

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



화학사고 예방 및 원인규명을 위한

LDPE 원료 분체의 열적 위험성평가 보고서

2018년도 위험성평가 보고서

요약문

본 위험성 평가는 LDPE(Low Density Polyethylene) 분진에 대한 열 안정성 평가를 입도분석기, 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA)를 이용하여 실시하고, 그 결과를 관련 사업장 등에 보급함으로써 제조공정 상 발생할 수 있는 화학사고 예방에 기여하고자 실시하였다.

본 평가시험에서 사용된 시료는 총 2개로서, 하나는 집진기의 백필터에서 채취하였고 다른 하나는 제품 생산 공정 중 일부에서 채취하였으며, 각각의 시료를 LDPE(1)과 LDPE(2)로 시료명을 부여하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

건식 입도분석기를 사용하여 분석한 결과, LDPE(1)과 LDPE(2) 시료의 평균입경(Median)은 각각 $164.0 \mu\text{m}$ 와 $95.04 \mu\text{m}$ 로 LDPE(2)의 입도가 상대적으로 작은 것으로 나타났다.

시차주사열량계(DSC) 시험 결과, 질소분위기에서 LDPE(1)는 2번의 흡열반응을 보였으며, 첫번째는 71°C , 두번째는 270°C 부근에서 흡열이 개시되었다. 공기분위기에서는 질소분위기에서와 비슷하게 약 70°C 에서 흡열이 발생되었으며, 이후 약 165°C 에서 590°C 까지 발열반응이 나타났다. LDPE(2) 역시 질소분위기에서 77°C 와 270°C 부근에서 흡열반응을 보였고, 공기분위기에서는 63°C 에서 흡열이 발생되었으며, 182°C 에서 580°C 까지 발열반응이 나타났다.

열중량분석기(TGA) 시험 결과, LDPE(1)은 질소 분위기의 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온속도에서 약 271°C 에서 질량감소가 시작되어 500°C 부근에서 종료되었다. 공기분위기의 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온속도에서는 약 165°C 에서 질량감소가 시작되어 590°C 부근에서 종료된 것으로 나타났다. LDPE(2)에서도 LDPE(1)와 유사한 결과를 보였는데, 질소 분위기의 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 승온속도에서 약 270°C 에서 질량감소가 시작되어 542°C

부근에서 종료되었고, 공기분위기의 10 °C/min 승온속도에서는 약 180 °C에서 질량감소가 시작되어 567 °C 부근에서 종료되었다.

중심어 : LDPE, 저밀도폴리에틸렌, 폴리에틸렌, 열안정성, 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA)

차 례

요약문 I

I. 서 론	1
1. 배경 및 목적	1
2. 평가범위 및 항목	2
II. LDPE 제조공정의 특성	3
1. 폴리에틸렌의 개요 및 일반 현황	3
2. LDPE 제조공정	9
3. 위험성평가 대상 물질	11
III. 시험장비 및 방법	15
1. 입도분석	15
2. 시차주사열량계(DSC)	18
3. 열중량분석기(TGA)	21
IV. 결과 및 고찰	23
1. 입도분석	23
2. 시차주사열량분석	30
3. 열중량분석	37
V. 요약 및 결론	40
참고문헌	42

표 차 례

[표 1] 국내 주요 폴리에틸렌 제조업체 생산 시작년도	8
[표 2] 국내 주요 폴리에틸렌 제조업체 생산용량	8
[표 3] GHS MSDS에 따른 LDPE의 물리화학적 특성과 안정성 및 반응성	14
[표 4] 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이상의 시료	17
[표 5] 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이하의 시료	17
[표 6] 열분석 측정방법의 종류	18
[표 7] DSC measuring cell 사양	20
[표 8] TGA 사양	22
[표 9] LDPE(1)의 입도분포 시험결과	25
[표 10] LDPE(2)의 입도분포 시험결과	25
[표 11] 공기분위기에서 LDPE(1)의 DSC 실험결과 요약	31
[표 12] 공기분위기에서 LDPE(2)의 DSC 실험결과 요약	32
[표 13] 질소분위기에서 LDPE(1)의 DSC 실험결과 요약	33
[표 14] 질소분위기에서 LDPE(2)의 DSC 실험결과 요약	34

그 림 차 례

[그림 1] 폴리에틸렌의 구조	4
[그림 2] LDPE의 용도별 시장현황(2009년 기준)	5
[그림 3] LLDPE의 용도별 시장현황(2009년 기준)	6
[그림 4] HDPE의 용도별 시장현황(2009년 기준)	7
[그림 5] LDPE의 제조공정 개략도	9
[그림 6] LDPE(1)의 전자현미경 사진	12
[그림 7] LDPE(2)의 전자현미경 사진	12
[그림 8] 입도분석장치	16
[그림 9] DSC(Differential scanning calorimeter)	19
[그림 10] TGA(Thermo gravimetric analysis)	21
[그림 11] 체적 기준의 LDPE(1)의 입도분포 측정 예	24
[그림 12] 체적 기준의 LDPE(2)의 입도분포 측정 예	24
[그림 13] LDPE(1)의 평균 입경 측정 결과	26
[그림 14] LDPE(2)의 평균 입경 측정 결과	26
[그림 15] 수밀도 기준의 LDPE(1)의 입도분포 측정 예	28
[그림 16] 수밀도 기준의 LDPE(2)의 입도분포 측정 예	28
[그림 17] 표면적 기준의 LDPE(1)의 입도분포 측정 예	29
[그림 18] 표면적 기준의 LDPE(2)의 입도분포 측정 예	29
[그림 19] 공기분위기에서 LDPE(1)의 DSC 실험결과	31
[그림 20] 공기분위기에서 LDPE(2)의 DSC 실험결과	32
[그림 21] 질소분위기에서 LDPE(1)의 DSC 실험결과	33

[그림 22] 질소분위기에서 LDPE(2)의 DSC 실험결과	34
[그림 23] 공기분위기 조건의 폴리에틸렌 종류에 따른 DSC의 비교	35
[그림 24] 질소분위기 조건의 폴리에틸렌 종류에 따른 DSC의 비교	36
[그림 25] 공기분위기에서 LDPE(1)의 TGA 실험결과	38
[그림 26] 공기분위기에서 LDPE(2)의 TGA 실험결과	38
[그림 27] 질소분위기에서 LDPE(1)의 TGA 실험결과	39
[그림 28] 질소분위기에서 LDPE(2)의 TGA 실험결과	39

I. 서 론

1. 배경 및 목적

2013년 3월 전남 여수시 소재 ○○산업(주)에서 고밀도폴리에틸렌(HDPE) 저장탱크(사일로) 정비 보수작업 중 폴리에틸렌 분진이 용접 불티에 의해 점화되어 폭발하는 사고가 발생하여 6명의 사망자와 11명의 부상자가 발생하였다. 또한 2017년 5월에는 전남 여수시 ○○케미칼에서 폴리에틸렌 제조설비에서 갑작스러운 폭발이 발생하여 생산 공정 고압분리기에서 가스가 누출되는 사고가 일어났다. 국외의 사고 사례를 보면, 2003년 1월, 미국 노스 캐롤라이나 주의 공장에서 고무 합성설비의 건물 천장타일 위에 축적된 폴리에틸렌 분진이 발화하며 분진폭발 사고가 발생하여 6명의 사망자와 38명의 부상자가 발생하였다. 이와 같이 폴리에틸렌은 우리가 흔히 볼 수 있는 플라스틱 제품의 원료로 사용되고 있지만, 국내·외적으로 다수의 분진폭발 사고사례가 보고되고 있는 위험한 물질로서 그 위험성에 대해서는 많이 알려져 있지 않고 있다. 이러한 이유로 2013년에는 HDPE 관련 사고예방을 목적으로 안전보건공단 산업안전연구원에서 HDPE에 대한 위험성평가를 수행하고 보고서를 발간하였으나 유사한 위험성이 존재하지만 크게 이슈가 되지 않은 LDPE에 대한 위험성은 잘 알려지지 않고 있다. 그러므로 지속적으로 발생하고 있는 화학물질의 화재·폭발 사고의 사전적 예방을 목적으로 LDPE에 대한 위험성평가를 수행하고 이에 대한 보고서를 제공함으로써 관련 화재·폭발 사고 예방에 기여하고자 하였다.

본 보고서에서는 LDPE분진에 대한 열안정성평가를 통하여 객관적

인 자료를 제공하고 안전 예방대책을 검토하여 동종 사고를 예방하는 데 기여하는 것을 목적으로 하였다.

2. 평가 범위 및 항목

2.1. 평가범위

본 위험성평가에서는 LDPE 원료분체의 열적 위험성을 조사하기 위해 입도분석과 질소분위기 및 공기분위기에서 시차주사열량계(DSC) 와 열중량분석기(TGA)를 이용하여 평가를 수행하였다. 열분석 시험평가에 사용된 시료는 건조 등의 전처리를 하지 않았으며 (20 ~ 25) °C의 온도 환경 조건에서 시험을 실시하였다.

2.2. 평가항목

1) 입도분석(Particle Size Analysis)

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

2) 시차주사열량계(DSC)

시료를 정해진 승온속도로 가열하여 반응이 일어나는 온도와 엔탈피를 측정하여 반응 생성물의 열안정성을 평가하고 열적 위험성을 판단하고자 하였다.

3) 열중량 분석기(TGA)

일정한 승온속도로 가열하여 온도에 따른 휘발 및 분해 등에 의한 중량변화를 분석하였다.

II. LDPE 제조공정의 특성

1. 폴리에틸렌의 개요 및 일반 현황

1.1 폴리에틸렌의 정의

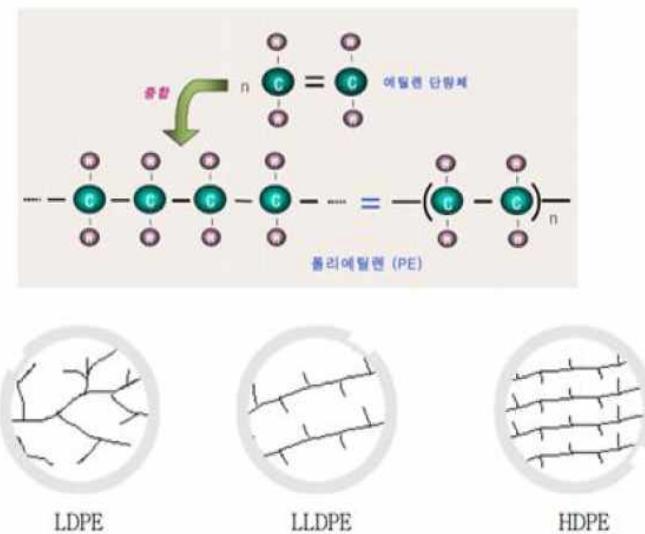
합성수지라 총칭되는 플라스틱은 고분자 화합물의 구조에 따라 열가소성 플라스틱과 열경화성 플라스틱으로 분류된다. 열가소성 플라스틱은 시장규모, 내열성, 기계적 성질, 경제성 등에 의해 범용플라스틱과 엔지니어링 플라스틱으로 구분된다.

열가소성 플라스틱은 쉽게 말해 열을 가하면 연화되고 용융이 일어나며 냉각하면 다시 고화되는 플라스틱을 만한다. 따라서 가열시 열운동이 왕성해져 쉽게 부드러워지며 끈적끈적한 액체가 되고 계속 열을 가하면 각 분자가 따로따로 흩어져서 기화되는 것이 당연하지만 고분자량이기 때문에 기화에는 상당한 고온을 필요로 한다. 더욱 강하게 가열하면 탄소와 수소로 되어있는 중합체의 열분해가 일어나므로 끈적끈적한 액체 정도까지만 가열시켜 성형하게 된다.

폴리에틸렌은 열가소성플라스틱 중 하나로 PE, PP, PVC, PS, ABS를 5대 범용수지라고도 한다. 폴리에틸렌의 폴리(Poly)는 접두어로서 ‘다수’라는 의미가 있으며 폴리에틸렌은 ‘에틸렌은 다수 결합시킨 것’이라 할 수 있다.

폴리에틸렌은 유백색, 불투명 내지 반투명으로 분말 또는 입상으로 되어있으며 1933년 영국의 ICI사에서 고압법으로 개발되었고, 1940년에는 미국에서 고압 중합에 빠른 공업화 기술이 확립되었다. 에틸렌은 중합하여 생산되어 지는데 중합법이 다르면 얻어지는 폴리에틸렌의 성질

이 달라지게 된다. 고압법, 중압법, 저압법과 같이 제조하는 방법에 따라 저밀도(0.910~0.925), 중밀도(0.926~0.940), 고밀도(0.941~0.965)로 분류할 수 있다. 폴리프로필렌 등과 일괄하여 폴리올레핀이라고도 불린다.



[그림 1] 폴리에틸렌의 구조

1.2 폴리에틸렌의 특성과 용도

1.2.1 저밀도폴리에틸렌(LDPE) 특성과 용도

LDPE는 투명한 고체로써 분말 또는 입상으로 존재하며 분자식은 $(CH_2-CH_2)_n$ 이다. LDPE 1을 만드는데 에틸렌 1.03이 필요하고, 비중은 (0.910~0.925), 융점(Melting point, Tm)은 110 °C이다. 유연성과 내충격성, 용이한 가공성의 장점을 가지고 있지만, 융점이 낮고 연화점이 (80~90)°C로 나타나기 때문에 비교적 높은 온도에서는 물성을 유지하

지 못하는 단점이 있다.

LDPE가 갖는 가장 대표적인 특성은 내충격성, 내저온 취화성, 유연성, 필름의 투명성, 내화학성, 내수성, 전기절연성 등이 있으며 주요용도로는 냉동식품, 신선야채, 육류, 과자, 인스턴트식품, 미곡류, 섬유류 포장, 비닐봉지, 겉포장류와 건축용/농업용/공업용비닐 등 가장 일반적으로 사용되어지는 비닐이다. 이외 핸드폰 보호필름, 식품용기 뚜껑, 코팅용 필름, 의료용 수액백에 사용된다.



국내생산업체: 삼성종합화학, LG화학, 한화석유화학, 현대석유화학

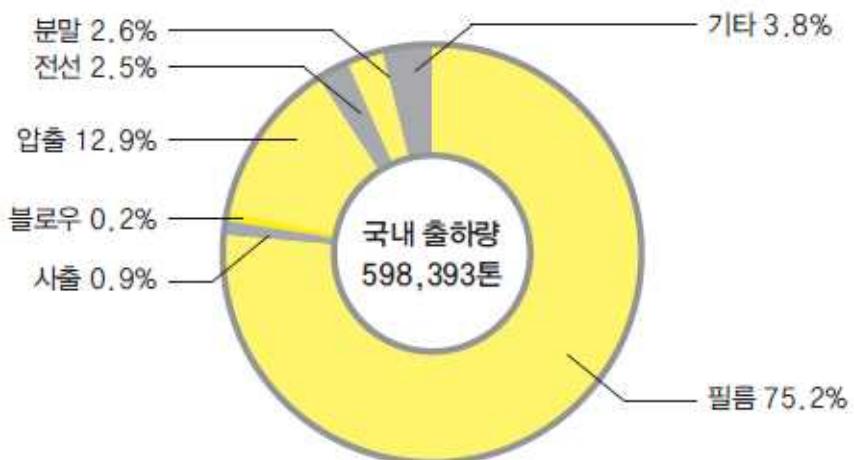
[그림 2] LDPE의 용도별 시장현황(2009년 기준)

1.2.2 선형저밀도폴리에틸렌(LLDPE) 특성과 용도

LLDPE는 LDPE와 비슷한 투명고체로서 분말 또는 입상상태로 존재한다. 하지만 비중이 ($0.926 \sim 0.940$)이며 융점이 ($118 \sim 125$) $^{\circ}\text{C}$ 로 LDPE보다 상대적으로 높은 융점을 보임으로써 LDPE와는 다른 결정화거동을 보인다. LDPE보다 강한 물성을 가지고 있으며 가공성, 내충격

성, 내열성, 내환경 응력균열성이 우수하다.

LLDPE의 용도는 LDPE와 유사하나 LDPE보다 인장강도가 큰 필름 용도로 주로 쓰인다. 중포용 필름, 라미네이션용 필름, 일반 포장필름, 통기성 Diaper, 스크레치랩 필름, 타포린 등의 코팅용 제품으로 사용되고 있으며 국내에서 생산되는 LLDPE 제품은 약 120여종의 다양한 grade로 생산되고 있다.



국내생산업체 : 삼성종합화학, SK케미칼, 현대석유화학, 한화석유화학

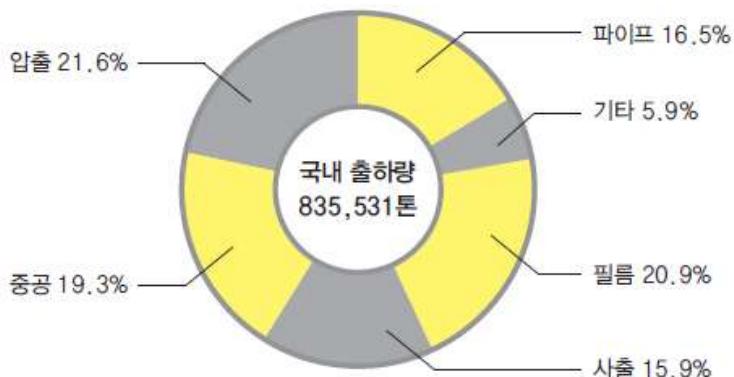
[그림 3] LLDPE의 용도별 시장현황(2009년 기준)

1.2.3 고밀도폴리에틸렌(HDPE) 특성과 용도

HDPE는 반투명고체로서 분말 또는 입상이며, 분자식은 $(CH_2-CH_2)_n$ 로 LDPE와 같지만 밀도가 0.94이상으로써 강성이 있다. HDPE 1을 만드는데 에틸렌 (1.02 ~ 1.04)가 필요하고, 비중은 (0.941 ~ 0.965), 융점 (Melting point, Tm)은 (130 ~ 134) °C 이다.

HDPE는 LDPE 보다 융점 및 연화점이 높고 강성, 경도, 인장 강도 및 파열(Burst) 강도 등이 우수한 반면 충격강도와 인열강도 등은 열세

이며 저온특성은 거의 비슷하다. 이러한 특징때문에 주로 공업용 포장 필름, 검정색 비닐봉지, 운송상자, 온동용파이프, 수도관/하수관, 페트병 뚜껑, 대형 드럼통, 물탱크, 장난감, 막걸리병 등에 사용된다.



국내생산업체: 대한유화, 호남석유화학, 대림산업, SK케미칼, 삼성종합화학, 현대석유화학,
LG석유화학

[그림 4] HDPE의 용도별 시장현황(2009년 기준)

1.3 폴리에틸렌의 국내 산업 동향

우리나라에는 플라스틱 원료를 생산하는 업체가 총 18개 사가 있으며 대부분 울산, 여수, 대산 등의 석유화학단지에서 에틸렌 등을 직접 생산하거나 파이프라인을 통해 원자재를 지원받아 생산한다. 업체마다 주력 제품에 따라 다양한 제품을 생산하고 있는데, LDPE는 한화케미칼, LG화학, 한화토탈(구 삼성토탈) 등에서 생산하며, LLDPE는 SK이노베이션(구 SK 에너지), 한화케미칼, LG화학 등의 기업에서 120여종의 다양한 Grade 제품을 생산한다. HDPE는 대한유화, 대림산업, LG화학 등에서 190여종의 다양한 Grade 제품을 생산한다. 폴리에틸렌 국내 생산 용량은 2015년 기준 총 4,624 천톤이며 각 생산량은 HDPE는 2,550천톤, LLDPE는 1,266천톤, LDPE는 808천톤 순으로 나타났다.

업체명/수지명	LDPE	LLDPE	HDPE
한화케미칼	*72	*86	
LG화학	*90	*06	*07
삼성토탈	*91	*94	*91
현대석유화학	*91	*92	*91
호남석유화학	*05	*05	*79
LG대산유화	*05	*05	*05
SK에너지		*90	*90
대한유화			*76
대림산업			*89
LG석유화학			*92

[표 1] 국내 주요 폴리에틸렌 제조업체 생산 시작년도

[자료출처] 2011, 한국플라스틱용기협회, 우리나라의 플라스틱 산업

		2010	2011	2012	2013	2014	2015E
LDPE	한화케미칼	293	293	293	293	293	293
	LG화학	255	275	275	275	275	275
	한화토탈	50	75	75	75	175	175
	롯데케미칼	65	65	65	65	65	65
	소계	663	708	708	708	808	808
LLDPE	SK이노베이션	180	180	180	180	410	410
	한화케미칼	355	355	355	355	355	355
	LG화학	70	86	86	86	86	86
	한화토탈	125	125	125	125	125	125
	롯데케미칼	290	290	290	290	290	290
	소계	1,020	1,036	1,036	1,036	1,266	1,266
HDPE	대한유화	530	530	530	530	530	530
	대림	420	460	460	460	460	460
	SK이노베이션	210	210	210	210	210	210
	롯데케미칼	380	380	630	630	630	630
	LG화학	545	545	545	545	545	545
	한화토탈	175	175	175	175	175	175
	소계	2,260	2,300	2,550	2,550	2,550	2,550
전체 합계(천톤)		3,943	4,044	4,294	4,294	4,624	4,624

[표 2] 국내 주요 폴리에틸렌 제조업체 생산용량

[자료출처] 2015, 산업통상자원부 무역위원회 (주)INI R&C, 2015년 산업경쟁력 조사(화학산업:폴리에틸렌)

2. LDPE 제조공정

LDPE는 [그림 5]과 같이 압축, 반응(중합), 압출 및 분리, 포장 및 출하의 4 단계의 공정을 거쳐 생산된다.



[그림 5] LDPE의 제조공정 개략도

[자료출처] 한화케미칼

2.1 압축공정

에틸렌 제조사에서 공급받은 에틸렌(3MPa)과 저압분리기 등 제조공정에서 순환된 저압 에틸렌을 1차 압축기에서 약 24 MPa(g) 압력으로 승압한다. 이후 1차 압축된 가스와 고압 순환가스를 2차 압축기에서 (100 ~ 300) MPa(g)로 압축하여 반응(중합)공정으로 이송한다.

2.2 반응(중합)공정

개시제(유기과산화물)을 촉매로 압축공정에서 이송된 고압 에틸렌을 (150 ~ 300) °C에서 반응시킨다. 반응기는 크게 Tubular(관형) 반응기와 Autoclave(고압) 반응기가 있으며, Tubular 반응기가 Autoclave 반응기에 비해 운전온도 및 압력은 더 높지만, 이중관 또는 자켓으로 냉각수를 흘려보내기 때문에 반응열을 제어하기는 더 쉽다.

개시제는 Autoclave 반응기의 경우 에틸렌 공급과 동시에 주입하며, Tubular 반응기의 경우에는 3회정도 분사하여 주입한다.

2.3 압출 및 분리 공정

반응된 Polymer(펠렛)과 미반응 에틸렌은 Cooler를 거쳐 고압분리기 내에서 상분리 후 미반응 에틸렌은 2차 압축기로 회수되고 용융 폴리에틸렌은 저압분리기로 이송된다. 저압 분리기에서 다시 감압되면서 미반응 에틸렌은 상부로, 폴리에틸렌은 하부로 분리되어 압출기로 유입된다.

2.4 포장 및 출하 공정

용점이상 온도 하에 유동상태의 폴리에틸렌은 저압분리기에서 압출기로 공급하여 첨가제와 혼합되어 압출한다. Die-Plate에서 절단되어 순환수에 의해 냉각되어 이송 후 원심건조기 Vibrating Screen을 통해 Surge Hoper로 이송된다. 공기로 이송된 폴리에틸렌 파우더는 Degassing silo에서 잔류가스와 분리 후 Blending Silo에서 서로 혼합 후 포장된다.

3. 위험성평가 대상 물질

3.1. 위험성평가 대상 물질

본 보고서에서는 저밀도폴리에틸렌(LDPE)의 열안정성을 평가하기 위하여 다음과 같이 2개의 시료를 사용하였으며 각각의 시료를 LDPE(1)과 LDPE(2)로 시료명을 부여하였다.

1) LDPE(1)

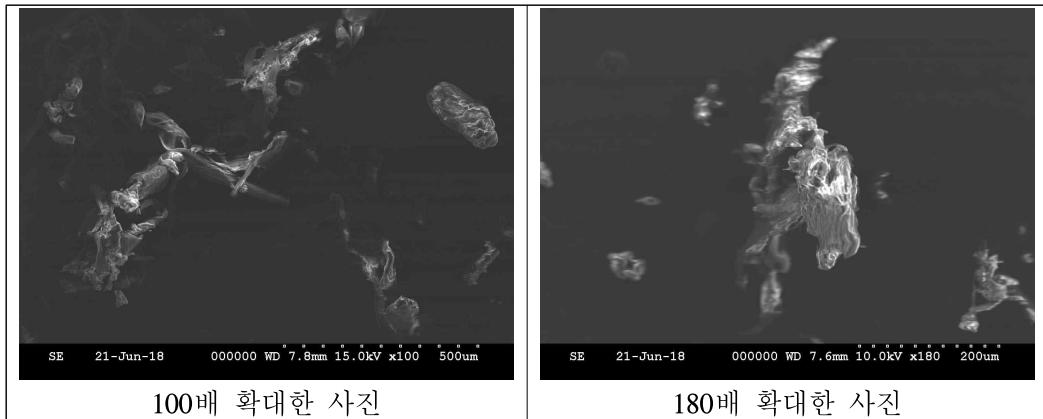
에틸렌 중합반응 후 압출을 통해 생성된 제품(pellet)은 건조과정을 거쳐 사일로에 저장되고, 그 중 일부는 집진기에 포집되는데 이 집진기의 백필터(bag filter)에서 채취한 시료이다.

2) LDPE(2)

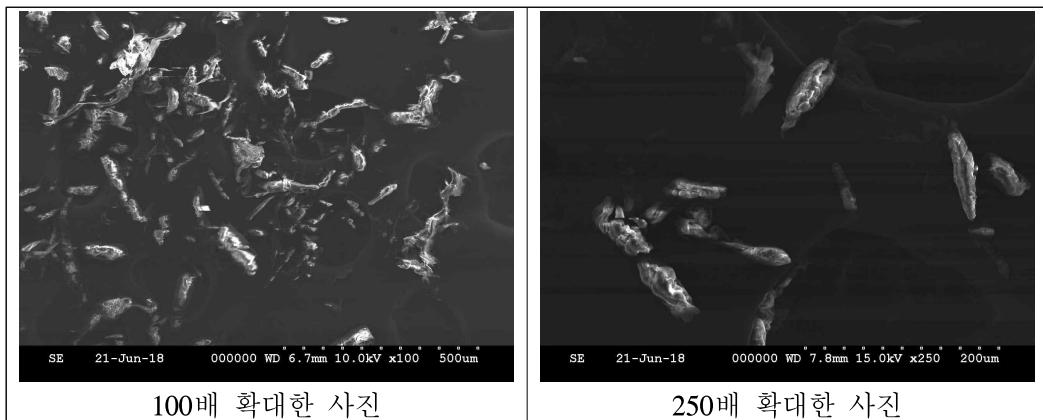
에틸렌 중합반응 후 제품(pellet) 생산 공정의 선별기, 집진기, Silo 등의 설비 외부로 누설, 퇴적된 분진을 채취한 시료로 집진기(백필터)에서 채취한 시료보다 입자의 균질성이 높다.

[그림 6]과 [그림 7]는 각 시료의 소량을 채취하여 전자현미경(SEM)으로 촬영한 사진으로 백필터에서 채취한 LDPE(1) 시료의 입자가 더 크고 모양도 더 불규칙적인 것으로 관찰되었다.

본 위험성평가의 대상 물질인 LDPE 분진은 에틸렌의 중합반응을 통해 제품 후처리의 건조 과정을 거쳐 분말 상태의 중간제품이 사일로에 저장되고, 그 중 일부는 집진기에 포집된다.



[그림 6] LDPE(1)의 전자현미경 사진



[그림 7] LDPE(2)의 전자현미경 사진

3.2. LDPE의 물리화학적 특성과 안정성 및 반응성

기존에 보고된 MSDS 자료를 이용하여 LDPE의 물리화학적 특성과 안정성 및 반응성을 조사하고 그 결과를 [표 3]에 나타내었다. 각 LDPE 제조업체별로 여러 개의 LDPE MSDS가 있어 사용 용도가 유사한 것을

임의로 선정하여 그 내용을 기재하였다. 따라서 표에 기재된 내용이 LDPE의 특성을 대표할 수는 없을 것으로 판단되지만, LDPE의 일반적 특성을 파악하는 데 도움을 줄 수 있을 것이다. 안전보건공단에서 제공하는 MSDS에 의하면 폴리에틸렌의 (85 ~ 140) °C이고, 자연발화온도는 (330 ~ 410) °C 사이에 있는 것으로 나타나 있는데 이 수치는 HDPE와 LDPE를 모두 포함하는 내용으로 판단된다.

[표 3] GHS MSDS에 따른 LDPE의 물리화학적 특성과 안정성 및 반응성

작성기관		LGChem	Lotte chemical	안전보건공단
화학물질명		POLYETHYLENE	POLYETHYLENE	POLYETHYLENE
제품명		LDPE(MB9205)	LDPE XJ700	-
최종개정일		2017-04-13	2017-11-29	2018.04.02
함유량(%)		100	95 ~ 100	100
CAS no.		9002-88-4	9002-88-4	9002-88-4
물리화학적 특성				
1	외관:성상	고체	고체	고체
2	색	흰색 또는 우유빛	자료없음	흰색
3	냄새	무취	자료없음	무취
4	냄새역치	자료없음	자료없음	자료없음
5	pH	자료없음	자료없음	자료없음
6	녹는점/어는점	100-125 °C	85 °C	85-140 °C
7	초기끓는점과 끓는점 범위	>85 °C	자료없음	자료없음
8	인화점	>231 °C	231 °C	341 °C
9	증발속도	자료없음	자료없음	자료없음
10	인화성(고체, 기체)	자료없음	자료없음	자료없음
11	인화 또는 폭발 범위의 상/하한	자료없음	자료없음	-
12	증기압	자료없음	자료없음	자료없음
13	용해도	불용성	자료없음	불용성
14	증기밀도	자료없음	자료없음	자료없음
15	비중(g/cm ³)	0.910 ~ 0.925	0.914	0.91~0.96
16	N-옥탄올/물 분배계수	자료없음	자료없음	자료없음
17	자연발화온도	349 °C	330 °C	330-410 °C
18	분해온도	자료없음	자료없음	자료없음
19	점도	자료없음	자료없음	자료없음
20	분자량(g/mol)	1100-3500/ 31000~100000(g/mol)	자료없음	1500 ~ 100,000
안정성 및 반응성				
1	화학적 안정성 및 유해 반응의 가능성	권장된 보관과 취급시 안정함 유해중합반응을 일으키지 않음	권장하는 보관상태에서 는 안정함 지시된 대로 보관하고 적용시 열분해 되지 않 을 틀이할 만한 위험이 없 음	기열시 용기가 폭발할 수 있음 일부는 탈 수 있으나 쉽게 점화하지 않을 비인화성 물질 자체는 타지 않으나 기열시 분해하여 부 식성/독성 흙을 발생할 수 있 음 화재시 자극성, 부식성, 독성 가스를 발생할 수 있음
2	피해야 할 조건	혼합금지 물질 및 조건을 피하시오	자료없음	열, 스파크, 화염 등 점화원
3	피해야 할 물질	자료없음	자료없음	가연성 물질, 환원성 물질
4	분해시 생성되는 유해물질	자료없음	자료없음	부식성/독성 흙 자극성, 부식성, 독성 가스

III. 시험 장비 및 방법

1. 입도분석(Particle Size Analysis)

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

상업적으로 생산되어 사용하고 있는 입도 분석기는 분석 원리에 따라 현미경법, 침강법, 광산란법(Laser scattering) 등 크게 세 분류로 나눌 수 있다. 또한 시료의 분산 상태에 따라 습식과 건식으로 나눌 수 있는데 습식은 물, 알코올과 같은 액상의 매질에 측정하고자 하는 물질을 분산시켜 분석하는 방법이며 건식은 압축공기 혹은 진공으로 분진형태의 시료를 부유시켜 측정하는 방법이다. 본 시험에 사용된 시험장비 LS 13320은 광산란법에 적합하도록 설계되어 있으며 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, 수십 개의 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 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer
나) 제조사 : Beckman Counter



[그림 8] 입도분석 장치

(2) 장비 구성 및 사양

- 가) 장비 구성 : 렌즈, 검출기 등이 내부에 장착된 본체와 건식 시료투입부로 구성되어 있다.
나) 측정 가능한 입도범위 : (0.4 ~ 1000) μm

(3) 시험 중 주의사항

분산매 선택 시에 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

진공으로 분진형태의 시료를 부유시켜 측정하는 건식 방식으로 시료를 투입하여 측정하며, 시험결과는 입자를 구형으로 가정하여 평균 입경을 산출하게 됨.

(3) 결과 평가

총 3회 측정하여 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과값에 대하여 통계적 처리 절차를 거쳐 최종 입도값으로 결정한다. 재현성 허용 편자는 [표 4], [표 5]와 같다.

[표 4] 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 – 10 μm 이상의 시료

입도 평균값	최대허용편차
x_{10}	5 %
x_{50}	3 %
x_{90}	5 %

[표 5] 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 – 10 μm 이하의 시료

입도 평균값	최대허용편차
x_{10}	10 %
x_{50}	6 %
x_{90}	10 %

2. 시차주사열량계 (DSC)

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 6]와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

[표 6] 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; Differential scanning calorimeter)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속차이(difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 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 발생되는 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 9] DSC(Differential scanning calorimeter)

나) 장비 구성 및 사양

- DSC는 시료가 담긴 Pan과 표준물질로 사용되는 비어 있는 Pan이 들어가는 Measuring cell, Sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 Sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 Cooler로 구성되어 있다.

[표 7] 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) 시험 규격 : ASTM E 537-07

(Standard test method for the thermal stability of chemicals by Differential Scanning Calorimeter)

- 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 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 알루미늄(Al) 재질의 Pan을 사용하였으며, Pan에 시료를 담은 후, Piercing kit를 이용해 1 mm 가량의 Pinhole을 뚫은 Lid로 Sealing tool을 이용하여 밀봉하였다.
시료량은 (1 ~ 2) mg, 공기 및 질소 분위기하(유량 50 ml/min)에서 측정하였으며, (1 ~ 10) °C/min의 승온속도로 (30 ~ 500) °C의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

3. 열중량분석기 (TGA)

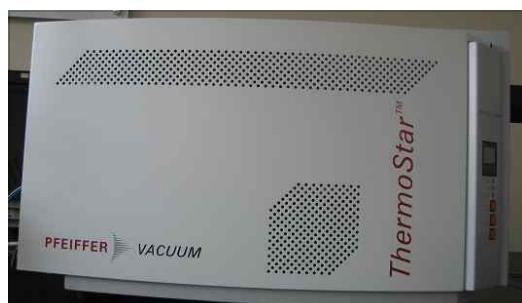
열중량분석기(TGA; Thermo gravimetric analyzer)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, Microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후에 Mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생된 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 10] TGA(Thermo gravimetric analysis)

나) 장비 구성 및 사양

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

[표 8] 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

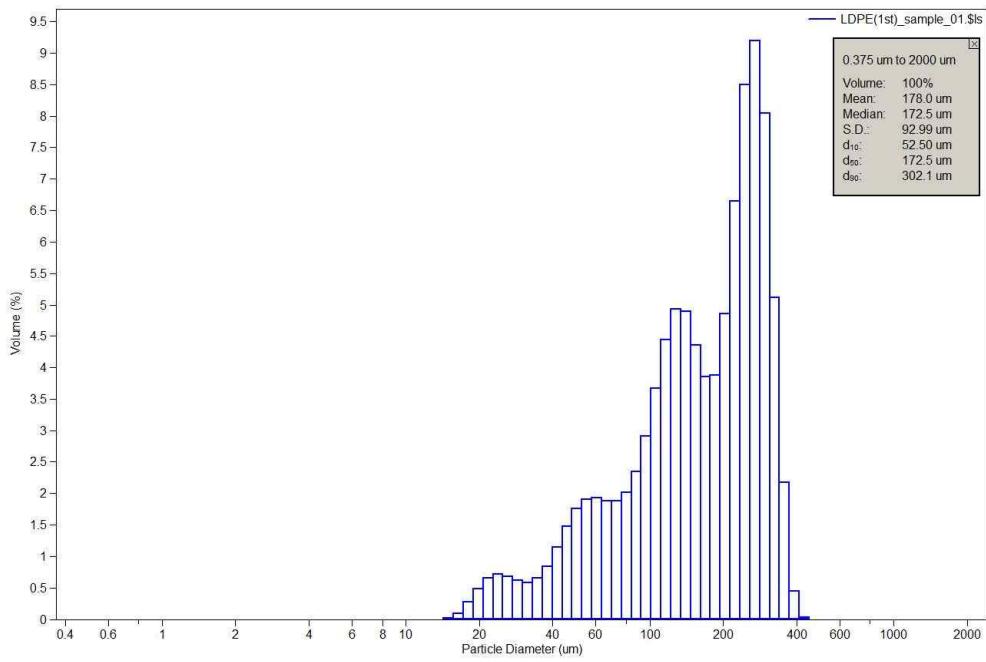
- 가) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도 증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 μl로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 18 mg을 분취하여 Alumina (aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 10 °C/min의 승온속도로 (30~ 50) °C 온도범위에서 측정하였다.

IV. 결과 및 고찰

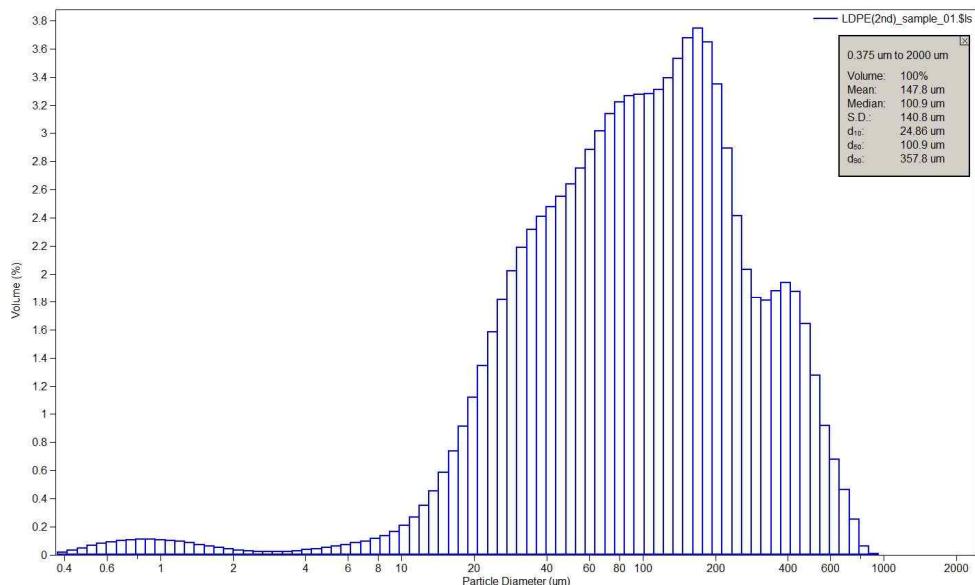
1. 입도분석

집진기 백필터에서 채취한 LDPE의 입경 특성에 따른 폭발위험성을 조사하기 위하여 레이저 회절법 원리를 응용한 건식 입도분석기를 사용하여 입도 분포를 측정하였다. 체적 기준에 따른 LDPE의 입도 측정 예를 [그림 11]과 [그림 12]에 나타냈다. 그림에서와 같이 LDPE(1) 분진의 입도는 주로 ($15 \sim 500$) μm 의 범위에 분포했고, LDPE(2) 분진의 입도는 ($0.4 \sim 1,000$) μm 의 범위를 보여 LDPE(2) 시료가 미세한 입자를 더 많이 포함한 것으로 나타났으며, 시료에 다양한 크기의 입자가 존재하는 것으로 나타났다.

[그림 6]와 [그림 7]의 전자현미경 사진에 나타난 것처럼 입자들의 형상이 실처럼 긴 형태를 이루고 있거나 매우 불규칙적인 형상이고 입자들의 응집이 쉽게 일어나기 때문에 입도 측정 시 재현성이 낮게 나타났다. 특히 LDPE(2) 시료는 재현성이 특히 낮게 나타났는데 매 시험마다 다른 결과값을 나타내 측정 재현성 기준에는 적합하지 않았다.



[그림 11] 체적 기준의 LDPE(1)의 입도분포 측정 예



[그림 12] 체적 기준의 LDPE(2)의 입도분포 측정 예

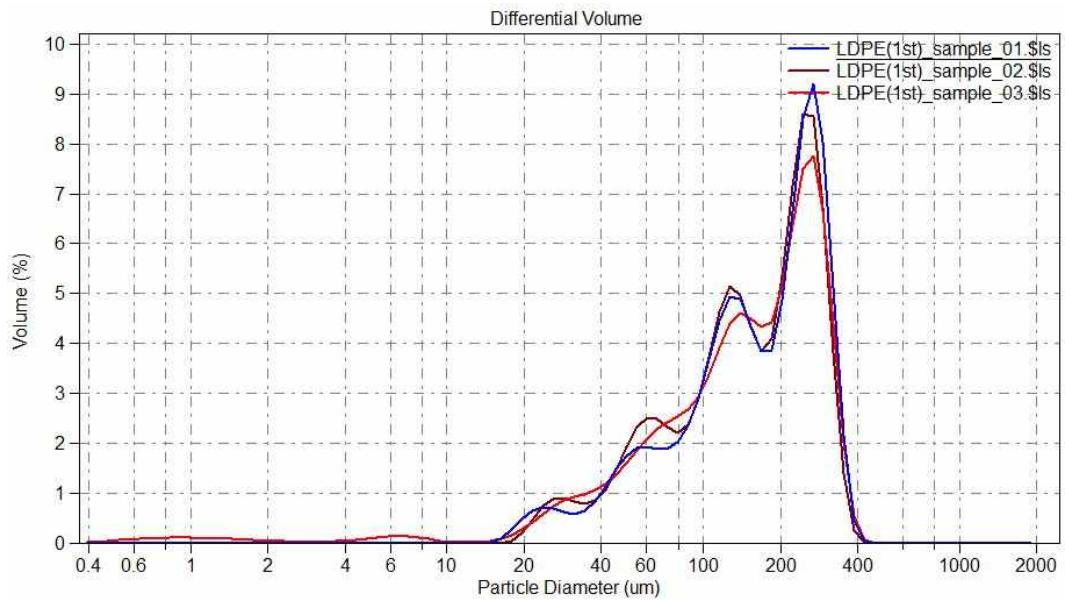
LDPE(1)과 LDPE(2) 시료의 평균입경(median)은 각각 164.0 μm 와 95.04 μm 로 나타나 LDPE(2)의 입도가 상대적으로 작게 나타났다. 분진 입경은 폭발특성에 영향을 주는 주요 인자로서 분진 폭발강도나 폭발 민감성을 변화시킨다. 일반적으로 입경이 작을수록 폭발하한농도와 최소점화에너지에는 낮아지고 폭발압력은 증가하는 경향을 나타낸다. 따라서 LDPE(2) 시료의 폭발하한농도와 최소점화에너지가 더 낮을 것으로 예상되었다. [표 9]와 [표 10]에 각 시료의 입도분포 측정 결과를 표시하였고, [그림 13]과 [그림 14]에 LDPE 시료의 부피기준 입도 측정 결과를 나타냈다.

[표 9] LDPE(1)의 입도분포 시험결과

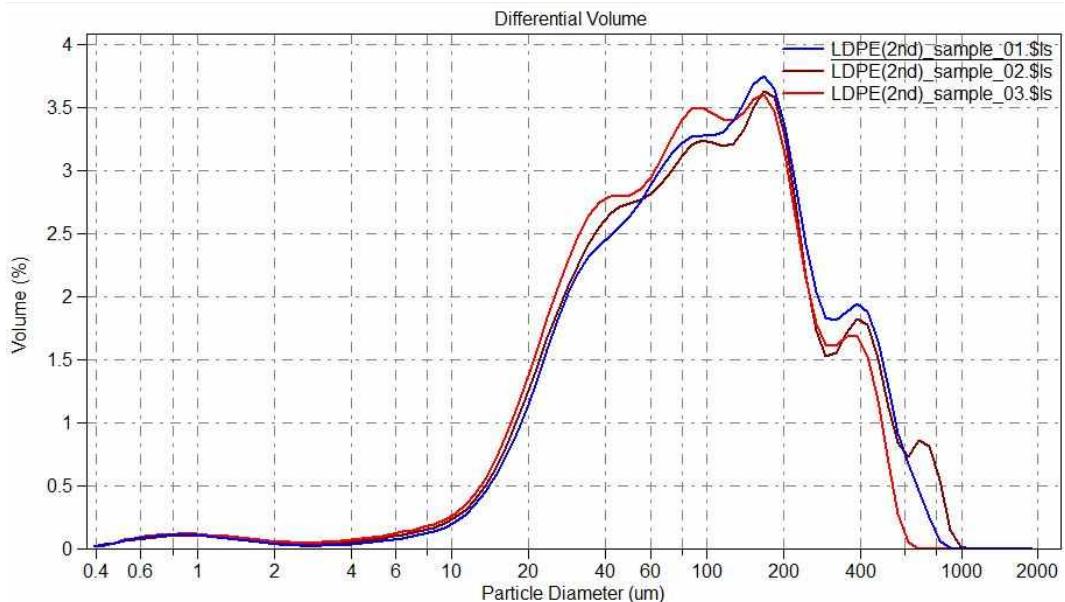
LDPE (1)	시험결과					
	mean	Median	S.D	d10	d50	d90
측정 1	178.0	172.5	92.99	52.5	172.5	302.1
측정 2	169.5	160.6	89.71	52.04	160.6	291.2
측정 3	166.9	158.8	95.28	43.19	158.8	297.4
평균	171.5	164.0	92.7	49.24	164.0	296.9

[표 10] LDPE(2)의 입도분포 시험결과

LDPE (2)	시험결과					
	mean	Median	S.D	d10	d50	d90
측정 1	123.9	87.12	113.4	21.94	87.12	287.5
측정 2	147.8	100.9	140.8	24.86	100.9	357.8
측정 3	152.2	97.10	159.7	23.51	97.10	376.9
평균	141.3	95.04	138.0	23.44	95.04	340.7



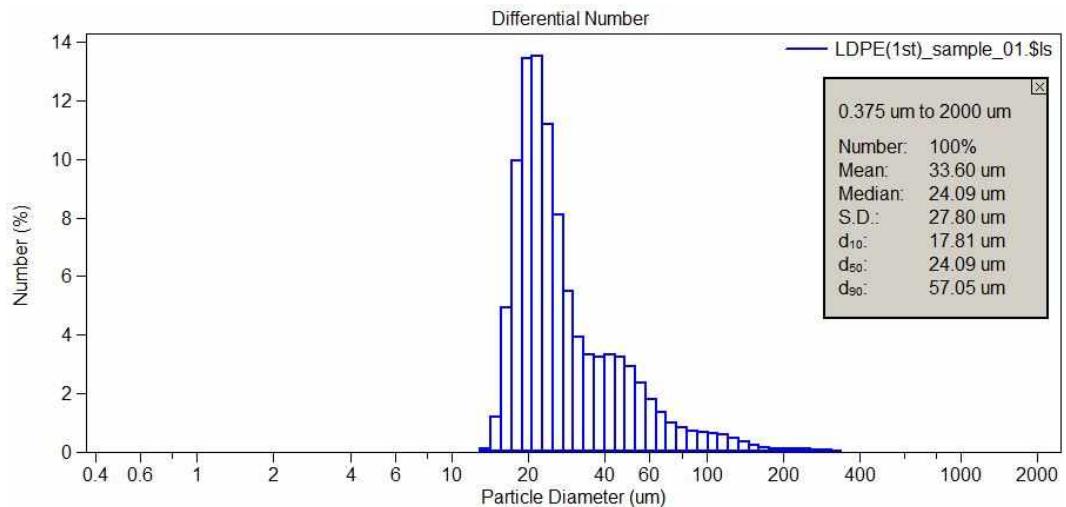
[그림 13] LDPE(1)의 평균 입경 측정 결과



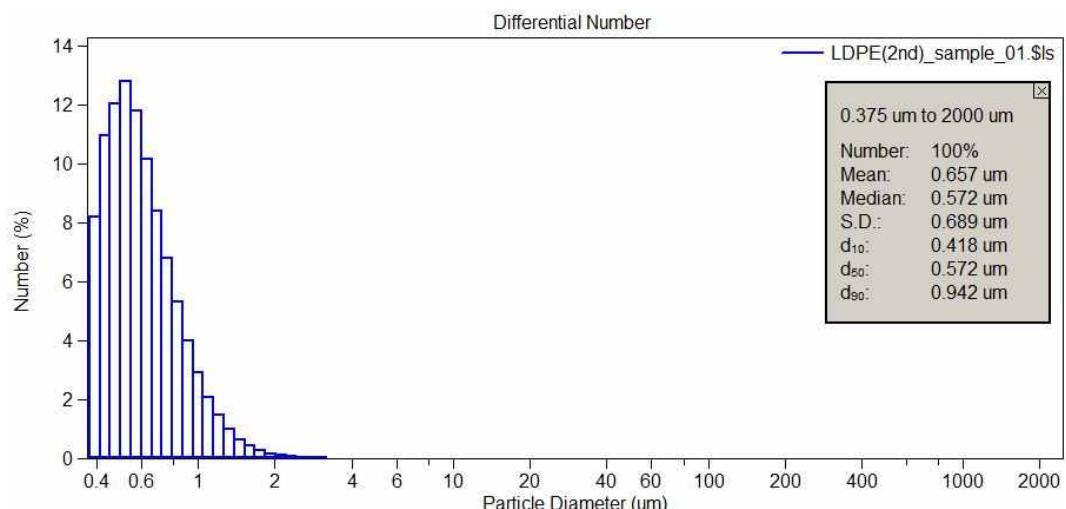
[그림 14] LDPE(2)의 평균 입경 측정 결과

[그림 15]과 [그림 16]은 수 밀도(Number density) 기준에 의하여 LDPE의 입도분포를 측정한 예이다. LDPE(1) 시료는 ($15 \sim 30 \mu\text{m}$) 크기의 입자가 많은 분포를 나타내고 있고, LDPE(2) 시료는 ($0 \sim 1 \mu\text{m}$) 크기의 작은 입자가 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 부유 분진 운에 착화 에너지가 가해지는 경우에는 작은 입자들이 먼저 열분해하여 가연성가스가 발생하기 때문에 착화 위험성은 작은 입자들이 많을수록 높아질 것으로 예상할 수 있다. 또한 착화 후의 화염전파에 있어 서도 작은 입자들이 먼저 열분해하여 화염을 형성하고 여기에서 발생한 에너지가 보다 큰 분진 입자들의 열분해 에너지로 작용하게 된다. 따라서 LDPE(2) 시료가 LDPE(1) 시료보다 폭발하기 쉬운 분진 특성을 가질 것으로 판단되었다.

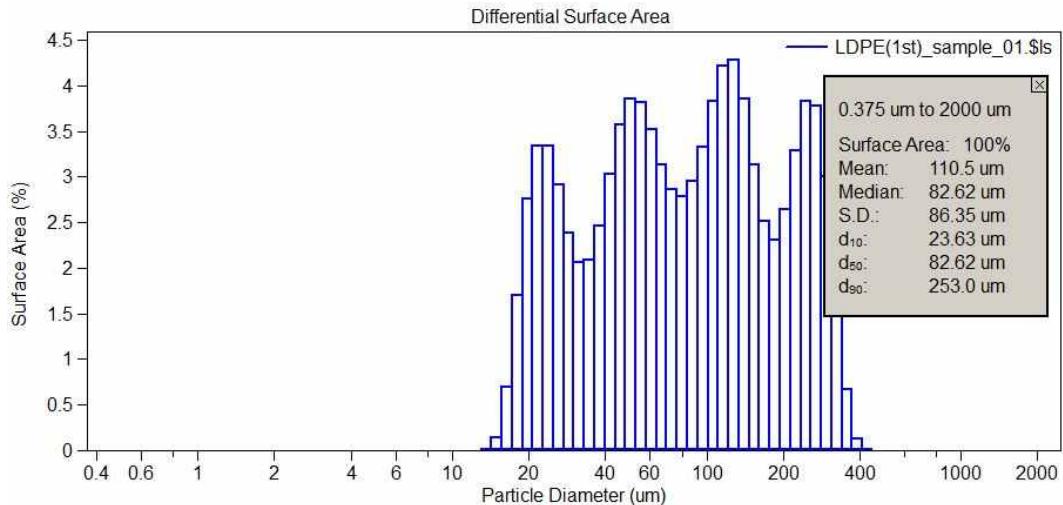
LDPE 시료의 입경에 따른 분진 표면적의 분포 예를 [그림 17]과 [그림18]에 나타냈다. 분진의 표면적은 산화반응 크기와 관련된 분체 특성으로서 표면적이 증가할수록 연소속도는 증가하므로 폭발위험성은 높아진다. LDPE(1)의 입자 표면적은 ($15 \sim 400 \mu\text{m}$)의 입도 범위에서 증감하는 경향을 보였고, LDPE(2)는 ($0.4 \sim 2 \mu\text{m}$)와 ($10 \sim 200 \mu\text{m}$) 범위에서 상대적으로 큰 경향을 보였다. LDPE(2) 시료 분진의 착화 위험성은 ($0.4 \sim 2 \mu\text{m}$)의 미세 분진에 의해 지배될 것으로 추정되었다.



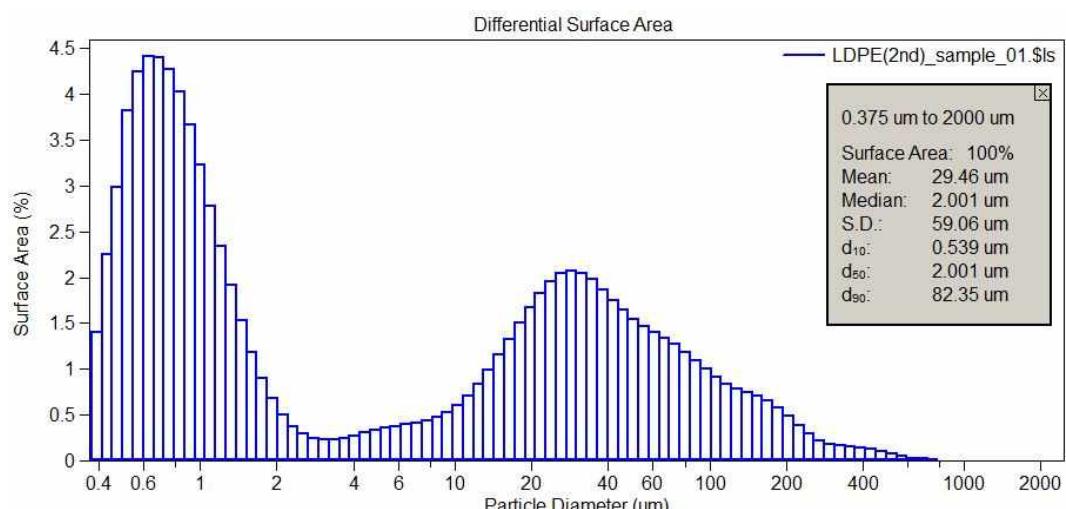
[그림 15] 수밀도 기준의 LDPE(1)의 입도분포 측정 예



[그림 16] 수밀도 기준의 LDPE(2)의 입도분포 측정 예



[그림 17] 표면적 기준의 LDPE(1)의 입도분포 측정 예



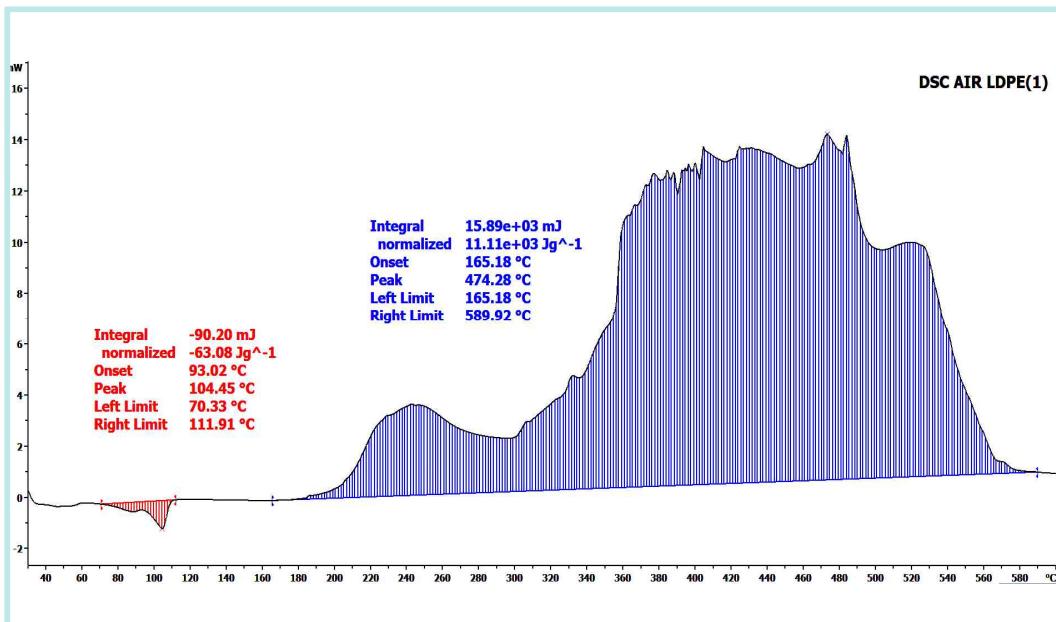
[그림 18] 표면적 기준의 LDPE(2)의 입도분포 측정 예

2. 시차주사열량분석

분진이 일정한 온도 환경에 존재하는 경우에 어느 정도로 열을 방출하는지 또는 흡수하는지를 아는 것은 발화 특성을 예측하는데 중요한 정보가 된다. 이러한 열량 측정을 위해 DSC가 사용되며 측정대상 시료와 측정온도범위에서 반응하지 않는 표준물질을 모두 동일한 온도가 되도록 하는 온도보상회로가 갖추어진 히터와 냉각기에 의해 제어되며 열류량의 변화를 기록한다.

시차주사열량계(DSC)의 측정은 공기분위기와 질소분위기의 두 조건에서 알루미늄 재질의 개방형 pan에 LDPE를 2 mg 투입하고 공기를 50 ml/min의 속도로 퍼지(purge)하면서 (30 ~ 600) °C의 온도범위에서 10 °C/min의 승온속도로 수행하였다. DSC에서 측정되는 열유속(heat flow)은 전도된 전력(transmitted power)에 상당하며, 와트(W; Watt) 또는 밀리와트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 표시되는데, 전도된 에너지는 시료의 엔탈피(enthalpy) 변화에 상당하며, 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열반응(endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열반응(exothermic)이 된다.

공기 분위기에서 10 °C/min 승온속도에 따른 LDPE의 열적안정성을 측정한 결과를 [그림 19]~[그림 20]과 [표 11]~[표 12]에 나타내었다. [그림 19]와 [표 11]에서 알 수 있듯이 LDPE(1) 시료에서는 약 70 °C에서 용융으로 보이는 흡열 피크가 발생하였으며 약 165 °C에서 590 °C 까지 산화로 보이는 발열 피크가 발생하였다.

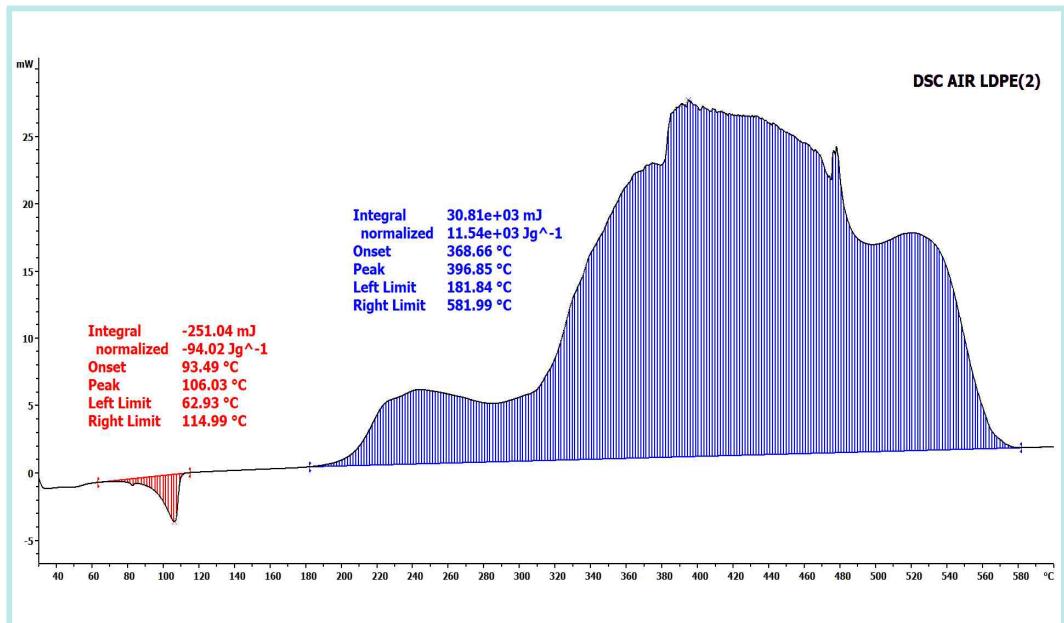


[그림 19] 공기분위기에서 LDPE(1)의 DSC 실험결과

[표 11] 공기분위기에서 LDPE(1)의 DSC 실험결과 요약

개시온도 (Onset)	외삽된 개시온도 (Extrapolated Onset)	최대온도 (Peak)	열량 (Enthalpy)
70 °C	93 °C	104 °C	(-) 63 J/g
165 °C	165 °C	474 °C	(+) 11000 J/g 이상

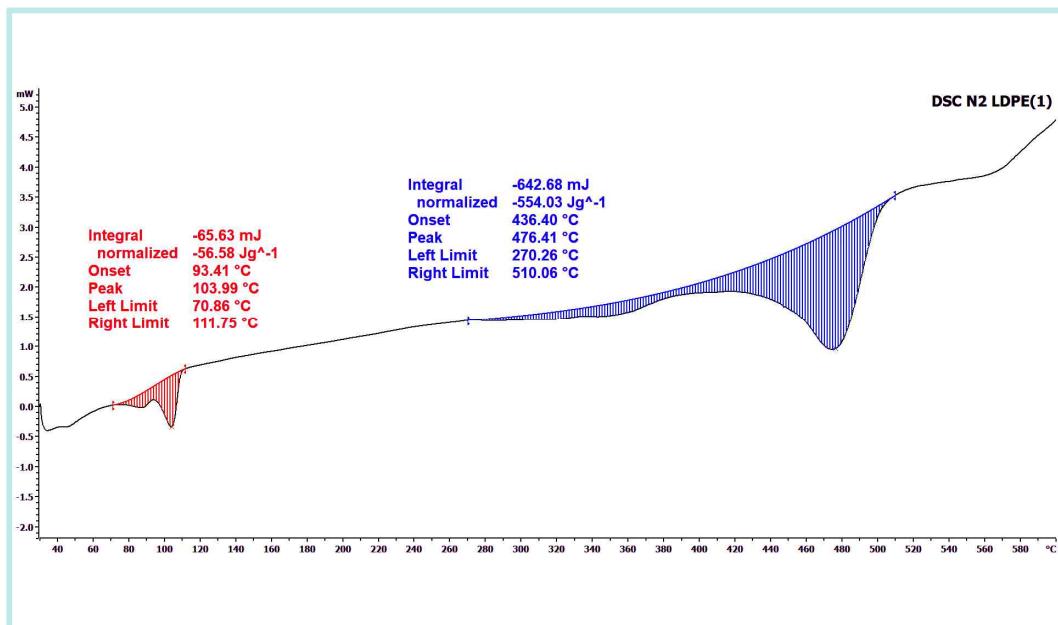
[그림 20]과 [표 12]에 LDPE(2) 시료의 열적안정성 측정 결과를 나타냈다. 약 63 °C에서 용융으로 보이는 흡열 피크가 발생하였으며 약 182 °C에서 582 °C 까지 산화로 보이는 발열 피크가 발생하였다. LDPE(1)과 LDPE(2)의 결과가 거의 유사함을 알 수 있다.



[그림 20] 공기분위기에서 LDPE(2)의 DSC 실험결과

[표 12] 공기분위기에서 LDPE(2)의 DSC 실험결과 요약

개시온도 (Onset)	외삽된 개시온도 (Extrapolated Onset)	최대온도 (Peak)	열량 (Enthalpy)
63 °C	93 °C	106 °C	(-) 94 J/g
182 °C	369 °C	396 °C	(+) 11000 J/g 이상

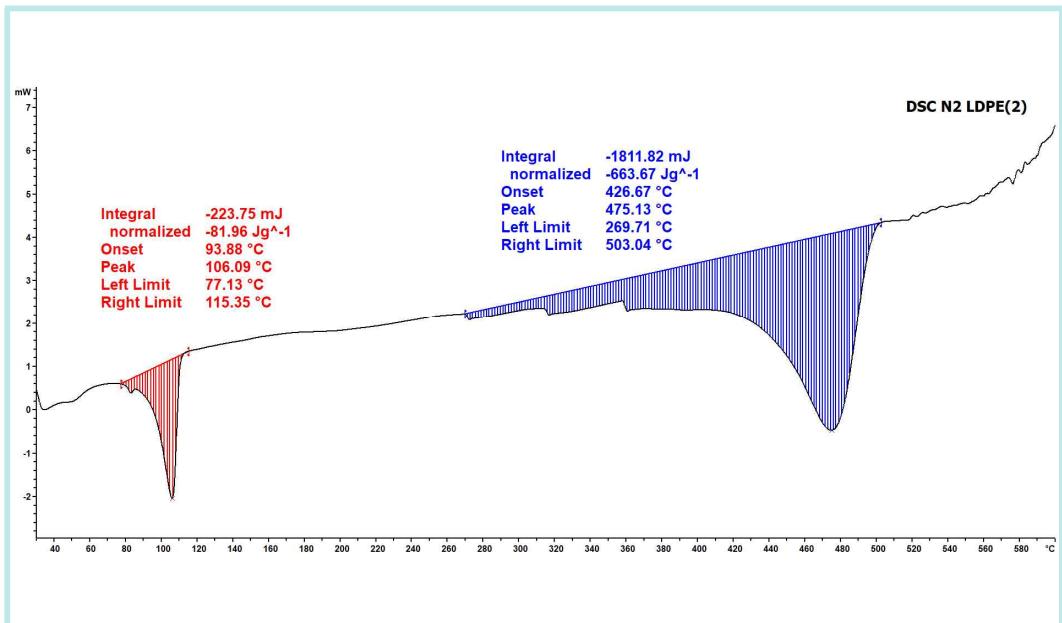


[그림 21] 질소분위기에서 LDPE(1)의 DSC 실험결과

[표 13] 질소분위기에서 LDPE(1)의 DSC 실험결과 요약

개시온도 (Onset)	외삽된 개시온도 (Extrapolated Onset)	최대온도 (Peak)	열량 (Enthalpy)
71 °C	93 °C	104 °C	(-) 57 J/g
270 °C	436 °C	476 °C	(-) 554 J/g

[그림 21]은 질소분위기에서 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 승온속도에 따른 LDPE(1) 시료의 열적안정성을 측정한 결과이다. 공기분위기와 비슷하게 약 $71\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 용융으로 보이는 흡열 피크가 발생하였으며 약 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $510\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 흡열 피크가 발생하였다.



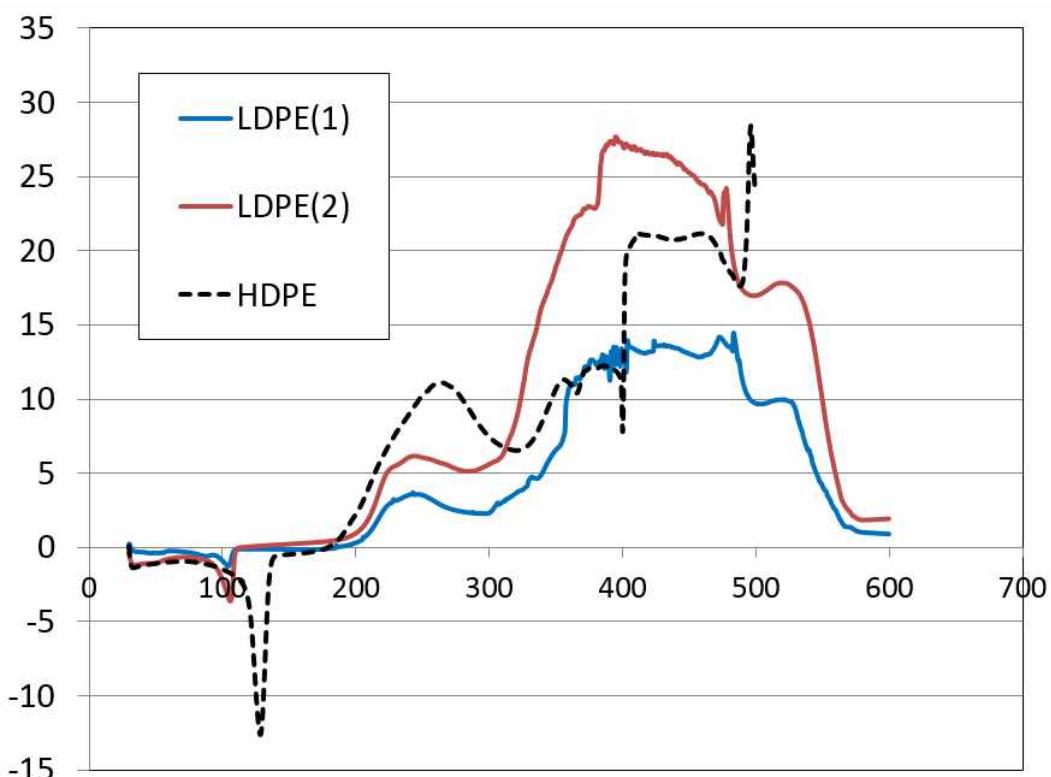
[그림 22] 질소분위기에서 LDPE(2)의 DSC 실험결과

[표 14] 질소분위기에서 LDPE(2)의 DSC 실험결과 요약

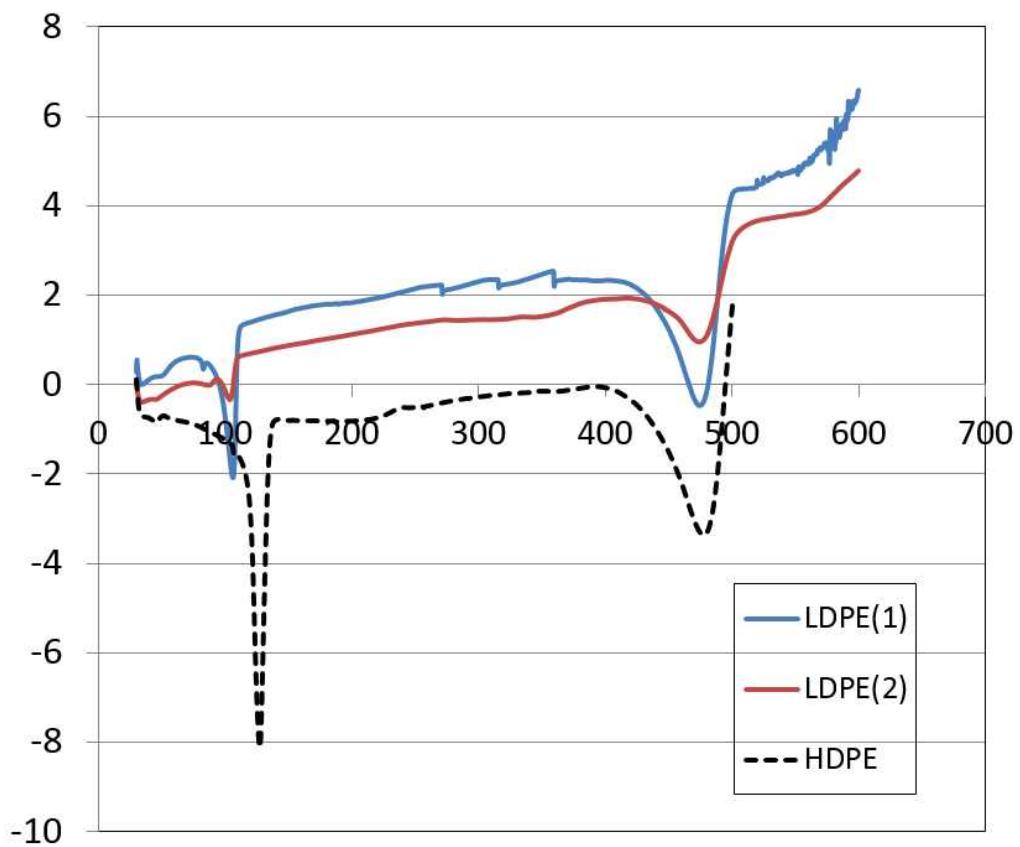
개시온도 (Onset)	외삽된 개시온도 (Extrapolated Onset)	최대온도 (Peak)	열량 (Enthalpy)
77 °C	94 °C	106 °C	(-) 82 J/g
270 °C	427 °C	475 °C	(-) 664 J/g

LDPE(2) 시료 역시 약 77 °C 부근에서 흡열피크가 발생하였고 약 270 °C에서 503 °C까지 흡열 피크가 나타났다. 이러한 DSC의 결과를 통해 LDPE(1)과 LDPE(2)의 시료가 공기분위기 및 질소분위기에서 비슷한 경향을 보인다는 것을 알 수 있다.

공기 및 질소분위기 조건에서 LDPE(1), LDPE(2) 및 HDPE의 DSC 평가 결과를 [그림 23]~[그림 24]에 나타냈다. 흡열반응이 나타나는 온도는 HDPE에 비하여 LDPE에서 전반적으로 낮게 나타나고 있다. 공기중에서의 열적 거동을 보면 250 °C 부근에서 1차 발열반응이 나타나며 HDPE가 가장 높지만, 400 °C 근방에서의 2차 발열반응에서는 LDPE(2)의 발열이 가장 높았다. 그러나 [그림 24]와 같이 질소 분위기에서의 열적 거동을 보면 흡열반응의 거동은 공기 분위기 조건에서와 유사하지만, 흡열파크는 HDPE에서 매우 작게 나타나는 반면에 LDPE에서는 상대적으로 큰 것을 알 수 있다.



[그림 23] 공기분위기 조건의 폴리에틸렌 종류에 따른 DSC의 비교



[그림 24] 질소분위기 조건의 폴리에틸렌 종류에 따른 DSC의 비교

3. 열중량분석

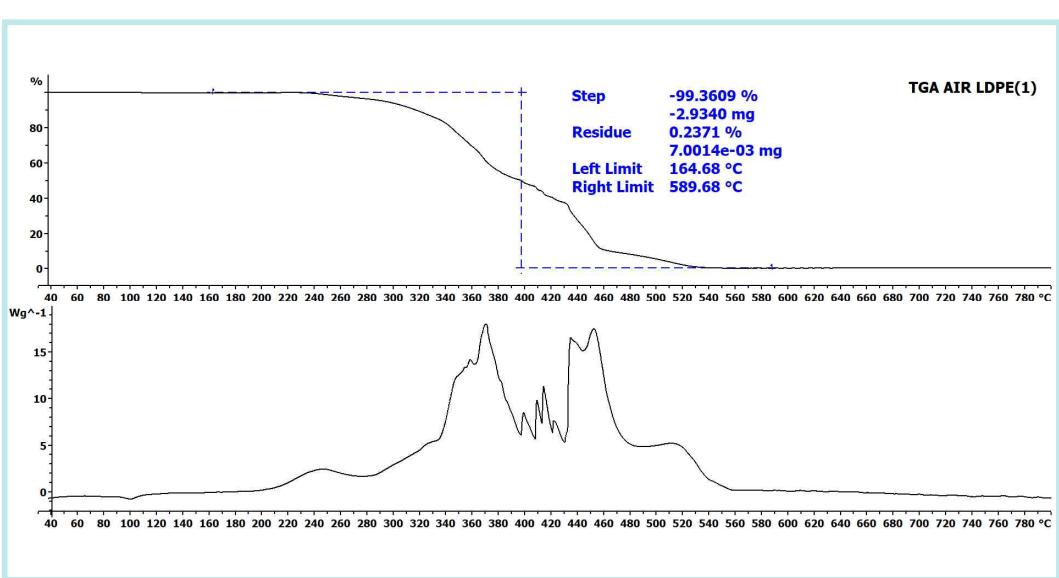
제조공정 상에서 설비 내부나 외부에 퇴적상태로 존재하는 경우가 많으므로 퇴적 분진의 열분해에 의한 화재폭발사고 위험성을 아는 것은 관련 재해예방대책을 위해 중요한 안전정보가 된다.

본 평가에서는 LDPE 원료 분체의 퇴적상태에서의 열분해 위험성을 알기 위하여 열중량분석장치(TGA)를 사용하여 시험을 수행하였다. 공기 분위기에서 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 열중량분석(TGA)을 실시한 결과를 [그림 25]~[그림 26]에 나타냈다. 윗 그래프는 온도에 따른 열중량변화를 나타낸 TGA 그래프이며, 아래 그래프는 열유속(Heat flow)에 따른 단일시차열분석(SDTA; Single Differential Thermal Analysis)로서 TGA와 동시에 측정된다.

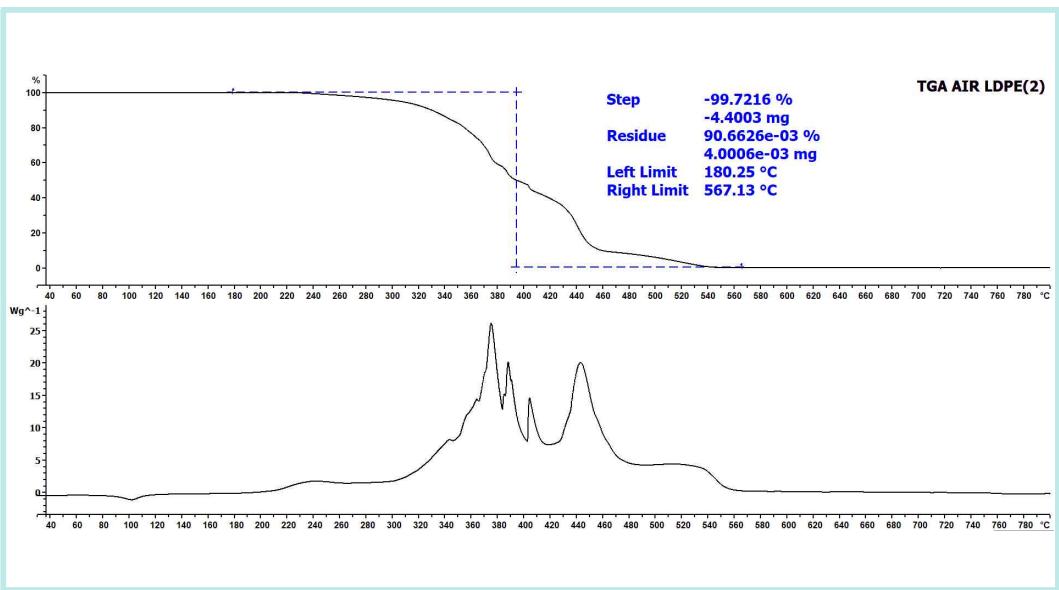
[그림 25]은 LDPE(1)의 TGA 결과로서 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 질량감소가 시작되며 $590\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 중량감소가 완료된다. LDPE(2)의 경우에는 [그림 26]과 같이 약 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 질량감소가 시작되며 $567\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 중량감소가 완료된다.

질량감소가 개시되는 온도 지점은 공기 중에서 퇴적 분진이 산화반응에 의한 분해 및 발열이 일어나는 것으로서 발화가 일어나는 것으로 추정된다. 퇴적분진이 장시간 고온환경 조건에서 놓여진 경우에는 승온조건에 따라 발화온도가 변할 수 있으므로 재해예방을 위해서는 공정 온도조건을 반영한 열분해 위험성을 조사하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다.

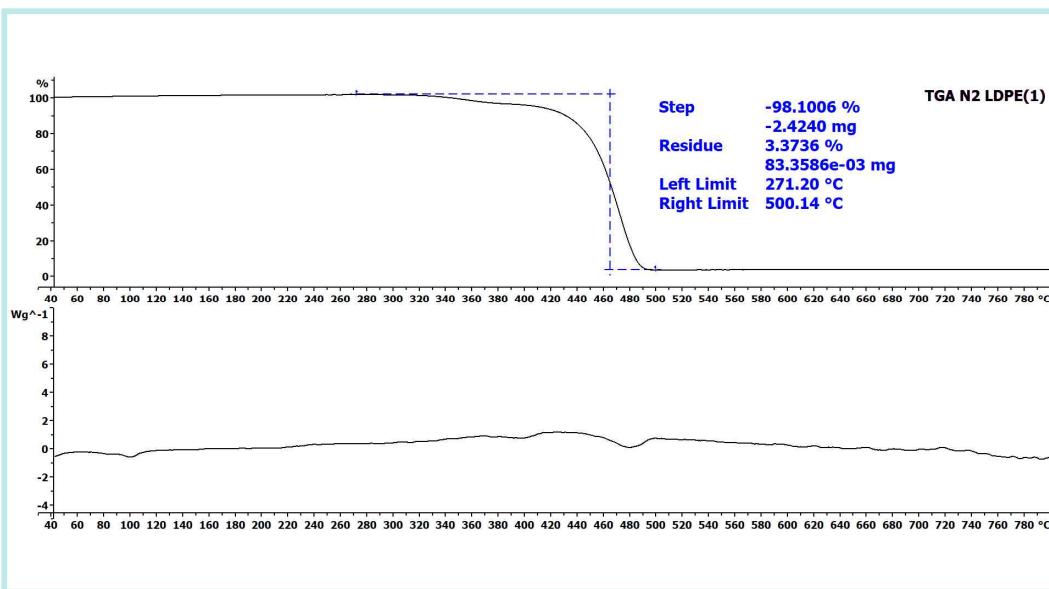
[그림 27]~[그림 28]은 질소분위기에서 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도에 따른 열중량분석(TGA)결과이다. LDPE(1)은 $271\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 질량감소가 시작되며 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 중량감소가 완료되며, LDPE(2)도 비슷하게 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 질량감소가 시작되며 $543\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 중량감소가 완료됨을 알 수 있다.



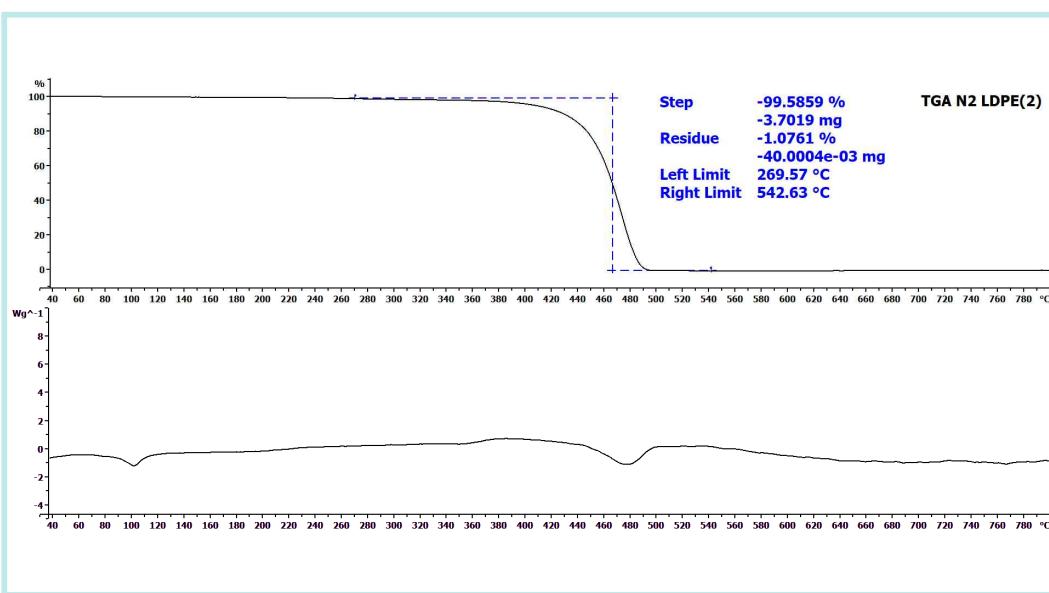
[그림 25] 공기분위기에서 LDPE(1)의 TGA 실험결과



[그림 26] 공기분위기에서 LDPE(2)의 TGA 실험결과



[그림 27] 질소분위기에서 LDPE(1)의 TGA 실험결과



[그림 28] 질소분위기에서 LDPE(2)의 TGA 실험결과

V. 요약 및 결론

본 위험성평가는 LDPE(Low Density Polyethylene)분진의 사용 및 취급과 관련된 사고 예방을 위한 기초 자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되어 졌으며 입도분석기, 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA)를 이용하여 해당 물질의 열안정성을 시험적으로 평가한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 견식 입도분석기를 사용하여 분석한 결과, LDPE(1)과 LDPE(2) 시료의 평균입경(Median)은 각각 $164.0 \mu\text{m}$ 와 $95.04 \mu\text{m}$ 로 LDPE(2)의 입도가 상대적으로 작은 것으로 나타났다. 각 분진 입경 크기에 따른 입자 수 분포를 조사한 수밀도(Number density) 분석에서는 LDPE(1) 시료는 $(15 \sim 30) \mu\text{m}$ 크기의 입자가 많은 분포를 나타내고 있고, LDPE(2) 시료는 $(0 \sim 1) \mu\text{m}$ 크기의 작은 입자가 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타났다.
- 2) 시차주사열량계(DSC) 시험 결과, 질소분위기에서 LDPE(1)는 2번의 흡열반응을 보였으며, 첫번째는 71°C , 두번째는 270°C 부근에서 흡열이 시작되었다. 공기분위기에서는 질소분위기에서와 비슷하게 약 70°C 에서 흡열이 발생되었으며, 이후 약 165°C 에서 590°C 까지 발열반응이 나타났다. LDPE(2) 역시 질소분위기에서 77°C 와 270°C 부근에서 흡열반응을 보였고, 공기분위기에서는 63°C 에서 흡열이 발생되었으며, 182°C 에서 580°C 까지 발열반응이 나타났다.

3) 열중량분석기(TGA) 시험 결과, LDPE(1)은 질소 분위기의 10 °C /min 승온속도에서 약 271 °C에서 질량감소가 시작되어 500 °C 부근에서 완료되었다. 공기분위기의 10 °C/min 승온속도에서는 약 165 °C에서 질량감소가 시작되어 590 °C 부근에서 종료된 것으로 나타났다. LDPE(2)에서도 LDPE(1)와 유사한 결과를 보였는데, 질소 분위기의 10 °C/min 승온속도에서 약 270 °C에서 질량감소가 시작되어 542 °C 부근에서 완료되었고, 공기분위기의 10 °C/min 승온속도에서는 약 180 °C에서 질량감소가 시작되어 567 °C 부근에서 반응이 종료되었다.

참고문헌

1. 산업안전보건연구원, HDPE 분말의 화재·폭발 위험성평가 (2013).
2. 산업통상자원부 무역위원회, 2015년 산업경쟁력 조사(화학산업:폴리에틸렌), INI R&C, (2015).
3. 안전보건공단, 물질안전보건자료(Material Safety Data Sheet) 폴리에틸렌 (POLYETHYLENE), (2018).
4. LOTTE CHEMICAL, 물질안전보건자료 LDPE XJ700(버전 1.3), (2017).
5. LG CHEM, 물질안전보건자료(MSDS), LDPE(MB9205), (2017).
6. 한국플라스틱용기협회, 우리나라의 플라스틱 산업, (2012).
7. 산업안전보건연구원, LDPE 원료 분체의 화재·폭발 위험성평가, (2018).

〈〈연 구 진〉〉

연 구 기 관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실

연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부장, 위험성연구부)

연 구 원 : 오수현 (연구원, 위험성연구부)

서동현 (연구위원, 위험성연구부)

이정석 (연구원, 위험성연구부)

〈〈연 구 기 간〉〉

2018. 10. 1. ~ 2018. 11. 30.