산업재해예방
안전보건공단
산업안전보건연구원

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

동물성 사료첨가제의 화재·폭발 위험성평가

2011년도 위험성평가 보고서

동물성 사료첨가제의 화재·폭발 위험성평가

요 약 문

OOOOOO(주) 생산공정(OO공장) 중 건조공정에서 화재·폭발이 여러 번 발생함에 따라 화재·폭발 관련 기술자문 요청을 한 바 있었으며, 화재·폭발 원인 물질로 추정되는 동물성 사료 첨가제인 분진 2종(프로신(Prosin), 쓰레오닌(Threonine))에 대한 화재·폭발 위험성 평가를 의뢰함에 따라 위험성평가 대상으로 선정하게 되었다. 동물성 사료 첨가제인 위 두 시료의 화재·폭발에 대한 위험성을 평가하여 사고원인 추정물질의 위험성에 대한 안전대책 등을 제시함으로써 화재·폭발사고 예방에 기여하고자 실시하게 되었다.

분진의 위험 특성에 대한 분석을 퇴적분진(Dust layers)과 부유분진(Dust clouds)으로 구별하여 본 평가를 하였으며, 특히, 시험 및 평가는 안전진단 시 기술자료 및 화재·폭발 예방을 위한 안전대책 제시에 필요한 근거자료 등으로 활용할 수 있도록 실시하였으며, 결과를 요약하면 다음과 같다.

퇴적분진에 대한 위험성 평가항목 결과로 볼 때 연소성 시험결과 Prosin 및 Prosin-500㎛ 두개의 시료는 약하게 점화가 된 후 즉시 소화되는 현상을 보였고 따라서 상온에서의 Burning Class(BC)는 2에 해당된다고 할 수 있다. 이는 외부 화염 등에 노출되었을 경우 낮은 연소성을 가지고 있어 화재를 일으킬 위험성이 크지 않음을 보여주며, Threonine 시료는 스파크 발생 없이 화염 발생 및 화염을 전파시키면서 느리게 연소하는 현상을 보였고, 따라서 상온에서의 Burning Class(BC)는 5 및 연소속도 약 960 초로 , 이는 외부 화염 등에 노출되었을 경우 연소성을 가지고 있어 화재를 일으킬 위험성은 있음을 보여주고 있다. 자연발화점 측정 결과 세 시료 모두 시험 규격(NF T 20-036)

KOSHA OSHRI

에서 규정하고 있는 자연발화점이 관측되지 않았으며, 이로 인한 폭발 등의 격렬함은 없는 것으로 판단된다. Threonine의 경우 용융에 의해서 온도가 일정하게 유지되는 구간을 보인 후에 발열이 발생하나, 자연발화로 판단할 수 있는 400 ℃를 초과하는 온도 상승은 보이지 않았다. 다만, Prosin-500㎛ 시료는 Prosin 시료를 Sieving한 시료로서 Prosin 시료에 비해 평균입도가 작으며, 이로 인한 공극률 저하로 낮은 열손실율 때문에 축열 영향이 증가함을 나타내며, 보다 높은 발열 속도 및 최고온도를 발생하게 하는 것으로 추정할 수 있다. 이는 미세 분진에서의 축열에 의한 위험성이 더 크다는 것을 보여준다.

또한, 해당 시료를 150℃에서 1주일간 보관하면서 측정하는 축열저장시험 결과로 볼 때 공정관리 온도 및 보관온도를 150℃ 이하로 관리 시 축열에 의한 자기분해 위험성은 낮은 것으로 판단된다.

부유분진에 대한 위험성평가 항목으로 볼 때 최대폭발압력(Pmax) 시험 결과 Prosin(8.1 bar)> Prosin-500㎛, Threonine(7.8 bar)로 Prosin의 폭발강도가 상대적으로 큰 것으로 나타났으나 시험오차(최대 10%) 적용 시 거의 비슷한 것으로 볼 수 있으며, 폭발하한농도(LEL)는 Threonine(30 g/m^3)> Prosin-500㎛, Prosin(60 g/m^3)으로 Threonine의 분진 폭발 위험성이 상대적으로 가장 높은 것으로 나타났으며, Prosin 시료에 대한 폭발하한농도(LEL)에서의 입도 영향은 없는 것으로 나타났다. 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. 또한, 최소점화에너지(MIE)의 측정결과 Threonine은 100 mJ < MIE < 300 mJ로 측정되었으며 Prosin 및 Prosin-500㎛은 MIE > 1000 mJ로 측정되어지며, 세 시료 모두 MIE ≥ 10 mJ으로 Normal Ignition Sensitivity로 분류되어 진다. 이는 실질적인 점화원만 제거하여도 분진폭발을 예방할 수 있다는 것을 의미한다.

KOSHA OSHRI

중심어 : Prosin, Threonine, 가연성 분진, 분진폭발특성, 최소점화에너지, 열안정성

차 례

요약문 ····· Ⅰ

Ⅰ. 서 론 ····· 1

1. 개요 및 목적 ····· 1
2. 평가대상 물질 ····· 2
3. 평가범위 및 평가항목 ····· 3

Ⅱ. 시험 장비 및 방법 ····· 7

2-1. 시료의 물리적 특성 시험 ····· 7
1. 입도분석 ····· 7
2. 함수율측정 시험 ····· 10
3. 열분석 시험 ····· 10
2-2. 퇴적분진의 화재·폭발특성 시험 ····· 16
1. 연소거동 시험 ····· 16
2. 자연발화온도 측정시험 ····· 18
3. 축열저장 시험 ····· 22
2-3. 부유분진의 화재·폭발특성 시험 ····· 26
1. 분진폭발특성 시험 ····· 26

KOSHA OSHRI

2. 최소점화에너지 측정시험 ····· 30

Ⅲ. 결과 및 고찰 ····· 34

3-1. 시료의 물리적 특성 시험 ····· 34
1. 입도분석 결과 ····· 34
2. 함수율측정 시험결과 ····· 36
3. 열분석 시험결과 ····· 37
3-2. 퇴적분진의 화재·폭발특성 시험 ····· 44
1. 연소거동 시험결과 ····· 44
2. 자연발화온도 측정 시험결과 ····· 47
3. 축열저장 시험결과 ····· 55
3-3. 부유분진의 화재·폭발특성 시험 ····· 59
1. 분진폭발특성 시험결과 ····· 59
2. 최소점화에너지 측정 시험결과 ····· 74

Ⅳ. 결론 및 안전대책 ····· 79

참고문헌 ····· 82

KOSHA OSHRI

표 차 례

<표 1> 시료 주성분 및 특성 ····· 2
<표 2> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 ㎛ 이상의 시료 ····· 9
<표 3> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 ㎛ 이하의 시료 ····· 10
<표 4> 열분석 측정방법의 종류 ····· 11
<표 5> DSC Measuring Cell 사양 ····· 13
<표 6> TGA 사양 ····· 15
<표 7> Test Results determine the burning class of a dust layer ····· 17
<표 8> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격 ····· 30
<표 9> 입도분석 시험 결과 ····· 34
<표 10> 함수율 측정(TGA 시험) 결과 ····· 37
<표 11> DSC 및 TGA 시험조건 ····· 38
<표 12> DSC 시험 결과 ····· 38
<표 13> TGA 시험 결과 ····· 39
<표 14> 연소거동 시험 결과 ····· 44
<표 15> 시험 대상 시료별 자연발화온도 측정결과 ····· 47
<표 16> Threonine 시료 투입량 및 무게 감소율 ····· 48
<표 17> Prosin 시료 투입량 및 무게 감소율 ····· 50
<표 18> Prosin-500㎛ 시료 투입량 및 무게 감소율 ····· 52
<표 19> 축열저장 시험결과 ····· 55
<표 20> 시료별 분진폭발 특성 시험결과 ····· 59
<표 21> 분진 폭발성 시험결과 ····· 61

KOSHA OSHRI

<표 22> 분진폭발 등급 ····· 67
<표 23> 최소점화에너지 시험결과 ····· 74
<표 24> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도 ····· 78

KOSHA OSHRI

그 림 차 례

[그림 1] 입도분석장치 ····· 8
[그림 2] DSC (Differential Scanning Calorimeter ····· 12
[그림 3] TGA(Thermo gravimetric analysis) ····· 14
[그림 4] Testing of burning behaviour of dust deposits ····· 16
[그림 5] ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester ····· 19
[그림 6] 고체 자연발화점의 결정 ····· 22
[그림 7] 축열저장 시험장치 ····· 23
[그림 8] Modified Hartmann Apparatus ····· 27
[그림 9] Siwk 20-L Apparatus ····· 28
[그림 10] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3) ····· 32
[그림 11] Prosin의 입도분포 ····· 35
[그림 12] Prosin-500㎛의 입도분포 ····· 35
[그림 13] Threonine의 입도분포 ····· 36
[그림 14] 승온속도 별 Threonine의 DSC 결과 ····· 40
[그림 15] Threonine의 공기 및 질소 분위기에서 DSC 결과 ····· 41
[그림 16] Prosin의 공기 및 질소 분위기에서 DSC 결과 ····· 41
[그림 17] Threonine의 TGA 및 SDTA 결과 ····· 43
[그림 18] Prosin의 TGA 및 SDTA 결과 ····· 43
[그림 19] Prosin의 시간에 따른 연소거동 ····· 45
[그림 20] Prosin-500㎛의 시간에 따른 연소거동 ····· 45

KOSHA OSHRI

[그림 21] Threonine의 시간에 따른 연소거동 ····· 46
[그림 22] 자연발화 시험 전후의 Threonine 모습 ····· 48
[그림 23] 자연발화 측정 시 Threonine 및 가열로의 온도 변화 경향 ····· 49
[그림 24] 자연발화 시험 전후의 Prosin 모습 ····· 50
[그림 25] 자연발화 측정 시 Prosin 및 가열로의 온도 변화 경향 ····· 51
[그림 26] 자연발화 시험 전후의 Prosin-500㎛ 모습 ····· 53
[그림 27] 자연발화 측정 시 Prosin-500㎛ 및 가열로의 온도 변화 경향 ····· 53
[그림 28] Prosin의 축열저장 시험 결과 ····· 57
[그림 29] Prosin-500㎛의 축열저장 시험 결과 ····· 57
[그림 30] Threonine의 축열저장 시험 결과 ····· 58
[그림 31] Prosin의 최대폭발압력 측정결과 ····· 62
[그림 32] Prosin-500㎛의 최대폭발압력 측정결과 ····· 63
[그림 33] Threonine의 최대폭발압력 측정결과 ····· 64
[그림 34] Prosin의 최대폭발압력 파형 ····· 65
[그림 35] Prosin-500㎛의 최대폭발압력 파형 ····· 65
[그림 36] Threonine의 최대폭발압력 파형 ····· 66
[그림 37] Prosin의 최대폭발압력상승속도 측정결과 ····· 68
[그림 38] Prosin-500㎛의 최대폭발압력상승속도 측정결과 ····· 68
[그림 39] Threonine의 최대폭발압력상승속도 측정결과 ····· 69
[그림 40] Prosin의 폭발하한계(LEL) 측정결과 ····· 71
[그림 41] Prosin-500㎛의 폭발하한계(LEL) 측정결과 ····· 72
[그림 42] Threonine의 폭발하한계(LEL) 측정결과 ····· 72
[그림 43] Prosin의 폭발하한계(LEL)에서 측정된 폭발압력파형 ····· 73

KOSHA OSHRI

[그림 44] Prosin-500㎛의 폭발하한계(LEL)에서 측정된 폭발압력파형 ····· 73
[그림 45] Threonine의 폭발하한계(LEL)에서 측정된 폭발압력파형 ····· 74
[그림 46] Prosin의 최소점화에너지 측정결과 ····· 76
[그림 47] Prosin-500㎛의 최소점화에너지 측정결과 ····· 76
[그림 48] Threonine의 최소점화에너지 측정결과 ····· 77

KOSHA OSHRI

Ⅰ. 서 론

1. 개요 및 목적

화학사고 예방 및 원인규명 위험성평가 사업은 사고원인 물질 또는 잠재위험물질에 대한 위험성평가를 실시하여 동종재해 예방과 근로자 안전에 기여하고자 추진하고 있는 사업으로서, 2010년 11월 제품 생산공정(OO공장) 중 건조공정에서 화재·폭발이 여러 번 발생함에 따라 OOOOOO(주)의 분진 화재·폭발 관련 기술자문 요청을 한 바 있었으며, 2011년 3월 화재·폭발 원인 물질로 추정되는 동물성 사료 첨가제인 분진 2종(프로신(Prosin), 쓰레오닌(Threonine))에 대한 화재·폭발 위험성 평가를 의뢰함에 따라 위험성평가 대상으로 선정하게 되었다.

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

KOSHA OSHRI

2. 평가대상 물질

본 위험성평가에 사용된 사고원인 물질로 추정되는 동물성 사료 첨가제 2종에 대한 구성성분은 아래 표와 같으며, 형태는 분말 혼합물로 상온에서 서로 반응성이 없고 안정한 물질로 알려져 있다(OOOOOO(주) MSDS).

<표1> 시료 주성분 및 특성

제품명	주성분	함량	비고
프로신 (Prosin)	L-Lysine Crude Protain 기타(탄수화물+지방+회분+수분)	5 % 70 % 25 %	-갈색의 구형입자형태 -흐름성 양호
쓰레오닌 (Threonine)	L-Threo nine 기타(회분+수분+아미노산)	98.5 % 1.5 %	-흰색 비구형 입자형태 -흐름성 다소 불량

※ 제공된 프로신(Prosin)의 경우 입도가 큰 관계로 부유분진의 화재폭발 특성 시험을 위하여 Sieving 처리한 시료(500㎛ 이하)를 추가로 제공받아 시험 하기로 함.

사업장으로부터 제공된 물질안전보건자료(MSDS)에 의하면 평가를 위하여 제공된 시료에 대하여 건조, 분쇄 등의 전처리는 수행하지 않았으며, 제공된 시료자체를 사용하여 시험을 실시하였다.

KOSHA OSHRI

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 동물성 사료 첨가제 2종인 Prosin 및 Threonine 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 한다. 평가에 사용된 시료는 OOOOOO(주)에서 직접 제공받았으며, 해당 분체가 사용되는 특정 공정(건조설비 등)을 대상으로 한 위험성평가 보다는 시료자체의 화재·폭발 위험성에 대한 데이터를 제공하여 사업장에서 공정조건 등에 맞게 활용할 수 있도록 하는데 주안점을 두었다.

KOSHA OSHRI

2) 평가 항목

동물성 사료 첨가제 2종에 대한 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 측정한 물리화학 특성 시험이며, 두 번째는 가열에 따른 시료의 열안정성 및 중량변화를 시험하기 위해 DSC(시차주사열량계) 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.

(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 파악하기 위하여 측정이 필요하다.

■ **시료의 열분석 시험**

(1) DSC(시차주사열량계) 시험

시료를 정해진 승온속도로 가열하여 반응이 일어나는 온도 및 엔탈피를 측정하여 열적 위험성을 판단할 수 있는 가이드라인을 제시할 수 있다.

KOSHA OSHRI

(2) TGA(열중량분석) 시험

시료를 정해진 승온속도로 가열하여 시료의 무게 변화를 측정하여 상태의 변화를 분석할 수 있는 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) 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) 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 폭발가

KOSHA OSHRI

능여부 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.

KOSHA OSHRI

Ⅱ. 시험 장비 및 방법

2-1. 예비 시험

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 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.

KOSHA OSHRI

(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 ㎛

(3) 시험 중 주의사항

분산매 선택 시 시료가 녹지 않는 액체로 선택하여야 한다.

2) 시험 방법

(1) 시험 규격 : KS A ISO 11357-1

(입자 크기 분석-레이저 회절법-제1부 : 일반원리)

KOSHA OSHRI

(2) 시험 절차

가) 시료의 준비 : 시료의 굴절률을 알고 있는 분산용 액체에 분산시키며, 필요할 경우 sonicator를 사용한다.

나) 시험 순서 : 시료가 물에 녹기 때문에 증류수 → Isopropyl alcohol → Hexane의 순서로 순환시킨 후, Hexane을 분산용 액체로 사용하였다. 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 2>, <표 3>와 같다

<표 2> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차
– 10 ㎛ 이상의 시료

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

KOSHA OSHRI

<표 3> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차
– 10 ㎛ 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 열중량분석기(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.

KOSHA OSHRI

3. 열분석 시험(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)	열유속	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	ΔL(%)	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 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 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 같

KOSHA OSHRI

은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

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

a. DSC

b. Cooler

[그림 2] 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) ℃ 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.

KOSHA OSHRI

<표 5> DSC measuring cell 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) ℃
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 ㎼

(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 ㎕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 ㎖/min)에서 측정하였으며, (1~ 10) ℃/min의 승온속도로 (30 ~ 500) ℃의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

KOSHA OSHRI

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 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 3] TGA(Thermo gravimetric analysis)

KOSHA OSHRI

나) 장비 구성 및 사양

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

<표 6> TGA 사양

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

(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 ㎕로 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 ㎖/min)에서 10 ℃/min의 승온속도 30~ 50 ℃로 온도범위에서 측정하였다.

KOSHA OSHRI

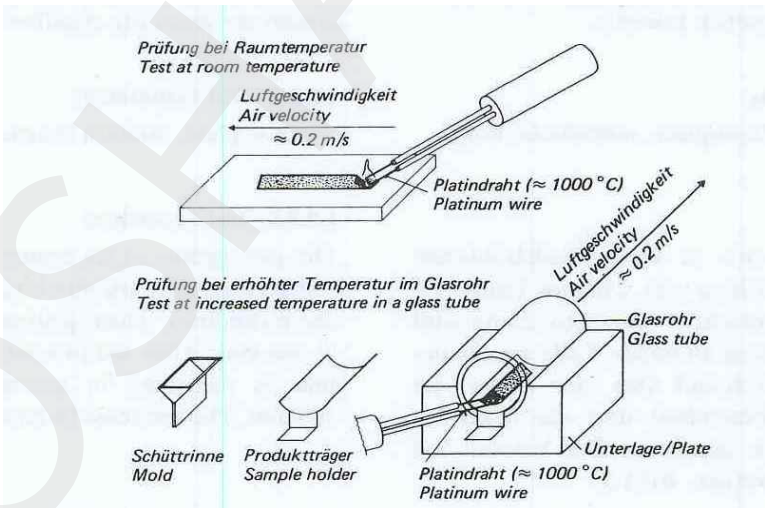
2-2. 퇴적분진(Dust layers)의 화재 · 폭발특성 시험

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 ℃로 가열되는 니크롬 열선(외부 점화원), 배기장치가 필요하다.



[그림 4] Testing of burning behaviour of dust deposits

KOSHA OSHRI

2) 시험 방법

상온(약 25℃)에서 시험에 사용되는 분진(약 5 cm^3)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 7>와 같이 Burning Class Number로 분류되어 진다[4]. 필요한 경우에는 가열된 분진(약 100 ℃)에 대하여 추가적인 시험을 실시할 수 있으나 본 위험성평가에서는 수행하지 않았다.

<표 7> Test results determine the burning class of a dust layer[1)]

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

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

KOSHA OSHRI

2. 자연발화온도(Autoignition Temperature) 측정시험

자연발화는 공기 중의 물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접적인 접촉 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 현상을 말하며, 자연발화점은 자연발화 현상이 일어날 수 있는 최저 온도를 말한다. 일반적으로 자연발화의 발생 메커니즘은 열발화 이론에서 출발하며, 물질의 온도를 상승시키는 열원의 종류에 따라서 자연발화(Spontaneous ignition), 자동발화(Auto ignition), 자기발화(Pyrophoric ignition)으로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재폭발 특성과 관련된 자연발화는 외부에서 열원을 공급하면서 물질의 최저발화온도를 측정하는 자동발화를 의미한다.[2)]

1) 시험장비

본 장비는 NF T 20-036(1985) 시험 규격을 준용하는 측정 장비로써 규정된 크기(8 ㎤)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)

2) 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.

KOSHA OSHRI

(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 실제적으로 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. (고체 시료는 미사용)

[그림 5] 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

KOSHA

동작을 정지시켜야 한다.

나) 고체(분체) 시료의 자연발화점은 1)시험장비에서도 언급하였듯이 일정크기의 Cube에 시료를 투입하여 측정하는데, 시료컵은 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 열중량분석(TGA : Thermal Gravimetry Analysis) 등의 열분석 결과를 수행할 필요가 있다.

2) 시험 방법

자연발화점은 물질의 고유적인 성질이 아니며, 측정하고자 하는 시료의 성상, 산소농도, 시험장치 내의 용기 크기 및 가열 속도 등의 다양한 인자에 의해서 값이 변화될 수 있다. 본 시험에서는 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)

KOSHA OSHRI

(3) 조건 및 주의사항 : 기본적으로 고체의 자연발화점은 시료의 입도 및 성상에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험을 수행할 경우에는 의뢰된 형태 그대로의 시료를 사용하여야 하며 임의로 가공을 하지 않는다. 또한 (1)-(3)에서 언급한 바와 같이 시험대상 시료는 망(Mesh, 45㎛)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 시차주사열량분석(DSC : Differential Scanning Calorimetry)등의 열분석 결과를 토대로 하여 예상 발화점(E-IP)값을 추정한다.

나) 입력된 E-IP를 목표값으로 분당 0.5 ℃/min 속도 가열하여 샘플온도가 400 ℃를 초과하는 시점에서의 노(Furnace)의 온도를 해당 시료의 자연발화점으로 결정한다. [그림 6] 참조

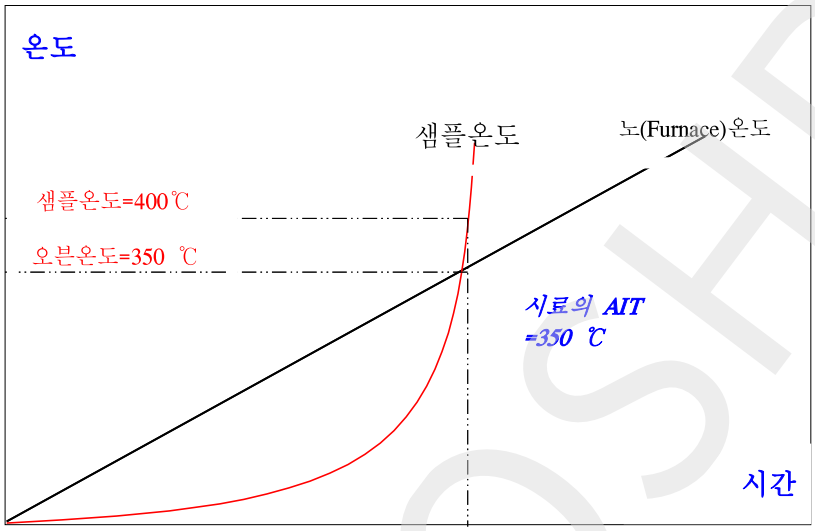
다) 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3단계의 시험을 수행하며, 각 시험결과는 다음의 반복 허용차를 만족하여야 한다.

측정된 AIT값	반복 허용차 (℃)
300 ℃ 미만	5
300 ℃ 이상	10

(5) 결과 평가

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

KOSHA OSHRI



[그림 6] 고체 자연발화점의 결정

3. 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)

KOSHA OSHRI

[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 열손실특성을 갖고 있다. 500 ㎖ 듀어병에 400 ㎖의 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-

KOSHA OSHRI

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 시료취급에 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 ㎖ 듀오병에 400 ㎖의 시료를 넣고 듀오병을 시험챔버에 넣어 시험을 실시하여 시료가 열적으로 불안정하여 발열이 일어나 시험챔버 온도보다 6 ℃ 이상 초과하는 온도를 측정한다. 온도 상승이 없을 경우 7일간 시험을 계속하고 다음 온도를 재설정한 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 ㎜ 체를 통과해야 하며,

나) 압축, 주조 및 고형화 된 물질은 잘게 부수어 0.5 ㎜ 이하의

KOSHA OSHRI

체로 체질한 것을 시험한다.

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

(3) 시험 조건 : 대기압, 상온의 실험실에서 수행한다.

(4) 시험절차

가) 듀어병(500 ㎖)에 시료 400 ㎖를 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 ℃, 상한은 6.0 ℃로 설정하고 시간은 168 hr(7일)으로 설정한다.

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

(5) 결과 및 판정

가) 듀오병 온도(시료온도)가 시험챔버 온도보다 6.0 ℃ 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.

KOSHA OSHRI

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 m^3 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].

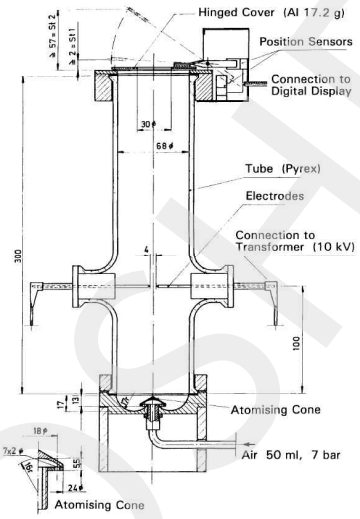
1) 시험장비

(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)

KOSHA OSHRI



[그림 8] 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.

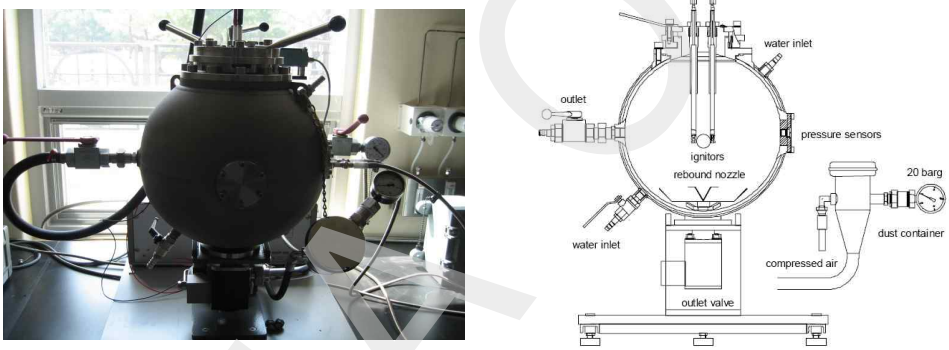
분진 분사압력, 점화지연시간은 시험항목에 따라 알맞게 설정할 수 있으며, 분진폭발을 위한 점화원으로는 화학점화기를 사용한다. 용기 내부의 온도는 폭발특성치에 영향을 주는 인자이므로 용기 내부온도가 시험조건을 유지할 수 있도록 별도의 온도조절장치를 사용하여야 한다.

가) 장 비 명 : Siwek 20-L Apparatus
나) 제 작 사 : Kuhner(스위스)
다) 운전압력 : 0 ~ 30 bar

KOSHA OSHRI

라) 장비의 구성

- 20-L-sphere
- Control unit KSEP 310
- Measurement and Control system KSEP 332
- Pressure measure system
- Software



[그림9] 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

KOSHA OSHRI

10 J)을 발생시킨 후 분진을 압축공기를 이용하여 부유시키면서 점화여부를 관찰한다. 시험은 넓은 농도 범위(30 ~ 1,000 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 수행되어져야 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 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 시에는10 kJ을, 폭발하한계 측정시에는 2 kJ을 사용하며, 점화지연시간은 60 ms로 설정하여 실험을 실시한다. 다양한 분진농도 범위의 반복 실험을 통하여 폭발성, Pmax, (dP/dt)max, LEL 등의 폭발 파라미터을 측정한다.

분진폭발특성 시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 <표 8>과 같다.

KOSHA OSHRI

<표 8> 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. 부유분진의 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 시킬수 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, 농

KOSHA OSHRI

도, 온도, 수분함량 등이 있다. 일반적으로 MIE는 인덕턴스 존재 하에서 얻어지나 정전기 방전에 의한 위험성평가를 위해서는 인덕턴스가 없는 상태에서 MIE가 측정되어져야 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

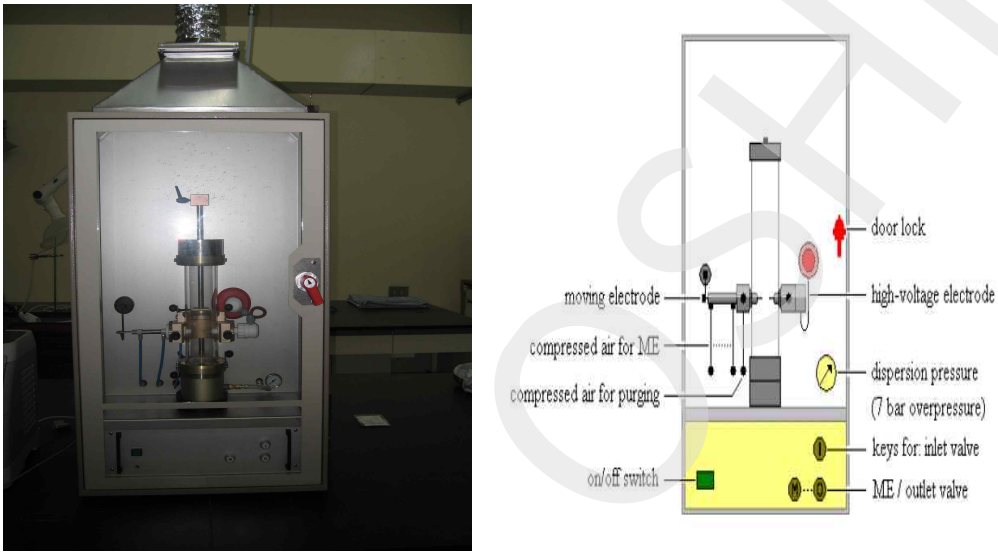
본 시험장비는 부유분진(분진/공기 혼합물)의 점화에 필요한 최소의 에너지를 측정하는 장비이다. 폭발용기는 1.2 L 용기의 강화유리 재질인 Hartmann 튜브를 사용하고 있다. 튜브에서의 분진 분사 시스템은 시료가 공기중에 부유, 분산 되도록 고안된 버섯모양의 형태를 이루고 있다. 7 bar의 압축공기를 사용하여 분산된 분진을 폭발용기 튜브의 두 전극사이의 스파크를 사용하여 착화되는 유리관 실린더 내부에서의 화염전파 모습을 통하여 폭발여부를 판정할 수가 있다.

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 mH ~ 2 mH

KOSHA OSHRI

마) Without an inductance in the discharge circuit :
L ≤ 0.025 mH



[그림 10] 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 mJ 일 경우에는 High-Voltage Relay로 유발하며, 10 ~ 1,000 mJ 경우에는

KOSHA OSHRI

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”

KOSHA OSHRI

Ⅲ. 결과 및 고찰

3-1. 시료의 물리적 특성 시험

1. 입도분석(Particle size analysis) 결과

대상 시료에 대하여 레이저 회절법을 이용한 입도분석장비를 사용하여 hexane에 분산시켜 실험을 실시하였으며 결과는 다음과 같다.

1) 시험 결과

각 시료의 3회 시험 평균값 결과를 <표 9>에 나타내었으며, 시료 3종의 입도 그래프는 [그림11]~[그림13]과 같다.

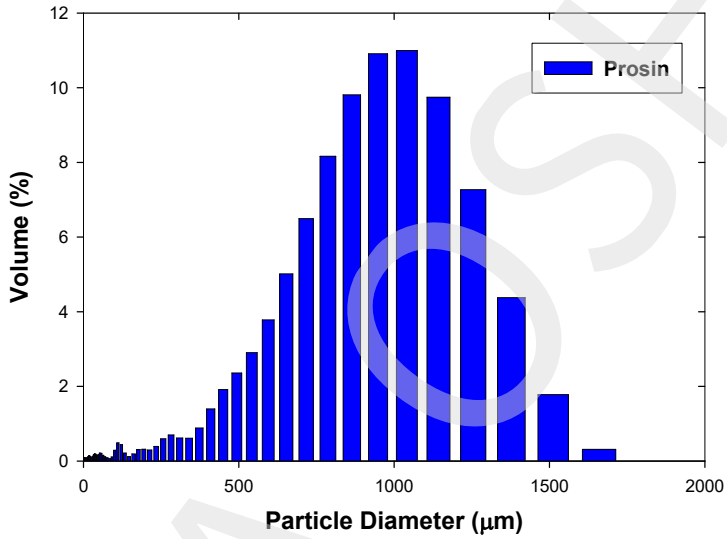
<표 9> 입도분석 시험 결과

시료명	X_{10}	X_{50}	X_{90}	D_{median}
	단위 [㎛]			
Prosin	371	939	1,391	939
Prosin-500㎛	184	396	595	396
Threonine	85	227	674	227

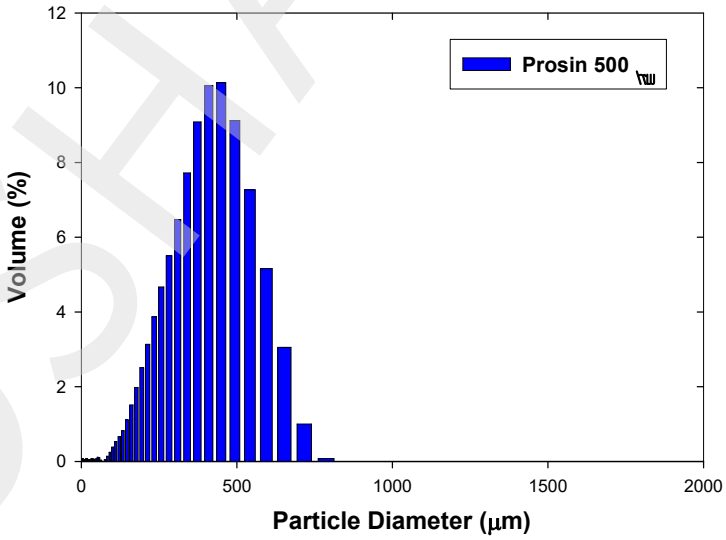
※ X_{10} : 10 %의 누적분포(부피기준)의 입자 크기
X_{50} : 50 %의 누적분포(부피기준)의 입자 크기
X_{90} : 90 %의 누적분포(부피기준)의 입자 크기
D_{median} : 중간 입자 지름

KOSHA OSHRI

Seiving 하기전의 Prosin 시료는 939 ㎛의 중간값을 가지며, Prosin-500㎛ 시료의 경우 396 ㎛ 의 중간값을, Threonine 시료는 매우 넓은 분포를 보이며 227 ㎛의 중간값을 가진다.

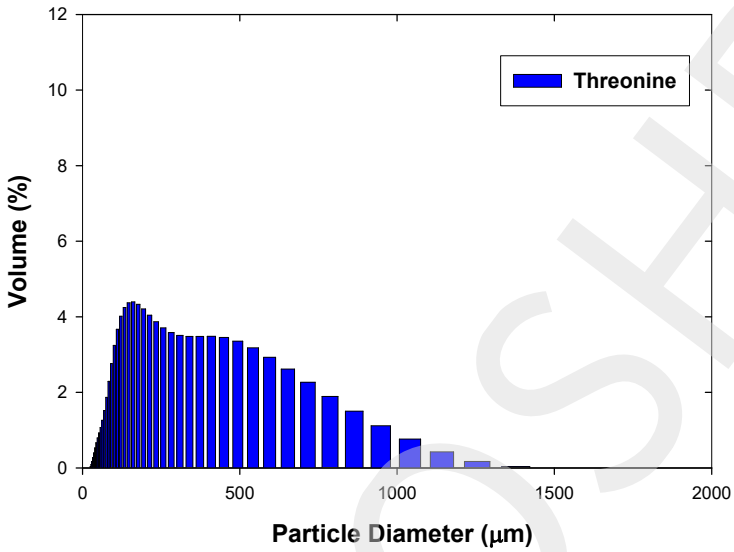


[그림 11] Prosin의 입도분포



[그림 12] Prosin-500㎛의 입도분포

KOSHA OSHRI



[그림 13] Threonine의 입도분포

2. 함수율(Moisture content)측정 시험결과

열중량분석기(TGA)를 사용하여 공기 분위기하에서 10 ℃/min의 승온속도 조건으로 실험하여 나온 결과로부터 100 ℃ 전후 구간의 SDTA 그래프에서 관찰되는 흡열 peak 및 TGA 그래프의 중량변화 구간을 고려하여 함수율을 계산하였다. Threonine의 경우, 100 ℃ 전후에서 수분의 증발로 보이는 중량변화 및 흡열 peak가 관찰되지 않아 제외하였다. [Threonine 및 Prosin의 TGA 및 SDTA 결과 그래프 참조]

1) 함수율 측정 결과

(1) 결과 요약

KOSHA OSHRI

<표 10> 함수율 측정(TGA 시험) 결과

시료명	분위기	중량변화 개시온도	중량변화구간	중량감소율
		[℃]	[℃]	[%]
Prosin	공기	62	41 ~ 163	5.6

(2) 결과 및 고찰

(40 ~ 160) ℃의 구간에서 5.6 %의 중량감소가 서서히 일어나며 이는 시료 내 함유된 수분의 증발로 인한 것으로 보이며, Open cup에 시료를 담아 측정하기 때문에 넓은 범위에 걸쳐 서서히 일어난다. 이로 인해 Prosin 시료의 함수율을 5.6 %라고 나타낼 수 있다.

따라서, 분체의 종류마다 조금씩 차이는 있으나 일반적으로 분진폭발 특성 시험데이터에 함수율의 영향을 피하기 위해서는 10 % 이하의 함수율을 가진 분체를 사용하여야 하므로, 해당 분진의 함수율은 10% 이내이므로 함수율에 따른 영향을 고려하지 않고 화재·폭발 특성 시험을 실시 할 수 있다.

3. 열분석 시험결과

대상 시료에 대하여 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA)를 사용하여 실시하였으며 시험조건 및 결과는 <표 11>, <표 12> 및 <표 13>과 같다.

1) 시험조건

DSC를 사용하여 공기분위기 하에서 산화분해 거동을, 질소 분위기 하에서 열적 변화를 관찰하고자 하였으며, Threonine의 경우 아미노산의 한 종류로서

KOSHA OSHRI

용융과 동시에 분해되는 것으로 알려져 있어 이들 peak를 분리하기 위해 승온속도를 달리하여 관찰하였다.

또한, TGA/SDTA를 이용해 공기 분위기에서 온도에 따른 열중량변화를 관찰하였다.

<표 11> DSC 및 TGA 시험조건

항목	시료	변수	승온속도 [℃/min]	Pan	분위기
DSC	Threonine	승온속도	1	Vented pan	Air
			2		
			5		
			10		
	Threonine Prosin	가스종류	5	Vented pan	Air vs N_2
TGA	Threonine Prosin	-	10	Open pan	Air

2) 결과 요약

<표 12> DSC 시험 결과

peak 요약							
시료명	분위기	β [℃/min]	반응	T_o [℃]	T_p [℃]	△H [J/g]	구간 [℃]
Threonine	Air	1	발열	225	230	625	220 ~ 249
	Air	2	발열	231	236	419	227 ~ 255
	N_2	5	흡열	246	259	1,046	214 ~ 283
Prosin	Air	5	발열	270	313	409	248 ~ 375

※ Threonine의 승온속도 5, 10 ℃/min 실험결과, 흡열 및 발열 peak가 겹쳐 계산하지 않음
T_o : 외삽된(extrapolated) 개시온도 / T_p : 구간내 최대온도

KOSHA OSHRI

△H : 엔탈피(Enthalpy)

<표 13> TGA 시험 결과

시료명	분위기	step	중량변화 개시온도	중량변화구간	중량감소율
			[℃]	[℃]	[%]
Threonine	공기	1	247	227 ~ 281	88
Prosin	공기	1	62	41 ~ 163	6
		2	203	162 ~ 258	11
		3	275	258 ~ 466	40

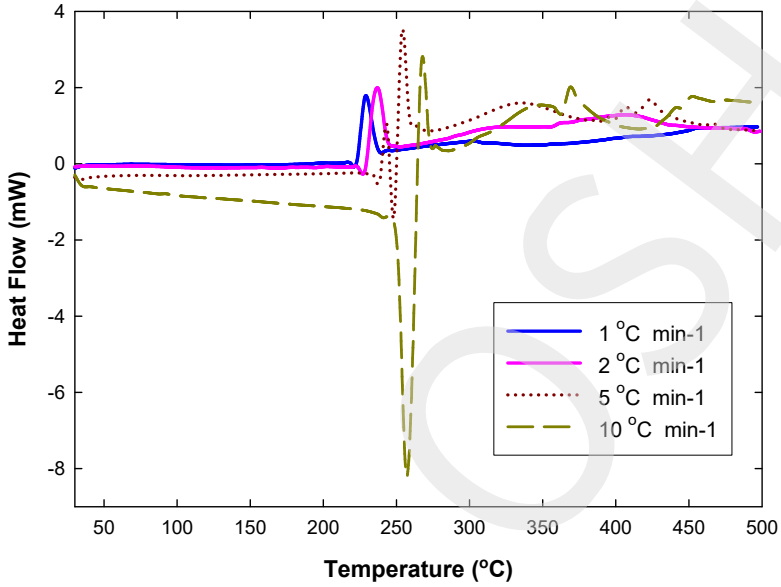
3) 결과 및 고찰

(1) DSC

[그림 14]의 그래프는 threonine (1.2 ~ 1.6) mg을 공기 분위기하에서 승온속도 1, 2, 5, 10 ℃/min 에 따른 DSC 결과를 나타낸 것이다. amino acid의 경우, 용융 되기 전에 분해되면서 CO_2를 포함한 작은 분자들로 분해되는 것으로 알려져 있다. 승온속도 1, 2 ℃/min에서는 (200 ~ 250) ℃ 구간에서 급격한 발열 현상을 보였으며 5, 10 ℃/min 의 승온속도에서는 흡열과 동시에 발열반응이 격렬하게 일어났다. 승온속도가 높을수록 발열 및 흡열이 시작되는 개시온도, 구간내 최대 온도가 고온축으로 이동함을 나타내고 있다. 분체 내의 발열반응이 일어나기 위해서는 물질종류에 따라 일정한 이동속도를 가지는 열전달을 통한 열축적이 필요한데, 승온속도가 증가할수록 발열개시온도가 높아지는 것은 열 공급 속도가 열축적 속도를 넘어서게 되어 나타나는 현상으로 판단된다. 그러나 산업현장에서는 일정한 온도 환경에서 장기간 놓여진 화학물질이 발열반응을 일으켜 재해로 이어지는 경우가 많기 때문에 승온속도에 따른 발열 현상 만이

KOSHA OSHRI

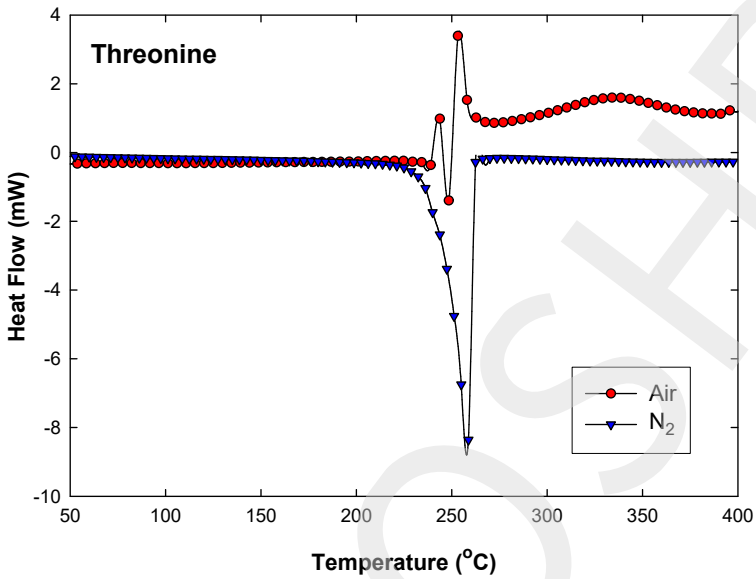
아닌 일정한 온도 조건에서의 발열 현상에도 유의할 필요가 있다.



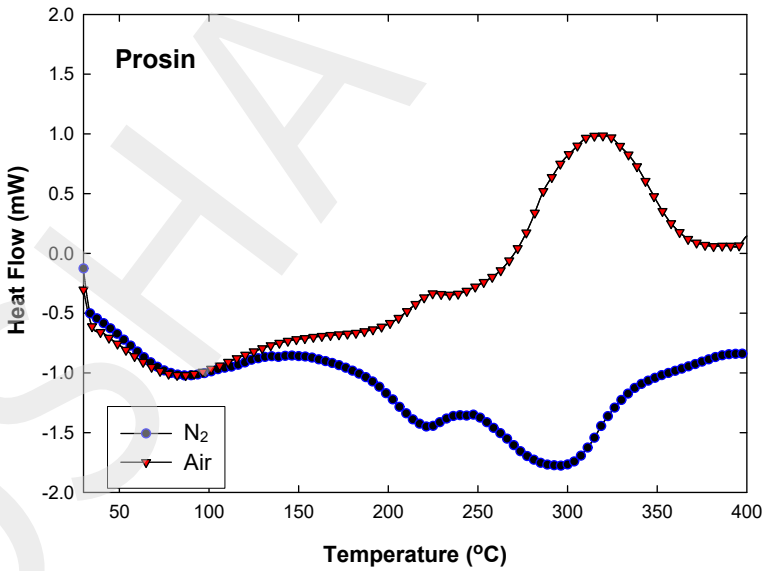
[그림 14] 승온속도별 Threonine의 DSC 결과

[그림 15]와 [그림 16]은 각각 Threonine과 Prosin의 공기 및 질소 분위기하에서 5 ℃/min 의 승온속도에서 실험한 결과이다. Threonine의 경우 질소 분위기하에서는 흡열 peak만 보였으나 공기 분위기에서는 발열 및 흡열이 동시에 일어났으며, Prosin의 경우 질소 분위기에서는 수분의 증발 등 흡열 반응만 일어났으며 공기 분위기에서는 200 ℃이상에서 산화분해로 인한 발열 반응을 보였다.

KOSHA OSHRI



[그림 15] Threonine의 공기 및 질소분위기에서 DSC 결과



[그림 16] Prosin의 공기 및 질소분위기에서 DSC 결과

KOSHA OSHRI

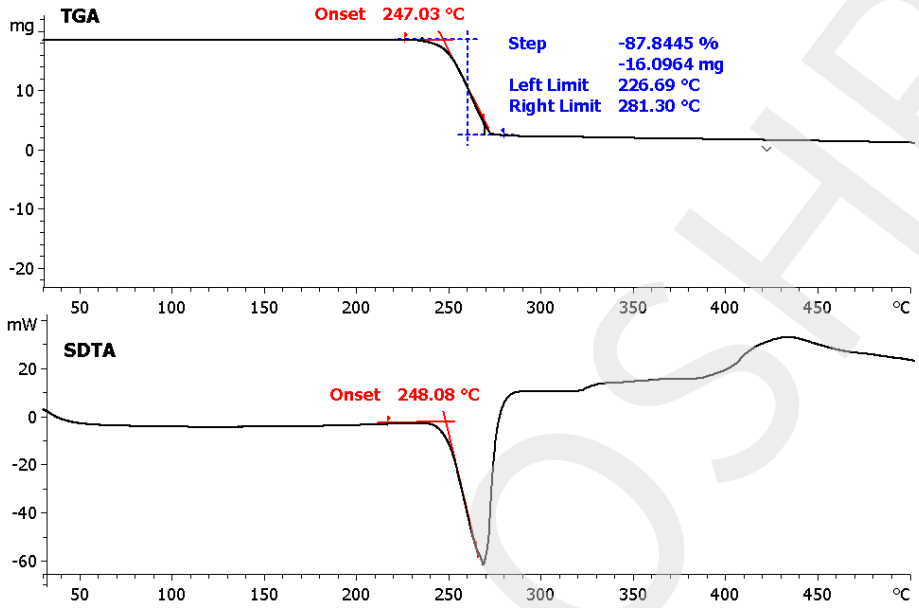
(2) TGA

[그림 17]과 [그림 18]의 그래프는 10 ℃/min의 승온속도로 공기분위기 하에서 측정한 열중량분석 결과이다.

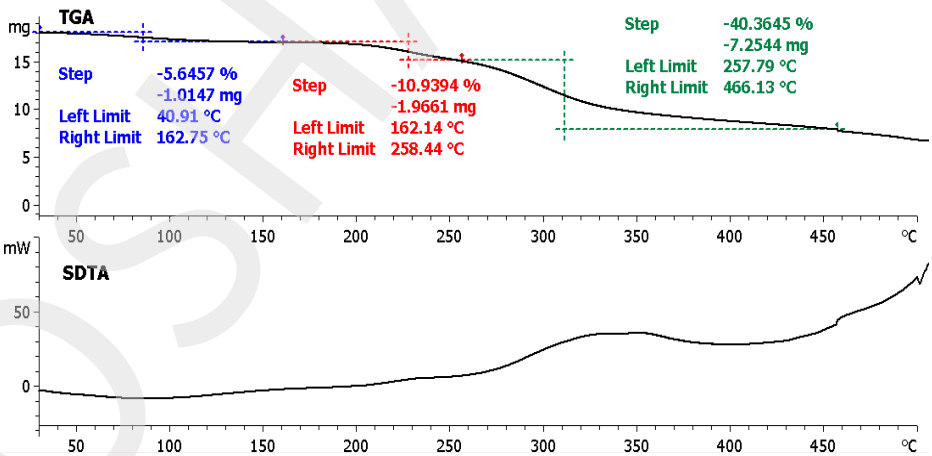
Threonine의 경우, (227 ~ 282) ℃ 구간에서 88 %의 급격한 질량감소를 보였다. SDTA 그래프에서 248 ℃ 부근에서 흡열반응이 일어나는데 DSC의 10 ℃/min 승온속도 그래프와는 달리 큰 발열현상이 관찰되지 않는데 이는 SDTA가 DSC에 비해 감도가 떨어지기 때문인 것으로 보인다. TGA 및 SDTA 그래프를 통해 용융으로 인한 흡열과 동시에 질량감소가 일어나는 것으로 보아 분해반응이 동시에 진행되는 것으로 판단된다.

Prosin의 경우, (30 ~ 500)℃ 의 범위에서 다단계에 걸쳐 분해가 진행되는데 이는 Prosin이 Lysine과 단백질고분자가 포함된 혼합물로 온도별로 분해반응이 다르게 일어나기 때문인 것으로 추정된다.

KOSHA OSHRI



[그림 17] Threonine의 TGA 및 SDTA 결과



[그림 18] Prosin의 TGA 및 SDTA 결과

KOSHA OSHRI

3-2. 퇴적분진(Dust layers)의 화재·폭발특성 시험

1. 연소거동(Burning behaviour) 시험결과

1) 결과요약

외부점화원에 의한 대상시료 Prosin 등 3종의 연소특성을 파악하기 위한 연소거동 시험에서 정성적으로 관찰된 사항은 <표 14>에 나타내었다.

<표 14> 연소거동 시험결과

시료명	연소 형태	Burning Class at room temp.
Prosin	- 약하게 점화 후 빠르게 소화 되었음	2
Prosin-500㎛	- 약하게 점화 후 빠르게 소화 되었음	2
Threonine	- 화염 발생 및 화염을 전파시키며 연소하였음. (스파크는 발생하지 않았음)	5

2) 결과 및 고찰

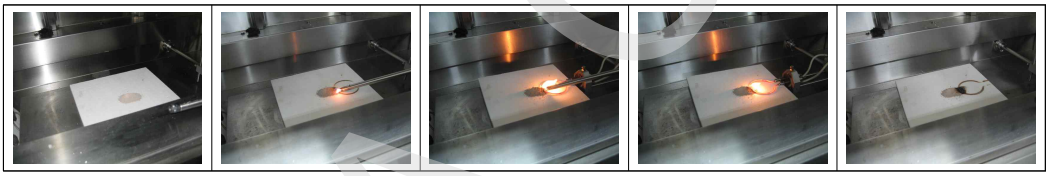
[그림 19] ~ [그림 21]는 약 1,000 ℃의 니크롬 열선의 외부점화원에 의해 대상 시료가 점화된 후 시간에 따른 연소거동을 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 Prosin 및 Prosin-500㎛ 두개의 시료는 약하게 점화가 된 후 즉시 소화되는 현상을 보였고, 따라서 상온에서의 Burning Class(BC)는 2에 해당된다고 할 수 있다. 이는 외부 화염 등에 노출되었을 경우 낮은 연소성을 가지고 있어 화재를 일으킬 위험성이 크지 않음을 보여주었다.

Threonine 시료는 스파크 발생 없이 화염 발생 및 화염을 전파시키면서

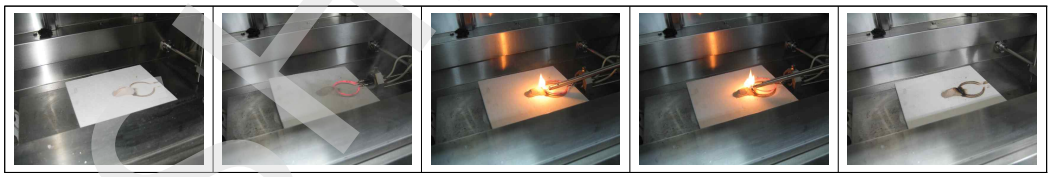
KOSHA OSHRI

느리게 연소하는 현상을 보였으며, 상온에서의 Burning Class(BC)는 5 및 연소속도 약 960 초로, 이는 외부 화염 등에 노출되었을 경우 연소성을 가지고 있어 화재를 일으킬 위험성은 있음을 보여주고 있다.

단, 연소거동 시험 시 분진(약 5 cm^3)은 세라믹 판 위에 폭 2 cm, 길이 4cm의 퇴적층을 만든 후 점화원을 퇴적 분진층의 끝부분에 접촉 하였을 때 분진의 점화 여부를 관찰하게 되는데 이때 Prosin 및 Prosin-500㎛ 두 시료는 분진 흐름성으로 인하여 정확한 퇴적 분진층을 만들기는 어려워 어느 정도의 오차 발생 가능성은 있으리라 보여지며, 정성적인 평가인 만큼 가능한 신뢰성을 높이고자 아래 사진처럼 동영상 촬영 후 시간에 따른 화염의 상태를 캡쳐(Capture)하였다.

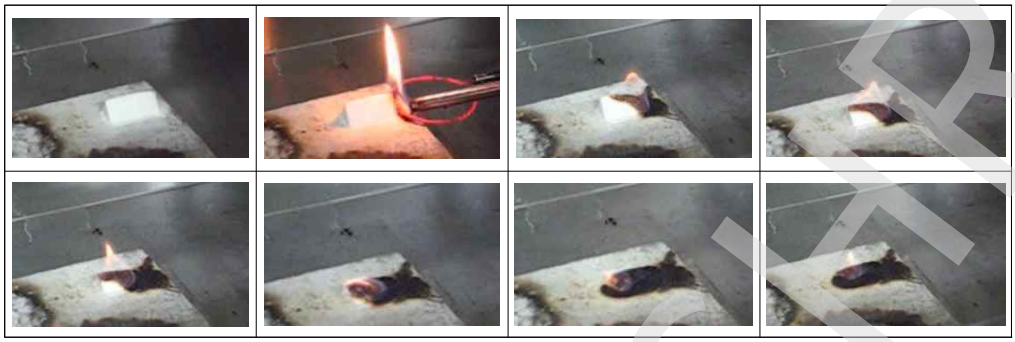


[그림 19] Prosin의 시간에 따른 연소거동



[그림 20] Prosin-500㎛의 시간에 따른 연소거동

KOSHA OSHRI



[그림 21] Threonine의 시간에 따른 연소거동(2분 간격)

KOSHA OSHRI

2. 자연발화온도(Autoignition temperature) 측정 시험결과

1) 결과요약

시험에 사용된 시료는 동물성 사료 첨가제 3종으로 시험용기에 투입된 시료는 공급된 형태 그대로를 사용하였으며 각 시료에 대한 특징 및 자연발화점 측정 결과는 <표 15>과 같다.

<표 15> 시험 대상 시료별 특징 및 자연발화점 측정결과

시료명	외관상 특징	AIT 측정값[3] [℃]
Threonine	· 입자는 약간의 비구형이며, 입자간 뭉치는 특성이 있는 것으로 보임. · 흰색의 가루 형태로 흐름성 불량.	측정불가
Prosin	· 유관으로 크기가 구분 가능할 정도의 입도를 보이는 갈색의 구형입자. · 입자의 흐름성이 양호.	측정불가
Prosin-500㎛	· Prosin과 동일한 물질로 평균 입도가 500 ㎛정도 되도록 sieving 처리한 것. · Prosin과 동일한 정도의 흐름성을 보임.	측정불가

2) 결과 및 고찰

(1) Threonine

○ 약 4.2527 g의 시료를 투입 후 예상 발화점을 350 ℃로 설정하여 측정을 실시한 결과, NF T 20-036에서 규정하고 있는 자연발화

3) 자세한 내용은 결과 및 고찰 참조

KOSHA OSHRI

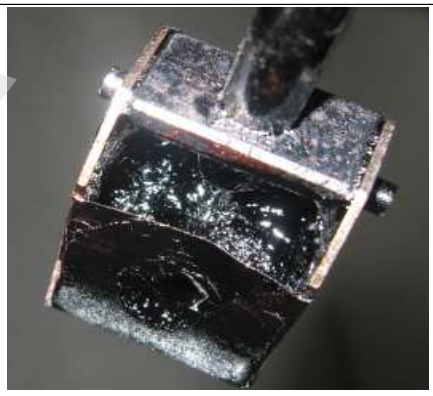
점은 관측되지 않았다.

<표 16> Threonine 시료 투입량 및 무게감소율

	Gross [g]	Tare [g]	Net. [g]	wt. loss [%]
시험 전	8.1190	3.8663	4.2527	87.9
시험 후	4.3800	3.8663	0.5137	

시험 종료 후 약 87.9 %의 무게 감소율을 보였으며, 시료는 검정색으로 탄화 되었다. 탄화된 시료는 [그림 22]에서 보는 바와 같이 용융된 상태에서 coating된 모습으로 시험 전 시료의 형태를 유지하지 않았다.

a) 시험 전



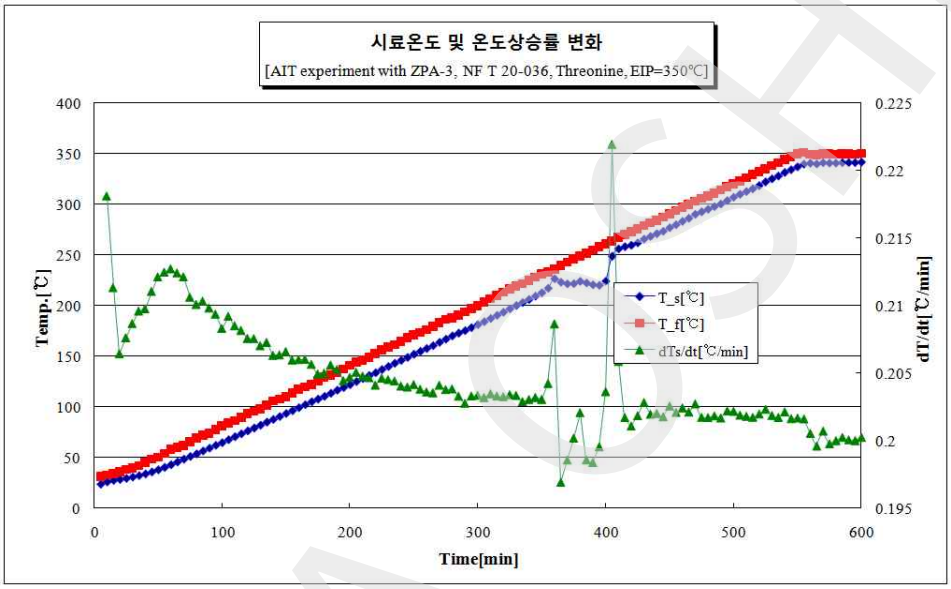
b) 시험 후

[그림 22] 자연발화 시험 전 후의 Threonine 모습

[그림 23]은 시험이 진행되는 동안의 시료 및 가열로의 온도변화를 보여 준다. 시료는 가열로의 온도 프로그램을 따라서 상승하다가 220 ℃ 부근에서 소량의 발열이 발생한 후에 시료의 용융에 기인한 것으로

KOSHA OSHRI

추정되는 일정온도 구간을 보였다. 용융이 종결되는 시점에서 순간적인 발열을 보이나, 자연발화로 판단할 수 있는 400 ℃를 초과하는 온도 상승은 보이지 않았다.



[그림 23] 자연발화 측정시 Threonine 및 가열로의 온도변화 경향

※ T_s[℃] : 시료의 측정온도
T_f[℃] : 가열로의 측정온도
dTs/dt[℃/min] : 시간에 따른 온도상승률

(2) Prosin

○ 동일한 Cube에 4.3957 g의 시료를 투입 후 예상 발화점을 350 ℃로 설정하여 자연발화점을 실시하였다. 시험 결과, NF T 20-036에서 규정하고 있는 자연발화점은 관측되지 않았다.

KOSHA OSHRI

<표 17> Prosin 시료 투입량 및 무게감소율

구분	Gross [g]	Tare [g]	Net. [g]	Wt. loss [%]
시험 전	8.2758	3.8801	4.3957	46.2
시험 후	6.2458	3.8801	2.3657	

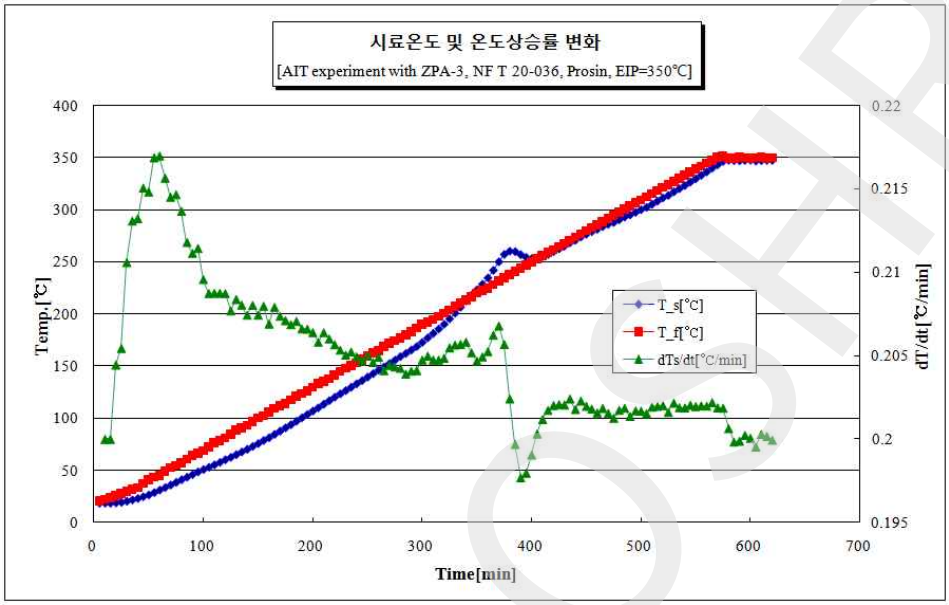
시험 종료 후 약 46.2 %의 무게 감소율을 보였으며, 시료는 Theronine과 같이 검정색으로 탄화 되었으나, prosin의 경우는 [그림 24]에서 보는 바와 같이 자연발화 시험 전 시료의 형태를 거의 유지하였다.

a) 시험 전

b) 시험 후

[그림 24] 자연발화 시험 전 후의 Prosin 모습

KOSHA OSRI



[그림 25] 자연발화 측정시 Prosin 및 가열로의 온도변화 경향

※ T_s[℃] : 시료의 측정온도
T_f[℃] : 가열로의 측정온도
dTs/dt[℃/min] : 시간에 따른 온도상승률

[그림 25]는 시험이 진행되는 동안의 cube내 Prosin 온도 및 가열로의 온도 분포를 보여 준다. 시료는 가열로의 온도 프로그램을 따라서 상승하다가 170 ℃ 부근에서 발열이 발생하기 시작해서 200 ℃를 초과하면서 시료의 온도가 가열로의 온도를 초과하여 발열을 지속적으로 보이면서 최대 265 ℃까지 상승하였다. 최고 온도 도달 후에는 다시 가열로 온도 아래로 하강한 후에 온도 프로그램을 따라서 설정 온도인 350 ℃ 상승하였다. 그러나 시험 규격(NF T 20-026)에서 규정하고 있는 자연발화로 볼 수 있는 온도 상승은 보이지 않았다.

KOSHA OSHRI

(3) Prosin-500 ㎛

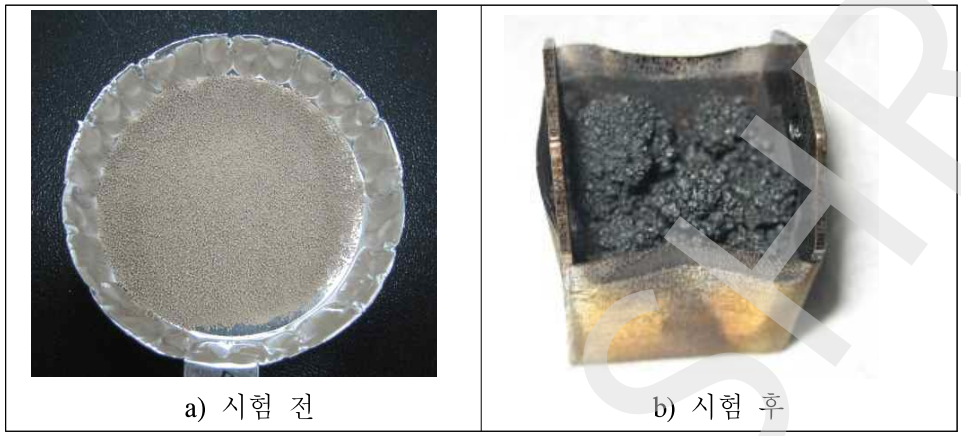
○ Cube에 Sieving 된 Prosin 4.5232 g을 투입 후 예상 발화점을 350 ℃로 설정하여 시험한 결과, Prosin이나 Threonine처럼 NF T 20-036에서 규정하고 있는 자연발화점은 관측되지 않았다.

<표 18> Prosin-500 ㎛ 시료 투입량 및 무게감소율

구분	Gross [g]	Tare [g]	Net. [g]	wt. loss [%]
시험 전	8.4218	3.8986	4.5232	61.9
시험 후	5.6224	3.8986	1.7238	

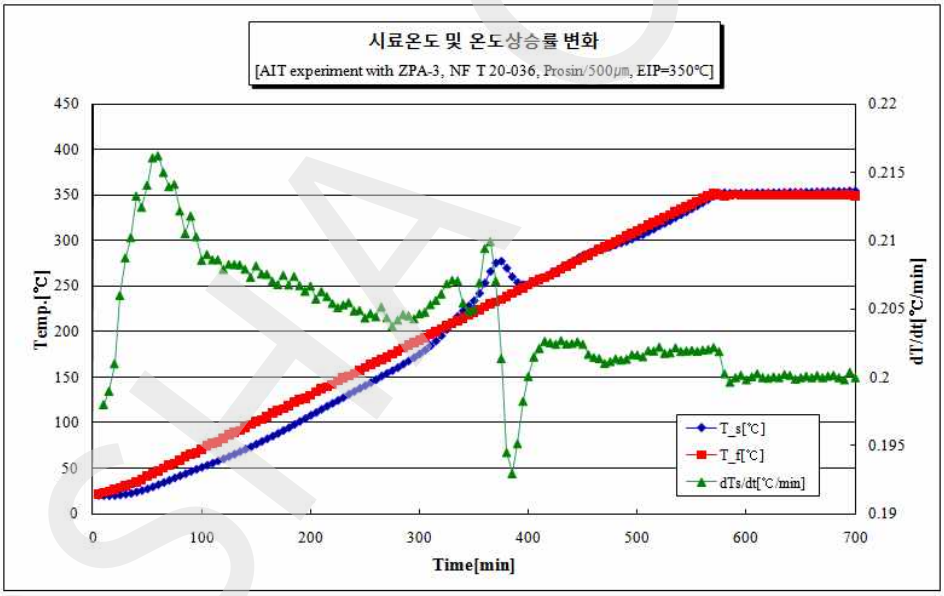
시험 종료 후 약 61.9 %의 무게 감소율을 보였으며, 시료는 Prosine과 같이 검정색으로 탄화 되었다. [그림 26]은 자연발화점 시험 전/후 Prosin-500 ㎛의 모습을 나타낸다. [그림 27]은 자연발화점 시험이 진행되는 동안의 cube내 Prosin-500 ㎛ 온도 및 가열로의 온도 분포를 보여 준다. 발열개시 온도 및 가열로의 온도를 초과하는 온도 등 시험 기간 동안 보이는 시료의 온도변화 경향은 전반적으로 Prosin과 유사했으며,

KOSHA OSHRI



a) 시험 전 b) 시험 후

[그림 26] 자연발화 시험 전 후의 Prosin-500 ㎛ 모습



[그림 27] 자연발화 측정시 Prosin-500㎛ 및 가열로의 온도변화 경향

※ T_s[℃] : 시료의 측정온도
T_f[℃] : 가열로의 측정온도
dTs/dt[℃/min] : 시간에 따른 온도상승률

KOSHA OSHRI

시험 규격(NF T 20-036)에서 규정하고 있는 자연발화점은 역시 관측되지 않았다. 그러나 발열개시 후 온도 상승 속도 및 최고온도는 Prosin과 다른 경향을 보였는데, 두 값 모두 Prosin-500 ㎛에서 더 높게 나타났는데, 이러한 현상은 시료와 주위의 열교환에 의한 자연발화 발생 메카니즘으로 해석할 수 있다.

Prosin-500 ㎛의 경우는 평균입경이 작기 때문에 내부에 공극이 적게 발생하고 또한 비표면적이 증가하여 이로 인한 낮은 열손실율과 산화반응율이 증가하기 때문에 축열 영향이 증가하게 되며, 이것이 보다 높은 발열 속도 및 최고온도를 발생하게 하는 것으로 추정할 수 있다.

KOSHA OSHRI

3. 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 측정하였다.

<표 19> 축열저장 시험결과

시료명	자기가속분해온도(SADT)	비고
Prosin	150 ℃ 이상	
Prosin-150㎛	150 ℃ 이상	
Threonine	150 ℃ 이상	

각 시료에 대한 열분석시험(DSC) 결과를 바탕으로 축열저장 시험장비에서 제공할 수 있는 최대온도인 150 ℃에서 자기가속분해온도(Self-Accelerating Decomposition Temperature : SADT) 측정 시험을 실시하였으며, 그 결과를 [그림 28] ~ [그림 30]에 나타내었다.

모든 시험에서 각 시료의 온도가 장비의 설정온도 150 ℃를 약 4 ℃ ~ 5.5 ℃ 정도 초과하는 아주 느린 발열의 현상은 나타났으나, 자기가속분해온도(SADT)로 결정할 수 있는 6 ℃이상의 온도를 초과하는 급격한 발열은 발생하지 않았다. 따라서 Prosin 등 3개의 시료 모두 시험규격에 의한 자기가속분해온도(SADT)는 150 ℃이상으로 결정할 수 있다.

[그림 28]에서 볼 수 있듯이 Prosin의 경우 설정온도의 -2 ℃ 도달 시간은 약 22시간 소요되었으며, 이후 약 설정온도의 +5.5 ℃까지 서서히 증가하다 다시 5.1 ℃까지 감소하는 경향을 보였다. 시험 완료 후 시료의 무게

KOSHA OSHRI

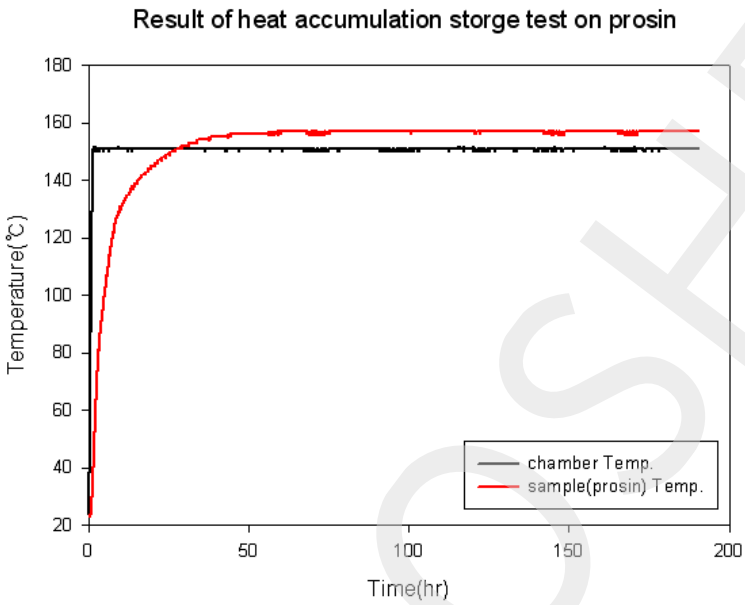
감소는 약 15.5 %로 나타났다.

[그림 29]에서와 같이 Prosin-500㎛의 경우 설정온도의 -2 ℃ 도달시간은 약 24시간 소요되었으며 시료온도의 변화는 Prosin과 같은 거동을 보였고, 시험 완료 후의 무게 감소는 약 13.5 %로 나타났다. 축열저장시험에서는 Prosin의 입도에 따른 영향은 거의 없는 것으로 사료된다.

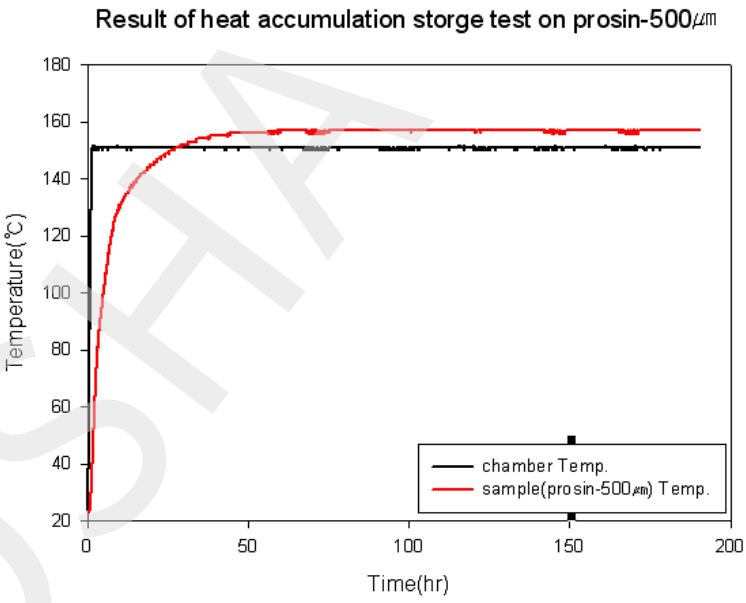
[그림 30]에서 볼 수 있듯이 Threonine의 경우 설정온도의 -2 ℃ 도달시간은 약 16시간이 소요되었으며, 이 후 시료의 온도는 설정온도의 +5 ℃까지 상승하여 지속적으로 유지 되었다. 시험 완료 후의 무게 감소는 약 14 %로 나타났다. Prosin과 비교하여 설정온도 -2 ℃ 도달시간은 짧았으나 온도상승은 약간 낮게 나타났다.

시험결과로부터 Prosin, Prosin-500 ㎛, Threonine의 시료는 150 ℃ 이하의 온도에서 축열에 의한 화재·폭발 등의 위험성은 낮은 것으로 사료된다.

KOSHA OSHRI

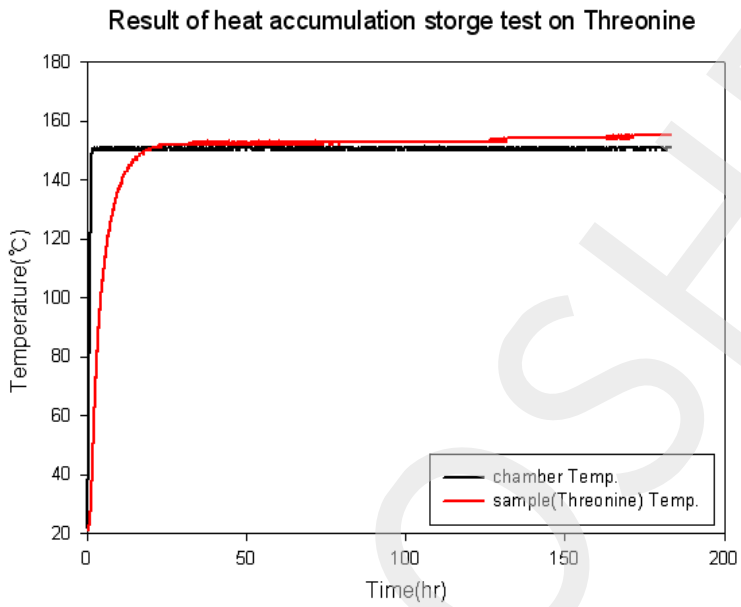


[그림 28] Prosin의 축열저장 시험 결과



[그림 29] Prosin-500㎛의 축열저장 시험 결과

KOSHA OSHRI



[그림 30] Threonine의 축열저장 시험 결과

KOSHA OSHRI

3-3. 부유분진(Dust clouds)의 화재 · 폭발특성

1. 분진폭발특성 시험결과

1) 결과요약

동물성 사료 첨가제에 대하여 시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 분진폭발성(Explosibility), 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발하한계(LEL)에 대하여 시험을 실시하였으며, 그 결과에 대한 요약은 <표 20>과 같다.

<표 20> 시료 별 분진폭발 특성 시험결과

시험항목	시료 별 시 험 결 과			시험장비	비고
	Prosin	Prosin -500㎛	Threonine		
분진 폭발성 (Explosibility)	폭발성 없음	폭발성 있음	폭발성 있음	modified Hartmann Apparatus	Screening Test 결과
최대폭발압력 (Pmax, bar)	8.1	7.8	7.8	Siwek 20-L Apparatus	
(dP/dt)max (bar/s)	289	291	506	Siwek 20-L Apparatus	
분진폭발지수 (Kst, m·bar/s)	78	79	137	Siwek 20-L Apparatus	(dP/dt)max 값으로 계산
폭발등급	St 1	St 1	St 1		Kst값으로 분류 함.
폭발하한계 (LEL, g/m^3)	60	60	30	Siwek 20-L Apparatus	

KOSHA OSHRI

2) 결과 및 고찰

(1) 분진 폭발성(Dust explosibility)

사업장에서 제공받은 동물성 사료 첨가제에 대하여 Modified Hartmann apparatus로 분진 폭발성 시험(사전 시험)을 다양한 분진 농도에서 실시하였다. 그 결과를 <표 21>에 나타낸 것처럼 대략적인 폭발가능성을 알아보는 본 시험인 Screening Test 결과 Prosin은 분진폭발 가능성이 없는 것으로 판정되었고, Prosin-500㎛ 및 Threonine 해당 분진은 공기 중에 부유되었을 경우 분진폭발이 가능한 물질로 판정 되었으며, 분진폭발 하한계는 Prosin-500㎛의 경우 (500 ~ 1000) g/m^3 사이에 존재하는 것으로 나타났고, Threonine의 경우는 (200 ~ 1000) g/m^3 사이에 존재하는 것으로 나타났다. 또한, 폭발등급이 St 0 및 St1으로 측정되어 정확한 데이터(폭발지수 : Kst) 산출 및 폭발성을 알아보기 위하여 Siwek 20-L Apparatus로 추가 시험을 실시하였다.

KOSHA OSHRI

<표 21> 분진 폭발성 시험결과

농 도	시료명	시험결과 (폭발유무)	폭발등급 (Screening Test)	비고
30 g/m^3	Prosin	비폭발	-	
	Prosin-500㎛	비폭발	-	
	Threonine	비폭발	-	
100 g/m^3	Prosin	비폭발	-	
	Prosin-500㎛	비폭발	-	
	Threonine	비폭발	-	
200 g/m^3	Prosin	비폭발	-	
	Prosin-500㎛	비폭발	-	
	Threonine	폭발	-	
500 g/m^3	Prosin	비폭발	-	
	Prosin-500㎛	폭발	-	
	Threonine	폭발	-	
1,000 g/m^3	Prosin	비폭발	-	
	Prosin-500㎛	폭발	-	
	Threonine	폭발	St 1	

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

(2) 최대폭발압력(Pmax)

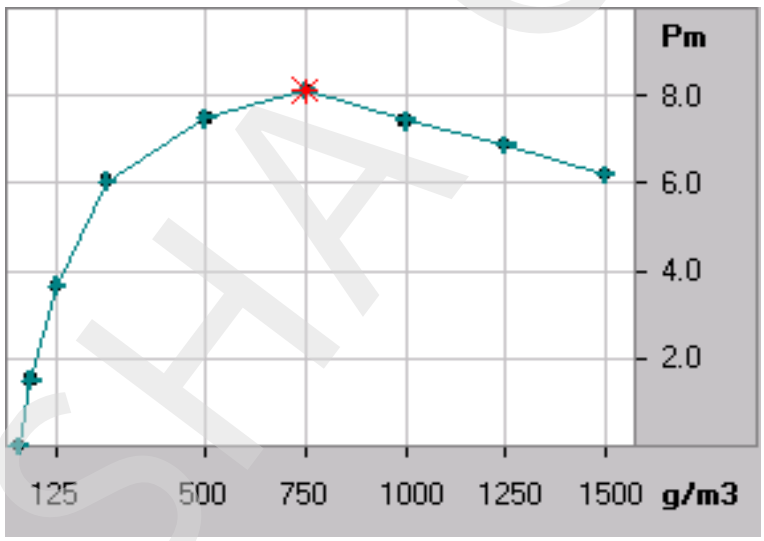
분진의 최대폭발압력(Pmax)을 측정하기 위해, Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 시험조건을 용기 내부온도를 20 ℃ 및 초기압력을 대기압(101.3 kPa)으로 설정하고 다양한 농도에서 발생되는 폭발압력을 측정하였다.

실험적인 연구결과에 의하면, 최대폭발압력은 측정용기의 부피가 20 L 이상인 경우 폭발 용기의 부피에 영향을 받지 않고

KOSHA OSHRI

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.

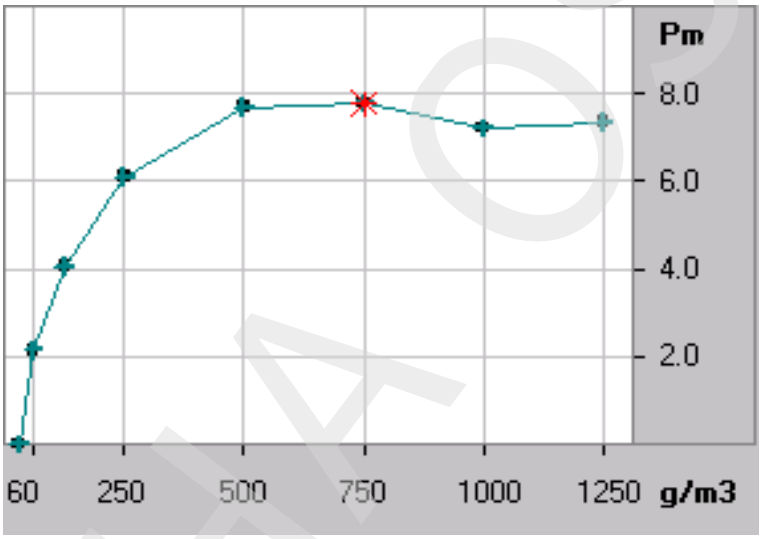
다양한 농도에서 실시된 폭발압력(Pm) 측정 결과를 [그림 31] ~ [그림 33]에 나타냈다. [그림 31]과 같이 Prosin의 경우 30 g/m^{3}의 농도에서 폭발이 일어나지 않았으며(10 kJ 점화원 사용 시의 폭발하한농도), 60 g/m^{3}의 농도에서 1.5 bar의 폭발압력을 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력도 증가하다가 750 g/m^{3}의 농도에서 최대폭발압력인 8.1 bar를 나타내었고 이후의 농도에서는 다시 감소하였다.



[그림 31] Prosin의 최대폭발압력 측정결과

KOSHA OSHRI

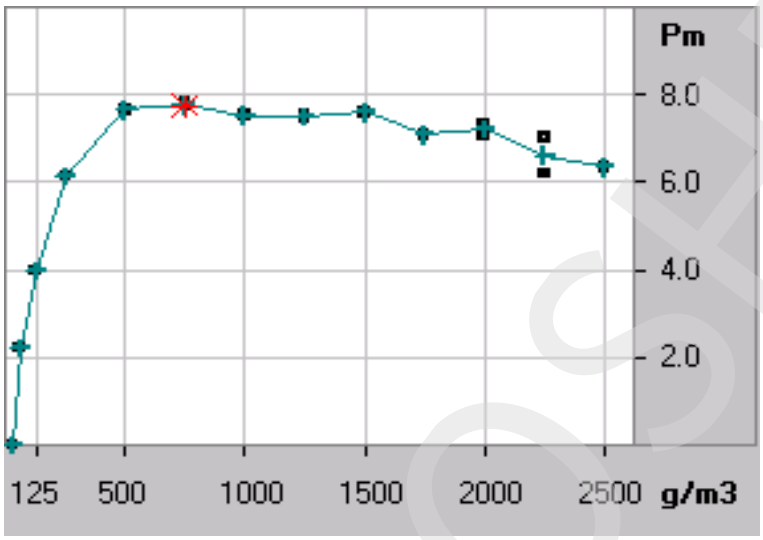
[그림 32]와 같이 Prosin-500㎛의 경우에도 Prosin시료와 비슷하게 결과가 나타났다. 30 g/m^{3}의 농도에서 폭발이 일어나지 않았으며(10 kJ 점화원 사용시의 폭발하한농도), 60 g/m^{3}의 농도에서 2.1 bar의 폭발압력을 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력도 서서히 증가하다가 750 g/m^{3}의 농도에서 최대폭발압력인 7.8 bar를 나타내었고 이후의 농도에서는 서서히 감소하는 경향을 보였다.



[그림 32] Prosin-500㎛의 최대폭발압력 측정결과

[그림 33]과 같이 Threonine의 경우에도 30 g/m^{3}의 농도에서 폭발이 일어나지 않았으며(10 kJ 점화원 사용시의 폭발하한농도), 60 g/m^{3}의 농도에서 2.2 bar의 폭발압력을 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력도 서서히 증가하다가 750 g/m^{3}의 농도에서 최대폭발압력인 7.8 bar를 나타내었고 이후의 농도에서는 서서히 감소하는 경향을 보였다.

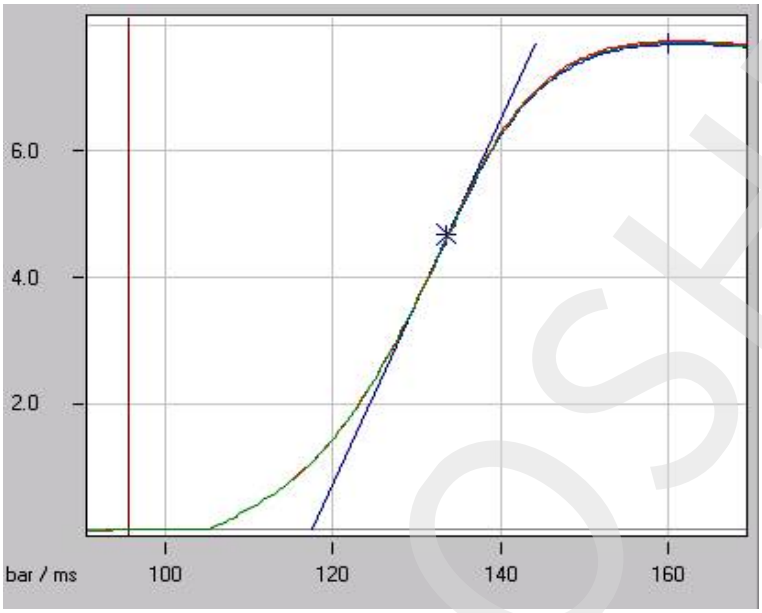
KOSHA OSHRI



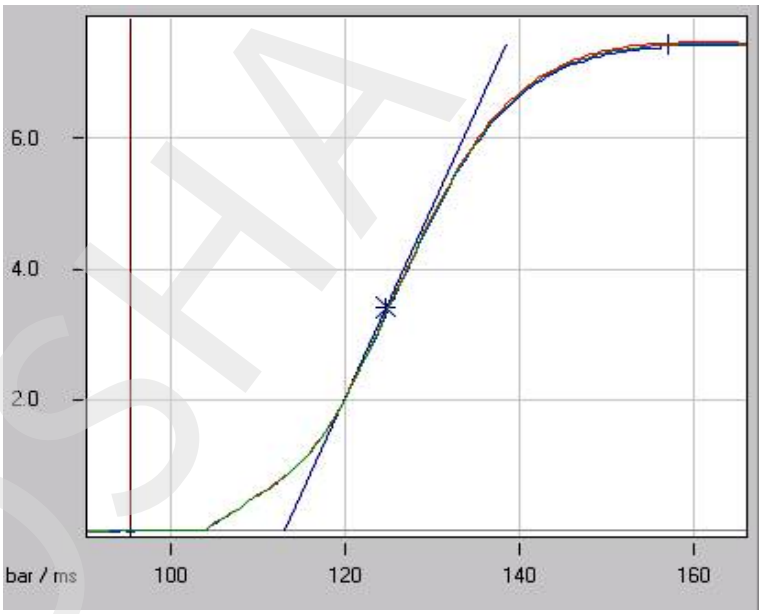
[그림 33]Threonine의 최대폭발압력 측정결과

[그림 34]~ [그림 36]는 최대폭발압력이 측정되었을 때의 시간에 따른 폭발압력 파형을 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 Prosin(64 ms)와 Prosin-500㎛(62 ms)의 압력상승속도는 거의 비슷하나 Threonine (40 ms)은 상대적으로 압력상승속도가 작은 것으로 측정되어지는데 이는 연소속도가 상대적으로 작아 화염의 자기전파 능력이 상대적으로 작다는 것을 간접적으로 시사한다고 할 수 있다.

KOSHA OSHRI

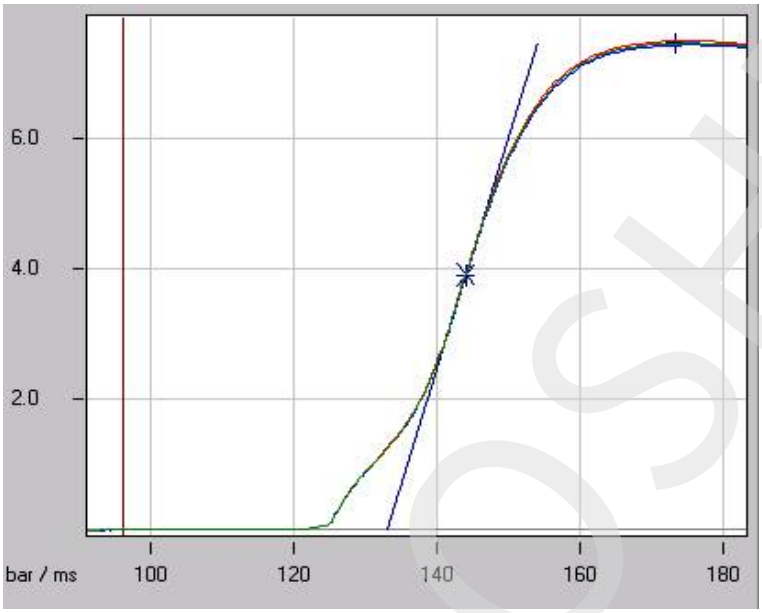


[그림 34] Prosin의 최대폭발압력 파형



[그림 35] Prosin-500㎛의 최대폭발압력 파형

KOSHA OSHRI



[그림 36] Threonine의 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[4].

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

최대폭발압력상승속도는 Pmax와 달리 폭발용기의 용적에 따라 값이 달라진다. 일반적으로 용기가 증가할수록 (dP/dt)max 값은 감소한다. Kst 값은 폭발용기의 부피가 20 L이상이면 일정

KOSHA OSHRI

한 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 Kst 값에 따라 폭발등급은 <표 22>와 같이 세 개의 등급으로 나눠진다.

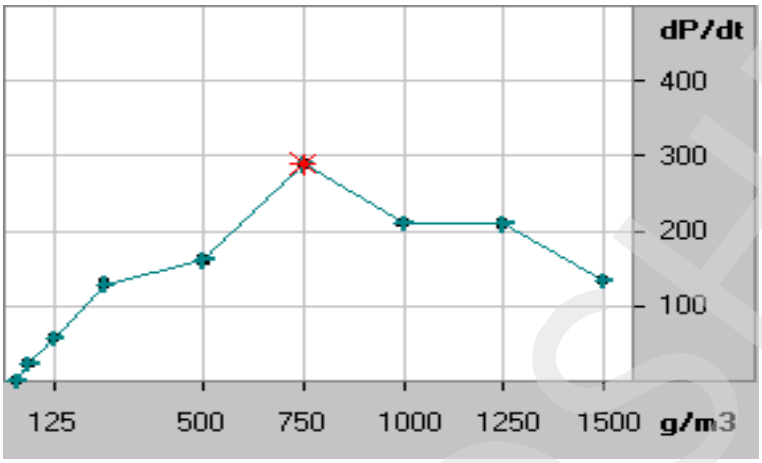
<표 22> 분진폭발 등급

폭발등급	Kst [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

Prosin, Prosin-500㎛ 및 Threonine의 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)max]를 측정하기 위하여 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 다양한 농도에서 분진폭발 시 발생하는 (dP/dt)max를 측정하였으며, 그 결과를 [그림 37] ~ [그림 39]에 그래프로 나타내었다.

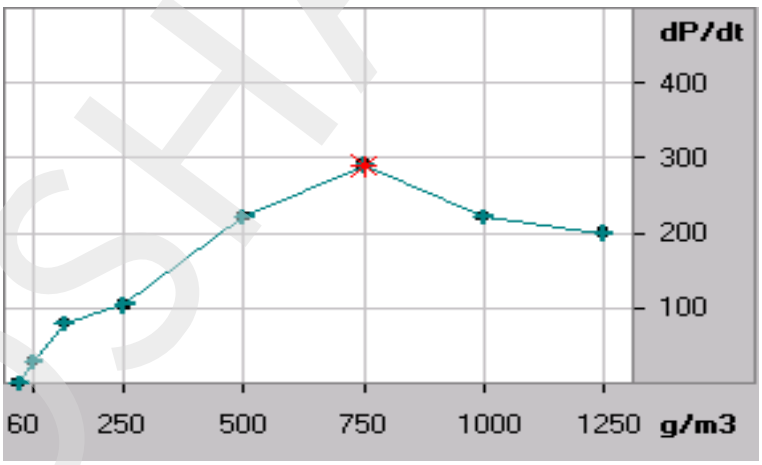
[그림 37]에서 알 수 있듯이 Prosin의 폭발압력상승속도는 60 g/m^{3}에서 23 bar/s를 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력상승속도도 증가하다가 750 g/m^{3}의 농도에서 최대폭발압력상승속도인 289 bar/s를 나타내었으며, 이후의 농도에서는 다시 감소하는 현상을 나타내었다.

KOSHA OSHRI



[그림 37] Prosin의 최대폭발압력상승속도 측정결과

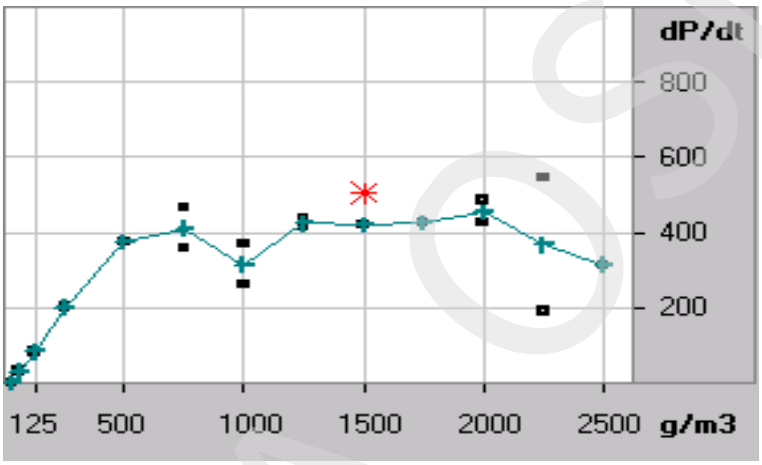
[그림 38]에서와 같이 Prosin-500㎛의 폭발압력상승속도는 60 g/m^{3}의 농도에서 28 bar/s를 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력상승속도도 증가하다 750 g/m^{3}의 농도에서 최대폭발압력상승속도인 291 bar/s를 나타내었으며, 이후의 농도에서는 다시 감소하였다.



[그림 38] Prosin-500㎛의 최대폭발압력상승속도 측정결과

KOSHA OSHRI

[그림 39]에서와 같이 Threonine의 폭발압력상승속도는 60 g/m^{3}의 농도에서 30 bar/s를 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력상승속도도 증가하다 2,250 g/m^{3}의 농도에서 최대폭발압력상승속도인 547 bar/s를 나타내었으며, 이후의 농도에서는 다시 감소하였다.



[그림 39] Threonine의 최대폭발압력상승속도 측정결과

최대폭발압력상승속도로부터 Cubic law를 적용한 분진폭발지수 Kst 값은 Prosin, Prosin-500㎛ 및 Threonine 각각 78 [m · bar/s], 79 [m · bar/s], 137 [m · bar/s]로 계산되어지며, 이는 모두 <표 22>의 폭발등급으로 구분하면 St 1으로 분류되어 “폭발에 의한 위험성이 낮은 분진”에 속하는 것을 알 수 있다. 단, 세 시료 모두 분진폭발 등급은 동일하나 분진폭발지수의 크기가 더 큰 Threonine 시료가 폭발의 강도가 더 크다고 할 수 있다.

KOSHA OSHRI

(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 해당 분진의 농도에서 폭발이 일어났다고 판정한다. 또한 실험 치에 의한 폭발하한계의 농도는 3회 이상 연속적으로 폭발이 발생하지 않은 가장 높은 농도를 폭발하한계(LEL)로 나타낸다.

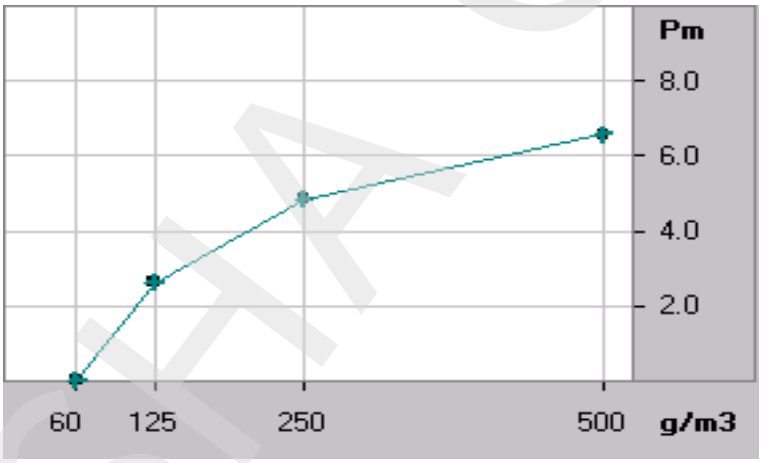
각 분진에 대한 시험결과는 [그림 40] ~ [그림 42]에 그래프로 나타내었으며, 그림에서 알 수 있듯이 시험규격(EN 14034-3) 판정기준으로 순수 분진에 의한 폭발압력의 값(Pm)이 0.2 bar[또는 보정되지 않은 압력(Pex) 0.5 bar 이상] 이상이 되어야 해당 분진의 농도로서 Prosin, Prosin-500㎛ 및 Threonine의 폭발하한계(LEL)는 각각 60 g/m^3, 60 g/m^3, 30 g/m^3으로, 세 시료 중 Threonine 시료가 저농도에서도 폭발이 일어날 수 있음을 나타내고 있다.

다만, 분진의 폭발하한농도(LEL)측정은 시험규격에 의하여 2 kJ의 Chemical igniter를 점화원으로 사용하여 측정하였으며, Pmax(10 kJ의 점화원으로 측정)의 측정결과와 비교하여 볼 때 Prosin, Prosin-500㎛ 및 Threonine 세 시료를 점화에너지의 크기가 10 kJ인 Chemical igniter를 사용하여 폭발하한농도(LEL)을 측정 했을때 모두 30 g/m^3 폭발하한농도를 나타내었으며,

KOSHA OSHRI

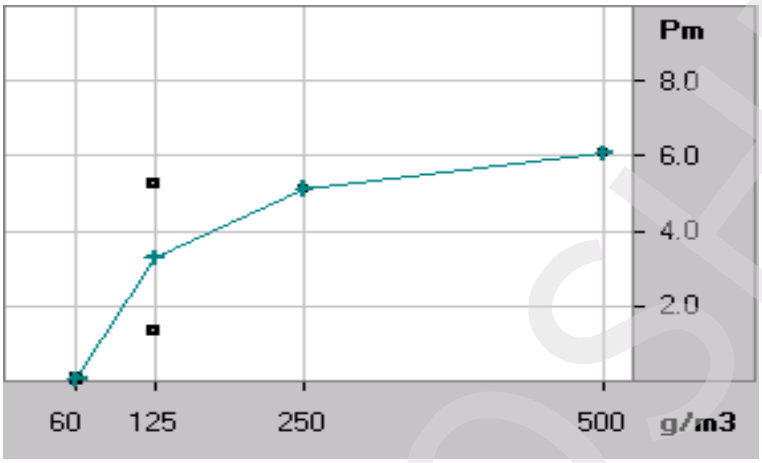
Prosin과 Prosin-500㎛의 시료는 점화원의 크기가 폭발하한농도에 영향을 준다고 해석할 수 있다. 즉, 점화원의 크기에 따라 LEL의 측정값이 달라진다.

[그림 43] ~ [그림 45]은 시료의 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.

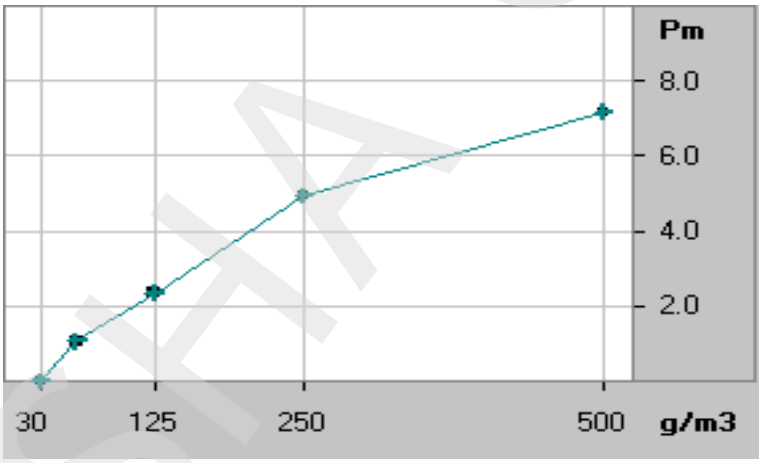


[그림 40] Prosin의 폭발하한계(LEL) 측정결과

KOSHA OSHRI

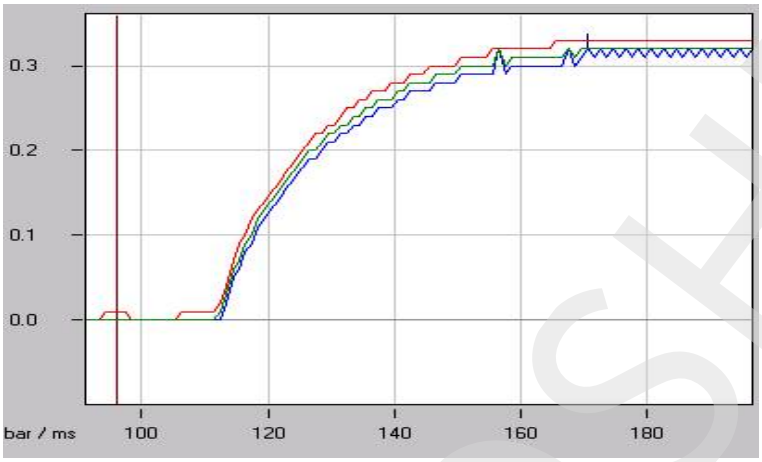


[그림 41] Prosin-500㎛의 폭발하한계(LEL) 측정결과

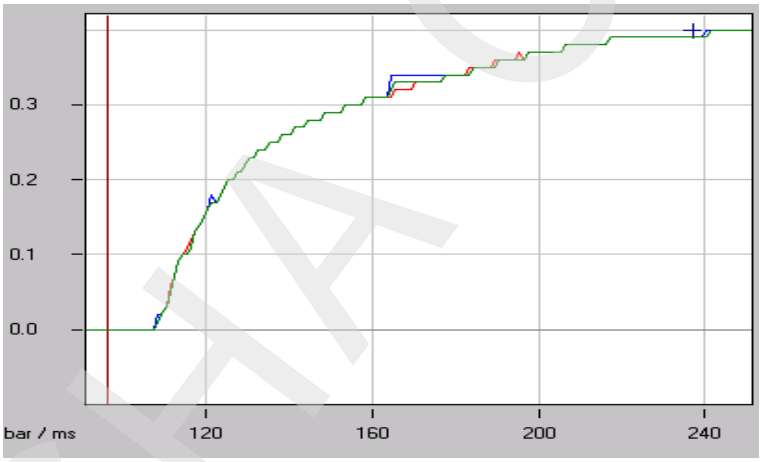


[그림 42] Threonine의 폭발하한계(LEL) 측정결과

KOSHA OSHRI

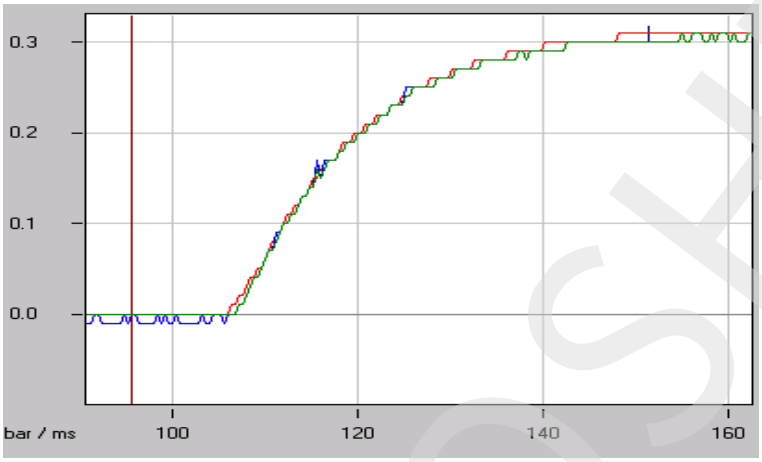


[그림 43] Prosin의 폭발하한계(LEL)에서 측정된 폭발압력 파형



[그림 44] Prosin-500㎛의 폭발하한계(LEL)에서 측정된 폭발압력 파형

KOSHA OSHRI



[그림 45] Threonine의 폭발하한계(LEL)에서 측정된 폭발압력 파형

2. 최소점화에너지(MIE) 측정 시험결과

1) 결과요약

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 MIKE 3을 이용하여 측정한 시험결과에 대한 요약을 <표 23>에 나타내었으며, Threonine 시료의 최소점화에너지가 훨씬 작은 것으로 나타났다.

<표 23> 최소점화에너지 시험결과

시료명	최소점화에너지	비고
Prosin	1000 mJ 이상	인덕턴스(L) : 1
Prosin-500㎛	1000 mJ 이상	인덕턴스(L) : 1
Threonine	100 ~ 300 mJ	인덕턴스(L) : 1

KOSHA OSHRI

2) 결과 및 고찰

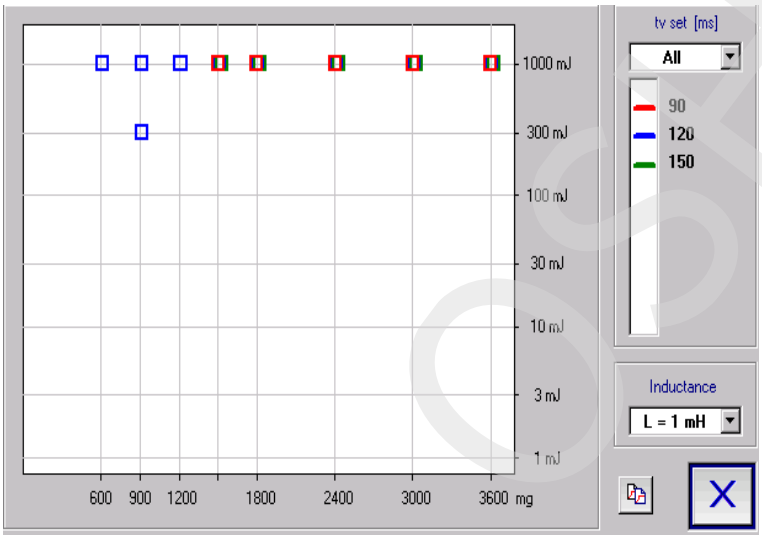
부유된 분진을 점화시킬 수 있는 최소점화에너지를 측정하기 위하여 다양한 농도 및 점화지연시간(tv)으로 시험을 실시한 결과를 [그림 46] ~ [그림 48]에 시험결과를 그래프로 표현하였다. 본 시험에서는 실질적인 최소점화에너지를 측정하기 위하여 인덕턴스가 있는 상태(L = 1)에서 최소점화에너지를 측정하였다.

각 시료의 최소점화에너지 측정은 점화지연시간(tv)를 90 , 120 , 150 ms로 각각 설정 한 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 Prosin 및 Prosin-500㎛의 시료는 현 장비로 측정할 수 있는 최소점화에너지의 최대 크기가 1,000 mJ이며, 최대 크기에서 폭발이 발생되지 않았으므로 Es 값의 산출이 불가능하였다.

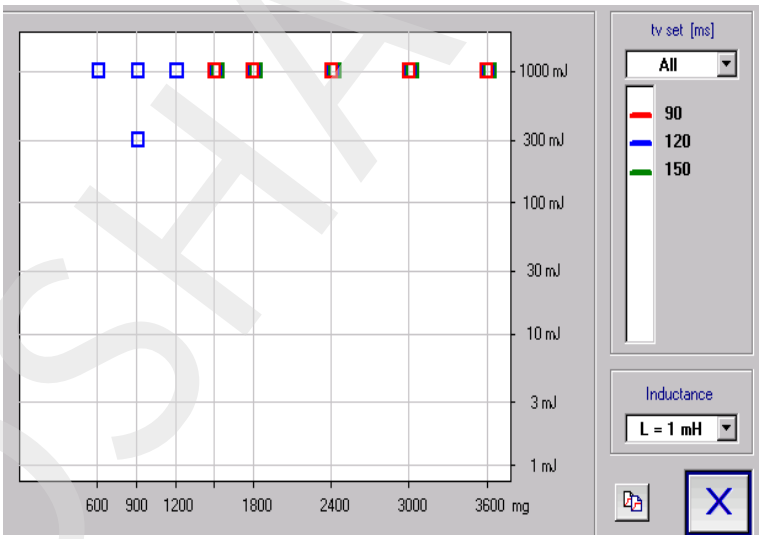
[그림 46]~[그림 48]에서 알 수 있듯이 Prosin 및 Prosin-500㎛ 두 시료 측정한 결과 장비의 최고 방전에너지인 1000 mJ에서 두 시료 모두 점화가 발생하지 않았다. 따라서 두 시료의 최소점화에너지는 1000 mJ 이상이 된다. 일반적으로 최소점화에너지가 10 mJ 이상의 값을 갖는 분진의 사용시에는 접지 등의 실질적인 점화원 제거 예방대책 만으로도 충분히 분진 폭발을 예방할 수 있다고 알려져 있다. 결과를 종합하여 보면 Prosin의 경우 10 J의 연속적인 에너지에서는 대부분의 농도에서 폭발이 일어나지 않았으며, 1 kJ의 화학적 에너지에서는 폭발이 발생하였으므로 Prosin의 점화에너지는 10 J < MIE < 1 kJ이라고 추정 할 수 있으며 Prosin-500㎛의 경우 10 J의 연속적인 에너지에서 500 g/m^3 이상의 농도에서 폭발이 발생하였으며 최소점화에너지 측정결과 1000 mJ의 전기적 점화에너지에

KOSHA OSHRI

서 폭발이 발생하지 않았으므로 Prosin-500㎛의 최소점화에너지(MIE)는 1000 mJ < MIE < 10 J 이라고 추정할 수 있다.



[그림 46] Prosin의 최소점화에너지 측정결과(□ : 비폭발, ■ : 폭발)



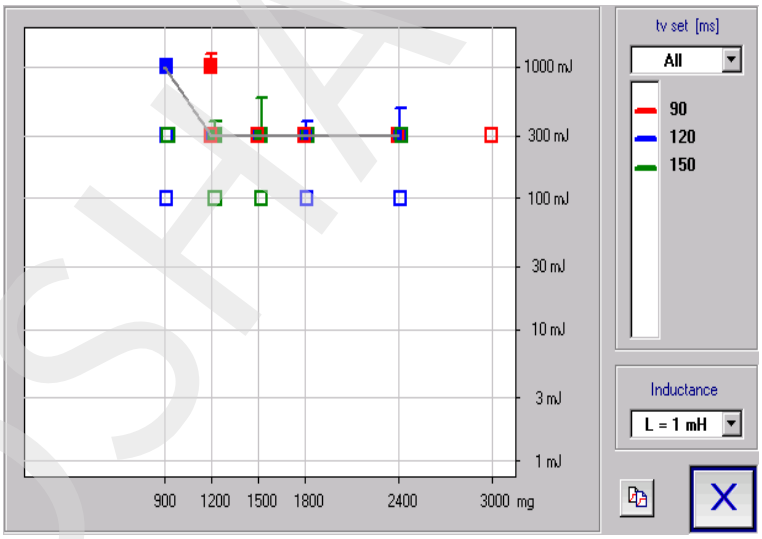
[그림 47] Prosin-500㎛의 최소점화에너지 측정결과
(□ : 비폭발, ■ : 폭발)

KOSHA OSHRI

[그림 48]에서와 같이 Threonine 시료는 점화지연시간 120 및 150 ms에서 300 mJ의 점화에너지에서는 다양한 농도에서 점화가 이루어 졌으며, 90 ms 점화지연시간에서 점화에너지 300 mJ에서는 점화 현상이 발생하지 않았으며, 점화에너지 1000 mJ 및 1200 mg/1.2 L의 농도에서 점화 현상이 관찰되었다.

120 ms 점화지연시간에서 점화에너지 300 mJ에서는 1,800 mg/1.2L ~ 2,400 mg/1.2L의 농도에서 점화 현상이 관찰되었으며, 150 ms 점화지연시간에서는 1,200 mg/1.2L ~ 1,500 mg/1.2L 농도에서 점화 현상이 관찰되었다. 100 mJ이하의 점화에너지에서는 세 가지 점화지연시간(90, 120, 150 ms) 모두 점화 현상이 관찰되지 않았다.

따라서 Threonine의 최소점화에너지는 100 mJ < MIE < 300 mJ로 표현되어지며, 또한 타 시험장비와 비교 목적으로 사용되는 Es 값은 200 mJ로 계산되어졌다.



[그림 48] Threonine의 최소점화에너지 측정결과(□ : 비폭발, ■ : 폭발)

KOSHA OSHRI

부유분진의 점화 민감도(Ignition Sensitivity)는 위험성평가 및 방호대책 수립을 위하여 중요한 인자이다. VDI 2263 Part6에서는 최소점화에너지가 10 mJ 이상이면 <표 24>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 있으므로, 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 24>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 24> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도

최소점화에너지	분 류	비 고
MIE ≥ 10 mJ	Normal ignition sensitivity	인덕턴스(L) : 0
3 mJ ≤ MIE < 10 mJ	Particularly ignition sensitive	인덕턴스(L) : 0
MIE < 3 mJ	Extremely ignition sensitive	인덕턴스(L) : 0

KOSHA OSHRI

Ⅳ. 결론 및 안전대책

본 위험성평가는 동물성 사료 첨가제인 Prosin, Prosin-500㎛ 및 Threonine 분진의 화재 및 폭발 사고 예방을 위한 기초자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되어졌으며, 해당 분진의 연소거동, 열분석, 자연발화온도, 축열저장시험, 분진폭발특성, 최소점화에너지 등의 화재·폭발위험 특성을 시험적으로 평가한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) 연소성 시험결과 Prosin 및 Prosin-500㎛ 두 개의 시료는 Burning Class (BC) 2로 약하게 점화된 후 즉시 소화되는 현상을 보였으며 이는 외부 화염 등에 노출되었을 경우 낮은 연소성을 가지고 있어 화재를 일으킬 위험성이 크지 않음을 보여주며 Threonine 시료는 스파크 발생 없이 화염 발생 및 화염을 전파시키면서 느리게 연소하는 현상을 보였고, 따라서 상온에서의 Burning Class(BC)는 5 및 연소속도 약 960초로, 이는 외부 화염 등에 노출되었을 경우 연소성을 가지고 있어 화재를 일으킬 위험성이 있음을 보여주고 있다.

2) 세 시료 모두 시험 규격(NF T 20-036)에서 규정하고 있는 자연발화점이 관측되지 않았으며, 이로 인한 폭발 등의 격렬함은 없는 것으로 판단되며, Threonine의 경우 용융에 의해서 온도가 일정하게 유지되는 구간을 보인 후에 발열이 발생하나, 자연발화로 판단할 수 있는 400 ℃를 초과하는 온도 상승은 보이지 않았다. 다만, Prosin-500㎛ 시료는 Prosin 시료를 Sieving한 시료로서 Prosin 시료에 비해 평균입도가 작으며, 이로 인한 비표면적 증가 및 공극률 저하로 낮은 열손실율과 반응성의 증가 때문에 축열 영향이 증가함을 나타내며, 보다 높은 발열 속도 및 최고온도를 발생하게 하는 것으로 추정할 수 있다. 이는 미세 분진에서의 축열에 의한 위

KOSHA OSHRI

험성이 더 크다는 것을 보여준다.

3) 세 시료 모두 150℃에서 1주일간 보관 한 축열저장시험 결과로 볼 때 공정관리 온도 및 보관온도를 150℃ 이하로 관리 시 축열에 의한 자기분해 위험성은 낮은 것으로 판단된다. 따라서, 축열에 의한 화재·폭발 등의 위험성은 낮은 것으로 사료 되며, 열분석 시험 결과, Threonine의 경우 승온속도에 따라 (200 ~ 250) ℃ 사이에서, Prosin은 200 ℃ 부근에서 산화분해가 시작되면서 발열현상이 일어난다.

4) 최대폭발압력(Pmax) 시험 결과 Prosin(8.1 bar), Prosin-500㎛ (7.8 bar) Threonine (7.8 bar)로 최대폭발압력은 세 시료가 비슷한 것으로 측정되었으며, 폭발하한농도(LEL)는 Prosin(60 g/m^3), Prosin-500㎛ (60 g/m^3) Threonine (30 g/m^3)으로 Threonie이 상대적으로 적은 농도에서도 분진폭발 가능성이 있으며, 부유분진의 폭발특성 시험 결과 분진폭발지수인 Kst 값에 따른 폭발등급은 시료 모두 St 1 [0 < Kst < 200, bar·m/s] 으로 폭발에 의한 위험성이 약한 분진으로 판명되었다.

5) 부유분진을 점화시키기 위한 최소점화에너지(MIE) 측정결과 Prosin 및 Prosin-500㎛ 두 시료는 1000 mJ< MIE 이며, Threonine의 경우 100 mJ < MIE < 300 mJ로 측정되었으며, 세 시료 모두 Normal ignition sensitivity로 분류되어 진다. 이는 실질적인 점화원만 제거하여도 분진폭발을 예방할 수 있다는 것을 의미한다.

이상과 같은 위험성 평가를 통하여 동종 재해를 예방하기 위하여 작업장 바닥 및 설비 등은 물기를 꽉 짠 젖은 걸레 등으로 일정 시간마다 분진 제거 작업을 통한 비산먼지를 최소화 하여야 한다. 집진기의 덕트는 분진의 퇴적이 발생하지 않도록 굴곡부 등을 최소화하며 퇴적상태를

KOSHA OSHRI

확인 할 수 있는 점검구의 설치 및 덕트의 재질은 도전성 재질을 사용하여 정전기 발생 방지를 위한 접지를 실시한다. 덕트 연결부에 비도전성 재질의 가스켓을 사용시 본딩에 의한 통전성 확보 및 점화원의 관리를 통하여 퇴적분진 및 부유분진으로 야기될 수 있는 화재 또는 폭발 예방이 가능 할 것으로 판단된다.

또한, 시료의 물리적 특성 시험 결과에서 알 수 있듯이 부유분진의 대한 민감할 정도의 위험성은 없는 것으로 나타났으나 충분한 점화에너지가 존재 시 약 8 bar의 폭발압력이 형성됨에 따라 건조설비 및 부속장치의 재질 선정 시 폭발압력에 견딜 수 있도록 설계 및 제작을 하거나 적절한 크기의 폭발압력방산구 등을 설치함으로서 폭발 발생 시 폭발압력이 건조설비 외부로 방출될 수 있도록 하여 폭발 시 피해를 최소화하는 것이 중요하다.

KOSHA OSHRI

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.

KOSHA OSHRI

〈〈연 구 진〉〉

연 구 기 관 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

연구책임자 : 이근원 (위험성연구팀장, 화학물질센터)
연 구 원 : 이수희 (연구원, 화학물질센터)
한우섭 (연구위원, 화학물질센터)
한인수 (연구원, 화학물질센터)
이정석 (연구원, 화학물질센터)
최이락 (연구원, 화학물질센터)

〈〈연 구 기 간〉〉

2011. 3. 5. ~ 2011. 08. 19.

동물성 사료첨가제의 화재·폭발 위험성평가
(2012-연구원-52)

발 행 일 : 2012년 2월
발 행 인 : 박 정 선
발 행 처 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원
화학물질센터
주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
전 화 : 042) 869-0320
F A X : 042) 869-9002
Homepage : http://oshri.kosha.or.kr
ISBN 978-89-93948-23-3

비매품

ISBN 978-89-93948-23-3