

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

자동차 조향장치부품 사업장의 분진폭발 위험성평가 보고서

2011년도 위험성평가 보고서



한국산업안전보건공단
산업안전보건연구원

요 약 문

본 보고서에서는 Zn-Al혼합물, Zn분진 및 Al분진에 의한 동종사고 예방을 위하여 화재폭발 위험성평가를 통한 안전자료 확보와 안전대책 방안을 검토하는 것을 목적으로 하고 있다. Al 분진은 비중이 작아 부유하기 쉽고 폭발강도가 높아 사고 발생에 따른 피해가 크게 나타나고 있는데, 본 위험성평가를 요청한 사업장에서도 Al 분진에 의한 분진폭발사고를 계기로 폭발위험성을 저감시키기 위한 방법으로 Zn재질의 쇼트볼의 사용을 도입하였다. 그러나 Zn분진 또한 폭발성을 가지고 있기 때문에 Zn-Al혼합물, Zn 및 Al 분체를 대상으로 각각의 폭발위험성을 실험적으로 조사하는 것이 필요하며 이러한 안전정보를 사업장에 제공하여 안전대책에 활용될 수 있도록 본 위험성평가를 실시하였다.

입도분포는 분진폭발특성의 영향인자로서 이에 대한 파악이 필요하며 습식 입도분석기(Beckman Coulter LSI 3320)를 사용하여 Zn-Al혼합물, Zn, Al에 대하여 평균입경을 측정하였다. 보유 장비인 습식 입도분석기에 의한 Zn-Al혼합물은 시료의 흡착력이 강해 입도 분포의 측정이 어려웠으며, Zn 및 Al의 평균입경은 각각 7.8 μm , 25 μm 로 나타났다. 부유상태의 분진의 폭발특성값을 알면 분진 폭발 시 피해를 사전에 추정할 수 있으며 피해를 최소화하기 위한 방호장치를 결정하는데 중요한 자료가 된다. 폭발특성값으로서 폭발하한계, 최소발화에너지, 최소발화온도 등은 분진이 얼마나 폭발하기 쉬운지를 알 수 있는 파라메타이며, 최대폭발압력, 분진폭발지수(Kst) 등으로 폭발 시의 피해크기를 예상할 수 있다. Zn-Al혼합물의 폭발하한계(LEL)는 약 500 g/m^3 로서 일반적인 유기물 분진보다 높았고, 최대폭발압력(P_{max})은 4.1 bar, 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{\text{max}}]$ 는 112 [bar/s]가 얻어졌으며 폭발지수(Kst)는

1500 g/m³에서 30 [m · bar/s]로서 분진폭발등급은 1등급(St 1)에 해당되며 약한 폭발성을 가지고 있었다. 반면 Zn분진의 폭발하한계는 약 750 g/m³이며 최대폭발압력(P_{max})은 5.5 bar로 나타났는데 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)_{max}]는 321 [bar/s]이며 폭발지수(Kst)는 87 [m · bar/s]로서 분진폭발등급은 1등급(St 1)으로 나타났다. Al분진의 경우에는 폭발하한계가 약 40 g/m³이었으며 최대폭발압력(P_{max})은 9.8 bar이었으며 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)_{max}]는 1838 [bar/s]로 폭발지수(Kst)는 499 [m · bar/s]로서 분진폭발등급은 3등급(St 1)에 해당하는 가장 높은 폭발성을 나타냈다. 그러므로 Zn-Al혼합물의 폭발성은 혼합 비율에 따라 다르지만 Al분진의 단일성분에 비해서는 낮아질 것으로 예상된다. Zn-Al 혼합물 분진의 성분비가 불명하기 때문에 각각의 Zn 및 Al의 최소착화에너지를 측정하여 Zn-Al 혼합물 분진의 최소착화에너지를 추정하고자 하였다. Zn 및 Al분진의 최소착화에너지(MIE)는 각각 1000 mJ 이상, 1 mJ이하로 나타났는데, 이러한 결과를 바탕으로 Zn을 Al과 혼합하는 경우에 혼합비에 따라 달라지지만 MIE는 Al의 단독의 경우에 비하여 높아질 것으로 추정된다. 산업현장에서는 온풍 배관, 보일러 룸, 과열된 베어링, 드라이브 폴리와 벨트와의 마찰 부분, 기계적 스파크 등과 같은 착화원이 다양하게 발생하고 있다. 이러한 장소에서 분진이 퇴적된 경우에는 주어진 온도 조건에서 스스로 발화할 수 있는 가장 낮은 착화원의 온도라 할 수 있는 최소발화온도가 중요한 재해 요인이 될 수 있다. 이에 Zn-Al혼합물을 대상으로 최소발화온도를 측정하였다. 두께 10 mm, 직경 100 mm의 원형 형태로 퇴적된 시료를 대상으로 가열판의 승온속도 20 °C/min에서 조사한 결과, 가열판의 설정온도 280 °C에서 Zn-Al혼합물 분체는 가열 후 1000 s부터 발열을 통하여 급격히 온도가 상승하여 발화 여부 판단 기준이 되는 450 °C를 넘어 600 °C에 다다르며 시간과 함께 감소하였으며 임계 최소발화온도는 280 °C로 나타났다.

분진의 분해온도 등을 측정하여 열안정성을 평가하고 폭발특성값과 비교 평가하기 위하여 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석장치(TGA)를 사용하여 Zn-Al 혼합물의 열분해특성을 조사하였는데, 산화로 인한 급격한 발열현상은 관찰되지 않았지만 350 °C 부근에서 산화가 시작되는 것으로 나타났다. DSC 및 TGA에 의한 발열개시온도(350 °C)는 최소발화온도 측정값(280 °C)보다 크게 나타나고 있는데, 최소발화온도의 측정 조건이 실제 산업현장의 조건과 보다 근접하고 안전 마진 확보 측면에서 최소발화온도 측정 결과(280 °C)가 보다 유용할 것으로 판단된다.

이상의 시험 결과를 통하여 Zn-Al혼합물의 폭발성은 단일 성분의 Al에 비하여는 낮지만 Zn 단독의 경우보다는 높을 것으로 판단된다. 그러나 Zn-Al혼합물이 Al보다 폭발성이 낮다고는 하지만 화재폭발 가능성이 충분히 잠재되어 있으므로 Zn-Al분진의 취급, 보관, 폐기 등에 있어서의 지속적 안전 관리가 필요하며, 아울러 본 평가보고서에서 제시한 결과를 참고로 하여 적합한 안전대책을 강구하는 것이 요구된다.

중심어 : 아연-알루미늄 혼합물, 아연, 알루미늄, 폭발하한계, 폭발압력, 최소 발화에너지, 최소발화온도, 열안정성

차 례

요약문	I
I. 서 론	1
1. 개요 및 목적	1
2. 평가대상 물질	2
3. 평가범위 및 평가항목	2
II. 시험장비 및 방법	6
1. 입도분석	6
2. 부유분진의 화재·폭발특성	9
3. 시차주사열량계(DSC)	13
4. 열중량분석(TGA)	16
5. 최소발화온도 시험장치	18
III. 결과 및 고찰	22
1. 입도분석	22
2. 부유분진의 폭발특성	23
3. 부유분진의 최소착화에너지	33
4. 열적분해특성	35

5. 퇴적분진의 최소발화온도	37
 IV. 화재폭발사고 예방대책	41
1. Zn분체의 안전대책	41
2. Al분체의 안전대책	42
3. Zn-Al분체의 안전대책	43
 V. 결론	45
 참고문헌	47

표 차 례

<표 1> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이상의 시료	8
<표 2> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이하의 시료	8
<표 3> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격	13
<표 4> 열분석 측정방법의 종류	14
<표 5> DSC measuring cell 사양	15
<표 6> TGA 사양	18
<표 7> Zn-Al 혼합물 분진의 폭발특성 측정 결과	24
<표 8> Zn-Al혼합물의 DSC 및 TGA의 시험조건	35

그림 차례

[그림 1] 입도분석장치	7
[그림 2] Modified Hartmann Apparatus	10
[그림 3] Siwk 20-L Apparatus	11
[그림 4] DSC(Differential scanning calorimeter)	15
[그림 5] TGA(Thermo gravimetric analysis)	17
[그림 6] Apparatus for determining the MIT of dust layer	19
[그림 7] Schematic of MIT apparatus	20
[그림 8] Methods for determining of MIT	21
[그림 9] Al의 입도분포 측정 예	23
[그림 10] Zn-Al혼합물의 폭발하한계	26
[그림 11] Zn-Al혼합물의 농도변화에 따른 최대폭발압력	27
[그림 12] Zn-Al혼합물의 농도변화에 따른 폭발압력상승속도	27
[그림 13] Zn-Al혼합물의 농도변화에 따른 폭발압력지수(Kst)	28
[그림 14] Zn-Al혼합물의 폭발압력과 화염전파속도의 관계	28
[그림 15] Zn의 폭발하한계	29
[그림 16] 농도에 따른 Zn의 최대폭발압력	29
[그림 17] 농도에 따른 Zn의 폭발압력상승속도	30
[그림 18] Zn의 폭발지수(Kst)	30
[그림 19] Al의 폭발하한계	31
[그림 20] 농도에 따른 Al의 최대폭발압력	31

[그림 21] 농도에 따른 Al의 폭발압력상승속도	32
[그림 22] Al의 폭발지수(Kst)	32
[그림 23] 농도에 따른 Zn의 최소착화에너지	34
[그림 24] 농도에 따른 Al의 최소착화에너지	34
[그림 25] Zn-Al혼합물의 시차주사열량(DSC) 결과	36
[그림 26] Zn-Al혼합물의 열중량분석(TGA) 결과	37
[그림 27] Zn-Al혼합물의 발화특성 (설정온도 270 °C)	39
[그림 28] Zn-Al혼합물의 발화특성 (설정온도 280 °C)	40

I. 서론

1. 개요 및 목적

자동차 조향장치부품을 제조하고 있는 (주)○○○에서 알루미늄(Al) 금속 분진에 의한 폭발사고가 2010년 6월 18(금)에 발생하였다. 당해 공장에서는 알루미늄 재질의 조향장치 제품의 표면을 처리하기 위하여 쇼트기에서 쇼트작업을 하고 있는 과정에서 발생하는 알루미늄 분진을 포집하기 위해 설치, 사용 중인 집진기 주변에서 작업자들이 안전바를 설치하기 위해 아스팔트의 바닥에 볼트를 해머로 내려치는 작업 중에 충격 불꽃이 집진기 하단에 퇴적되어 있는 알루미늄 분진을 착화시켜 1차 화재가 발생하였으며, 이 화염이 집진기 덕트 내부로 전파되면서 2차 폭발이 발생하였다. 본 폭발사고로 인하여 6명의 부상자가 발생하였고 집진기 및 내부 시설이 파괴되었다. 해당 사업장에서는 사고 후의 폭발사고 재발 방지를 위해 설비의 안전대책을 추진하는 과정 중에 공단 경남동부지도원에 안전기술자문을 요청하였으며, 공단 경남동부지도원에서는 동 사업장의 취급 분진에 대한 폭발 위험성에 대한 상세 자료가 필요하여 동 사업장의 취급 금속 분진의 폭발 위험성에 대한 실험 등의 연구를 연구원 화학물질안전보건센터 위험성연구팀에 의뢰하게 되었다.

본 연구에서는 (주)○○○에서 취급하고 있는 가연성 금속 분진(Zn-Al, Al 등)에 대한 화재폭발 위험성평가를 통하여 폭발특성 자료의 확보 및 안전대책 방안을 검토하고 관련 자료를 제공함으로써 동종 폭발사고를 예방하는데 기여하고자 한다. 보다 구체적으로는 안전대책 강구에 필요한 안전자료로 활용할 수 있도록 재해 원인 분진에 대한 최대폭발압력, 분진폭발지수, 폭발하한계, 열분석, 퇴적분진의 최

소발화온도에 대한 시험 및 위험성평가를 실시하였다.

2. 평가대상 물질

본 위험성평가의 대상 물질은 Zn-Al혼합 분체와 아연(Zn), 알루미늄(Al) 등의 3종을 사용하였다. 알루미늄(Al)은 당해 사업장에서 폭발사고가 발생한 분체이며, Zn-Al혼합 분체는 Al 분진폭발 위험성을 개선하고자 Al 분진의 폭발성 억제를 위해 사업장에서 사용하고 있는 Zn재질의 쇼트볼에 의해 발생하는 분체이다. 이들 3종 분체를 대상으로 폭발 위험성을 조사하여 Zn재질의 쇼트볼로 대체하여 폭발성 억제가 가능한지에 대해 검토하였다. 이들 3종의 물질은 사업장에서 제공된 그대로 시험평가를 수행하였으며 제공된 시료에 대하여 건조, 분쇄 등의 전처리는 실시하지 않았다.

3. 평가 범위 및 평가 항목

3.1 평가 범위

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. 사업장에서 취급하는 분체의 종류나 조건은 다양하기 때문에 사용 분체의 위험성을 정확히 파악하는 것은 쉽지 않으며 그 위험성을 인지하지 못하여 발생하는 경우

가 많다. 최근에는 새로운 신소재에 대한 사회적 수요로 인해 금속분체의 사용량이 증가하고 있는데 관련 재해의 발생 등으로 사업장에서의 금속분체에 대한 안전 정보 수요는 증가하고 있지만 금속분체의 연소특성에 대한 안전 정보가 부족한 것이 현실이다. 분진은 공기 중에 부유하더라도 시간에 따라 점차적으로 침강하여 바닥에 퇴적하는데 비중이 클수록 그 시간은 짧아진다. 본 위험성평가에서는 분진의 형태별로 구분하여 부유분진(Dust Clouds)과 퇴적분진(Dust Layers)을 대상으로 폭발특성을 조사하였다. 부유분진에 대한 위험성평가 항목은 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst), 폭발한하계(LEL) 등이 있으며, 퇴적분진의 위험성으로서 최소발화온도가 있다. 이러한 위험성을 조사하기 위하여 본 위험성평가에서는 국제 표준 시험방법을 적용한 실험 장비를 활용하였으며, 퇴적분진의 경우에는 국제 시험규격을 참고로 하여 자체 제작한 시험장치를 사용하여 화재·폭발 특성치에 대한 자료를 제공함으로써 사업장에서 분진폭발사고 예방을 위한 안전대책을 수립하는데 도움을 주고자 하였다.

3.2 평가 항목

Zn-Al혼합물, Zn 및 Al 금속 분진에 대한 시험평가는 입도분포시험 외에 물리적 화재폭발특성 평가를 위한 3가지 시험분야로 구분하여 실시하였다. 분진의 화재폭발특성에 영향을 주는 인자로서 분진 입경이 있는데 이러한 입도분포(Particle Size Distribution)를 측정하여 입도 특성에 따른 폭발특성을 제시하기 위한 기본적 시험에 해당된다. 화재폭발특성 시험평가로는 부유분체(Dust Clouds)의 화재·폭발 위험성 데이터를 조사하기 위해서 실시하며, 퇴적분체의 위험특성을 알기 위하여 퇴적 상태에서의 최소발화온도시험을 수행하였으며, 또한 분진의 발화

특성을 조사하기 위하여 열중량분석시험 및 시차주사열량시험을 실시하였는데 열분석 시험평가에 사용된 시료는 건조 등의 전처리를 하지 않았으며 22~24 °C의 온도환경 조건에서 시험을 실시하였다.

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) 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 폭발시의 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 위험성의 지표로 활용될 수 있다.

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

3) 퇴적분진의 최소발화온도 시험

퇴적분진의 폭발특성을 평가하기 위해서는 분진의 착화 전후에 나타나는 연소성 표현이 가능한 물리적특성을 조사하여 나타낼 수 있다. 퇴적 분진의 경우, 착화 후의 화염의 전파능력으로서 화염전파속도와 소염거리를 가지고 표현하는 것이 가능하다. 화염전파속도가 크면 클수록 연소속도가 크기 때문에 화재나 폭발 시의 피해가 일정한 시간 내에 얼마나 많이 확대될 수 있는가에 대한 평가인자로서 사용할 수 있다. 소염거리는 열용량이 큰 주변의 물체에 접촉되어 있는 퇴적 분진의 연소로부터 발생하는 연소열이 열전도에 의해 손실되더라도 화염을 지속할 수 있는 최소의 간극 거리를 나타내며, 퇴적 분체 자신의 화염전파 지속력을 나타내는 고유 척도가 될 수 있다. 또한 최적분진이 착화하기 쉬운 정도의 파라메타로서 최소발화온도(MIT ; Minimum Ignition Temperature)가 있다. 최소발화온도는 퇴적분진(dust layer)이 자연발화할 수 있는 가장 낮은 온도를 측정하는 시험으로서, 퇴적분체를 다루는 공정의 안전을 확보하는데 있어서 안전확보가 가능한 최고 온도의 설정에 필요한 자료를 제공하여 줄 수 있다.

4) 열중량 분석시험(TGA)

시차주사열량계(DSC)와 열중량분석장치(TGA)를 이용하여 Zn-Al혼합물 분진의 분해온도 등을 측정하여 열안전성을 평가하고, 그 결과를 바탕으로 Zn-Al혼합물 시료의 폭발특성값과의 차이점을 검토하고자 하였다.

5) DSC(시차주사열량계) 시험

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

II. 시험 장비 및 방법

1. 입도분석(Particle Size Analysis)

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

상업적으로 생산되어 사용하고 있는 입도 분석기는 분석 원리에 따라 현미경법, 침강법, 광산란법(Laser scattering) 등 크게 세 분류로 나눌 수 있다. 또한 시료의 분산 상태에 따라 습식과 건식으로 나눌 수 있는데 습식은 물, 알코올과 같은 액상의 매질에 측정하고자 하는 물질을 분산시켜 분석하는 방법이며 건식은 압축공기 혹은 진공으로 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 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer

나) 제조사 : Beckman Coulter



[그림 1] 입도분석 장치

(2) 장비 구성 및 사양

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

나) 측정 가능한 입도범위 : 0.04 ~ 1000 μm

(3) 시험 중 주의사항

분산매 선택 시에 시료가 녹지 않는 액체로 선택하여야 한다.

2) 시험 방법

(1) 시험 규격 : KS A ISO 11357-1

(입자 크기 분석-레이저 회절법-제1부 : 일반원리)

(2) 시험 절차

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

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

(3) 결과 평가

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

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

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

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

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

2. 부유 분진의 화재·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 시험장비는 1 m³ 와 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.

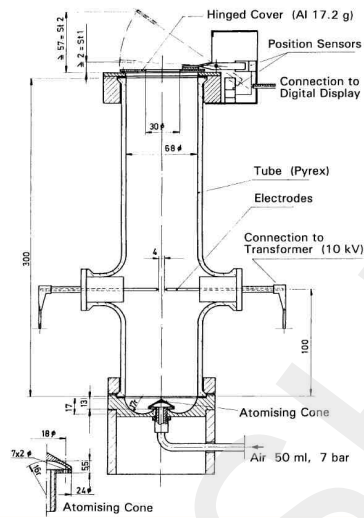
1) 시험장비

(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.

가) 장비명 : Modified Hartmann apparatus

나) 제작사 : Kuhner(스위스)



[그림 2] Modified Hartmann Apparatus

(2) Siwek 20-L Apparatus

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

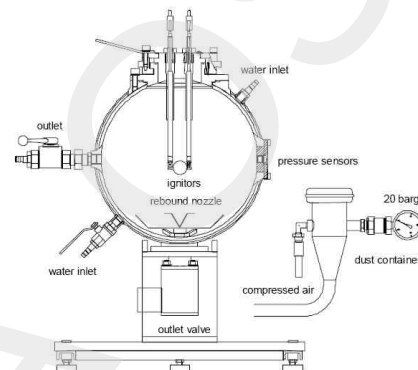
가) 장 비 명 : Siwek 20-L Apparatus

나) 제 작 사 : Kühner(스위스)

다) 운전압력 : 0 ~ 30 bar

라) 장비의 구성

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



[그림3] Siwek 20-L Apparatus

2) 시험 방법

(1) 폭발성(Explosibility)

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

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

시험 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.

(2) 최대폭발압력, 폭발하한계, 최대압력상승속도

부유분진의 최대폭발압력(P_{max}), 분진폭발지수(K_{st})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 Igniters)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, P_{max} , $(dP/dt)_{max}$, LEL 등의 폭발 파라미터를 측정한다. 분진폭발특성 시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 <표 3>과 같다.

<표 3> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격

시험항목	시험규격
P_{max}	EN 14034-1 Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1 : Determination of the maximum explosion pressure P_{max} 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

3. 시차주사열량계 (DSC)

열분석이란 물질의 물리적 변수(physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 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	$\Delta L(\%)$	m

시차주사열량계(DSC; Differential scanning calorimeter)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속차이(difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리ват트(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 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

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



a. DSC



b. Cooler

[그림 4] DSC(Differential scanning calorimeter)

나) 장비 구성 및 사양

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

<표 5> DSC measuring cell 사양

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

(2) 시험 방법

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 μl 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

다) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 알루미늄(Al) 재질의 Pan을 사용하였으며, Pan에 시료를 담은 후, Piercing kit를 이용해 1 mm 가량의 Pinhole을 뚫은 Lid로 Sealing tool을 이용하여 밀봉하였다.

시료량은 (1 ~ 2) mg, 공기 및 질소 분위기하(유량 50 ml/min)에서 측정하였으며, (1 ~ 10) $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 (30 ~ 500) $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

4. 열중량분석기 (TGA)

열중량분석기(TGA; Thermo gravimetric analyzer)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 후에 Mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생한 가스를 정성분석할 수 있다.

(1) 시험 장비

가) 장비명 및 제작사

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



a. TGA



b. Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 5] TGA(Thermo gravimetric analysis)

나) 장비 구성 및 사양

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

<표 6> TGA 사양

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

(2) 시험방법

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

5. 최소발화온도 시험장치

분진의 최소발화온도(MIT ; Minimum Ignition Temperature)는 장치 등의 고온 표면에 일정한 두께로 퇴적된 분진이 화염을 동반하여 발화

할 수 있는 고온 표면의 최소온도를 의미한다. 이러한 최소발화온도는 분진의 발화위험성을 평가하기 위한 파라메타로서 퇴적분진의 위험성평가를 위한 안전 자료로서 사용되고 있다.

1) 시험장비

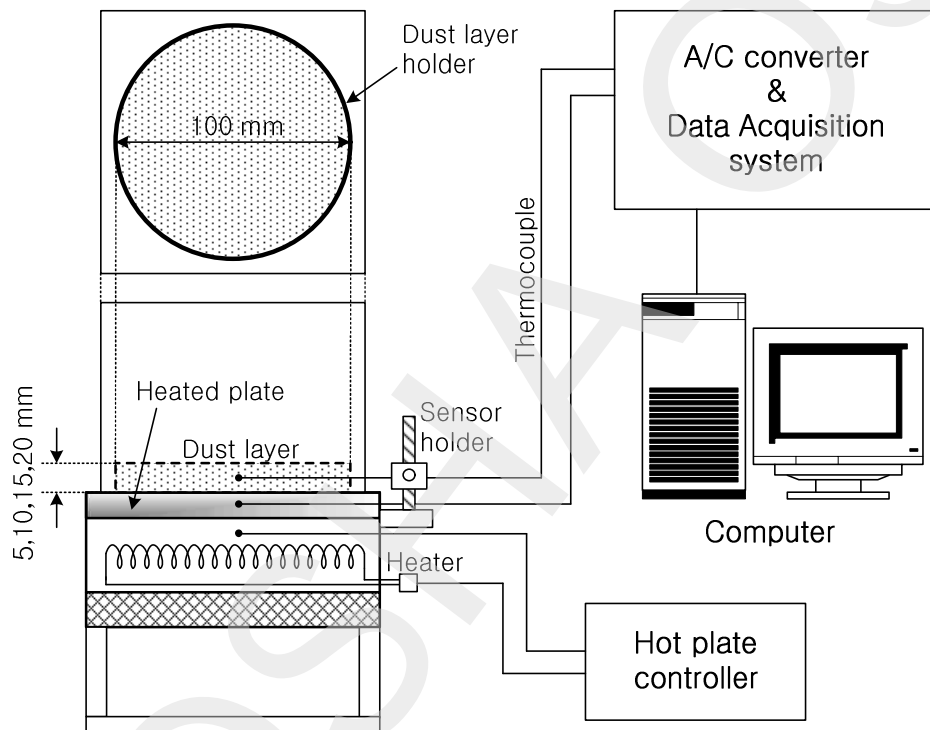
퇴적 분진의 최소발화온도를 조사하기 위한 시험장치 개요를 [그림 6]에 나타냈다. 시험장치는 시료를 일정한 두께 조건으로 퇴적시키는 퇴적분진 지지대, 일정한 온도 조건을 갖는 고온 표면을 만들기 위한 온도제어장치, 고온 표면과 퇴적분진의 온도 변화를 기록하는 데이터 온도센서, 그리고 측정 데이터를 수집하기 위한 자료수집장치로 크게 나뉜다.



[그림 6] Apparatus for determining the MIT of dust layer

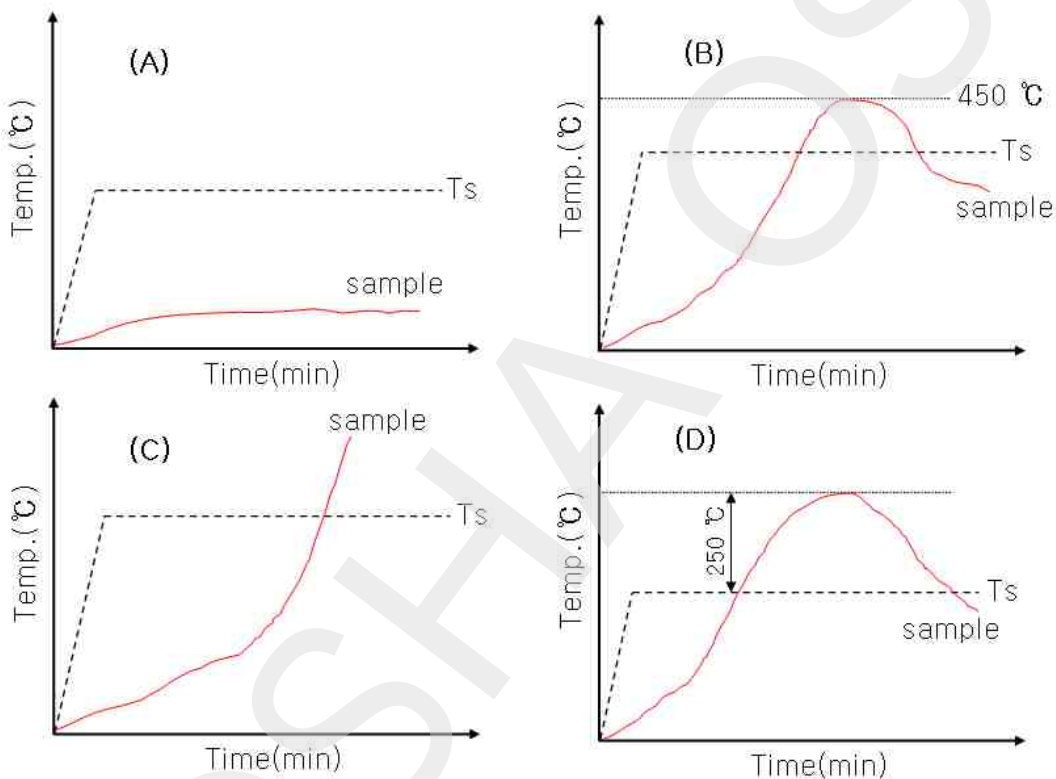
2) 시험 방법

최소발화온도를 측정하기 위한 시험장치의 개략도를 [그림 7]에 나타냈다. 시험장치의 시료지지대(Dust layer holder)는 직경 100 mm이며, 두께는 5~20 mm로 다양하게 변화시키며 시험이 가능하다. 그러나 본 시험에서는 시료의 두께가 달라지면 최소발화온도는 달라지기 때문에 두께 10 mm 만을 사용하였다. 구체적인 시험방법은 상온(약 25 °C)에서 두께 10 mm의 Zn-Al혼합물 시료를 시료지지대에 퇴적시키고 가열판(Heated plate)의 온도를 10 °C씩 변화시키면서 퇴적분진 시료의 내부 온도를 관찰한다. 관찰한 시료의 시간-온도 곡선을 검토하고 주어진 온도에서의 발화 여부를 결정하였다. 이러한 방법으로 퇴적 분진이 발화할 수 있는 가장 낮은 가열판(Heated plate)의 온도를 조사하였다. .



[그림 7] Schematic of MIT apparatus

시료의 온도-시간 곡선을 사용하여 분진의 발화 온도를 결정하기 위한 측정 방법을 [그림 8]에 나타냈다. [그림 8]은 고온 표면의 가열 온도를 일정하게 하여 지속시키는 경우에 퇴적 분진 내부의 온도변화의 전형적인 예이다. [그림 8]의 (A)는 시료의 온도가 상승하지 않고 거의 변함이 없는 경우로서 주어진 온도 조건에서 발화가 일어나지 않는 예이다. (B)는 시료온도가 450 °C에 도달하고 감소하는 경우이며, (C)는 시료온도가 지속적인 연소반응으로 상승하는 예이고, (D)는 주어진 온도와 시료의 온도 차가 250 °C를 넘는 경우로서 (B)~(D)의 경우에는 모두 시료가 발화를 일으킨 경우에 해당된다.



[그림 8] Methods for determining of MIT

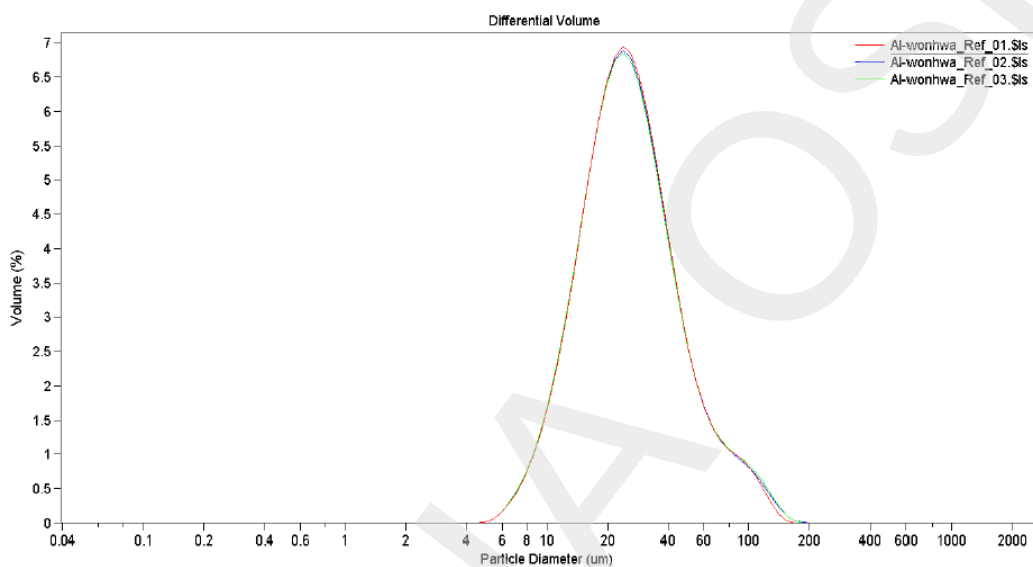
III. 결과 및 고찰

1. 입도분석

시험평가 대상 물질인 Zn-Al혼합물에 대하여 레이저 회절법 원리를 활용한 습식 입도분석기(Beckman Coulter LSI 3320)를 사용하여 측정하였다. 그러나 사업장으로부터 제공 받은 Zn-Al혼합물 시료는 증류수 및 알코올 용매에 분산시켜 입경을 측정하였으나 흡착력이 강하여 정확한 입도 분포의 측정이 곤란하였다. 이와 같은 강한 흡착력으로 인하여 반복적인 실험을 실시하는 경우에는 레이저가 투과되는 diffraction cell을 포함하여 장비 내부의 오염과 손상이 우려되기 때문에 측정을 중단할 수 밖에 없었다. 습식 입도분석기를 사용한 본 평가에서는 시료가 자지고 있는 특성으로 Zn-Al혼합물 시료의 입도 분석이 불가능하였으며, 정확한 입도 분포 정보를 얻기 위해서는 향후에 건식 입도분석기를 사용하여 측정할 필요가 있을 것이다.

사업장에서 제공된 Zn-Al혼합물 시료와의 폭발특성을 상호 비교하기 위하여 Zn 및 Al을 사용하였다. 습식 입도분석기를 사용하여 측정한 결과, Al의 평균입경은 25 μm 로 나타났으며 [그림 9], Zn분진은 평균입경 7.8 μm 로서 이들 시료를 사용하여 폭발특성을 조사하였다. Zn-Al혼합물의 폭발특성을 Al 및 Zn분진과 비교하는 경우에 있어서, Zn-Al혼합물 시료의 평균입경이 불명하기 때문에 동일 입경 조건이라고는 할 수 없다. 그러나 Al 및 Zn분진이 단독으로 존재하는 경우와 Al 및 Zn분진이 혼합되어 있는 경우의 폭발성의 경향을 파악하는 데는 참고 자료가 될 수 있다. 또한 사업장으로부터 제공받은 Zn-Al혼합물 시료의 혼합 비율에 대한 정보도 불명하기 때문에 Zn-Al혼합물 시료의 폭발특성은 해당 사업장의 조업 조건에서 발생

하는 분진에 국한된 제한된 상황에서의 위험성평가 자료로서, 입경 및 혼합비율의 물성이 명확한 Zn-Al혼합물의 폭발특성을 나타낸다고는 할 수 없다. 그러므로 Zn-Al혼합물 시료의 화재폭발특성 자료를 효과적으로 활용하기 위해서는 Zn-Al혼합물 구성 성분에 대한 분석과 입도 분포에 대한 자료를 사업장 자체적으로 확보하여 활용할 필요가 있으며, 본 평가에서는 제공 시료를 그대로 사용하여 폭발하한계, 폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 폭발지수(Kst), 열분해특성, 자연발화온도 등을 측정하고 그 결과를 검토하였다.



[그림 9] Al의 입도분포 측정 예

2. 부유분진의 폭발특성

Zn-Al혼합물이 공기 중에 부유된 상태에서의 폭발특성을 조사하였다. 분진의 입경이 폭발특성에 미치는 영향이 크기 때문에 폭발특성을 평가하는 경우에는

평가 대상 분진의 입경을 조사하는 것이 필요하다. 그러나 보유 장비인 습식 입도분석기를 활용하여 Zn-Al혼합물의 입도 분포를 조사하는 것이 곤란하였기 때문에, 건식 입도분석기를 사용하여 정확한 입도 분포를 조사할 필요가 있다. Zn-Al혼합물의 폭발하한계(LEL)는 약 500 g/m^3 으로서 일반적인 유기물 분진에 비하여 매우 높은 것을 알 수 있다 [그림 10]. 농도 변화에 따른 폭발압력과 폭발압력상승속도[(dP/dt)]를 [그림 11]~[그림 12]에 나타냈다. 최대폭발압력($P_{\max}$)은 4.1 bar, 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)max]는 112 [bar/s]가 얻어졌다. 농도 1250 g/m^3 에서 폭발압력이 최대가 되고 농도 증가와 함께 감소하는데, Zn-Al혼합물이 폭발하고 분진화염이 주위로 전파되는 속도를 고려하는 경우에는 1500 g/m^3 의 농도에서 주변 물체에 대한 파괴력이 가장 크게 나타나고 있다 [그림 13]. [그림 13]에서와 같이 폭발지수(Kst)는 1500 g/m^3 에서 30 [$\text{m} \cdot \text{bar/s}$]로서 분진폭발등급은 1등급(St 1)에 해당되며 약한 폭발성을 가지고 있다. Zn-Al 혼합물 분진의 폭발특성을 요약하면 <표 7>과 같다. 일반적으로 Zn 및 Al은 단독으로 존재하는 경우에도 모두 폭발성 분진이며, 공기 중에 놓이는 경우 산소와 반응하여 입자 표면에 산화막이 형성이 된다. 이러한 산화 피막은 연소성의 감소로 이어지기 때문에 위험성이 낮아지는 결과로 될

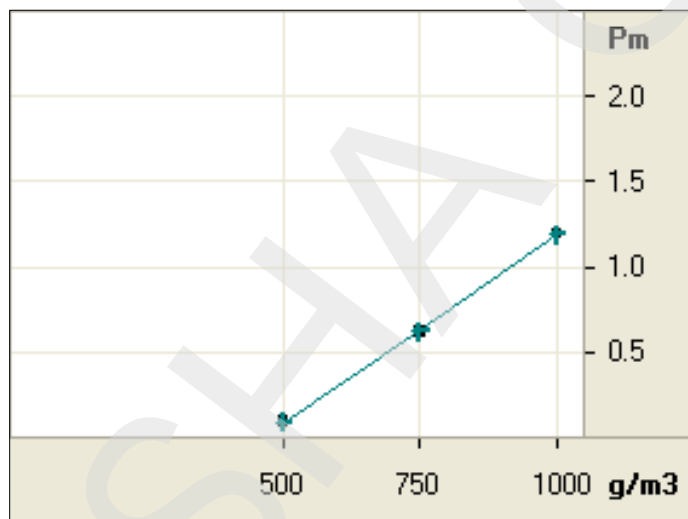
<표 7> Zn-Al 혼합물 분진의 폭발특성 측정 결과

항목	측정 결과
평균 입경	측정 불가
폭발하한계(LEL)	500 [g/m^3]
최대폭발압력($P_{\max}$)	4.1 [bar]
최대폭발압력상승속도[(dP/dt)max]	112 [bar/s]
폭발지수(Kst)	30 [$\text{m} \cdot \text{bar/s}$] (St 1 해당)

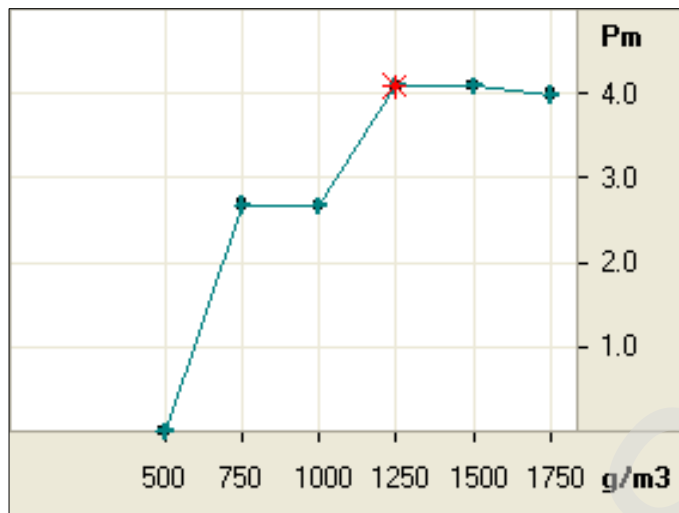
수 있다. Zn-Al혼합물이 공기 중에 부유되어 폭발하는 경우에는 분진 화염이 주위로 전파하면서 급격한 압력팽창을 일으킨다. 화염전파속도가 큰 분진일수록 연소속도가 빠르다고 할 수 있으며 이와 함께 위험성이 크다고 볼 수 있다. 그러므로 부유 분진의 화염전파속도를 추정할 수 있다면 해당 분진의 위험성을 보다 상세히 알 수 있으므로 유용한 정보가 된다. 본 평가에서는 측정된 폭발 압력으로부터 화염전파속도를 추정하는 방법을 검토하였다. 밀폐용기에서 분진이 착화되어 화염이 전파하면 폭발압력이 발생하는데 최대폭발압력(Peak pressure, P_m)은 화염이 용기의 벽면에 도달하는 지점에서 발생한다. 분진 화염면(Flame front)이 밀폐 용기의 벽면에 접하는데 소요되는 시간을 화염도달 시간(Flame arrival time, t_w)이라고 하였을 때, 구형 폭발용기의 반경을 r (m)이라고 하면 분진폭발로 인한 화염전파속도(Flame velocity, V_f)는 $V_f = r / t_w$ 과 같이 나타낼 수 있다. 단, 용기의 반경에 대한 분진화염 전파 시의 화염두께(Flame thickness)는 고려하지 않았다. 또한 용기의 반경(r)은 용기 체적(V)의 3제곱근($V^{1/3}$)에 비례하며, 연소가 거의 종료되고 압력이 최대가 되는 시점에서 t_w 는 P_m 과 $(dP/dt)_m$ 의 비율에 근사하므로 $t_w = P_m / [(dP/dt)_m]$ 와 같이 표현할 수가 있다. 그러므로 V_f 는 $V_f = V^{1/3} \cdot [(dP/dt)_m / P_m]$ 와 같이 표현 가능하며, Zn-Al혼합물의 폭발압력으로부터 화염전파속도를 계산한 것이 [그림 14]이다. 화염전파속도는 농도와 함께 변화하는데 1500 g/m^3 에서 7.5 m/s 의 전파속도를 가지며 최대를 나타내고 있다. [그림 14]의 농도 750 g/m^3 및 1000 g/m^3 에서의 폭발압력이 약 2.6 bar 로 동일하더라도 폭발압력상승속도가 1000 g/m^3 에서 크기 때문에 화염전파속도는 750 g/m^3 보다 1000 g/m^3 에서 커지게 된다.

Zn-Al 혼합물 분진의 폭발성을 상세히 살펴보기 위하여, 각 성분이 단독으로 존재하는 경우의 폭발특성을 조사하였다. 평균입경 $7.8 \mu\text{m}$ 의 Zn분진에 대한 폭발특성을 [그림 15]~[그림 18]에 나타냈다. 폭발하한계는 약 750 g/m^3 이며, 최대폭발압력($P_{\max}$)은 5.5 bar 가 얻어졌다. 또한 최대폭발압력

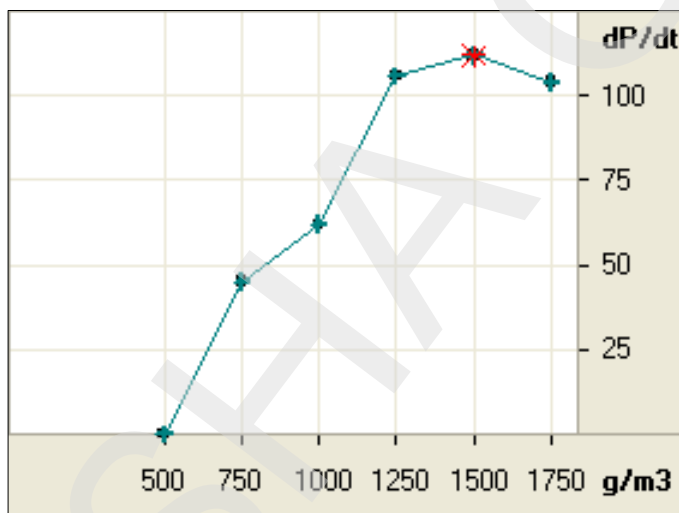
상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 는 321 [bar/s]로서 폭발지수(K_{st})는 87 [$m \cdot bar/s$]이며 분진폭발등급은 1등급(St 1)이 된다. 평균입경이 25 μm 인 Al분진에 대해서도 Zn과 동일한 시험방법으로 폭발특성을 조사하였으며 그 결과를 [그림 19]~[그림 22]에 제시하였다. 폭발하한계는 약 40 g/m^3 이었으며, 최대폭발압력(P_{max})은 9.8 bar로 나타났다. 최대폭발압력 상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 는 1838 [bar/s]이며 폭발지수(K_{st})는 499 [$m \cdot bar/s$]로서 분진폭발등급은 3등급(St 1)이다. Zn과 Al의 평균입경이 각각 7.8 μm , 25 μm 로서 Al이 더 크기 때문에 동일 조건은 아니지만, 입경이 보다 작은 Zn에 비하여 Al의 폭발성이 큰 것을 알 수 있다. 폭발성이 보다 큰 Al분진에 폭발성이 작은 Zn 분진을 혼합하게 되면, Al의 폭발성보다 작아질 것으로 충분히 예상할 수 있다. 이러한 결과는 평균 입경을 고려하지 않더라도 Zn-Al 혼합물 분진의 폭발성이 Al의 폭발성보다 작게 나타난 결과를 통해서도 간접적인 추정이 가능하다.



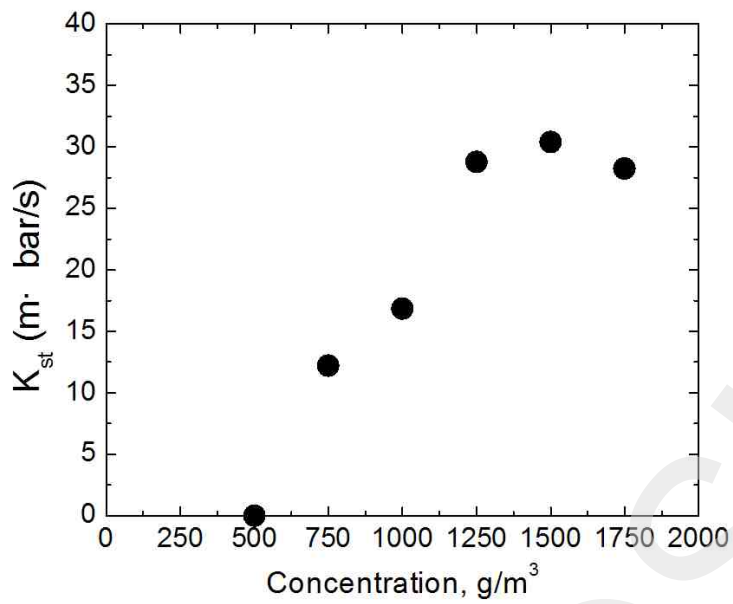
[그림 10] Zn-Al혼합물의 폭발하한계



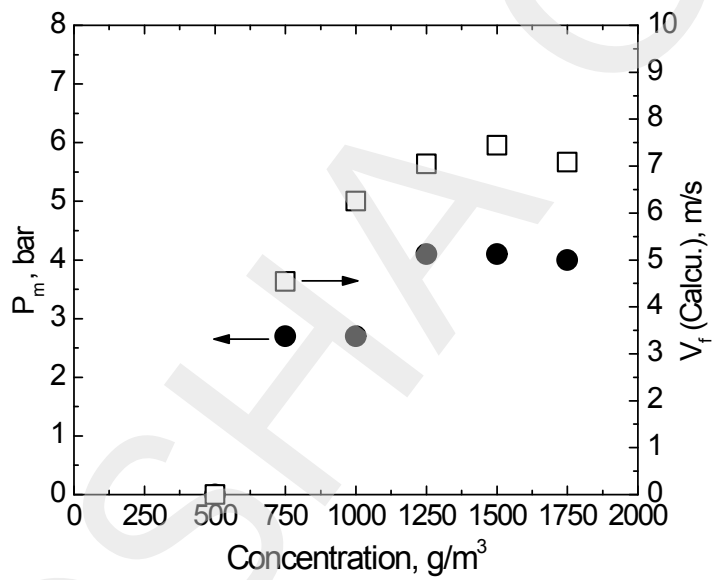
[그림 11] Zn-Al혼합물의 농도변화에 따른 최대폭발압력



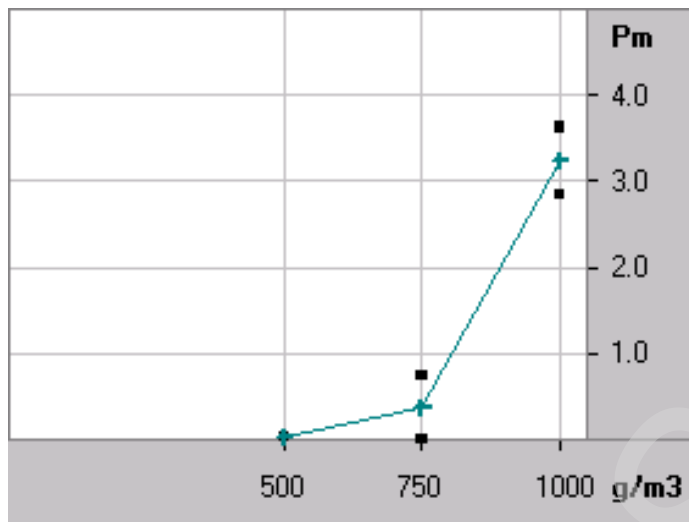
[그림 12] Zn-Al혼합물의 농도변화에 따른 폭발압력상승속도



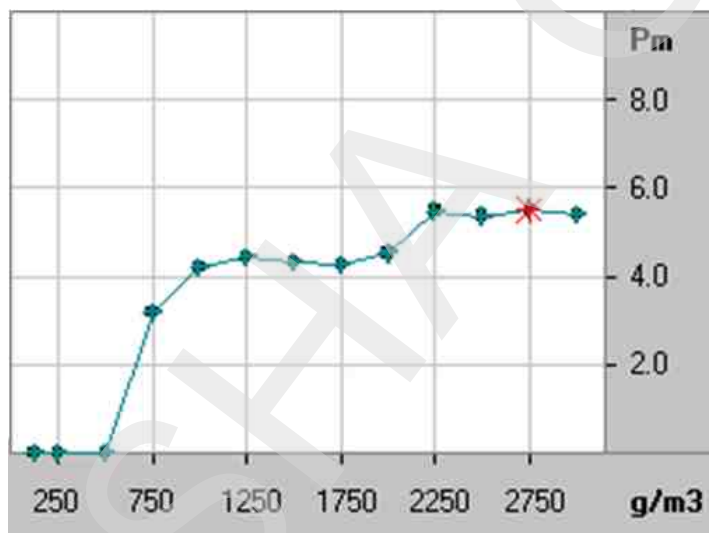
[그림 13] Zn-Al혼합물의 농도변화에 따른 폭발압력지수(Kst)



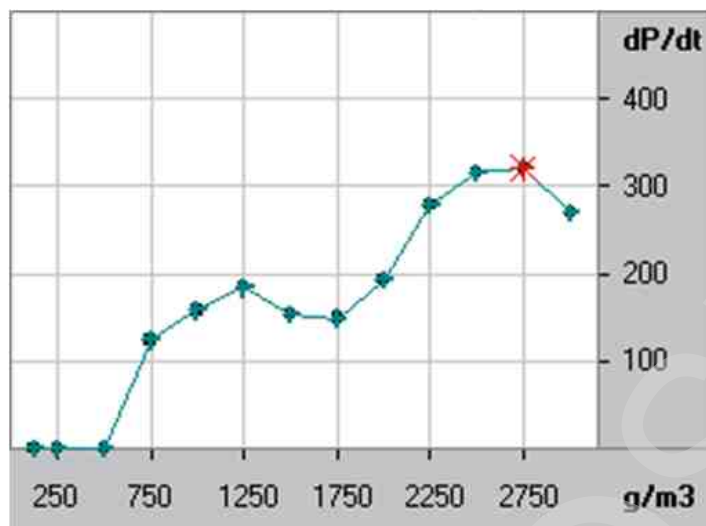
[그림 14] Zn-Al혼합물의 폭발압력과 화염전파속도의 관계



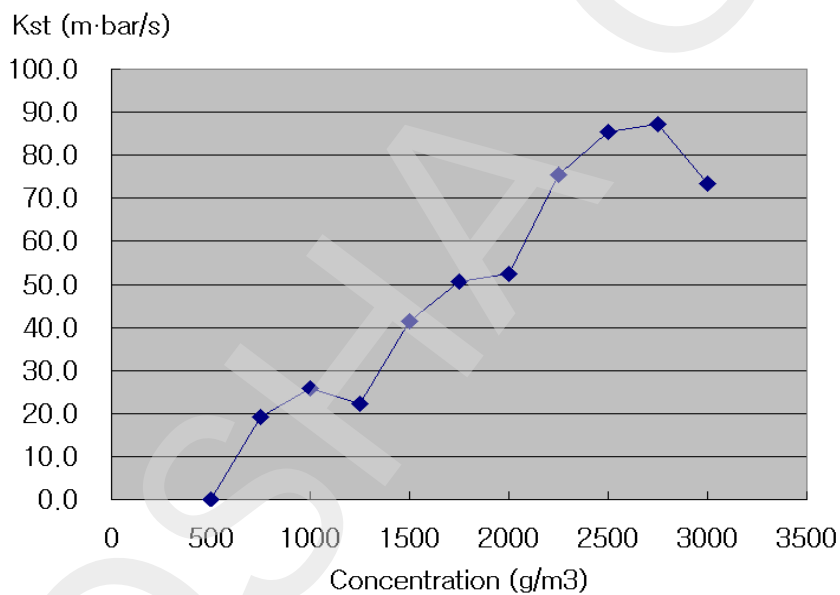
[그림 15] Zn의 폭발하한계



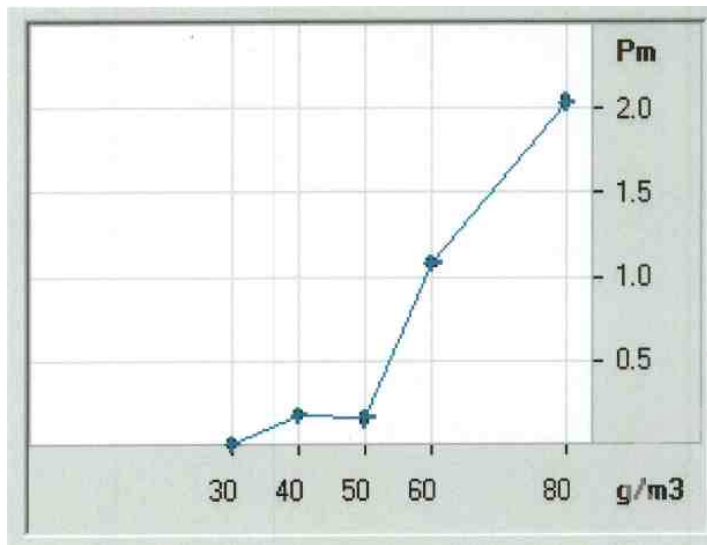
[그림 16] 농도에 따른 Zn의 최대폭발압력



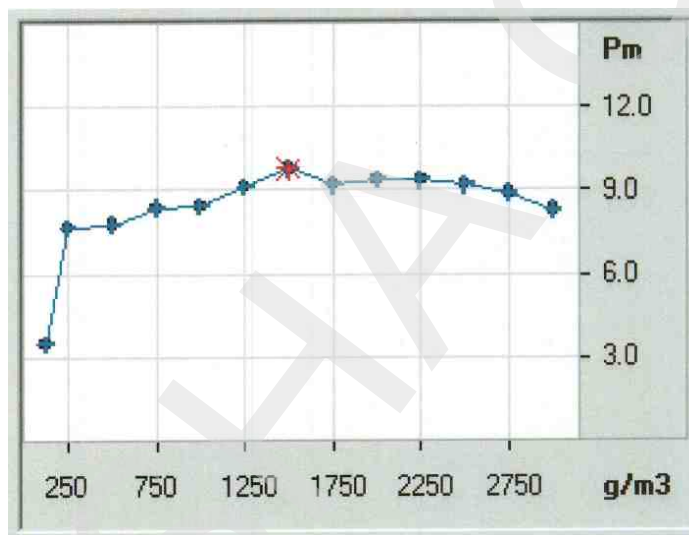
[그림 17] 농도에 따른 Zn의 폭발압력상승속도



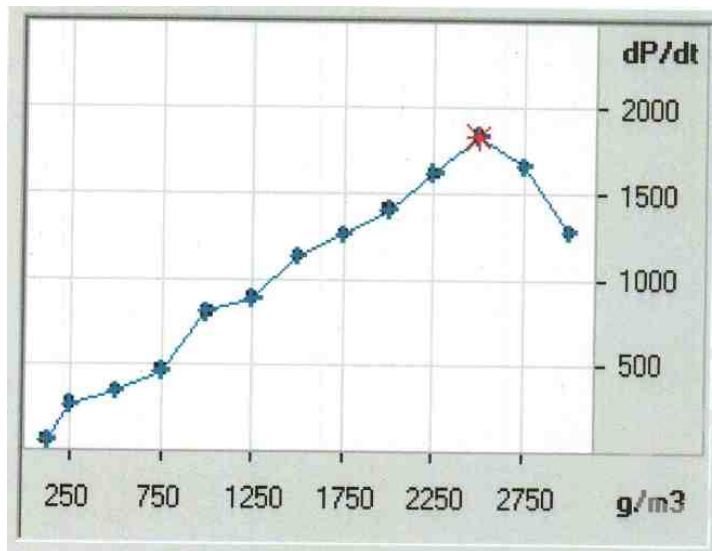
[그림 18] Zn의 폭발지수(Kst)



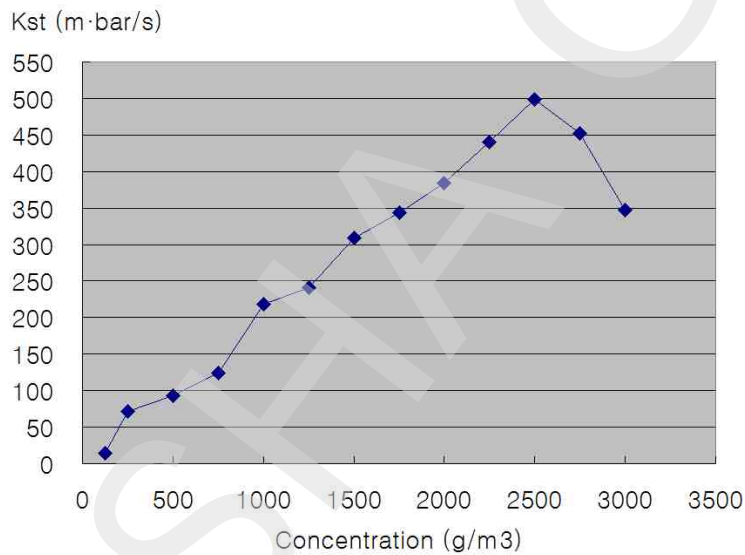
[그림 19] AI의 폭발하한계



[그림 20] 농도에 따른 AI의 최대폭발압력



[그림 21] 농도에 따른 AI의 폭발압력상승속도



[그림 22] AI의 폭발지수(Kst)

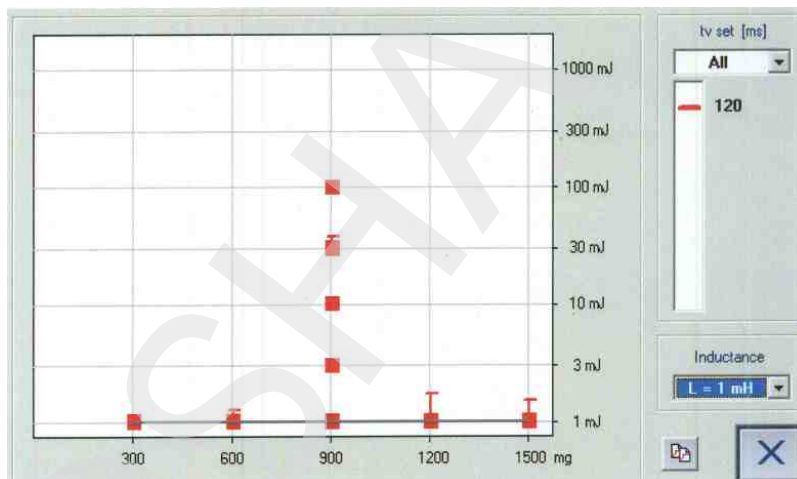
3. 부유분진의 최소착화에너지

분진운의 일부분에 일정 크기의 에너지를 가한 경우에 분진운을 착화 또는 폭발을 일으키게 하는데 필요한 에너지의 최소치를 최소착화에너지라고 한다. 최소착화에너지 또한 입경의 크기에 영향을 받는데 일반적으로 분진의 입경이 작아질수록 최소착화에너지도 작아진다. Zn-Al 혼합물 분진의 최소착화에너지는 Zn-Al 혼합물의 성분비를 알 수 없기 때문에, 각각의 Zn 및 Al의 최소착화에너지를 측정하여 Zn-Al 혼합물 분진의 최소착화에너지를 추정하고자 하였다. Zn농도를 변화시키면서 최소착화에너지(MIE)를 조사한 결과 1000 mJ 이상으로 나타났다 [그림 23]. 반면에 Al의 최소착화에너지(MIE)는 [그림 24]에서와 같이 1 mJ 이하로 나타났다. [그림 23] 및 [그림 24]에서 알 수 있듯이 Zn은 1200 g/m³에서 MIE가 가장 작았으며, Al은 300~1500 g/m³의 넓은 범위의 농도에서 MIE가 작게 나타나고 있다. 일반적으로 MIE는 농도의 영향을 받는데 농도가 증가하면 MIE는 감소하고 일정 농도에서 가장 작아지다가 농도가 계속 증가하게 되면 증가하는 경향을 나타낸다. Al의 MIE는 Zn보다 매우 작은 것을 알 수 있는데, Zn을 Al과 혼합하는 경우에 Zn과 Al의 혼합비율에 따라 달라지지만 MIE는 단독의 Al에 비하여 높아지며 착화 가능성이 낮아질 것이라는 것을 예상할 수 있다. 이러한 경향은 Zn의 성분 비율이 증가할수록 착화 가능성이 낮아지며 위험성이 작아질 것으로 판단된다. 최소착화에너지는 폭발특성값을 나타내는 파리메타로서 활용되고 있는데, 특히 정전기 방전 등과 같은 매우 작은 착화원이 사고위험 요인으로서 검토해야 하는 경우에 중요하다. 예를 들면 알루미늄과 같은 금속분진이나 화약류와 같이 폭발하한계가 높은 물질은 반대로 매우 작은 에너지에서도 착화되므로 주의가 필요하

다. 그러나 Zn-Al 혼합물의 MIE가 Al보다 커진다고 하더라도 Zn-Al 혼합물의 착화 가능성은 항상 존재하기 때문에 그 위험성을 작게 판단할 수는 없다는 점에 유의할 필요가 있다.



[그림 23] 농도에 따른 Zn의 최소착화에너지



[그림 24] 농도에 따른 Al의 최소착화에너지

4. 열적분해특성

Zn-Al 혼합물 분진이 공기 분위기 하에서의 산화반응 거동을 아는 것은 고온 분위기에서의 발화 특성을 예측하는데 중요한 자료가 된다. 이를 위해 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 사용하여 일정 크기의 승온 조건에서 열적 분해특성을 조사하였다. Zn-Al혼합물의 DSC 및 TGA의 시험조건을 <표 8>에 나타냈다.

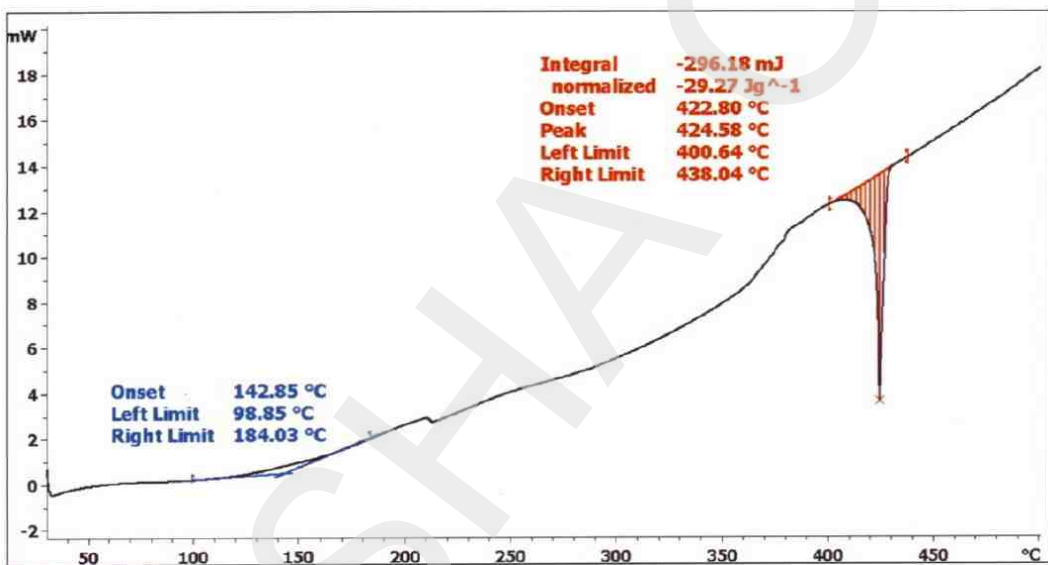
<표 8> Zn-Al혼합물의 DSC 및 TGA의 시험조건

항목	승온속도 [°C/min]	온도범위 [°C]	시료량 [mg]	Crucible종류	분위기	유량[ml/min]
DSC	10	30~500	10.12	Pierced pan (1 mm pinhole)	Air	50
TGA	10	50~900	34.67	Open cup	Air	10

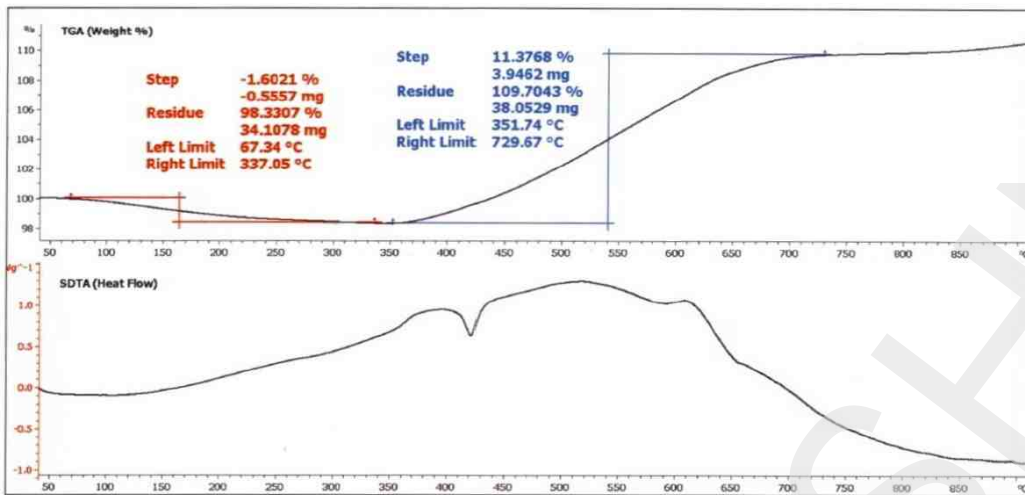
10.12 mg의 Zn-Al혼합물을 공기 분위기하에서 승온속도 10 °C/min, 30 ~500 °C의 온도범위에 따른 DSC 결과를 [그림 25]에 나타냈다. 100 °C 부근에서 발열이 시작되면서 약 420 °C에서 Zn의 녹는점 피크가 관찰되고 있지만, 산화로 인한 급격한 발열현상은 관찰되지 않았다. 그러나 350 °C 이상에서 기울기가 다소 급격해지기 시작되는데 산화반응에 의

한 것으로 추정이 된다.

[그림 26]은 Zn-Al혼합물을 공기 분위기하에서 승온속도 10 °C/min, 50 ~900 °C의 온도범위에서 측정한 TGA결과이다. [그림 26]의 위쪽에 위치한 그래프는 온도에 따른 중량변화를, 아래쪽에 위치한 그래프는 SDTA(Single Differential Thermal Analysis)의 측정 결과로서 SDTA의 경우에는 기준 물질 없이 샘플만 넣고 측정하였으며 DSC보다는 감도가 낮게 나오고 있다. [그림 26]의 TGA그래프에 있어서 67~337 °C 구간에서 약 1.6 %의 무게 감소가 일어나며 동시에 발열현상이 일어나는데, 이러한 결과를 통하여 시료 내에 함유되어 있던 불순물이 분해되어 나타난 것으로 추정된다. 350 °C 부근에서 산화가 시작되면서 무게가 증가하며 Zn의 녹는점인 약 420 °C에서 흡열 피크가 관찰되고 있다.



[그림 25] Zn-Al혼합물의 시차주사열량(DSC) 결과



[그림 26] Zn-Al혼합물의 열중량분석(TGA) 결과

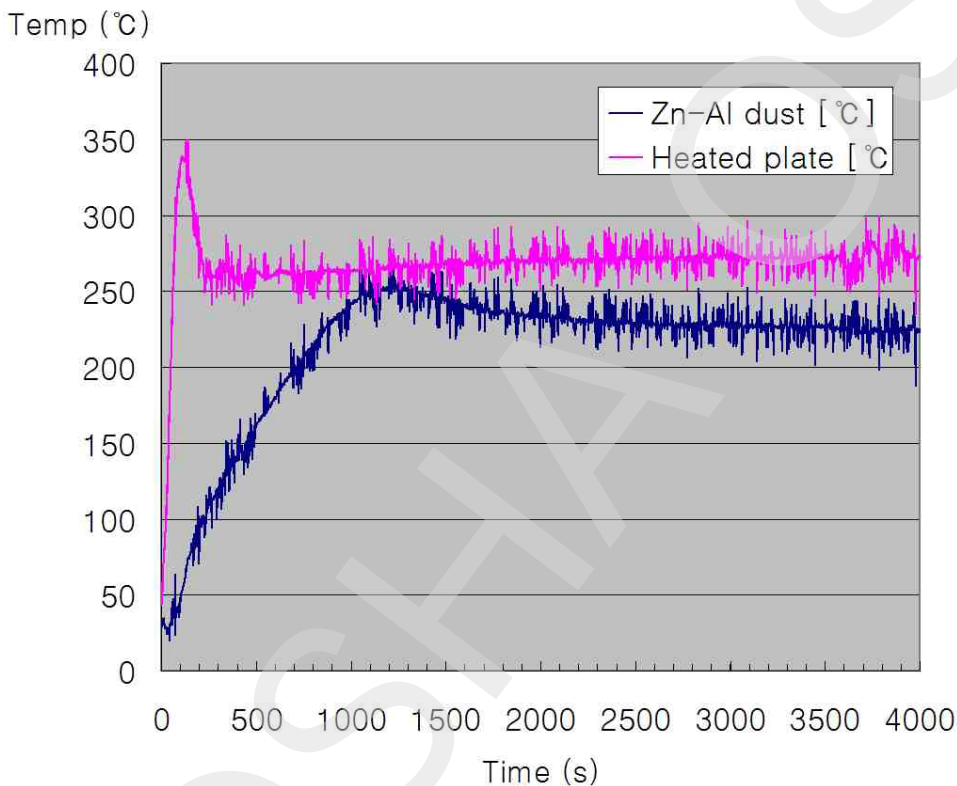
5. 퇴적분진의 최소발화온도

Zn-Al혼합물 분체의 퇴적 상태에서 발화가 일어나는 최소온도를 조사하였다. 퇴적 분진의 최소발화온도는 고온 표면에 쌓여 있는 분진과 같이 주어진 온도 조건에서 스스로 발화할 수 있는 가장 낮은 고온 표면의 온도를 의미한다. 산업현장에서 고온 표면이 발생하는 장소로는 온풍 배관, 보일러 룸, 과열된 베어링, 드라이브 폴리와 벨트와의 마찰 부분, 기계적 스파크, 입자 간의 접촉 분리 시에 간헐적으로 발생하는 정전기 스파크 등 다양하게 존재하고 있다.

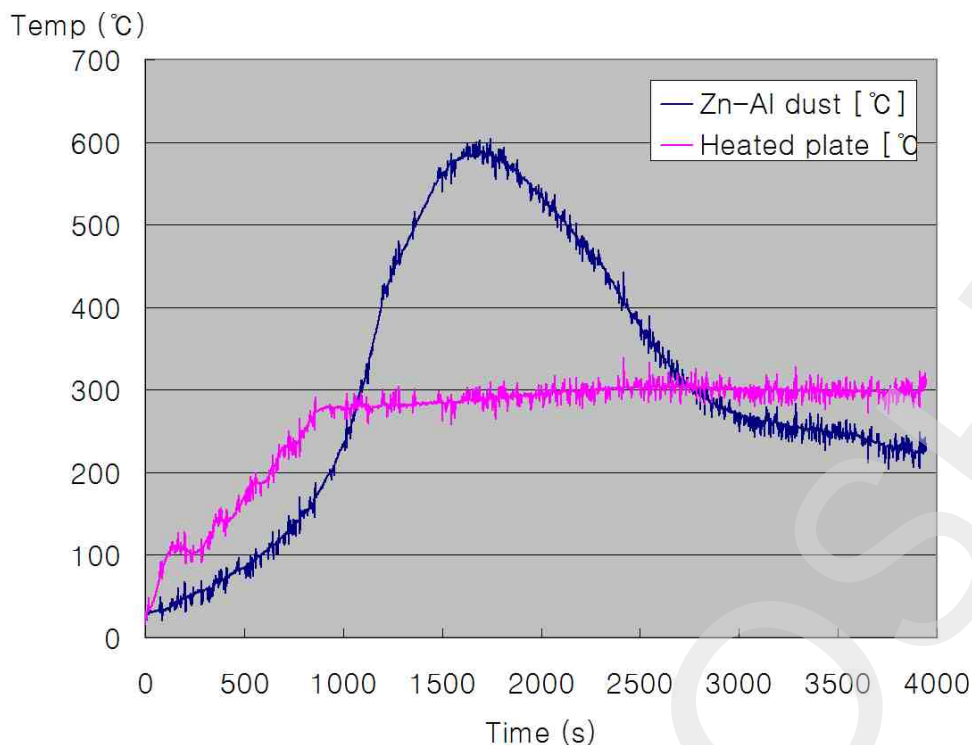
분진의 발화온도는 열의 발생과 방출의 균형에 의해 결정되는데, 가연성 가스와는 달리 분진은 비 균일성, 입도 분포 등의 물리적 특성에 영향을 받으므로 연소 성상이 복잡하고 해석이 쉽지가 않다. 분진의 발화특성은 이론적으로 연구가 많이 시도되기는 하였지만 실제 분진의 발화온도를 설명하기에는 보다 많은 연구가 필요하다. 분진의 발화온도는 국제적인 표준 시험장치를 사용하여

측정되고 있는데 문헌에 나타난 이러한 발화온도 값은 농도, 입경 크기, 수분 함유량 등의 분진 조건에 따라 변할 수 있다는 점을 고려해야 한다. 분진이 퇴적되면 부유 분진에 비하여 입자 간의 거리가 작아지므로 발열을 수반하는 산화반응 과정에서의 열손실이 작아진다. 그러므로 퇴적분진의 발화온도는 부유 분진의 경우에 비하여 낮아지는데 퇴적분진의 두께가 증가할수록 발화온도는 더욱 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 그렇지만 이러한 경향은 발화온도의 정확한 추정이 가능하다는 의미는 아니며, 정확한 발화온도를 알기 위해서는 실제로 일정한 측정 조건을 가지는 퇴적분진을 대상으로 실험을 통하여 측정하는 것이 필요하다. 실제로 사업장에서 발생하는 퇴적분진에 의한 분진폭발은 자연 발열에 의한 경우가 적지 않다. 장시간 고온 환경에 놓여 있는 퇴적 분진의 내부에서는 자연 발열에 의해 내부온도가 발화온도에 도달하여도 산소 공급이 충분하지 않는 조건에서는 연기가 발생하고 화염이 보이지 않는 훈소(Smouldering)상태로 된다. 이러한 상태에서 퇴적 분진의 일부가 부유 분진의 폭발이나 기계적 유동에 의해 퇴적 분진이 부유가 되면서 분진운을 형성하면 산소가 충분한 분위기 가스 공급이 이루어지므로 분진운의 일부에 발화가 일어나 소규모의 분진폭발이 발생한다. 이러한 폭발에 수반하여 공기 유동이 증가하며 남아 있던 대부분의 퇴적 분진은 분진운으로 바뀌며 연소하므로 대규모의 연속적인 분진폭발이 발생하여 피해가 커지는 사고사례가 적지 않게 발생하고 있다. 본 평가에서 최소발화온도를 조사하기 위한 시험 환경조건은 주위 온도 23 ± 1 °C, 상대 습도는 44~46 % R.H.에서 측정을 하였다. 시료의 퇴적 두께는 10 mm이며 직경이 100 mm의 원형 형태로 퇴적되어 있는 상황을 가정하고, 가열판의 승온속도는 20 °C/min으로 하였으며 가열판의 설정온도는 10 °C씩 변화시키면서 발화 거동을 조사하였다. Zn-Al혼합물 분체의 최소발화온도를 조사한 결과를 [그림 27]~[그림 28]에 나타냈다. [그림 27]은 설정온도 270 °C에 있어서의 Zn-Al혼합물 분체 및 가열판의 시간-온도 곡선을 나타내고 있다. 가열판이 270 °C의 일정한 온도 상에서 Zn-Al혼합물 분체는 1000 s의 지점부터

미세하게 발열을 일으키지만 점차 낮아지면서 230 °C의 일정 크기의 온도를 유지하고 있는데, 설정온도 270 °C에서 Zn-Al혼합물 분체는 발열을 나타내고 있지 않는 것을 알 수 있다. 설정온도를 280 °C로 올려 Zn-Al혼합물 분체와 가열판의 시간-온도 곡선을 조사한 경우가 [그림 28]이다. 약 1000 s부터 Zn-Al혼합물 분체가 발열을 통하여 급격히 온도가 상승하는 것을 알 수 있다. 이 때 Zn-Al혼합물 퇴적 분체의 온도는 발화 여부의 판단 기준인 450 °C를 넘어 600 °C에 이르며 시간과 함께 감소하고 있다. 이러한 시험 결과를 통하여 Zn-Al혼합물 분체의 발화온도는 260~270 °C의 범위에 존재하는 것을 알 수 있으며 임계 최소발화온도는 280 °C에 해당한다. Zn-Al혼합물 분체의 최소발화온도(280



[그림 27] Zn-Al혼합물의 발화특성 (설정온도 270 °C)



[그림 28] Zn-Al혼합물의 발화특성 (설정온도 280 °C, 20 °C/min)

°C)는 퇴적두께, 퇴적분체의 주위 환경(밀폐 또는 개방) 등의 여러 가지 조건에 따라 변할 수 있다는 점에 주의해야 한다. 예를 들면, 밀폐 공간이나 퇴적 두께가 증가하게 되면 최소발화온도는 보다 더 낮아질 가능성이 있다. Zn-Al혼합물 분진의 열분해특성을 DSC 및 TGA를 사용하여 측정한 결과 350 °C 부근에서 산화가 시작되는 것으로 나타나고 있는 반면, 최소발화온도 측정에서는 350 °C 보다 낮은 280 °C에서 발화가 일어나고 있다. 매우 미량의 시료를 사용하여 측정하는 DSC 및 TGA의 시험결과는 많은 양의 분진이 퇴적되어 있는 실제 산업현장의 조건을 충분히 재현할 수 없다는 점과 안전 마진 확보 측면에서 최소 발화온도 측정 결과 자료(280 °C)가 보다 활용성이 클 것으로 판단된다.

IV. 화재폭발 사고 예방대책

1. Zn 분체의 안전대책

아연(Zn) 분은 은백색 분말로서 비중 7.14, 융점 419℃, 비점 930℃인 가연성고체에 해당된다. 공기 중에 부유되어 에너지가 가해진 경우에 분진폭발을 일으킬 수 있으며 알칼리와 반응하여 수소를 발생시킨다. 또한 밀폐공간의 경우에서 드물게는 공기 중의 수분과 접촉하여 자연발화의 위험성도 가지고 있으므로 습기에 주의하여 완전 밀봉한 용기에 저장하는 것을 검토할 필요가 있다. 아연(Zn) 분의 폭발성은 Zn금속 성분과 그 산화물의 휘발성의 크기에 의해 반응형식이 결정되게 된다. 아연 분체가 공기 중에 부유하여 발화 가능한 에너지가 존재하면 착화하게 되는데, 아연의 증발온도(비점)보다 낮은 온도에서는 $2\text{Zn} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ZnO}$ 를 주된 반응으로 하는 용융 Zn의 산화반응이 일어나며, 대부분의 용융 Zn이 ZnO(비점 1725℃) 등의 고 비점의 아연산화물로 고정되게 된다. 화염온도 700~800℃에서는 반응하지 않고 남은 소량의 아연이 증발할 수 있다.

또한 아연(Zn) 분은 수분 만이 아니고, 산성 용액에서 반응하여 수소 가스를 발생시킨다. 수소 발생량은 산성 용액의 pH이외에도 환경온도가 높거나입자경이 작을수록 증가하게 된다. 따라서, 폭발화재예방을 위하여, 아연 분의 취급 및 폐기 시에는 산, 알칼리성 물질과의 혼합이나 접촉에 주의하도록 하고, 화기 등의 가열원에 노출되지 않도록 한다. 만일 아연 분진에 발화가 된 경우에는, 소화방법은 건조 모래, 금속화재용 분말소화제 등을 사용하고 주수에 의한 소화는 금지한다.

2. Al 분체의 안전대책

Al은 비중이 2.7로서 매우 작아 Al 분진은 공기 중에 부유할 가능성이 상대적으로 높아 분진폭발이 다른 금속분에 비하여 많이 발생하고 있다. Al 분진이 폭발하면 공기 중의 산소와 반응하여 산화된 Al($4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$)이 생성된다. 수분이 존재하는 환경에서는 Al이 화재폭발을 일으키면 물이 분해되어 수소 가스가 발생($2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2$)하여 연소속도를 증가시키므로 폭발피해가 확대된다. 또한 Al은 고온 분위기에서 산화반응이 일어나는데 약 530 °C에서 열분해가 시작되며 660 °C 근방에서 용융이 시작된다. Al 분진의 폭발 위험성은 산화반응의 진행이 적은 530 °C 이하의 저온 분위기에서 높으며 660 °C 이상의 고온 분위기에서는 폭발 위험성이 크게 감소한다. Al 표면의 산화물이 증가할수록 연소성은 작아지는데, 미세한 Al 분진의 경우에도 산화물 피막의 증가는 폭발위험성의 감소로 나타난다.

일반적으로 Al 분진의 입경이 작을수록 폭발압력이 증가하지만 분진의 산화 정도에 의하여 폭발성이 결정되므로, 산화된 Al 분진은 입경이 감소하더라도 폭발 위험성은 낮다. Al 분진은 평균입경 50 μm 이하에서 폭발압력이 크게 증가하므로 폭발 위험성에 주의가 필요하다. 이와 함께 Al은 연소열이 매우 크기 때문에 폭발압력이 다른 금속에 비하여 크며 평균 입경이 25 μm 에서의 폭발지수(Kst)는 499[bar · m/s]로서 폭발위험성이 매우 크다. Al은 물과 반응하여 격렬하게 연소하므로 화재폭발 시에 소화를 위하여 물을 사용하지 않도록 하며, Al 분진이 염화메틸, 클로르포름, 사염화탄소 등의 염소화유기물과 접촉하면 격렬하게 반응하여 폭발을 일으킬 위험성이 있다.

Al 분진은 사용량이 늘어남에 따라 폭발사고 빈도가 높으며 폭발압력이 높아 가연성 금속분진 중에서도 위험성이 매우 큰 특징을 가지고 있다. 사업장의 취급공정 중에 발생하는 Al 분진의 입경은 작고 입도 분포는 비교적 좁은 경우가 많아 폭발사고로 인한 피해가 크게 나타나고 있다. Al 분진의 발화대책은

화재폭발의 직접적인 요인이 되므로 이에 대한 착화원 관리가 필요하다.

3. Zn-Al 혼합물 분진의 안전대책

Zn-Al 혼합물 분진의 안전대책은 Zn 및 Al의 안전대책과 기본적으로 같지만 Zn-Al 혼합물 분진의 폭발특성을 고려하면 효율적으로 재해방지대책을 수립할 수 있다. Al의 최소착화에너지가 매우 작은 반면 Zn은 크기 때문에 Zn-Al 혼합물은 Al의 성분비율에 감소할수록 최소착화에너지가 증가하여 착화 위험성은 낮아지는 경향을 나타낼 수 있지만 Zn-Al 혼합물의 착화에 따른 화재폭발 위험성에는 항상 유의해야 한다. Zn-Al 혼합물 분진의 안전대책은 다음과 같다.

(1) 작업장 바닥이나 건물의 보, 그리고 배관의 상부 등에 분진이 퇴적되지 않도록 해야 하며, 퇴적 분진이 발생한 경우에는 즉시 도전성 또는 비착화성 청소도구를 사용하거나 분진폭발안전대책형 진동청소기를 사용하여 제거한다.

(2) Zn-Al 분진이 발생하는 건물 내부에서는 불꽃이 발생하는 도구나 점화원을 사용하지 않도록 한다.

(3) 가스 및 전기용접, 절단, 천공, 절삭 등의 고온성 입자가 발생하는 보수작업을 실시하는 경우에는 구획 내의 모든 퇴적분진을 제거한 후가 아니면 작업을 실시하지 않도록 한다.

(4) Zn-Al 분진을 취급하는 과정에서 외부로 유출되어 분진운이 발생하지 않도록 한다.

(5) Zn-Al 분진을 취급하거나 제조하는 작업장 내 또는 분체 수송공정을 조작 중인 경우에는 정전기의 발생이나 전기적 사고, 그리고 금속 등의 이물질의 충돌에 의한 불꽃 발생이 일어나지 않도록 한다.

(6) Zn-Al 분진의 폭발위험성이 있는 공정에서는 설비 회전체의 축 부분과 같이 기계류의 국부 마찰에 의한 발열이 일어나지 않도록 한다.

(7) 수분은 Zn-Al 분진과 접촉하여 자연발화를 일으킬 위험이 있으므로 작업장 밖으로부터의 건물 외벽에서의 누수가 일어나지 않도록 한다.

(8) Zn-Al 분진이 발생하는 작업장 내에서 기계설비의 볼베어링이나 로울러 베어링은 방진형 구조를 갖춘 것을 사용한다.

(9) 폭발위험성이 있는 구역 내의 전기설비와 배선은 분진방폭구조에 적합한 것을 사용하도록 하며 Zn-Al 분진이 존재하는 장소의 모든 전기설비는 완전한 접지를 한다. 또한 모든 전기설비는 일정 주기를 가지고 점검 및 청소를 실시한다.

(10) 폭발위험성이 있는 구역 내의 전기설비는 과부하에 의한 전선이나 저항체의 발열을 일어나지 않도록 한다.

(11) 분진의 대전 방지를 위하여 수증기를 사용하는 일반적인 방법은 Zn-Al 분진의 경우에는 적용할 수가 없다. 또한 정전기 측정장치를 사용하여 Al 분진 및 주위 환경의 대전 레벨을 일정 주기로 측정하여 정전기 발생 위험성을 사전에 예방하도록 한다.

IV. 결 론

본 위험성평가는 가연성 금속 분진(Zn-Al혼합물, Zn, Al)에 대한 화재폭발 위험성평가를 통하여 폭발특성 자료를 확보하고 안전대책 방안을 검토함으로써 동종재해를 예방하기 위함이다. 본 위험성평가의 대상 물질은 Zn-Al혼합물 분체와 아연(Zn), 알루미늄(Al) 등의 3종을 사용하였다. 알루미늄(Al)은 폭발사고가 발생한 분체이며, Zn-Al혼합 분체는 Al 분진폭발 위험성을 개선하고자 Al 분진의 폭발성 억제 또는 예방을 위해 사업장에서 사용하고 있는 Zn재질의 쇼트볼에 의해 발생하는 분체로서 이들 3종 분체를 대상으로 안전 개선 전후의 폭발위험성을 조사하였으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 습식 입도분석기(Beckman Coulter LSI 3320)를 사용하여 Zn-Al혼합물, Zn, Al에 대하여 평균입경을 측정한 결과, Zn-Al혼합물은 흡착력이 강하여 정확한 입도 분포의 측정이 곤란하였으며, Zn 및 Al의 평균입경은 각각 7.8 μm , 25 μm 로 나타났다
2. Zn-Al혼합물의 폭발하한계(LEL)는 약 500 g/m^3 로서 유기물 분진에 비하여 매우 높았으며, 최대폭발압력(P_{max})은 4.1 bar, 최대폭발압력 상승속도 $[(dP/dt)_{\text{max}}]$ 는 112 [bar/s]가 얻어졌다. 또한 폭발지수(Kst)는 1500 g/m^3 에서 30 [$\text{m} \cdot \text{bar}/\text{s}$]로서 분진폭발등급은 1등급(St 1)에 해당되며 약한 폭발성을 가지고 있다.
3. Zn분진의 폭발하한계는 약 750 g/m^3 이며, 최대폭발압력(P_{max})은 5.5 bar가 얻어졌다. 또한 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{\text{max}}]$ 는 321 [bar/s]로서 폭발지수(Kst)는 87 [$\text{m} \cdot \text{bar}/\text{s}$]로서 분진폭발등급은 1

등급(St 1)으로 나타났다. Al분진의 경우에는 폭발하한계는 약 40 g/m³이었으며, 최대폭발압력(P_{max})은 9.8 bar가 얻어졌으며 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)_{max}]는 1838 [bar/s]이며 폭발지수(Kst)는 499 [m · bar/s]로서 분진폭발등급은 3등급(St 1)이다.

4. Zn-Al 혼합물 분진의 성분비가 불명하여 각각의 Zn 및 Al의 최소착화에너지를 측정하여 Zn-Al 혼합물 분진의 최소착화에너지를 추정하고자 하였다. Zn 및 Al분진의 최소착화에너지(MIE)는 각각 1000 mJ 이상, 1 mJ이하로 나타났다. 그러므로 Zn을 Al과 혼합하는 경우의 MIE는 Al의 단독의 경우에 비하여 높아질 것으로 추정된다.
5. Zn-Al 혼합물의 열분해특성을 DSC 및 TGA를 사용하여 조사한 결과 산화로 인한 급격한 발열현상은 관찰되지 않았지만, 350 °C 부근에서 산화가 시작되는 것으로 나타났다.
6. Zn-Al혼합물의 최소발화온도를 두께 10 mm, 직경 100 mm의 원형 형태로 퇴적되어 시료를 대상으로 가열판의 승온속도 20 °C/min로 설정하여 조사하였다. 그 결과 가열판의 설정온도 280 °C에서 Zn-Al혼합물 분체는 1000 s부터 발열을 통하여 급격히 온도가 상승하여 발화 여부의 판단 기준인 450 °C를 넘어 600 °C까지 이르며 시간과 함께 감소하였으며 임계 최소발화온도는 280 °C로 나타났다.

참고문헌

1. IEC 61241-2-1 ; Methods for determining the minimum ignition temperatures of dust (1994).
2. Eckhoff, R. K., Dust explosions in the process industries-3rd ed., Gulf professional publishing (2003).
3. 한우섭, 한인수, 최이락, 이근원, "반응성 유기물 분진의 폭발특성과 열안정성", 한국가스학회 Vo.15, No.4, pp.7-14 (2011).
4. Hertzberg, M. and Cashdollar, K. L. "Introduction to dust explosions. In Industrial Dust Explosions", ASTM STP 958, American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, pp.5-32 (1987).
- 5 Leisch, S.O., Kauffman, C.W. and Sichel, M., Smoldering Combustion in Horizontal Dust Layers, 20th Symp. Int. Combust., The Combust. Inst., pp.1601-1610 (1984).
6. Cashdollar, K.L., "Overview of Dust Explosibility Characteristics", J. Loss Prev. Process Ind. 10, pp.317 - 324 (1997).

<<연 구 진>>

연 구 기 관 : 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

연구책임자 : 이근원 (위험성연구팀장, 화학물질안전보건센터)

연 구 원 : 한우섭 (연구위원, 화학물질안전보건센터)

이수희 (연구원, 화학물질안전보건센터)

한인수 (연구원, 화학물질안전보건센터)

이정석 (연구원, 화학물질안전보건센터)

최이락 (연구원, 화학물질안전보건센터)

<<연 구 기 간>>

2011. 06. 01. ~ 2011. 09. 15.