



화학사고 예방 및 원인규명을 위한

PVC 및 SAP분진의 화재 · 폭발 위험성평가

2013년도 위험성평가 보고서

PVC 및 SAP 분진의 화재·폭발 위험성평가

요약문

OO화학 여수공장의 안전진단 목적으로 2013년 8월 광주지역본부 중대산업 사고예방기술지원팀에서 PVC(Poly Vinyl Chloride) 및 SAP(Super Absorbent Polymer) 분진에 대한 물리적 위험성자료를 요청하였다.

최근 여수산단에서 발생한 사고에서와 같이 점화원이 용접불티 등 직화 또는 충분한 점화에너지에서는 폭발 가능한 것으로 나와 본 위험성평가보고서에서는 두 시료의 위험성에 대한 안전대책 등을 제시함으로써 화재·폭발사고 예방에 기여하고자 하였다.

분진의 위험 특성에 대한 분석을 퇴적분진(Dust layers)과 부유분진(Dust clouds)으로 구분하여 평가를 실시하였다. 열분석 시험 결과, Air 환경하에서 PVC분진은 약 270 °C, SAP 분진은 약 150 °C부근에서 서서히 발열이 시작되었으며 이는 공기 중에서의 유기물의 열적 산화(연소)에 기인한 발열로 사료되며, TGA 시험 결과, 수분함유량이 두 시료 모두 1 %미만으로 분진폭발특성 시험에서 수분의 영향이 크지 않음을 알 수 있었고, 축열저장시험 결과로 볼 때 공정관리 온도 및 보관온도를 150 °C이하로 관리 시 축열에 의한 자기분해 위험성은 낮은 것으로 판단된다. 따라서 축열에 의한 화재·폭발 등의 위험성은 낮은 것으로 사료된다.

부유분진의 폭발 특성에 대한 시험결과, 최대폭발압력(Pmax)은 PVC 분진 (8.1 bar), SAP 분진 (6.0 bar)로 PVC 분진이 상대적으로 높게 나타났으며, 폭발하한농도(LEL)는 PVC 분진 (125 g/m³), SAP 분진 (1,250 g/m³)으로 PVC 분진이 상대적으로 적은 농도에서도 분진폭발 가능성이 큰 것으로 나타났다. 부유분진의 폭발특성 시험결과, 분진폭발지수인 Kst값에 따른 폭발등급은 시료 모두 St 1 [0 < Kst < 200, bar·m/s] 으로 폭발에 의한

위험성이 약한 분진으로 판명되었다. 최소점화에너지(MIE) 측정결과 두 시료 모두 장비의 최대점화에너지인 1,000 mJ에서 점화 되지 않았다. 점화민감도는 Normal ignition sensitivity로 분류되어 있는데 이는 실질적인 점화원만 제거하여도 분진폭발을 예방할 수 있다는 것을 의미한다.

결론적으로 두 시료 모두 점화민감도로 볼 때는 폭발가능성은 낮으나, 충분한 점화에너지에서는 분진폭발 위험성이 있으므로 분진폭발가능성에 대한 대책 마련이 필요하다고 사료된다.

중심어 : PVC 분진, SAP 분진, 분진폭발특성, 최소점화에너지

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 평가배경 및 목적	1
2. 평가대상 물질	1
3. 평가 범위 및 평가 항목	4
II. 시험 장비 및 방법	8
2-1. 예비 시험	8
1. 입도분석(Particle size analysis)	8
2. 함수율(Moisture content) 측정 시험	11
3. 열중량 분석시험(TGA : Thermo Gravimetric Analyzer)	11
2-2. 퇴적분진(Dust layers)의 화재·폭발특성 시험	15
1. 축열저장(Heat accumulation storage) 시험	15
2-3. 부유분진(Dust clouds)의 화재·폭발특성 시험	19
1. 분진폭발특성(Dust explosion characteristics) 시험	19
2. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험	23

III. 결과 및 고찰	26
3-1. 시료의 물리적 특성 시험	26
1. 입도분석 결과	26
2. 함수율 측정 시험결과	28
3. 열중량 분석 시험결과	29
3-2. 퇴적분진(Dust layers)의 화재·폭발특성 시험	33
3-3. 부유분진(Dust clouds)의 화재·폭발특성	35
1. 분진폭발특성 시험결과	35
2. 최소점화에너지(MIE) 측정 시험결과	44
IV. 결론 및 안전대책	48
참고문헌	50

표 차례

<표 1> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이상의 시료 ...	10
<표 2> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이하의 시료 ...	10
<표 3> 열분석 측정방법의 종류	12
<표 4> TGA 사양	13
<표 5> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격	23
<표 6> 입도분석 시험 결과	26
<표 7> 함수율 측정(TGA 시험) 결과	28
<표 8> TGA/SDTA 시험조건	29
<표 9> 축열저장 시험결과	33
<표 10> 시료 별 분진폭발 특성 시험결과	35
<표 11> 분진 폭발성 시험결과	36
<표 12> 분진폭발 등급	39
<표 13> 최소점화에너지 시험결과	44
<표 14> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도	47

그림 차례

[그림 1] Suspension PVC의 용도	2
[그림 2] Emulsion PVC의 용도	2
[그림 3] SAP의 용도	3
[그림 5] TGA(Thermo gravimetric analysis)	13
[그림 6] 축열저장 시험장치	15
[그림 7] Modified Hartmann apparatus	20
[그림 8] Siwek 20-L Apparatus	21
[그림 9] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)	25
[그림 10] PVC 분진의 입도분포	27
[그림 11] SAP 분진의 입도분포	27
[그림 12] PVC 분진의 Air 분위기 TGA 및 SDTA 결과	31
[그림 13] PVC 분진의 N ₂ 분위기 TGA 및 SDTA 결과	31
[그림 14] SAP 분진의 Air 분위기 TGA 및 SDTA 결과	32
[그림 15] SAP 분진의 N ₂ 분위기 TGA 및 SDTA 결과	32
[그림 16] PVC 분진의 축열저장 시험 결과	34
[그림 17] SAP 분진의 축열저장 시험 결과	34
[그림 18] PVC 분진의 최대폭발압력 측정결과	37
[그림 19] SAP 분진의 최대폭발압력 측정결과	38
[그림 20] PVC 분진의 최대폭발압력상승속도 측정결과	40
[그림 21] SAP 분진의 최대폭발압력상승속도 측정결과	40
[그림 22] PVC 분진의 폭발하한계(LEL) 측정결과	42

[그림 23] SAP 분진의 폭발하한계(LEL) 측정결과 42

[그림 24] PVC 분진의 최소점화에너지 측정결과(□ : 비폭발, ■ : 폭발) 45

[그림 25] SAP 분진의 최소점화에너지 측정결과(□ : 비폭발, ■ : 폭발) 46

[그림 26] 물질별 온도 영향에 대한 최소점화에너지 변화 46

I. 서 론

1. 평가배경 및 목적

화학사고 예방 및 원인규명 위험성평가 연구 전문사업은 화학사고 원인물질 또는 잠재위험물질에 대한 위험성평가를 실시하여 동종재해 예방과 근로자 안전에 기여하고자 위험성연구팀에서 추진하고 있는 사업 중 하나이다. 본 위험성평가는 2013년 8월 광주지역본부 중대산업사고예방기술지원팀으로부터 OO화학 여수공장 안전진단에 필요한 화학물질의 물리적 위험성자료 요청으로 PVC(Poly Vinyl Chloride) 및 SAP(Super Absorbent Polymer) 분진에 대한 분진폭발 시험 의뢰건을 접수하였다. 분진폭발의 위험이 없는 것으로 생각되던 SAP 분진의 시험결과 폭발가능 분진으로 나타남에 따라 추가 실험 등을 통하여 두 분진에 대한 심도있는 위험성평가를 실시하기로 하였다.

화학물질의 화재·폭발 관련 시험·평가는 국내 유관기관에서 수행하고 있으나, 분진폭발특성에 대한 시험은 유일하게 우리 연구원에서 운용되는 시험 항목으로 PVC 및 SAP 분진의 화재·폭발에 대한 위험성을 평가하여 사고원인 추정물질의 위험성에 대한 안전대책 제시에 필요한 근거자료 등으로 활용할 수 있도록 해당 분진에 대한 화재·폭발 위험성 데이터인 열분석, 축열저장시험, 최대폭발압력, 분진폭발지수, 폭발하한계, 최소점화에너지 등의 시험·평가 결과를 제공하고자 본 위험성평가를 실시하였다.

2. 평가대상 물질

광주지역본부 중대산업사고예방 기술지원팀에서 의뢰한 시료는 PVC(Poly Vinyl Chloride) 및 SAP(Super Absorbent Polymer) 분진 2종이다.

시료 중 PVC(Poly Vinyl Chloride) 분진은 현재 모든 산업 부분에서 널리 사용되는 시료로서 Suspension PVC 와 Emulsion PVC로 사용용도 측면에서 나누어지며, Suspension PVC는 산업용 파이프, 창문틀, 필름 및 시트, 합성인조가죽, 절연제, 식품용기, 호스, 병 등 널리 사용되며, Emulsion PVC 역시 바닥, 합성인조가죽, 벽지, 장난감, 의료용 장갑 등 일상생활에서 널리 볼 수 있으며, 사용용도에 따른 그림을 아래 [그림 1]과 [그림 2]에 나타냈다.



[그림 1] Suspension PVC의 용도



[그림 2] Emulsion PVC의 용도

시료 중 SAP(Super Absorbent Polymer) 분진은 다소 생소할 수 있으나 이 시료 역시 실 생활과 밀접하게 사용되어 지는 물질로서 고흡습성수지로도 일컫는 물질로서 물질 자체 무게의 약 500~1,000 배의 순수한 물을 흡수할 수 있는 능력을 가진 합성 고분자 물질로서 주용도(약 92 %)는 유아, 성인용 기저귀, 위생용품으로 사용되며, 기타용도(약 8 %)는 전선 방수재, 식품포장재, 농/원예용으로 사용되어 지며, 사용용도에 따른 그림을 아래 [그림 3]에 나타냈다.



[그림 3] SAP의 용도

본 평가를 위하여 제공된 시료에 대하여 건조, 분쇄 등의 전처리는 수행하지 않았으며, 제공된 시료자체를 사용하여 시험을 실시하였다.

3. 평가 범위 및 평가 항목

1) 평가 범위

연소성 분진의 안전한 취급을 위하여 당해 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[1].

분진의 위험 특성에 대한 분석은 일반적으로 퇴적분진(Dust layers)와 부유분진(Dust clouds)으로 구별되어진다. 퇴적분진(Dust layers)에 대한 위험성 평가 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 PVC 및 SAP 분진에 대하여 국제 표준 시험방법을 적용한 실험 장비를 활용하여 해당 분진의 화재·폭발 특성치에 대한 자료를 제공함으로써 사업장에서 화학사고 예방을 위한 안전대책을 수립하는데 도움을 주고자 하며, 해당 분체가 사용되는 특정 공정(건조설비 등)을 대상으로 한 위험성평가 보다는 시료자체의 화재·폭발 위험성에 대한 데이터를 제공하여 사업장에서 공정 조건 등에 맞게 활용할 수 있도록 하는데 주안점을 두었다.

2) 평가 항목

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

■ 시료의 물리적 특성 시험

(1) 입도분석(Particle size analysis)

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

■ 시료의 열분석 시험

(1) TGA(열중량분석) 시험

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

■ 퇴적분진(Dust Layers)의 화재·폭발특성 시험

(1) 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.

(2) 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.

■ 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 폭발가능 여부 등을 알 수 있다. 또한 Pmax와 Kst 값으로 폭발강도를 알 수 있는 자료를 제공하여 줌으로써 분진 폭발 시 피해를 최소화 할 수 있는 방호장치(폭발 압력방산구, 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(최소점화에너지를로부터 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 Powder 상태의 시료를 부유시켜 측정하는 방법이다. 본 시험에 사용된 시험장비 LS 13320은 광산란법에 적합하도록 설계되어 있으며 건식방식으로 측정하였다.

광산란법은 시료 입자들에 의해 산란된 빛의 패턴을 측정하여 입자 크기 및 분포를 측정하는 방법이다. 시료를 투입하여 적정한 농도의 시료가 cell을 통과할 때 레이저가 투사되면 이 레이저는 입자에 의해 표면에서 산란되게 되고, 126개의 검출기(각각의 검출기는 고유의 각도값을 가짐)가 산란되는 레이저의 빛의 각도를 측정하게 되며 이를 통해 입자의 크기 및 분포를 측정하게 된다.

1) 시험장비

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

(1) 장비명

가) 장비명 : LS 13320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer

나) 제조사 : Beckman Counter



[그림 4] 입도분석 장치

(2) 장비 구성 및 사양

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

나) 측정 가능한 입도범위 : 0.375~2,000 μm

(3) 시험 중 주의사항

적정량(5~10cc)의 샘플을 테스트 튜브에 넣고 흡입압은 약 25“H₂O로 설정하여 측정한다.

2) 시험 방법

(1) 시험 규격 : KS A ISO 11357-1

(입자 크기 분석-레이저 회절법-제1부 : 일반원리)

(2) 시험 절차

가) 시료의 준비 : 시료는 가급적 수분을 제거한 후 측정을 하여야 하며, 시료의 굴절률값을 입력하여 보다 정확한 값을 얻도록 한다.

나) 시험 순서 : 실행에 앞서 먼저 테스트 튜브에 적당량의 시료를 넣고 건식측정 모듈에 튜브를 올려놓는다. 측정농도 값(약 6%정도)을 미리 입력하고, 그 후 Software program에서 시료명을 입력하고, 실행시키면 Alignment, Background 등의 과정을 거친 후, 입도 측정이 시작된다.

(3) 결과 평가

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

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

입도 평균값	최대허용편차
X10	5 %
X50	3 %
X90	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 분진 폭발특성 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 측정하였으며, 동시에 측정되는 SDTA(Single Differential Thermal Analysis) 결과를 토대로 열분석도 같이 수행하였으며, 장비 구성, 사양 및 시험방법 등은 아래 3. 열분석시험 TGA에서 자세히 언급하였다.

3. 열중량 분석시험(TGA)

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 3>과 같다. 본 시험 평가에서는 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

〈표 3〉 열분석 측정방법의 종류

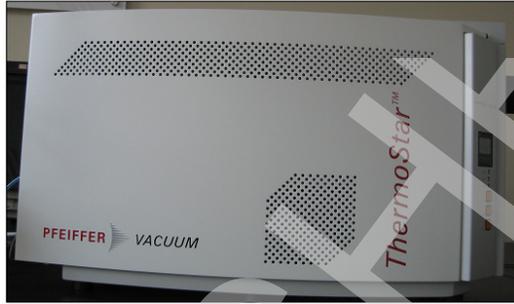
측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	ΔT	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열유속	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	$\Delta L(\%)$	m

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

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

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



a. TGA

b. Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 5] TGA(Thermo gravimetric analysis)

나) 장비 구성 및 사양

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

〈표 4〉 TGA 사양

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

(2) 시험방법

- 가) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 μl 로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 (2~5) mg을 분취하여 alumina (Aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도 30~500 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도범위에서 측정하였다.

2-2. 퇴적분진(Dust layers)의 화재·폭발특성 시험

1. 축열저장(Heat accumulation storage) 시험

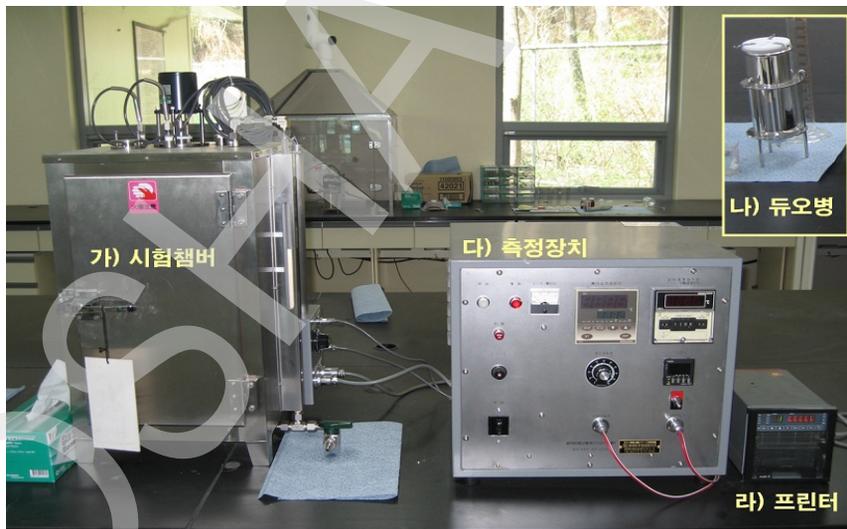
운송용 포장의 조건에서 열적으로 불안정한 물질이 발열 분해하는 최소의 일정한 대기 환경온도를 측정하는 장치로 화학물질의 저장, 운송의 안전온도 기준을 제시한다.

1) 시험장비

(1) 장비명 및 제조사

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

나) 제조사 : Kant co. 社(일본)



[그림 6] 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 열손실특성을 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 가스와 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) 듀오병(500 ml)에 시료 400 ml를 넣고 시료의 무게를 측정한 다음 시험챔버 내 중앙에 있는 열전대 센서를 듀오병 중앙에 삽입하고 시험챔버를 닫는다.

나) 시험챔버의 온도를 설정한다.

다) 타이머의 하한설정은 $-2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 상한은 $6.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 설정하고 시간은 168 hr(7일)으로 설정한다.

라) 전원을 넣으면, 시험챔버가 설정온도까지 올라가며 듀오병의 온도가 설정온도보다 $-2.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 올라가면 타이머가 작동하고, 168 hr 동안 시험이 실시되며, 듀오병의 온도가 설정온도보다 $6.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상 올라가면 시험은 중단된다.

(5) 결과 및 판정

가) 듀오병 온도(시료온도)가 시험챔버 온도보다 $6.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상 상승하면 자기가속분해가 있는 것으로 최고 온도와 도달시간, 항온조 온도를 기록하고, 이때 시험챔버 설정온도를 SADT라고 한다.

나) 온도 상승이 없으면 168 hr(7 일) 동안 시험은 계속되며, 이때 SADT는 최고저장온도 이상으로 기록한다. 이후에 새로운 시료로 다음의 높은 온도로 시험을 실시한다.

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 사용되어 지고 있다[2].

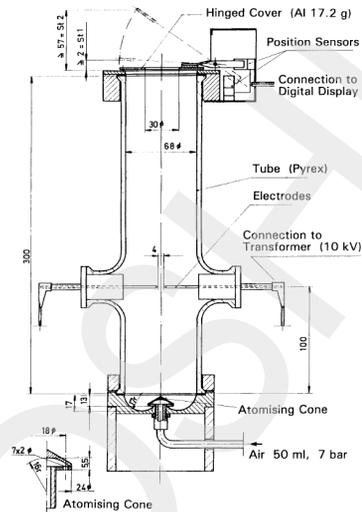
1) 시험장비

(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 7] 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 (Pmax), Maximum explosion constant(Kmax(Kst)), Limiting Oxygen Concentration (LOC)이다.

분진 분사압력, 점화지연시간은 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.

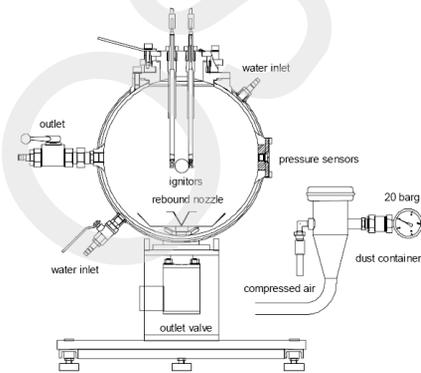
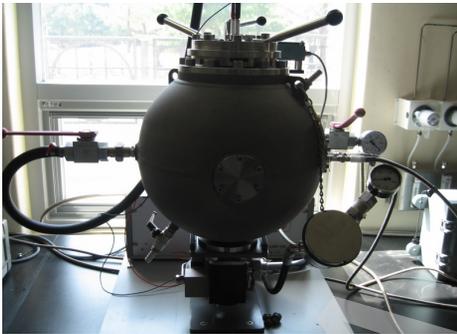
가) 장 비 명 : Siwek 20-L Apparatus

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



[그림 8] 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(30~1,000 g/m³)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 최대 압력상승속도[(dP/dt)max], 폭발하한계(LEL)는 Siwek 20-L Apparatus로 측정되어 진다. 일정 농도의 분진을 6 리터의 분진 저장 컨테이너에 넣고 20 bar의 공기를 불어 넣어 분진 컨테이너에서 혼합시키고, 밸브를 순간적으로 열어 분진-공기 혼합물을 20 리터의 구형 용기 내에 부유·분산시킨 후, 두 전극사이로 전압을 인가하여 화학점화기(Chemical igniters)에 의한 해당 농도에서의 분진-공기 혼합물의 폭발 여부 및 폭발 시 발생하는 압력을 관찰하고 분진폭발에 따른 최대압력상승속도와 최대압력을 측정하는 것이다. 화학점화기는 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 측정 시에는 10 kJ을, 폭발하한계 측정시에는 2 kJ을 사용하며, 점화지연시간은 60 ms로 설정하여 실험을 실시한다. 다양한 분진 농도 범위의 반복 실험을 통하여 폭발성, Pmax, (dP/dt)max, LEL 등의 폭발 파라미터를 측정한다.

분진폭발특성 시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 <표 5>와 같다.

〈표 5〉 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[3-4].

MIE는 일반적으로 분진이 점화되지 않는 가장 높은 에너지와 점화 시킬 수 있는 가장 낮은 에너지의 범위로서 표현되어 진다(No ignition < MIE < Ignition). MIE 측정값에 영향을 주는 인자는 인덕턴스(Inductance in the discharge circuit), 난류의 강도(Turbulence, Ignition delay time), 입도분포, 농도, 온도, 수분함량 등이 있다. 일반적으로 MIE는 인덕턴스 존재 하에서 얻어지나 정전기 방전에 의한 위험성평가를 위해서는 인덕턴스가 없는 상태에서 MIE가 측정되어야 한다. 즉, 최소점화에너지 MIE는 인덕턴스가 존재할 때 일반적으로 더 작다. 또한 MIE 측정은 분진이 점화될 수 있는 최적의 농도와

난류의 강도를 고려하여야 하기 때문에 각 변수의 변화를 주면서 반복 시험을 실시하여야 한다[3-4].

1) 시험장비

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

분진/공기혼합물은 분진 조건에 따라서는 10 mJ보다 낮은 값에서도 MIE값을 갖는데, MIKE 3의 측정범위는 더 낮은 에너지 값에서도 측정 가능하도록 되어 있다. 본 MIKE 3에서는 Hartmann 튜브와 캐퍼시터 방전기구를 바로 연결할 수 있게 되어 있으며, 고압 유니트와 폭발용기는 같은 장치 내에 구성되어 있는 장치 일체형으로 구성되어 있다.

가) 장 비 명 : MIKE 3

나) 제 작 사 : Kuhner(스위스)

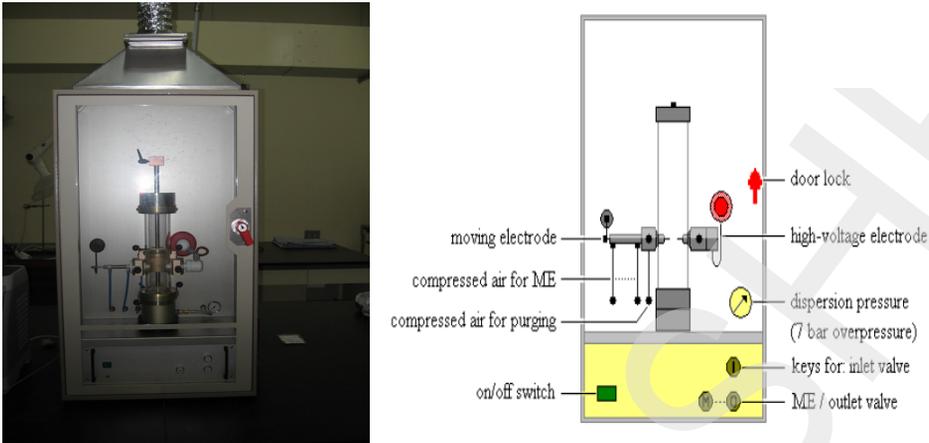
다) Energy Range : 1 mJ~1,000 mJ

라) With an inductance in the discharge circuit :

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

마) Without an inductance in the discharge circuit :

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



[그림 9] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)

2) 시험 방법

일정 농도의 분진을 튜브에 넣고 압축 공기로 분사시켜 해당 분진을 점화시킬수 있을 정도의 에너지를 가하여 점화를 확인한 후 해당 농도에서 10회 이상 점화가 이루어지지 않을 때까지 에너지를 줄여주면서 실험을 반복한다. 이와 같은 실험을 점화가 일어나지 않는 최소농도와 최대농도가 관측될 때 까지 반복하여 해당물질의 최소점화에너지 범위를 측정한다.

또한 최소점화에너지는 난류의 강도에 영향을 받으므로 다양한 점화지연시간으로 위와 같은 실험을 실시하여야 정확한 최소점화에너지 범위를 측정할 수 있다.

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

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

- 시험규격 : EN 13821 : 2002

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

Ⅲ. 결과 및 고찰

3-1. 시료의 물리적 특성 시험

1. 입도분석(Particle size analysis) 결과

각 시료의 3회 시험 평균값 결과를 <표 6>에 나타내었으며, 시료 2종의 입도 그래프는 [그림 10]~[그림 11]과 같다.

<표 6> 입도분석 시험 결과

시료명	X ₁₀	X ₅₀	X ₉₀	D _{median}
	단위 [μm]			
PVC 분진	0.779	2.839	11.190	2.839
SAP 분진	35.61	127.1	212.3	127.1

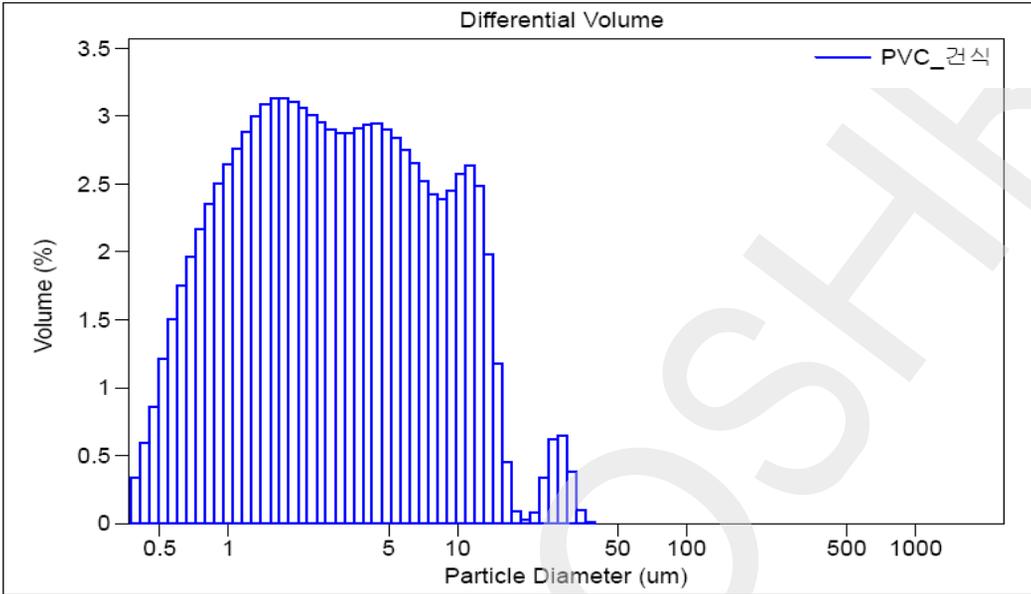
※ X₁₀ : 10 %의 누적분포(부피기준)의 입자 크기

X₅₀ : 50 %의 누적분포(부피기준)의 입자 크기

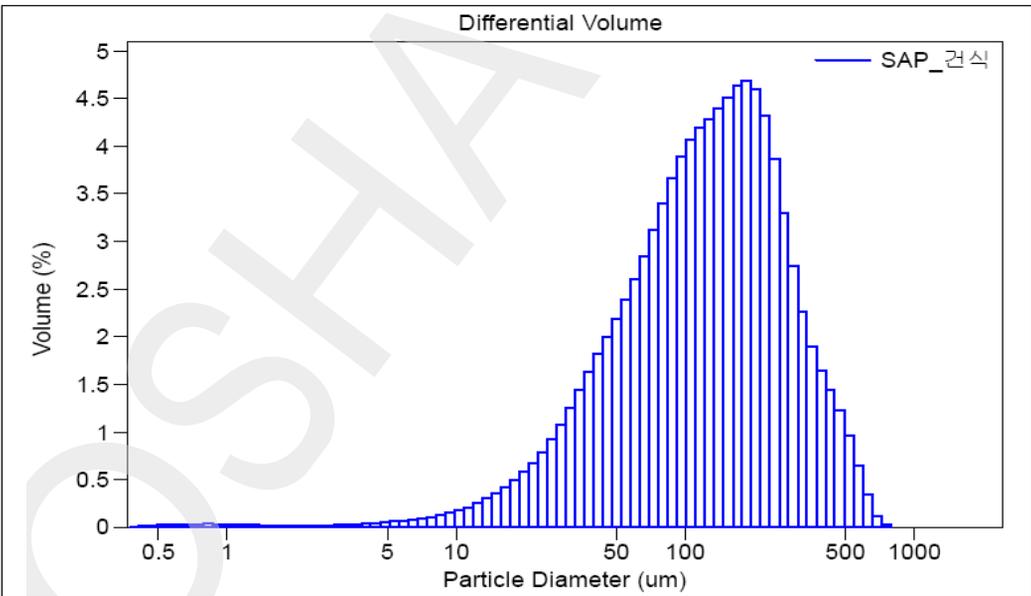
X₉₀ : 90 %의 누적분포(부피기준)의 입자 크기

D_{median} : 중간 입자 지름

PVC 분진은 2.839 μm 의 중간값을 가지며, SAP 분진의 경우 127.1 μm 의 중간값을 가진다. 제공된 SAP 분진이 입자 크기가 상대적으로 크다.



[그림 10] PVC 분진의 입도분포



[그림 11] SAP 분진의 입도분포

2. 함수율(Moisture content)측정 시험결과

열중량분석기(TGA)를 사용하여 공기 및 질소 분위기하에서 15 °C/min의 승온속도 조건으로 실험하여 나온 결과로부터 100 °C전후 구간의 TGA 그래프의 중량변화 구간을 고려하여 함수율을 계산하였다.

1) 함수율 측정 결과

(1) 결과 요약

<표 7>에서 알 수 있듯이 PVC 분진 및 SAP 분진 모두 함수율이 1%를 초과하지 않는 것으로 시험결과가 나왔다. 분체의 종류마다 조금씩 차이는 있으나 일반적으로 분진폭발특성 시험데이터에 함수율의 영향을 피하기 위해서는 10 %이하의 함수율을 가진 분체를 사용하여야 하므로, 해당 분진의 함수율은 10 %보다 훨씬 낮은 1 %미만이므로 함수율에 따른 영향을 고려하지 않고 화재·폭발 특성 시험을 실시 할 수 있다. 다만, SAP 분진의 흡습율이 상당히 높으므로 시험 실시 시 시료의 보관 및 투입 시 시험소 환경 등에 각별한 주의를 기울였다.

〈표 7〉 함수율 측정(TGA 시험) 결과

시료명	분위기	중량변화구간	중량감소율
		[°C]	[%]
PVC 분진	공기/질소	30~100 °C	0.1 % 이하
SAP 분진		30~100 °C	1.0 % 이하

3. 열중량 분석 시험결과

대상 시료에 대하여 열중량분석기(TGA/SDTA)를 사용하여 실시하였으며 시험조건 및 결과는 <표 8>과 같다.

1) 시험조건

열중량분석기(TGA/SDTA)를 이용해 공기 및 질소 분위기에서 온도에 따른 열중량변화를 관찰하였다.

<표 8> TGA/SDTA 시험조건

시료	분위기	승온속도 [°C/min]	시료무게 [mg]	비고
PVC 분진	Air	15	2.4483	유량 : 50 ml/min 온도범위 : 30~600 °C Crucible 종류 : alumina
	N ₂	15	2.1854	
SAP 분진	Air	15	3.0062	
	N ₂	15	4.6044	

2) 결과 요약

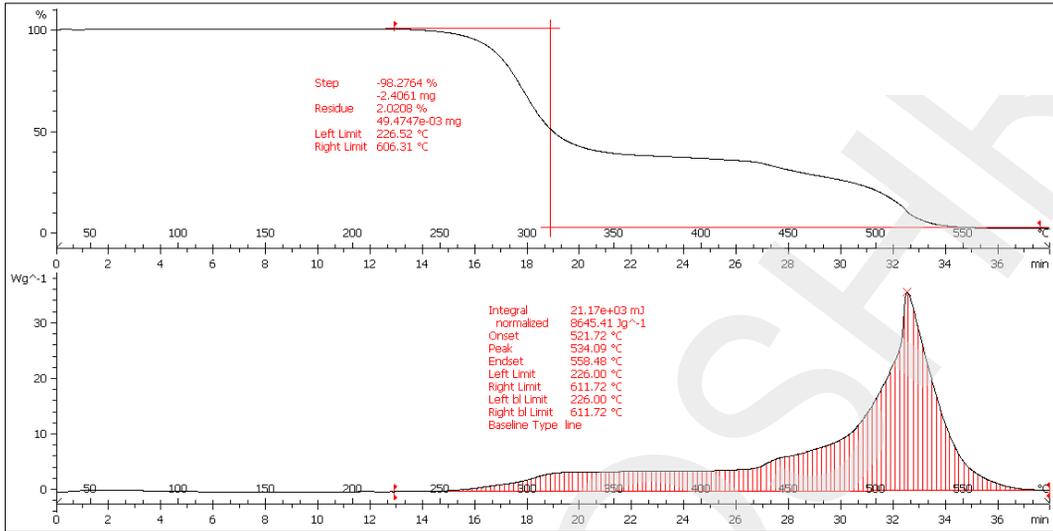
[그림 12]에서 알 수 있듯이 PVC 분진의 Air분위기에서 시험 결과 226 °C부터 중량이 감소하여 550 °C를 초과하면서 중량감소속도가 낮아졌으며, 최종 중량 감소비율은 초기 투입량의 약 98.3 %중량 감소를 보였으며, 동일 구간에서 발열 Peak가 관측되기 시작한 온도는 270 °C였고, SDTA에 발열량은 약 8,645 J/g으로 시험 종료 후 시험 cell내부 잔류물 없었다.

반면, [그림 13]에서 알 수 있듯이 PVC 분진을 N₂ 분위기로 시험한 결과 200 °C부터 중량이 감소하여 600 °C까지 지속적인 중량 감소 보였으며, 최종

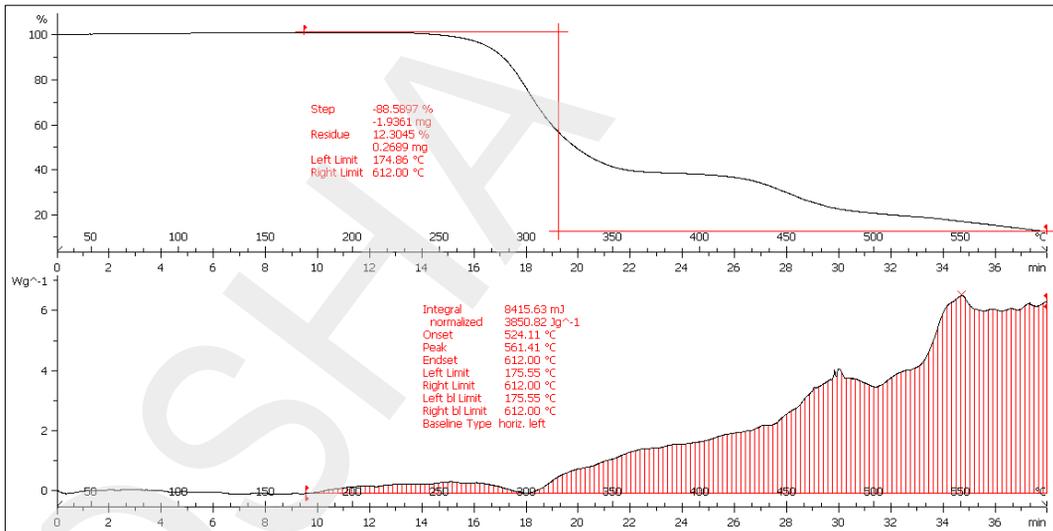
중량 감소비율은 초기 투입량의 약 88.6 %의 중량 감소를 보였으며, 동일 구간에서 발열 Peak가 관측되기 시작한 온도는 180 °C였고, SDTA에 발열량은 약 3850 J/g으로 시험 종료 후 시험 cell내부 잔류물 있었으며, Air조건에서와 비교하여 중량감소 및 발열량이 다소 적게 관측되었다.

[그림 14]에서 알 수 있듯이 SAP 분진을 Air 분위기에서 시험한 결과 60 °C부터 중량이 감소하여 550 °C를 초과하면서 중량감소속도 둔감해졌으며, 430 °C 부근에서 급격한 중량감소와 발열이 관측되었다. 최종 중량 감소비율은 초기 투입량의 약 56 %이며, 동일 구간에서 발열 Peak가 관측되기 시작한 온도는 150 °C였고, SDTA에 발열량은 약 10,140 J/g으로 시험 종료 후 시험 cell내부 잔류물이 존재하였다.

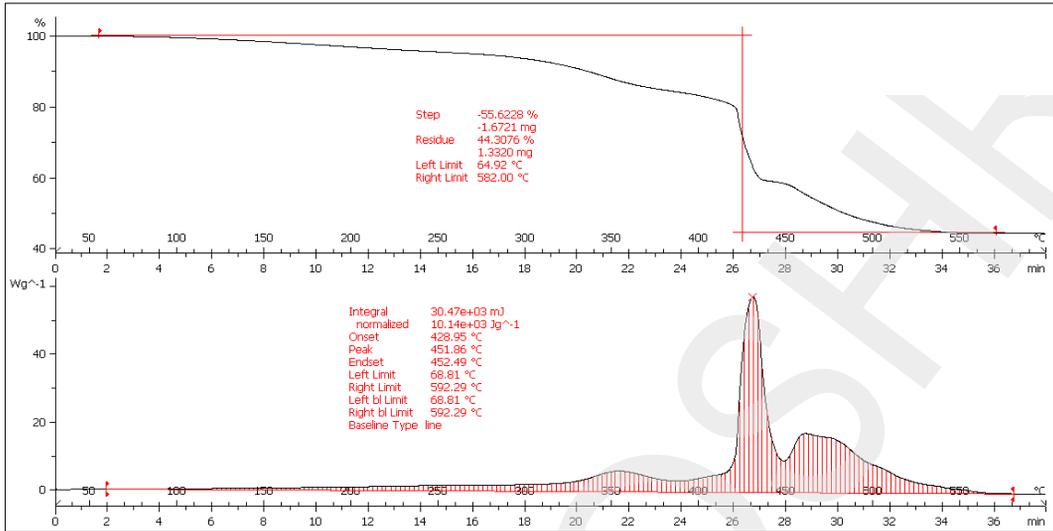
반면, [그림 15]에서 알 수 있듯이 SAP 분진을 N₂ 분위기에서 시험한 결과 80 °C부터 중량이 감소하여 550 °C를 초과하면서 중량감소속도 둔감해졌으며, 최종 중량 감소비율은 초기 투입량의 약 45 %이며, 동일 구간에서 발열 Peak가 관측되기 시작한 온도는 130 °C였고, SDTA에 발열량은 약 2,725 J/g으로 시험 종료 후 시험 cell내부 잔류물이 존재하였다.



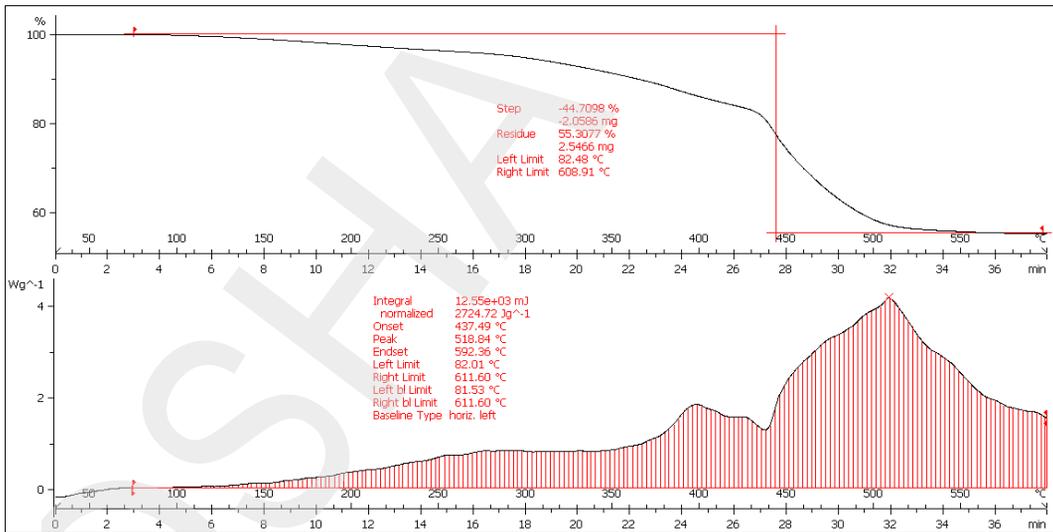
[그림 12] PVC 분진의 Air 분위기 TGA 및 SDTA 결과



[그림 13] PVC 분진의 N₂ 분위기 TGA 및 SDTA 결과



[그림 14] SAP 분진의 Air 분위기 TGA 및 SDTA 결과



[그림 15] SAP 분진의 N₂ 분위기 TGA 및 SDTA 결과

3-2. 퇴적분진(Dust layers)의 화재·폭발특성 시험

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 시험규격(UN Test Method 28.4.4 Test H.4 "Heat Accumulation Storage Test")에 준하여 측정하였다.

〈표 9〉 축열저장 시험결과

시료명	자기가속분해온도(SADT)	비고
PVC 분진	150 °C 이상	
SAP 분진	150 °C 이상	

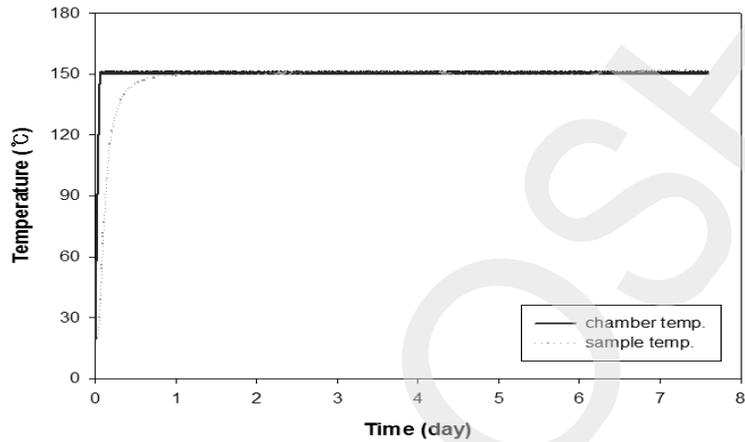
각 시료에 대한 열분석시험(TGA) 및 자연발화점시험 결과를 바탕으로 축열 저장 시험장비에서 제공할 수 있는 최대온도인 150 °C에서 자기가속분해온도(Self-Accelerating Decomposition Temperature : SADT) 측정 시험을 실시하였으며, 그 결과를 [그림 16]~[그림 17]에 나타내었다.

[그림 16]에서 볼 수 있듯이 PVC 분진의 경우 시료의 온도가 설정온도의 -2 °C 도달 시간은 약 14시간 소요되었으며, 약 24시간 이후에는 시료의 온도가 챔버의 온도(설정온도 150 °C)보다 높게 상승하여 약 +2 °C까지 서서히 증가한 후 일정하게 유지되는 현상을 나타내었다. 시험 완료 후 시료의 무게 감소는 약 46 %로 나타났다. PVC 분진 시료의 온도는 장비의 설정온도 150 °C를 약 1 °C~2 °C정도 초과하는 아주 느린 발열의 현상은 나타났으나, 자기가속분해온도(SADT)로 결정할 수 있는 6 °C이상의 온도를 초과하는 급격한 발열은 발생하지 않았다. 따라서 PVC 분진 시료의 시험규격에 의한 자기가속분해온도(SADT)는 150 °C이상으로 결정할 수 있다

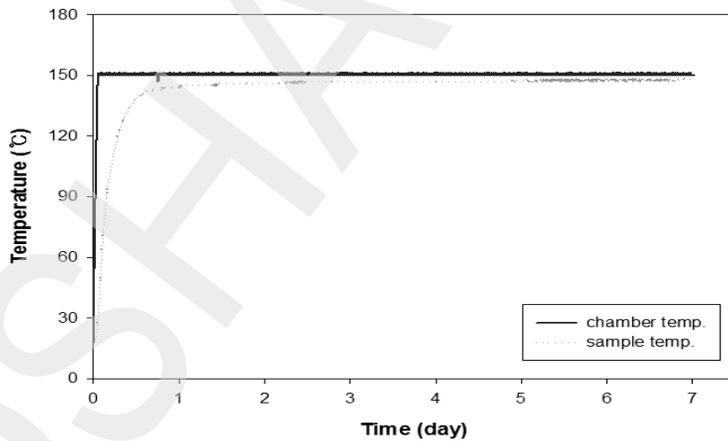
[그림 17]에서 볼 수 있듯이 SAP 분진의 경우 시료의 온도는 장비 설정온도 150 °C의 -2 °C인 148 °C까지 168시간 동안 도달하지 않았다. 따라서 SAP 분진 시료의 시험규격에 의한 자기가속분해온도(SADT)는 150 °C이상으로 결정

할 수 있다.

시험결과로부터 PVC 분진과 SAP 분진의 시료는 150 °C이하의 온도에서 축열에 의한 화재·폭발 등의 위험성은 낮은 것으로 사료된다.



[그림 16] PVC 분진의 축열저장 시험 결과



[그림 17] SAP 분진의 축열저장 시험 결과

3-3. 부유분진(Dust clouds)의 화재·폭발특성

1. 분진폭발특성 시험결과

1) 결과요약

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 분진 폭발성(Explosibility), 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발하한계(LEL), 최소점화에너지(MIE)에 대하여 시험을 실시하였으며, 그 결과에 대한 요약은 <표 10>과 같다.

<표 10> 시료 별 분진폭발 특성 시험결과

시험항목	시료 별 시험 결과		시험장비	비고
	PVC 분진	SAP 분진		
분진 폭발성 (Explosibility)	폭발성 없음	폭발성 없음	modified Hartmann Apparatus	Screening Test 결과
최대폭발압력 (Pmax, bar)	8.1	6.0	Siwek 20-L Apparatus	
(dP/dt)max (bar/s)	309.8	45.5	Siwek 20-L Apparatus	
분진폭발지수 (Kst, m·bar/s)	84.1	12.4	Siwek 20-L Apparatus	(dP/dt)max 값으로 계산
폭발등급	St1	St1		Kst값으로 분류 함.
폭발하한계 (LEL, g/m ³)	125	1,250	Siwek 20-L Apparatus	
최소점화에너지 (MIE, mJ)	> 1,000	> 1,000	MIKE 3	

2) 결과 및 고찰

(1) 분진 폭발성(Dust explosibility)

광주지역본부에서 제공받은 시료 2종에 대하여 Modified Hartmann apparatus 로 분진 폭발성 시험(사전 시험)을 다양한 분진 농도에서 실시하였다. 그 결과를 <표 11>에 나타난 것처럼 대략적인 폭발가능성을 알아보는 본 시험인 Screening Test 결과 시료 2종 모두 공기 중에 부유되었을 경우 분진폭발이 발생하지 않았고, 이는 점화에너지 10 J보다 더 큰 점화에너지에서 폭발이 예상된다.

또한, 폭발등급이 St 0으로 측정되어 정확한 데이터(폭발지수 : Kst) 산출 및 폭발성을 알아보기 위하여 Siwek 20-L Apparatus로 추가 시험을 실시하였다.

<표 11> 분진 폭발성 시험결과

농 도	시료명	시험결과 (폭발유무)	폭발등급 (Screening Test)	비고
30 g/m ³	PVC 분진	비폭발	St 0	
	SAP 분진	비폭발	St 0	
100 g/m ³	PVC 분진	비폭발	St 0	
	SAP 분진	비폭발	St 0	
200 g/m ³	PVC 분진	비폭발	St 0	
	SAP 분진	비폭발	St 0	
500 g/m ³	PVC 분진	비폭발	St 0	
	SAP 분진	비폭발	St 0	
1,000 g/m ³	PVC 분진	비폭발	St 0	
	SAP 분진	비폭발	St 0	

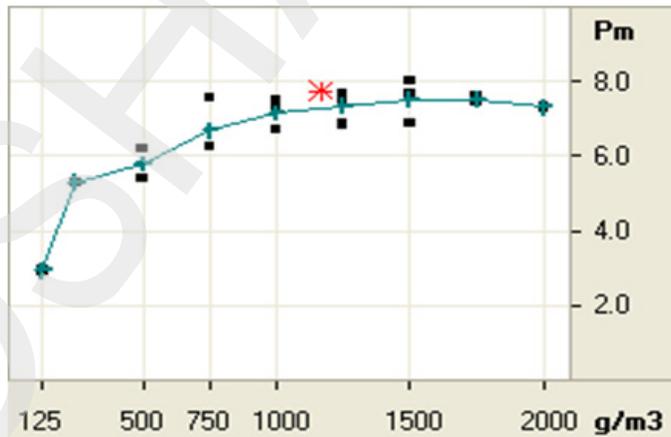
※ 폭발등급에 대한 설명은 분진폭발지수(Kst)에 대한 결과 및 고찰에서 설명됨.

(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.

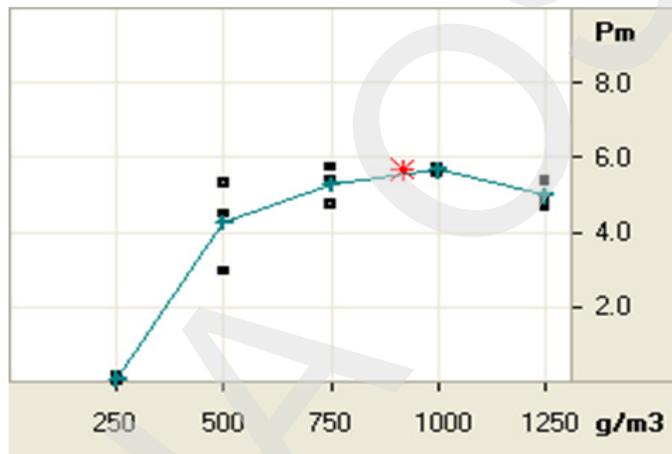
실험적인 연구결과에 의하면, 최대폭발압력은 측정용기의 부피가 20 L 이상인 경우 폭발 용기의 부피에 영향을 받지 않고 일정한 것으로 밝혀졌다. 즉, 해당 분진이 폭발 시 발생시킬 수 있는 최대압력은 폭발이 이루어지는 용기의 부피가 20 L 이상이라면 항상 같은 값이 측정되어 진다는 것을 의미한다.

다양한 농도에서 실시된 폭발압력(Pm) 측정 결과를 [그림 18]~[그림 19]에 나타냈다. 시험규격에 의하여 최대폭발압력이 측정된 농도의 앞, 뒤 농도에서 총 3회 반복한 결과 [그림 18]과 같이 PVC 분진의 경우 125g/m³의 농도에서 3.06 bar의 폭발압력을 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력도 증가하다가 1 series 시 750 g/m³의 농도에서 최대폭발압력인 7.91 bar를 나타내었고 이후의 농도에서는 다시 감소하였으며, 2 및 3 series 에서는 1,500 g/m³의 농도에서 최대폭발압력인 각각 8.32 및 8.01 bar를 나타내었으며, 3 series의 평균인 8.1 bar로 최대폭발압력을 산출할 수 있다.



[그림 18] PVC 분진의 최대폭발압력 측정결과

[그림 19]와 같이 SAP 분진의 경우는 1 series 시험결과 250 g/m³의 농도에서 폭발이 일어나지 않았으며(10 kJ점화원 사용시의 폭발하한농도), 500 g/m³의 농도에서 5.53 bar의 폭발압력을 나타내며 다음농도인 750 g/m³에서 최대폭발압력인 6.05 bar를 나타내었고 이후의 농도에서는 서서히 감소하는 경향을 보였다. 2 및 3 series 결과는 1,000 g/m³의 농도에서 최대폭발압력이 각각 5.95 bar, 5.84 bar로 나타났으며, 3 series 평균인 6.0 bar가 최대폭발압력으로 판명되었다.



[그림 19] SAP 분진의 최대폭발압력 측정결과

(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[4].

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

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

K_{st} 값의 주된 용도는 폭발압력의 경감을 위한 폭발방산구의 설계와 자동폭발억제장치의 방호대책을 강구하는데 중요한 데이터로 활용된다.

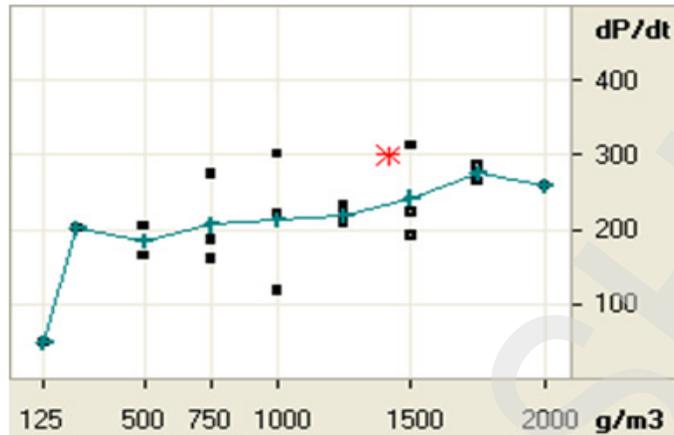
분진폭발지수인 K_{st} 값에 따라 폭발등급은 <표 12>와 같이 세 개의 등급으로 나뉜다.

〈표 12〉 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

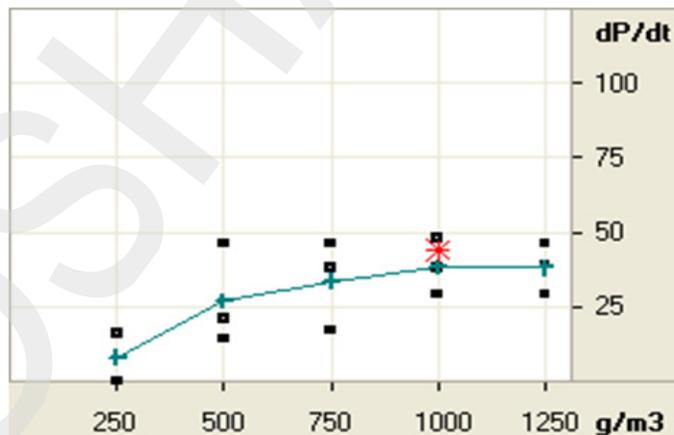
최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 를 측정하기 위하여 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 다양한 농도에서 분진폭발 시 발생하는 $(dP/dt)_{max}$ 를 측정하였으며, 최대폭발압력 시험과 마찬가지로 최대폭발압력상승속도가 측정된 농도 앞, 뒤 3회 반복 시험을 실시하였다. 그 결과를 [그림 20]~[그림 21]에 그래프로 나타내었다.

[그림 20]에서 알 수 있듯이 PVC 분진의 폭발압력상승속도는 1 series의 경우 125 g/m^3 에서 49.61 bar/s 를 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력상승속도가 증가하다가 $1,000 \text{ g/m}^3$ 의 농도에서 최대폭발압력상승속도인 310.79 bar/s 를 나타내었으며, 2 series에서는 $1,500 \text{ g/m}^3$ 에서 323.17 bar/s 로 나타났으며, 3 series에서는 $1,750 \text{ g/m}^3$ 에서 295.30 bar/s 를 나타나 3 series 평균값인 309.8 bar/s 가 최대폭발압력상승속도임을 알 수 있다.



[그림 20] PVC 분진의 최대폭발압력상승속도 측정결과

[그림 21]에서와 같이 SAP 분진의 폭발압력상승속도는 1 series의 경우 농도 500 g/m³에서 47.55 bar/s를 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력상승속도가 증가하다가 1,000 g/m³의 농도에서 최대폭발압력상승속도인 49.61 bar/s를 나타내었으며, 2 series에서는 1,250 g/m³에서 47.55 bar/s로 나타났으며, 3 series에서는 750 g/m³에서 39.29 bar/s가 나타나 3 series 평균값인 45.5 bar/s가 최대 폭발압력상승속도임을 알 수 있다.



[그림 21] SAP 분진의 최대폭발압력상승속도 측정결과

최대폭발압력상승속도로부터 Cubic law를 적용한 분진폭발지수 Kst 값은 PVC 분진 및 SAP 분진 각각 84.1 [m·bar/s], 12.4 [m·bar/s] 로 계산되어지며, 이는 모두 <표 12>의 폭발등급으로 구분하면 St 1으로 분류되어 “폭발에 의한 위험성이 낮은 분진”에 속하는 것을 알 수 있다. 단, 두 시료의 분진폭발 등급은 동일하나 분진폭발지수의 크기는 PVC 분진이 상대적으로 많이 높으므로 충분한 점화원에 의한 분진폭발 발생시 폭발의 강도가 더 크다고 할 수 있다.

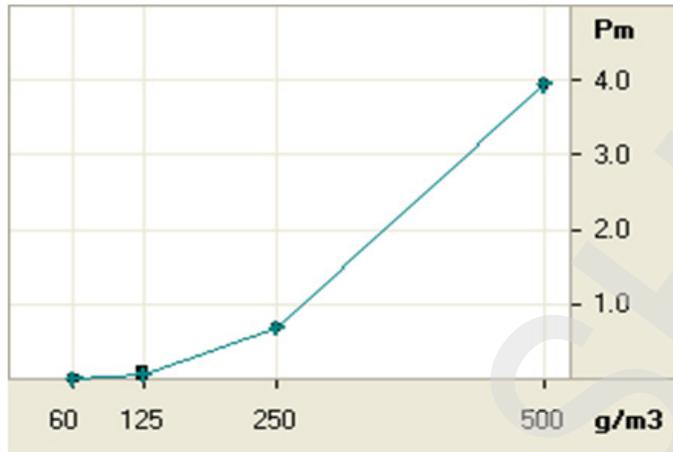
(4) 폭발하한계(LEL)

시료의 폭발하한계(LEL)를 측정하기 위해 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 다양한 농도에서 폭발유무 실험을 실시하였다.

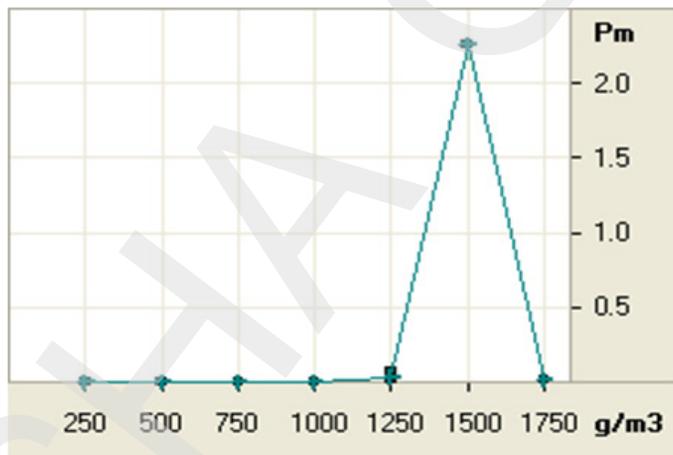
시험규격(EN 14034-3)에 의하면 분진이 폭발용기 내에서 부유분진의 폭발유무 판정은 Chemical igniter(2 kJ)에 의한 폭발압력을 보정한 순수 분진에 의한 폭발압력의 값(Pm)이 0.2 bar[또는 보정되지 않은 압력(Pex) 0.5 bar 이상] 이상이 되어야 해당분진의 농도에서 폭발이 일어났다고 판정한다. 또한 실험 치에 의한 폭발하한계의 농도는 3회 이상 연속적으로 폭발이 발생하지 않은 가장 높은 농도를 폭발하한계(LEL)로 나타낸다.

각 분진에 대한 시험결과는 [그림 22]~[그림 23]에 그래프로 나타내었으며, 그림에서 알 수 있듯이 시험규격(EN 14034-3) 판정기준으로 순수 분진에 의한 폭발압력의 값(Pm)이 0.2 bar[또는 보정되지 않은 압력(Pex) 0.5 bar 이상] 이상이 되어야 **폭발이라고 간주 한다.**

따라서, PVC 분진은 125 g/m³ 의 농도에서 3회 모두 폭발이 되지 않았으며, SAP 분진은 1,250 g/m³ 의 농도에서 3회 모두 폭발이 되지 않았으므로 해당 농도가 분진의 폭발하한계(LEL)이라고 볼 수 있다.



[그림 22] PVC 분진의 폭발하한계(LEL) 측정결과



[그림 23] SAP 분진의 폭발하한계(LEL) 측정결과

다만, 분진의 폭발하한농도(LEL)측정은 시험규격에 의하여 2 kJ의 Chemical igniter를 점화원으로 사용하여 측정하였으며, Pmax(10 kJ의 점화원으로 측정)의 측정결과와 비교하여 볼 때 PVC 분진의 폭발하한값은 125 g/m³으로 나타났다으며, SAP 분진의 폭발하한값은 1,250 g/m³으로 나타났다. 최대폭발압력 측정시 점화에너지 10 kJ 시험 시 두 시료의 폭발하한값인 125 g/m³, 1,250 g/m³의

동일 농도에서 각 각 약 3 bar, 약 5 bar의 폭발압력이 측정 된바 두 시료는 모두 점화원의 크기가 폭발하한농도에 영향을 준다고 해석할 수 있다. 즉, 점화원의 크기에 따라 LEL의 측정값이 달라진다고 볼 수 있다.

2. 최소점화에너지(MIE) 측정 시험결과

1) 결과요약

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 MIKE 3을 이용하여 측정한 시험결과에 대한 요약을 <표 13>에 나타내었으며, 두 시료 모두 시험장비의 측정범위인 1 mJ~1,000 mJ의 범위를 넘었다.

<표 13> 최소점화에너지 시험결과

시료명	최소점화에너지	Es	비고
PVC 분진	MIE > 1,000 mJ	-	인덕턴스(L) : 1
SAP 분진	MIE > 1,000 mJ	-	인덕턴스(L) : 1

2) 결과 및 고찰

부유된 분진을 점화시킬 수 있는 최소점화에너지를 측정하기 위하여 다양한 농도 및 점화지연시간(tv)으로 시험을 실시한 결과를 [그림 24]~[그림 25]에 시험결과를 그래프로 표현하였다. 본 시험에서는 실질적인 최소점화에너지를 측정하기 위하여 인덕턴스가 있는 상태(L = 1)에서 최소점화에너지를 측정하였다.

각 시료의 최소점화에너지 측정은 점화지연시간(tv)를 90, 120, 150 ms로 각각 설정한 후 다양한 농도에서 측정하여 최소점화에너지 범위를 정하고, 타 시험장비와 비교 목적으로 사용하기 위하여 시험 데이터를 바탕으로 한 점화확률을 이용하여 추정된 최소점화에너지를 의미하는 Es 값이 계산되어지는데 PVC 분진 및 SAP 분진 두 시료의 모두 장비의 최대 점화에너지인 1,000 mJ에서 어떠한 점화현상도 발견되지 않았다.

Modified Hartmann apparatus로 시험 한 분진 폭발성 시험(점화원 10 J)에서 어떠한 농도에서도 두 시료 모두 점화현상이 일어나지 않은 것으로 보아 두 시료 모두 10 J이상의 점화에너지부터, 폭발하한 측정에 사용 되는 점화에너지 2

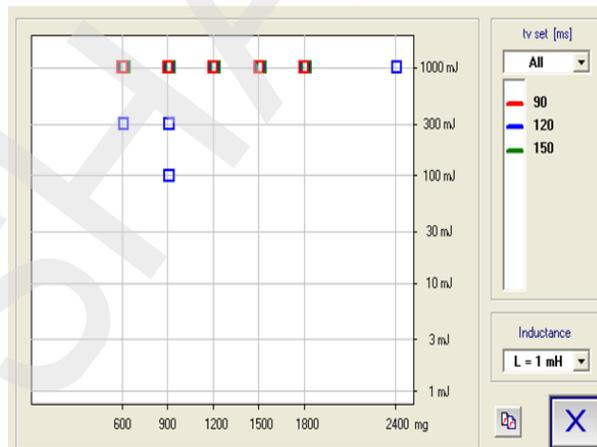
kJ이하에서 최소점화에너지가 존재하리라 예상되어지며, 두 시료의 점화에너지는 $10 \text{ J} < \text{MIE} < 2 \text{ kJ}$ 로 표시 할 수 있다.

다만, 주의 할 점은 최소점화에너지의 크기는 부유분진의 온도에 아주 민감하게 작용을 하며, 최소점화에너지의 온도 영향에 대한 추정식은 아래와 같다.

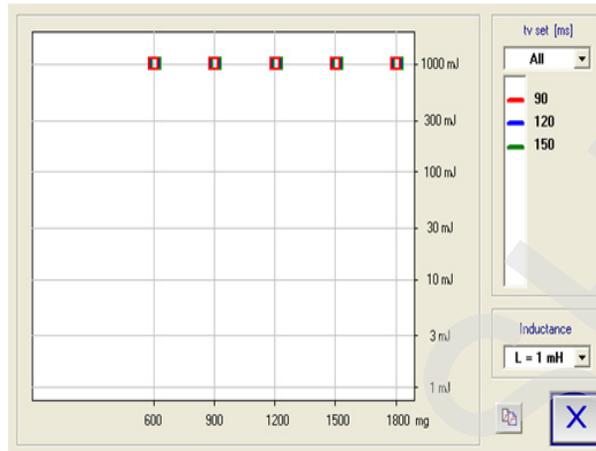
$$\text{MIE}(T) = 10^{-4.056 + (1.873 - 0.624 \log T) \cdot (\log \text{MIE}(25^\circ\text{C}) + 4.056)}$$

※ 추정식으로서 실제와 상이 할 수 있음.

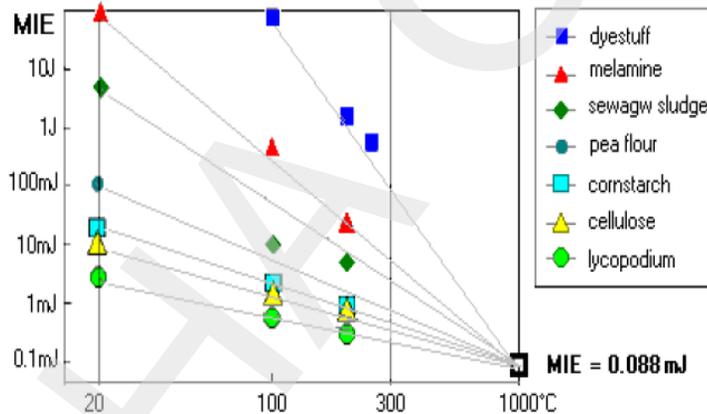
예를 들어 공정온도 25 ℃때, 최소점화에너지의 크기가 약 14 mJ로 가정했을 때 공정온도가 100 ℃를 초과할 시 최소점화에너지의 크기는 2 mJ로 현저히 낮아져서 작은 점화에너지에서도 폭발이 일어날 수 있으므로 공정 별 온도 영향에 따른 점화에너지 크기를 별도로 산출 하여 점화원 관리에 만전을 기해야 한다. [그림 26]는 Cellulose 등 7개 물질의 온도영향에 대한 최소점화에너지 변화를 나타내는 그래프로써 참고되어야 한다.



[그림 24] PVC 분진의 최소점화에너지 측정결과(□ : 비폭발, ■ : 폭발)



[그림 25] SAP 분진의 최소점화에너지 측정결과(□ : 비폭발, ■ : 폭발)



[그림 26] 물질별 온도 영향에 대한 최소점화에너지 변화

부유분진의 점화 민감도(Ignition Sensitivity)는 위험성평가 및 방호대책 수립을 위한 중요한 인자이다. VDI 2263 Part6에서는 최소점화에너지가 10 mJ 이상이면 <표 14>와 같이 해당 분진은 Normal ignition sensitivity로 분류되어진다.

따라서 일반적인 공정에서 사용되는 분진이 Normal ignition sensitivity일 경우 분진폭발을 방지하기 위하여 실질적인 점화원 제거(Avoiding effective ignition

sources)만으로도 어느 정도 충분한 효과가 있다고 서술하고 있고, 만일 공정온도에 따라 점화 민감도(Ignition Sensitivity)가 Extremely ignition sensitive로 분류되어진다면, 실질적인 점화원 제거와 더불어 Inerting 및 방폭등의 설계가 필요하다.

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

<표 14>는 인덕턴스가 없는 상태에서 측정된 최소점화에너지를 기준으로 하여 분류하였으나[5], 일반적으로 인덕턴스가 존재하는 상태에서 측정된 최소점화에너지가 더 작기 때문에 안전을 위한 관점에서 볼 때 본 기준을 적용하여도 무방하다고 할 수 있다.

〈표 14〉 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도

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

IV. 결론 및 안전대책

본 위험성평가는 PVC 및 SAP 분진의 화재 및 폭발 사고 예방을 위한 기초 자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되어졌으며, 해당 분진의 열분석, 축열저장 시험, 분진폭발특성, 최소점화에너지 등의 화재·폭발위험 특성을 시험적으로 평가한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) TGA 시험을 통한 시료 2종의 함수율은 1 %로 미만으로서 함수율에 따른 영향을 고려하지 않고 분진폭발특성 시험을 실시 할 수 있었으며, 열중량 분석 결과 큰 특이 사항은 없으나, Air 분위기에서 PVC 분진의 발열 Peak는 약 270 °C부근에서 시작이 되었고 SAP 분진의 발열 peak는 약 150 °C로 PVC 분진의 발열이 현저히 높은 온도에서 시작됨을 알 수 있다.
- 2) 두 시료 모두 150 °C에서 1주일간 보관 한 축열저장시험 결과로 볼 때 공정관리 온도 및 보관온도를 150°C이하로 관리 시 축열에 의한 자기분해 위험성은 낮은 것으로 판단된다. 따라서, 축열에 의한 화재·폭발 등의 위험성은 낮은 것으로 사료 된다.
- 3) 최대폭발압력(Pmax) 시험 결과 PVC 분진(8.1 bar), SAP 분진 (6.0 bar)로 PVC 분진이 상대적으로 높게 나타났으며, 폭발하한농도(LEL)는 PVC 분진 (125 g/m³), SAP 분진 (1,250 g/m³)으로 PVC 분진이 상대적으로 적은 농도에서도 분진폭발 가능성이 있으며, 부유분진의 폭발특성 시험 결과 분진폭발지수인 Kst값에 따른 폭발등급은 시료 모두 St 1 [0 < Kst < 200, bar·m/s] 으로 폭발에 의한 위험성이 약한 분진으로 판명되었다.

- 4) 부유분진을 점화시키기 위한 최소점화에너지(MIE) 측정결과 두 시료 모두 $MIE < 1,000 \text{ mJ}$ 로 측정되었으며, 이는 Normal ignition sensitivity로 분류되어 진다. 이는 실질적인 점화원만 제거하여도 분진폭발을 예방할 수 있다는 것을 의미한다.

이상과 같은 위험성 평가를 통하여 가연성이 현저히 적을 것이 라고 예상된 PVC 및 SAP 분진 역시 충분한 점화원이 가해졌을 때 폭발에 이를 수 있으며, 폭발시 폭발도 6 bar 이상으로 인명과 설비의 피해가 예상된다. 다만, 점화민감도는 낮으므로 점화원에 대한 관리만 철저히 이루어져도 분진폭발의 위험성을 현저히 줄일 수 있다.

또한, 최근 여수산단의 대정비기간에 발생한 사고에서 알 수 있듯 용접불꽃 등의 직화는 상당히 큰 점화에너지로서 대정비기간에는 설비내 퇴적분진 및 부유분진 발생을 최소화 및 보수작업 시 보다 적극적인 점화원관리가 요구된다.

가연물질인 분진의 최소화 및 점화원의 철저한 관리에도 불구하고 하고 건조설비 및 부속장치의 재질 선정 시 폭발압력에 견딜 수 있도록 설계 및 제작을 하거나 적절한 크기의 폭발압력방산구 등을 설치함으로써 폭발 발생 시 폭발압력이 건조설비 외부로 방출될 수 있도록 하여 폭발 시 피해를 최소화 하는 것 역시 필히 요구된다.

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.
6. Richard Siwk and Christoph Cesana, "Ignition Behavior of Dusts: Meaning and Interpretation", Process safety Progress, vol. 14. No 2. pp. 107-119, 1995.

< 연구 진 >

연구 기관 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

연구책임자 : 이근원 (위험성연구팀장, 화학물질센터)

연구 원 : 이수희 (연구원, 화학물질센터)

한우섭 (연구위원, 화학물질센터)

한인수 (연구원, 화학물질센터)

이정석 (연구원, 화학물질센터)

최이락 (연구원, 화학물질센터)

< 연구 기간 >

2013. 8. 21. ~ 2013. 11. 27.

화학사고 예방 및 원인규명을 위한
**PVC 및 SAP 분진의
화재·폭발 위험성평가**

2014-연구원-157

발 행 일 : 2014년 3월
발 행 인 : 산업안전보건연구원 원장 박 정 선
발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
화학물질센터
주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
전 화 : 042) 869-0321
F A X : 042) 869-9002
Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
ISBN 978-89-93948-61-5 93570

〈비매품〉