산업재해예방
안전보건공단
산업안전보건연구원

가교제 분체(ZDA)의 화재·폭발 위험성평가

2014년도 화학물질 위험성평가 보고서

산업안전보건연구원 화학물질센터

가교제 분체(ZDA)의 화재·폭발 위험성평가

요 약 문

본 위험성평가 보고서는 가교제인 ZDA(Zinc diacrylate) 분체에 대한 화재·폭발특성에 대한 자료를 생산하여 관련 사업장 및 기관 등에 기술자료로 제공함으로써 ZDA 분진에 의한 화학사고 예방에 필요한 안전대책 수립 시 활용을 목적으로 실시하였다.

이를 위해 ZDA 분체의 화재폭발 민감도에 대하여 자연발화온도, 열분석, 그리고 폭발하한농도를 조사하였고 폭발로 인하여 인적, 시설물에 대한 폭발피해를 평가하기 위하여 최대폭발압력, 분진폭발지수 등에 대한 시험을 실시하였다. 분진의 화재폭발특성에 영향을 주는 인자로서 분진 입경이 있는데 입도 특성에 따른 폭발특성을 제시하기 위하여 습식 입도분석기(Beckman Coulter LS 13320)를 사용하여 입도분포를 측정하였다.

ZDA의 입도분석 결과, 체적 기준의 평균입경은 5.909 μm의 결과를 얻었다. DSC를 이용한 시험 결과, 110 ℃부근에서 탈수로 추정되는 흡열이 관찰되었고, (30~500) ℃범위에서 가열에 의한 발열 거동은 bimodal의 형태로 나타났으며 이는 열중합 및 분해에 의한 발열로 추정된다. 열중합에 의한 발열개시온도는 DSC 시험시 사용되는 pan에 따라 차이가 있으나 (170~200) ℃에서 발열이 시작된다. TGA 시험 결과, 중량감소는 2단계로 나눌 수 있으며 (133 ~ 275) ℃ 범위에서 9 %, (276 ~ 457) ℃ 범위에서 55 %의 중량감소를 보였다. 자연발화온도는 307 ℃로 측정되었으며, 190℃ ~ 200 ℃ 부근에서 중합반응에 의한 발열피크가 발생하였다.

ZDA의 최대폭발압력(P_{max})는 5.8 bar, 최대폭발압력상승속도[$(dP/dt)_{max}$]는 354 bar/s로 측정되었으며, 최대폭발압력상승속도로 계산되어지는 분진폭발지수(Kst)는 96 m·bar/s로서 분진폭발등급은 St 1에 해당되어 약한 폭발력을 가지고 있다. 또한 폭발하한농도는 80 g/m^3으로 측정되었다. 부유분진을 점화시키기 위한 최소점화에너지(MIE) 측정결과 10 mJ < MIE < 1,000 mJ로 측정되었으며, 이는 Normal ignition sensitivity로 분류되어 진다. 이는 실질적인 점화원만 제거하여도 분진폭발을 예방할 수 있다는 것을 의미한다.

ZDA 분진에 의한 폭발은 분진폭발특성으로부터 폭발강도에 의한 위험성은 약하나, 제조공정에서 발생할 수 있는 정전기 방전에너지로 인하여 분진폭발이 발생할 수 있음을 알 수 있다. 또한 ZDA의 분체가 공정온도 등 170 ℃이상에서 존재하게 되면 중합반응 등에 의한 발열로 인하여 화재의 위험성이 존재한다고 할 수 있다.

KOSHA OSHRI

중심어 : ZDA, 가교제, 열분석, 자연발화온도, 최대폭발압력, 분진폭발지수, 폭발하한계, 최소점화에너지

KOSHA OSHRI

차 례

요 약 문 i

I. 서 론 1

1. 평가배경 및 목적 1
2. 평가 범위 및 항목 1

II. 시험 장비 및 방법 4

1. 입도분석 4
2. 열분석 시험 6
3. 퇴적분진의 자연발화점 시험 10
4. 부유분진의 폭발특성 시험 13
5. 부유분진의 최소점화에너지 측정시험 16

III. 결과 및 고찰 19

1. 입도분석 결과 19
2. 열분석 결과 20
3. 자연발화온도 측정 결과 26
4. 부유분진의 폭발특성 결과 28
5. 부유분진의 최소점화에너지 측정 결과 33

IV. 요약 및 결론 37

참고문헌 39

KOSHA OSHRI

표 차 례

<표 1> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 ㎛ 이상의 시료 ··············5
<표 2> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 ㎛ 이하의 시료 ··············6
<표 3> 열분석 측정방법의 종류 ··············6
<표 4> DSC measuring cell 사양 ··············7
<표 5> TGA 사양 ··············9
<표 6> 자연발화점 반복 허용차 ··············12
<표 7> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격 ··············16
<표 8> 입도분석 시험 결과 ··············19
<표 9> DSC 및 TGA 시험조건 요약 ··············20
<표 10> 각 온도에서 전환율에 도달하는 시간 ··············25
<표 11> ZDA 분진의 AIT 시험결과 ··············27
<표 12> ZDA 분진의 분진폭발특성 시험결과 ··············28
<표 13> 분진폭발 등급 ··············30
<표 14> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도 ··············36

KOSHA OSHRI

그 림 차 례

[그림 1] 입도분석 장치 ······ 5
[그림 2] DSC(Differential scanning calorimeter) ······ 7
[그림 3] TGA(Thermo gravimetric analysis) ······ 9
[그림 4] ZPA-3(semiautomatic autoignition tester) ······ 11
[그림 5] 고체 자연발화점의 측정 ······ 13
[그림 6] Modified Hartmann Apparatus ······ 14
[그림 7] Siwek 20-L Apparatus ······ 15
[그림 8] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3) ······ 18
[그림 9] ZPA 분진의 입도분포 ······ 19
[그림 10] ZDA의 DSC curve(개방형 pan 사용) ······ 22
[그림 11] ZDA의 DSC curve(밀폐형 pan 사용) ······ 23
[그림 12] 승온속도에 따른 DSC curve(밀폐형 pan 사용) ······ 23
[그림 13] 온도에 따른 전환율 변화 curve ······ 24
[그림 14] 전환율에 따른 활성화에너지 변화 curve ······ 24
[그림 15] 각 온도에서 시간에 따른 전환율 변화 ······ 25
[그림 16] ZDA의 TGA curve ······ 26
[그림 17] 자연발화 측정 시 ZDA 분진 및 가열로의 온도변화 경향 ······ 27
[그림 18] 자연발화점 측정 시험 종료 후의 시료 모습 ······ 28
[그림 19] ZDA 분진의 최대폭발압력 측정결과 ······ 29
[그림 20] ZDA 분진의 최대폭발압력상승속도 측정결과 ······ 31
[그림 21] 최대폭발압력상승속도에서 측정된 폭발 파형 ······ 31
[그림 22] ZDA 분진의 폭발하한계(LEL) 측정결과 ······ 32
[그림 23] 폭발하한농도에서 측정된 폭발 파형 ······ 33
[그림 24] ZDA의 최소점화에너지 측정결과(지연시간 60 ms) ······ 34

KOSHA OSHRI

[그림 25] ZDA의 최소점화에너지 측정결과(지연시간 90 ms) 34
[그림 26] ZDA의 최소점화에너지 측정결과(지연시간 120 ms) 35
[그림 27] ZDA의 최소점화에너지 측정결과 35

KOSHA OSHRI

I. 서 론

1. 평가배경 및 목적

본 위험성평가는 2014년 3월 부산지역본부 중대산업사고예방기술지원팀으로부터 (주)○○○○의 공정안전보고서 심사에 필요한 화학물질의 물리적 위험성 자료 요청으로 가교제 분체(ZDA : Zinc Diacrylate)에 대한 분진폭발 시험 의뢰 건을 접수하였다.

시험수행을 위한 문헌을 검색한 결과 가교제인 ZDA는 국・내외에서 다양한 산업분야에서 사용되고 있었으나 해당 분진의 화재・폭발에 대한 문헌은 찾아 볼 수 가 없었다.

본 위험성평가는 ZDA 분체에 대한 화재・폭발특성에 대한 자료를 생산하여 관련 사업장 및 기관 등에 기술자료로 제공함으로써 ZDA 분진에 의한 화학사고 예방에 필요한 안전대책 수립 시 활용을 목적으로 실시하였다.

2. 평가 범위 및 평가 항목

1) 평가 범위

사업장에 있어서 분진 형태의 원료를 사용하여 제품을 제조하거나 가공하는 과정에서 분진이 다량으로 발생하는 공정은 다양하게 존재하고 있다. 사업장에서 취급하는 분체의 종류나 조건은 다양하기 때문에 사용 분체의 위험성을 정확히 파악하는 것은 쉽지 않으며 그 위험성을 인지하지 못하여 발생하는 경우가 많다. 분진의 화재폭발을 방지하고 이를 예방하기 위한 안전대책을 강구하기 위해서는 평가 대상 분진이 얼마나 쉽게 착화하고 만일 착화가 되어 화재폭발로 이어졌을 경우에는 어느 정도의 위험성을 가지고 있는지를 사전에 상세히 조사하는 것이 중요하다. 이를 위해서 발화 및 화재폭발 특성에 대한 관련 평가시험을 하고 있다.

퇴적 분진은 그 자체만으로 폭발 위험성이 있을 뿐만 아니라 화재 발생 시에는 피해 확대의 요인으로 작용할 수 있다. 본 위험성평가에서는 먼저 퇴적 분진의 발화특성을 조사하기 위한 방법으로서 열중량분석시험장치(TGA ; Thermo-gravimetric analysis) 및 시차주사열량시험(DSC ; Differential scanning calorimeter)를 활용하여 승온속도에 따른 열적 발화거동을 검토하고 퇴적 상태 분진의 자연발화온도를 이해하기 위한 자료로서 활용하고자

KOSHA OSHRI

하였으며 실제 자연발화온도를 측정하여 열분석 결과와 비교 검토를 실시하였다. 또한 부유분진(Dust Clouds)의 상태에서의 폭발특성을 조사하였다. 부유분진에 대한 폭발위험성 시험평가 항목은 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발한하계(LEL), 최소점화에너지(MIE) 등이 있다.

2) 평가 항목

ZDA의 화재·폭발 위험성평가는 세 개의 시험분야로 구분하여 실시하였다. 그 첫 번째는 분진의 화재·폭발특성 데이터에 영향을 주는 인자인 입도크기(Particle size) 및 입도분포(Particle size distribution)를 측정한 물리화학 특성 시험이며, 두 번째는 퇴적분진의 발화특성 등을 조사하기 위하여 열분석과 자연발화온도 측정 시험을 실시하였다. 세 번째 시험분야는 부유분체(Dust clouds)의 화재·폭발 위험성 데이터를 측정하기 위한 본 시험이다.

(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 검토하기 위하여 측정이 필요하다.

(2) 퇴적분진(Dust Layers)의 화재・폭발특성 시험

퇴적분진(dust layers)의 열 안정성, 발화거동 등을 조사하기 위하여 열분석을 실시하였다. 또한 퇴적분진(dust layer)이 자연발화 할 수 있는 가장 낮은 온도인 자연발화온도(AIT)를 측정하였으며, 이는 퇴적분체를 다루는 공정의 상한온도 설정에 필요한 자료를 제공하여 줄 수 있다.

(3) 부유분진(Dust Clouds)의 화재・폭발특성 시험

부유분진(dust clouds)의 폭발특성치는 아래와 같이 최대폭발압력(Pmax) 등 4개 항목에 대하여 실시하였으며, 본 시험・평가로서 해당 부유분진의 폭발가능여부 등을 알 수 있다. 또한 Pmax와 폭발지수(Kst)로 폭발강도를 알 수 있는 자료를 제공하여 줌으로써 분진 폭발 시의 피해를 사전에 예측할 수 있으므로 피해를 최소화 하기 위한 방호장치(폭발압력방산구, 폭발억제장치 등) 설계 시에 활용할 수 있다. 폭발하한계로부터 분진폭발의 감도를 제시하여 줌으로써 얼마나 쉽게 착화 가능한지에 대한

KOSHA OSHRI

위험성의 지표로 활용될 수 있다. 또한 부유분진이 점화되기 위하여 필요한 최소의 에너지인 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.

가) 최대폭발압력(Pmax)
나) 폭발압력상승속도(dP/dt)
다) 분진폭발지수(Kst)
라) 폭발하한계(LEL)
마) 최소점화에너지(MIE)

KOSHA OSHRI

Ⅱ. 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, 수십개의 검출기(각각의 검출기는 고유의 각도값을 가짐)가 산란되는 레이저의 빛의 각도를 측정하게 되며 이를 통해 입자의 크기 및 분포를 측정하게 된다.

1) 시험장비

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

(1) 장비명

가) 장비명 : LS 13320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer

나) 제조사 : Beckman Counter

(2) 장비 구성 및 사양

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

나) 측정 가능한 입도범위 : 0.4～1,000 ㎛

(3) 시험 중 주의사항

분산매 선택 시에 시료가 녹지 않는 액체로 선택하여야 한다.

[그림 1] 입도분석 장치

2) 시험 방법

(1) 시험 규격 : KS A ISO 11357-1
(입자 크기 분석-레이저 회절법-제1부 : 일반원리)

(2) 시험 절차

가) 시료의 준비 : 시료를 굴절률을 알고 있는 분산용 액체(헥산)에 분산시키며 필요할 경우 Sonicator를 사용한다.

나) 시험 순서 : Software program의 실행 순서를 선택하여 실행시키면 세척, bubble 제거, blank 측정 등의 과정을 거친 후, 시료를 투입하면 입도 측정이 시작된다. 이 때 투입되는 시료의 농도는 obscuration 8~12 % 내에 있어야 한다.

(3) 결과 평가 : 총 3회 측정하여 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과값에 대하여 통계적 처리 절차를 거쳐 최종 입도값으로 결정한다. 재현성 허용편차는 <표 1> 및 <표 2>와 같다.

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

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

KOSHA OSHRI

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

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

2. 열분석 시험

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 DSC와 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	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 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·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 제공

KOSHA OSHRI

하며 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)

[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.

<표 4> 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 μW

KOSHA OSHRI

(2) 시험방법

가) 시험 규격 : ASTM E 537-12

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

나) 적용 대상 : 금속, 유무기 화합물, 고분자 등

다) 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 분위기하(유량 50 ㎖/min)에서 측정하였으며, (2~ 20) ℃/min의 승온속도로 (30 ~ 500) ℃의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

2) 열중량분석기(TGA ; Thermo Gravimetric Analyzer)

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)

KOSHA OSHRI

(a) TGA

(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 3] TGA(Thermo gravimetric analysis)

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 5> 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 7 mg을 분취하여 alumina (Aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 ㎖/min)에서 10 ℃/min의 승온속도 30∼ 800 ℃로 온도범위에서 측정하였다.

3. 퇴적분진의 자연발화점 시험

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 화재 폭발 특성과 관련되어 MSDS등에 기재되는 자연발화점은 외부에서 열원을 공급하면서 측정되는 물질의 최저발화온도를 의미한다.[1)]

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) 구성 및 역할

가) Main controller : 노의 온도 조절 및 기록, 측정을 위한 프로그램 선정 및 control parameter 설정

1) 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.

나) 오븐 : controller에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열함으로써 실제적으로 샘플이 투입되는 내부 flask를 가열

다) 자동 샘플 투입기 : 고점도 물질의 사전가열(pre-heating), 설정된 프로그램에서 지정된 샘플의 자동 공급. convection oven 타입으로 최대 90 ℃ 까지 Pre-heating 가능. (고체는 미사용)

[그림 4] ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester

(3) 시험 중 주의사항

가) ZPA-3를 이용하여 자연발화점을 측정하는 경우, 대류 등에 의해 영향을 받기 때문에 시험 중 후드는 작동시키지 않음.

나) 시료를 투입하는 용기는 망(mesh)으로 제작되어 있기 때문에 승온과정 중에서 발화를 위한 충분한 휘발성 성분이 발생되기 전에 상변화(용융)가 일어나면 해당 시료가 용기로부터 이탈되어 측정이 불가하므로 주의해야 함.

2) 시험 방법

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

(1) 시험 규격 : NF T 20-036(1985)

KOSHA OSHRI

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

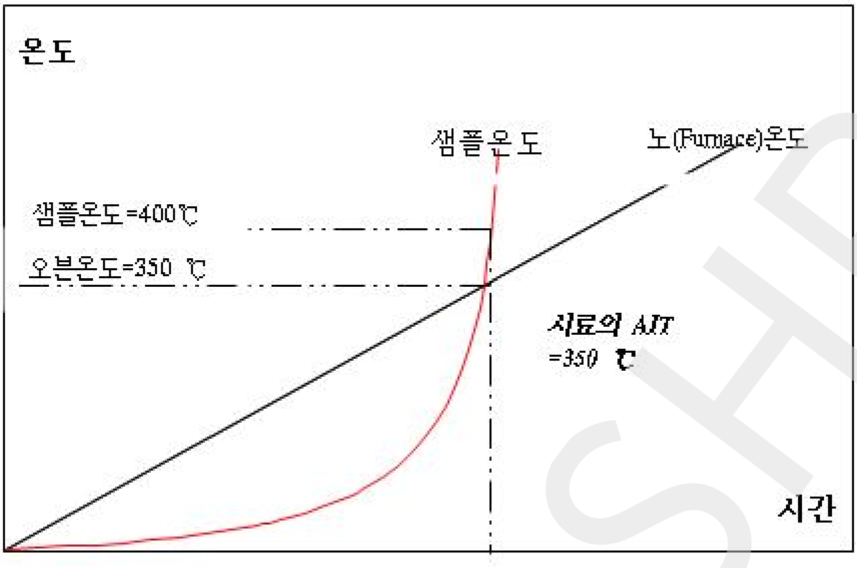
(2) 적용 대상 : 폭발성 물질이 아닌 고체 혹은 분체. (공기 중에서 산소와 결합하여 자연적으로 발화되는 물질은 적용 제외)
(3) 조건 및 주의사항 : 기본적으로 고체의 자연발화점은 시료의 입도 및 성상에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험을 수행할 경우에는 의뢰된 형태 그대로의 시료를 사용하여야 하며 임의로 가공을 하지 않는다. 또한 시험대상 시료는 망(mesh, 45㎛)으로 제작된 시료컵에 담겨지기 때문에 시료의 입자크기가 작거나, 측정온도범위에서 용융 등에 의한 시료의 이탈 가능성을 사전에 확인하여야 한다.
(4) 시험 절차
  가) 열중량분석이나 시차주사열량분석 등의 열분석 결과를 토대로 하여 예상 발화점(E-IP)값을 추정한다.
  나) 추정된 E-IP를 목표값으로 분당 0.5 ℃/min 속도 가열하여 샘플온도가 400 ℃를 초과하는 시점에서의 노(furnace)의 온도를 해당 시료의 자연발화점으로 결정한다. [그림 5] 참조
  다) 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3단계의 시험을 수행하며, 각 시험결과는 다음의 반복 허용차를 만족하여야 한다.

<표 6> 자연발화점 반복 허용차

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 5] 고체 자연발화점의 결정

4. 부유 분진의 폭발특성 시험

연소성 분진(Combustible dust)이 공정에서 가공되거나 취급하는 경우에는 언제든지 폭발 위험성이 존재한다. 분진폭발 위험성의 크고 작음은 분진의 유형과 가공 방법에 따라 다르다. 분진폭발 위험성평가 및 폭발 예방기술은 아래에서 기술될 시험 평가에 의한 결과에 의해 결정된다.

부유분진의 폭발 특성치는 폭발성 여부(Explosibility), 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발하한계(LEL), 최소산소농도(LOC) 등이 있다. 분진폭발특성치 측정을 위한 국제표준의 실험장비는 1 m3와 20-L Apparatus의 두 가지 장비가 있으며, 최근에는 편리하고 비용이 적게 드는 20-L Apparatus를 많이 사용하고 있다. 또한 분진폭발 특성값의 일부를 사전시험(Screening Test) 할 수 있는 장비로서 Modified Hartmann Apparatus도 사용되고 있다.

1) 시험장비

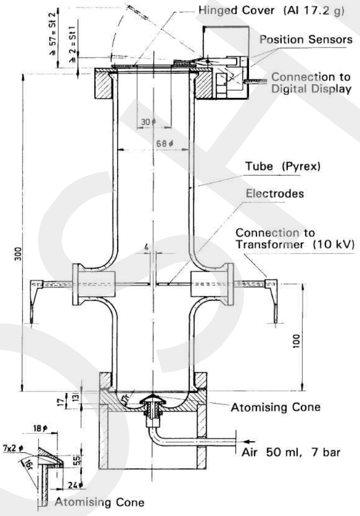
(1) Modified Hartmann Apparatus

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

KOSHA OSHRI

가) 장비명 : Modified Hartmann apparatus

나) 제작사 : Kuhner(스위스)



[그림 6] 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), Dust explosion index (Kst), Limiting oxygen concentration(LOC) 등이다.

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

가) 장 비 명 : Siwek 20-L Apparatus

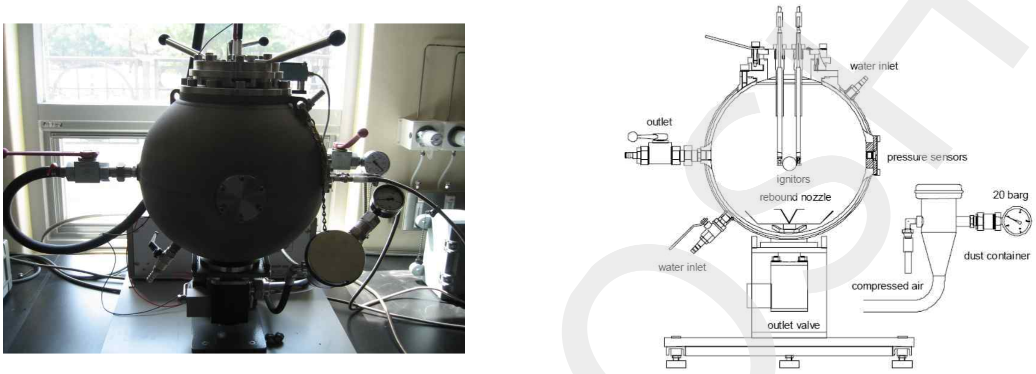
나) 제 작 사 : Kühner(스위스)

다) 운전압력 : 0~30 bar

라) 장비의 구성

KOSHA OSHRI

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



[그림 7] 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.

시료 분진이 착화되거나 시험장비에 경첩으로 구성되어 있는 커버가 열리게 되면 분진폭발이 가능한 물질로 분류되며, Indicating Instrument가 1을 지시하는 분진폭발은 실제 St 1(dust explosion class) 분진으로 간주된다. 하지만 St 0과 St 2의 분진으로서 판명하기 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 후에 판정하여야 한다.

KOSHA OSHRI

(2) 최대폭발압력, 폭발하한계, 최대압력상승속도

부유분진의 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst)를 산출하기 위한 최대압력상승속도[(dP/dt)max], 폭발하한계(LEL)는 Siwek 20-L Apparatus로 측정한다. 일정 농도의 분진을 6 리터의 분진 저장 컨테이너에 넣고 20 bar의 공기를 불어 넣어 분진 컨테이너에서 혼합시키고, 밸브를 순간적으로 열어 분진-공기 혼합물을 20 리터의 구형 용기 내에 부유·분산시킨 후에, 두 전극사이로 전압을 인가하여 화학점화기(Chemical iIgniters)에 의한 해당 농도에서의 분진-공기 혼합물의 폭발 여부 및 폭발 시에 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 분진농도 범위의 반복 실험을 통하여 폭발성, Pmax, (dP/dt)max, LEL 등의 폭발 파라미터을 측정한다. 분진폭발특성 시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 <표 7>과 같다.

<표 7> 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

5. 부유분진의 최소점화에너지 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 에

KOSHA OSHRI

너지로 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 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, 농도, 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].

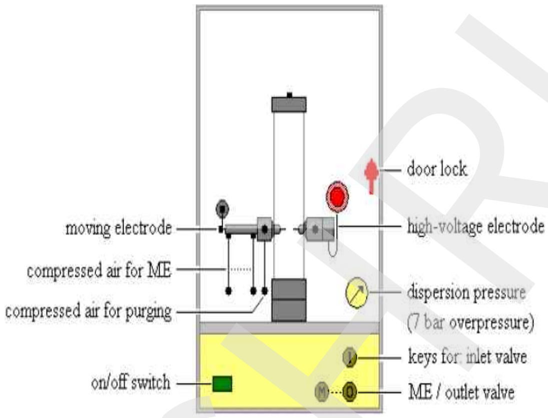
1) 시험장비

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

KOSHA OSHRI



[그림 8] 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"

KOSHA OSHRI

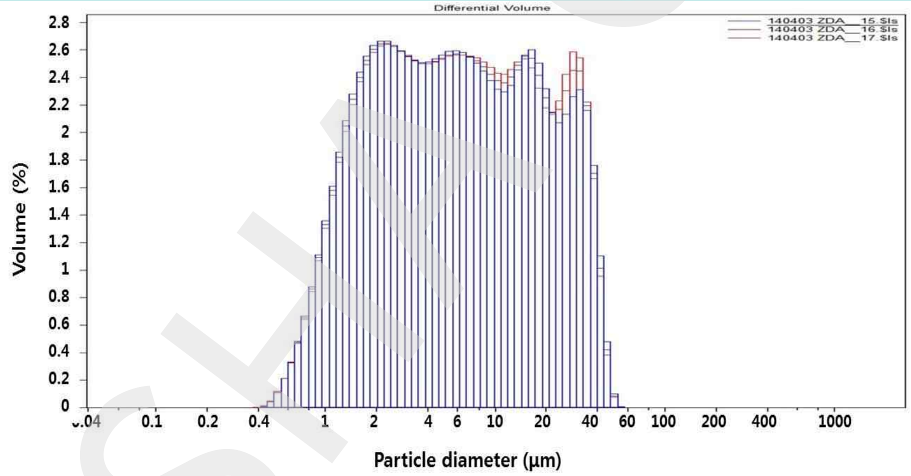
Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 입도분석 결과

시료의 3회 시험 평균값 결과를 <표 8>에 나타내었으며, 입도 그래프는 [그림 9]와 같다.

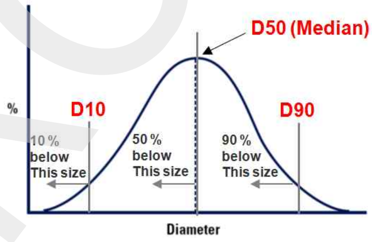
<표 8> 입도분석 시험 결과

시료명	X_{10}	X_{50}	X_{90}	D_{median}
	단위 [㎛]			
ZDA	1.350	5.909	27.73	5.909



[그림 9] ZDA 분진의 입도분포

※ 참조



D_{10}	전체 분포상에서 10 %일 때의 입도
D_{50} (Median)	전체 분포상에서 50 %일 때의 입도
D_{90}	전체 분포상에서 90 %일 때의 입도

2. 열분석(DSC, TGA) 결과

1) 시험조건

ZDA의 승온속도 및 개방 또는 밀폐 환경에 따른 열거동을 관찰하기 위해 DSC를 사용하였고, 얻어진 실험데이터를 Vyazovkin's Model free kinetics을 이용하여 온도에 따른 반응시간, 활성화 에너지(E), 전환율 등을 계산하였다. 또한 온도에 따른 중량변화는 TGA를 이용하여 관찰하였다.

<표 9> DSC 및 TGA 시험조건 요약

항목	승온속도 (℃/min)	시료량 (mg)	온도범위 (℃)	Pan 종류	분위기
DSC	2	1.24	30 ~ 300	High pressure crucible[2] (밀폐형)	Air
	5	1.19			
	10	1.22			
	20	1.13			
	5	1.47	30 ~ 500	Vented pan[3] (개방형)	Air
TGA	10	6.48	30 ~ 500	Open pan (개방형)	N_2

2) 결과 및 고찰

(1) DSC

가) Kinetic analysis

화학반응의 반응속도는 전환율(conversion, α), 온도(T), 시간(t)의 영향을 받는다. 전환율 함수[function of conversion, f(α)]로 표현되는 반응속도는 각 공정별로 다른 값을 가지며, 실험 결과로부터 결정되어야 한다. 단일 반응(single reaction)의 경우, n차(nth order)로 전환율 함수를 결정할 수 있으나

2) sealing tool을 이용하여 cover로 밀봉한 stainless steel재질의 pan으로 내압은 10 bar임.

3) sealing tool을 이용하여 cover를 덮은 후, piercing kit를 이용하여 (50 ~ 100) ㎛ 직경의 구멍(pinhole)을 내어 내부 압력과 외부 압력을 평형화시킴.

고분자 분해 등과 같은 복잡한 반응의 전환율 함수는 복잡하며 일반적으로 잘 알려지지 않았다.

본 위험성평가에서는 전환율 함수를 모르는 상태에서 활성화에너지를 계산하고자 model-free 방법를 이용하였다. 이 방법은 활성화에지가 전환율의 함수로 결정되며, 고분자 블랜드와 같이 전환율 함수에 따라 활성화에너지가 급격하게 변하는 혼합물의 분석에 매우 유용하다. Vyazovkin은 다수 승온속도(multiple heating rate)의 결과를 이용하여 간단하거나 복잡한 반응 모두에 적용할 수 있는 적분법(integral kinetic method)를 개발하였으며 본 위험성평가에서는 DSC의 제조사인 METTLER TOLEDO사에서 Vyazovkin 방법을 적용하여 제작한 model-free kinetic software를 이용하여 온도에 따른 반응시간, 활성화 에너지(E), 전환율 등을 계산하였다. 3개의 승온속도(β)로 측정하였으며, 각각의 conversion curve는 DSC에 의해 측정된 결과를 이용하여 계산하게 된다.

전환율 함수로 나타낸 반응속도식과 이 식을 승온속도 $\beta = dT/dt$로 나누면 다음 식(1)과 같다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad \rightarrow \quad \frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta} f(\alpha) \qquad (1)$$

$\frac{d\alpha}{dt}$: 반응속도 (s^{-1})
k : 속도상수 (s^{-1})
β : 승온속도 ($K\ s^{-1}$)

위 식(1)에서 k에 Arrhenius expression $k = k_0 e^{-E/RT}$ 를 대입하여 정리하면 식(2)와 같이 표현된다.

$$\frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = \frac{k_0}{\beta} e^{-E/RT} dT \qquad (2)$$

온도 T에서 전환율 α로 적분하면 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{f(\alpha)} d\alpha = g(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^{T} e^{-E/RT} dT \qquad (3)$$

E/2T 》1이므로 식 (4)와 같이 표현된다.

KOSHA OSHRI

$$\int_{T_0}^{T} e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \tag{4}$$

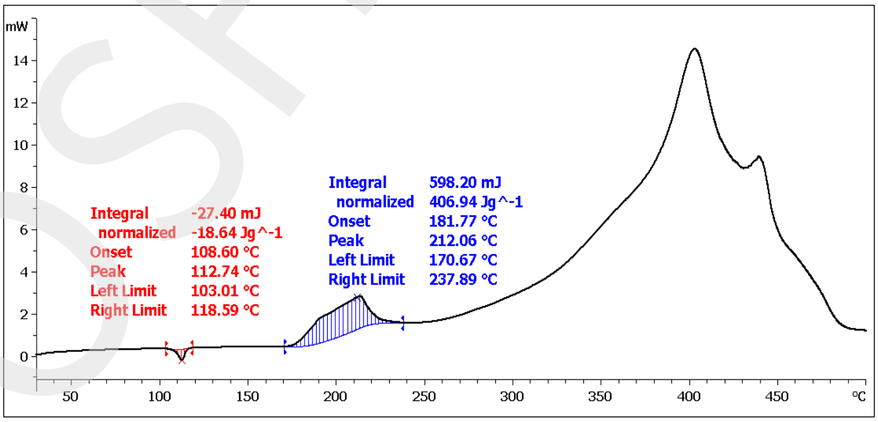
온도로 적분하여 로그화하면 식 (5)가 얻어진다.

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{Rk_0}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E}{R} \frac{1}{T_\alpha} \tag{5}$$

각 전환율에서의 활성화에너지는 ln(β/Tα2)와 1/Tα의 관계를 도시하여 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

나) 결과 및 고찰

[그림 10]은 50 ml/min 유량의 air 분위기에서 5 ℃/min의 승온속도로 수행한 DSC 실험 결과로서 110 ℃ 부근에서 흡열이 일어났으며, 가열에 따른 발열 반응거동은 bimodal의 형태로 나타났다. 문헌 등에 따르면 ZDA의 열분석 curve에서 첫 번째 흡열은 탈수(dehydration), 두 번째 발열은 열중합(thermal polymerization), 세 번째 발열은 분해(decomposition)반응으로 알려져 있다. 중합으로 추정되는 첫 번째 peak는 170 ℃ 부근에서 발열이 개시되며, 발열량은 407 J/g 이였다.

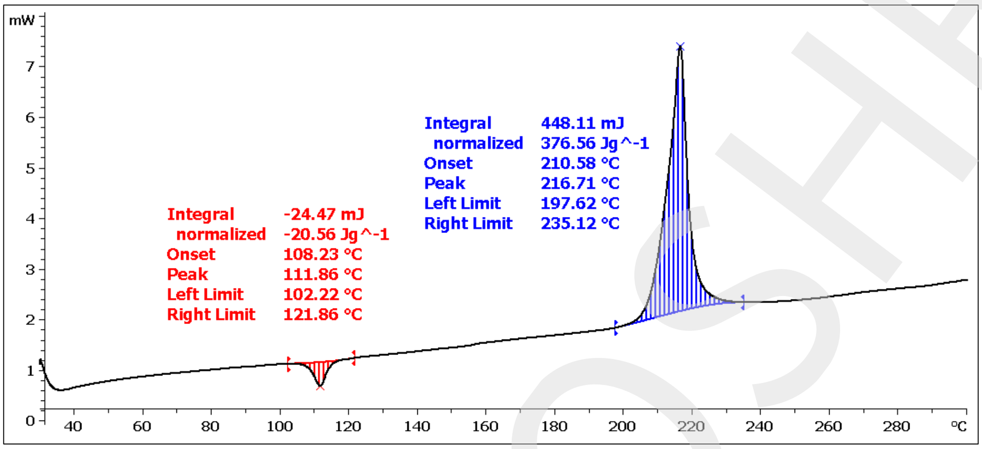


[그림 10] ZDA의 DSC curve (개방형 pan 사용)

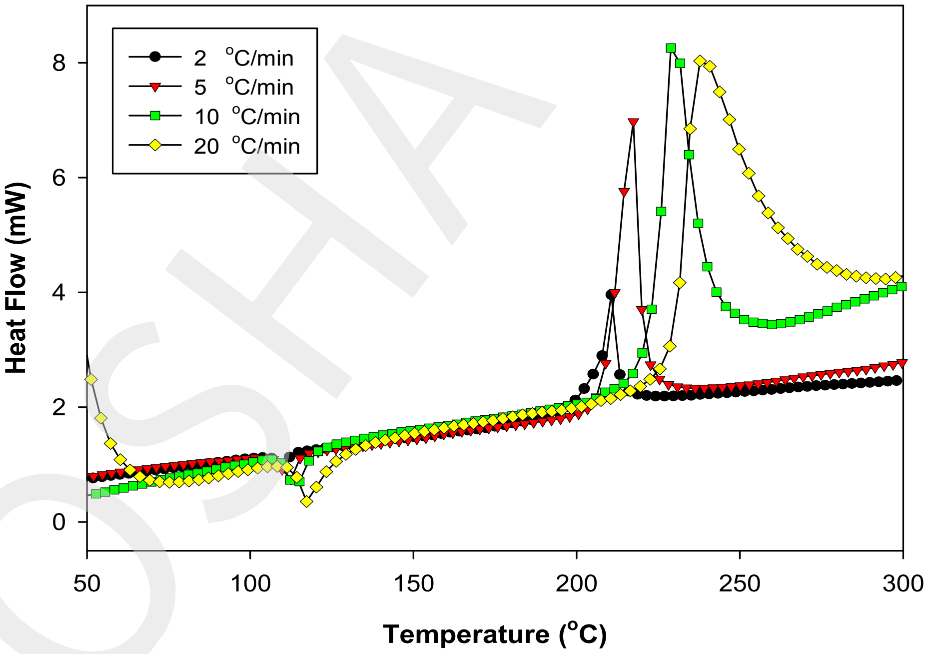
탈수반응으로 생성된 물의 증발에 의한 영향을 배제하고 분해, 반응 등에 의한 발열반응을 관찰하기 위해 내압이 10 bar인 High pressure crucible에

KOSHA OSHRI

시료를 넣어 밀봉한 후, DSC를 측정하였다. [그림 11]은 밀폐형 pan에 시료를 담고 5 ℃/min의 승온속도로 수행한 DSC curve로 108 ℃ 부근에서 흡열이 일어난 후, 200 ℃부근에서부터 급격한 발열현상이 관찰되었다.



[그림 11] ZDA의 DSC curve (밀폐형 pan 사용)

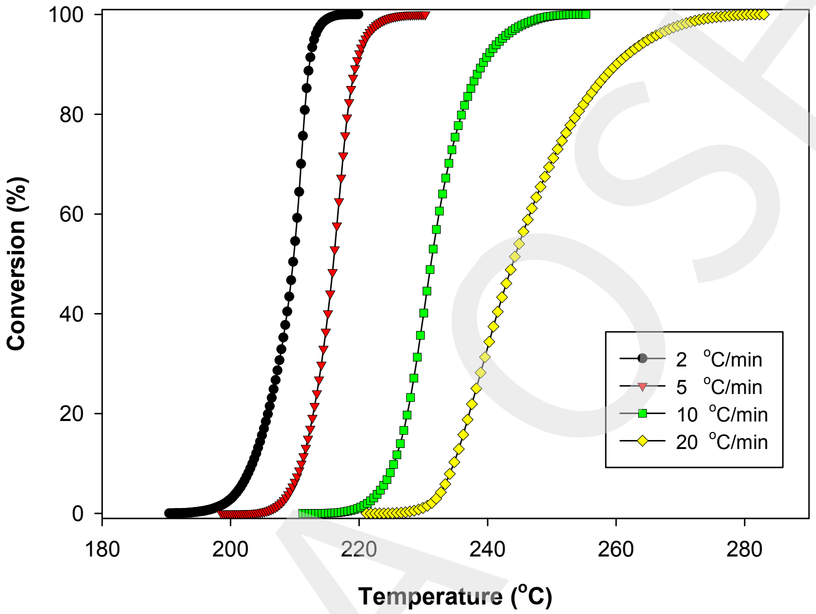


[그림 12] 승온속도에 따른 DSC curve (밀폐형 pan 사용)

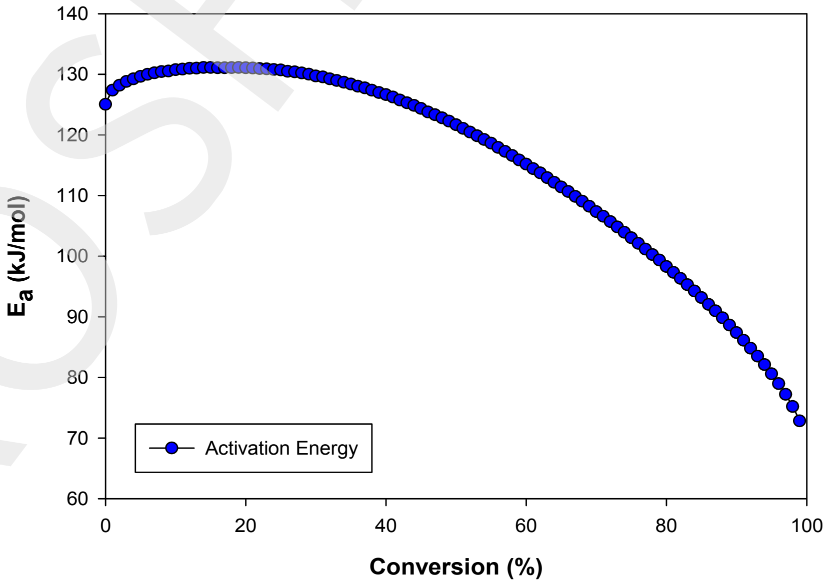
Model free kinetic을 적용하고자 (30~ 300) ℃ 범위에서 2, 5, 10, 20 ℃/min 4개의 승온속도로 실험을 수행하였으며, [그림 12]에 나타내었다. 승온속도가 증가함에 따라 발열 peak가 고온축으로 이동하였으며 이는 시료에

KOSHA OSHRI

열이 가해지는 시간이 짧아지게 되어 시료의 내부까지 필요한 열이 충분히 전달되지 않기 때문에 최대발열온도가 점차 고온으로 전이되는 것으로 이해할 수 있다. 승온속도에 따라 약간의 차이는 있으나 (200 ~ 240) ℃ 구간에서 발열이 시작된다. [그림 12]의 발열 curve를 이용하여 Tα vs α 로 풀롯하면 전환율 curve를 얻을 수 있으며 [그림 13]에 나타내었다.



[그림 13] 온도에 따른 전환율 변화 curve

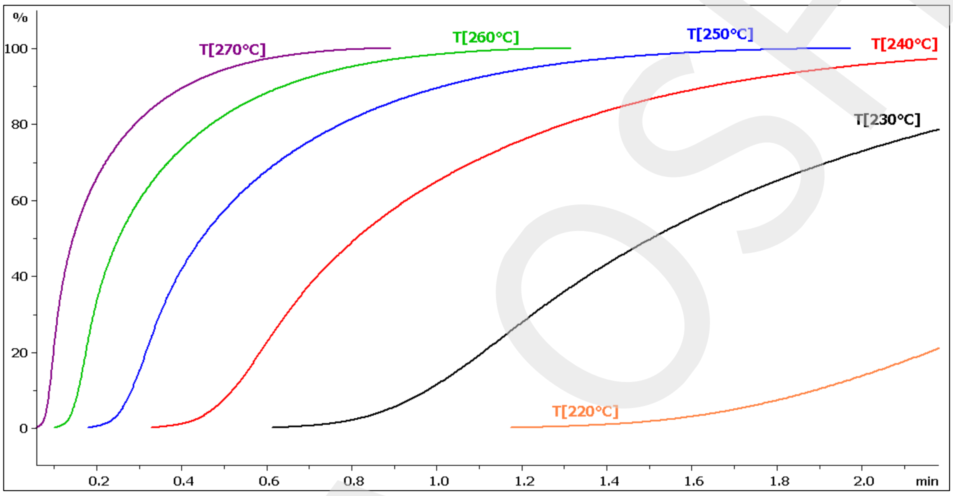


[그림 14] 전환율에 따른 활성화에너지 변화 curve

KOSHA OSHRI

각 전환율에서의 활성화에너지는 식 (5)에서 ln(β/Tα2)와 1/Tα의 관계를 도시하여 기울기로부터 계산할 수 있으며 [그림 14]에 나타내었다. 활성화에너지는 전환율 변화에 따라 (70 ~ 130) kJ/mol의 범위 내에 분포하고 있다.

[그림 15]은 Advanced MFK(Model Free Kinetic) software option을 사용하여 얻은 curve로서 각각의 등온 온도조건에서 시간에 따른 전환율 변화를 예측할 수 있으며 <표 10>에 값을 나타내었다.



[그림 15] 각 온도에서 시간에 따른 전환율 변화

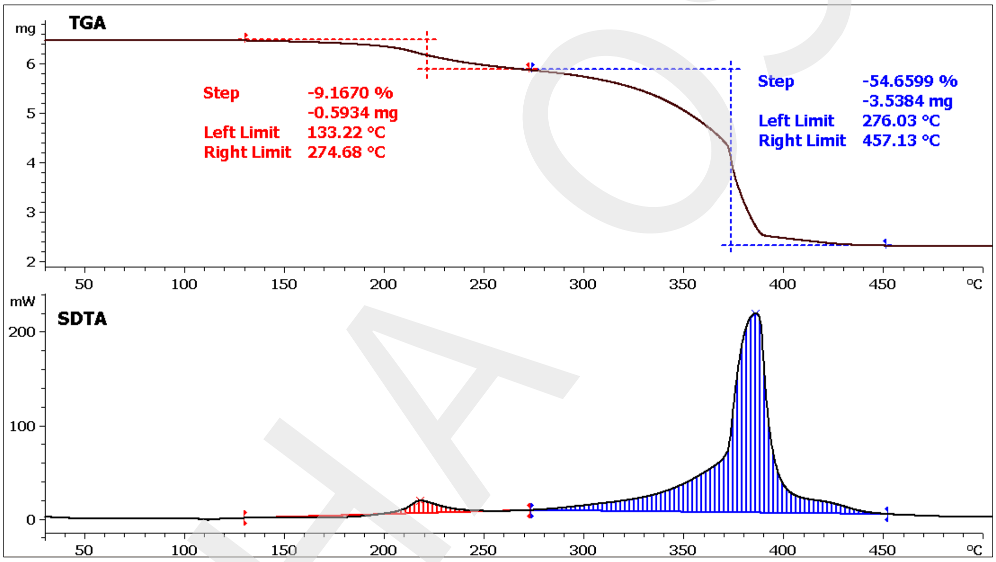
<표 10> 각 온도에서 전환율에 도달하는 시간

Conversion (%)	Temperature (℃)				
	220	230	240	250	260
10	1.89	0.98	0.52	0.28	0.16
20	2.16	1.11	0.59	0.32	0.17
30	-	1.23	0.65	00.35	0.19
50	-	1.51	0.81	0.45	0.25
75	-	2.07	1.18	0.69	0.41
90	-	-	1.65	1.02	0.64

KOSHA OSHRI

(2) TGA

[그림 16]의 위 그림은 ZDA의 온도에 따른 열중량변화를 나타낸 TGA 그래프이며, 아래 그림은 TGA와 동시에 측정되는 Heat flow 변화를 나타낸 SDTA (Single Differential Thermal Analysis) 그래프이다. 중량감소는 2단계로 나눌 수 있으며 첫 번째 단계는 (133 ~ 275) ℃ 범위에서 중량감소가 일어나며, SDTA 그래프의 ZDA의 열중합에 의한 발열로 추정되는 peak 범위와 일치한다. 두 번째 단계는 (276 ~ 457) ℃ 범위에서 중량감소가 일어나며, ZDA 또는 ZDA의 열중합에 의해 생성된 고분자의 분해로 인한 감소로 판단된다. cell 내부 잔류물은 약 2. 35 mg(36 %)이며, 실제 실험은 800 ℃까지 가열하였으나, (457 ~ 800) ℃까지 중량변화는 없었다.



[그림 16] ZDA의 TGA curve

3. 자연발화온도(Autoignition temperature) 측정 결과

1) 결과요약

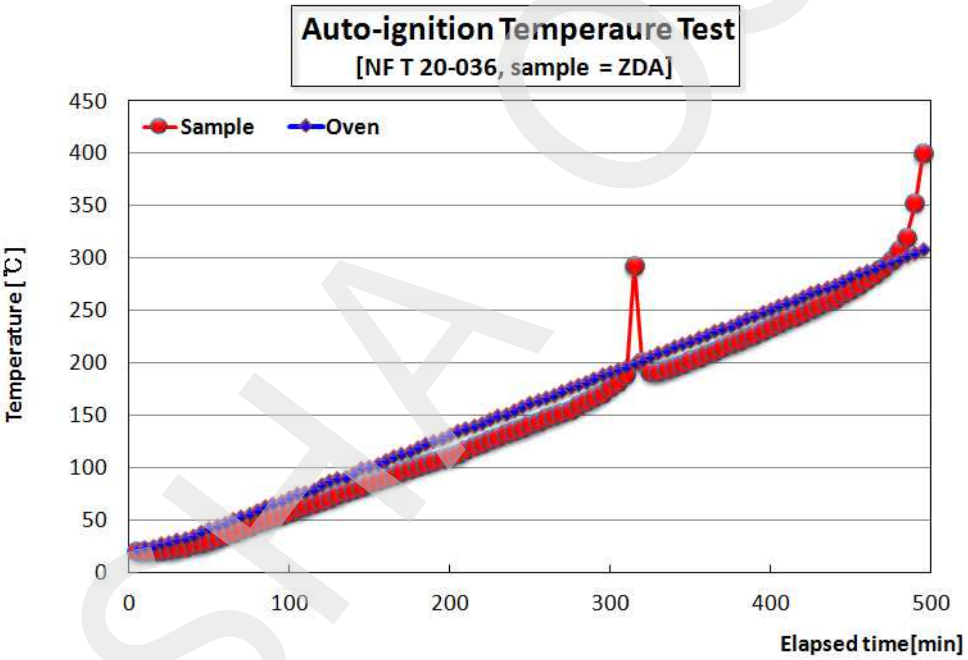
시험에 사용된 시료는 고분자 성형등에 첨가제로 사용되는 가교제(ZDA : Zinc diacrylate)로써 시료의 외관은 백색의 부분 응집된 형태의 분체로써 흐름성은 거의 없음. 사전에 측정된 열중량분석 결과(TGA)를 바탕으로 예상 발화점은 380 ℃에서 390 ℃ 사이로 설정하여 총 2회의 시험을 진행하였으며, 세부 결과는 다음 <표 11>와 같다 .

<표 11> ZDA 분진의 AIT 시험 결과

	투입량 [g]	wt. loss [%]	측정값 [℃]	보정값 [℃]	평균/표준편차 [℃]
1회	1.9383	63.8	308.3	306.8	307.4/0.78
2회	1.7921	63.9	309.4	307.9	

2) 상세결과

시험규격(NF T 20-036)에서 규정된 조건을 기준으로 시험이 진행됨에 따라서 시간에 따른 가열로 및 시료의 온도변화를 [그림 17]에 나타내었다.



[그림 17] 자연발화 측정 시 ZDA 분진 및 가열로의 온도변화 경향

ZDA의 경우, [그림 17]에서 보는 바와 같이 시험규격에서 규정한 발화온도[4]에 도달하기 전(190 ℃에서 200 ℃사이)에 한 개의 발열 peak이 관측된다. 이러한 중간 발열은 사전에 실시한 열중량분석에서도 유사하게 나타났는데, ZDA의 열분해 후 발생되는 아크릴레이트의 중합반응의 결과에 의한 발열로 추정된다. [그림 18]은 자연발화점 측정 시험 종료 후 시료의 모습을 보여주고 있다.

4) NF T 20-036에서 고체 시료의 자연발화점은 축열에 의한 시료의 온도가 400℃를 초과하는 시점에서 가열로의 온도로 규정.

시험 종료 후 시료셀 내부 / 시험 종료 후 고형분을 파쇄한 모습

[그림 18] 자연발화점 측정 시험 종료 후의 시료 모습

4. 부유분진의 폭발특성 결과

1) 결과요약

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 ZDA 분체에 대한 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발하한계(LEL), 최소점화에너지(MIE)에 대하여 시험을 실시하였으며, 그 결과에 대한 요약은 <표 12>과 같다.

<표 12> ZDA 분체의 분진폭발 특성 시험결과

시험항목	분진폭발특성	시험장비	비고
최대폭발압력 [Pmax, bar]	5.8	Siwek 20-L Apparatus	
(dP/dt)max [bar/s]	354	Siwek 20-L Apparatus	
분진폭발지수 [Kst, m·bar/s]	96	Siwek 20-L Apparatus	(dP/dt)max 값으로 계산
폭발등급	St1		Kst값으로 분류 함.
폭발하한계 [LEL, g/m^3]	80	Siwek 20-L Apparatus	

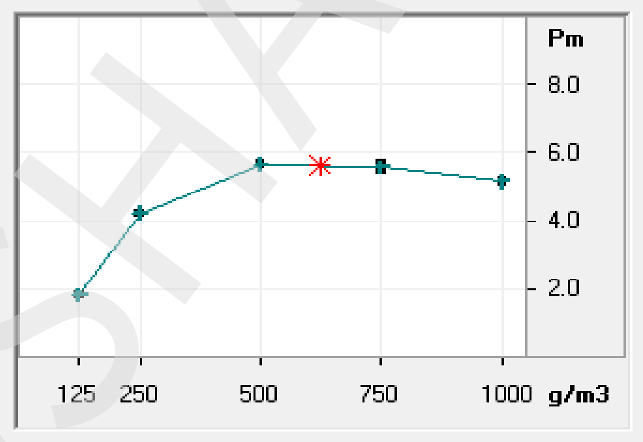
2) 결과 및 고찰

(1) 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 L이상인 경우 폭발 용기의 부피에 영향을 받지 않고 일정한 것으로 밝혀졌다. 즉, 해당분진이 폭발 시 발생시킬 수 있는 최대압력은 폭발이 이루어지는 용기의 부피가 20 L이상이라면 항상 같은 값이 측정되어 진다는 것을 의미한다.

다양한 농도에서 실시된 폭발압력(Pm) 측정 결과를 [그림 19]에 나타내었다. 시험 규격에 의하여 최대폭발압력이 측정된 농도의 앞, 뒤 농도에서 총 3회 반복한 결과 [그림 19]와 같이 ZDA 분진의 경우 125g/m^3의 농도에서 1.8 bar의 폭발압력을 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력도 증가하다가 500 g/m^3의 농도에서 최대폭발압력인 5.8 bar를 나타내었고 이후의 농도에서는 다시 감소하는 현상을 나타내었다. 따라서 가교제인 ZDA 분진의 최대폭발압력은 5.8 bar로 결정되었다.



[그림 19] ZDA 분진의 최대폭발압력 측정결과

(2) 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 계산되어진

KOSHA OSHRI

다[4].

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

최대폭발압력상승속도는 Pmax와 달리 폭발용기의 용적에 따라 값이 달라진다. 일반적으로 용기가 증가할수록 (dP/dt)max 값은 감소한다. Kst 값은 폭발용기의 부피가 20 L이상이면 일정한 분진/공기 혼합물에 대하여 폭발용기 부피에 관계없이 일정 하다는 것이 많은 실험으로부터 입증되고 있다.

Kst 값의 주된 용도는 폭발압력의 경감을 위한 폭발방산구의 설계와 자동폭발억제장치의 방호대책을 강구하는데 중요한 데이터로 활용된다.

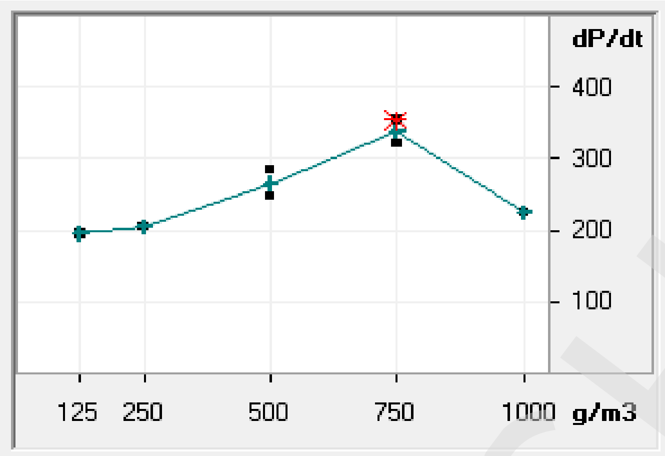
분진폭발지수인 Kst 값에 따라 폭발등급은 <표 13>와 같이 세 개의 등급으로 나눠진다.

<표 13> 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

최대폭발압력상승속도[(dP/dt)max]를 측정하기 위하여 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 다양한 농도에서 분진폭발 시 발생하는 (dP/dt)max를 측정하였으며, 최대폭발압력 시험과 마찬가지로 최대폭발압력상승속도가 측정된 농도 앞, 뒤 3회 반복 시험을 실시하였다. 그 결과를 [그림 20]에 그래프로 나타내었다. ZDA 분진의 폭발압력상승속도는 125 g/m^3에서 195 bar/s를 나타내며 농도가 증가할수록 폭발압력상승속도가 증가하다가 750 g/m^3의 농도에서 최대폭발압력상승속도인 354 bar/s를 나타내었으며 이후의 농도에서는 다시 감소하는 현상을 나타내어 최대폭발압력상승속도는 354 bar/s임을 알 수 있다.

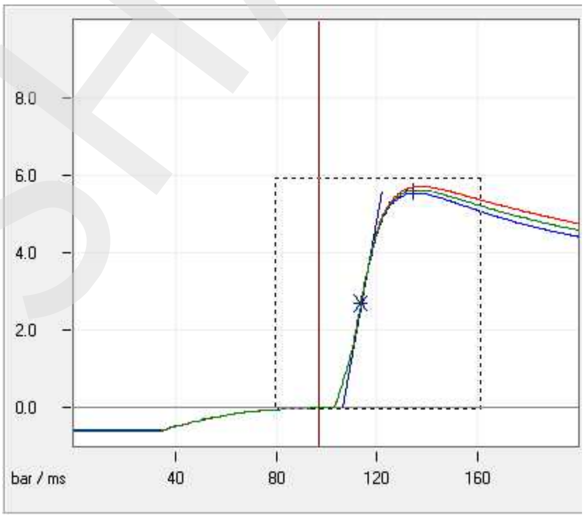
KOSHA OSHRI



[그림 20] ZDA 분진의 최대폭발압력상승속도 측정결과

최대폭발압력상승속도로부터 Cubic law를 적용한 ZDA 분진의 분진폭발지수 Kst 값은 96 [m·bar/s] 으로 계산되어지며, 이는 모두 <표 13>의 폭발등급으로 구분하면 St 1으로 분류되어 질 수 있다.

[그림 21]은 최대폭발압력상승속도가 측정된 분진의 농도인 750 g/m^3에서의 폭발압력파형을 나타낸 그래프이다. [그림 21]에서 알 수 있듯이 연소시간이 31 ms로 상당히 짧다는 것을 알 수 있다.



[그림 21] ZDA 분진의 최대폭발압력상승속도에서 측정된 폭발 파형

KOSHA OSHRI

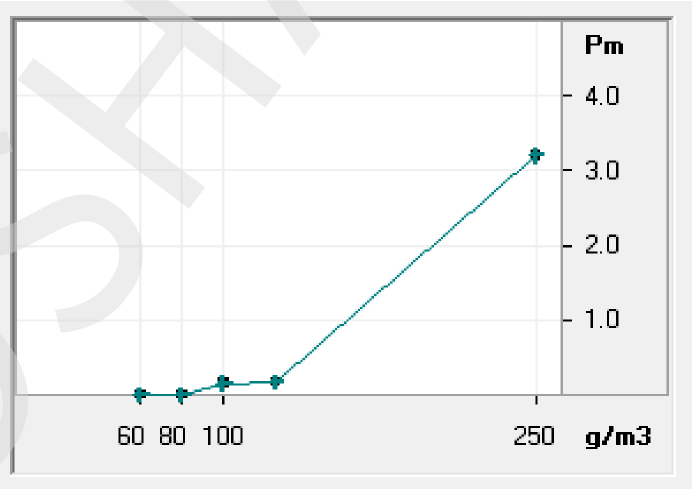
(3) 폭발하한계(LEL)

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.

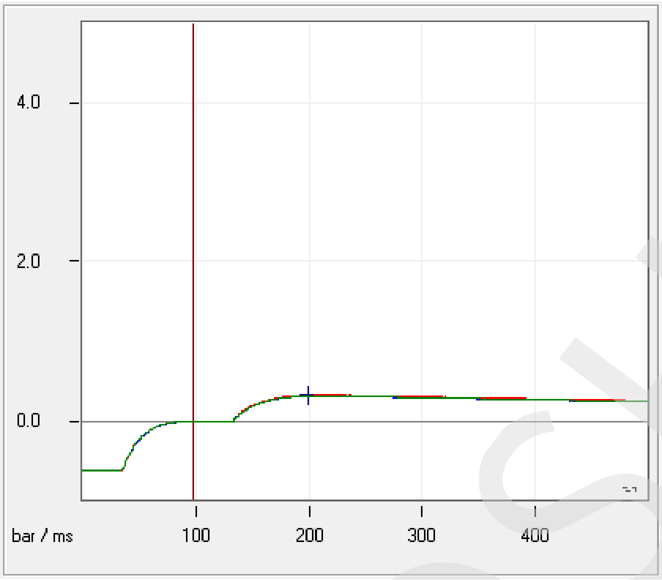
각 분진에 대한 시험결과는 [그림 22]에 그래프로 나타내었으며, 그림에서 알 수 있듯이 시험규격(EN 14034-3) 판정기준으로 순수 분진에 의한 폭발압력의 값(Pm)이 0.2 bar[또는 보정되지 않은 압력(Pex) 0.5 bar 이상] 이상이 되어야 폭발이라고 간주한다.

따라서, ZDA 분진은 80 g/m^3 의 농도에서 3회 모두 폭발이 발생되지 않았으므로 해당 농도가 분진의 폭발하한계(LEL)이라고 볼 수 있다. [그림 23]은 폭발하한농도에서 측정된 폭발압력파형을 보여주고 있는 그래프이다. 그래프에서 알 수 있듯이 분진폭발에 의한 압력이 생성되지 않는 것을 알 수 있다.



[그림 22] ZDA 분진의 폭발하한계(LEL) 측정결과

KOSHA OSHRI

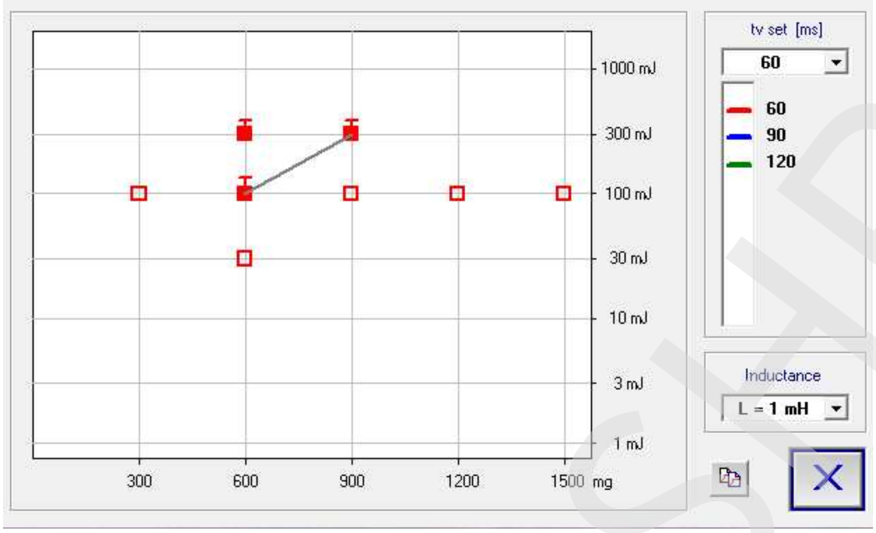


[그림 23] ZPA 분진의 폭발하한농도에서 측정된 폭발파형

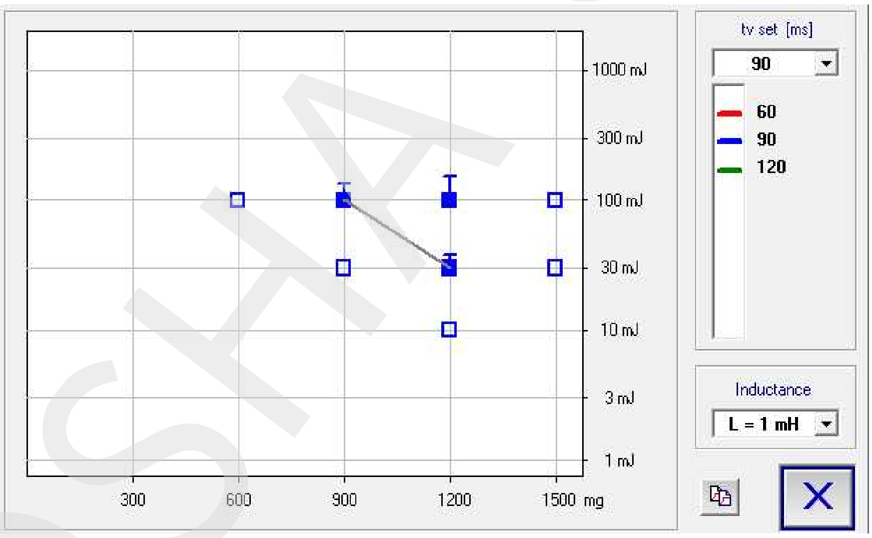
5. 부유분진의 최소점화에너지 측정 결과

분진운의 일부분에 일정 크기의 에너지를 가하면 분진운이 착화 또는 폭발을 일으키게 되는데 이 때 필요한 최소 크기의 에너지를 최소점화에너지(MIE)라고 한다. 최소점화에너지는 입경 크기 및 분진 분산 후의 지연시간에 영향을 받는데 일반적으로 분진의 입경이 작아질수록 최소점화에너지도 작아진다. ZDA의 분진농도를 변화시키면서 최소점화에너지(MIE)를 측정하였다. 분진 분산 후의 지연시간(tv)의 변화에 따른 MIE를 조사하였으며 점화 지연시간은 각각 60 ms, 90 ms, 120 ms로 설정하여 실험을 실시하였다. [그림 24]는 점화 지연시간이 60 ms에서의 최소점화에너지를 측정한 그래프이며, 이 경우 최소점화에너지는 30 mJ < MIE < 100 mJ로 측정되었다. [그림 25]는 점화 지연시간이 90 ms에서의 최소점화에너지를 측정한 그래프이며, 이 경우 최소점화에너지는 10 mJ < MIE < 30 mJ로 측정되었다. [그림 26]는 점화 지연시간이 120 ms에서의 최소점화에너지를 측정한 그래프이며, 이 경우 최소점화에너지는 100 mJ < MIE < 300 mJ로 측정되었다. [그림 27]은 측정한 모든 점화 지연시간에 대하여 최소점화에너지를 측정한 결과를 나타낸 그래프이며, [그림 27]에서 알 수 있듯이 ZDA의 최소점화에너지는 10 mJ < MIE < 30 mJ임을 알 수 있다.

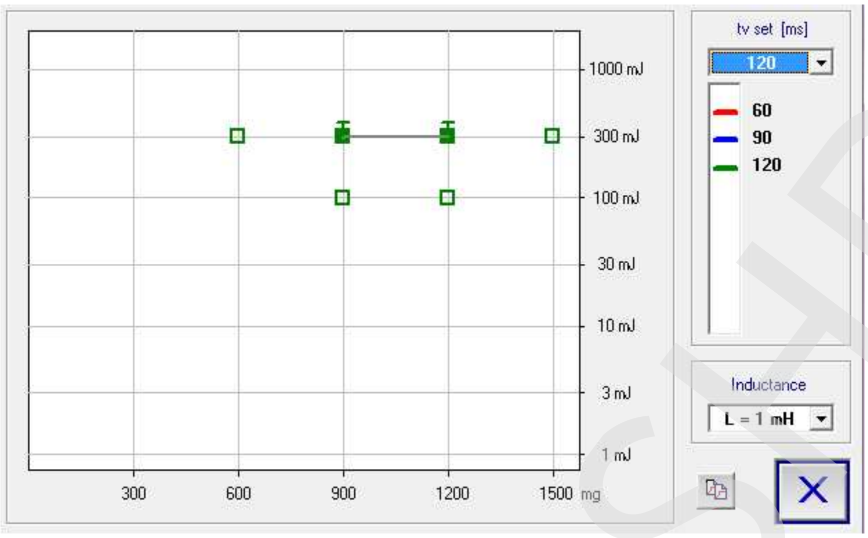
KOSHA OSHRI



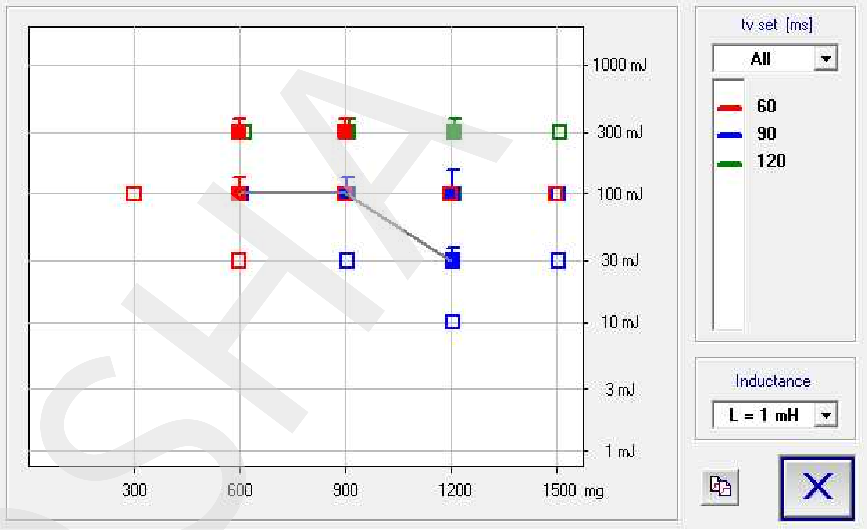
[그림 24] ZDA의 최소점화에너지의 측정결과 (지연 시간 60 ms)



[그림 25] tv=90 ZDA의 최소점화에너지의 측정결과 (지연 시간 90 ms)



[그림 26] tv=120 ZDA의 최소점화에너지의 측정결과 (지연 시간 120 ms)



[그림 27] 부유 ZDA의 최소점화에너지의 측정결과

KOSHA OSHRI

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 ZDA 분진의 점화 민감도는 Normal ignition sensitivity로 분류할 수 있다.

<표 14> 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

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 일반적으로 인덕턴스가 존재하는 상태에서 측정된 최소점화에너지가 더 작기 때문에 안전을 위한 관점에서 볼 때 본 기준을 적용하여도 무방하다고 할 수 있다.

KOSHA OSHRI

IV. 요약 및 결론

본 위험성평가는 가교제 분체(ZDA)의 화재 및 폭발 사고 예방을 위한 기초자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되어졌으며, 해당 분체의 입도분석, 열분석, 자연발화점, 분진폭발 특성, 최소점화에너지 등의 화재·폭발위험 특성을 시험적으로 평가한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) ZDA의 입도분포를 측정하였으며 그 결과 체적 기준의 평균입경은 5.909 µm의 결과를 얻었다. 이는 위험성평가에 사용된 ZDA 분체의 시료는 미세분진으로 이루어져 있음을 보여주고 있다.

2) DSC를 이용한 시험 결과, 110 ℃부근에서 탈수로 추정되는 흡열이 관찰되었고, (30 ~500) ℃범위에서 가열에 의한 발열 거동은 bimodal의 형태로 나타났으며 이는 열중합 및 분해에 의한 발열로 추정된다. 열중합에 의한 발열개시온도는 DSC 시험시 사용되는 pan에 따라 차이가 있으나 (170~200) ℃에서 발열이 시작된다. TGA 시험 결과, 중량감소는 2단계로 나눌 수 있으며 (133 ~ 275) ℃ 범위에서 9 %, (276 ~ 457) ℃ 범위에서 55 %의 중량감소를 보였다.

2) ZDA의 자연발화점은 307 ℃로 측정되었으며, 190℃ ~ 200 ℃ 부근에서 중합반응에 의한 발열피크가 발생하였다.

3) ZDA의 최대폭발압력(P_{max})는 5.8 bar, 최대폭발압력상승속도[$(dP/dt)_{max}$]는 354 bar/s로 측정되었으며, 최대폭발압력상승속도로 계산되어지는 분진폭발지수(Kst)는 96 m·bar/s로서 분진폭발등급은 St1에 해당되어 약한 폭발력을 가지고 있다. 또한 폭발하한농도는 80 g/m^3으로 측정되었다.

4) 부유분진을 점화시키기 위한 최소점화에너지(MIE) 측정결과 10 mJ < MIE < 1,000 mJ로 측정되었으며, 이는 Normal ignition sensitivity로 분류되어 진다. 이는 실질적인 점화원만 제거하여도 분진폭발을 예방할 수 있다는 것을 의미한다.

KOSHA OSHRI

이상과 같은 ZDA 분체의 화재·폭발 위험성평가로부터 ZDA 분진에 의한 폭발은 분진폭발특성으로부터 폭발위력에 의한 위험성은 약하나, 제조공정에서 발생할 수 있는 정전기 방전에너지로 인하여 분진폭발이 발생할 수 있음을 알 수 있다. 또한 ZDA의 분체가 공정온도 등 170 ℃이상에서 존재하게 되면 중합반응 등에 의한 발열로 인하여 화재의 위험성이 존재한다고 할 수 있다.

KOSHA OSHRI

참고문헌

1. Eckhoff, R. K., Dust explosions in the process industries-3rd ed., Gulf professional publishing (2003).
2. 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.
3. Norbert Jaeger and Richard Siwek, "Prevent Explosions of Combustible Dust", Chemical Engineering Progress, pp. 25-37, June 1999.
4. VDI 2263 "Dust fires and dust explosions ; hazards, assessment, protective measures", 1992.
5. 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.
6. VDI 2263 part 6, "Dust fires and dust explosions;hazards, assessment, protective measures ; dust fires and explosion protection in dust extracting installations", 2007.
7. 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 :** 안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질센터

· **연구책임자 :** 이근원 (위험성연구팀장)

· **연　구　원 :** 한인수 (연구위원, 화학물질센터)
한우섭 (연구위원, 화학물질센터)
이주엽 (연구위원, 화학물질센터)
이정석 (연구원, 화학물질센터)
최이락 (연구원, 화학물질센터)

· **연 구 기 간 :** 2014. 4. 22. ~ 2014. 7. 21.

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

가교제 분체(ZDA)의 화재·폭발 위험성평가

2015-연구원-215

· **발 행 처 :** 안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질센터

· **발 행 인 :** 산업안전보건연구원장 권혁면

· **발 행 일 :** 2015년 3월

· **주 소 :** 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30

· **전 화 :** 042) 869-0322

· **F A X :** 042) 863-9002

· **Hompage :** http://oshri.kosha.or.kr