



2017년 화학물질
위험성평가 보고서

OSHA

화학사고 예방 및 원인규명을 위한 테레프탈산의 화재 · 폭발 위험성평가

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



테레프탈산의 화재·폭발 위험성평가

요 약 문

2016년 10월 19일(수) 경북 칠곡군 소재 (주)○○건설 ○○○○○ 철거공사 현장에서 테레프탈산(Terephthalic acid) 저장용 사일로 내부에서 폭발이 발생하여 1명이 사망하고 4명이 부상을 당하는 사고가 발생하였다. 사고원인은 사일로 배관 내의 잔류 테레프탈산에 의한 분진폭발로 조사되었다. 본 위험성시험 및 평가는 테레프탈산 폭발사고의 중대재해조사 원인규명에 필요한 자료 확보를 목적으로 실시하였다. 구체적인 테레프탈산 분진의 화재·폭발특성 시험으로는 발화온도를 추정하기 위한 분진의 열분해성을 조사하였으며, 분진폭발위험성을 알기 위한 폭발특성시험과 폭발민감도를 평가하기 위한 최소점화에너지 시험을 실시하였다.

본 평가의 조사 대상인 테레프탈산의 분체특성은 부피기준 평균입경이 $103.76 \mu\text{m}$ 의 값을 가지고 있으며, 이러한 입경 조건에서 실시한 열분석으로부터 퇴적분진의 발화온도는 약 253°C 로 추정되었다. 테레프탈산의 폭발민감도를 알기 위해 조사한 폭발하한농도(LEL)는 50 g/m^3 의 값이 측정되었으며 일반적인 유기물 분진(약 $50\sim 60 \text{ g/m}^3$)과 비교하면 폭발민감도가 높은 것으로 조사되었다. 또한 폭발피해 예측에 필요한 폭발강도 특성을 조사한 결과, 테레프탈산 분진의 최대폭발압력(Pmax) 및 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{\text{max}}]$ 는 각각 7.1 bar, 511 bar/s가 얻어졌으며 분진폭발지수(Kst)는 $139 \text{ m}\cdot\text{bar/s}$ 가 얻어져 분진폭발등급 St 1에 해당된다. 폭발민감도를 나타내는 최소점화에너지(MIE) 측정에서 MIE는 $(10 < \text{MIE} < 30) \text{ mJ}$ 이었으며 점화 확률에 기반하여 추산한 MIE추정값(Es)은 22 mJ로서 테레프탈산 분진은 충분한 점화원이 있는 경우 폭발할 수 있음을 알 수 있었다.

이상의 시험평가 결과를 통하여 테레프탈산 분진의 폭발 시에 큰 인적, 물적 피해가 예상되므로 폭발특성 자료를 활용하여 분진발생의 억제와 착화원 관리를 통한 예방대책이 필요하다. 특히 테레프탈산 분진은 7.1 bar의 폭발과압이 발생하기 때문에 공정설비의 설계와 장치의 재질 선정 시에 폭발특성이 고려되어야 하며 폭발피해확대를 저감하기 위한 폭발압력방산구 등의 안전설비를 통하여 폭발피해 최소화 대책을 함께 강구하는 것이 필요하다.

중심어 : 테레프탈산, 분진폭발특성, 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 최소점화에너지, 최소점화온도, 분진폭발지수

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
II. 평가대상 물질 및 사고사례	2
1. 평가대상 물질	2
2. 사고사례	3
III. 실험	6
1. 평가 범위 및 평가 항목	6
2. 실험장비 및 방법	9
2-1. 입도분석(Particle size analysis)	9
2-2. 열분석 시험(DSC, TGA)	11
2-3. 분진폭발특성(Dust explosion characteristics) 시험	18
2-4. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험	20
IV. 결과 및 고찰	19
1. 입도분석(Particle size analysis)	19
2. 열분석 시험(DSC, TGA)	22
3. 분진폭발특성(Dust explosion characteristics) 시험	27
4. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험	32
V. 테레프탈산의 화재·폭발 예방대책	
1. 일반 안전대책	36
2. 물리적 위험성을 고려한 안전대책	37

VI. 요약 및 결론	39
-------------------	----

참고문헌	41
------------	----

표 차 례

<표 1> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이상의 시료.....	9
<표 2> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이하의 시료.....	10
<표 3> 열분석 측정방법의 종류.....	10
<표 4> DSC measuring cell 사양.....	11
<표 5> TGA 사양.....	13
<표 6> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격.....	16
<표 7> 테레프탈산의 입도분석 시험결과.....	20
<표 8> 테레프탈산의 TGA 시험결과(질소 분위기).....	23
<표 9> 테레프탈산의 TGA 시험결과(질소 분위기).....	24
<표 10> 테레프탈산의 분진폭발 특성 시험결과.....	27
<표 11> 분진폭발 등급.....	29
<표 12> 최소점화에너지 시험결과.....	32
<표 13> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도.....	35
<표 14> 분진의 정전기 안전 지침.....	35

그림 차례

[그림 1] 테레프탈산의 분자 구조식	2
[그림 2] 테레프탈산 취급 제조공정에서 발생한 화재·폭발 사고	3
[그림 3] 테레프탈산 저장용 사일로 해체 작업중 발생한 화재·폭발 사고	4
[그림 4] 입도분석 장치	9
[그림 5] DSC(Differential scanning calorimeter)	11
[그림 6] TGA(Thermo gravimetric analysis)	13
[그림 7] Siwek 20-L Apparatus	15
[그림 8] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)	17
[그림 9] 체적 기준의 테레프탈산 입도분포 결과	19
[그림 10] 테레프탈산의 평균 입경 측정 결과	20
[그림 11] 수밀도 기준의 테레프탈산 입도분포 측정 결과	21
[그림 12] 표면적 기준의 테레프탈산 입도분포 측정 결과	22
[그림 13] 질소 분위기에서의 테레프탈산의 TGA분석 결과	23
[그림 14] 공기 분위기에서의 테레프탈산의 TGA분석 결과	24
[그림 15] 공기 분위기에서의 테레프탈산 DSC curve	25
[그림 16] 질소 분위기에서의 테레프탈산 DSC curve	26
[그림 17] 테레프탈산 분진의 최대폭발압력 측정 결과	28
[그림 18] 테레프탈산 분진의 최대폭발압력상승속도 측정 결과	30
[그림 19] 테레프탈산 분진의 폭발하한농도(LEL) 측정 결과	31
[그림 20] 테레프탈산 분진의 점화 및 화염전파 양상	32
[그림 21] 테레프탈산 분진의 최소점화에너지 측정 결과	33
[그림 22] 물질별 온도 영향에 대한 최소점화에너지 변화	34

I. 서 론

2016년 10월 19일(수) 09:18분경 경북 칠곡군 석적읍 소재 ㈜○○건설 ○○○○○ 철거 공사 현장에서 테레프탈산(Terephthalic acid) 저장용 사일로 해체를 위해 사일로 지붕과 본체 측면부의 맨홀 덮개 용단작업 중에 사일로 내부에서 폭발이 발생하여 사일로 지붕 상부에서 용단 작업중이던 근로자 1명이 사망하고 4명이 부상을 당하는 재해가 발생하였다. 사고원인에 대한 현장 조사 결과, LPG 및 산소 가스 용기가 폭발한 흔적이 발견되지 않았으며 산소용접기로 배관 철거 작업을 하던 중에 탱크 내부에서 불꽃이 튀어 폭발이 일어난 것으로 밝혀졌다. 또한 폭발이 발생하여 지름 10m인 사일로 탱크의 뚜껑이 공장에서 약 150 m 떨어진 하천까지 날아갔을 정도로 폭발강도가 매우 컸던 것으로 나타났다. 이러한 조사를 통하여 본 사고원인은 사일로 배관 내의 잔류 테레프탈산에 의한 분진폭발로 추정되었다. 본 위험성평가는 공단 경북지사 산업안전부에서 테레프탈산 폭발사고의 중대재해조사 원인규명에 필요한 참고자료로 활용하기 위해 의뢰된 테레프탈산 분진의 화재·폭발위험성 시험에 관한 것이다.

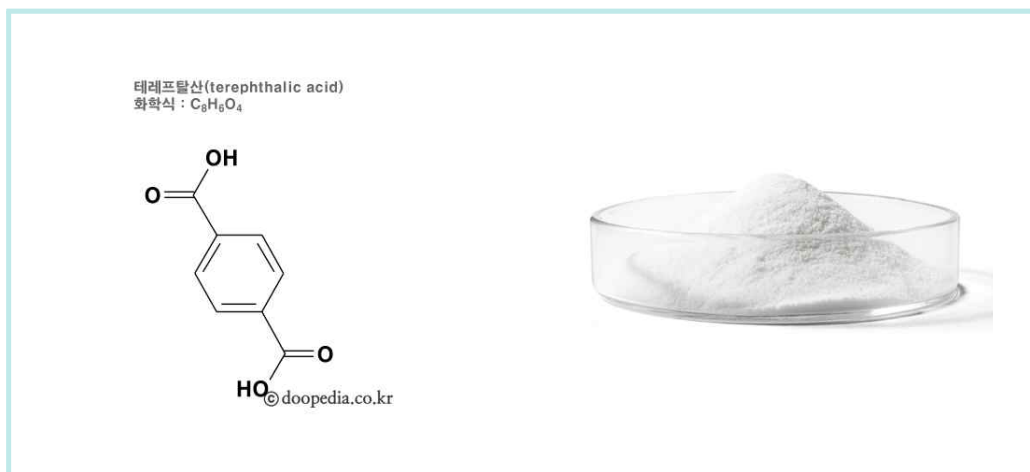
테레프탈산은 원유로부터 정제된 파라자일렌(Para Xylene)을 주원료로 산화, 정제, 분리, 건조 공정을 거쳐 제조된 순백색 분말이다. 테레프탈산은 일반적으로 생산공정에 따라 PTA (Purified Terephthalic acid)와 QTA로 나누어지며, 주로 폴리에스터섬유, PET 수지, 필름 도료 및 엔지니어링 플라스틱 등의 주원료로 사용되며, 내열성, 내마모성, 절연성 등이 우수하여 각종 병류, 전기, 전자용품, 산업자재, 건축자재, 기계부품 등 여러 분야에 사용되고 있다. 테레프탈산의 화재·폭발사고는 과거에도 빈번히 발생하여 그 위험성에 대한 것은 잘 알려져 있지만, 테레프탈산의 화재·폭발특성 자료는 매우 제한적이기 때문에 활용할 수 있는 자료는 많지가 않다.

본 위험성연구는 테레프탈산 분진의 화재 및 폭발사고 예방을 위한 기초자료를 제공하기 위한 목적으로 수행하였으며 해당 분진의 열분석, 분진폭발특성, 최소점화에너지 등의 특성을 시험적으로 평가하였다. 이를 위해 본 위험성평가에서는 2016년 10월에 발생한 국내 테레프탈산 폭발사고 현장에서 채취한 원료물질을 대상으로 폭발위험성을 조사하여 동종재해 예방에 활용될 수 있도록 자료를 제공하고자 하였다. 또한 해당 물질에 대한 사고 사례와 관련된 정보 및 안전 대책에 대한 자료도 함께 제시함으로써 해당 물질의 사용 및 취급과 관련된 사고 예방에 기여하고자 하였다.

II. 평가대상 물질 및 사고사례

1. 평가대상물질

본 위험성평가의 대상 물질인 테레프탈산 분진은 테레프탈산 저장용 사일로 해체를 위해 사일로 지붕과 본체 측면부의 맨홀 덮개 용단작업 중 사일로 내부에서 폭발사고가 발생한 사고현장에서 채취, 시험 의뢰된 분진 상태의 조건에서 시험평가를 수행하였다. [그림 1]과 같이 테레프탈산은 화학식 $C_8H_6O_4$ 의 흰색 결정이며, 분자량은 166.14, 비중은 1.510이다. 밀폐 공간 내에서는 $425^{\circ}C$, 상압하에서는 $300^{\circ}C$ 에서 승화한다. 물과 에탄올 등에는 거의 녹지 않고 에테르·벤젠 등에도 녹지 않지만, 알칼리수용액에는 염을 만들면서 녹는다. 파라자일렌을 과망가니즈산칼륨·삼산화크로뮴 또는 묽은 질산 등으로 산화시키면 얻을 수 있지만, 공업적으로는 코발트 등 중금속 촉매를 사용하는 파라자일렌의 공기산화 또는 프탈산칼륨을 고온에서 이성질체화시키는 헨켈법에 의해서 제조된다. 테레프탈산과 글리콜의 축합중합으로 생성되는 폴리에스터는 폴리에스터섬유로서 대량 생산된다. 또한 지방족 알코올과의 에스터는 플라스틱의 가소제로 사용된다.



[그림 1] 테레프탈산($C_8H_6O_4$)의 분자 구조식

2. 사고사례

<국내 사고사례 1>

2016년 3월 15일(화) 16:48분경 경기도 연천군 백학면 소재 ○○화학(주)의 가소제 ((DOTP, Dioctyl Terephthalate) 제조공정에서 작업자 2명이 분말상태의 테레프탈산(PTA, Purified Terephthalic Acid)을 옥탄올(Octanol)이 들어있는 반응기에 직접 투입하던 중 폭연·화재가 발생하여 작업자 1명이 사망하고 1명이 부상을 당한 재해가 발생하였다 [그림 2]에서 보이는 바와 같이 이 사고는 테레프탈산 분말을 옥탄올에 혼합하기 위해 옥탄올이 담겨있는 반응기 맨홀로 톤백에 들어있는 테레프탈산을 낙하 투입과정에서 테레프탈산 분말과 용기벽과의 마찰, 분말간의 상호 충돌 등에 의한 정전기가 점화원으로 작용하여 발생한 것으로 추정된다.



[그림 2] 테레프탈산 취급 제조공정에서 발생한 화재·폭발 사고

<국내 사고사례 2>

2016. 10. 19(수) 09:18분경 경북 칠곡군 석적읍 소재 (주)○○건설 ○○○○○ 철거공사 현장에서 테레프탈산(테레프탈산) 저장용 사일로 해체를 위해 사일로 지붕과 본체 측면부의 맨홀 덮개 용단작업중 사일로 내부에서 폭발이 발생, 사일로 지붕 상부 용단 작업자 1명 사망, 4명 부상자가 발생한 사고가 발생하였다 [그림 3]. 이 폭발사고는 폐업되고 완전히 제거 및 관리되지 않은 상태로 공기로 채워져 있던 테레프탈산(테레프탈산) 저장용 사

일로의 동체 내부 벽면에 전체적으로 테레프탈산 분진이 일정부분 퇴적 및 부착되어 있었고, 철거작업을 위한 사전 작업 시 상부 맨홀뚜껑 탈착 제거 등에 의한 진동발생에 따른 벽면부착 일부 분진이 하단에 추가로 퇴적되고 미립자형태로 부유되어 있는 상태(분진운 형성)에서 수세작업을 위한 맨홀 덮개 가스용단 작업 시 발생된 용단열(약 1000 ℃ 이상) 또는 용단불꽃에 의해 점화(최소점화에너지(MIE)를 초과)되어 화재가 발생하고 이어 폭연 및 폭굉이 연쇄적으로 일어나 결과적으로 사일로 내 테레프탈산 분진이 가스용단 축적열 또는 용단불꽃에 의해 화재발생 후 화염전파에 따른 부유분진(Dust Cloud)이 형성되어 폭발한 것으로 추정된다.



[그림 3] 테레프탈산 저장용 사일로 해체 작업중 발생한 화재·폭발 사고

Ⅲ. 실 험

1. 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 화재·폭발을 방지하고 이를 예방하기 위한 안전대책을 강구하기 위해서는 평가 대상 분진이 얼마나 쉽게 착화하고 만일 착화가 되어 화재·폭발로 이어졌을 경우에는 어느 정도의 위험성을 가지고 있는지를 발화 및 화재·폭발 특성에 대해 사전에 상세히 조사하는 것이 중요하다.

본 위험성평가에서는 먼저 부유분진(Dust Clouds)의 상태에서의 폭발특성을 조사하였다. 부유분진에 대한 폭발위험성 시험평가 항목은 최대폭발압력(Pmax), 분진폭발지수(Kst) 및 그에 따른 폭발등급, 폭발하한농도(LEL)를 조사하였다.

그리고 퇴적 분진은 그 자체만으로 폭발 위험성이 있을 뿐만 아니라 화재 발생 시에는 피해 확대의 요인으로 작용할 수 있다. 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 최소발화온도를 이해하기 위한 자료로서 활용하고자 하였다.

2) 평가 항목

화재·폭발 위험성평가는 세 개의 시험분야로 구분하여 실시하였다. 첫 번째는 분진의 화재·폭발특성 데이터에 영향을 주는 인자인 입도크기(Particle size) 및 입도 분포(Particle size distribution)를 측정된 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 부유분체(Dust clouds)의 화재·폭발 위험성 데이터를 측정하기 위한 본 시험이다.

■ 시료의 물리적 특성 시험

(1) 입도분석(Particle size analysis)

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

■ 시료의 열분석 시험

(1) 시차주사열량계(DSC) 시험

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

(2) 열중량분석(TGA) 시험

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

■ 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 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(폭발압력 방산구, 폭발억제장치 등) 설계 시에 활용할 수 있다. 또한 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)

(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.

2. 실험 장비 및 방법

2-1. 입도분석(Particle size analysis)

입도분석장치(Particle Size Analysis)는 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 건식 방식으로 시료를 투입한다. 광산란법은 시료 입자들에 의해 산란된 빛의 패턴을 측정하여 입자 크기 및 분포를 측정하는 방법이다. 시료를 투입하여 적절한 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 건식 방법으로 시료를 투입하도록 되어 있다 [그림 4].

(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 건식 시료투입부로 구성되어 있다.

나) 측정 가능한 입도범위 : 0.4 ~ 1,000 μm



[그림 4] 입도분석 장치

2) 시험 방법

(1) 시험 규격 : KS A ISO 13320

(입자 크기 분석-레이저 회절법-제1부 : 일반원리)

(2) 시험 절차

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

(3) 결과 평가

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

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

입도 평균값	최대허용편차
d10	5 %
d50	3 %
d90	5 %

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

입도 평균값	최대허용편차
d10	10 %
d50	6 %
d90	10 %

2-2. 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 3>와 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	$\Delta L(\%)$	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[그림 5]. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 $\text{mW} \cdot \text{s}$ 나 mJ 로 나타낸다. 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다

양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다 [그림 5].

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

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



[그림 5] 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) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.

<표 4> 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 μW

(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 μl 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과와 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 ml/min)에서 측정하였으며, (2 ~ 20) $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 (30 ~ 500) $^{\circ}\text{C}$ 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 [그림 6]. 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 발생한 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 6] TGA(Thermo gravimetric analysis)

나) 장비 구성 및 사양

- Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C 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) °C
온도 정밀도	± 0.25 K
저울 측정 범위	≤1 g
Balance resolution	0.1 µg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 µℓ

(2) 시험방법

- 가) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게 변화가 일어나는 물질

나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 μl 로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과와 재현성에 영향을 줄 수 있다.

다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 2 mg을 분취하여 alumina (Aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도 30~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도범위에서 측정하였다.

2-3. 분진폭발특성(Dust explosion characteristics) 시험

가연성 분진(Combustible dust)이 공정에서 가공되어지거나 취급되어질 때에는 언제든지 폭발의 위험성이 존재한다. 그러므로 취급 분진의 폭발 위험성의 크기를 아는 것이 재해예방을 위해서 중요하다. 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), 폭발하한농도(LEL), 최소산소농도(LOC) 등이 있다. 분진폭발특성치 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.

1) 시험장비

(1) 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, 분진 폭발을 위한 점화원으로는 화학점화기를 사용한다. 용기 내부의 온도는 폭발특성

치에 영향을 주는 인자이므로 용기 내부온도가 시험조건을 유지할 수 있도록 별도의 온도조절장치를 사용하여야 한다 [그림 7].

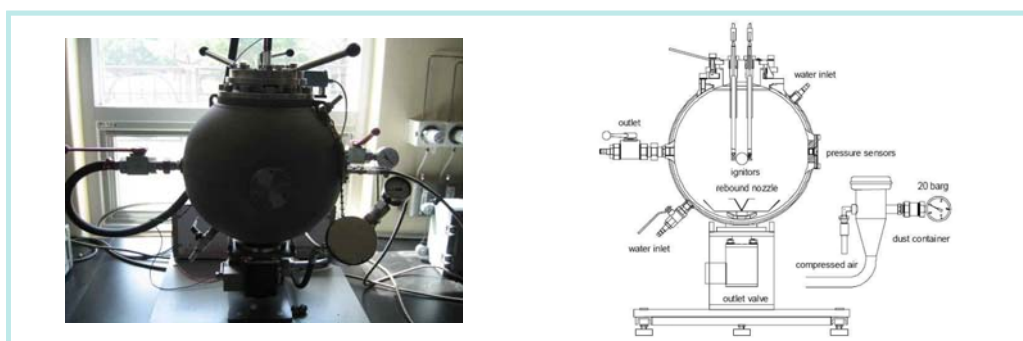
가) 장 비 명 : Siwek 20-L Apparatus

나) 제 작 사 : Kuhner(스위스)

다) 운전압력 : 0~30 bar

라) 장비의 구성

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



[그림 7] Siwek 20-L Apparatus

2) 시험 방법

부유분진의 최대폭발압력(P_{max}), 분진폭발지수(K_{st})를 산출하기 위한 최대압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$, 폭발하한농도(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 최대폭발압

력 및 최대폭발압력상승속도 측정 시에는 10 kJ을, 폭발하한농도 측정시에는 2 kJ을 사용하며, 점화지연시간은 60 ms로 설정하여 실험을 실시한다. 다양한 분진농도 범위의 반복 실험을 통하여 폭발성, Pmax, (dP/dt)max, LEL 등의 폭발 파라미터를 측정한다.

분진폭발특성 시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 <표 6>과 같다.

<표 6> 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

2-4. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험

분진 가공공정의 위험성평가를 위해서는 최소점화에너지에 대한 이해는 필수적이다. 이 값은 분진 폭발 등의 위험성 예방 수단의 범위와 비용을 결정할 수 있게 해준다. 최소점화에너지 MIE는 상온 상압에서 분진/공기 혼합물을 점화시킬 수 있는 가장 낮은 Capacitor 방전 에너지로 설명되어 질 수 있다. 부유 분진의 MIE를 측정하기 위한 장비는 전 세계적으로 다양한 장비가 사용되고 있으나, 스위스의 Kuhner사에서 제작된 MIKE 3으로 측정하는 것이 표준화 되어 있다.

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 측정되어야 한다. 즉, 최소점화에너지 MIE는 인덕턴스가 존재할 때 일반적으로 더 작다. 또한 MIE 측정은 분진이 점화될 수 있는 최적의 농도와 난류의 강도를 고려하여야 하기 때문에 각 변수의 변화를 주면서 반복 시험을 실시하여야 한다.

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 [그림 8]

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 유닛과 폭발용기는 같은 장치 내에 구성되어 있는 장치 일체형으로 구성되어 있다.

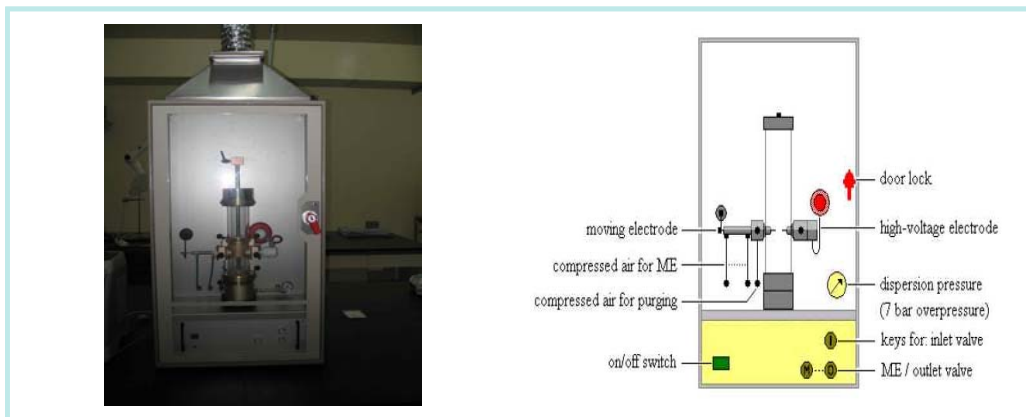
가) 장 비 명 : MIKE 3

나) 제 작 사 : Kuhner(스위스)

다) Energy Range : 1 mJ~1,000 mJ

라) With an inductance in the discharge circuit : $L = 1 \text{ mH} \sim 2 \text{ mH}$

마) Without an inductance in the discharge circuit : $L \leq 0.025 \text{ mH}$



[그림 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 실험을 실시한다.

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

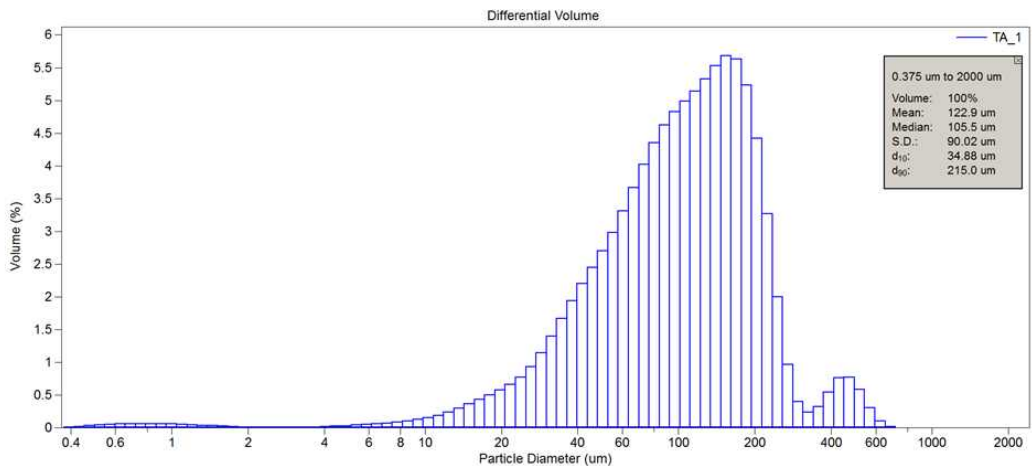
- 시험규격 : EN 13821 : 2002

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

IV. 결과 및 고찰

1. 입도분석(Particle size analysis)

폭발사고 현장에서 채취된 테레프탈산의 입경 특성에 따른 폭발위험성을 조사하기 위하여 레이저 회절법 원리를 응용한 건식 입도분석기(Beckman Coulter LS 13320)를 사용하여 입도 분포를 측정하였다. 체적 기준에 따른 테레프탈산의 입도 측정 예를 [그림 9]에 나타냈다. 테레프탈산 분진의 입도 범위는 0.4~700 μm 의 매우 넓은 분체 특성을 가지고 있으며 평균 입경은 105.5 μm 로 조사되었다. 분진 입경은 폭발특성에 영향을 주는 주요 인자로서 분진 폭발강도나 폭발 민감성을 변화시킨다. 그러므로 분진폭발 특성을 결정하기 위해서는 평균입경 등의 분체특성을 사전에 조사하는 것이 중요하다.



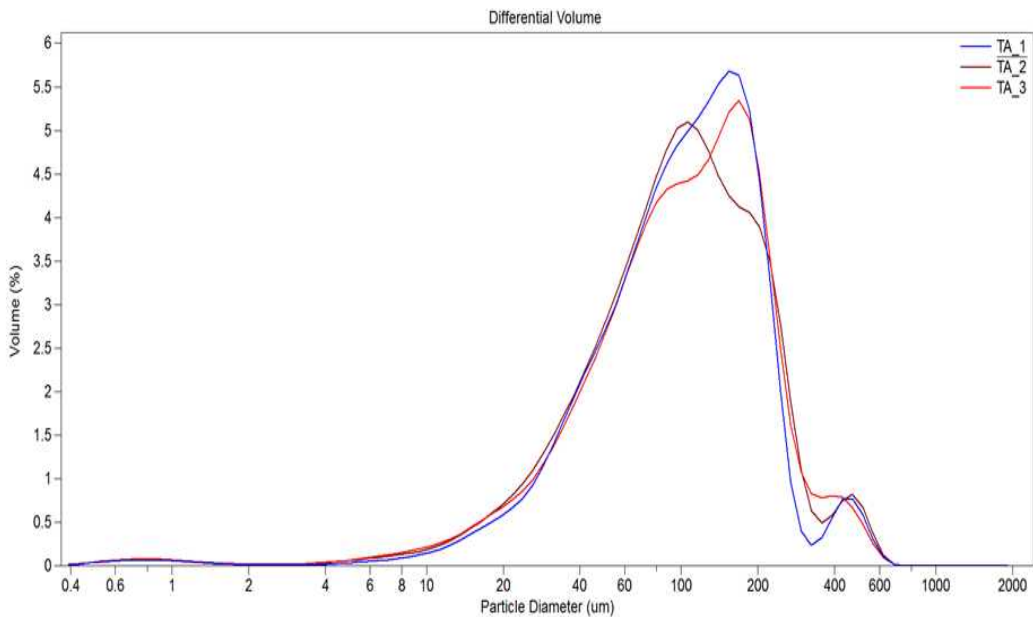
[그림 9] 체적 기준의 테레프탈산의 입도분포 결과

일반적으로 입경이 작을수록 폭발하한농도는 낮아지고 폭발압력은 증가하는 경향을 나타낸다. 동일 측정 조건에서 테레프탈산의 입도분포를 측정한 시험 결과를 <표 7>에 나타냈으며 평균 입경은 103.76 μm 의 결과를 얻었다. 테레프탈산의 평균 입경 측정 결과를 [그림 10]에 나타냈다. 테레프탈산의 입도 분포가 매우 넓고 평균 입경도 비교적 크게 나타나고 있어 입경 특성만을 고려한다면 폭발성이 크지는 않을 것으로 추정할 수 있다. 그러므로 입경에 따른 입도 분포 등과 같이 입도 특성을 보다 상세히 검토해 볼 필요가 있다.

<표 7> 테레프탈산의 입도분포 시험결과

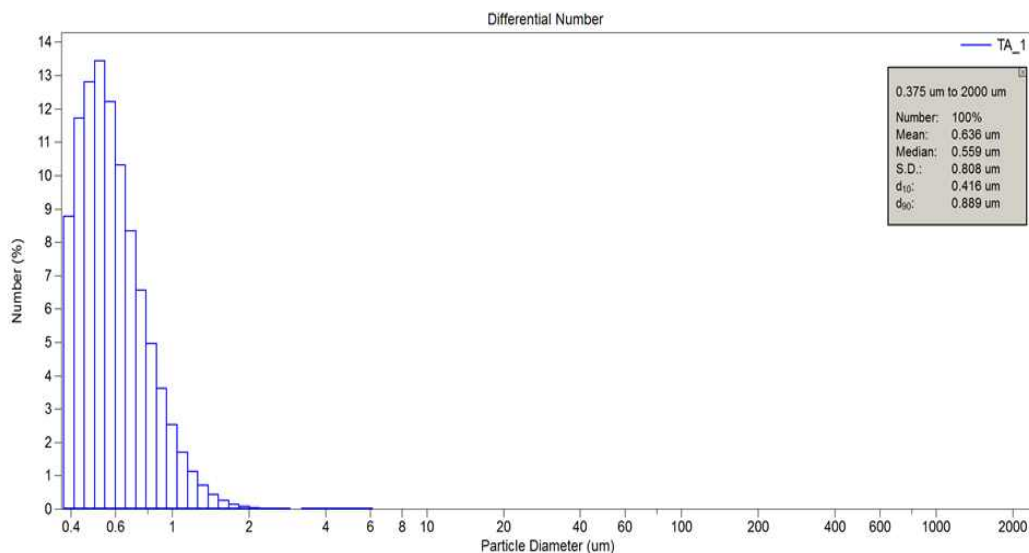
TPA	시험결과					
	mean	Median	S.D	d10	d50	d90
측정 1	122.90	105.50	90.02	34.88	105.50	215.00
측정 2	123.90	99.99	96.86	31.63	99.99	235.40
측정 3	126.60	105.80	94.60	31.74	105.8	233.40
평균	124.47	103.76	93.83	32.75	103.76	228.07

[그림 10] 테레프탈산의 평균 입경 측정 결과



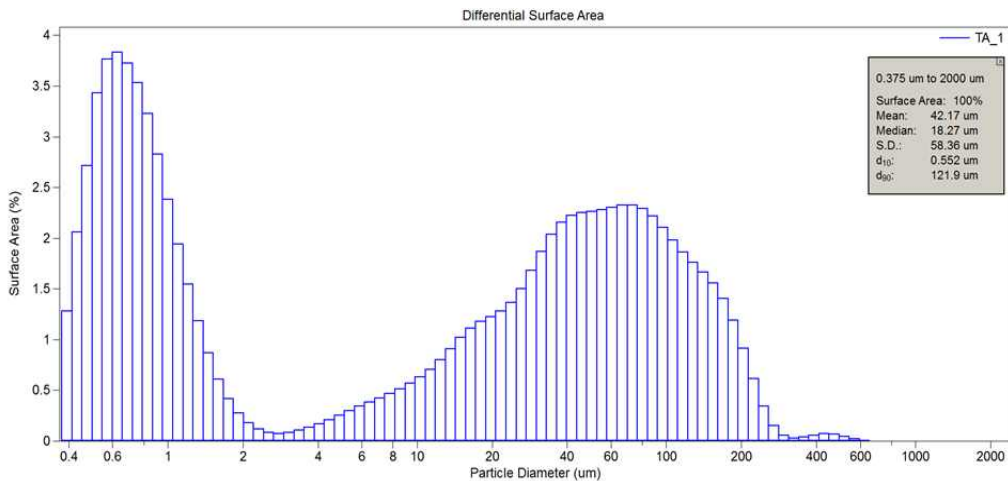
테레프탈산의 분진 특성을 보다 상세히 조사하기 위해서 각 분진 입자의 크기에 따른 입자 갯수가 어떻게 분포되어 있는지를 분석하였다. 그 결과를 [그림 11]에 나타냈으며 수밀도(Number density) 기준에 의하여 테레프탈산의 입도분포를 측정한 예이다. 테레프탈산 시료의 구성 비율에 있어서 0.4~2 μm 의 작은 입자가 매우 많은 것을 알 수 있다. 부유 분진운에 착화 에너지가 가해지는 경우에는 작은 입자들이 먼저 열분해하여 가연성가스가 발생하기 때문에 착화 위험성은 작은 입자들이 많을수록 높아질 것으로 예상할 수

있다. 또한 착화 후의 화염전파에 있어서도 작은 입자들이 먼저 열분해하여 화염을 형성하고 여기에서 발생한 에너지가 보다 큰 분진 입자들의 열분해 에너지로 작용하게 된다. 이와 같은 입도 분석 결과로부터 테레프탈산 시료는 폭발하기 쉬운 분진 특성을 가질 것으로 예상된다.



[그림 11] 수밀도 기준의 테레프탈산의 입도분포 측정 예

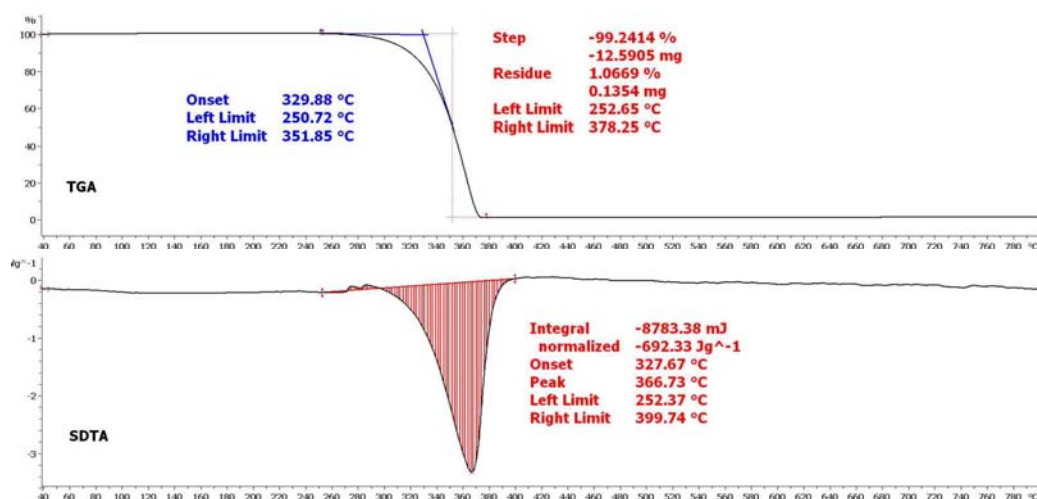
테레프탈산 시료의 입경에 따른 분진 표면적을 분석한 결과를 [그림 12]에 나타냈다. 분진의 표면적은 산화반응 크기와 관련된 분체 특성으로서 표면적이 증가할수록 연소속도는 증가하므로 폭발위험성은 높아진다고 할 수 있다. 입자 표면적은 0.4~3 μm 및 20~200 μm의 입도 범위에서 상대적으로 큰 경향을 보이고 있는데, 특히 테레프탈산 시료 분진의 착화 위험성은 0.4~3 μm의 미세 분진에 의해 지배될 것으로 추정된다. 이상의 입도 분석 결과를 통하여 테레프탈산 시료의 평균입경은 103.76 μm으로 다소 크지만 반면에 수 밀도 분포에서는 3 μm이하의 미세 분진이 상대적으로 많은 비율을 점유하고 있기 때문에 폭발 민감도는 높을 것으로 추정할 수 있다.



[그림 12] 표면적 기준의 테레프탈산의 입도분포 측정 예

2. 열분석 시험(DSC, TGA)

테레프탈산 분진의 퇴적상태에서의 열분해 위험성을 알기 위하여 열중량분석장치(TGA)를 사용하여 시험을 수행하였다. 질소 분위기의 일정한 승온속도(10 °C/min)에서 열중량분석(TGA)을 실시한 결과를 [그림 13] 및 <표 8>에 나타냈는데, 평균입경 103.76 µm의 테레프탈산에 대하여 공기중 승온속도 10 °C/min의 조건에서 실시한 열중량분석 결과이다. [그림 13]에서 알 수 있듯이 SDTA(Single Differential Thermal Analysis) 결과 약 253 °C에서 승화에 의한 흡열(692.3 J/g)이 발생하고 동시에 질량감소가 시작되어 378 °C에서는 질량감소율이 99.2 %로 진행하며 중량감소가 완료되는데 완전한 증발이 일어난 것으로 보인다.



[그림 13] 질소 분위기에서의 테레프탈산의 TGA분석 결과 (Heating rate=10 °C/min, sample=12.69 mg, scan = (30~800) °C, purge = 50 mL_{N2}/min)

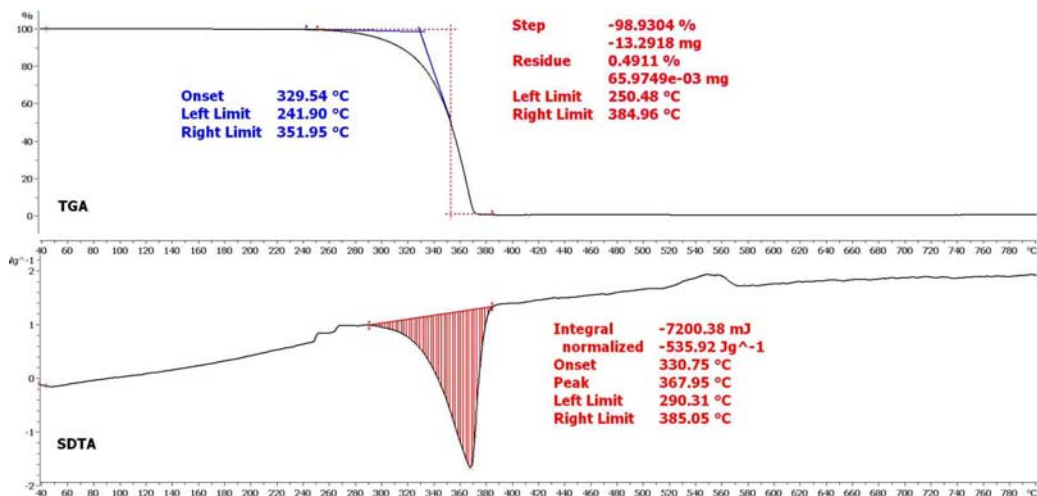
<표 8> 테레프탈산의 TGA 시험 결과 (질소 분위기)

시험항목	온도범위 [°C]	wt. loss[%]	T _o for mass loss [°C]
열분석 (TGA 분석/N ₂)	30~800	- 99.2	329.9

wt.loss : 투입량기준 질량변화율(+:증가, -:감소), T_o : onset temperature

[그림 14] 및 <표 9>에는 공기 분위기에서의 일정한 승온속도에서 열중량분석(TGA)을 실시한 결과를 나타냈다. SDTA(Single Differential Thermal Analysis) 결과, 약 250 °C에서 승화에 의한 흡열(535.9 J/g)이 발생하고 동시에 질량감소가 시작되어 385 °C에서는 질량 감소율이 98.9 %로 진행하며 중량감소가 완료되었다. 열분해가 시작되는 질량감소 개시온도(약 250 °C)는 승온속도에 의해 변할 수 있다. 일반적으로 승온속도가 증가할수록 질량감소 개시온도는 증가 경향을 갖지만 분진 분위기 내의 기류 발생이나 산소농도의 변화, 또는 입경의 변화에 영향을 받을 수 있다. 이와 같이 테레프탈산의 발화온도는 여러 가지 영향 요인이 있지만 질량감소 개시온도 근방에서

자연발화 위험성이 나타날 것으로 추정된다. 이상의 열분해특성시험 결과를 고려해보면 테레프탈산 분진은 1000 °C 이상의 용접 불꽃이 가해지게 되는 경우 250~380 °C 의 온도에서 열분해하는 특성상 폭발빈도 및 폭발강도가 높을 것으로 예상된다.



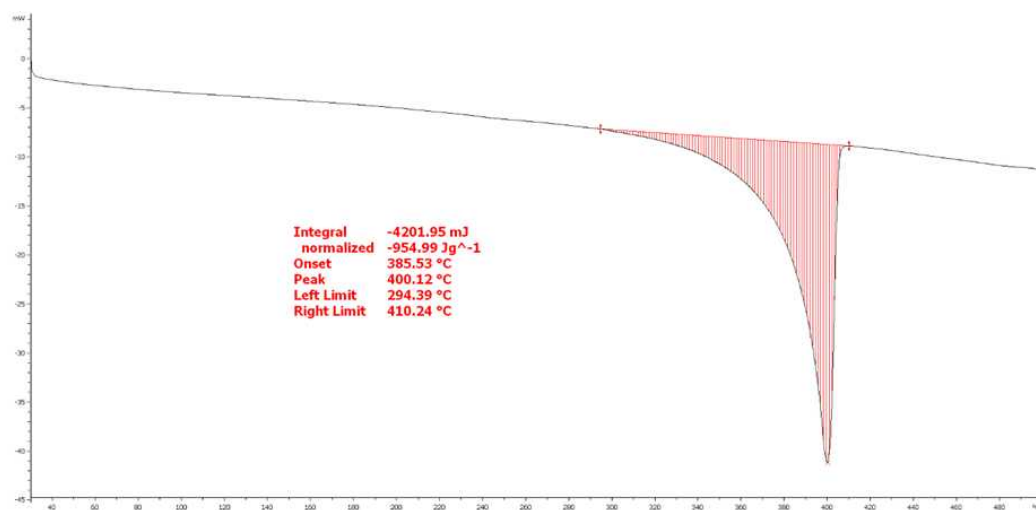
[그림 14] 공기 분위기에서의 테레프탈산의 TGA분석 결과 (Heating rate=10 °C/min, sample=13.44 mg, scan = (30~800) °C, purge = 50 mL_{air}/min)

〈표 9〉 테레프탈산의 TGA 시험 결과 (공기 분위기)

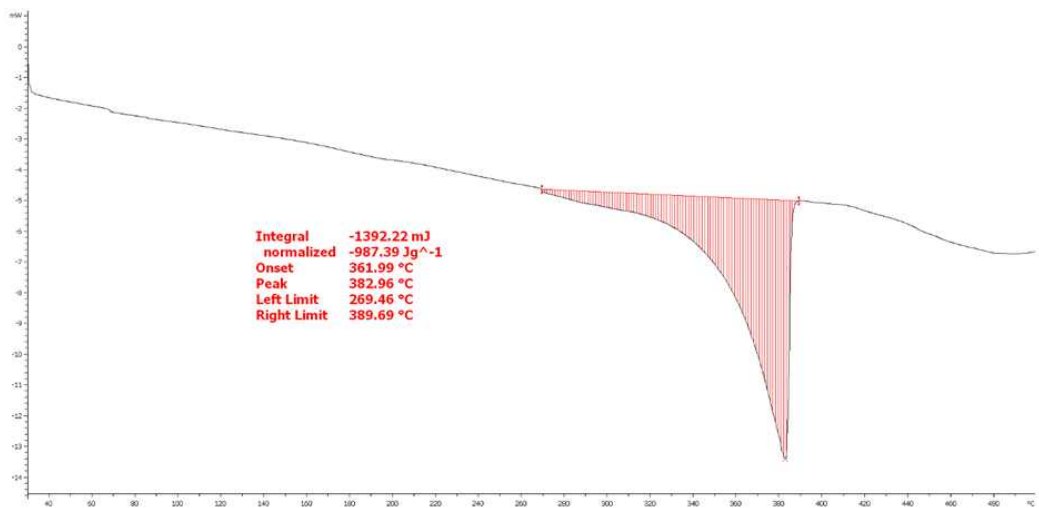
시험항목	온도범위 [°C]	wt. loss[%]	T _o for mass loss [°C]
열분석 (TGA 분석/Air)	30~800	- 98.9	329.5

wt.loss : 투입량기준 질량변화율(+:증가, -:감소), T_o : onset temperature

분진이 일정한 온도 환경에 존재하는 경우에 어느 정도로 열을 방출하는지 또는 흡수하는지를 아는 것은 발화 특성을 예측하는데 중요한 정보가 된다. 이러한 열량 측정을 위해 DSC가 사용되며 측정대상 시료와 측정온도범위에서 반응하지 않는 표준물질을 모두 동일한 온도가 되도록 하는 온도보상회로가 갖추어진 히터와 냉각기에 의해 제어되며 열류량의 변화를 기록한다. [그림 15]는 공기 분위기에서 온도에 따른 테레프탈산 분진의 열적안정성을 측정한 결과이다. 또한 [그림 16]은 질소 분위기에서 온도에 따른 테레프탈산 분진의 열안정성의 측정 결과이다. DSC의 측정은 공기 및 질소 중에서 5 °C/min의 승온속도 조건으로 조사하였다. DSC에서 측정되는 열유속(heat flow)은 전도된 전력(transmitted power)에 상당하며, 와트(W; Watt) 또는 밀리와트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도 전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 표시되는데, 전도된 에너지는 시료의 엔탈피(enthalpy) 변화에 상당하며, 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열반응(endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열반응(exothermic)이 된다. 공기 분위기에서 테레프탈산 분진은 약 294.75 °C에서 410.24 °C까지 승화로 보이는 흡열 피크가 발생하였으며 질소 분위기에서는 약 269.46 °C에서 389.69 °C까지 승화로 보이는 흡열 피크가 발생하였다. 분진의 열분해특성을 통한 발화온도 추정 시에는 발화온도가 분체특성, 승온속도 등의 다양한 요인에 영향을 받기 때문에 동일 종류 및 유사 분체특성을 갖는 분진이라 하더라도 공정조건을 고려하여 측정된 자료를 확보하여 활용해야 된다는 점에 주의해야 한다.



[그림 15] 테레프탈산의 DSC, 5 °C/min(공기 분위기)



[그림 16] 테레프탈산의 DSC, 5 °C/min(질소 분위기)

3. 분진폭발특성(Dust explosion characteristics)시험

1) 결과요약

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

<표 10> 테레프탈산 분진폭발 특성 시험결과

시험항목	시험결과	시험장비	비고
최대폭발압력 (Pmax, bar)	7.16	Siwek 20-L Apparatus	
(dP/dt)max (bar/s)	511	Siwek 20-L Apparatus	
분진폭발지수 (Kst, m·bar/s)	139	Siwek 20-L Apparatus	(dP/dt)max 값으로 계산
폭발등급	St 1		Kst값으로 분류 함.
폭발하한농도 (LEL, g/m ³)	50	Siwek 20-L Apparatus	
최소점화에너지 (MIE, mJ)	10 < MIE < 30	MIKE 3	

2) 결과 및 고찰

(1) 최대폭발압력(Pmax)

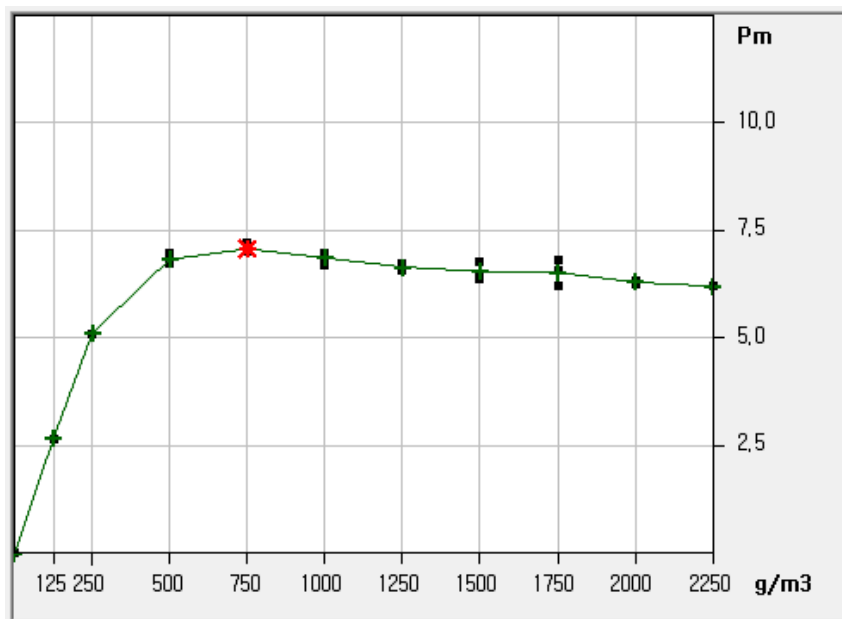
분진폭발은 입자의 연소에 의해 화염이 전파하여 일정 이상의 압력이 발생하였을 때를 말하는데 이 때 발생하는 압력이 폭발압력이며, 폭발압력(Pm)의 시간변화에 대한 최대값은 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)max]가 된다. 이러한 폭발특성값은 동일한 종류의 분진이라 하더라도 입경 크기, 농도, 온도, 압력 등에 따라 변할 수 있다.

분진의 최대폭발압력(Pmax)을 측정하기 위해, Siwek 20-L Apparatus를 이용하

여 시험조건을 용기 내부온도를 20 ℃ 및 초기압력을 대기압(101.3 kPa)으로 설정하고 다양한 농도에서 발생하는 폭발압력을 측정하였다.

밀폐공간 내의 분진폭발특성에 대한 수 많은 실험적인 연구결과에 의하면, 최대 폭발압력은 측정용기의 부피가 20 L 이상인 경우 폭발 용기의 부피에 영향을 받지 않고 일정한 것으로 밝혀졌다 [1]. 즉, 해당분진이 폭발 시 발생시킬 수 있는 최대 압력은 폭발이 이루어지는 용기의 부피가 20 L 이상이라면 항상 일정한 값이 측정되어 진다는 것을 의미하므로 시험 효율성을 위해 20 L 시험장치가 국제적으로 권장되고 있다.

폭발압력(Pm) 측정 결과를 [그림 17]에 나타냈다. 시험규격에 따라 최대폭발압력을 3회 측정하여 각 회에 측정된 최대폭발압력을 평균하여 테레프탈산 분진의 최대폭발압력은 분진농도 750 g/m³에서 7.1 bar를 나타내었다.



[그림 17] 테레프탈산 분진의 최대폭발압력 측정결과

(3) 분진폭발지수(Kst)

분진폭발지수 Kst는 분진의 폭발강도의 척도로서, 각 분진의 폭발에 의한 위험성은 Kst 값으로 표준화되어 비교된다. Kst 값은 폭발용기 부피에 영향을 받는 실험치인 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)max]에 의하여 Cubic law인 다음의 식으로 계산되어진다 [1, 3].

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

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 일정하다는 것이 많은 실험으로부터 입증되고 있다. Kst 값의 주된 용도는 폭발압력의 경감을 위한 폭발방산구의 설계와 자동폭발억제장치의 방호대책을 강구하는데 중요한 데이터로 활용된다.

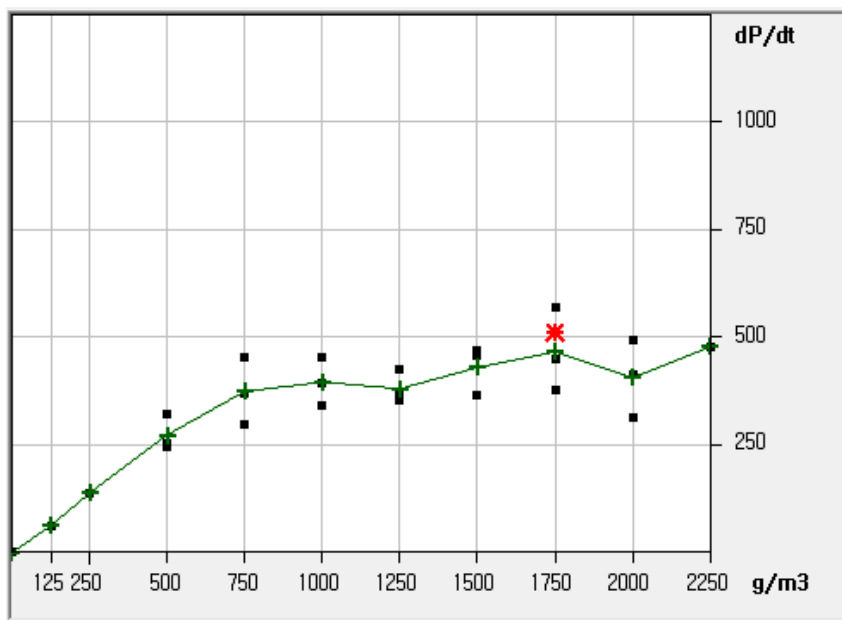
분진폭발지수인 Kst 값에 따라 폭발등급은 <표 11>과 같이 3개의 등급으로 나뉘어진다.

<표 11> 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 3회 반복 시험을 실시하였으며, 그 결과를 [그림 18]에 나타냈다. [그림 18]에서 알 수 있듯이 테레프탈산 분진의 폭발압력상승속도는 3회 반복 시험하여 각 회에 최대폭발압력상승속도를 평균하여 산출하였으며 511 bar/s가 얻어졌다. 최대폭발압력상승속도로부터 Cubic law를 적용한 테레프탈산 분진의 분진폭발지수 Kst 값은 139 m·bar/s 로 계산되어지며, <표 11>에

명시되어 있는 분진폭발등급으로 구분하면 St 1로 분류되어 “폭발에 의한 위험성이 약한 분진”에 속하는 것을 알 수 있다. “폭발에 의한 위험성이 약한 분진”이라는 것은 해당 분진의 폭발성이 약하거나 위험성이 작다는 의미가 아님에 주의해야 한다. <표 11>의 분진의 등급(St 1~St 3)은 분진 폭발강도의 상대적인 크기를 나타내는 것이며 St 1등급(“폭발에 의한 위험성이 약한 분진”)이라도 폭발위험성이 클 수 있다는 점을 항상 고려해야 한다.



[그림 18] 테레프탈산 분진의 최대폭발압력상승속도 측정결과

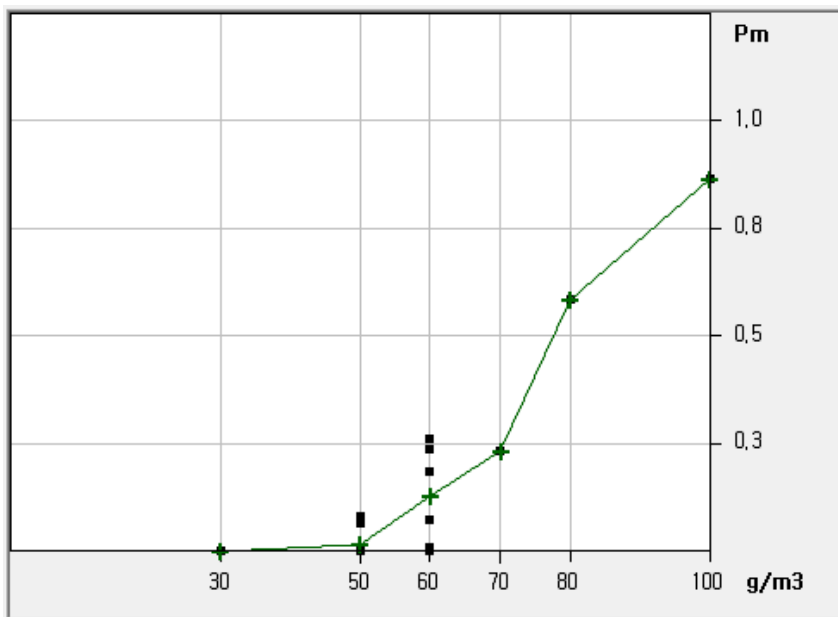
(4) 폭발하한농도(LEL)

시료의 폭발하한농도(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 시험값에 의한 폭

발하한농도의 농도는 3회 이상 연속적으로 폭발이 발생하지 않은 가장 높은 농도를 폭발하한농도(LEL)로 나타낸다.

테레프탈산 분진에 대한 시험결과는 [그림 19]에 그래프로 나타내었으며, 그림에서 알 수 있듯이 시험규격(EN 14034-3)의 판정기준으로 순수 분진에 의한 폭발 압력의 값(P_m)이 0.2 bar[또는 보정되지 않은 압력(P_{ex}) 0.5 bar 이상] 이상이 되어야 폭발이라고 간주 한다. 따라서, 테레프탈산 분진은 50 g/m^3 의 농도에서 3회 모두 폭발이 되지 않았으므로 해당 농도가 분진의 폭발하한농도(LEL)에 해당된다. 테레프탈산 분진의 폭발하한농도(50 g/m^3)는 일반적인 유기물 분진의 폭발하한농도(약 $50 \sim 60 \text{ g/m}^3$)와 비교하였을 경우에 비교적 폭발민감도가 높다고 할 수 있다. 이는 테레프탈산의 입도분석에서 나타난 분체 특성과도 관련하고 있다는 점에서 본 보고서의 입도분석 결과를 통하여 설명이 가능하다.



[그림 19] 테레프탈산 분진의 폭발하한농도(LEL) 측정 결과

4. 최소점화에너지(Minimum Ignition Energy) 측정시험

1) 결과요약

시험장치 및 방법에서 언급한 바와 같이 MIKE 3을 이용하여 측정한 시험결과에 대한 요약을 <표 12>에 나타내었으며, 최소점화에너지가 10 mJ를 초과하여 점화 민감도는 Normal ignition sensitivity로 분류되어지며, 점화시 화염전파 양상은 [그림 20]과 같았다.

<표 12> 최소점화에너지 시험결과

시료명	최소점화에너지 (mJ)	Es	비고
테레프탈산 분진	10 < MIE < 30	22 mJ	인덕턴스(L) : 1



[그림 20] 테레프탈산의 점화 및 화염전파 양상 (조건 : 1800g/m³, 30 mJ, 120 ms)

2) 결과 및 고찰

부유된 분진을 점화시킬 수 있는 최소점화에너지를 측정하기 위하여 다양한 농도 및 점화지연시간(tv)으로 시험을 실시한 결과를 [그림 21]에 시험결과를 그래프로 표현하였다. 본 시험에서는 실질적인 최소점화에너지를 측정하기 위하여 인덕턴스가 있는 상태(L = 1)에서 최소점화에너지를 측정하였다.

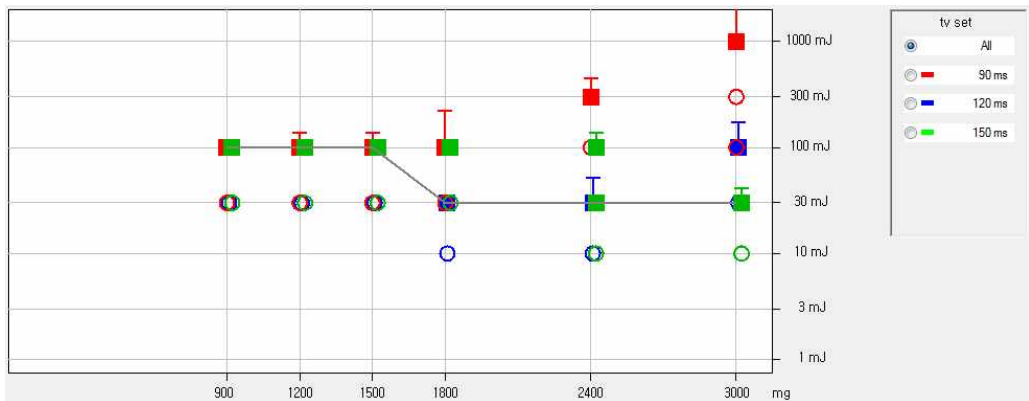
각 시료의 최소점화에너지 측정은 점화지연시간(tv)를 90 ms, 120 ms, 150 ms로 설정한 후 다양한 농도에서 측정하여 그 범위를 정하고, 타 시험장비와 비교 목적으로 사용하기 위하여 시험 데이터를 바탕으로 한 점화 확률을 이용하여 추정된 최소점화에너지를 의미하는 Es 값을 계산한다. 시험결과, 테레프탈산 분진의 최소점화에너지는 $10 \text{ mJ} < \text{MIE} < 30 \text{ mJ}$ 이고 추정값 Es는 22 mJ 이다.

그러나 주의할 점은 최소점화에너지의 크기는 부유분진의 온도에 아주 민감하게 작용을 한다는 점이며, 최소점화에너지의 온도 영향에 대한 추정식은 아래와 같다.

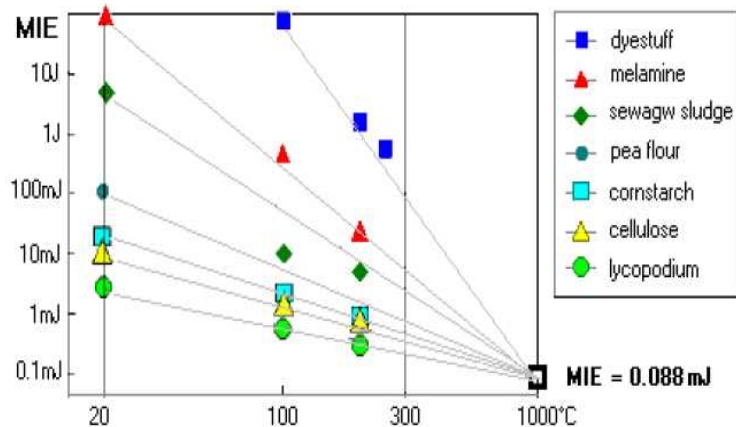
$$\text{MIE}(T) = 10^{-4.056 + (1.873 - 0.624 \log T) \cdot (\log \text{MIE}(25^\circ\text{C}) + 4.056)}$$

※ 추정식으로서 실재와 상이 할 수 있음.

예를 들어 공정온도 25 ℃때, 최소점화에너지의 크기가 약 14 mJ로 가정했을 때 공정온도가 100 ℃를 초과할 시 최소점화에너지의 크기는 2 mJ로 현저히 낮아져서 작은 점화에너지에서도 폭발이 일어날 수 있으므로 공정 별 온도 영향에 따른 점화에너지 크기를 별도로 산출하여 점화원 관리에 주의를 해야 한다. [그림 22]는 Cellulose 등 7개 물질의 온도영향에 대한 최소점화에너지 변화를 나타내는 그래프로서 참고하는데 도움이 되는 자료이다.



[그림 21] 테레프탈산 분진의 최소점화에너지 측정결과(○ : 비폭발, ■ : 폭발)



[그림 22] 물질별 온도 영향에 대한 최소점화에너지 변화

부유분진의 점화 민감도(Ignition Sensitivity)는 위험성평가 및 방호대책 수립을 위한 중요한 인자이다. VDI 2263 Part6에서는 최소점화에너지가 10 mJ 이상이면 <표 13>과 같이 해당 분진은 Normal ignition sensitivity로 분류되어진다.

따라서 일반적인 공정에서 사용되는 분진이 Normal ignition sensitivity일 경우 분진폭발을 방지하기 위하여 실질적인 점화원 제거(Avoiding effective ignition sources)만으로도 어느 정도 충분한 효과가 있다고 서술하고 있고, 만일 공정온도에 따라 점화 민감도(Ignition Sensitivity)가 Extremely ignition sensitive로 분류되어진다면, 실질적인 점화원 제거와 더불어 불활성화 및 방폭설계 등이 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 13>은 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.

분진의 정전기 예방을 위한 국제 안전지침으로 <표 14>와 같이 최소점화에너지의 크기에 따라 관리하도록 되어 있다 [7]. MIE의 크기가 1 mJ 이하의 분진은 점화 민감도가 매우 높은 분류에 해당되며 이러한 분진으로 인화성 액체 및 가스와 동일하게 예방대책을 강구해야 한다. MIE가 1 ~ 10 mJ 인 분진인 경우에는 점화 민감성이 높은 분진으로 분

류되어 예방대책을 수립한다. 또한 MIE가 10 ~ 25 mJ 의 경우에는 분진운으로부터의 정전기 방전의 위험성을 고려하여야 하고, MIE가 25 ~ 100 mJ 이하인 경우에는 인체 접지를 고려하여야 하며, MIE가 100 ~ 500 mJ의 경우에는 점화에 낮은 민감도를 가진 분진으로 설비 접지를 해야 한다.

<표 13> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도

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

<표 14> 분진의 정전기 안전 지침

최소점화에너지	상세 기준
$100 \text{ mJ} < MIE \leq 500 \text{ mJ}$	Low sensitivity to ignition. Earth plant when ignition energy is at or below this level.
$25 \text{ mJ} < MIE \leq 100 \text{ mJ}$	Consider earthing personnel when ignition energy is at or below this level
$10 \text{ mJ} < MIE \leq 25 \text{ mJ}$	The majority of ignition is below this level. The hazard from electrostatic discharges from dust clouds should be considered.
$1 \text{ mJ} < MIE \leq 10 \text{ mJ}$	High sensitivity to ignition. Take above precautions and consider restrictions on the use of high resistivity materials(plastics). Electrostatic hazard from bulk powders of high resistivity should be considered.
$MIE \leq 1 \text{ mJ}$	Extreme sensitivity to ignition. Precautions should be as for flammable liquids and gases

V. 테레프탈산의 화재·폭발 예방대책

1. 일반 안전대책

테레프탈산의 제조 및 취급 과정에서 사고예방을 위한 일반적 안전대책 사항은 다음과 같다.

- 1) 분진이 있는 장소에서는 착화원이 될 수 있는 용접, 용단 및 그라인더 등의 작업은 하지 않는다.
- 2) 분진 점검구를 한번에 열면 공기의 유입이나 부착된 분진이 탈락, 낙하하면서 부유 분진이 발생하여 분진폭발 위험성이 있다.
- 3) 설비에 부착 된 분진층이 박리될 때는 대전되어 방전 위험이 있으므로 분진이 발생한 상태에서는 작업하지 않도록 하고 부유 분진이 침강하기까지 15~20 분간 방치한다.
- 4) 가열된 표면에 분진이 퇴적되면 산화반응이 촉진되어 착화로 이어질 수 있으므로 과열 위험이 있는 부분은 분진 방호구조로 하고 정기적인 청소를 해야 한다.
- 5) 대형 분진 저장조를 사용하면 분진폭발한계 이상의 농도가 공간 내에 형성되어 분진 폭발 위험성이 증가할 수 있으므로 저장조를 작게 하거나 여러 개의 저장조로 분할하여 설치한다.
- 6) 부유 분진의 주요 착화원이라 할 수 있는 전기 스파크, 불꽃, 정전기 방전 등에서는 100 mJ을 넘는 에너지가 발생할 수 있으므로 공정상 분진 농도의 컨트롤이 어려운 경우에는 폭발 예방을 위한 착화원 대책을 우선적으로 고려해야 한다.
- 7) 자연발화에 의한 분진폭발사고는 퇴적분진이 먼저 발화하여 소규모의 화재가 일어나고 주변의 부유 분진에 화염이 전파되어 일어나는 경우가 많으므로 퇴적량을 가급적 적게 관리하는 것이 필요하고 다량의 분진 저장이 필요한 경우에는 소분하여 저장해야 한다.

2. 물리적 위험성을 고려한 안전대책

테레프탈산에 대한 본 시험평가보고서의 결과 및 연소가스 유해성 등을 근거로 하여 안전대책을 강구하는데 있어 주의가 필요하거나 고려해야 할 사항에 대해 검토하였다.

1) 가스중독 예방을 위한 호흡 보호구 착용

테레프탈산은 분자 중에 할로젠을 함유하고 있기 때문에 화재·폭발 시에 발생하는 연소가스의 흡입에 따른 중독에 주의해야 한다. 이러한 유독가스 중에는 일산화탄소 만이 아닌 할로젠 산화물의 유독가스가 포함되어 있으므로 밀폐공간에서의 테레프탈산의 연소가스의 중독에 주의해야 하며, 또한 화재·폭발사고 장소의 출입 시에는 호흡 보호구를 반드시 착용해야 한다.

2) 착화 위험성 저감을 분진농도 관리 필요

테레프탈산은 가열에 의해 약 378 °C에서 완전 열분해되어 가연성 유증기가 발생하므로 용접 등의 화기 사용시에는 작업 전에 분진제거가 필요하다. 또한 낮은 폭발하한농도(50 g/m³)로 인하여 소량의 부유 분진에 의한 착화, 폭발 위험성이 있으므로 농도 관리가 요구된다.

3) 폭발피해 저감을 위한 방폭설비 설치

테레프탈산의 최대폭발압력은 7.1 bar로 높은 편이기 때문에 폭발과압에 의한 심대한 인적, 물적 피해가 예상된다. 그러므로 테레프탈산의 제조, 취급 공정에서는 폭발과압에 따른 설비 파손이나 폭발압 유출로 인한 작업자에의 상해 등을 예방하기 위한 안전설비(폭발 방산구, 폭발억제장치 등)등을 검토해야 한다.

4) 착화위험성 저감을 위한 점화원 관리

테레프탈산의 최소점화에너지(MIE)는 MIE는 $10 < \text{MIE} < 30 \text{ mJ}$ (추정값 22 mJ)로서 일반적 크기의 착화감도를 가지고 있다. 그러나 사업장에는 다양한 크기의 착화원이 존재하고 있으므로 철저한 착화원 관리를 해야 한다.

5) 보관 방법

테레프탈산이 고온 환경이나 열원에 접촉하면 분해 위험성이 있다. 그러므로 작업장에는 환기 장치 또는 국소배기나 전체 환기를 실시해야 한다.

VI. 요약 및 결론

본 위험성평가는 테레프탈산 분진의 화재 및 폭발 사고 예방을 위한 기초자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되었으며, 해당 분진의 열분석, 분진폭발특성, 최소점화에너지 등의 화재·폭발위험 특성을 시험적으로 평가한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 입도분석 결과, 본 위험성평가에서 사용한 테레프탈산 분진의 평균입경은 $103.76 \mu\text{m}$ 이나, 수밀도 기준에서 보면 대부분 $0.4 \sim 2 \mu\text{m}$ 의 소립자 분진형태로 존재한다. 이러한 테레프탈산 시료의 분진특성으로 인하여 시료의 연소 위험성은 미세 분진($0.4 \sim 2 \mu\text{m}$)에 의해 지배될 것으로 추정된다.
- 2) 열분석 결과, 테레프탈산 분진은 SDTA(Single Differential Thermal Analysis) 결과 약 253°C 에서 승화에 의한 흡열(692.3 J/g)이 발생하고 동시에 질량감소가 시작되어 378°C 에서는 질량감소율이 99.2% 로 진행하며 중량감소가 완료되는데 완전한 증발이 일어난 것으로 보인다. 이러한 테레프탈산의 완전 열분해 특성은 폭발강도의 증가에 영향을 줄 것으로 예상된다.
- 3) 테레프탈산의 폭발 민감도를 알기 위해 조사한 폭발하한농도(LEL) 시험 결과, 50 g/m^3 의 값이 측정되었으며, 일반적인 유기물 분진과 비교하여 비교적 작은 값이라 할 수 있으며 폭발민감도가 높다고 할 수 있다.
- 4) 폭발강도의 척도를 나타내는 최대폭발압력(P_{max}) 및 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{\text{max}}]$ 를 측정한 결과, 테레프탈산 분진의 P_{max} 및 $(dP/dt)_{\text{max}}$ 는 각각 7.1 bar , 511 bar/s 가 얻어졌다.
- 5) 테레프탈산의 분진폭발지수(K_{st}) 값은 $139 \text{ m} \cdot \text{bar/s}$ 로 나타났으며 분진폭발등급 St 1에 해당된다.
- 6) 테레프탈산의 착화 민감도를 평가하기 위한 최소점화에너지(MIE) 측정결과 테레프탈산 분진의 MIE는 $10 < \text{MIE} < 30 \text{ mJ}$ 에 해당되며, 또한 일정 농도에서의 점화 확률

을 고려하여 추산한 MIE추정값(E_s)은 22 mJ이다. 이는 Normal ignition sensitivity로 분류되어지며 실질적인 점화원만 제거하여도 분진폭발을 예방할 수 있다는 것을 의미하므로 특히 용접, 용단 등의 불꽃 입자, 마찰이나 충격 가열, 전기불꽃 등에 의한 착화원 관리가 중요하다.

이상의 시험결과를 바탕으로 테레프탈산 분진은 가연성 분진으로 충분한 점화원이 가해졌을 때 폭발에 이를 수 있으며, 폭발 시에 매우 큰 인적, 물적 피해가 예상된다. 그러므로 부유 분진의 발생 억제 및 착화원 관리를 위한 예방대책이 중요하며, 이러한 피해 저감 대책을 통하여 분진폭발의 위험성을 줄일 필요가 있다. 구체적인 대책으로는 충분한 점화 에너지가 존재할 경우 7.1 bar 이상의 폭발압력이 형성됨에 따라 건조설비 및 부속장치의 재질 선정 시에 폭발압력에 견딜 수 있도록 설계, 제작을 하거나 적절한 크기의 폭발압력 방산구 등을 설치함으로써 폭발압력이 설비 외부로 방출될 수 있도록 하여 폭발시의 피해를 최소화하는 것이 중요하다.

참고문헌

1. Eckhoff, R. K., Dust explosions in the process industries-3rd ed., Gulf professional publishing (2003).
2. IEC 61241-2-1 ; Methods for determining the minimum ignition temperatures of dust (1994).
3. ASTM, "Standard test method for minimum ignition energy of a dust cloud in air", E 2019-03. West Conshohocken, PA: ASTM International (2007).
4. IEC, "Method for Determining Minimum Ignition Energies of Dust/Air Mixtures", IEC International Standard 1241-2-3, International Electrotechnical Commission, Geneva (1994)
5. ASTM E1226, Standard Test Method for Pressure and Rate of Pressure Rise for Combustible Dusts, The American Society for Testing and Materials, (1988).
6. 한우섭, 한인수, 최이락, 이근원, "반응성 유기물 분진의 폭발특성과 열안정성", 한국가스학회 Vo.15, No.4, pp.7-14 (2011).
7. BS 5958-1, Code of Practice for Control of Undesirable Static Electricity - Part 1: General Considerations (2000).

연 구 진

- 연 구 기 관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질연구센터
- 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부장)
- 연 구 원 : 한인수 (연구위원, 화학물질연구센터)
이정석 (연구원, 화학물질연구센터)
박상용 (연구원, 화학물질연구센터)
손 문 (연구원, 화학물질연구센터)
오수현 (연구원, 화학물질연구센터)
- 연 구 기 간 : 2017. 4. 01. ~ 2017. 6. 28.

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

테레프탈산의 화재·폭발 위험성평가

2017-연구원-600

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장 김장호
 - 발 행 일 : 2017년 6월
 - 주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - 전 화 : 042) 869-0336
 - F A X : 042) 863-9002
 - Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
-