %를 초과하지 않는 것으로 계산되어 졌다. 따라서 해당 시료의 분진은 함수율에 영향을 고려하지 않고 화재·폭발특성 시험을 실시할 수 있다.

HPMC와 Cellulose의 TGA 시험 결과는 열분석(DSC, TGA)의 결과 및 고찰 부분에 나타내었다.

■ 퇴적분진(Dust layers)의 화재·폭발특성

1. 연소거동(Burning Behaviour) 시험결과

1) 결과요약

외부점화원에 의한 대상시료(셀룰로오즈, HPMC)의 연소특성을 파악하기 위한 연소거동 시험에서 정성적으로 관찰된 사항은 <표 15>에 나타내었다.

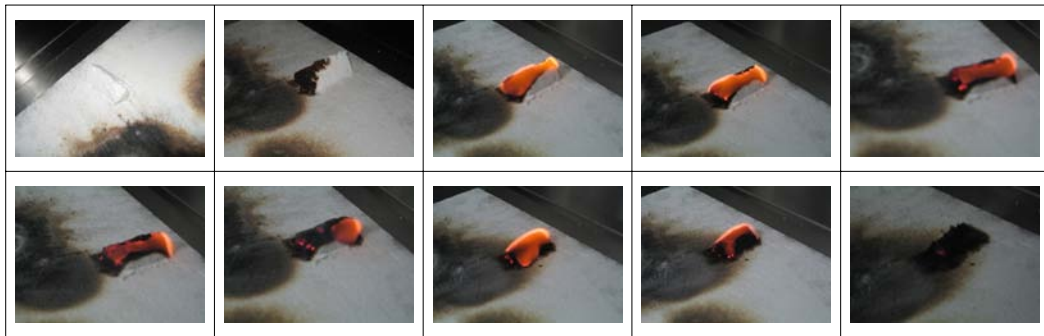
〈표 15〉 연소거동 시험결과

시료명	연소 형태	Burning Class at room temp.
셀룰로오즈	- 화염을 발생시키며 연소하였음. (스파크는 발생하지 않았음)	5
HPMC	- 화염을 발생시키며 연소하였음. (스파크는 발생하지 않았음)	5

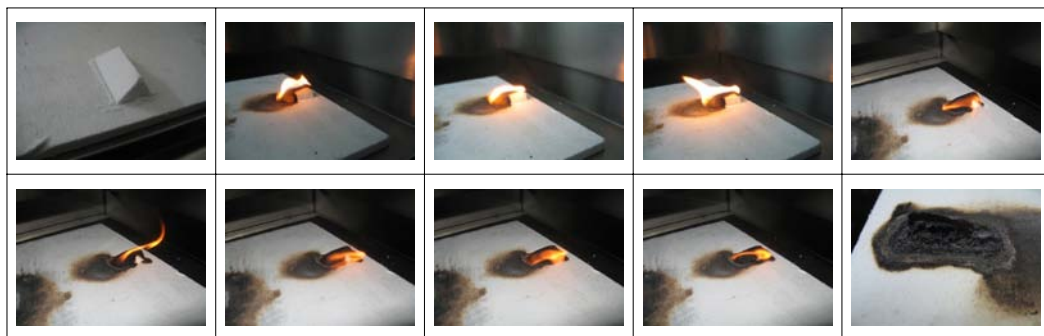
2) 결과 및 고찰

[그림 14]와 [그림 15]는 약 1,000 °C의 니크롬 열선의 외부점화원에 의해 대상 시료가 점화된 후 시간에 따른 연소거동을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 두 개의 시료 모두 점화가 된 후 연소는 상부에서 하부로 화염이 전파되는 현상을 보였으며, 스파크 발생 및 분해(decomposition)는 관찰되지 않았다. 따라서 두개의 시료 모두 상온에서의 Burning Class(BC)는 5에 해당된다고 할 수 있다. 또한 셀룰로오즈의 연소시간(98초)이 HPMC의 연소시간(147초)보다 짧았다.

결과를 종합하여 볼 때, 셀룰로오즈와 HPMC는 외부 점화원인 화염 등에 노출되었을 경우 연소위험성이 상당히 높아 화재로 이어질 가능성이 아주 높다고 볼 수 있다.



[그림 14] 셀룰로오즈의 시간에 따른 연소거동



[그림 15] HPMC의 시간에 따른 연소거동

2. 자연발화온도(Autoignition Temperature) 측정 시험결과

1) 결과요약

시험에 사용된 시료는 HPMC(Hydroxypropyl Methyl Cellulose) 및 이의 제조를 위한 원료인 셀룰로오스 2종이다. 시험용기에 투입된 시료는 공급된 형태 그대로를 사용하였으며 2종의 시료에 대한 자연발화점 측정 결과는 <표 16>과 같다.

〈표 16〉 시험 대상 시료별 자연발화온도 측정결과

시료명	외관상 특징	AIT 측정값 [℃]
셀룰로오스	· 미세한 비구형의 불규칙한 입자(흰색)가 뭉쳐져 있는 형상을 보이며, 흐름성은 없음. · Bulk density가 상당히 낮은 것으로 보임. (시료 충전량이 HPMC에 비해 비교적 적음)	295.4 (불확도 = 1.7 ℃)
HPMC	· 셀룰로오스와 달리 구형의 입자(흰색)로 보이며, · 입자의 흐름성이 있음.	269.3 (불확도 = 2.0 ℃)

2) 결과 및 고찰

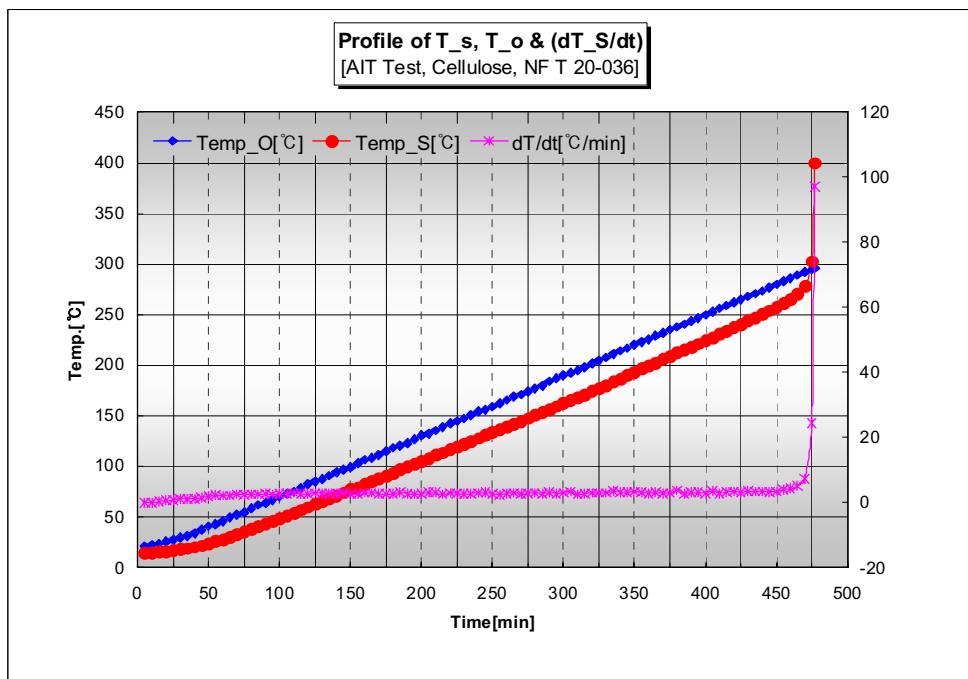
(1) 셀룰로오스

가) 총 3회의 시험을 실시하였으며, 발화점이 측정된 후에 테스트용 cube에는 잔류되어 있는 물질이 거의 없이(wt. loss = 약 99.7 %) 완전 연소됨. 시험결과는 <표 17>과 같다.

〈표 17〉 셀룰로오스의 자연발화 측정 결과

	1회	2회	3회	평균
투입량[g]	0.8932	0.9072	0.931	
측정값[℃]	296.2	294.9	295.2	295.4
wt. loss[%]	99.7	99.7	99.7	99.7

[그림 16]은 셀룰로오스의 자연발화점 측정과정에서 시료, 오븐의 온도 및 시료의 온도변화를 나타낸다. 시료의 온도변화속도(dT/dt)가 측정된 발화점을 기점으로 급격하게 변화되는 것을 볼 수 있으며, 시료의 온도가 약 250 ℃ 부근에서부터 self heating이 야기되어 지는 것으로 분석되어 졌다.



[그림 16] 셀룰로오스의 자연발화온도 측정 시 온도 및 온도변화

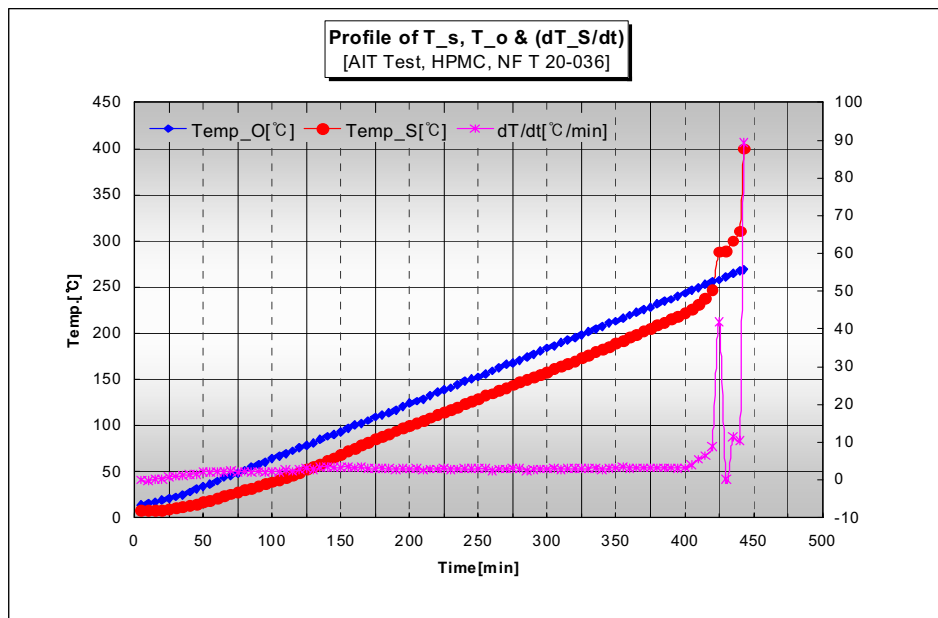
(2) HPMC

가) 총 3회의 시험을 실시하였으며 결과는 <표18>과 같다.

〈표 18〉 HPMC의 자연발화온도 측정 결과

	1회	2회	3회	평균
투입량[g]	2.7826	2.6681	2.6829	
측정값[℃]	270.2	269.1	268.6	269.3
wt. loss[%]	97.8	98.3	98.5	98.2

[그림 17]는 HPMC의 자연발화 측정과정에서 나타난 시료, 오븐의 온도 및 시료의 온도변화속도를 나타낸다. 셀룰로오즈와 마찬가지로 측정된 자연발화점을 기점으로 내부온도의 급격한 변화를 보이며, 시료의 온도가 약 220 ℃ 부근에서부터 self heating이 야기되어지는 것으로 분석되어 졌다.



[그림 17] HPMC의 자연발화온도 측정 시 온도 및 온도변화 경향

셀룰로오스의 결과와 비교하여 특이한 것은 발화점보다 약 20 °C 정도 낮은 250 °C(오븐온도) 부근에서 상당한 발열 peak(dT/dt)가 보이다가 약 20분 후에 자연발화점이 측정되어 졌는데, 이는 HPMC 제조를 위해 첨가된 첨가제의 영향으로 인한 것으로 추정된다. 이로 인하여 발생된 발열이 시료의 분해를 촉진하여 결과적으로 HPMC의 자연발화점이 셀룰로오스보다 낮게 측정된 것으로 판단된다.

동일 부피(8 cm³)에 셀룰로즈 투입량의 약 3배가 시험 Cube에 투입되었으나 무게 손실율은 셀룰로오스와 거의 차이가 없었다. [그림 18]은 시험 전 후의 Cube 내 시료의 변화를 보여준다. Cube내 잔류물질이 거의 없음을 알 수 있다.



[그림 18] 셀룰로즈의 자연발화 시험 전 후 사진

3. 열분석(DSC, TGA) 결과

셀룰로오즈와 HPMC에 대한 분해개시온도 등의 열안정성을 알아보기 위하여 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA)를 사용하여 시험을 실시하였으며 시험조건 및 결과는 <표 19>, <표 20>, <표 21>과 같다.

1) 시험 조건

DSC를 사용하여 공기 분위기에서 승온속도에 따른 시료의 분해개시온도, 최대발열온도, 최대발열속도 등의 열적 거동을 관찰하고자 1, 2, 5, 10 °C/min의 승온속도로 시험을 실시하였다.

TGA를 사용하여 시료의 분위기조건에 따른 열분해 거동을 관찰하기 위하여 공기 및 질소 분위기에서 시험을 실시하였으며, 또한 해당 시료가 내포하고 있는 수분(Residual Humidity)을 동시에 측정하고자 하였다.

<표 19> DSC 및 TGA 시험조건 요약

항목	변수	시료명	분위기	승온속도	시료량
DSC	승온속도	HPMC, Cellulose	Air 개방형	1, 2, 5, 10 °C/min	약 1.5 mg
TGA	분위기	HPMC, Cellulose	Air, N ₂	5 °C/min	약 5 mg

2) 시험 결과

(1) 결과요약

〈표 20〉 DSC 시험 결과

시료명	1차 발열 peak 요약			
	승온속도	T ₀	T _f	T _p
	[°C/min]	[°C]	[°C]	[°C]
HPMC	1	249	209	272
	2	257	214	285
	5	264	218	303
	10	268	222	322
Cellulose	1	277	225	302
	2	297	250	314
	5	310	258	333
	10	327	267	349

※ T₀ : 외삽된(extrapolated) 발열개시온도 / T_p : 구간내 최대발열온도

T_f : 발열시작(first deviation) 온도

〈표 21〉 TGA 시험 결과

시료명	분위기	step ^{a)}	중량변화 개시온도	중량변화구간	중량감소율
			[°C]	[°C]	[%]
HPMC	공기	1	238	238 ~ 409	75
		2	409	409 ~ 513	18
	질소	1	231	231 ~ 373	79
		2	373	373 ~ 600	19
Cellulose	공기	1	251	251 ~ 381	77
		2	381	381 ~ 475	15
	질소	-	260	389	83

※ a) 2단계에 걸쳐 중량감소가 일어난.

[SDTA(Single Differential Temperature Analysis) curve의 발열 peak에 기준하여 2 단계로 나눔]

(2) 결과 및 고찰

가) DSC

[그림 19]과 [그림 20]은 HPMC와 Cellulose 각각 약 1.5 mg으로 공기 분위기 하에서 승온속도를 1, 2, 5, 10 °C/min으로 변화시키며 측정한 DSC 시험결과 곡선이다.

HPMC의 경우, 승온속도가 낮아짐에 따라 최대발열온도(T_p) 및 최대발열속도는 감소하나 화재 등을 일으킬 수 있는 충분한 열량을 발생시키며, 발열개시온도는 낮아지므로 위험성은 높아진다고 할 수 있다. 발열개시온도(T_o)는 승온속도가 10 °C/min에서 1 °C/min으로 변함에 따라 약 268 °C에서 249 °C로 약 20 °C 낮게 측정되었다. 최대발열온도(T_p)는 322 °C에서 272 °C로 50 °C 낮게 측정되어 온도의 강하폭이 개시온도 강하폭보다 크게 나타났다. 또한 승온속도 10 °C에서는 HPMC내 수분에 의한 약한 흡열 피크도 관찰되었다.

Cellulose의 경우도 HPMC와 유사한 경향을 보였으며, 승온속도가 낮아짐에 따라 최대발열온도(T_p) 및 최대발열속도는 감소하나 화재 등을 일으킬 수 있는 충분한 열량을 발생시키며 발열개시온도는 낮아지므로 위험성은 높아진다고 할 수 있다. 발열개시온도(T_o)는 승온속도가 10 °C/min에서 1 °C/min으로 변함에 따라 약 327 °C에서 277 °C로 50 °C 낮게 측정되었다. 최대발열온도(T_p)는 349 °C에서 302 °C로 47 °C 낮게 측정되었다.

HPMC 및 Cellulose의 발열 피크는 고분자 주쇄의 열적 산화(thermal oxidation)에 의한 분해반응으로 인한 것으로 보이며, 따라서 승온속도가 낮을수록 분해개시온도는 낮아지는 반면에 최대발열속도는 감소한다고 할 수 있다.

나) TGA

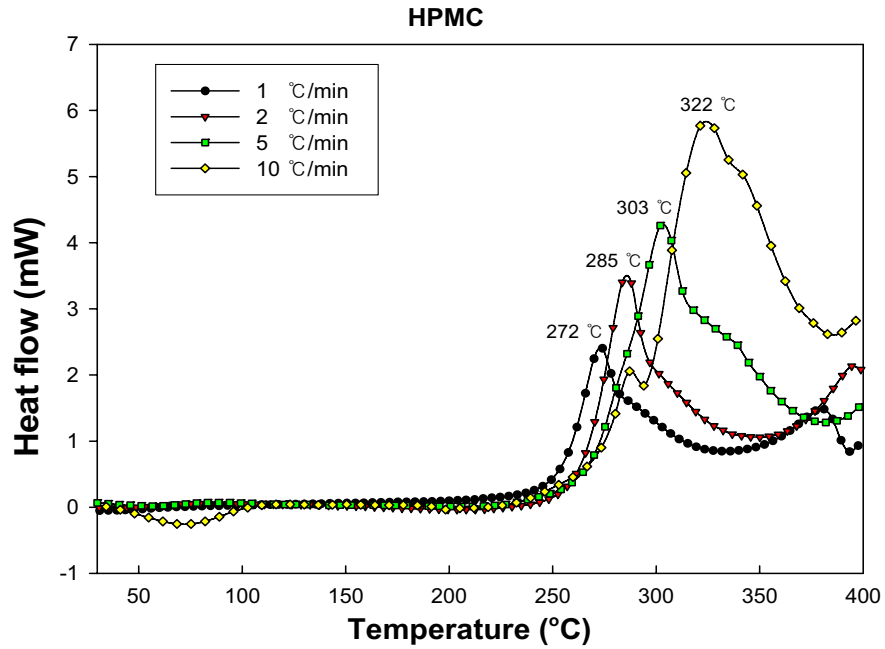
[그림 21]과 [그림 22]는 HPMC와 Cellulose 각각 약 5 mg을 질소 및 공기 분위기 하에서 5 °C/min의 승온속도로 측정한 TGA 시험결과 곡선으로 분위기 기체에 따른 분해개시온도의 차이는 크지 않았다.

HPMC의 경우, 공기분위기하에서는 278 ~ 320 °C(51 %)구간, 질소분위기하에서는 294 ~ 350 °C(64 %)구간에서 분해가 가장 급속하게 진행되었다.

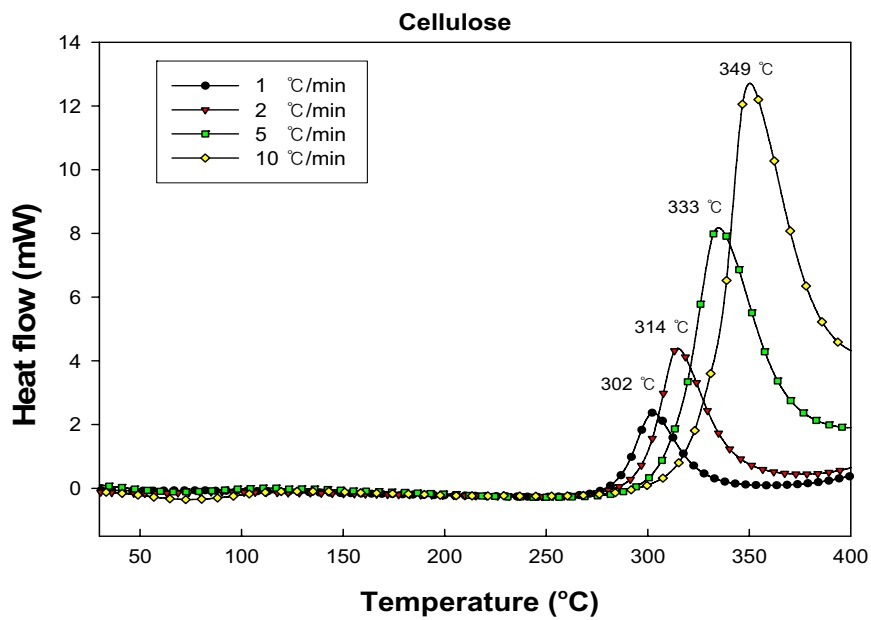
Cellulose의 경우, 분해가 가장 급속하게 일어나는 구간은 공기분위기하에서는 321 ~ 334 °C에서 55 %이며, 질소분위하의 경우 327 ~ 368 °C에서 66 %의 질량감소를 보였다.

HPMC와 Cellulose 모두 공기분위기하에서의 질량감소 곡선은 2단계로 뚜렷히 나타나는데 이는 공기 내 산소로 인해 열적 산화(thermal oxidation)가 일어나면서 고분자 주쇄의 절단으로 인한 분해 생성물이 휘발되면서 질량이 감소하며, 이어서 잔류물인 고체 char 성분들이 분해되면서 2단계로 나타나는 것으로 보인다.

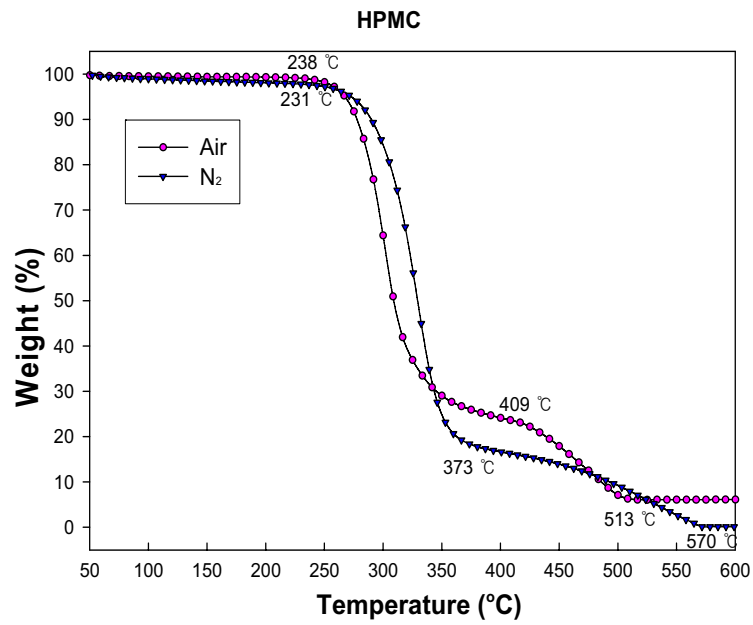
추가적으로, 시료가 내포하고 있는 수분이 증발하는 구간인 80 ~ 130 °C에서 중량의 변화가 3 % 이내로 측정되었다. 따라서 각 시료의 함수율(Moisture Content)은 3 %를 초과하지 않을 것으로 판단된다.



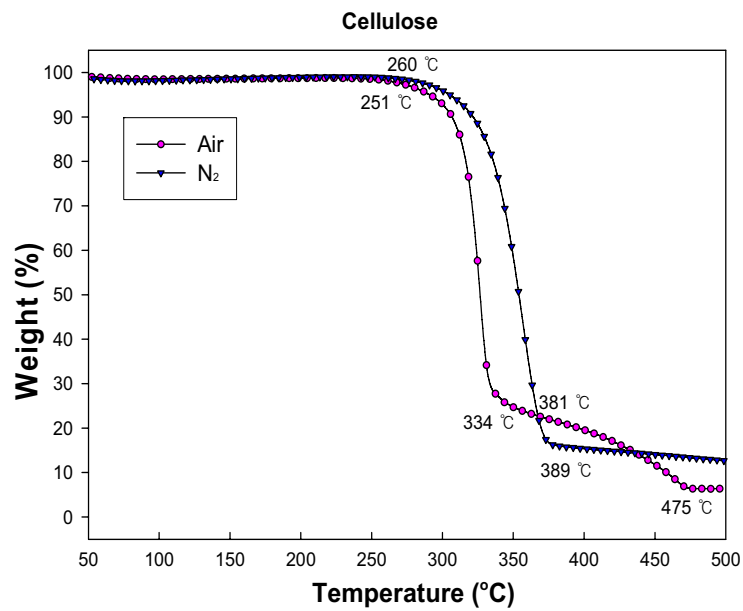
[그림 19] HPMC의 승온속도별 DSC 결과



[그림 20] Cellulose의 승온속도별 DSC 결과



[그림 21] HPMC의 분위기별 TGA 결과

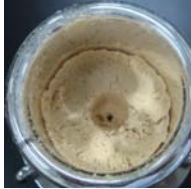


[그림 22] Cellulose의 분위기별 TGA 결과

4. 축열저장(Heat Accumulation Storage) 시험결과

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 시험규격(UN Test Method 28.4.4 Test H.4 "Heat Accumulation Storage Test")에 준하여 측정하였고, 시료의 장기 보관 시의 위험성을 파악하기 위해 HPMC의 경우 시험시간을 168 hr에서 240 hr로 변경하여 측정하였다.

〈표 22〉 축열저장 시험 결과

시료	항온조 온도	설정 시간	시료온도 도달시간			시험 전후 사진	
			-2 ℃	+6 ℃	가동 시간	시험 전	시험 후
HPMC	150 ℃	240 hr	143 hr	발열 없음	383 hr		
셀룰로오즈	150 ℃	168 hr	90 hr	발열 없음	258 hr		

※ 설정시간 : 항온조 온도(설정온도) -2 ℃ 도달 후 +6 ℃ 이상 발열이 일어나지 않을 경우 유지되는 시간(규격 : 168 hr)

-2 ℃ 도달시간 : 항온조 온도 설정 시 시료온도가 항온조 온도 아래 2 ℃까지 도달하는 시간

+6 ℃ 도달시간 : 항온조 온도 설정 시 시료온도가 항온조 온도를 초과하여 6 ℃까지 도달하는 시간으로 이 때의 항온조 온도를 SADT라고 한다.

150 ℃ 설정온도에 -2 ℃ 도달 이후 HPMC는 240 hr(10일), 셀룰로오즈는 168 hr(7일) 동안 시험하였으나 두 시료 모두 발열 현상은 없고, 시료가 변색되는 현상만 나타났다.

5. 압력용기(Pressure Vessel) 시험결과

1) 결과요약

본 시험에서 사용된 셀룰로오즈 및 HPMC의 자연발화점 시험 및 TGA 분석 결과, 해당 물질을 산소조건하에서 일정온도 이상으로 가열하는 경우 자연발화에 의한 산화반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 시험을 통해서 증대된 시료에 대하여 이러한 산화반응이 폭발적으로 전개 될 수 있을 정도의 가열 민감도를 갖는지를 평가하기 위하여 압력용기 시험을 실시하였으며 결과는 <표 23>과 같다.

〈표 23〉 시료별 압력용기 시험 결과

시료명	오리피스 ⁹⁾ (mm)	투입량 (g)	wt. loss ¹⁰⁾ (%)	파열여부 (O, X)	400℃ 도달시간 ¹¹⁾	판정
셀룰로오즈	1	4.89	69.7	X	33 min	“아니오” USA-PVT No.=1
	3	4.82	70.1	X	46 min	
	8	4.85	71.3	X	26 min	
HPMC	1	5.06	81.4	X	39 min	“아니오” USA-PVT No.=1
	3	5.04	81.4	X	40 min	
	8	5.07	81.8	X	30 min	

<표 24>, <표 25>는 각각 셀룰로오즈 및 HPMC에 대한 압력용기 결과(온도 변화 및 샘플변화모습)를 보여준다.

9) USA-PVT No.의 분류기준의 경계값을 기준으로 오리피스 직경을 선정하여 실시.

10) 압력용기 및 파열판에 부착된 손실분은 무시하고 시료용기의 무게변화만 고려.

11) 가열로의 설정온도 도달의 차이에서 내부온도 도달시간에도 차이 발생. 오리피스의 차이와는 무관한 것으로 판단.

<표 24> 셀룰로오즈의 압력용기 시험결과- 온도 및 샘플변화>

	오리피스 1 mm	오리피스 3 mm	오리피스 8mm
온도변화			
사진			
비고	오븐 설정온도 = 730 °C, 시험종료 기준 = 파열발생 혹은 내부온도 400°C 도달		

<표 25> HPMC의 압력용기 시험결과- 온도 및 샘플변화>

	오리피스 1 mm	오리피스 3 mm	오리피스 8mm
온도변화			
사진			
비고	오븐 설정온도 = 730 °C, 시험종료 기준 = 파열발생 혹은 내부온도 400°C 도달		

2) 결과 및 고찰

셀룰로오스 및 HPMC에 대한 압력용기 시험을 수행하였으며 그 결과는 다음과 같다.

- 가) 두 물질 모두 최소 1 mm의 오리피스에서도 파열이 발생되지 않았다.
- 나) 오리피스의 구경 크기와 상관없이 대략 내부온도가 250 °C를 초과하면서 오리피스를 통해서 흰색의 연기가 발생되었다.
- 다) 두 경우 모두 70 % 이상의 무게감소를 보이는 산화반응(혼연에 의한 연소)에 의해 분해된 것으로 판단된다.
- 라) 셀룰로오스의 경우 USA-PVT No. 가 1로써 강열민감도는 “아니오”이며, HPMC의 경우 USA-PVT No. 가 1로써 강열민감도는 역시 “아니오”이다.
- 마) 이상의 결과에서 셀룰로오스 및 HPMC는 밀폐하에서 가열에 의한 분해의 격렬함이 없는 것으로 판명되었다.

6. 낙추타격감도(BAM Fall Hammer) 시험결과

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 시험규격(KS M 4802 : 2006 4.2.1 낙추 감도 시험)에 따라 낙추타격감도 시험기를 이용하여 측정하였다. 낙하 추 5 kg, 낙하 높이 50 cm가 최대 등급으로 6회 시험하여 1회 이상 폭발이 일어나는지 확인하였다.

〈표 26〉 낙추타격감도 시험 결과

시료	낙추감도 (등급)	1/6 폭발점	낙하추 무게	낙하 높이	시험결과
HPMC	8급	5 kg - 50 cm 이상	5 kg	50 cm	불폭발
	8급	5 kg - 50 cm 이상	10 kg	100 cm	불폭발
셀룰로오즈	8급	5 kg - 50 cm 이상	5 kg	50 cm	불폭발
	8급	5 kg - 50 cm 이상	10 kg	100 cm	불폭발

〈표 26〉과 같이 낙하 추 5 kg, 낙하 높이 50 cm에서 6회 시험한 결과 폭발 현상이 없었으며, 더 많은 충격(10 kg, 100 cm)에도 폭발현상은 관찰되지 않았다. 따라서 셀룰로오즈 및 HPMC 모두 충격 민감도는 없다고 판정된다.

7. 마찰감도(BAM Friction Tester) 시험결과

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 시험규격(KS M 4802 : 2006 4.2.3 마찰 감도 시험)에 따라 마찰감도 시험기를 이용하여 측정하였다. 353 N(추 번호 : 9번, 추 위치 : VI)의 하중으로 마찰에너지를 가한 결과 HPMC, 셀룰로오즈 모두 폭발이 일어나지 않아 마찰 민감도도 충격 민감도와 동일하게 없다고 판정된다.

■ 부유분진(Dust Clouds)의 화재 · 폭발특성

1. 분진폭발특성 시험결과

1) 결과요약

HPMC 및 이의 제조를 위한 원료인 셀룰로오스에 대하여 시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 분진 폭발성(Explosibility), 최대폭발압력(Pmax), 분진 폭발지수(Kst), 폭발하한계(LEL)에 대하여 시험을 실시하였으며, 그 결과에 대한 요약은 <표 27>, <표 28>와 같다.

<표 27> 셀룰로오스의 분진폭발 특성 시험결과 요약

시험항목	시험결과	시험장비	비고
분진 폭발성 (Explosibility)	- 분진 폭발성 있음.	modified Hartmann Apparatus	
최대폭발압력 (P _{max})	- 7.4 bar	Siwek 20-L Apparatus	
분진폭발지수 (K _{st})	- 62 m · bar/s	Siwek 20-L Apparatus	(dP/dt) _{max} : 228 bar/s 폭발등급 : St 1
폭발하한계 (LEL)	- 60 g/m ³	Siwek 20-L Apparatus	

<표 28> HPMC의 분진폭발 특성 시험결과 요약

시험항목	시험결과	시험장비	비고
분진 폭발성 (Explosibility)	- 분진 폭발성 있음.	modified Hartmann Apparatus	
최대폭발압력 (P _{max})	- 7.9 bar	Siwek 20-L Apparatus	
분진폭발지수 (K _{st})	- 103 m · bar/s	Siwek 20-L Apparatus	(dP/dt) _{max} : 379 bar/s 폭발등급 : St 1
폭발하한계 (LEL)	- 30 g/m ³	Siwek 20-L Apparatus	

2) 결과 및 고찰

(1) 분진 폭발성(Dust Explosibility)

사업장에서 제공받은 셀룰로오즈와 HPMC에 대하여 Modified Hartmann Apparatus로 분진 폭발성 시험을 다양한 분진 농도에서 실시하였다. 그 결과를 <표 29>에 나타낸 것처럼 해당 분진은 공기 중에 부유되었을 경우 분진폭발이 가능한 물질로 판정 되었으며, 분진폭발 하한계는 $(30 \sim 100) \text{ g/m}^3$ 사이에 존재하는 것으로 나타났다. 셀룰로오즈의 경우 폭발등급이 St 1으로 측정되어 폭발등급 확인을 위한 추가 시험을 수행할 필요는 없지만 보다 정확한 데이터(폭발지수 : Kst) 산출을 위하여 Siwek 20-L Apparatus로 추가 시험을 실시하였다. HPMC의 폭발등급은 분진의 농도에 따라 St 1과 St 2로 측정되어 폭발등급을 알기 위해서는 추가 실험을 실시하여야 한다.

<표 29> 셀룰로오즈 및 HPMC의 분진 폭발성 시험결과

농 도	시료명	시험결과 (폭발유무)	폭발등급 (Screening Test)	비고
30 g/m ³	셀룰로오즈	비폭발	-	
	HPMC	비폭발	-	
100 g/m ³	셀룰로오즈	폭발	St 1	
	HPMC	폭발	St 1	
200 g/m ³	셀룰로오즈	폭발	St 1	
	HPMC	폭발	St 1	
500 g/m ³	셀룰로오즈	폭발	St 1	
	HPMC	폭발	St 1	
1,000 g/m ³	셀룰로오즈	폭발	St 1	
	HPMC	폭발	St 2	

※ 폭발등급에 대한 설명은 분진폭발지수(Kst)에 대한 결과 및 고찰에서 설명됨.

(2) 최대폭발압력(Pmax)

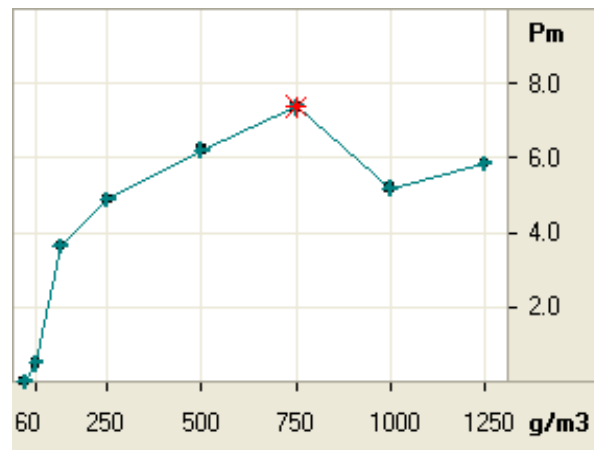
분진의 최대폭발압력(Pmax)을 측정하기 위해, Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 시험조건을 용기 내부온도를 20 °C 및 초기압력을 대기압(101.3 kPa)으로 설정하고 다양한 농도에서 발생하는 폭발압력을 측정하였다.

실험적인 연구결과에 의하면, 최대폭발압력은 측정용기의 부피가 20 L 이상인 경우 폭발 용기의 부피에 영향을 받지 않고 일정한 것으로 밝혀졌다. 즉, 해당분진이 폭발 시 발생시킬 수 있는 최대압력은 폭발이 이루어지는 용기의 부피가 20 L 이상이라면 항상 같은 값이 측정되어 진다는 것을 의미한다.

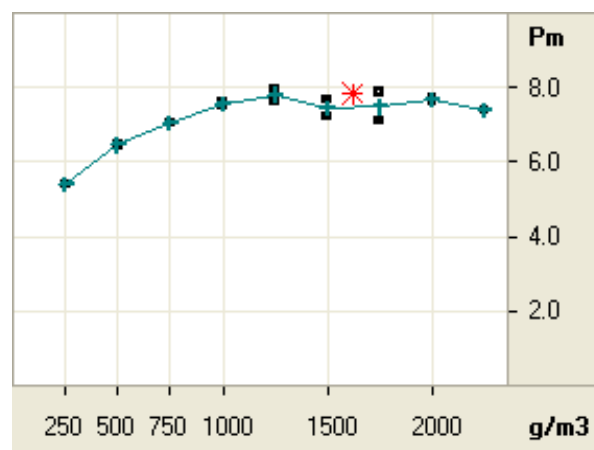
셀룰로오스와 HPMC의 다양한 농도에서 실시된 폭발압력(Pm) 측정 결과를 [그림 22], [그림 23]에 그래프로 표현하였다.

셀룰로오스의 경우 125 g/m³의 농도에서 3.6 bar의 폭발압력을 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력도 증가하다가 750 g/m³의 농도에서 최대폭발압력인 7.4 bar를 나타내었고 이후의 농도에서는 다시 감소하였다. 1,000 g/m³ 이상의 농도에서는 최대폭발압력 7.4 bar 이하로 불규칙하게 폭발압력이 측정되었는데 이는 시료의 bulk density가 낮아 큰 부피의 시료를 20 L 용기 안으로 전부 분사시키지 못하고 불규칙하게 분사되어지기 때문으로 사료된다.

HPMC의 경우에는 250 g/m³의 농도에서 5.4 bar의 폭발압력을 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력도 서서히 증가하다가 1,250 g/m³의 농도에서 최대폭발압력인 7.9 bar를 나타내었고 이후의 농도에서는 서서히 감소하는 경향을 보이나 최대폭발압력과 비슷한 폭발압력 값을 보여주고 있다. 이는 1,000 g/m³ 이상의 농도에서는 시료의 비교적 낮은 bulk density로 인한 큰 부피의 시료를 20 L 용기 안으로 시료 전부를 분사시키지 못하기 때문에 발생하는 현상으로 여겨진다.

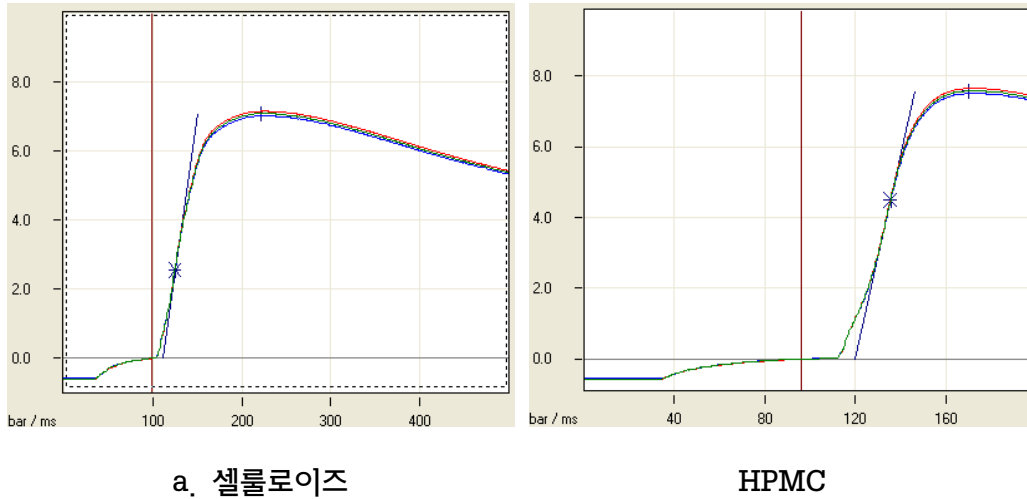


[그림 22] 셀룰로오즈의 최대폭발압력 측정결과



[그림 23] HPMC의 최대폭발압력 측정결과

[그림 24]는 셀룰로이즈와 HPMC가 최대폭발압력이 측정되었을 때의 시간에 따른 폭발압력 파형을 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 셀룰로이즈의 연소시간이 HPMC보다 큰 것으로 측정되어 있는데 이는 셀룰로이즈의 시료형태가 서로 뭉쳐져 있어 발생하는 현상으로 보이며, 이는 최소점화에너지가 더 높다는 것을 간접적으로 시사한다고 할 수 있다.



[그림 24] 셀룰로이즈 및 HPMC의 최대폭발압력 파형

(3) 분진폭발지수(Kst)

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

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

최대폭발압력상승속도는 Pmax와 달리 폭발용기의 용적에 따라 값이 달라진다. 일반적으로 용기가 증가할수록 $(dP/dt)_{max}$ 값은 감소한다. Kst 값은 폭발용기의 부피가 20 L 이상이면 일정한 분진/공기 혼합물에 대하여 폭발용기 부피에 관계없이 일정하다는 것이 많은 실험으로부터 입증되고 있다.

Kst 값의 주된 용도는 폭발압력의 경감을 위한 폭발방산구의

설계와 자동폭발억제장치의 방호대책을 강구하는데 중요한 데이터로 활용된다.

분진폭발지수인 K_{st} 값에 따라 폭발등급은 <표 30>과 같이 세 개의 등급으로 나뉜다.

〈표 30〉 분진폭발 등급

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

셀룰로오즈와 HPMC의 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 를 측정하기 위하여 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 다양한 농도에서 분진폭발 시 발생하는 $(dP/dt)_{max}$ 를 측정하였으며, 그 결과를 [그림 25]과 [그림 26]에 그래프로 표현하였다.

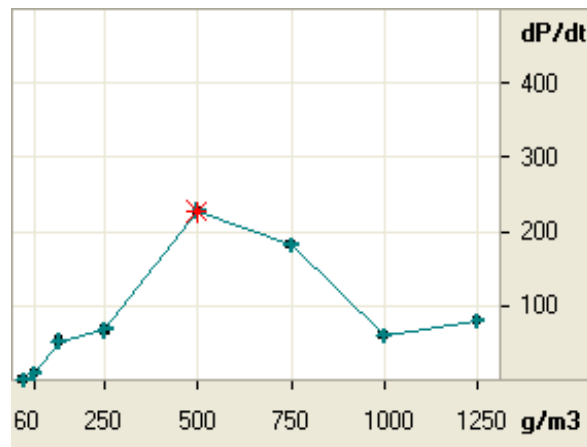
[그림 25]에서 알 수 있듯이 셀룰로오즈의 폭발압력상승속도는 125 g/m^3 에서 52 bar/s 를 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력상승속도도 증가하다가 500 g/m^3 의 농도에서 최대폭발압력상승속도인 228 bar/s 를 나타내었으며, 이후의 농도에서는 다시 감소하는 현상을 나타내었다.

[그림 26]에서와 같이 HPMC의 폭발압력상승속도는 250 g/m^3 의 농도에서 170 bar/s 를 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력상승속도도 증가하다 $2,000\text{ g/m}^3$ 의 농도에서 최대폭발압력인 379 bar/s 를 나타내었으며, 이후의 농도에서는 다시 감소하였다.

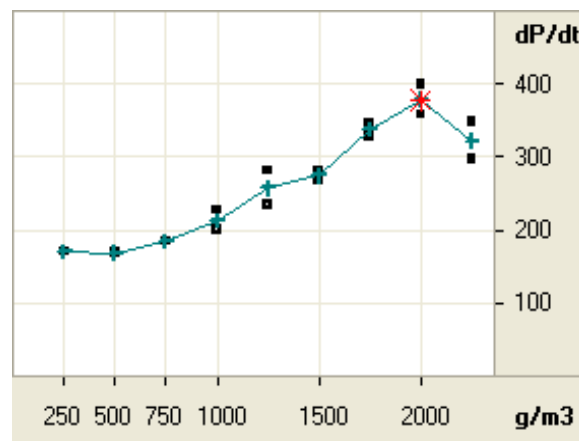
최대폭발압력상승속도로부터 Cubic law를 적용한 분진폭발지수 K_{st} 값은 셀룰로오즈와 HPMC 각각 $62\text{ m} \cdot \text{bar/s}$ 와 103

m · bar/s로 계산되지며, 이는 모두 <표 30>의 폭발등급으로 구분하면 St 1으로 분류되어 두 시료 모두 분진폭발 등급은 동일하나 분진폭발지수의 크기가 더 큰 HPMC가 폭발의 강도가 더 크다고 할 수 있다.

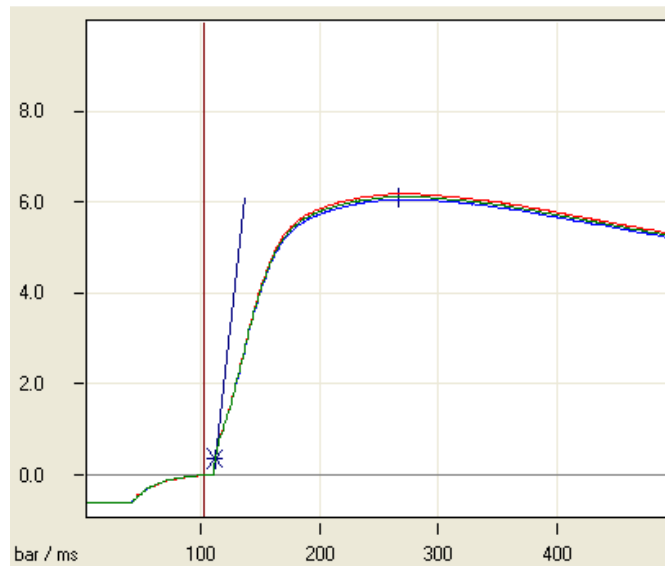
[그림 27]과 [그림 28]은 셀룰로이즈와 HPMC가 최대폭발압력 상승속도가 측정되었을 때의 시간에 따른 폭발압력 과형을 보여주고 있다.



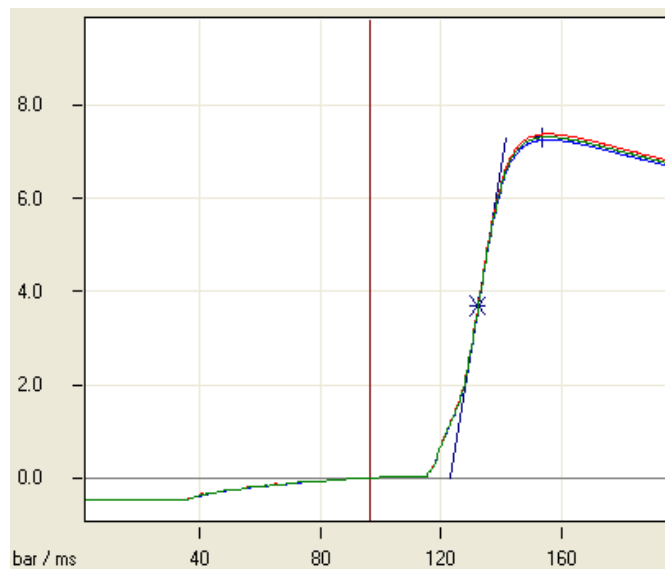
[그림 25] 셀룰로오즈의 최대폭발압력상승속도 측정결과



[그림 26] HPMC의 최대폭발압력상승속도 측정결과



[그림 27] 셀룰로오즈의 최대폭발압력상승속도에서 측정된 폭발압력 파형



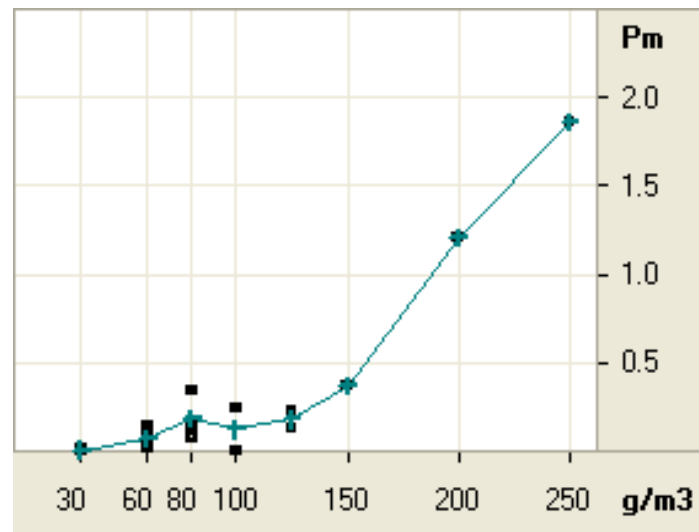
[그림 28] HPMC의 최대폭발압력상승속도에서 측정된 폭발압력 파형

(4) 폭발하한계(LEL)

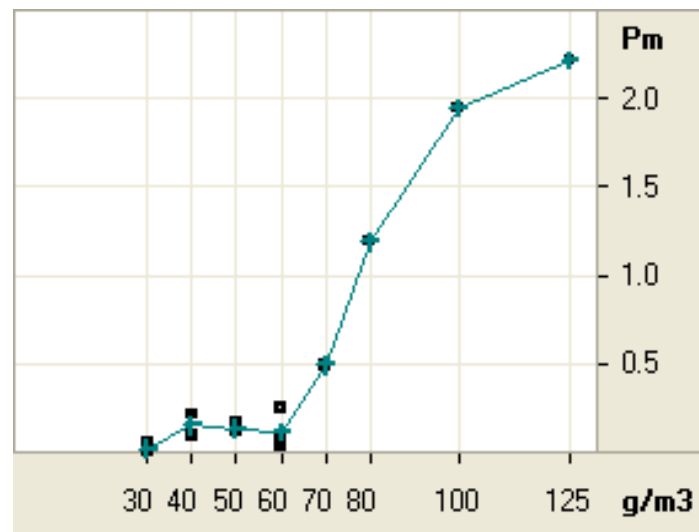
셀룰로오즈 및 HPMC의 폭발하한계(LEL)를 측정하기 위해 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 다양한 농도에서 폭발유무 실험을 실시하였다. 시험규격(EN 14034-3)에 의하면 분진이 폭발용기 내에서 부유분진의 폭발유무 판정은 chemical igniter(2 kJ)에 의한 폭발압력을 보정한 순수 분진에 의한 폭발압력의 값(Pm)이 0.2 bar[또는 보정되지 않은 압력(Pex) 0.5 bar 이상] 이상이 되어야 해당분진의 농도에서 폭발이 일어났다고 판정한다. 또한 실험 치에 의한 폭발하한계의 농도는 3회 이상 연속적으로 폭발이 발생하지 않은 가장 높은 농도를 폭발하한계(LEL)로 나타낸다.

각 분진에 대한 시험결과는 [그림 29]과 [그림 30]에 그래프로 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 셀룰로오즈의 폭발하한계(LEL)는 60 g/m^3 으로, HPMC의 폭발하한계 역시 시험규격(EN 14034-3) 판정기준으로 30 g/m^3 으로 측정되었다. 셀룰로오즈의 경우 100 g/m^3 의 농도에서부터 분진폭발의 발생 여부가 불규칙하게 측정되어 4회 연속으로 폭발이 일어나지 않은 60 g/m^3 의 농도를 폭발하한계로 결정하였으며, HPMC의 경우 3회 연속 분진폭발이 일어나지 않은 30 g/m^3 의 농도를 폭발하한계로 결정하였다.

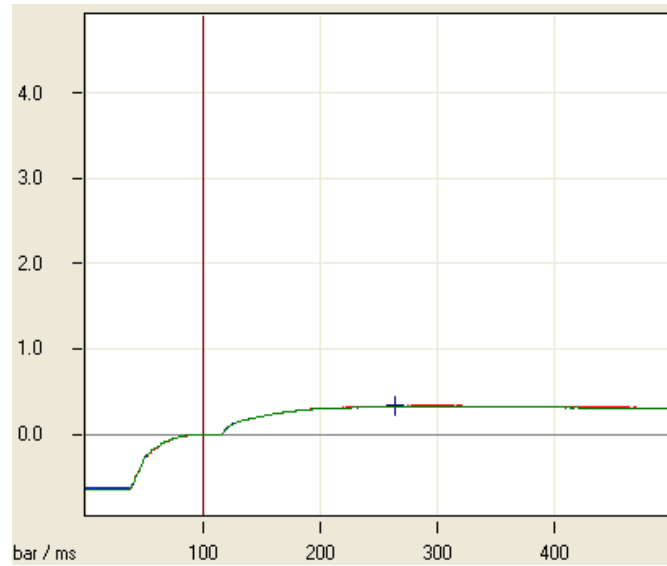
[그림 31]과 [그림 32]은 셀룰로오즈와 HPMC의 폭발하한계가 측정되었을 때의 시간에 따른 폭발압력 파형을 보여주고 있다. 그래프로 표현된 것은 chemical igniter에 의한 폭발압력을 보정하지 않은 값을 나타낸 것이므로 측정된 압력 값이 0.5 bar 이상이 되어야 폭발로 인정되어 진다. 따라서 그래프 상에 나타난 폭발압력 값은 chemical igniter에 의해 발생된 폭발압력 값이라 할 수 있다.



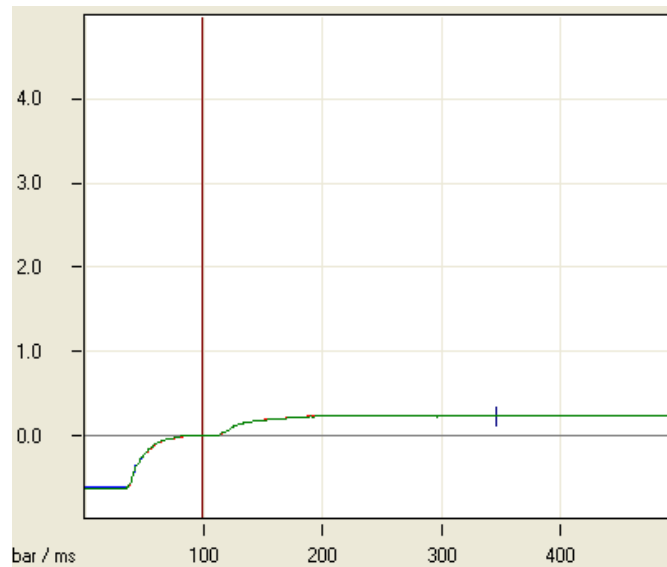
[그림 29] 셀룰로오즈의 폭발하한계(LEL) 측정결과



[그림 30] HPMC의 폭발하한계(LEL) 측정결과



[그림 31] 셀룰로오즈의 폭발하한계(LEL)에서 측정된 폭발압력 파형



[그림 32] HPMC의 폭발하한계(LEL)에서 측정된 폭발압력 파형

2. 최소점화에너지(MIE) 측정 시험결과

1) 결과요약

셀룰로오즈 및 HPMC에 대하여 최소점화에너지를 시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 MIKE 3을 이용하여 측정한 시험결과에 대한 요약을 <표 31>에 나타내었다.

〈표 31〉 최소점화에너지 시험결과

시료명	최소점화에너지	비고
셀룰로오즈	100 ~ 300 mJ	인덕턴스(L) : 1
HPMC	10 ~ 30 mJ	인덕턴스(L) : 1

2) 결과 및 고찰

셀룰로오즈와 HPMC의 부유된 분진을 점화시킬 수 있는 최소점화에너지를 측정하기 위하여 다양한 농도 및 점화지연시간(tv)으로 시험을 실시한 결과를 [그림 33]과 [그림 34]에 시험결과를 그래프로 표현하였다. 본 시험에서는 실질적인 최소점화에너지를 측정하기 위하여 인덕턴스가 있는 상태(L = 1)에서 최소점화에너지를 측정하였다.

[그림33]에서 알 수 있듯이 셀룰로오즈의 최소점화에너지 측정은 점화지연시간(tv)를 90 ms, 120 ms, 150 ms로 각각 설정 한 후 다양한 농도에서 측정하였는데, 90 ms와 150 ms에서는 1,000 mJ의 에너지로 다양한 농도의 분진이 점화되었으나 300 mJ에서는 어떠한 농도에서도 점화가 이루어지지 않았다. 반면에 120 ms의 점화지연시간에서는 300 mJ의 에너지로 900 mg/1.2L과 1200 mg/1.2L의 농도는 점화가 이루어졌으나 다른 농도에서는 점화가 이루어지지

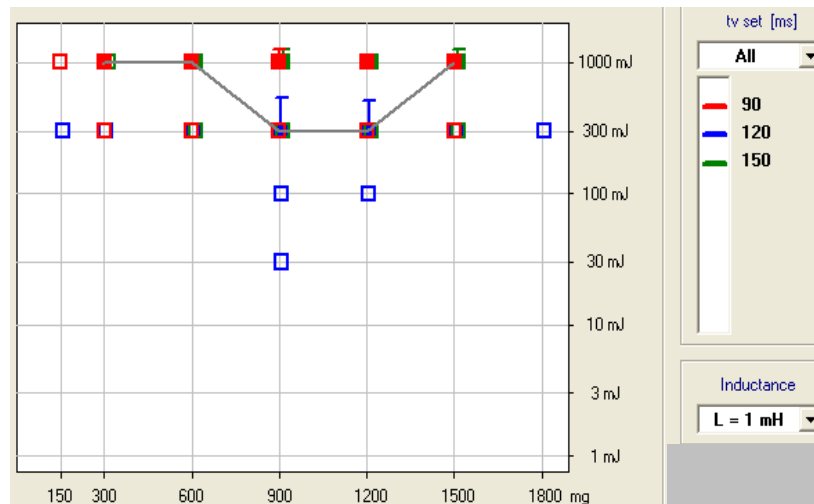
않았으며, 100 mJ의 점화에너지에서는 어떠한 농도에서도 점화가 발생하지 않았다. 따라서 셀룰로오즈의 최소점화에너지는 $100 \text{ mJ} < \text{MIE} < 300 \text{ mJ}$ 로 표현되어진다. 또한 타 시험장비와 비교 목적으로 사용되는 Es 값은 220 mJ로 계산되어지며, Es 값은 시험 데이터를 바탕으로 한 점화확률을 이용하여 추정된 최소점화에너지를 의미한다.

[그림 34]에서와 같이 HPMC의 최소점화에너지 측정은 화지연시간(tv)를 90 ms, 120 ms, 150 ms, 180 ms로 각각 설정 한 후 다양한 농도에서 측정하였는데, 모든 점화지연시간에서 30 mJ의 에너지로 일부 농도에서 모두 점화가 이루어 졌으며 10 mJ에서는 어떠한 농도에서도 점화 현상은 관찰되지 않았다. 따라서 HPMC의 최소점화에너지는 $10 \text{ mJ} < \text{MIE} < 30 \text{ mJ}$ 로 표현되어진다. 또한 타 시험장비와 비교 목적으로 사용되는 Es 값은 14 mJ로 계산되어졌다.

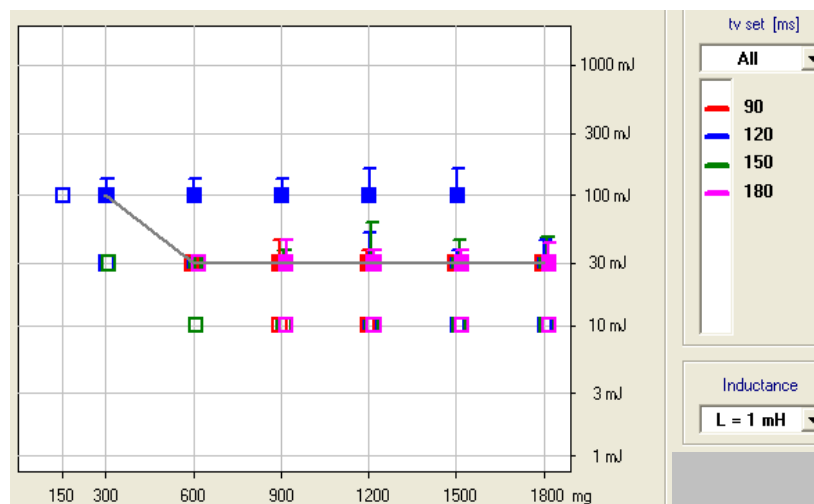
부우분지의 점화 민감도(Ignition Sensitivity)는 위험성평가 및 방호대책 수립을 위하여 중요한 인자이다. VDI 2263 Part6에서는 최소점화에너지가 10 mJ 이상이면 <표 32>와 같이 해당 분진은 Normal ignition sensitivity로 분류되어진다. 또한 일반적인 공정에서 사용되는 분진이 Normal ignition sensitivity일 경우 분진폭발을 방지하기 위하여 실질적인 점화원 제거(Avoiding effective ignition sources)만으로도 어느 정도 충분한 효과가 있다고 서술하고 있다. <표 32>는 인덕턴스가 없는 상태에서 측정된 최소점화에너지를 기준으로 하여 분류하였으나, 일반적으로 인덕턴스가 존재하는 상태에서 측정된 최소점화에너지가 더 작기 때문에 안전을 위한 관점에서 볼 때 본 기준을 적용하여도 무방하다고 할 수 있다.

〈표 32〉 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도

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



[그림 33] 셀룰로오즈의 최소점화에너지 측정결과(□ : 비폭발, ■ : 폭발)



[그림 34] HPMC의 최소점화에너지 측정결과(□ : 비폭발, ■ : 폭발)

IV. 결 론

본 위험성평가는 셀룰로오즈 및 HPMC 분진의 화재 및 폭발 사고 예방을 목적으로 수행되어졌으며, 해당 분진의 연소거동, 열분석, 자연발화온도, 분진폭발특성, 최소점화에너지 등의 화재·폭발위험 특성을 시험적으로 조사한 것으로, 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 셀룰로오즈 및 HPMC는 외부 화염 등에 노출되었을 경우 높은 연소성을 가지고 있어 화재를 일으킬 위험성이 크다.
2. 자연발화온도, 열분석, 축열저장 시험 등의 결과로 볼 때, 퇴적 분진의 Critical 온도는 셀룰로오즈와 HPMC 각각 약 250 °C와 220 °C 부근이며, 일반적인 Safety margin 50 °C를 적용하면 200 °C이하와 170 °C 이하의 공정온도에서는 상대적으로 안정하다고 할 수 있다.
3. 퇴적된 셀룰로오즈와 HPMC 모두 해당 온도에서 분해 등에 의한 자연발화(Autoignition)는 가능하나, 이로 인한 폭발 등의 격렬함은 없는 것으로 판명되었다.
4. 셀룰로오즈 및 HPMC 모두에 대하여 충격이나 마찰에 의한 연소 및 폭발의 위험성은 없다.
6. 부유분진의 폭발특성 시험 결과 셀룰로오즈와 HPMC 모두 분진폭발 등급 St 1 으로 폭발할 수 있는 물질로 판명되었으며, HPMC가 셀룰로오즈 보다 폭발강도가 더 크고 폭발하한농도 역시 더 낮은 것으로 나타나 폭발의

위험성이 더 크다고 할 수 있다.

7. 부유분진을 점화시키기 위한 최소점화에너지(MIE) 측정결과 셀룰로오즈의 경우 $100 \text{ mJ} < \text{MIE} < 300 \text{ mJ}$ 로, HPMC의 경우 $10 \text{ mJ} < \text{MIE} < 30 \text{ mJ}$ 로 측정되어 Normal Sensitivity로 분류되어 진다. 이는 실질적인 점화원만 제거하여도 분진폭발을 예방할 수 있다는 것을 의미한다.

참고문헌

1. Richard Siwek, "Determination of technical safety indices and factors influencing hazard evaluation of dust", J. Loss Prev. Process Ind. Vol. 9. No. 1. pp. 21-31, 1996.
2. Norbert Jaeger and Richard Siwek, "Prevent Explosions of Combustible Dust", Chemical Engineering Progress, pp. 25-37, June 1999.
3. VDI 2263 "Dust fires and dust explosions ; hazards, assessment, protective measures", 1992.
4. VDI 2263 part 1, "Dust fires and dust explosions ; hazards, assessment, protective measures ; test methods for the determination of the safety characteristic of dusts", 2003.
- 5 VDI 2263 part 6, "Dust fires and dust explosions;hazards, assessment, protective measures ; dust fires and explosion protection in dust extracting installations", 2007.

