

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

침상코크스 제조공정 발생 분진의 물리적위험성 평가

2019년도 화학물질 위험성평가 보고서

침상코크스 제조공정 발생 분진의 물리적위험성 평가

요 약 문

본 보고서에서는 최근 그 중요성이 강조되고 향후 활용성이 증가할 것으로 예상되는 소재산업의 주요제품 중에 하나인 인조흑연의 원료물질 중에서 침상코크스 분진에 대하여 다양한 평가장비를 이용하여 물리적위험성을 평가하였다. 레이저회절 방식을 이용한 입도분석결과, 50% 누적 평균입도를 기준으로 체적 평균 입경은 (50 ~ 150) μm , 수평균 입경은 (1.7 ~ 85) μm 로 측정되었으며, NC #2를 제외하고는 평균입경비율이 (28 ~ 50)사이의 값을 보여서 상대적으로 작은 크기의 입자가 많은 것으로 나타났으며, 체적평균 입경을 기준으로 분진운 형성 및 분진폭발의 가능성이 있는 것으로 평가되었다. 전자주사현미경을 이용한 표면분석에서는 문헌에서 보이는 전형적인 침상코크스의 흐름형태 미세구조를 갖는 것으로 나타났다. 그리고 열중량분석기를 이용한 열적안정성 평가결과, 평가대상 3종이 모두 질소분위기에서는 1000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 주목할 만한 질량감소 및 발열 peak이 관측되지 않았으나, 공기분위기에서는 약 650 $^{\circ}\text{C}$ 를 전후로 산화반응에 의한 분해로 인하여 투입 시료의 초기 대비 약 99 %이상의 질량감소가 발생하였다. 또한 500 $^{\circ}\text{C}$ 까지 모든 시료에서 분위기와 상관없이 질량감소가 관측되지 않았기 때문에 분진폭발 등에 영향을 줄 수 있는 수분 및 휘발성 물질의 함량은 무시할 수 있는 것으로 나타났다.

퇴적 분진의 화재위험성을 평가하기 위해 실시한 연소거동 및 퇴적 분진의 최소발화온도 평가결과, 3종류 모두 나화(naked flame)나 1000 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온 열선에 의한 착화 및 화염전파가 발생하지 않아서 연소 등급 “1”로 평가되었다. 퇴적 분진의 MIT는 각각 NC #1이 457 $^{\circ}\text{C}$ 이상, NC #2가 479 $^{\circ}\text{C}$ 이상 그리고 NC #3이 485 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로 평가되었다. 부유분진의 폭발위험성을 평가한 20L 분진폭발 시험결과, NC #1은 최대폭발압력 609 kPa, 최대폭발압력상승속도 16574 kPa/s이었으며, NC #2는 최대폭발압력 560 kPa, 최대폭발압력상승속도 7800 kPa/s 그리고 NC #3은 최대폭발압력 570 kPa, 최대폭발압력상승속도 8000 kPa/s로 모든 시료가 폭발등급 “St1”에 해당하는 분진폭발 위험성을 갖는 것으로 평가되었다. 그러나 폭발하한 농도는 시료가 상대적으로 큰 점화에너지를 갖기 때문에 표준 시험규격 조건에서 측정이 불가하였다. G-G furnace를 이용한 부유분진의 최소발화온도 평가결과, 평가장비의 가용 최대온도인 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 화염이 발생하거나 외부로의 화염전파에 의한 자연발화가 관측되지 않았으며, 해당 시료의 부유분진 최소발화온도는 900 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 것으로 평가되었다.

이상의 결과를 종합하면, 평가 대상 물질인 침상코크스 제조공정에서 발생한 3종의 분진은 퇴적 조건에서 착화 및 화염전파가 발생하는 인화성 고체는 아니지만 활성분 위기에서 산화반응이 발생하는 것으로 나타났다. 그리고 최소점화에너지 및 발화온도가 비교적 높기 때문에 일반적인 유기물 분진과 달리 분진폭발의 감도는 상대적으로 낮은 것으로 평가되었다. 그러나 10 kJ 이상의 충분한 에너지가 주어지는 경우에는 최소 560 kPa 이상의 폭발압력을 동반하는 분진폭발이 발생할 수 있으며, St1에 해당하는 폭발등급을 갖기 때문에 불활성화나 부유분진의 발생 자체를 원천적으로 방지하는 등의 대책을 확보할 수 없는 경우에는 분진폭발에 의한 위험을 예방하기 위하여 주기적인 청소 및 점화원 제거 등의 기본적인 대책 이외에 폭발방산구 설치 등 사고발생 시 피해를 저감하기 위한 공학적 대책을 고려할 필요가 있다.

중심어 : 침상코크스, 분진폭발특성, 열중량분석(TGA), 연소거동, 최소발화온도(MIT)

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 배경 및 목적	1
2. 탄소소재, 인조흑연 그리고 침상코크스	2
3. 평가범위 및 평가항목	11
II. 평가장비 및 방법	13
1. 입도분석	13
2. 주사전자현미경 분석	15
3. 열중량분석	17
4. 연소거동 시험	19
5. 퇴적 분진의 최소발화온도 시험	21
6. 분진폭발 특성 시험	23
7. 부유분진 최소발화온도	25
III. 결과 및 고찰	27
1. 물리적위험성 평가를 위한 침상코크스 분진의 기본특성	27
1) 입도분석	27
2) 전자주사현미경을 이용한 표면분석	32
3) 열적안정성	34
2. 침상코크스 퇴적 분진의 화재위험성 평가	37
1) 연소거동 평가	37
2) 퇴적 분진의 최소발화온도 평가	38

3. 침상코크스 부유분진의 폭발위험성 평가	40
1) 20L를 이용한 분진폭발특성 평가	40
2) 부유분진의 최소발화온도 평가	45
4. 평가대상 시료의 물리적위험성 및 안전대책	47
IV. 요약 및 결론	49
참고문헌	51

표 차례

<표 1> 인조흑연 전극의 종류 별 원료물질 혼합비율	5
<표 2> 물리적 위험성평가를 위한 평가항목 및 방법	12
<표 3> 입도분석의 재현성 최대허용편차	14
<표 4> TGA 사양	18
<표 5> 연소특성에 따른 연소거동 판정	20
<표 6> 분진폭발 특성 항목별 시험규격	24
<표 7> NC #1에 대한 건식 입도분석결과	27
<표 8> NC #2에 대한 건식 입도분석결과	28
<표 9> NC #3에 대한 건식 입도분석결과	29
<표 10> 침상코크스 분진 3종에 대한 입도분석 결과요약	30
<표 11> 시료에 대한 열중량분석 결과요약	34
<표 12> 침상코크스 분진 3종에 대한 연소거동 평가결과	37
<표 13> 침상코크스 분진 3종에 대한 퇴적분진 MIT 평가결과	38
<표 14> 분진의 폭발등급 분류기준	42
<표 15> 시료에 대한 분진폭발특성 평가결과 요약	44
<표 16> 시료에 대한 부유분진 MIT평가결과	46

그림 차례

[그림 1] 화석연료로부터 기능성 탄소소재의 응용	2
[그림 2] 탄소소재의 개발과 세대별 대표적 응용분야	3
[그림 3] 주요 탄소계 중간소재 및 관련산업 현황	3
[그림 4] 인조흑연 전극의 생산과정	4
[그림 5] 침상코크스제조를 포함하는 석탄원료 화학공정 개요	7
[그림 6] 침상코크스 제조를 위한 delayed coking 공정과 하소공정(예)	8
[그림 7] 침상코크스의 미세구조(광학현미경(좌), 전자현미경(우))	9
[그림 8] 평가대상 침상코크스 분진 3종	11
[그림 9] 입도분석 장치	13
[그림 10] 주사전자현미경(SEM)	15
[그림 11] 열중량분석(TGA)장치	17
[그림 12] 열중량분석의 개요	18
[그림 13] 연소성 시험장치	19
[그림 14] 연소거동 시험방법	20
[그림 15] 퇴적분진 최소발화온도 측정장비	21
[그림 16] 분진폭발 특성 평가를 위한 20L Apparatus	23
[그림 17] 부유분진 MIT 시험장치 : 전체(좌) 및 개요도(우)	25
[그림 18] NC #1에 대한 건식입도분석 결과: 체적평균(좌), 수평균(우)	28
[그림 19] NC #2에 대한 건식입도분석 결과: 체적평균(좌), 수평균(우)	29
[그림 20] NC #3에 대한 건식입도분석 결과: 체적평균(좌), 수평균(우)	30
[그림 21] 침상코크스 분진 3종의 입도분포 비교	31
[그림 22] NC #1에 대한 SEM 분석결과	32
[그림 23] NC #2에 대한 SEM 분석결과	33
[그림 24] NC #3에 대한 SEM 분석결과	33
[그림 25] NC #1에 대한 열중량분석결과 : Air(위), N ₂ (아래)	34

[그림 26] NC #2에 대한 열중량분석결과 : Air(위), N₂(아래) 35

[그림 27] NC #3에 대한 열중량분석결과 : Air(위), N₂(아래) 35

[그림 28] 침상코크스 분진 3종에 대한 연소거동 평가결과 37

[그림 29] 평가대상 시료의 퇴적분진 MIT 평가결과 : 상(NC #1), 중(NC #2), 하 (NC #3) 39

[그림 30] NC #1에 대한 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 평가결과 40

[그림 31] NC #1에 대한 분진폭발 하한농도 평가결과 41

[그림 32] NC #2에 대한 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 평가결과 42

[그림 33] NC #2에 대한 분진폭발 하한농도 평가결과 43

[그림 34] NC #3에 대한 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 평가결과 43

[그림 35] NC #3에 대한 분진폭발 하한농도 평가결과 43

[그림 36] G-G furnace를 이용한 부유분진의 MIT 평가(예) 45

[그림 37] G-G furnace를 이용한 침상코크스 분진에 대한 부유분진 MIT 평가 결과 46

I. 서론

1. 배경 및 목적

최근 일본의 수출 규제와 백색국가 제외 조치 등에 따라서 부품 및 소재분야의 국산화에 대한 국민적 관심이 증가하고 있다. 우리나라의 제조업은 주로 조립하거나 가공하는 형태를 중심으로 성장하면서 핵심소재와 부품을 주로 일본에 의존했으나, 그동안 케치업 전략을 통해서 일본소재 부품 수입의존도는 2001년 약 28 %에서 2018년 약 16 %까지 하락하는 외형적 성장을 나타냈다. 그럼에도 불구하고 일부 소재 및 부품에 대한 대외 의존도는 여전히 높은 상황이다. 특히 소재산업은 완제품이나 부품에 비해 진입장벽이 높지만 성공하면 해당 소재를 사용하는 다양한 산업분야에서의 파급효과가 크고 고부가가치를 실현할 수 있는 기초산업이라고 할 수 있는데, 일본의 탄소섬유가 그 대표적인 예라고 할 수 있다.

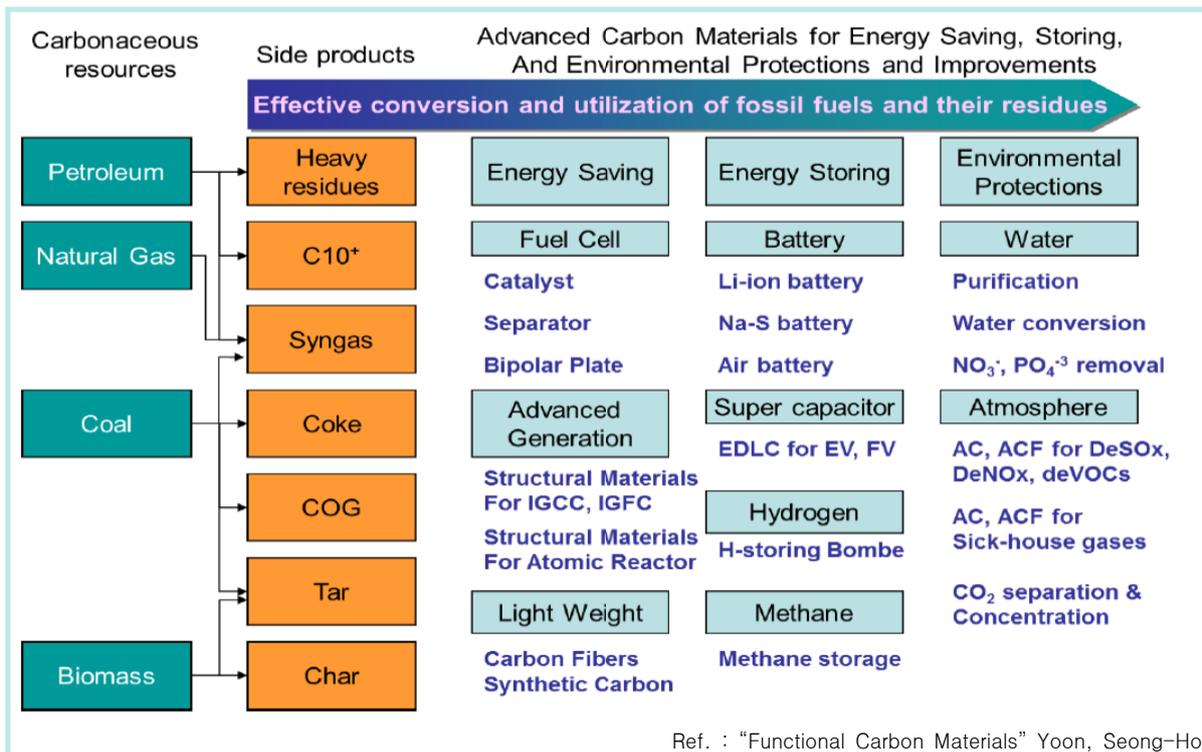
이러한 소재산업 중에서 석탄, 석유, 가스 등의 탄소원료로부터 인조흑연, 탄소섬유 등 탄소계 중간소재를 생산하는 탄소소재 산업은 이차전지, 반도체, 항공기, 자동차 등 국내 주력산업과 연관성이 높은 소재산업으로 평가되고 있으며, 특히 인조흑연, 탄소섬유, 그래핀, 탄소나노튜브, 카본블랙 및 활성탄소는 미래유망 6대 탄소소재로 선정되기도 했다. 이 중에서 인조흑연은 코크스 분말에 피치를 혼합한 합성물을 성형하여 고온 소성 공정을 거쳐 인공적으로 결정을 발달시킨 흑연을 말하는데, 전기로용 전극봉 및 배터리용 음극재 등에 사용된다. 인조흑연을 제조하는 과정에서 주요 원료로 사용되는 침상코크스는 바늘모양의 고탄소 덩어리로 전극봉 및 음극재 이외에 태양전지, 자동차배터리의 슈퍼캐패시터 등 첨단에너지와 전자산업에 사용되는 고부가가치 탄소제품의 중간소재로 그 원료에 따라서 다양한 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.

2019년 6월 안전보건공단 전남동부지사에서 화재폭발 사고예방을 위하여 관내 사업장에서 사용하는 침상코크스 관련 물질에 대한 물리적위험성 시험을 의뢰하였으며, 산업안전보건연구원에서는 최소점화에너지 등 해당 물질에 대한 물리적위험성 시험 평가를 실시하였다. 본 보고서에서는 탄소계 중간소재의 하나로 향후 국내에서 활용성이 증가할 것으로 예상되는 침상코크스와 관련하여 제조공정에서 발생하는 침상코크스 유래 분진에 대하여 화재폭발 등 물리적위험성과 관련된 특성들을 평가하고 관련정보를 사전에 제공함으로써 해당물질을 취급하는 사업장의 재해예방에 도움을 주고자 한다.

2. 탄소소재, 인조흑연 그리고 침상코크스

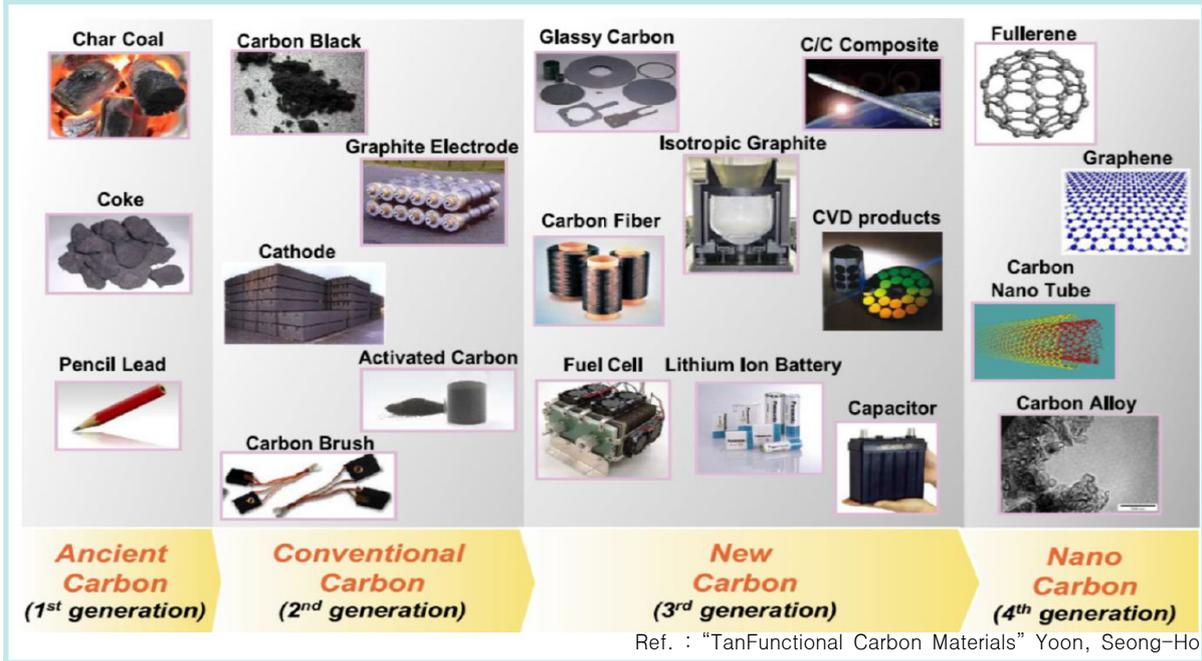
1) 탄소소재와 인조흑연

탄소소재는 앞서 언급한 바와 같이 석탄, 석유 등의 탄소원료를 출발물질로 하는 항공기, 디스플레이등의 고부가가치 산업에 사용되는 중간소재로서 사용목적에 따라 다양한 품종 및 형태의 제품이 개발되었다. 초기의 탄소소재는 목탄, 석탄, 천연흑연 등과 같이 자연 상태에서 얻어진 탄소질 재료를 입수된 형태 그대로 사용되어 왔으나, 전기의 발명 및 전지의 발명과 함께 탄소재료의 응용개발 확대가 이루어지기 시작하여 현재에는 에너지절감, 저장 및 환경문제 등 사회 전반에 걸쳐서 그 응용범위가 확대되고 있다. 다양한 탄소원료로부터 파생되는 탄소소재의 응용분야를 [그림 1]에 나타내었다.



[그림 1] 화석연료로부터 기능성 탄소소재의 응용

[그림 1]에서 볼 수 있는 바와 같이 탄소소재는 석유, 석탄, 천연가스 및 바이오매스 등 자연에서 얻어지는 물질로부터 피치, 고분자, 코크스, 합성가스 등의 탄소소재 전구체(precursor)를 제조하는 데에서 시작한다. [그림 2]는 이러한 전구체로부터 파생되는 탄소소재의 대표적인 응용분야를 알기 쉽게 시대별로 구분하여 나타낸 것이다.



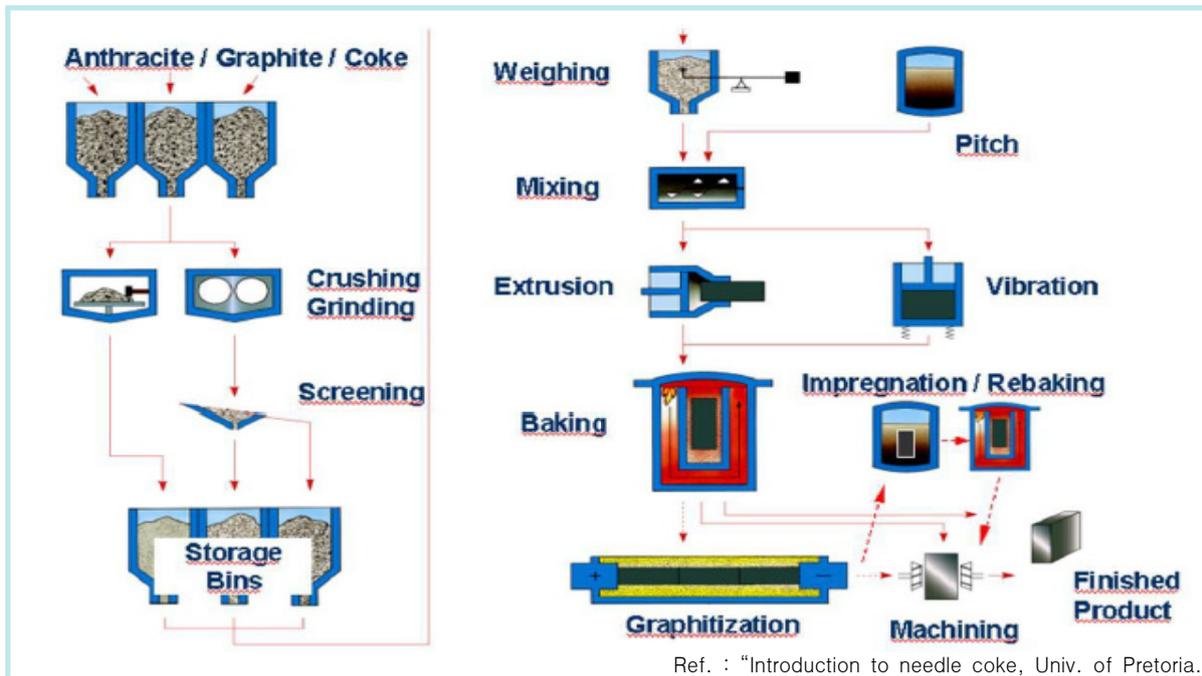
[그림 2] 탄소소재의 개발과 세대별 대표적 응용분야



[그림 3] 주요 탄소계 중간소재 및 관련산업 연관성

[그림 3]은 대표적인 탄소계 중간소재와 관련된 국내주력산업의 연계성을 나타낸 것이다. 인조흑연은 코크스 분말에 피치를 혼합된 합성물을 성형하여 3000℃의 고온소성

공정을 거쳐 인공적으로 결정을 발달시킨 흑연으로 경량소재이고 고온내열성을 가지며 전기 및 열전도도가 우수한 편이다. 이러한 특성 때문에 철강분야의 전극봉, 휴대전화의 음극재, 반도체 및 태양전지용 핵심소재, 원자력 발전소의 감속재 등으로 활용된다. 2017년 기준 인조흑연의 응용 분야 중에서 가장 큰 시장은 리튬이온전지와 제강용 전극봉이었으며, 특히 제강용 전극봉 시장의 경우는 최근 중국의 환경정책 변화로 인하여 그 수요가 증가하고 있다. 제강용 아크로에 사용되는 인조흑연 전극봉의 경우, 원료로 사용되는 scrap의 사용조건이 가혹하고 전류밀도가 크며, 기계적인 충격 및 열충격도 매우 크기 때문에 전극으로서 최고의 품질이 요구되고 있다.



[그림 4] 인조흑연 전극의 생산과정

인조흑연 전극의 생산과정을 [그림 4]에 개략적으로 나타냈다. 먼저 원료코크스를 분쇄하고 분급한 후 제품의 요구 특성에 맞는 혼합비를 선정하여 바인더를 첨가하여 혼련(kneading)과정을 거친 후 압축 성형하여 소성한다. 이후 소성과정에서 발생한 공극 및 중량감소분을 보상하기 위하여 용융피치 등의 함침재를 이용하여 재소성함으로써 기공률 감소 및 소성체의 밀도를 증가시킨다. 소성이 완료된 제품은 3000 °C 전후의 온도에서 열처리에 의한 흑연화를 통해서 전극으로써의 물성을 갖게 된다.

제강용 인조흑연 전극봉은 전기로 용량에 따라서 RP(regular power), HP(high power) 및 UHP(ultra high power)로 구분되며, 전기로의 효율성을 높이기 위하여 UHP전극의 수요가 증가하고 있으며, UHP전극은 주 원료물질로써 침상코크스를 사용한다. [표 1]은 전극 종류별 원료의 배합 비를 나타낸다.

<표 1> 인조흑연 전극의 종류 별 원료물질 혼합비율

전극의 종류	석유계코크스	침상코크스	석탄피치
RP흑연전극	1.02	0	0.29
HP흑연전극	0.71	0.31	0.29
UHP흑연전극	0	1.02	0.29

Ref. : CMI report(일본), “2018年 黒鉛電極市場概況”

일본 카본머티리얼인터내셔널의 보고서에 의하면 2017년 기준 흑연전극시장은 일본 소화전공, 그래프텍, 그래파이트인디아, HEG, 도카이카본 등의 주요회사가 전체 78만 톤 생산의 93%를 점유하고 있으며, 일본의 경우 전기로용 제강공장에서 고품질의 초 효율흑연전극(UHP흑연전극)의 수요가 증가되어 원료로써 침상코크스의 가격이 상승 중이며, 2020년 세계흑연전극의 총 소요량은 143.5만 톤으로 2018 ~ 2020년 연간평균 복합성장률은 8.3%에 달할 것으로 예상하였다. 우리나라의 경우는 국내 모 기업에서 일본기업과의 기술제휴에 의하여 2015년부터 상업생산을 개시하였으며, 제철공정에서 석탄을 고온 건류할 때 생산되는 콜타르를 원료로 사용하며, 현재에는 제강용 전극원료로써 수출되는 것으로 알려져 있다.

2) 침상코크스

(1) 침상코크스의 특성

침상코크스는 마이크로결정구조로부터 높은 수준의 흑연(graphite)을 갖는 코크스의 특별한 형태로써 미국 Great Lakes Carbon Company에서 오일 잔류물을 이용하여 발명되었으며, 1979년 일본에서는 석탄을 원료로 하는 콜타르로부터 생산하는 방법이 개발되었다. 침상코크스는 흑연화성이 뛰어나며 열팽창계수가 작고 전기전도성과 기계적 강도가 우수한 특성을 보유함으로써 가혹한 제강조업 조건에서 요구되는 고품위 흑연전극을 제조하기 위해서는 필수적인 제조 원료로 알려져 있다. 침상코크스는 원료에 따라서 크게 석유계와 석탄계로 구분할 수 있으며, 대표적인 원료는 FCCDO(petroleum Fluidized Catalytic Cracker Decant Oils), LSVR(Petroleum Low-Sulfur Vacuum Residues) or VR(Vacuum Residues), CTP(Coal-Tar Pitches), ETP(Ethylene Tar Pitches), SRC(Solvent Refined Coals)이 있다. 이 중에서 석유계

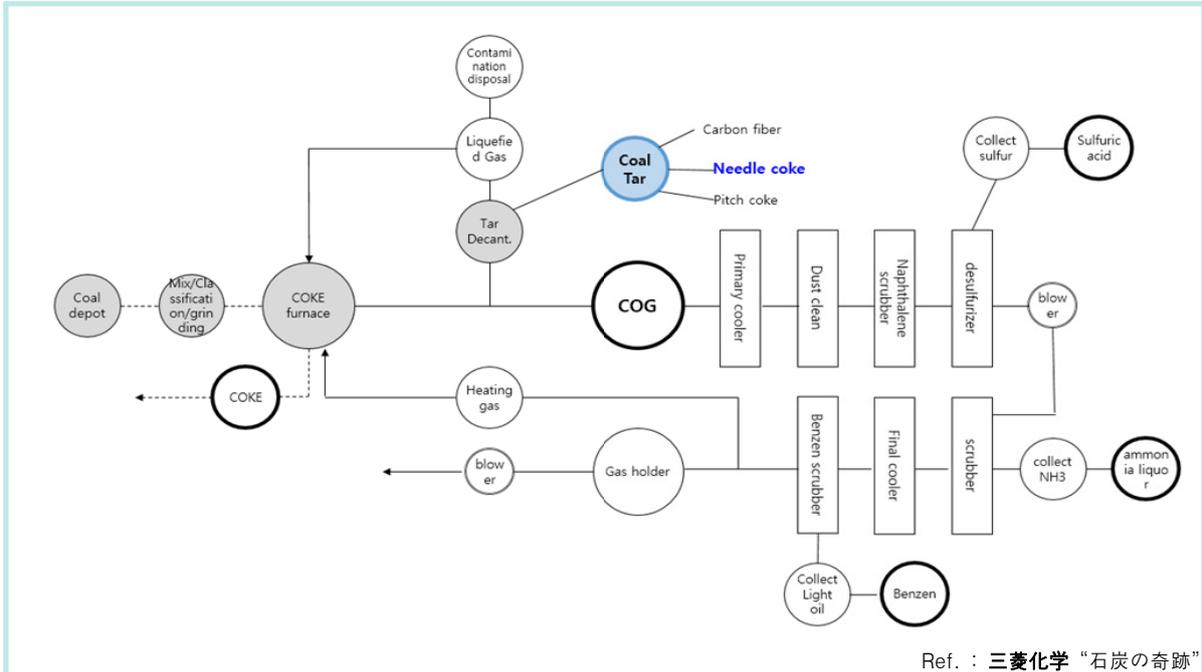
원료의 대표인 FCCDO는 촉매분해반응의 정도에 따라서 니들코크스의 성능을 좌우하는 방향족성에 영향을 받게 되며, 반응에 사용되는 촉매는 최종 산물에서 회분(ash)으로 잔존하면서 코크스의 흑연화 과정에서 승화됨으로써 최종 제품의 밀도를 낮추는 등 부정적인 영향을 준다.

석탄계 원료인 콜타르의 성질은 가열로의 조건에 따라서 많은 영향을 받는데, 낮은 온도에서 처리되는 저 품위 석탄은 방향족 고리에 많은 알킬기를 가진 피치를 형성하고 산소함량이 높으며, 카본화 과정에서 높은 반응속도를 갖기 때문에 전극용으로 적절하지 않다. 반대로 높은 온도에서 가공된 피치는 매우 안정한 방향족 분자를 형성하기 때문에 카본화 과정에서 가스발생량이 감소한다. 이러한 콜타르피치는 석유계 피치와 비교하여 비교적 높은 밀도(대략 1.18 g/cm^3), 높은 질소함량(1.5 % ~ 1.7 %)과 낮은 황분(0.5 %)을 갖는 특성을 보이는데, 콜타르 내 존재하는 황 및 질소함유 화합물은 침상코크스를 전극봉으로 가공하고 열처리 하는 과정에서 퍼핑(puffing)¹⁾을 발생시키고 이로 인하여 전극봉 제품 내 균열(crack)이나 전위(dislocation) 등의 결함을 발생시킬 수 있다. 산소함유량은 로의 조건에 따라서 영향을 받기는 하지만 전형적으로 (1 ~ 2) % 범위에 있으며, 탄소방향족성이 약 (93 ~ 96) %로 높고, 평균분자량이 (200 ~ 2000) amu 범위에 있다.

석유계 원료로부터 생산되는 침상코크스는 원료가 높은 방향족성을 갖기 때문에 낮은 CTE(coefficient of thermal expansion)값을 갖으며, 코킹 후에 높은 탄소수율을 얻을 수 있으며, 낮은 회분과 비용융성 고체를 함유한다. 반면에 석탄계 콜타르를 원료로 사용하는 경우에는 석유계보다 탄소수율이 다소 높은 장점이 있지만 석유계보다 불용성 퀴놀린성분(QI:quinoline insoluble)의 함량이 높은 단점이 있다. 이러한 QI는 메소제닉 분자(mesogenic molecule)의 평행배열에 불활성의 3차원 장애요인으로 작용하여 코크스의 형태를 제어하는 데 필수적인 메조페이스(mesophase) 형성을 지연시키는 역할을 해서 높은 CTE값을 갖게 한다. 따라서 사전에 QI를 제거해야 하며, 이를 위해서 다양한 방법들과 특허가 있으며, 대표적인 것으로 여과, 원심분리, 지방족/방향족 용매첨가에 의한 침전법 등이 있다. 침상코크스는 특정 온도범위에서 CTE값에 따라서 구분할 수 있는데, 예를 들어 프리미엄급은 (100 ~ 400) °C 구간에서 $1.0 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 보다 작은 평균 CTE를 가지며, 레귤라급은 같은 온도구간에서 ($1.0 \times 10^{-6} \sim 1.25 \times 10^{-6}$) /°C의 평균 CTE를 갖는 것으로 알려져 있다.

1) 퍼핑은 코크스의 흑연화 과정에서 (1600 ~ 2300) °C 의 온도범위에서 카본메트릭스의 헤테로 원자가 이탈하여 발생하는 화학반응에 의한 비가역적 팽창으로 충전 물질인 니들코크스중에 존재하는 질소 및 유황의 비율에 관련됨. 질소 원자 및 유황원자는 원료 내에서 탄소가 전형적인 원형으로 공유 결합되어 있는데, 질소-탄소결합 및 유황-탄소결합은 고온 환경에서 탄소-탄소결합보다 안전성이 낮기 때문에 절단되어 고온가열 중에 급격하게 이탈.

(2) 석탄계 침상코크스의 제조



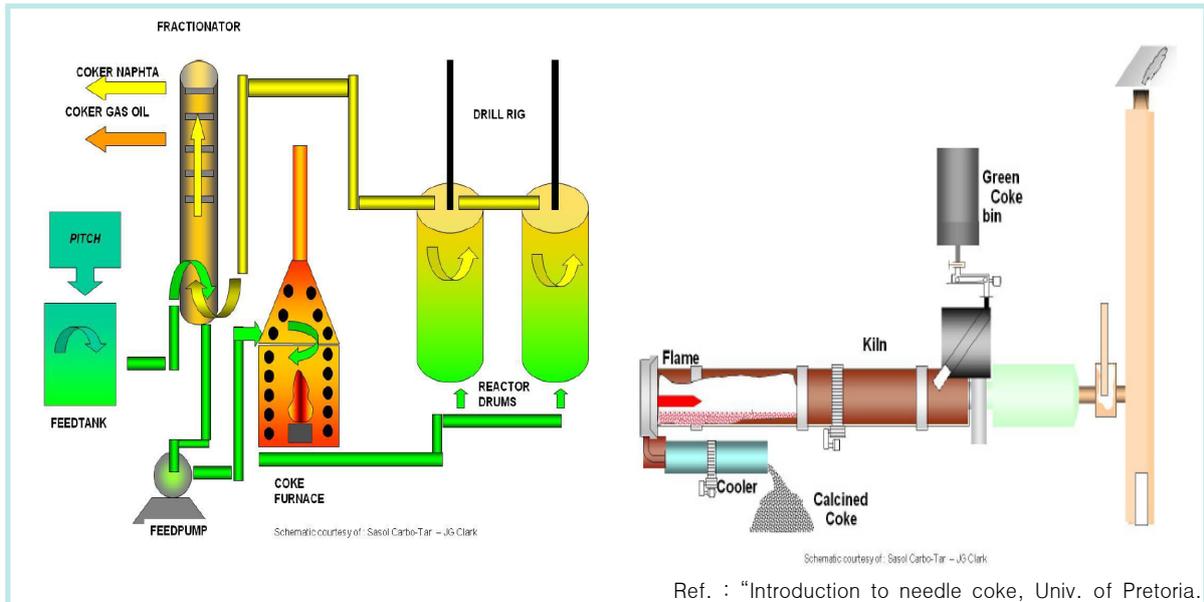
Ref. : 三菱化学 “石炭の奇跡”

[그림 5] 침상코크스제조를 포함하는 석탄원료 화학공정 개요

[그림 5]는 석탄을 원료로 하여 니들코크스 등 다양한 화학원료를 생산하는 석탄화학공정을 나타내는데, 코크스로에서 이루어지는 석탄의 고온건류과정에서 타르와 석탄건류가스(COG)가 발생하여 이 중에서 타르가 디켄터를 거쳐서 침상코크스의 원료인 콜타르로 얻어지게 된다. 이후 앞서 언급된 불순물 및 최종 침상코크스의 품질을 위하여 증류 및 추출 등의 공정을 거친 후 코킹(coking) 및 하소(calcination) 공정을 통해서 최종 제품을 제조한다. 침상코크스 제조공정에서 가장 중요한 과정은 delayed coking으로 공정 조건에 따라서 침상코크스의 미세구조가 변화되어 CTE값에 영향을 줄 수 있다.

[그림 6]의 왼쪽은 delayed coking system의 예를 나타낸 것이다. 원료는 2~3개의 프리히터를 거쳐서 분리장치에 들어가고 코크 로를 거쳐서 반응조로 이동한다. 반응기에서는 발열적 분해와 디알킬레이션에 의해서 발생된 가스가 드럼 상부로 이동하여 응축된 후 다시 정류 장치로 이동한다. delayed coking은 탈수소 반응으로 반응기에서 제거되지 않은 무거운 물질이 중축합(polycondensation)반응을 발생시키고, 코크스는 바닥에서 탑방향인 수직방향으로 형성된다. 반응기 내부의 카본화 단계에서 몇 가지 점진적인 사이클이 존재하는데, 바닥은 생코크스(green coke), 그 위에는 액정상태의 메조페이스²⁾의 성장, 그 위가 원료가 된다. 반응기 내 코크스의 높이는 전체 체적의 70 %까지 성장하며, 사이클이 끝날 때 썸 공급라인을 스위치해서 다른 쪽으로 이동하

고 이후 70 %가 채워진 반응기는 스팀과 물을 투입해서 코크스를 냉각시키고 휘발성 물질을 제거한다. 생성된 생코크스는 워터젯으로 절단하는데, 절단은 두 단계로 pilot hole을 만들고 언더커팅을 통해서 균열을 가하여 분쇄함으로써 미세분말의 형성을 억제한다.



[그림 6] 침상코크스 제조를 위한 delayed coking 공정과 하소공정(예)

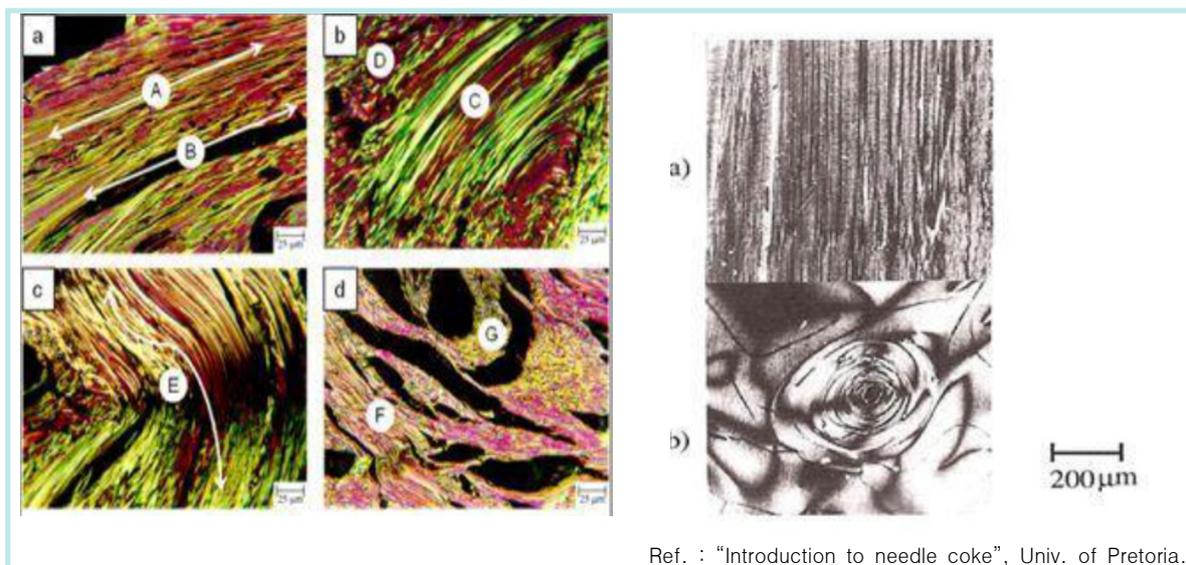
반응기에서 가스속도는 발생하는 가스의 양과 추가되는 스팀의 양에 따라 변화되는데 스팀은 가스가 이송되는 동안 배관 내에 침착되는 것을 방지하고 생코크스로부터 가벼운 유기휘발물질(VCM)을 제거하는 역할을 한다. delayed coking은 (460 ~ 500) °C로 VCM의 농도조절이 필요한데, 반응온도가 너무 낮으면 VCM농도가 증가하여 이후 소성이 불가능하거나 소성 중 VCM의 연소에 의한 공극유발로 인하여 코크스의 밀도를 감소시키고 전극 제조시 바인더 소모량이 증가할 수 있기 때문에 VCM을 생코크스의 (7~10) %로 조절한다. 하소공정은 (600 ~ 1350) °C 사이에서 이루어지는데, VCM을 제거하고 그래핀 층을 치밀하게 하는 과정으로 그 예를 [그림 6]의 오른쪽에 나타냈다. 설비에 도입된 코크스는 즉시 탈수되고, (700 ~ 800) °C에서 탈수소화가 발생한다. 그래핀 층의 치밀화는 (1100~1400) °C 범위에서 발생하며 결정성장과 관련해서 침상코크스의 생산에 매우 중요하다. 1400 °C에서 킬른을 나온 코크스는 냉각기에 들어가면서 빠른 수축이 발생하며 균열과 취성이 생성되는데, 이 온도는 안정

2) 메조페이즈(mesophase) : 액체와 고체의 중간상으로 코크스를 형성하는 고체화 이전에 PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbon)의 중축합에 의해서 형성되는 액정상의 중간체.

한 이원자(heteroatom)의 이탈에 영향을 줄만큼 높지 않다. 빠른 냉각은 코크스의 흐름영역에서 평행 혹은 수직방향으로 미세 균열을 발생시키며 이것은 전극의 흑연화 과정의 초기단계에서 가스의 이탈을 위한 통로를 제공함으로써 퍼핑현상을 감소시킨다.

(3) 침상코크스의 화학 및 미세구조

침상코크스 원료의 분자적 조성은 전극봉의 원료물질로서 코크스의 성능에 큰 영향을 주는데, 원료의 방향족성(aromaticity)은 생산된 침상코크스의 이방성(anisotropy)을 예측하는 지표가 된다. 침상코크스의 원료 중에서도 콜타르는 수천종의 방향족 분자가 불균질하게 혼합된 물질로써 앞서 언급한 바와 같이 (200 ~ 2000) amu의 넓은 분자량 분포를 갖는데, 이는 (2 ~ 25)개의 구형방향족 물질이 있음을 의미한다. 그리고 큰 분자량의 방향족물질로 이원자(탄소 및 수소가 아닌 모든 원자)와 미네랄에 오염된 아스팔트는 heavy residue에서 열적 반응성을 증가시키며 점도의 증가와 코크스의 미세구조에 영향을 준다. 코크스를 형성하는 고체화 이전단계에서 중간체인 메조페이스의 형성은 중축합이 발생하는 방향족성의 종류에만 의존하는 것이 아니고, 원료의 산소, 질소, 황 함량, 원료의 아스팔트 함량, 모계 방향족 화학물질에 붙어있는 알킬 곁가지(side chain), 메조페이스 성장단계에서 미네랄 성분과 불활성 물질 및 QI 등에 영향을 받는다.



[그림 7] 침상코크스의 미세구조(광학현미경(좌), 전자현미경(우))

이러한 요인들의 조합이 heavy residue가 코크스로 형성되는 속도에 영향을 주는데,

메조페이스가 너무 빨리 형성되면 점도가 높아져서 메소제닉 입자간의 응집을 방해하고 이는 메조페이스의 구형 간 응집이 지연되어 모자이크 구조를 형성한다. 반면에 메조페이스 형성단계에서 응집에 방해가 없으면 유체흐름의 미세구조 패턴이 형성되며, 이런 구조는 연장된 형태의 모습을 보이며 침상코크스가 이방성을 갖게 한다.

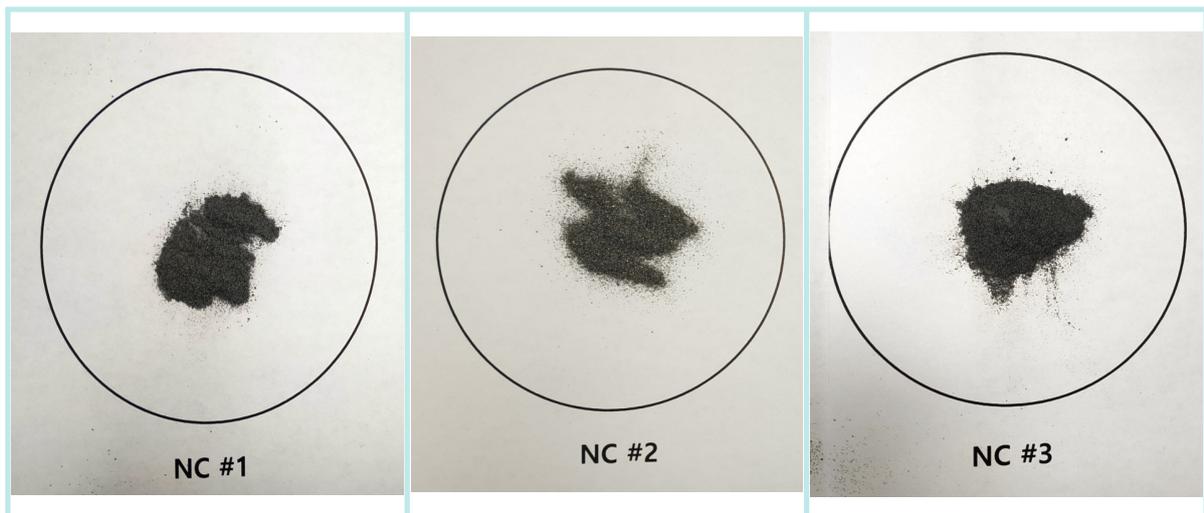
[그림 7]은 광학현미경 및 전자현미경을 이용하여 관측된 침상코크스의 미세구조를 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 끊임없는 미세흐름의 구조(왼쪽 A)를 갖는데 이는 형성과정에서 수직방향으로 이탈하는 탄화수소 가스에 기인하며, 원료의 조성에 따라서 흐름영역(왼쪽 C)과 흐름구조가 짧지만 넓은 영역(왼쪽 D)이 존재하며 이러한 변화는 이탈하는 가스의 흐름경로에 따라서 발생한다. 또한 관측 방향에 따라서 [그림 7]의 오른쪽에 보이는 것처럼 미세흐름구조와 동심원의 구조를 보이기도 한다.

앞서 언급한 바와 같이 침상코크스의 원료로써 특성을 결정하는 주요인자인 CTE는 코크스 입자 내에 존재하는 균열(crack)과 공극(pore)의 방향에 의존하는데, 전극이 형성되는 온도에 따라서 변화되며 침상코크스의 전구체에 따라서 최적의 온도 값을 갖는다. 해당 최적온도보다 높은 탄소화 온도에서는 메조페이스 성장이 상대적으로 빠르기 때문에 코크스의 공극 구조가 영향을 받기 이전에 가스가 이탈하게 되고 등변성 영역의 성장을 제한하고 불규칙한 분포를 형성하고, 점도의 빠른 증가는 메조페이스 구형의 최적 성장을 제한함으로써 이방성을 낮추고 결과적으로 CTE값을 증가시킨다. 반면에 최적온도보다 낮은 온도에서는 카본화 반응이 느리고 오래 걸리며, 가스발생이 느려지고 충분하지 않기 때문에 내부 공극구조에 영향을 주며, 생성된 생코크스는 VCM을 많이 가지게 되고, 이는 소성과정에서 즉시 휘발하여 높은 CTE값을 갖게 한다.

3. 평가범위 및 평가항목

1) 평가대상 시료

앞서 탄소소재의 중간원료 중에 하나인 침상코크스에 대해서 살펴보았다. 앞서 언급했던 바와 같이 본 평가에서는 향후 활용성이 증가할 것으로 예상되는 침상코크스와 관련하여 다양한 시험을 통해서 해당 물질을 취급하는 과정에서 발생할 수 있는 침상코크스 유래 분진의 물리적위험성을 평가하고자 한다. 본 평가에서는 침상코크스 제조공정 중 각기 다른 공정에서 발생한 침상코크스 분진 3종을 평가 대상의 시료로 선정하고, 일체의 인위적인 가공 없이 입수된 형태 그대로를 각각의 시험에 사용하였으며, [그림 8]에 각각의 시료를 나타내었다.



[그림 8] 평가대상 침상코크스 분진 3종

시료명 “NC #1”은 미세분진과 비교적 큰 시료가 혼합되어 있는 형태로 시료용기를 흔들었을 때 미세분진의 부유를 육안으로 관측할 수 있다. 시료명 “NC #2”는 육안으로 관측했을 때 3가지 시료 중 가장 큰 입자크기를 가지며 미세분진의 부유가 적으며, 흐름성이 좋은 특성이 있다. 마지막으로 시료명 “NC #3”은 3가지 시료 중 흐름성이 가장 좋지 않고 뭉치는 특성이 있는 것으로 관측되었다. 저울과 메스실린더를 이용하여 간이로 측정된 각 시료의 겉보기 비중의 3회 평균값은 각각 0.466 g/cm^3 , 0.842 g/cm^3 그리고 0.648 g/cm^3 으로 평가되었다.

2) 평가항목

본 평가에서는 침상코크스 제조공정에서 채취한 각기 다른 3종의 분진이 화재폭발 등의 물리적위험성을 나타낼 가능성을 평가하기 위해서 기본특성, 퇴적 분진의 화재위험성 및 부유분진의 폭발위험성 등 크게 3개 분야로 구분하여 시험을 실시하였으며, 각 분야별 평가항목 및 시험규격 등을 요약하여 <표 2>에 나타내었다. 각 항목의 평가를 실시함에 있어서 앞서 언급된 바와 같이 기본적으로 입수된 시료에 인위적인 전처리는 실시하지 않는 것을 원칙으로 하였으나, 평가에 사용된 시험규격 및 장비의 특성 상 전처리가 필요한 경우에는 해당 항목의 결과를 설명하는 항목에서 실시된 전처리 조건을 명시하였다.

<표 2> 물리적위험성 평가를 위한 평가항목 및 방법

구분	평가항목	시험방법 및 목적
기본특성	평균입경 및 입도분포	KS A ISO 13320 규격을 준용하여 레이저 회절/산란법에 의한 건식입도분석으로 고체 시료의 평균 입자크기 및 분포 평가
	외형	전자주사현미경에 의한 관찰, 고체입자의 반응특성과 관련 있는 공극 등 표면 미세구조 평가
	열적안정성	ASTM E 2550-11규격을 준용하여 열중량분석기를 이용한 활성/불활성 분위기에서 시료의 열적 안정성평가
퇴적 분진의 화재 위험성	연소거동시험	VDI 2263 Part 1. 1.2의 시험법을 준용하여 고온 열원을 이용한 퇴적 분진의 점화여부 및 연소거동 평가
	퇴적 분진의 최소발화온도	IEC 1241-2-1 규격을 준용하여 퇴적 분진의 최소발화온도 평가
부유분진의 폭발 위험성	최대폭발압력	BS EN 14034-1 규격을 준용하여 시료의 분진폭발 여부 및 폭발에 의해 발생하는 최대폭발압력 평가
	최대폭발압력 상승속도	BS EN 14034-2 규격을 준용하여 시료의 분진폭발에 의해 발생하는 폭발압력의 최대상승속도를 평가
	분진폭발 하한농도	BS EN 14034-3 규격을 준용하여 평가 대상 시료가 분진폭발을 발생시킬 수 있는 하한농도 평가
	부유분진의 최소발화온도	KS C IEC 61241-2-1 규격을 준용하여 부유분진의 최소 발화온도 평가

II. 평가 장비 및 방법

1. 입도분석

입도를 측정하는 방법에는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 입도를 직접 측정하는 방법과 분체 입자의 여러 가지 물리화학적인 현상을 측정하여 입도를 간접적으로 결정하는 방법이다. 간접측정 방법으로 결정된 입도는 실제 입도를 나타내지 않기 때문에 상당입도(equivalent size)라고도 한다. 입도분석에는 광학현미경 또는 전자현미경을 사용하여 입자를 직접 관찰하여 측정하는 현미경법, 분말을 특정한 크기를 가진 일련의 체(sieve)에 통과시켜 측정하는 체가름법, 액체에 분산된 입자가 중력 또는 원심력으로 침강하는 것을 이용한 침강법, 전해질 용액에서 입자가 두 전극 사이를 통과 할 때 변하는 저항을 이용하는 전기적 감지법, 광 회절과 산란을 이용하는 레이저 회절 및 강도 요동법 등이 있다.



[그림 9] 입도분석 장치

레이저 회절을 이용한 입도측정원리는 다음과 같다. 입자에 광이 조사되면 회절, 투과, 흡수, 반사 등의 현상이 일어나며, 이 현상들은 빛의 파장, 편광, 입자와 주위 매체의 굴절률, 측정각도 등의 함수로써 설명된다. 적절한 용매에 분산된 입자에 레이저 광을 조사하면 입자가 광 파장보다 클 때 입자에 의해 브라운호퍼 회절이 일어난다. 레이저 회절과 산란을 이용하는 입도분석장치에는 시료 후면과 측면에 장치된 수집

개의 광검출기가 있어 회절/산란된 광의 강도를 감지하고, 광 세기의 분포가 컴퓨터로 입력되어 입자의 크기 분포를 측정한다. 레이저 회절을 이용한 입도측정은 조작이 간편하고, 측정시간이 짧은 장점이 있다. 또한 파인 세라믹, 전자재료, 금속 및 고분자 재료, 안료, 잉크, 화장품, 식품 등의 다양한 분말의 입도분포 측정에 사용할 수 있기 때문에 이 장치를 입도분석에 주로 이용하고 있다.

1) 평가 장비

- 장비명 : LS 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer
- 제작사 : Beckman Counter社(미국)
- 장비구성 : 렌즈, 검출기 등이 내부에 장착된 본체와 건식 시료투입부로 구성.
- 측정범위 : (0.4 ~ 1000) μm

2) 평가방법

- 관련 규격 : KS A ISO 13320 (입자 크기 분석-레이저 회절법)
- 시험 순서 : 건식 방식으로 진공을 이용하여 분진형태의 시료를 부유시킨 후 투입하여 측정하며, 시험결과는 입자를 구형으로 가정하여 평균입경을 산출.
- 결과 평가 : 총 3회 측정하여 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과 값에 대하여 통계적 처리 절차를 거쳐 최종 입도 값으로 결정하며, 반복되는 시험의 재현성 및 반복성 허용차는 다음 <표 3> 과 같다.

<표 3> 입도분석의 재현성 최대허용편차

입도 평균값 ³⁾	최대허용편차 (10 μm 이상)	최대허용편차 (10 μm 이하)
X ₁₀	5 %	10 %
X ₅₀	3 %	6 %
X ₉₀	5 %	10 %

3) X10, X50, X90 : 각각 분석 대상 입자가 10%, 50%, 90% 누적되었을 때의 평균입도

2. 주사전자현미경 분석

주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)은 고체 상태에서 작은 크기의 미세 조직과 형상을 관찰할 때 널리 쓰이는 현미경으로서 1965년 최초로 상품화된 후 초점 심도가 깊고 3차원적인영상의 관찰이 용이해서 복잡한 표면구조나 결정외형 등의 입체적인 형상을 높은 배율로 관찰할 수 있는 분석 장비인 전자현미경의 하나이다. 일반적으로 전자현미경은 가시광선 대신 높은 에너지의 전자빔을 이용하여 전자가 시편과 충돌할 때 발생하는 이차전자, 반사전자, X-선 등을 검출하여 확대 상을 촬영한다. 이를 이용하여 재료의 표면형상, 적층결합, 계면 등을 직접 관찰하여 이러한 특성이 재료의 성질들에 미치는 영향을 규명하는데 활용한다.



[그림 10] 주사전자현미경(SEM)

SEM은 10^{-5} Torr 이상의 진공 상태에 있는 시료표면을 (1 ~ 100) nm 정도의 전자선으로 x-y의 이차원방향으로 주사하여 시료표면에서 발생하는 이차전자, 반사전자, 투과전자, 가시광, 적외선, X선, 내부기전력 등의 신호를 검출하여 모니터에 확대 상을 표시한다. 주로 금속 등 도체, 집적회로, 산화물 등 반도체, 고분자 재료나 세라믹 등 절연물의 고체, 분말, 박막시료가 표본이 되는데 시료의 형태, 미세구조의 관찰, 구성 원소의 분포, 정성, 정량 등의 분석을 하는데 활용한다. SEM은 집광렌즈(condenser lens)와 대물렌즈(objective lens)를 가지고 있으나, 광학현미경이나 투과전자현미경(TEM)처럼 빛의 법칙에 따라서 화면을 형성하지 않고, 전자기렌즈가 전기가 통하는 시편의 표면에 초점을 형성한 전자빔 spot을 형성하고 이 spot이 관찰하고자 하는

시편부위를 주사하여 영상을 형성한다. 이 과정 중에 여러 형태의 radiation이 발생하지만 SEM에서는 시편의 가장 표면에 가까운 영역에서 발생하는 이차전자(secondary electron)를 이용해 영상을 출력한다.

1) 평가 장비

- 장비명 : S-3000N
- 제작사 : HITACHI INSTRUMENT(일본)
- 장비구성 : 진공을 위한 진공펌프, 냉각설비를 포함하는 진공시스템과 전자총, 전자가속장치, 렌즈, 주사코일 등으로 구성된 전자광학계로 구성.
- 장비사양 : resolution : 3.0 nm (high vacuum mode),
magnification : 5× ~ 300,000×, Max. specimen size : 150 mm
electron gun : Tungsten filament

2) 평가방법

- 분석조건 : 가속전압 : 10 kV, 관찰배율 : 100× ~ 2000×
작동거리 : (10.0 ~ 11.0) mm
- 시편제작
 - 시료 대(STUB)에 구리테이프를 부착하여 시료 부착을 위한 준비
 - Hand pump를 이용하여 시료를 부유시켜 시료대 위 구리테이프에 침착
 - 챔버에 시료가 부착된 시료대를 위치시키고 진공을 걸어 시료 고정
 - Ion sputter를 이용하여 금으로 시료 코팅

3. 열중량분석

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때 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 시료의 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 이를 통하여 시료의 열안정성, 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성 비율 등을 알 수 있다.

1) 평가장비

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



[그림 11] 열중량분석(TGA) 장치

- 장비 구성/사양 : Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C 의 작동 범위를 갖는 circulator로 구성.

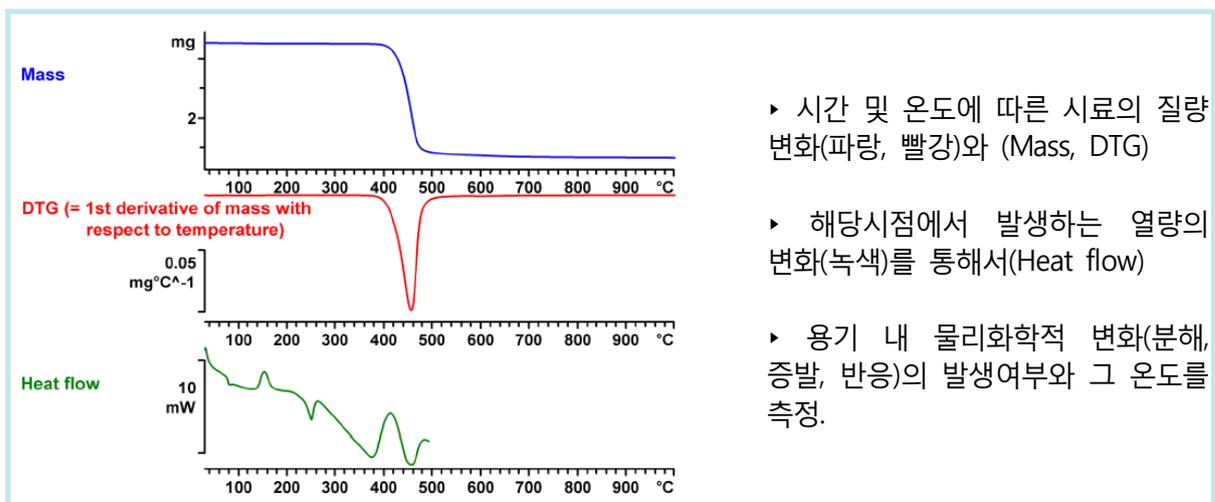
2) 평가방법

- 관련 규격 : ASTM E 2550-11 (Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry)

- 적용대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같이 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 시험조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 μl 로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과 재현성에 영향 미침.
- 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 5 mg 분취하여 시료용기(알루미나)에 넣어 저울에 올려놓은 후, 질소 및 공기 분위기하에서 (5 ~ 10) $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도에서 측정.

〈표 4〉 TGA 사양

항 목	사양
온도 범위	(실온 ~ 1,100) $^{\circ}\text{C}$
온도 정밀도	$\pm 0.25 \text{ K}$
저울 측정 범위	$\leq 1 \text{ g}$
Balance resolution	0.1 μg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 μl



[그림 12] 열중량분석의 개요

4. 연소성거동시험

연소성 시험 장치는 화학물질의 산화성 평가에 사용하는데 규정된 시료(연소성 물질)와 대상샘플의 혼합물에 고온의 착화 원을 가하여 시료의 연소 형태 및 시간을 측정하고 표준물질과 비교함으로써 산화성물질의 잠재위험성 중의 하나인 지연성⁴⁾을 평가하는 설비로써 산화성 고체 및 액체의 산화위험성 판정이나 미지 고체(액체)물질의 위험물 성상분석에 활용될 수 있다. 본 평가에서는 연소성 시험기의 점화부분을 수정하고 배기가스 처리설비를 활용하여 화염전과 특성 및 연소형태에 따라서 대상 시료의 연소거동을 평가하였다.

1) 평가장비

- 장비명 : 연소성 시험기(KRS-RG-6039)
- 제작사 : 구라모치과학기계제작소(일본)



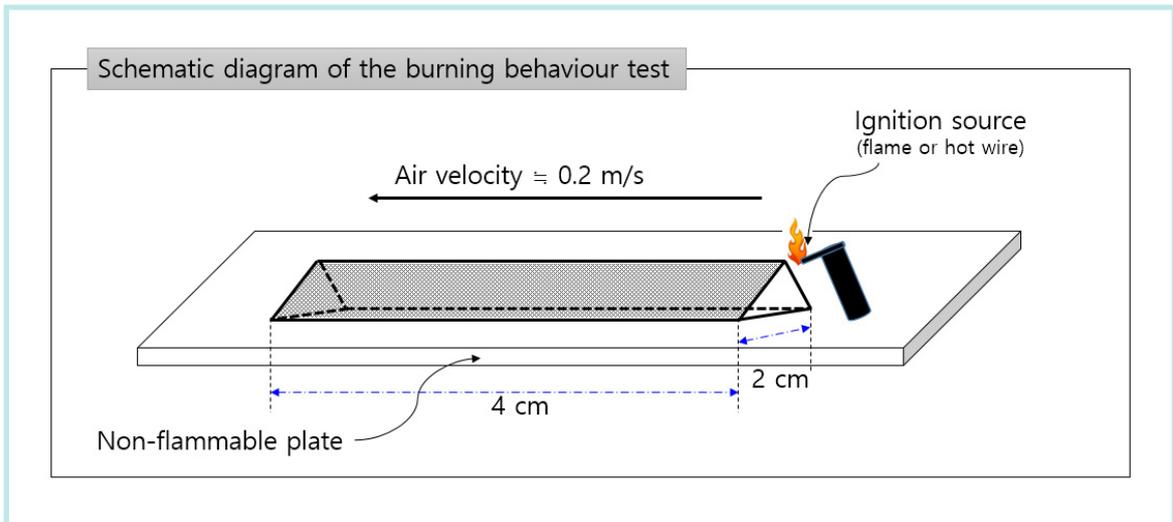
[그림 13] 연소성 시험장치

- 장비구성 및 역할
 - 본체 : 평가대상 시료의 연소가 발생, 습도와 온도 조절이 가능.
 - 에어컨 및 연소가스처리기 : 연소실내 공급되는 공기의 제습 및 연소시 발생하는 가스의 처리

4) 지연성(支燃性) : 측정대상 샘플이 연소성 물질의 연소율 혹은 연소강도를 증가시킬 수 있는 성질

2) 평가방법

- 관련 규격 : VDI CODE 2263 『Dust Fires and Dust Explosions Hazards-Assessment-Protective Measures, Test Methods for the Determination of the Safety Characteristics of Dusts』, Part 1.2 “Burning Behaviour”



[그림 14] 연소거동 시험방법

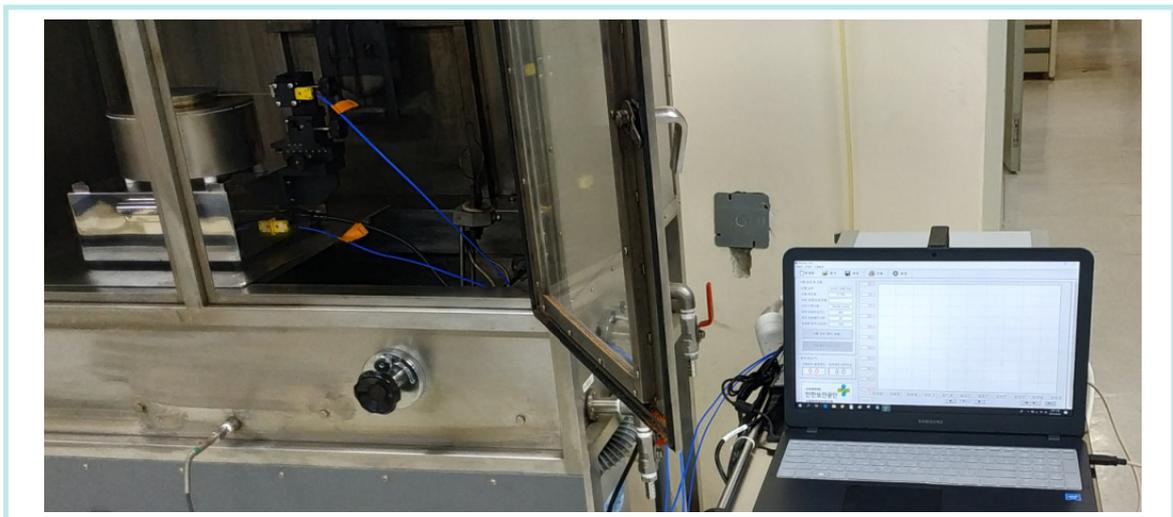
- 시험 절차
 - [그림 14]처럼 길이 4 cm, 폭 2 cm의 퇴적형태로 시료를 성형하여 불연판에 위치.
 - 삼각기둥의 한쪽 끝에 시험 염(불꽃 혹은 열선)을 인가하여 착화 시작.
 - 착화 여부, 화염전파특성 및 연소형태에 따라서 <표 5>에 따라 연소거동 판정.

<표 5> 연소특성에 따른 연소거동 판정

연소거동		등급 분류
화염전파 없음	착화되지 않음	1
	짧은 착화 후 빠른 소멸	2
	부분적으로 연소 또는 훈연되나 화염전파 없음	3
화염전파	훈연 또는 화염이 없는 느린 분해	4
	화염을 동반한 연소 또는 스파크 발생	5
	화염전파를 동반하는 매우 빠른 연소 또는 화염이 없는 매우 빠른 분해	6

5. 퇴적 분진의 최소발화온도시험

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)로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재 폭발 특성과 관련되어 MSDS등에 기재되는 자연발화점은 외부에서 열원을 공급하면서 측정되는 물질의 최저발화온도를 의미한다.⁵⁾ 본 평가에서는 IEC 1241-2-1에서 규정한 시험방법과 장비를 이용하여 시료의 퇴적분진 최소발화온도를 평가하였다.



[그림 15] 퇴적분진 최소발화온도 측정장비

해당 시험규격에서 분진은 ‘자중에 의해서 부유된 후 가라앉은 고체물질’로 정의되며, 퇴적 분진의 발화는 ‘훈연 또는 화염을 동반하거나 시료의 온도가 450 °C 또는 그 이상 증가하거나, 고온표면온도보다 250 °C 또는 그 이상 증가하는 현상’으로 정의된다. 그리고 퇴적 분진의 최소발화온도(MIT of dust layer)는 특정한 두께에서 위에서 언급한 발화 현상이 발생하는 최저온도로 정의된다.

5) 기본적으로 자연발화는 물질내부의 발열속도가 물질외부로의 방열속도를 추월하여 물질 내부에 축적된 에너지가 해당 물질의 산화반응(발화반응)을 위한 활성화 에너지를 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 공기 중 수분이나 산소와 반응한 후 그 반응열에 의해서 열이 축적되어 발화)로 구분된다.

평가에 사용되는 시료는 균질하고 대표성이 있어야 하며, 일반적으로 200 μm 의 체를 통과하는 시료를 사용하며 그렇지 않은 경우는 500 μm 까지 허용되지만 관련 내용을 결과에 기록하여야 한다.

1) 평가장비

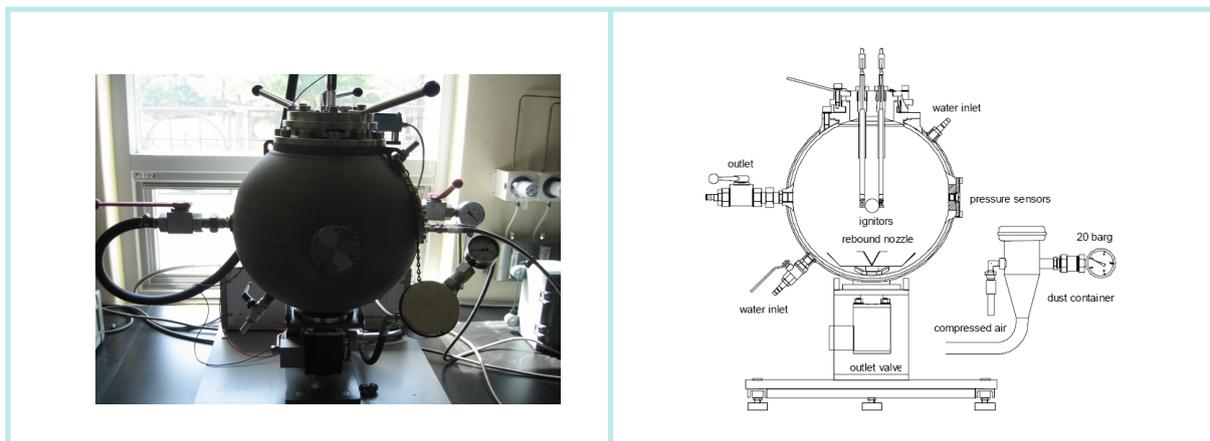
- 장비명 : 퇴적분진 최소발화온도 측정장비
- 제작사 : 주식회사 에스디디 (한국)
- 장비구성 : 가열로, 컨트롤로 및 데이터 처리장치

2) 평가방법

- 관련 규격 : IEC 1241-2-1 “Electrical apparatus for use in the presence of combustible dust-Part 2 : Test method-section 1 : Methods for determining the minimum ignition temperatures of dust”
- 시험 순서
 - 온도가 (15~35) $^{\circ}\text{C}$ 의 draft가 없는 장소에서 실시.
 - 온도가 조절되는 가열로 표면에 직경 100 mm, 깊이 5 mm의 원형 홀더를 이용하여 시료를 위치시킴. 이 때 시료는 인위적인 압축이 되지 않도록 주의.
 - 발화가 예상되는 온도를 설정하고, 시료의 온도가 해당온도에 도달 한 후 30 동안 유지하면서 발화여부를 관측.
 - 발화가 관측되지 않으면 새로운 시료를 이용하여 온도를 변화시키면서 발화가 관측되는 최저온도와 발화가 관측되지 않는 최고온도의 차이가 10 $^{\circ}\text{C}$ 가 될 때까지 시험을 반복.
 - 경우에 따라서 시료의 깊이를 최대 15 mm까지 변화
- 결과 평가
 - 발화가 발생하는 10의 가장 가까운 정수배로 반올림된 최저온도를 MIT로 결정 하되, 발화최저온도와 미발화 최고온도의 차이가 10 $^{\circ}\text{C}$ 이어야 함.
 - 발화까지 걸린 시간, 미발화의 경우 최고온도에 도달하는데 걸린 시간 및 발화에 따른 연소거동(빠른 연소, 급격한 분해)에 결과 기록.
 - 시험간 발생하는 현상(분진층 형성의 어려움, 가열 중 분진층의 균열, 파열음 등)을 기록.

6. 분진폭발 특성 시험

분진폭발의 가능성 및 폭발위력은 동일한 화학적 조성을 갖는 물질이라 할지라도 입자크기 및 입도분포와 같은 분진의 물리적형상과 수분을 포함하여 분진 내에 포함된 다른 가연성 물질의 종류 및 양에 따라서 달라질 수 있다. 따라서 분진에 의한 폭발위험성을 정확하게 평가하기 위해서는 평가대상 공정에서 취급하는 분진을 직접적인 대상으로 하는 것이 합리적이라고 할 수 있다. 부유분진의 폭발가능성 및 그 위력은 특별하게 설계된 시험 장치에 의해서 평가될 수 있는데, 대표적으로 20-L Apparatus를 들 수 있다. 20L장치는 분진폭발의 위력을 평가하기 위한 설비로써 시험 결과를 통해서 분진운의 최대폭발압력(Pmax) 최대폭발압력상승속도((dP/dt)max) 및 폭발하한계(LEL_dust)를 측정할 수 있다.



[그림 16] 분진폭발 특성 평가를 위한 20 L Apparatus

1) 평가장비

- 장비명 : Siwek 20-L Apparatus
- 제작사 : Kühner(스위스)
- 장비구성
 - Main controller : 시료투입을 위한 전자변 개폐 및 압력센서로부터의 입력신호 변환을 통한 DAQ 시스템에 저장
 - Chamber : 20 L의 구형 vessel 형태로 화학점화기, 시료 투입용 용기 및 전자변과 압력변화를 관측하기 위한 감지기가 장착되어 있음.
최대 측정압력 30 bar, vessel 냉각을 위한 별도의 circulator 장착

- DAQ system : 컨트롤러 및 점화시스템 가동을 위한 구동 프로그램과 감지기로 부터 입력된 관측압력을 기록하고 해석하는 프로그램
- 주의 사항 : 화약, 다이너마이트, 자연발화성 물질 및 연소를 위하여 산소가 필요치 않는 물질에 대해서는 적용이 불가능.

2) 평가 방법

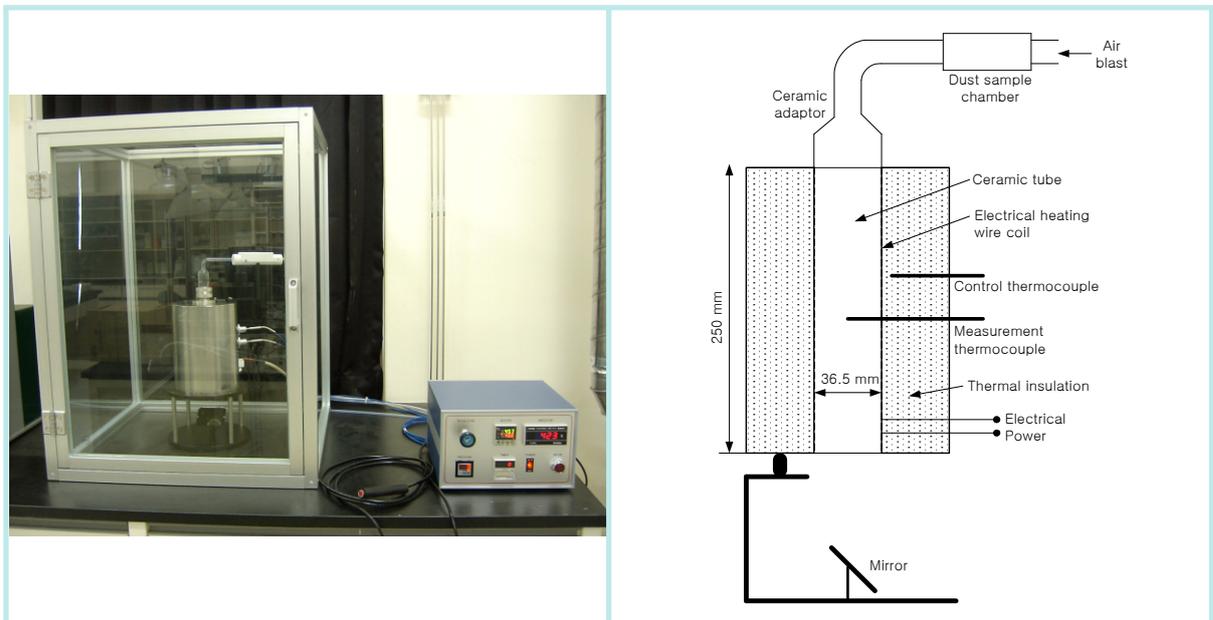
기본적으로 20 L 장치를 이용하여 분진폭발 특성 시험을 위한 절차는 다음과 같다. 일정농도의 분진을 0.6 L의 시료투입용 용기에 넣고 2 000 kPa (20 bar, gauge)의 공기를 불어넣어 분진 컨테이너에서 혼합시키고 전자변을 순간적으로 열어 분진/공기 혼합물을 20 L의 구형 vessel에 부유 시킨다. 이후 일정시간이 지난 후에 두 전극사이로 전압을 인가하여 스파크(spark)에 의해 화학점화기를 폭발시켜 vessel 내부의 분진/공기 혼합물이 폭발하는지를 관찰하고 이에 따른 특성 값들을 산출한다. 각 평가 항목별 관련 규격을 <표 6>과 같다.

<표 6> 분진폭발 특성 항목별 시험규격

항 목	규격번호	규격명
최대폭발압력	BS EN 14034-1	Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1 : Determination of the maximum explosion pressure Pmax of dust clouds
최대폭발압력 상승속도	BS 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
폭발하한계	BS EN 14034-3	Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 3 : Determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds

7. 부유분진 최소발화온도

분진(dust)이란 다양한 기준으로 정의될 수 있으나, 본 평가에서는 관련 규격에 의하여 “공기 중에서 자체 중량에 의하여 가라앉지만, 일정시간 동안 공기 중에 부유해 있는 미세한 고체입자”를 의미한다. 이러한 분진은 기류의 영향에 의해서 구름형태(분진운)로 존재할 수 있는데, 경우에 따라서 분진운이 존재하는 공간의 온도를 상승시키면 분진은 발화하게 되는데, 이러한 분진운의 점화를 발생시킬 수 있는 분위기의 최저 온도를 부유분진 최소발화온도(MIT ; Minimum Ignition Temperature)라고 한다.



[그림 17] 부유분진 MIT 시험장치 : 전체(좌) 및 개요도(우)

최소발화온도에는 분진화염이 연소반응을 통하여 분진 입자 간을 전파한다는 개념이 포함되어 있지 않기 때문에 폭발하한농도 이하에서도 발화온도가 존재할 수 있다. 분진의 발화온도 정의는 일정 온도장에 있어서 분진입자가 충분히 긴 시간 동안 체류하는 경우의 값이지만, 실제 실험에서는 충분한 체류시간이 어려우므로 발화온도는 분진농도, 측정 장치, 측정방법에 따라 달라질 수 있다. 부유분진을 대상으로 발화온도를 측정하는 경우에는 일정 온도로 유지한 공간에 부유 분진운을 분산시켜서 발화하는 최저 온도를 조사한다.

1) 평가장비

- 장비명 : 부유분진 최소발화온도 측정 장치
- 제작사 : 부유분진 MIT 시험장치 (한국)
- 장비구성 : 가열로와 온도 및 분사압력 조절장치

2) 평가방법

- 관련 규격 : KS C IEC 61241-2-1 : 2003 “분진 방폭 전기 기계·기구 제2-1부 : 시험방법-분진의 최소 점화 온도 시험 방법”
- 시험 순서
 - 분진 홀더에 약 0.1 g의 시료를 넣고, 노의 온도를 500 °C로 설정, 탱크압력을 대기압보다 10 kPa 높게 설정하여 노의 내부로 분진을 분사.
 - 점화가 발생될 때까지 또는 노의 온도가 900 °C에 이를 때까지 50 °C의 간격으로 온도를 증가시키면서 새로운 분진으로 시험 반복.
 - 점화가 성공하면, 공기의 분사압력 및 시료량을 변화시키면서 가장 활발한 점화조건을 찾은 후 10번 시도하여 점화가 발생하지 않을 때까지 20 °C 간격으로 온도를 줄이면서 동일한 압력과 양에서 추가 시험 수행.
 - 300 °C에서 점화가 일어나면 10 °C 간격으로 온도를 줄임.
 - 분진의 양은 $\pm 5\%$ 의 허용오차에서 다음과 같이 선정
0.01, 0.02, 0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 g
 - 공기압은 $\pm 5\%$ 의 허용오차에서 다음과 같이 선정
2.0, 3.0, 5.0, 10, 20, 30 및 50 kPa
- 결과 평가
 - 점화 기준 : 화염분출이 노 튜브의 아래 끝단 너머로 보일 경우에 점화로 간주하며, 화염이 없는 불꽃은 점화로 인정하지 않음.
 - 최소 점화 온도 결정 : 점화가 관측된 노의 최저온도가 300 °C를 넘는 경우에는 그 온도에서 20 °C를 뺀 값, 300 °C 또는 그 이하에서는 노의 온도에서 10 °C를 뺀 값으로 시료의 최소점화온도로 결정.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 물리적위험성 평가를 위한 침상코크스 분진의 기본특성

1) 입도분석

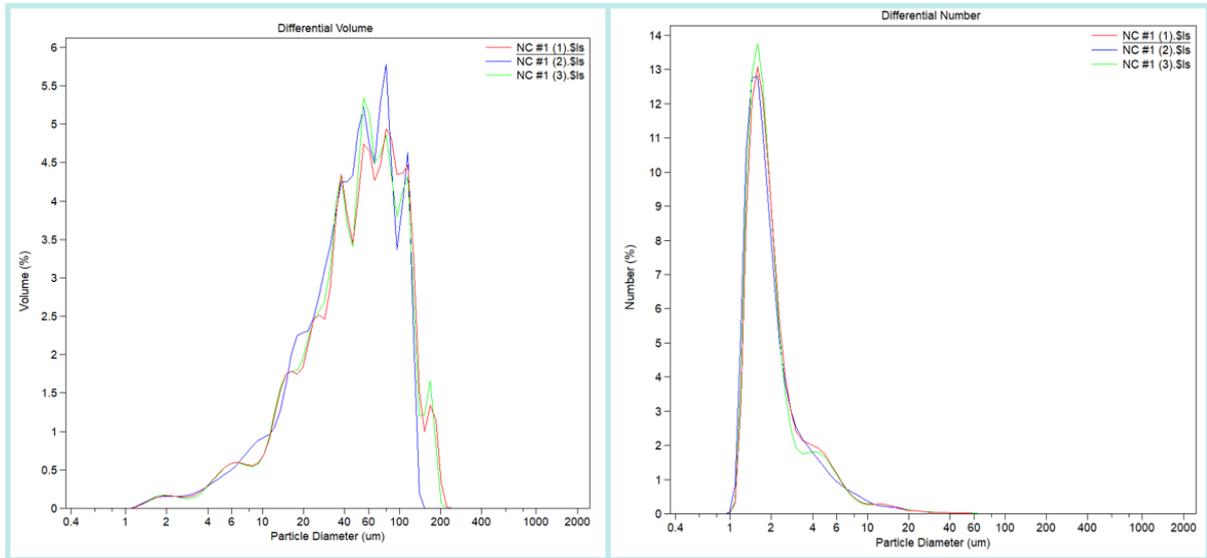
화학물질이 가지는 물리적 인자 중에서 고체 입자의 크기는 반응 용이성 및 가능성과 밀접한 관계를 가지고 있다. 즉, 입자크기가 작을수록 반응에 관여되는 표면적이 증가하고 외력에 의해 쉽게 부유되며, 부유되었을 때 침강속도가 감소하여 분진운의 형성에 의한 분진폭발의 가능성이 높아질 수 있다. 따라서 고체 형태의 화학물질에 대한 물리적위험성을 평가하기 위해서는 입자크기 및 입도분포의 분석은 중요한 요소 중에 하나라고 할 수 있다. 평가대상 3종에 대하여 건식 입도분석 방법을 이용하여 총 3회의 입도분석을 실시하였다. <표 7>과 [그림 18]은 시료 “NC #1”에 대한 입도분석 결과를 나타낸다.

<표 7> NC #1에 대한 건식 입도분석결과

	회수	누적 평균 입도(d) [μm]				
		<10 %	<25 %	<50 %	< 75 %	< 90%
체적평균	1	13.19	26.91	52.24	86.65	118.5
	2	12.50	25.26	47.27	76.05	103.7
	3	13.26	26.70	51.20	82.77	116.0
	Mean	12.24	25.97	50.18	80.12	107.05
수평균	1	1.35	1.53	1.84	2.55	4.57
	2	1.31	1.47	1.78	2.46	4.34
	3	1.34	1.50	1.80	2.39	4.49
	Mean	1.33	1.50	1.81	2.47	4.47

NC #1에 대한 입도분석결과, 체적평균 입경은 “50 % 누적 평균” 기준으로 50.18 μm이었으며, 수평균 입경은 “50 % 누적 평균” 기준으로 1.81 μm이었다. 레이저 회절을 이용한 입도분석은 측정되는 입자를 전부 구형으로 가정하여 평균 입경을 산출하는데, 특히 강제 부유에 의한 건식 입도분석은 시료의 일차입자(primary particles)를 평가

하기 어려운 단점이 있다. 일반적으로 입도분포가 넓고 시료 내 비교적 큰 입자가 있는 경우에는 측정대상 시료를 구형으로 가정하는 분석방법의 특성 때문에 체적평균 입경의 경우는 큰 입자의 영향이 상대적으로 증가하여 평균입경이 증가한다.

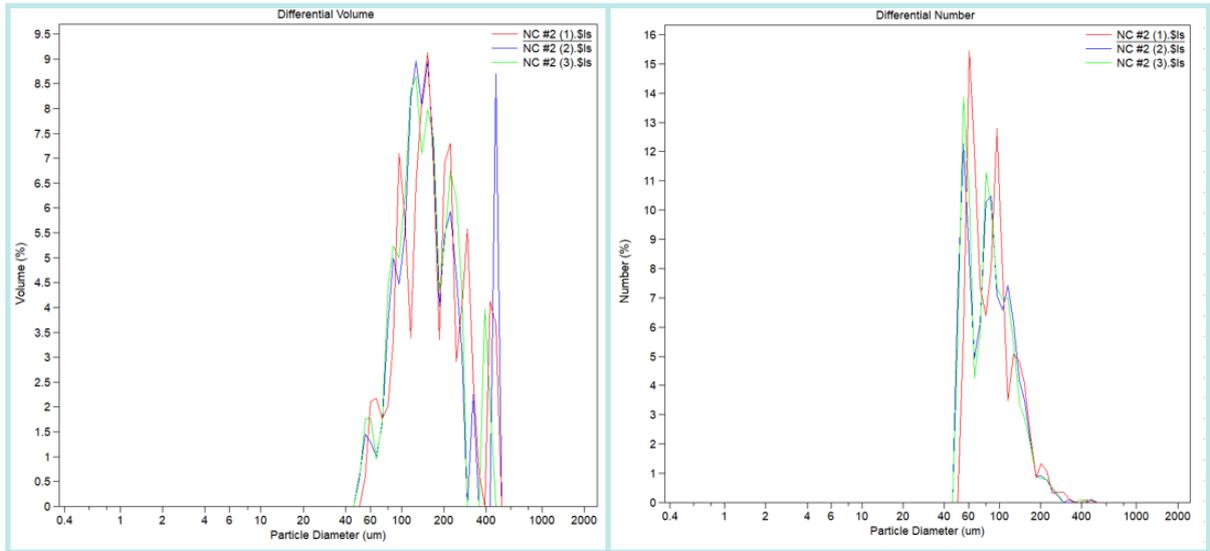


[그림 18] NC #1에 대한 건식입도분석 결과 : 체적평균(좌), 수평균(우)

NC #2에 대한 입도분석 결과를 <표 8>과 [그림 19]에 각각 나타내었다. 그 결과, NC #2는 “50 % 누적 평균” 기준으로 149.5 μm 의 체적평균 입경과 84.87 μm 의 수평균 입경을 갖는 것으로 평가되었다.

<표 8> NC #2에 대한 건식 입도분석결과

	회수	누적 평균 입도(d) [μm]				
		<10 %	<25 %	<50 %	< 75 %	< 90%
체적평균	1	87.15	111.4	158.0	230.0	321.5
	2	84.31	111.4	147.0	211.6	322.3
	3	81.93	106.8	143.5	206.7	258.4
	Mean	84.46	109.87	149.50	216.10	300.73
수평균	1	59.30	65.36	86.93	110.1	150.0
	2	53.86	61.62	84.68	113.7	143.9
	3	54.25	60.76	83.01	109.9	140.6
	Mean	55.80	62.58	84.87	111.23	144.83



[그림 19] NC #2에 대한 건식입도분석 결과 : 체적평균(좌), 수평균(우)

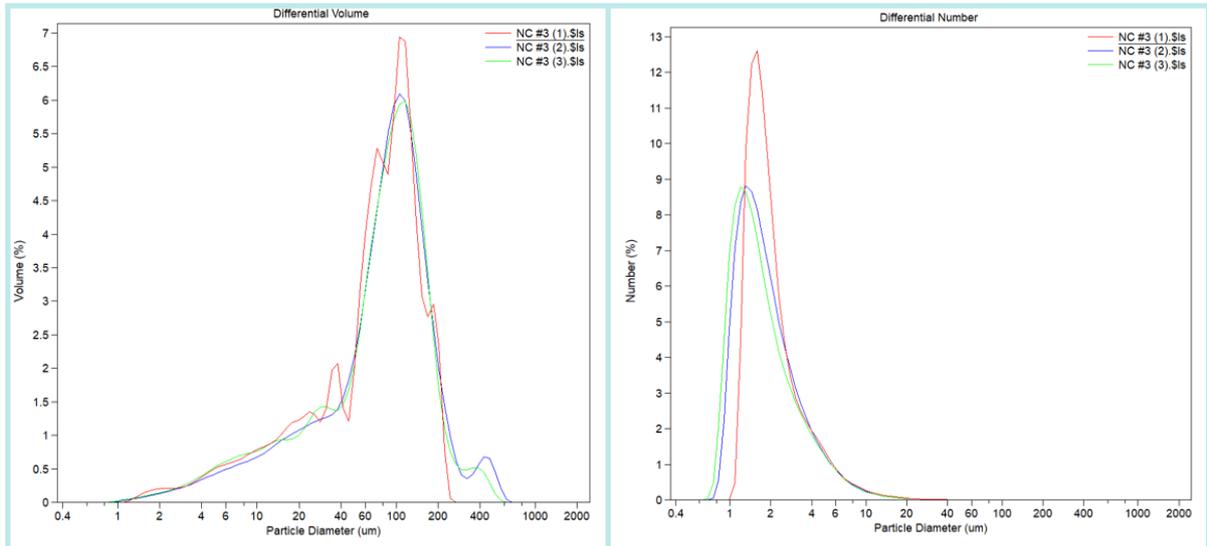
NC #3에 대한 입도분석 결과를 <표 9>과 [그림 20]에 각각 나타내었다. 그 결과, NC #3은 “50 % 누적 평균” 기준으로 각각 84.01 μm 의 체적평균 입경과 1.69 μm 의 수평균 입경을 갖는 것으로 평가되었다.

<표 9> NC #3에 대한 건식 입도분석결과

	회수	누적 평균 입도(d) [μm]				
		<10 %	<25 %	<50 %	< 75 %	< 90%
체적평균	1	12.13	36.86	78.43	116.8	156.1
	2	14.13	45.27	88.0	131.0	186.4
	3	11.94	40.39	85.60	128.4	174.5
	Mean	12.73	40.84	84.01	125.40	172.33
수평균	1	1.324	1.497	1.816	2.494	4.045
	2	1.082	1.289	1.698	2.509	3.961
	3	0.993	1.185	1.566	2.367	3.858
	Mean	1.13	1.32	1.69	2.46	3.95

이상 3종류의 침상코크스 분진에 대한 입도분석 결과를 <표 10>에 요약해서 나타냈으며, 각각의 시료에 대한 입도분포를 비교하여 [그림 21]에 나타내었다. 표와 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 3종의 시료 중에서 NC #1이 체적평균 기준 가장 작은

입경을 보였으며, NC #2가 가장 큰 입경을 보였다. 특히 NC #2는 다른 2종과 비교하여 체적평균 입경과 수평균 입경의 차이가 가장 작은 것으로 나타났는데, 이는 NC #2에 미세입자가 상대적으로 적게 포함되어 있음을 의미한다.

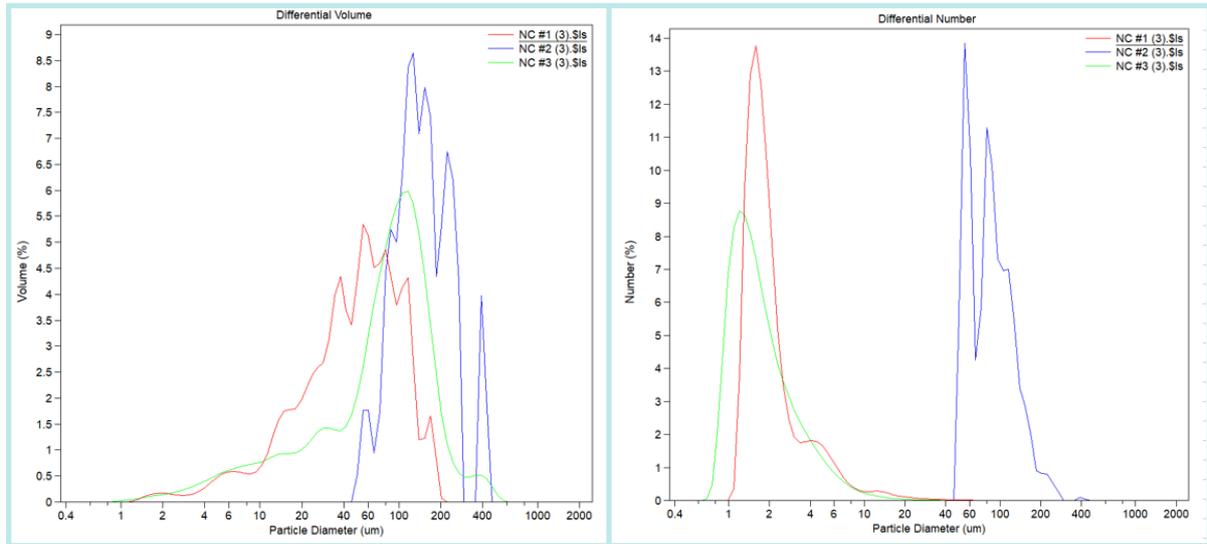


[그림 20] NC #3에 대한 건식입도분석 결과 : 체적평균(좌), 수평균(우)

이러한 특성은 [그림 21]의 입도분포를 비교한 결과를 보면 분명하게 나타난다. 또한 NC #2는 체적 및 수평균 기준 40 μm 이하의 미세분진이 거의 보이지 않는 것으로 보아 공정 내에서 스크린 또는 분급 등 인위적인 크기배제와 관련된 절차를 거친 것으로 추정된다. 그리고 입도분포의 다분산성을 설명할 수 있는 평균입경비율로 표현되는 체적평균 입경과 수평균 입경의 비율을 보면 NC #3이 가장 큰 값을 나타냈는데 이는 해당 시료가 다른 2종에 비해서 넓은 입도분포와 상대적으로 작은 입자를 많이 포함하고 있음을 의미한다고 할 수 있다.

<표 10> 침상코크스 분진 3종에 대한 입도분석 결과 요약

시료명	누적 50% 평균입경 [μm]		평균입경비율 (D_V/D_N)
	체적평균(D_V)	수평균(D_N)	
NC #1	50.18	1.81	27.7
NC #2	149.5	84.84	1.8
NC #3	84.01	1.69	49.7

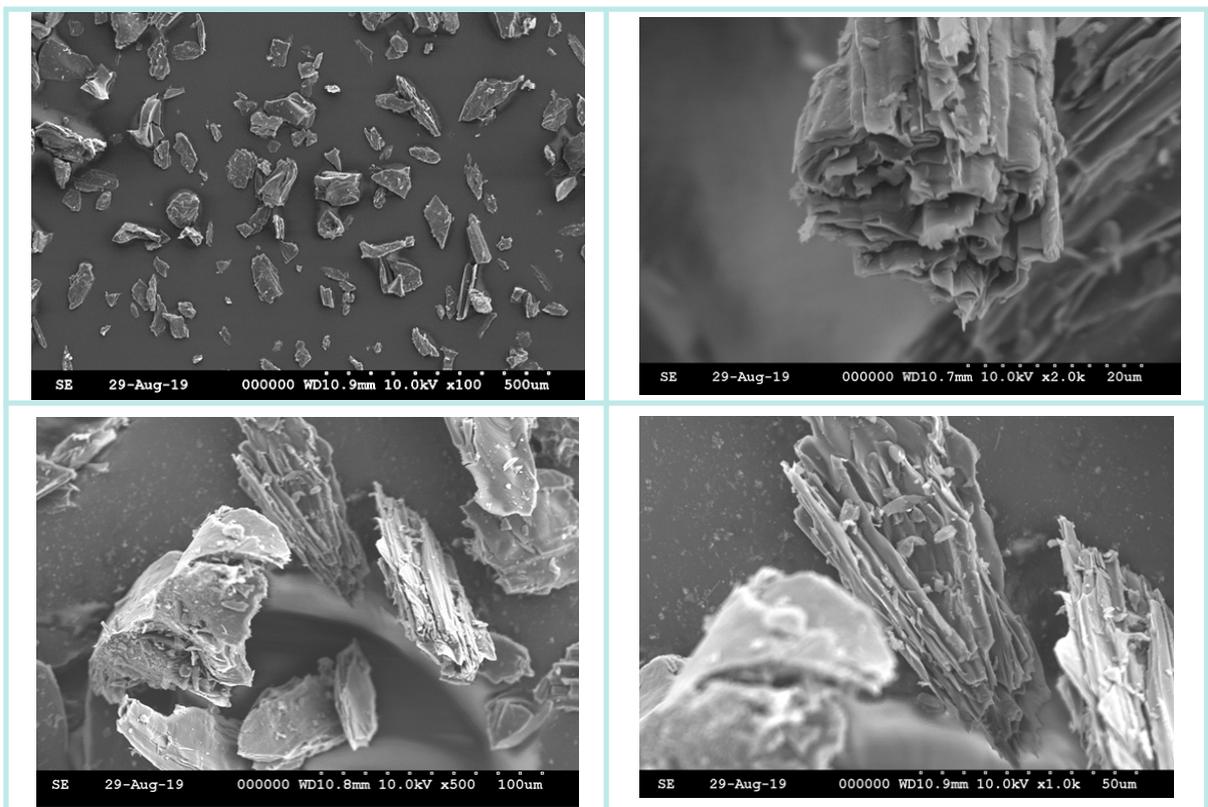


[그림 21] 침상코크스 분진 3종의 입도분포 비교 : 체적평균(좌), 수평균(우)

일반적으로 분진폭발과 관련된 입도의 평가는 체적평균값을 기준으로 표현하며, 문헌에 의하면 유기물질의 경우는 평균입경이 $500 \mu\text{m}$ 이하에서, 금속분진은 $100 \mu\text{m}$ 이하에서 분진폭발의 위험성이 있는 것으로 알려져 있는데, 평가 대상 시료는 3종류 모두 체적평균과 수평균 입도가 $150 \mu\text{m}$ 이하로 입자크기의 관점에서는 부유가능성 및 분진폭발의 발생위험성이 있다고 할 수 있다.

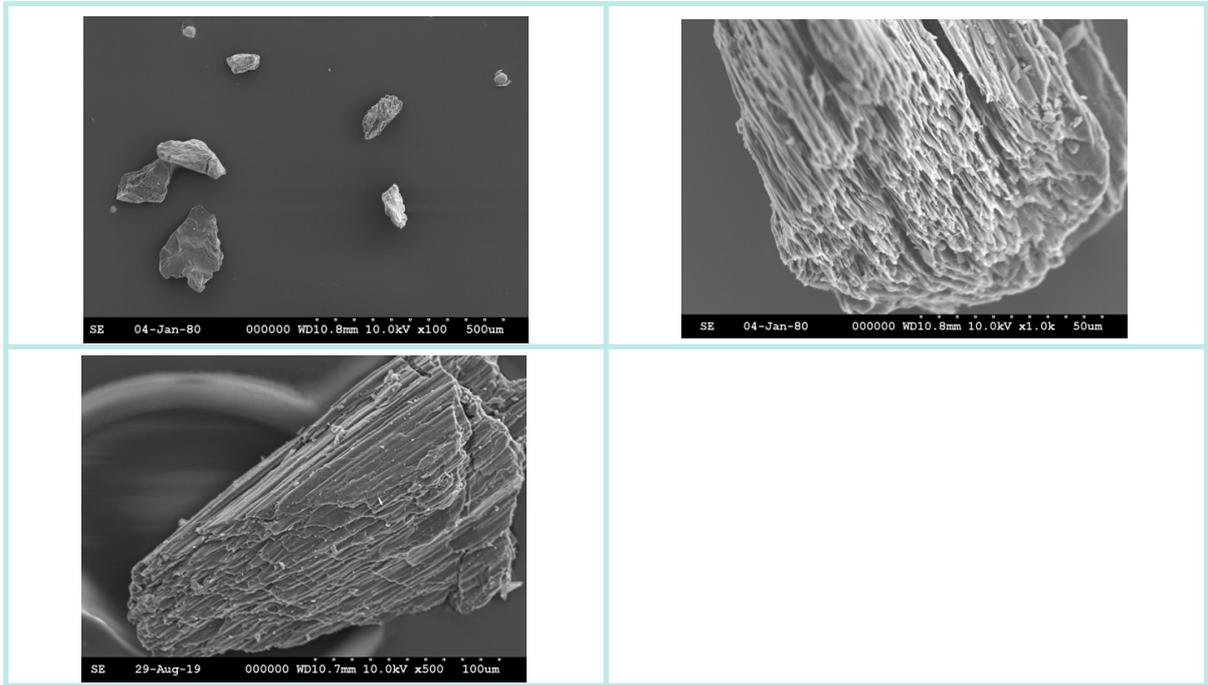
2) 전자주사현미경을 이용한 표면분석

분진에 의한 화재폭발은 고체 입자가 공기 중 산소와 반응하는 산화반응의 일종으로 반응속도에 따른 에너지 방출속도에 따라서 화재 또는 폭발이라는 물리적위험성으로 발현된다고 할 수 있다. 따라서 분진을 형성하는 고체 입자의 크기 및 표면적과 같은 특성은 해당 물질의 물리적위험성에 영향을 줄 수 있다. 따라서 전자주사현미경(SEM)을 이용하여 침상코크스 분진 3종에 대한 표면분석을 실시하였으며 그 결과를 [그림 22]부터 [그림 24]에 각각 나타내었다.

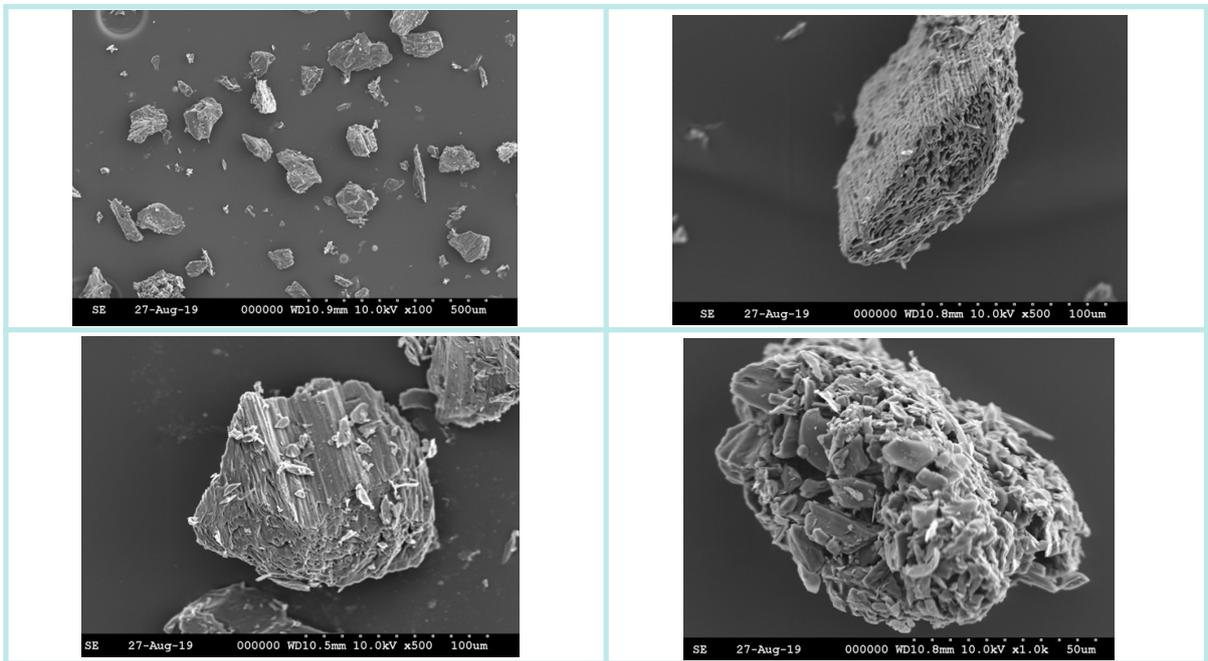


[그림 22] NC #1에 대한 SEM 분석결과

그림에서 볼 수 있듯이 3종의 시료가 모두 무정형의 비구형 형태를 갖고 있으며, 특히 표면 및 내부에 주름형태의 미세공극이 있는 것으로 관측되었다. 이는 앞서 서론에서 살펴본 바와 같이 침상코크스가 형성되는 과정에서 가스의 이탈에 의한 흐름구조인 것으로 판단되며, 해당 시료 모두 문헌에서 보이는 전형적인 침상코크스의 구조를 갖는 것으로 분석되었다. 특히 NC #3에서는 그림(오른쪽 아래)에서 볼 수 있는 바와 같이 수 μm 의 미세입자가 뭉쳐진 형태의 입자도 관측되었다.



[그림 23] NC #2에 대한 SEM 분석결과



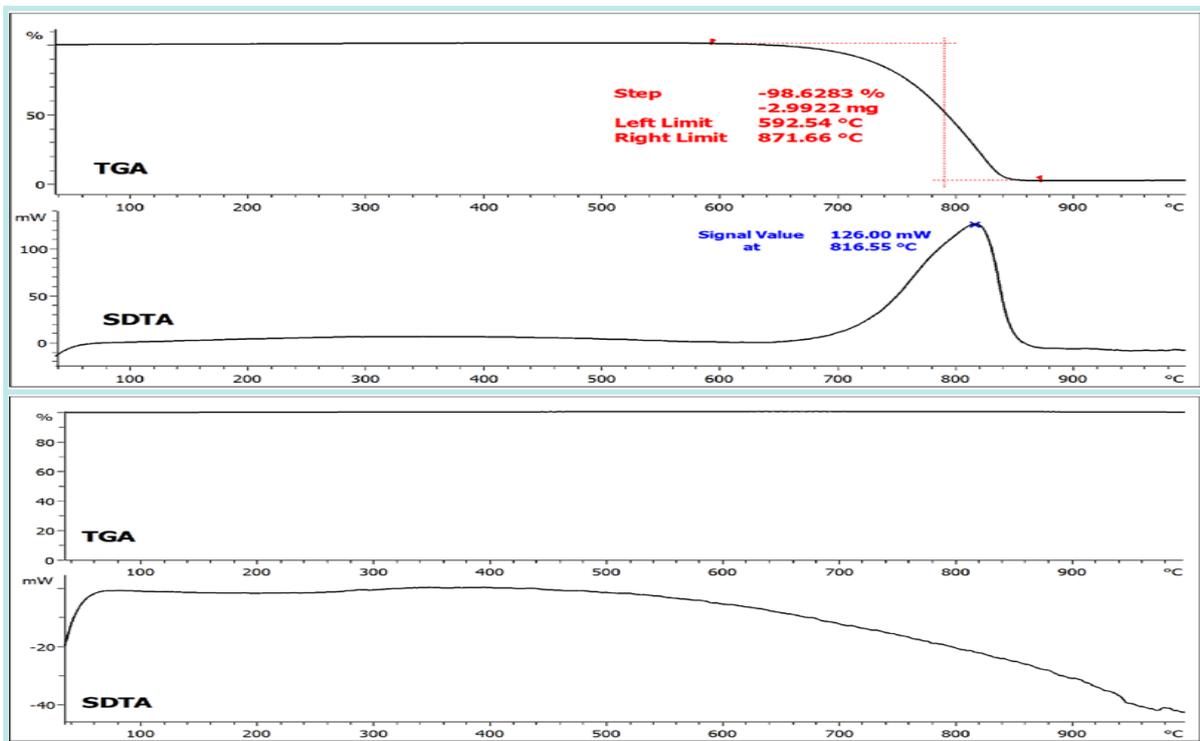
[그림 24] NC #3에 대한 SEM 분석결과

3) 열적안정성

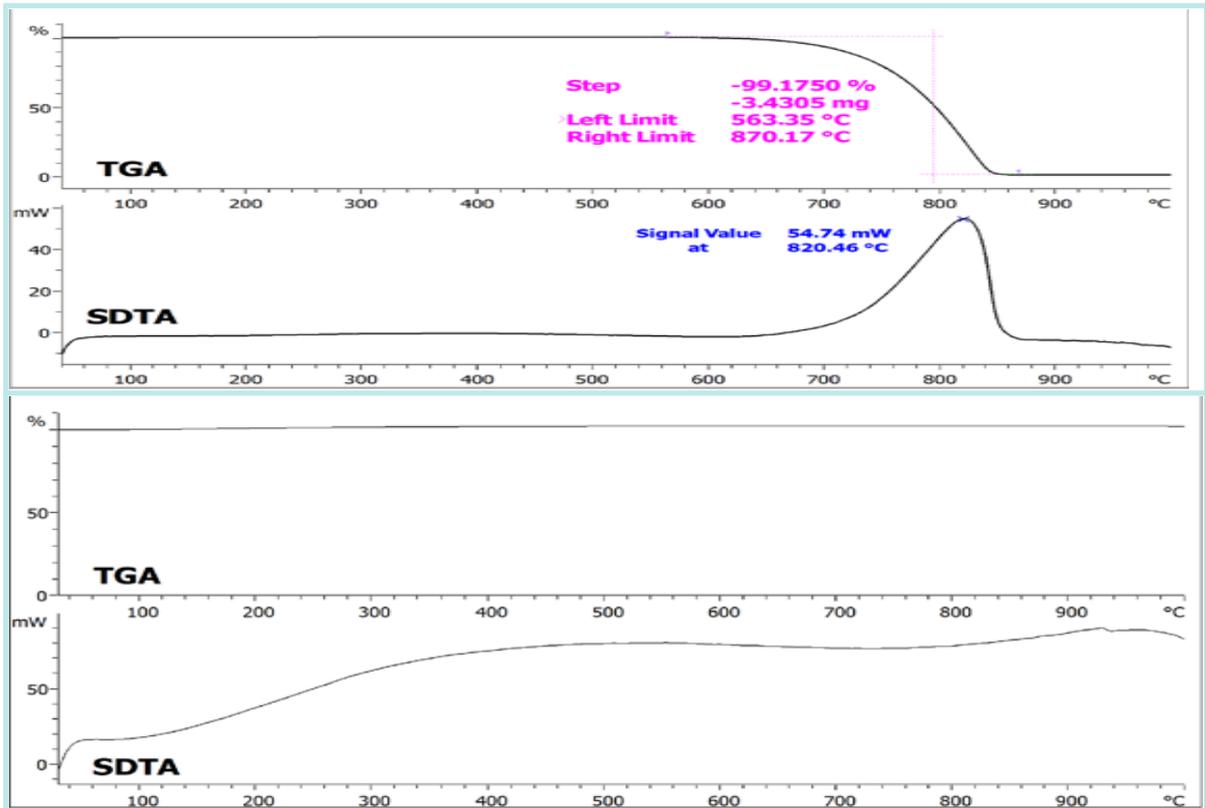
평가 대상 시료 내에 수분 등 저비점 물질의 존재여부와 온도에 따른 열적 안정성 (thermal stability)을 평가하기 위하여 침상코크스 분진 3종에 대한 열중량분석(TGA : thermogravimetric analysis)을 실시하였다. 활성(air) 및 불활성(N₂) 분위기에서 각각의 시료를 알루미나 셀에 투입한 후 10 °C/min의 승온 속도로 최대 1000 °C까지 가열하면서 시료의 중량변화 및 열량변화(SDTA)를 관측하였다. 그 결과를 <표 11>과 [그림 25] 부터 [그림 27]에 각각 나타내었다.

<표 11> 시료에 대한 열중량분석 결과 요약

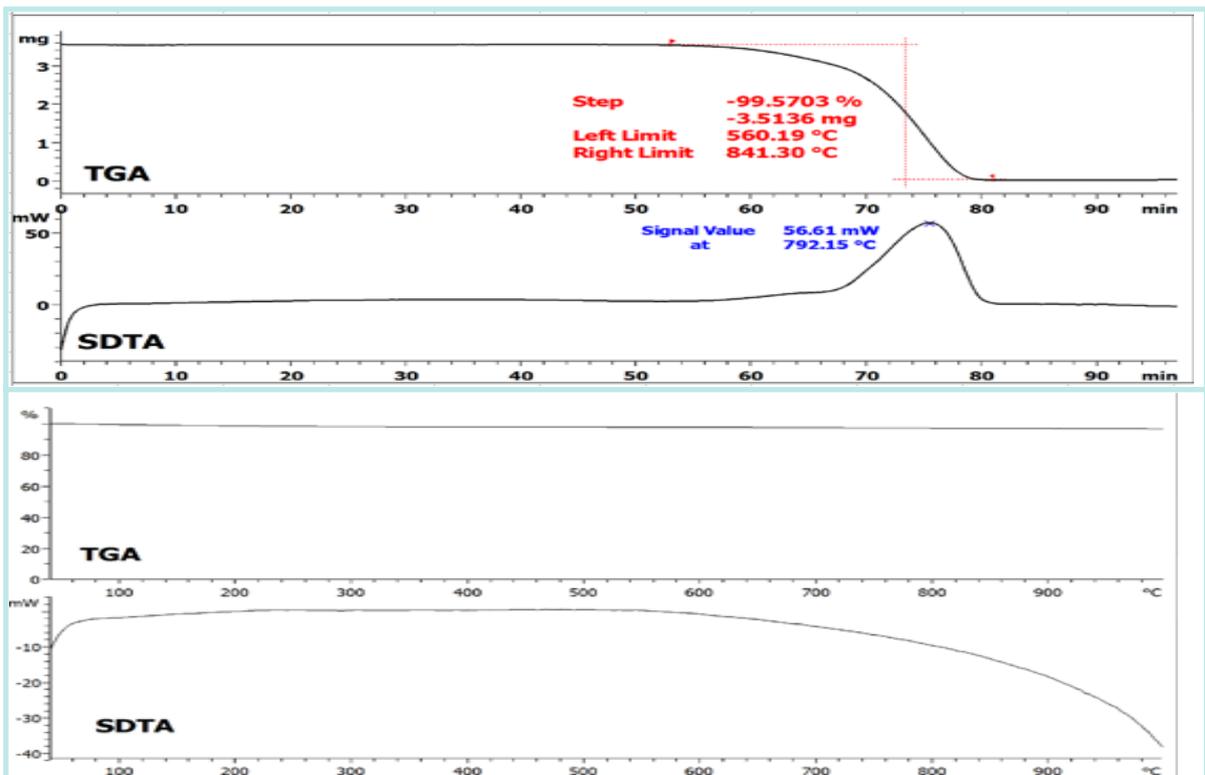
분위기	항목	NC #1	NC #2	NC #3
Air	온도범위 [°C]	593 ~ 872	563 ~ 870	560 ~ 841
	질량감소율 [%]	-98.6	-99.2	-99.6
	결과	발열	발열	발열
N ₂	온도범위 [°C]	30 ~ 1000	30 ~ 1000	30 ~ 1000
	질량감소율 [%]	0	0	0
	결과	변화 없음	변화 없음	변화 없음



[그림 25] NC #1에 대한 열중량분석 결과 : Air(위), N₂(아래)



[그림 26] NC #2에 대한 열중량분석 결과 : Air(위), N₂(아래)



[그림 27] NC #3에 대한 열중량분석 결과 : Air(위), N₂(아래)

NC #1은 공기분위기에서 약 600 °C에서부터 중량이 감소하기 시작하여 약 870 °C 까지 연소로 추정되는 산화반응에 의한 발열peak과 함께 초기 투입량의 약 98.6 %가 감소되었다. 반면에 질소분위기에서는 최대 1000 °C까지 가열되는 동안 특이할 만한 발열 peak이나 중량변화가 관측되지 않았다. NC #2와 NC #3도 공기분위기에서는 중량감소가 시작하는 온도에서 약간의 차이가 있었을 뿐, 평가온도 범위에서 발열 peak을 동반하는 약 99 %의 질량감소가 발생하였다. 그러나 질소분위기에서는 NC #1과 유사하게 전체 온도범위에서 질량감소 및 발열 peak이 관측되지 않았다.

일반적으로 고체 시료에 포함된 수분은 분진폭발이 발생하는 과정에서 heat sink로 작용하여 폭발감도나 정도를 감소시키는 영향을 주지만, 저비점의 휘발성 유기물질은 분진과 하이브리드 혼합물을 형성하여 최소점화에너지를 낮추는 형태로 분진폭발 감도를 증가시키거나 최종 폭발압력을 증가시키는 등의 상승효과를 유발한다. 그러나 평가대상 시료인 침상코크스 분진 3종은 이상의 결과에서 알 수 있는바와 같이 약 500 °C까지 분위기와 상관없이 주목할 만한 질량감소가 관측되지 않았기에 해당 시료 내에 수분이나 휘발성 물질이 존재하지 않음을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 평가대상 시료인 침상코크스 제조과정에서 발생한 분진 3종은 불활성 분위기에서는 최대 1000 °C까지 열적으로 안정하다고 평가 할 수 있으나, 공기 분위기에서는 약 650 °C를 전후로 하여 산화반응에 의한 분해가 발생하기 때문에 해당 조건에서는 열적으로 불안정하다고 할 수 있다.

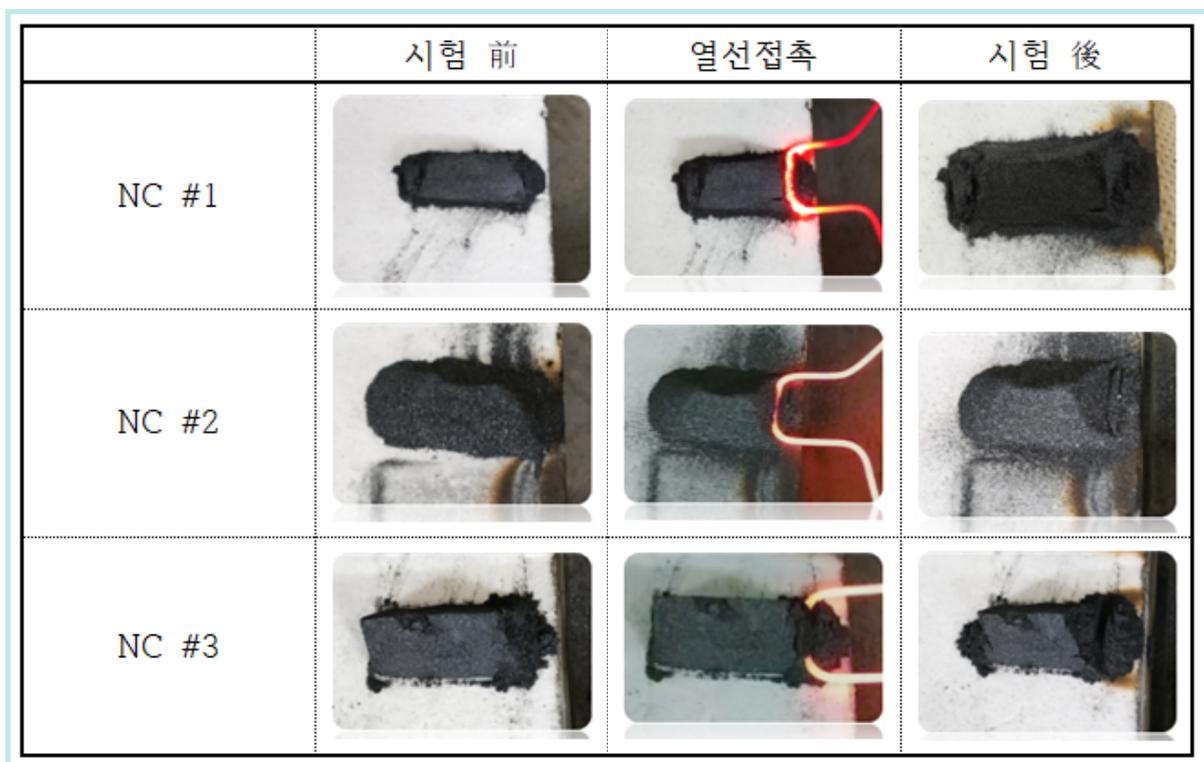
2. 침상코크스 퇴적 분진의 화재위험성 평가

1) 연소거동 평가

평가 대상 시료가 퇴적된 상태에서 착화 및 화염전파 여부 등을 알아보기 위하여 앞서 소개한 바와 같이 VDI CODE 2663에 규정한 연소거동을 평가하였으며, 그 결과를 <표 12> 및 [그림 28]에 각각 나타내었다.

<표 12> 침상코크스 분진 3종에 대한 연소거동 평가결과

시료명	연소거동	등급분류
NC #1	착화되지 않음	1
NC #2	착화되지 않음	1
NC #3	착화되지 않음	1



[그림 28] 침상코크스 분진 3종에 대한 연소거동 평가결과

[그림 28]에서 보는 바와 같이 규정된 형태로 3종의 시료를 성형 한 후에 약 1000 °C 의 열선을 이용하여 착화를 실시하였으나, 1분 이상의 접촉에서도 착화, 훈연, 발연 등 연소로 볼 수 있는 어떠한 변화도 관측되지 않았다. 그리고 액화석유가스 시험염(pilot flame)을 이용하여 추가로 실시한 점화시험에서도 모두 동일한 결과를 나타냈다.

2) 퇴적 분진의 최소발화온도 평가

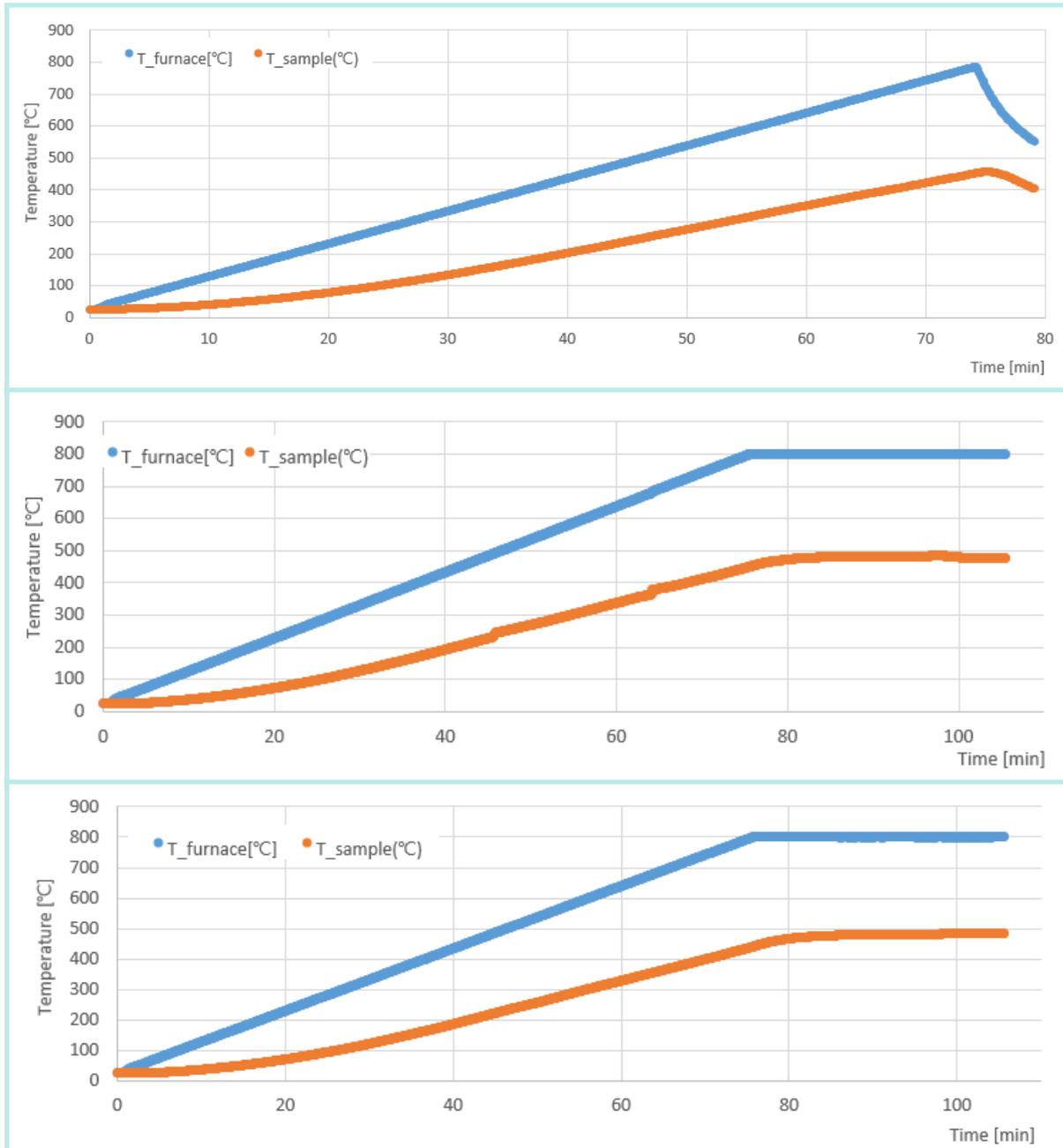
화학공장에는 다양한 고온표면이 존재하며 이러한 표면에 가연성 분진이 오랜 기간 퇴적되어 축열되는 경우에는 훈연(smoldering) 등에 의해서 자연발화가 발생할 수 있으며, 이렇게 발화된 물질은 부유분진 발생 시 점화원으로 작용하는 등의 잠재적 위험이 있다. 이러한 위험성의 발생에 대한 가능성을 평가하기 위해서 VDI CODE 2663에서 규정하는 방법을 준용하여 침상코크스 분진 3종에 대하여 퇴적 분진의 최소발화온도를 평가하였으며, 그 결과를 요약하며 <표 13>에 나타내었다.

<표 13> 침상코크스 분진 3종에 대한 퇴적분진 MIT 평가결과

시료명	설정온도 [°C]	충진율 [g/cm ³]	분진층두께 [mm]	최종시료온도 [°C]	MIT [°C]
NC #1	800	0.435	10	457	> 457
NC #2	800	0.807	10	479	> 479
NC #3	800	0.605	10	485	> 485

표에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 시료에 대해서 퇴적 분진의 MIT는 측정이 불가하였다. 설정온도를 800 °C로 하였으나, 10 mm 퇴적층의 내부온도는 최대 약 480 °C까지 밖에 상승하지 않았으며, 이때 적외선 온도계로 측정한 시료의 표면온도는 약 300 °C 범위에 있었다. 시료의 양이 증가하면 축열 가능성이 증가하여 자연발화온도가 낮아지며, 이러한 경향은 열중량분석의 질량감소 개시온도보다 낮은 온도에서 내부온도의 상승이 발생하는 형태로 나타나는 것이 일반적이다. 그러나 퇴적분진 MIT 측정 장치를 이용한 시험에서는 주위로의 방열에 의한 열손실의 영향과 장비의 온도조절 및 가열매체의 구조적 영향으로 인하여 시료의 온도를 열중량분석의 질량감소 개시온도까지 상승시키지 못하였다. 결과적으로 본 평가에서 평가대상 시료의 퇴적분진 MIT는 각 시료의 최종시료온도 이상으로 결정되었으며, 이는 활성탄이나 갈탄 및

석탄의 등의 작열온도(glow temperature)인 (300 ~ 400) °C보다는 높다고 할 수 있다. 평가가 종료된 후 퇴적층에는 갈라짐, 찌그러짐, 분해 등의 현상이 전혀 없는 것으로 미루어 보아 내부에 발화와 관련된 물리적 현상이 전혀 없었다고 추정 할 수 있다. 그리고 [그림 29]는 각 시료의 MIT 평가 중 시간에 따른 온도변화를 나타내 것이다.



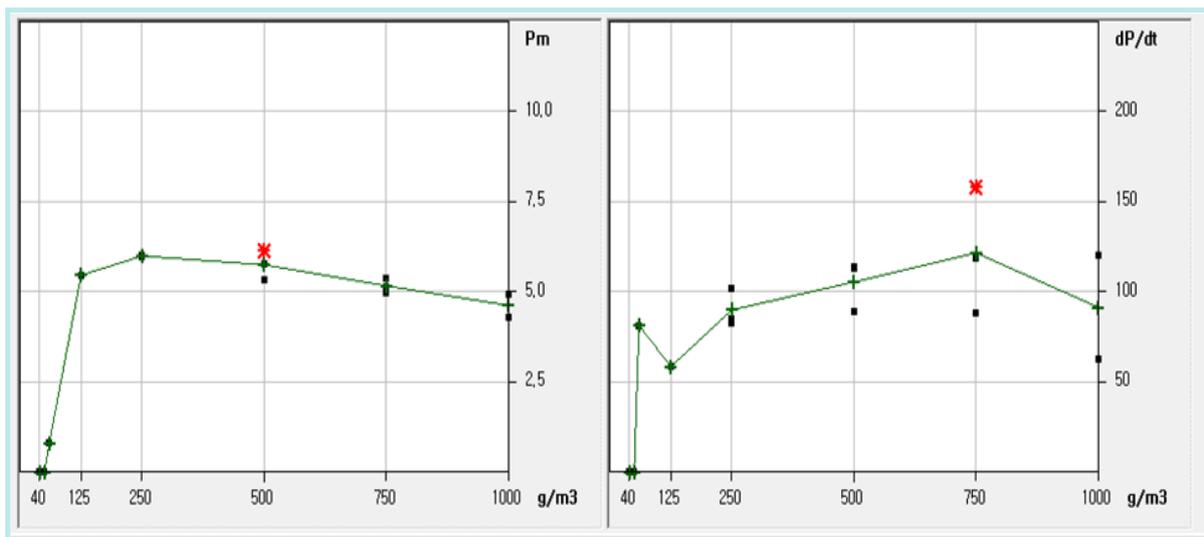
[그림 29] 평가대상 시료의 퇴적분진 MIT 평가결과 : 상(NC #1), 중(NC #2), 하(NC #3)

3. 침상코크스 부유분진의 폭발위험성 평가

1) 20 L를 이용한 분진폭발특성 평가

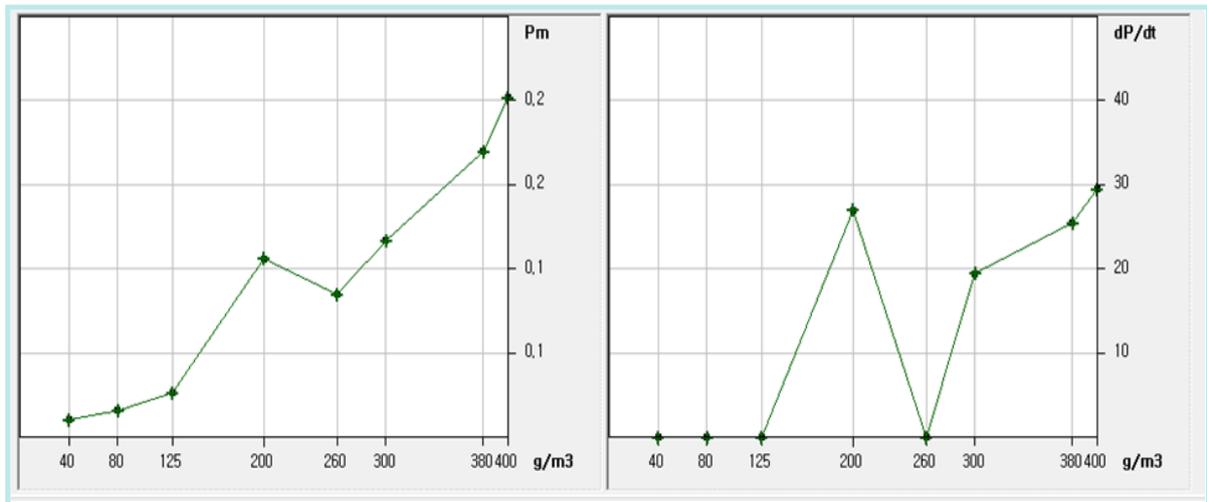
분진폭발은 입자의 연소에 의해 화염이 전파하여 일정 이상의 압력이 발생하였을 때를 말하는데 이 때 발생하는 폭발압력(Pm)의 최대값이 분진최대폭발압력(Pmax)이며, 폭발압력의 시간변화에 대한 최대값은 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)max]가 된다. 이러한 폭발특성값은 앞서 언급했던 바와 같이 동일한 화학적 조성을 갖는 물질이라고 하더라도 입경, 농도, 온도, 압력 등의 조건에 따라 변할 수 있다. 밀폐공간 내의 분진 폭발특성에 대한 수많은 실험적인 연구결과에 의하면, 최대폭발압력은 측정용기의 부피가 20 L이상인 경우 폭발 용기의 부피에 영향을 받지 않고 일정한 것으로 알려져 있다. 이는 해당분진이 폭발 시 발생시킬 수 있는 최대압력은 폭발이 이루어지는 용기의 부피가 20 L이상이라면 항상 일정한 값이 측정되어 진다는 것을 의미하는 것으로 이를 바탕으로 시험 효율성을 위해 20 L 시험장치가 국제적으로 권장되고 있다.

분진의 최대폭발 압력(P_{max})을 측정하기 위하여 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 시험조건을 용기 내부온도를 20 °C 및 초기 압력을 대기압(101.3 kPa)으로 설정하고 다양한 농도에서 발생하는 폭발압력을 측정하였다.



[그림 30] NC #1에 대한 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 평가결과

앞서 언급했던 바와 같이 시료 내 수분 및 입도분포는 분진폭발 특성에 영향을 주기 때문에 건조나 체질(sieving) 등 어떠한 전처리도 실시하지 않고 입수된 형태 그대로를 평가에 사용하였다. [그림 30]은 NC #1에 대한 분진폭발 시험결과를 나타낸다. 평가결과 NC #1은 투입농도 500 g/m³에서 609 kPa의 최대폭발압력(P_{max})을 나타냈으며, 750 g/m³의 농도에서 16574 kPa/s의 최대폭발압력상승속도((dP/dt)_{max})를 나타냈다.



[그림 31] NC #1에 대한 분진폭발 하한농도 평가결과

최대폭발압력상승속도는 최대폭발압력과 달리 폭발용기의 용적에 따라 값이 달라지는데, 용기가 증가할수록 최대폭발압력상승속도는 감소한다. 이렇게 산출된 최대폭발압력상승속도는 분진의 폭발강도의 척도이며, 분진폭발 위험성의 표준화도구로 사용되는 분진폭발지수(Kst)를 산출하기 위하여 사용될 수 있다. 분진폭발지수는 폭발용기의 부피가 20 L 이상이면 일정한 분진/공기 혼합물에 대하여 폭발용기 부피에 관계없이 일정하다는 것이 많은 실험으로부터 입증되었으며, 실험적으로 결정되는 최대폭발압력상승속도와 Cubic law로 불리는 다음 식을 이용하여 산출된다.

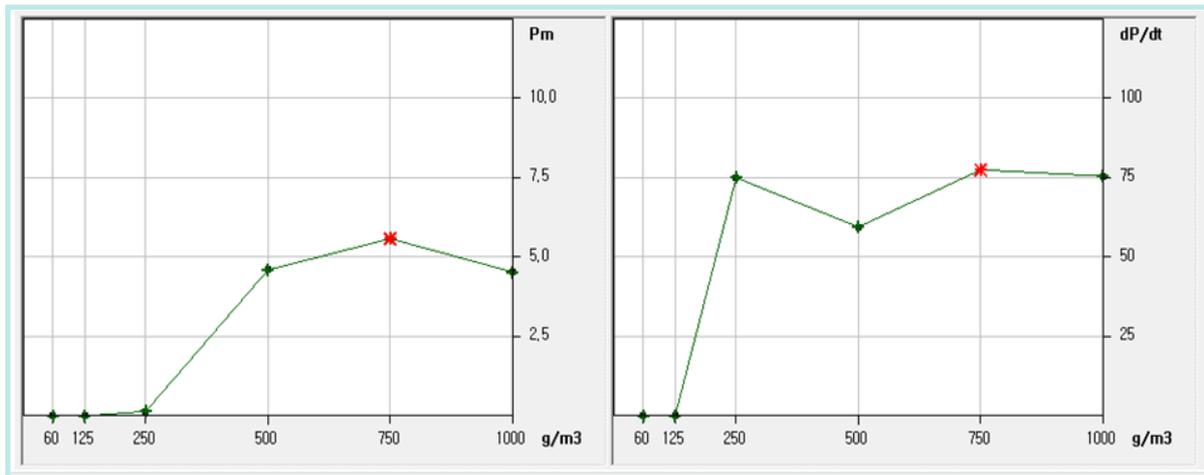
$$Kst = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{\max} \cdot V^{1/3}$$

분진폭발지수의 주된 용도는 폭발압력의 경감을 위한 폭발방산구의 설계와 자동폭발억제장치의 방호대책을 강구하는데 중요한 데이터로 활용되는데, <표 14>에서 볼 수 있는바와 같이 그 값에 따라서 3개의 등급으로 나뉜다. NC #1의 경우 관측된 최대폭발압력상승속도와 상기 식을 이용하여 산출된 분진폭발지수는 4499 m·kPa/s로 결정되어 St1에 해당되는 것으로 평가되었다.

〈표 14〉 분진의 폭발등급 분류 기준

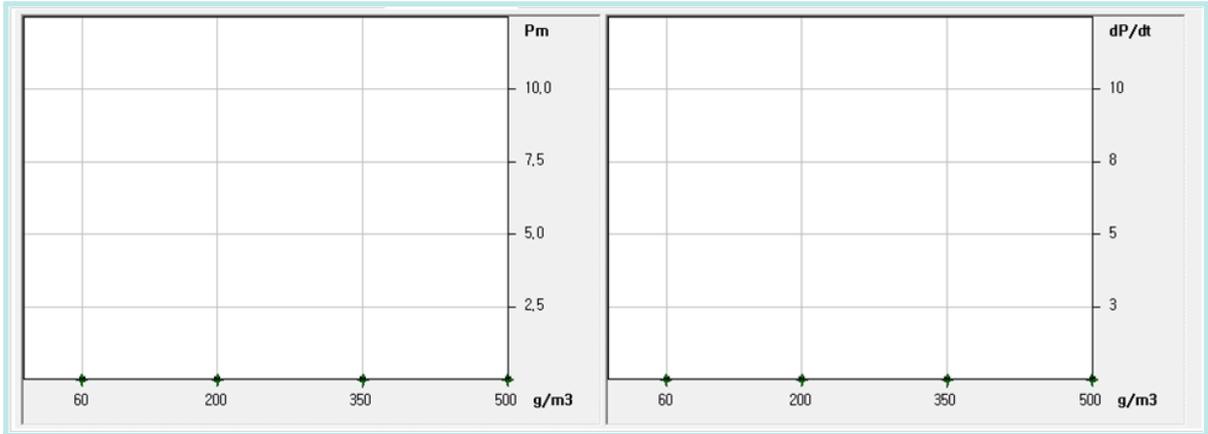
폭발등급	Kst [m·kPa/s]	폭발의 특징
St 1	0 < Kst < 20,000	폭발에 의한 위험성이 약한 분진
St 2	20,000 < Kst < 30,000	폭발에 의한 위험성이 큰 분진
St 3	Kst > 30,000	폭발에 의한 위험성이 매우 큰 분진

그리고 [그림 31]은 NC #1의 분진폭발 하한농도 시험결과를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 40 g/m³부터 400 g/m³까지 농도를 변화시키면서 평가하였으나 폭발이 관측되지 않았다. 그러나 앞서 [그림 30]에서 알 수 있듯이 최대폭발압력 평가에서는 125 g/m³의 농도에서도 500 kPa 이상의 폭발압력이 발생하면서 부유분진의 폭발이 발생했지만 폭발하한농도 시험에서는 그 이상인 400 g/m³의 농도에서 폭발이 발생하지 않았다. 본 평가에서 적용한 시험규격에 의하면 최대폭발압력은 10 kJ의 화학점화기를 부유분진의 점화원으로 사용하지만, 폭발하한계를 평가하는 경우에는 2 kJ의 화학점화기를 사용하도록 규정되어 있다. 따라서 평가 대상 시료에 대한 폭발 하한계는 관련 시험규격 조건에서는 점화에너지가 충분하지 않기 때문에 불가능한 것으로 나타났으나, 앞선 결과로부터 최소착화에너지가 (2 ~ 10) kJ 사이의 값을 갖는다고 추정하는 것은 가능하다.

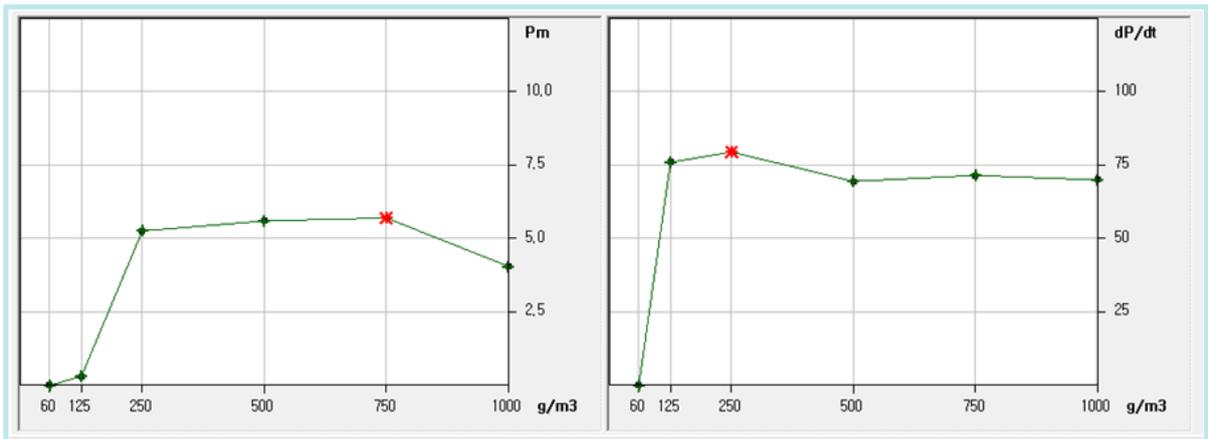


[그림 32] NC #2에 대한 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 평가결과

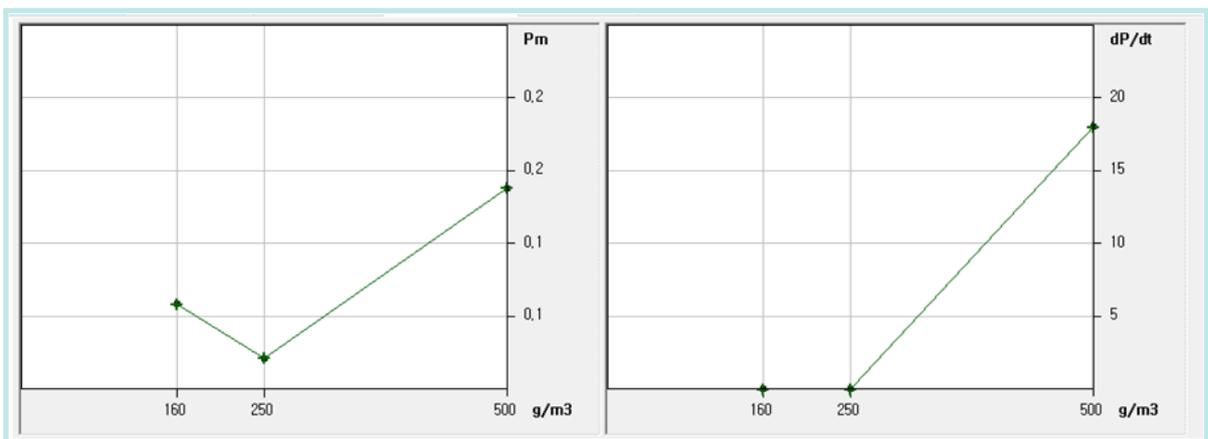
[그림 32]는 NC #2에 대한 분진폭발 시험결과를 나타낸다. 평가결과 NC #2는 투입 농도 750 g/m³에서 560 kPa의 최대폭발압력(P_{max})이 얻어졌으며, 같은 농도에서 7800 kPa/s의 최대폭발압력상승속도((dP/dt)_{max})를 나타냈으며, 분진폭발지수는 2100 m·kPa/s 이었다.



[그림 33] NC #2에 대한 분진폭발 하한농도 평가결과



[그림 34] NC #3에 대한 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 평가결과



[그림 35] NC #3에 대한 분진폭발 하한농도 평가결과

[그림 33]은 NC #2의 분진폭발 하한농도 시험결과로서 2 kJ의 에너지에서 농도에 관계없이 착화 및 폭발이 일어나지 않았다. NC #2에 대한 폭발하한계 시험은 NC #1과 유사한 이유로 폭발하한계를 평가할 수 없었다. [그림 34]는 NC #3에 대한 분진폭발 시험결과를 나타낸다. 평가결과 NC #3은 투입농도 750 g/m³에서 570 kPa의 최대폭발압력(P_{max})을 나타냈으며, 250 g/m³에서 8000 kPa/s의 최대폭발압력상승속도((dP/dt)_{max})를 나타냈으며, 분진폭발지수는 2200 m·kPa/s 이었으며, 폭발하한농도는 [그림 35]에서 볼 수 있는 것처럼 앞선 2종의 시료와 같은 이유에 의해서 측정이 불가하였다. 이상 20 L를 이용한 분진폭발특성 평가 결과를 요약하여 <표 15>에 나타내었다.

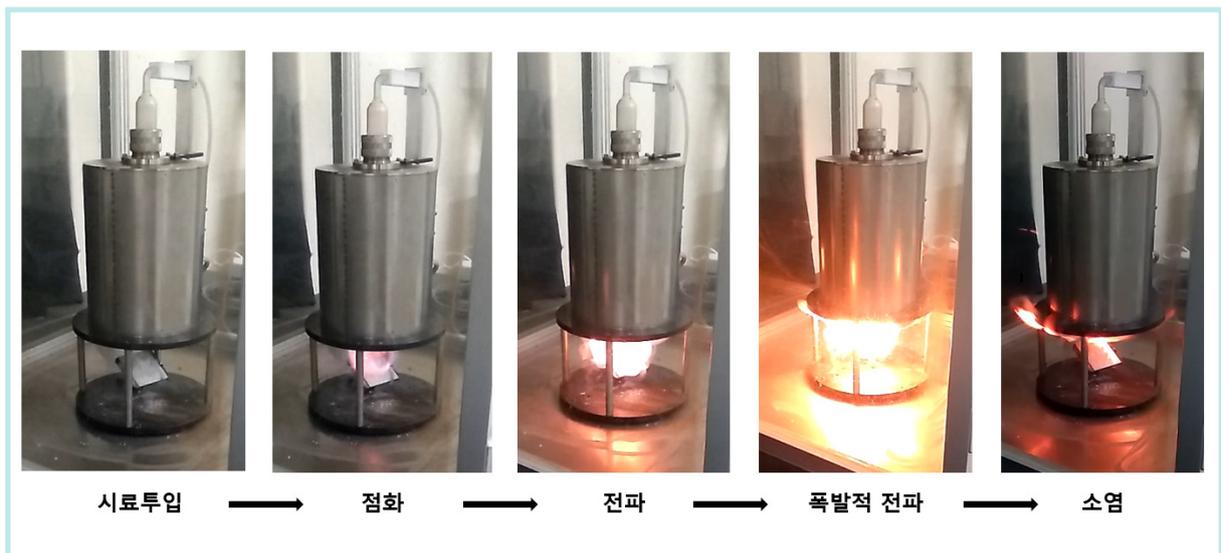
<표 15> 시료에 대한 분진폭발특성 평가결과 요약

시험항목	약어	단위	NC #1	NC #2	NC #3
최대폭발압력	P _{max}	kPa	609 @ 500 g/m ³	560 @ 750 g/m ³	570 @ 750 g/m ³
최대폭발압력 상승속도	(dP/dt) _{max}	kPa/s	16574 @ 500 g/m ³	7800 @ 750 g/m ³	8000 @ 250 g/m ³
분진폭발지수	Kst	m kPa/s	4499	2100	2200
폭발등급	-		St1	St1	St1
폭발하한농도	LEL _{dust}	g/m ³	측정불가	←	←

<표 15>에서 볼 수 있는바와 같이 3종 모두 시료의 분진폭발지수값이 <표 14>의 기준에 의하면 폭발등급이 “St1”에 해당하여 “폭발에 의한 위험성이 약한 분진”으로 평가할 수 있다. 그러나 <표 14>의 등급은 분진폭발강도의 상대적인 크기를 나타내는 것으로서 St 1등급에 해당된다고 해서 폭발의 크기가 다른 가연성 분진과 비교하였을 경우에 상대적으로 작음을 의미하는 것이지 해당 분진의 폭발성이 약하거나 위험성이 작다는 의미가 아님에 주의해야 한다. 실제로 분진폭발에 의한 화재폭발 사고의 상당수가 폭발등급 St1에 해당되는 분진에 의해 발생된다는 점을 고려해야 하며, 또한 앞서 언급했던 바와 같이 분진의 폭발특성은 시료의 입도 및 휘발성분 등에 영향을 받기 때문에 본 평가보고서에서 도출된 결과가 모든 침상코크스로터 유래된 분진의 위험성을 대표한다고 할 수 없음에 주의할 필요가 있다.

2) 부유분진의 최소발화온도 평가

부유분진의 최소발화온도는 온도가 일정하게 유지되고 조절되는 공간(가열로 내부)에 자유 낙하하는 형태로 부유되는 고체 시료가 가열로를 이탈하여 유출되기 전에 가열로 내부에서 자연 발화되어 화염이 전파되는지 여부를 관측함으로써 평가한다. 앞서 살펴본 바와 같이 본 평가에서는 KS C IEC 61421-2-1에서 규정하는 방법에 의해서 3종의 시료에 대한 부유분진 최소발화온도(이하 MIT)를 [그림 17]에서 본 바와 같이 “Godbert-Greenwald furnace” 또는 통상 “G-G furnace”로 알려진 MIT 평가장비를 사용하였다. 부유분진의 MIT는 화학물질의 물리화학적 특성이 아니기 때문에 동일 장비에서도 시험조건에 따라서 변화될 수 있다.



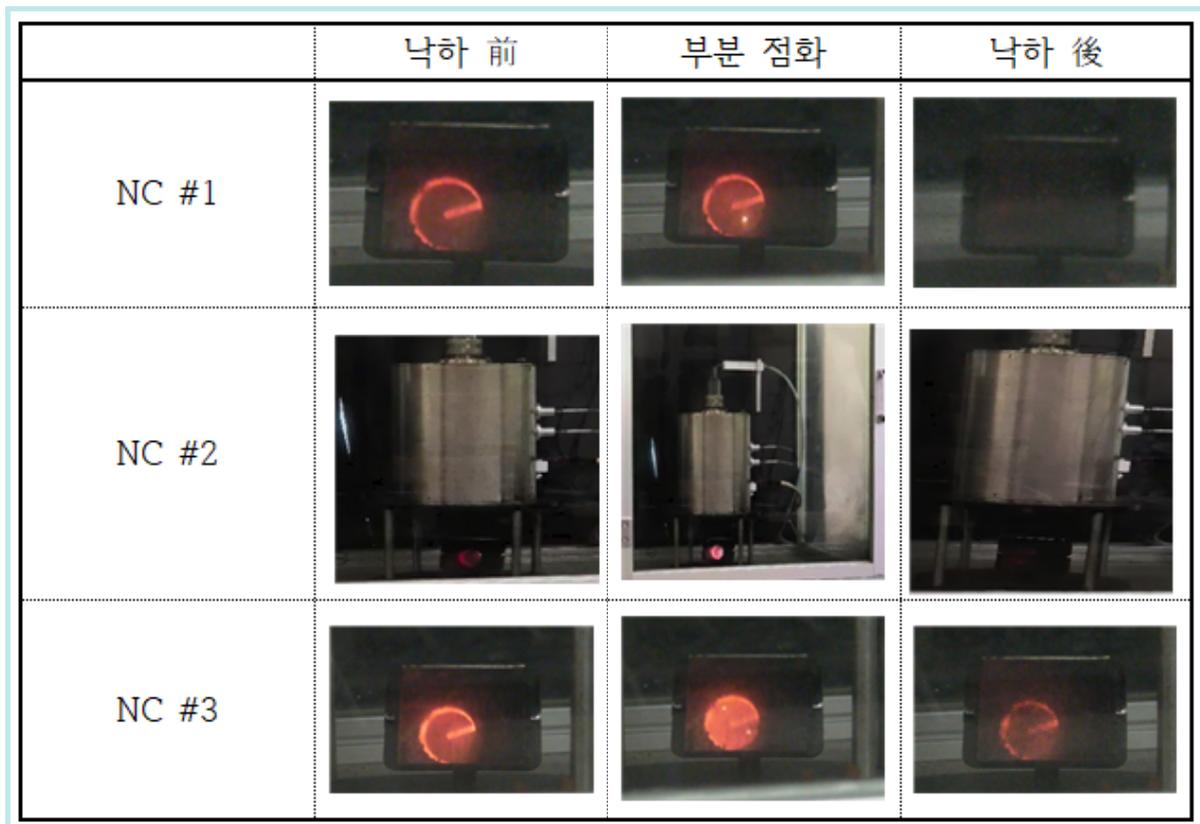
[그림 36] G-G furnace를 이용한 부유분진의 MIT평가 (예)

[그림 36]은 본 평가에서 사용한 장비를 사용한 부유분진 MIT의 평가 예를 나타낸 것으로 가열로 내부로 투입된 분진에 발화가 된 후에 화염이 가열로 외부로 전파된 후 소멸되는 과정을 나타낸 것이다. 시험규격에 의하면 노 끝단으로의 화염전파가 없는 경우는 점화(발화)로 인정하지 않는다. 통상적으로 G-G furnace를 이용하여 MIT를 측정하는 경우에는 시료의 온도 및 가열로 온도에 따라서 발화여부가 결정되지만, 가열로 내부로 투입되는 시료의 부유 상태에 따른 가열로 내 체류시간에 따라서도 MIT가 많은 영향을 받게 된다. 시험규격에 의하면 MIT측정에 영향을 주는 변수는 투입되는 시료의 양, 가열로 온도 및 시료투입 용기에 가해지는 압력 등 3가지가 있다. 시료별로 온도 및 투입량에 따른 MIT 평가결과를 요약해서 <표 16>에 나타내었다.

〈표 16〉 시료에 대한 부유분진 MIT 평가결과

NC #1			NC #2			NC #3		
온도 [°C]	농도 [g/m³]	발화여부	온도 [°C]	농도 [g/m³]	발화여부	온도 [°C]	농도 [g/m³]	발화여부
800	382	NI	800	382	NI	800	382	NI
↑	765	↑	↑	1147	↑	↑	765	↑
↑	1147	↑	↑	1912	↑	↑	1147	↑
↑	1912	↑	↑	3824	↑	↑	1912	↑
900	382	NI	900	382	NI	↑	3824	↑
↑	765	↑	↑	1147	↑	900	1912	NI
↑	1147	↑	↑	1912	↑	↑	3824	↑
↑	1912	↑	↑	3824	↑	↑	1147	↑
						↑	765	↑
						↑	382	↑

※ NI : 비발화(No Ignition)



[그림 37] G-G furnace를 이용한 침상코크스 분진에 대한 부유분진 MIT평가

3가지 시료에 대하여 농도를 변화시키면서 800 °C부터 평가 장비의 최대온도인 900 °C까지 온도를 변화시키면서 측정한 결과, <표 16>에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 시료에서 발화로 간주할 수 있는 노 끝단으로의 화염전파가 관측되지 않았다. 3종류의 시료에 대해서 시험과정에서 관측된 대표적인 현상을 발췌하여 [그림 37]에 나타내었다. 약 10 kPa의 압력을 부가하여 시료를 가열로 내부로 자유낙하 시키면 비교적 짧은 시간 내에 투입된 시료의 상당량이 반사경 표면으로 낙하되었으며, 농도가 1147 g/m³을 초과하는 경우 뭉쳐서 낙하되어 가열로 내부에서 체류시간이 짧아지는 경향이 나타났다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 시료가 낙하되는 과정에서 일부 가열로 내부에서 spark가 발생하였으나, [그림 36]에서 볼 수 있는 것처럼 화염이 발생하거나 노 밖으로 화염이 전파된 경우는 없었다. 따라서 침상코크스 분진 3종의 부유분진 최소발화온도는 보유한 장비의 측정한계에서 평가가 불가능하였으며, 최소한 900 °C에서 1초 미만의 접촉으로 자연발화에 의한 화염전파가 발생할 가능성은 낮은 것으로 평가되었다.

4. 평가대상 시료의 물리적위험성 및 안전대책

지금까지 열중량분석기 등 다양한 분석 장비를 활용하여 침상코크스 제조공정에서 발생한 3종의 분진에 대해서 물리적위험성을 평가하였다. 그 결과, 평가대상 시료는 종류에 따라서 (50 ~ 150) μm의 체적평균 입경을 가지며, 표면 및 내부에 흐름형태의 미세주름 구조를 가지고 있으며, 수분 등 휘발성분이 거의 존재하지 않는 것으로 나타났다. 또한 불활성분위기에서는 1000 °C까지 열적으로 안정한 것으로 평가되었으나, 산화성 분위기인 공기 중에서는 약 650 °C를 전후로 산화반응에 의한 질량감소가 발생하여 열적으로 불안정한 것으로 평가되었다. 그리고 퇴적 분진의 연소거동 평가에서는 약 1000 °C의 점화원에 의한 착화 및 화염전파가 발생하지 않았으며, 퇴적분진 및 부유분진의 자연발화 위험성은 각각 800 °C 및 900 °C에서 착화 및 화염전파가 발생하지 않았다. 그러나 10 kJ의 화학점화기를 이용한 폭발시험에서는 3종류 모두 500 kPa 이상의 폭발압력을 나타내는 것으로 평가되었다.

따라서 본 위험성평가의 대상이 되는 분진 3종은 퇴적 조건에서 착화 및 화염전파가 용이하게 발생하는 인화성 고체⁶⁾는 아니지만 활성분위기에서 산화반응이 발생하며, 최소점화에너지 및 발화온도가 높기 때문에 일반적인 유기물 분진과 비교하여 분진 폭발의 감도는 낮다고 할 수 있으나, 충분한 에너지가 주어지는 경우에는 St1에 해당하는 폭발등급을 갖기 때문에 불활성화나 부유분진의 발생 자체를 원천적으로 방지하

6) GHS 분류기준에 의한 구분으로 유기물질의 경우 착화 후 화염전파 속도가 2.2 m/s를 초과하는 물질.

는 등의 대책수립이 불가능한 경우에는 분진폭발에 의한 위험을 예방하기 위하여 다음과 같은 안전대책을 고려할 필요가 있다고 있다.

- 공정상 분진 농도의 컨트롤이 어려운 경우에는 착화원 대책을 우선적으로 고려하여 용접, 용단 및 그라인더 등의 작업을 지양.
- 분진이 퇴적된 설비의 점검구를 한 번에 개방하는 경우에는 외부 공기의 유입이나 부착된 분진이 탈락, 낙하하면서 분진운이 형성되어 분진폭발의 위험성이 있으므로, 개방 전 살수나 스티밍(steaming) 등 분진운 발생의 억제방법 고려.
- 대형 분진 저장조를 사용하면 분진폭발한계 이상의 농도가 공간 내에 형성되어 분진폭발 위험성이 증가할 수 있으므로 가능하면 저장조를 작게 하거나 여러 개의 저장조로 분할하여 설치.
- 폭발과압에 따른 설비 파손이나 폭발압 유출로 인한 작업자への 상해 등을 예방하기 위하여 집진기, 버킷엘이베이터, 사일로 등 대량의 부유분진이 발생하는 주요 설비에 대하여 안전설비(폭발 방산구, 폭발억제장치, 화염전파 차단장치 등)등의 설치를 검토.

이외에 보다 자세한 기술적인 내용들은 KOSHA GUIDE “P-131-2013 : 화학공정에서의 분진폭발 방지에 관한 기술지침” 및 “D-43-2012 : 집진설비 분진폭발 방지 기술지침” 등을 참조할 것을 권장한다.

V. 요약 및 결론

본 위험성평가에서는 최근 그 중요성이 강조되고 향후 활용성이 증가할 것으로 예상되는 소재산업의 주요 제품 중에 하나인 인조흑연의 원료물질 중 침상코크스 제조공정에서 발생하는 3종류의 분진에 대하여 다양한 평가 장비를 이용하여 물리적위험성을 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 레이저회절 방식을 이용한 입도분석결과, 50% 누적 평균입도를 기준으로 체적 평균 입경은 (50 ~ 150) μm , 수평균 입경은 (1.7 ~ 85) μm 로 측정되었으며, NC #2를 제외하고는 평균입경비율이 (28 ~ 50)사이의 값을 보여서 상대적으로 작은 크기의 입자가 많은 것으로 나타났으며, 체적평균 입도를 기준으로 분진운 형성 및 분진폭발의 가능성이 있는 것으로 평가되었다. 또한 전자주사현미경을 이용한 외형분석에서는 문헌에서 보이는 전형적인 침상코크스의 흐름형태 미세 구조를 갖는 것으로 나타났다.
- 열중량분석기를 이용한 열적안정성 평가결과, 평가대상 3종이 모두 질소분위기에서는 1000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 특이할만한 질량감소 및 발열 peak이 관측되지 않았으나, 공기분위기에서는 약 650 $^{\circ}\text{C}$ 를 전후로 해서 산화반응에 의한 분해로 인하여 투입 시료의 초기 대비 약 99 %이상의 질량감소가 발생하였다. 또한 500 $^{\circ}\text{C}$ 까지 모든 시료에서 분위기와 상관없이 질량감소가 관측되지 않았기 때문에 분진폭발 등에 영향을 줄 수 있는 수분 및 휘발성 물질의 함량은 무시할 수 있는 것으로 나타났다.
- 퇴적 분진의 화재위험성을 평가하기 위해 실시한 연소거동 및 퇴적 분진의 최소 발화온도 평가결과, 3종류 모두 나화(naked flame) 및 고온 열선에 의한 착화 및 화염 전파가 발생하지 않아서 연소 등급 “1”로 평가되었다. 그리고 퇴적 분진의 MIT는 각각 NC #1이 457 $^{\circ}\text{C}$ 이상, NC #2가 479 $^{\circ}\text{C}$ 이상 그리고 NC #3이 485 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로 평가되었다.
- 부유분진의 폭발위험성을 평가한 20L 분진폭발 시험결과, NC #1은 최대폭발 압력 609 kPa, 최대폭발압력상승속도 16574 kPa/s이었으며, NC #2는 최대폭발 압력 560 kPa, 최대폭발압력상승속도 7800 kPa/s 그리고 NC #3은 최대폭발압력

570 kPa, 최대폭발압력상승속도 8000 kPa/s로 모든 시료가 폭발등급 “St1”에 해당하는 분진폭발 위험성을 갖는 것으로 나타났다. 그러나 폭발하한 농도는 시료가 상대적으로 큰 점화에너지를 갖기 때문에 표준 시험규격 조건에서 평가가 불가능 하였다.

- G-G furnace를 이용한 부유분진의 최소발화온도 평가결과, 평가장비의 가용 최대온도인 900 °C에서 화염이 발생하거나 외부로의 화염전파에 의한 자연발화가 관측되지 않았으며, 해당 시료의 부유분진 최소발화온도는 900 °C이상인 것으로 평가되었다.

이상의 결과를 종합하면, 평가 대상 물질인 침상코크스 제조공정에서 발생한 3종의 분진은 퇴적 조건에서 착화 및 화염전파가 용이하게 발생하는 인화성 고체는 아니지만 활성분위기에서 산화반응이 발생하며, 최소점화에너지 및 발화온도가 높기 때문에 일반적인 유기물 분진과 비교하여 분진폭발의 감도는 낮다고 할 수 있다. 그러나 충분한 에너지가 주어지는 경우에는 최소 560 kPa 이상의 폭발압력을 동반하는 분진폭발이 발생할 수 있으며, St1에 해당하는 폭발등급을 갖기 때문에 불활성화나 부유분진의 발생 자체를 원천적으로 방지하는 등의 대책을 수립할 수 없는 경우에는 분진폭발에 의한 위험을 예방하기 위하여 주기적인 청소 및 점화원 제거 등의 기본적인 대책 이외에 폭발방산구 설치 등 사고발생 시 피해를 저감하기 위한 공학적 대책을 고려할 필요가 있다고 할 수 있겠다.

참고문헌

- 1) 지식경제부&한국화학연구원 「C-산업의 현황 및 육성방안 연구(요약본)」, (2012).
- 2) 산업안전보건연구원 위험성연구부 기술보고서, HRD-2019-0003 “화학물질의 물리적위험성 시험평가 결과요약서”, (2019).
- 3) 팽성일, “한국 소재 부품산업의 현황과 과제”, KIET 산업경제, (2019).
- 4) 한국과학기술기획평가원 “2015 예타보고서, 탄소산업 클러스터 조성사업”, (2015).
- 5) 박양덕, “전기로용 인조흑연 전극봉 제조기술”, 고분자과학과 기술, (1997).
- 6) CMI 株式會社, “2018年黒鉛電極市場の概況”, (2018).
- 7) 相原洋一, “コールタール工業の現状と課題”.
- 8) 三菱ケミカル株式會社 出版事業所, “化石の奇跡”
- 9) 山川理, “鐵づくりの副産物を炭素材と化學品原料に変える石炭化學”, NIPPON STEEL MONTHLY, (2010).
- 10) 일본공개특허 2011-522102, “コールタールから低パッフイングニードルコークスを生成する方法”.
- 11) 일본공개특허 特開平10-316972, “ニードルコークスを製造方法”.
- 12) 일본공개특허 特開2003-183669, “ニードルコークスを製造方法”.
- 13) 일본공개특허 特開平 6 -162246, “高品質ニードルコークスの製造方法”.
- 14) 일본공개특허 特開2001-38378, “ニードルコークスの製造方法”.
- 15) 정석균 등, “주사전자현미경의 기본원리와 응용(part II)”, KIC News, Vo. 13, No. 1, (2010).
- 16) Humala Paulus Halim 등, “Preparation of needle coke from petroleum by products”, CARBON letters, Vol. 14, No. 3, (2013).
- 17) KS A ISO 13320, “입자 크기 분석-레이저 회절법”, (2014).
- 18) KOSHA GUIDE “P-131-2013, 화학공정에서의 분진폭발 방지에 관한 기술지침”, (2013).
- 19) KOSHA GUIDE “D-43-2012), 집진설비 분진폭발 방지기술 지침”, (2012).

연 구 진

- 연구 기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부)
 - 연구원 : 이정석 (위험성연구부)
서동현 (위험성연구부)
최이락 (위험성연구부)
박효진 (위험성연구부)
 - 연구기간 : 2019. 08. 1. ~ 2019. 9. 30.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

침상코크스 제조공정 발생 분진의 물리적위험성 평가

2020-산업안전보건연구원-108

- **발행처** : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실
 - **발행인** : 산업안전보건연구원장
 - **발행일** : 2020년 3월
 - **주소** : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - **전화** : 042) 869-0331~0336
 - **F A X** : 042) 863-9002
 - **Homepage** : <https://www.kosha.or.kr/oshri/index.do>
-