

화학사고 예방을 위한

실리콘(Si) 분말의 화재·폭발 위험성평가

2022년도 화학물질 위험성평가 보고서

실리콘 분말의 화재·폭발 위험성평가

요 약 문

최근 실리콘 분말을 취급하는 사업장에서 폭발·화재 사고가 발생하였다. 리튬이온전지의 음극재 소재로 실리콘의 사용량이 증가될 것으로 예상되는 상황에서 유사한 사고가 발생할 가능성이 있으므로 실리콘을 생산 및 취급하는 사업장에 실리콘의 화재·폭발 위험성에 대한 정보를 충분히 제공할 필요가 있다. 그러나 인터넷 등에 공개되어 있는 MSDS에는 화재폭발 관련 특성에 대한 시험결과값이 제시되어 있지 않은 경우가 대부분이다. 따라서 본 위험성평가에서는 실리콘의 화재폭발 특성 분석을 위한 시험을 수행하고 그 결과를 제공함으로써 실리콘을 취급하는 사업장에서 화재폭발 사고를 예방하기 위해 활용할 수 있도록 하고자 하였고, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 실리콘 분말 시료는 2종의 원료 덩어리를 분쇄한 시료(A-1; 국내산, B-1; 수입산) 및 2종의 원료(A-1, B-1)를 미분화한 2종의 분말(A-2, B-2)을 사용하였다. 실리콘 분말 시료(A-2)의 부피 기준 입자경 평균은 $1.698\ \mu\text{m}$ 로 측정되었고, 최대폭발압력은 8.7 bar, 최대폭발압력 상승속도는 372 bar/s, 분진폭발지수는 $101\ \text{bar}\cdot\text{m/s}$ 로 측정되었다. 실리콘 분말의 폭발등급은 “St 1”으로 폭발 위험성이 보통인 물질인 것으로 확인되었다. 그리고 폭발하한농도는 $100\ \text{g/m}^3$, 최소점화에너지는 $[3\ \text{mJ} < \text{MIE} < 10\ \text{mJ}]$ 로 측정되어 해당 실리콘 분말은 점화원에 민감한 것으로 나타났다.
2. 실리콘 분말에 대한 열중량분석(TGA) 결과, 국내산 원료 시료(A-1)는 $(32 \sim 78)\ ^\circ\text{C}$ 범위에서 수분의 증발로 인해 약 45 %의 질량이 감소하였으며, 수입산 원료 시료(B-1)는 시료 내 함유된 유분의 휘발 및 산화분해로 인해 $(66 \sim 353)\ ^\circ\text{C}$ 에서 약 6 %의 질량감소를 나타내었다. 국내산 원료를 미분화한 시료(A-2)와 수입산 원료를 미분화한 시료(B-2)는 $300\ ^\circ\text{C}$ 이하에서 $(0.5 \sim 1)\ %$ 의 미미한 질량감소가 관찰되었다.
3. 실리콘 분말 시료(A-2)는 주변 공기의 온도가 $630\ ^\circ\text{C}$ 일 때 발화가 되지 않는 것으로 관찰되었으나, 가열장치의 표면온도가 약 $580\ ^\circ\text{C}$ 일 때에도 표면에 0.02 g 미만의 소량의 분말이 접촉하는 경우에 불꽃이 발생하는 현상이 관찰되어 시험 기준에 따른 최

소발화온도의 정확한 측정은 어려운 것으로 판단되었다.

4. 실리콘 분말에 대한 마찰감도 시험에서 최저 78.5 N의 마찰력이 인가되었을 때 불꽃이 발생하였다. 따라서 일정 수준 이상의 마찰에너지에 의해서 분해 또는 착화 가능성이 있는 것으로 평가되었다.

본 위험성평가에서 시험·평가한 분진폭발지수(Kst) 및 최소점화에너지 등을 기초로 실리콘 분말의 화재·폭발 위험성을 평가하면 실리콘 분말은 점화에 매우 민감하고 폭발강도도 커서 금속 분진이나 플라스틱 분진에 준하는 위험성 평가와 예방대책 수립이 필요할 것으로 판단되었다. 그리고 실리콘 분말의 취급, 가공 또는 제조공정에서 발생하는 분진의 화재·폭발사고 위험성과 폭발강도가 금속 분진이나 플라스틱 분진과 유사한 수준인 것으로 나타났다. 따라서 실리콘 분말에 의한 화재·폭발 사고를 예방하기 위해서는 불활성화(inerting)를 이용한 분진폭발 분위기 형성 방지, 점화원 제거, 정전기 제거를 위해 설비 접지 및 본딩 실시, 제품(분말)포장공정의 안전 확보, 물질안전보건자료 교육 실시 및 화재·폭발 위험성평가 등의 대책수립이 필요할 것으로 판단되었다.

중심어 : 실리콘, 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 최소점화에너지, 최소발화온도, 분진폭발지수, 마찰감도

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 배경 및 목적	1
2. 위험성평가 대상물질	3
3. 평가 범위 및 내용	5
II. 시험장비 및 방법	7
1. 입도분석	7
2. 열중량 분석 시험	9
3. 분진폭발특성 시험	11
4. 최소점화에너지 측정시험	14
5. 최저발화온도 측정시험	16
6. 마찰감도시험	18
III. 결과 및 고찰	21
1. 입도	21
2. 열중량	25
3. 분진폭발특성	27
4. 최소점화에너지	32
5. 최저발화온도	36
6. 마찰감도	37
7. 분진의 위험성평가 및 화재·폭발 예방대책	41
IV. 요약 및 결론	43
V. 참고문헌	45

표 차례

<표 1-1> 위험성평가 대상 시료	3
<표 1-2> 평가항목별 시험방법 및 시험내용	6
<표 2-1> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이상의 시료	8
<표 2-2> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이하의 시료	9
<표 2-3> 열분석 측정방법의 종류	9
<표 2-4> TGA 시험장비 제원	10
<표 2-5> 분진폭발특성 시험에 적용된 시험규격	14
<표 2-6> 마찰 감도 시험기의 추와 하중(N)의 관계	19
<표 2-7> 마찰 감도 폭발/불폭발의 판정기준	20
<표 2-8> 마찰감도 등급표	20
<표 3-1> 시료 A-2의 입도분석 실험 결과 (부피기준)	22
<표 3-2> 시료 A-2의 입도분석 실험 결과 (수기준)	22
<표 3-3> TGA 시험조건	25
<표 3-4> TGA 시험결과	25
<표 3-5> 분진폭발 등급	29
<표 3-6> 시료 A-2의 폭발압력상승속도, 분진폭발지수(Kst), 최대폭발압력	30
<표 3-7> 실리콘 분말 시료의 최소점화에너지 시험결과	34
<표 3-8> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도	35
<표 3-9> 분진의 정전기 예방 지침	35
<표 3-10> 시료 A-1에 대한 마찰감도 평가결과	37
<표 3-11> 시료 A-2에 대한 마찰감도 평가결과	38
<표 3-12> 시료 B-1에 대한 마찰감도 평가결과	39
<표 3-13> 시료 B-2에 대한 마찰감도 평가결과	39
<표 3-14> 시료별 마찰감도 평가결과 요약	40
<표 3-15> 실리콘 분말 시료의 화재·폭발 특성 데이터	41

그림 차례

[그림 1-1] 음극재 시장 전망	2
[그림 1-2] 평가 대상 시료	4
[그림 1-3] 실리콘 분말 시료의 전자현미경 사진	4
[그림 2-1] 입도분석 장치	8
[그림 2-2] TGA(Thermo gravimetric analysis)	10
[그림 2-3] Modified Hartmann Apparatus	12
[그림 2-4] Siwek 20-L Apparatus	13
[그림 2-5] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)	15
[그림 2-6] 부유분진 발화온도 시험장치	17
[그림 2-7] 부유분진 발화온도 시험장치 개요도	17
[그림 2-8] 마찰감도 시험기	18
[그림 3-1] 실리콘 분말 시료 A-2의 입도분포 그래프 (부피기준)	23
[그림 3-2] 실리콘 분말 시료 A-2의 입도분포 그래프 (수기준)	23
[그림 3-3] 실리콘 분말 시료 B-2의 입도분포 그래프 (부피기준)	24
[그림 3-4] 실리콘 분말 시료 B-2의 입도분포 그래프 (수기준)	24
[그림 3-5] 실리콘 분말 시료의 TGA 결과	26
[그림 3-6] 분진폭발 시험장치로부터 받은 시험자료	27
[그림 3-7] 분진폭발 시험장치로부터 받은 시험자료	28
[그림 3-8] 농도변화에 따른 폭발압력 측정결과 그래프	30
[그림 3-9] 농도변화에 따른 폭발압력 측정결과 그래프	31
[그림 3-10] 실리콘 분말 시료(B-2)의 부유분진의 최소점화에너지 측정 사진(10 mJ) ·	33
[그림 3-11] 실리콘 분말 시료 A-2의 최소점화에너지 측정시험 결과	33
[그림 3-12] 실리콘 분말 시료 B-2의 최소점화에너지 측정시험 결과	34
[그림 3-13] 실리콘 분말 시료(A-1)의 마찰감도 시험 결과	37
[그림 3-14] 실리콘 분말 시료(A-2)의 마찰감도 시험 결과	38

[그림 3-15] 실리콘 분말 시료(B-1)의 마찰감도 시험 결과	39
[그림 3-16] 실리콘 분말 시료(B-2)의 마찰감도 시험 결과	40

I. 서 론

1. 배경 및 목적

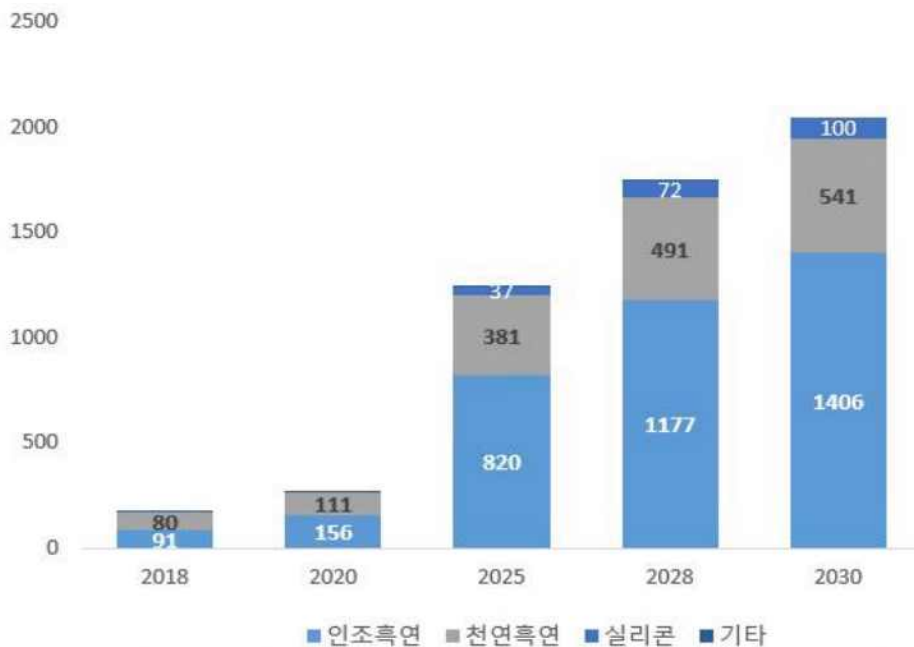
우리나라에서 실리콘은 통상적으로 사용되는 단어지만 영어로는 ‘Silicon’과 ‘Silicone’의 두 개의 단어로 구별된다. Silicon은 화학적 원소 중 하나로 원소기호는 Si(규소)이다. 실리콘(Si)은 자연계에서 유리상태로 산출되지 않고 산화물·규산염 등으로 존재하며, 암석권의 주요 구성성분 중 하나로 반도체 분야 등에 응용되고 있다(두산백과사전, 2022). Silicone은 규소에 탄소·수소 등을 결합시켜 만드는 유기 규소 화합물의 고분자 중합체로서 수지·기름·고무 및 가스 등 자유로운 모양으로 만들 수 있으며 내열성, 절연성이 크고 물을 흡수하지 않으므로 응용범위가 넓다(두산백과사전, 2022).

실리콘(Si)은 반도체 소재로 다양하게 사용되어 왔으나, 최근에는 리튬이온전지(Lithium-ion Battery)의 음극재로도 활용되고 있다. 리튬이온전지는 양극과 음극 사이에서 리튬이온이 상호 간 이동하며 충·방전을 반복적으로 수행하는 전지로(문희성, 2021), 실리콘을 음극재로 사용할 경우 현재 음극재에 주로 사용되는 흑연보다 에너지 밀도를 이론적으로는 10배 정도까지 높일 수 있는 장점이 있다(이넷뉴스, 2022). 전기자동차 배터리의 경우 배터리 음극재에 실리콘 함량이 높을수록 주행거리를 향상시킬 수 있으며, 충전시간은 단축할 수 있다(이넷뉴스, 2022).

이와 같은 장점 때문에 배터리 음극 소재로서 실리콘(Si)을 이용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 배터리 음극재에서의 실리콘의 비중과 시장규모가 [그림 1-1]과 같이 확대될 것으로 예상되고 있다(문희성, 2021). 이에 따라 국내에서도 실리콘을 취급하는 사업장이 증가할 것으로 예상된다. 국내의 대기업이 2024년부터 실리콘 음극재를 생산할 예정인 것으로 보도되었고(이넷뉴스, 2022), 모 전자회사는 2023년부터 실리콘 음극재 양산을 위해 투자하기로 발표하였다(THEELEC, 2022; THEELEC, 2021; 중앙일보, 2021). 그러나 실리콘은 폭발성이 있는 물질이기 때문에 사업장에서 실리콘을 취급할 때에는 주의가 필요하며, 분진폭발 위험이 있는 미세한 가루 형태의 실리콘 분말을 취급하는 경우에는 더욱 주의가 필요하다.

최근 국내외에서 실리콘 분말 취급 중 여러 건의 사고가 발생한 것으로 확인되었다. 2022년 1월에는 국내 실리콘 분말 제조 공장의 건조설비에서 폭발사고가 발생하여 공장 외벽 일부가 파손되고 화재로 이어졌고, 다음날 복구 작업 도중 발생한 작은 불씨가 공장

내부에 쌓아 놓은 실리콘 분말을 착화시켜 추가 화재가 발생하였다. 2021년 중국의 신장(Xinjiang)에 있는 한 실리콘 생산업체 공장에서도 폭발이 발생하였고(Dust Safety Science, 2021), 2019년 12월에는 네덜란드 실리콘 카바이드 생산공장에서 분진폭발이 발생하였다(Dust Safety Science, 2019).



[그림 1-1] 음극재 시장 전망 (단위: 천 톤)

[출처: 문화성(2021), 리튬이온전지 음극재 기술 및 시장동향(2021)에서 재인용]

(원문: SNE Research, www.sneresearch.com)

이와 같은 실리콘 분말에 의한 폭발·화재 사고는 실리콘을 생산하는 업체뿐만 아니라 실리콘을 취급하는 사업장에서도 발생할 가능성이 있다. 따라서 실리콘의 화재폭발 위험성에 대한 정보를 실리콘을 취급하는 사업장에 충분히 제공함으로써 유사한 사고를 예방할 필요가 있다. 그러나 인터넷 등에 공개되어 있는 MSDS 상에는 화재폭발 특성과 관련된 시험결과값이 제시되어 있지 않은 경우가 대부분이다.

따라서 본 위험성평가에서는 실리콘의 화재폭발 특성 분석을 위한 시험을 수행하고 그 결과를 제공함으로써 실리콘을 취급하는 사업장에서 화재·폭발 사고를 예방하기 위해 활용할 수 있도록 하고자 하였다.

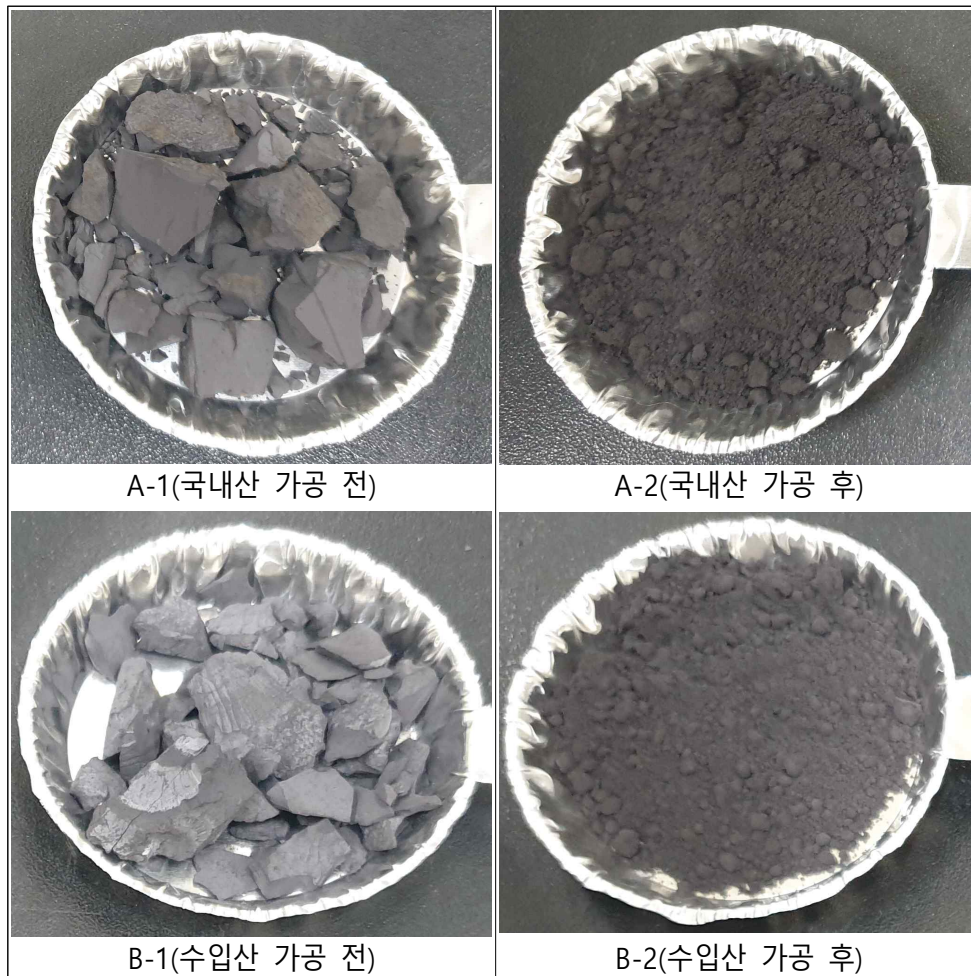
2. 위험성평가 대상물질

본 위험성평가에서는 2차전지의 음극재 원료로 사용되는 실리콘(Si) 분말에 대한 물리적 위험성 시험 및 평가를 수행하였다. 시험에 사용된 시료는 건조나 분쇄 등의 전처리를 하지 않고 사업장에서 제공받은 상태 그대로 사용하였다. 다만, 실리콘 분말 생산 설비에 투입하기 전의 원료 상태의 시료는 덩어리 상태로 되어 있어 그 자체로 시험이 불가하였기 때문에 도자기로 된 막자와 막자사발을 이용하여 최대한 갈아서 분말 상태로 만든 후 시험을 수행하였다.

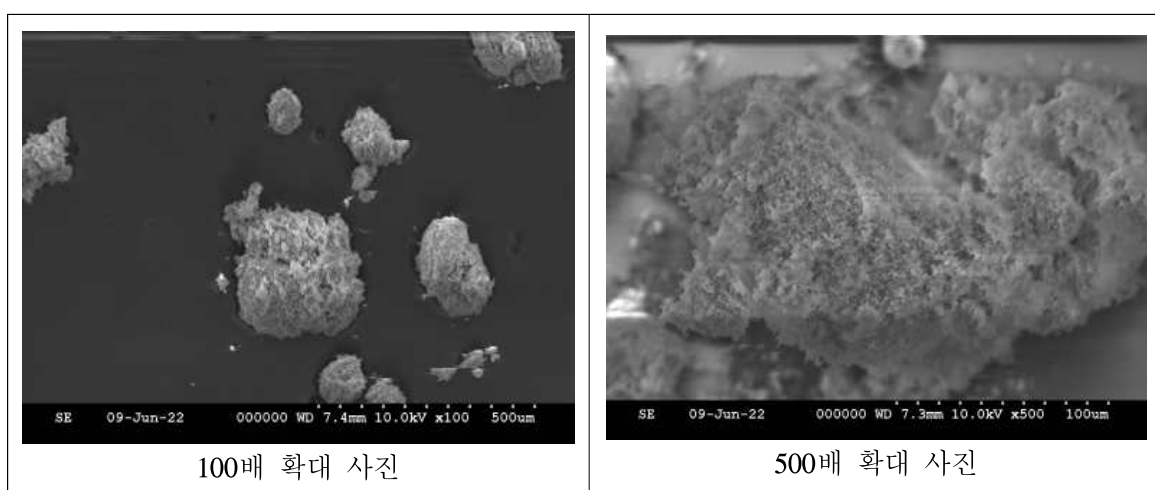
시험에는 <표 1-1>과 같이 총 4종의 시료를 사용하였고, 국내산 원료를 이용하여 생산한 제품인 A-2 시료를 중심으로 시험을 수행하였다. 나머지 물질에 대해서는 물질의 특성 비교를 위해 일부 항목에 대해서만 시험을 수행하였다. [그림 1-2]는 시험에 사용한 실리콘 시료의 사진이며, [그림 1-3]은 시료(A-2)의 전자현미경 사진이다.

<표 1-1> 위험성평가 대상 시료

시료명	시료 상태	세부 사항
A-1	조각(덩어리)	실리콘 분말을 생산하기 위한 국내산 원료 물질
A-2	분말	국내산 원료(A-1)를 가공하여 분말 상태로 제조한 물질
B-1	조각(덩어리)	실리콘 분말을 생산하기 위한 수입산 원료 물질
B-2	분말	수입산 원료(B-1)를 가공하여 분말 상태로 제조한 물질



[그림 1-2] 평가 대상 시료



[그림 1-3] 실리콘 분말 시료의 전자현미경 사진(시료2)

3. 평가 범위 및 내용

분진(Dust)은 가연성 분진(Combustible dust)과 가연성 부유물(Combustible flyings)을 포함하는 포괄적인 용어이다. 가연성 분진은 공기 중에 부유할 수 있으며, 자중에 의해 침적될 수 있는 미세한 고체 입자로 공기 중에서 연소 및 발염할 수 있고, 대기압 및 정상온도에서 공기와 폭발성 혼합물을 형성할 수는 있는 것을 뜻한다(한우섭 등, 2016; 한우섭 등, 2019).

분진폭발은 고체 미립자 물질이 공기 중에 부유한 상태에서 충분한 에너지의 점화원이 존재할 때 발생한다. 그 피해 결과가 인적, 물질적 및 산업생산에 영향을 준다는 측면에서 가스폭발과 유사하다. 분진폭발과 가스폭발을 구별하는 주요인자는 폭발을 일으키는 연료의 상이 고체상과 가스상 이라는 것이다. 그러므로 분진폭발을 예방하고 피해결과를 완화시키는 지배적인 인자는 분진의 입도라고 할 수 있다(한우섭 등, 2016; 한우섭 등, 2019).

분진의 모양은 구형, 구형에 가까운 형태, 플레이크(Flakes), 섬유(Fibers) 및 면모(Flocculent)와 같이 다양하다. 그리고 분진폭발은 가스폭발보다 특성화하기가 어렵다. 왜냐하면 가스폭발은 분자량이 적고 입자가 균일한 것으로 볼 수 있으나 분진폭발은 입자의 크기와 분자량이 다양하고 중력이 입자의 거동에 영향을 주기 때문이다. 또한 폭굉보다는 폭연으로 나타내는 것이 일반적이다(한우섭 등, 2016; 한우섭 등, 2019).

분진폭발이 발생하기 위해서는 분진이 가연성이면서 대기 중에 부유되어 있어야 하고, 폭발농도 범위 내에 농도가 분포해야 하고, 화염 전파를 일으킬 수 있는 입도의 분포를 가져야 하고, 연소를 지속할 수 있는 충분한 양의 산화제가 있어야 하며, 화염 전파를 개시하기에 충분한 에너지의 점화원이 존재하여야 한다. 분진폭발은 탄광이나 식품가공 산업, 목재 및 제지 산업, 발전 산업(분쇄 석탄, 이탄), 금속 및 금속가공 산업(금속 분말 및 분진), 화학공정 산업(의약품, 염료, 농약), 고무 산업 및 섬유산업(면, 울) 등 다양한 산업분야에서 발생하고 있으며, 점화원으로는 화염과 직접가열, 고온작업, 백열 물질, 고온표면, 정전기 불꽃, 전기 불꽃, 마찰 불꽃, 충격 불꽃, 자체발열 또는 자연발화, 정전기, 조명기구 등이 작용되고 있다(한우섭 등, 2016; 한우섭 등, 2019).

작업장 내에서 분진의 폭발위험성을 평가하고 안전기준을 수립하기 위해서는 취급되거나 가공되고 있는 분진들의 폭발 특성을 아는 것이 중요한데, 분진의 폭발 특성은 일반적으로 폭발 강도(Severity of explosion)와 폭발 가능성(Likelihood of explosion)의 두 그룹으로 분류할 수 있다. 최대폭발압력과 최대폭발압력상승속도는 폭발 강도를 추정하는 주요인자로서 유럽이나 미국의 표준 규격(EN 14034-1, EN 14034-2, ASTM E 1226)에 따른 1 m³ Vessel 이나 20 L Sphere 형태의 장치를 사용하여 시험한다. 그리고 폭발 가능성을 추

정하는 주요 인자로서는 폭발하한농도, 최소산소농도, 부유분진의 최소점화온도, 퇴적분진의 최소점화온도, 최소점화에너지, 정전기 체적저항률, 정전기 대전성 등이 있으며, 유럽이나 미국의 표준 규격(EN 14034-3, ASTM E 1515, ASTM E 1491 등)에 따라서 시험을 실시한다. 또한 폭발강도와 폭발 가능성을 조합하여 분진을 취급하거나 가공 작업 중에 발생할 수 있는 분진의 폭발위험성을 결정하고 화재·폭발사고 예방대책 수립에 활용하고 있다.

본 위험성평가에서는 실리콘 분말의 물리·화학적 특성에 대한 선행 조사를 바탕으로 실리콘 분진에 의해 발생할 수 있는 화재·폭발 사고의 위험성을 시험결과를 기초로 평가하였다. 먼저 공정의 반응온도 증가에 따른 열분해 위험성 등 열적 거동의 특성을 조사하기 위하여 열중량분석시험장치(TGA, Thermo Gravimetric Analysis)를 활용하여 승온 속도 변화에 따른 열안정성을 관찰하고 평가하였다. 다음으로 최대폭발압력(P_{max}), 최대폭발압력 상승속도($(dP/dt)_{max}$), 부유 상태에서의 최소점화에너지, 폭발하한농도 시험을 수행하고, 분진폭발지수(K_{st})와 폭발강도(Explosion Severity)와 점화민감도(Ignition sensitivity)의 조합으로 구성된 폭발지수(Explosion index)를 산출하여 화재·폭발 위험성을 고찰하였다. 또한 부유분진이 발화하는 최저온도를 측정하기 위한 시험과 마찰감도 시험을 수행하였다. 추가로 자연발화점 시험을 수행하였으나 보유하고 있는 시험장비로는 측정이 불가하여 본 보고서의 내용에서는 제외하였다. 참고로, 인터넷에 공개되어 있는 실리콘 MSDS에서는 자연발화점을 780 °C으로 제시하고 있다. <표 1-2>에는 본 위험성평가에서 수행한 시험항목 및 시험내용과 대상을 요약하여 기술하였다.

<표 1-2> 평가항목별 시험방법 및 시험내용

평가항목	시험방법	시험내용	대상시료
입도분석	KS A ISO 13320	레이저 회절/산란법에 의한 건식입도분석으로 고체 시료의 평균 입자크기 및 분포 평가	A-2 B-2
열중량분석 (TGA)	ASTM E 2550-11	시료 내 저비점 물질 존재 여부와 활성/불활성 분위기에서 시료의 열적 안정성평가	A-1, 2 B-1, 2
분진폭발특성	BS EN 14034	부유분진의 폭발강도, 폭발하한농도	A-2
		최소점화에너지	A-2, B-2
마찰감도시험 (BAM Friction)	KS M 4802-4.2.3 : 2006	화약류 성능시험에 의한 마찰감도 시험	A-1, 2 B-1, 2
최저발화온도	IEC 61241-2-1	부유분진(분진운)이 발화할 수 있는 최저 주변 온도 측정 시험	A-2 B-2

Ⅱ. 시험 장비 및 방법

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 적정한 농도의 시료가 순환하는 cell에 레이저가 투사되면 이 레이저는 입자에 의해 표면에서 산란되게 되고, 수십 개의 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.

(1) 장비명

가) 장비명 : Beckman Coulter LS 13320 : Dry powder system

나) 제조사 : Beckman Counter

(2) 장비 구성 및 사양

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

나) 측정 가능한 입도범위 : 0.4~2,000 μm



[그림 2-1] 입도분석 장치

2) 시험 방법

(1) 시험 규격 : KS A ISO 11357-1

(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 산출한다.

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

<표 2-1> 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이상의 시료

입도 평균값	최대허용편차
D ₁₀	5 %
D ₅₀	3 %
D ₉₀	5 %

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

입도 평균값	최대허용편차
D ₁₀	10 %
D ₅₀	6 %
D ₉₀	10 %

2. 열중량 분석 시험

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 3-3>과 같다. 본 시험 평가에서는 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

<표 2-3> 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

열중량분석기(TGA, Thermo Gravimetric Analysis)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, 미세저울(microbalance)에 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 조성 비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass Spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, Mass Spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생된 가스를 정성분석 할 수 있다.

1) 시험장비

열중량분석기는 스위스의 METTLER TOLEDO에서 제작한 시험장비(모델명 TGA/DSC1)로 [그림 10]에 나타내었다. TGA는 Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 모듈(module)과 (-28 ~ 150) °C의 작동범위를 갖는 Circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass Spectrometer로 구성되어 있고 사양은 <표 12>와 같다.



(a) TGA

(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 2-2] TGA(Thermo gravimetric analysis) 장비

<표 2-4> TGA 시험 장비 제원

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

- (1) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- (2) 시험조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µl로 매우 소량이기 때문에 불균

일 혼합물일 경우 측정결과와 재현성에 영향을 줄 수 있다.

- (3) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 (5 ~ 6) mg을 분취하여 alumina (Aluminum oxide) 재질의 open pan에 시료를 담아 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 m/min)에서 10 °C/min의 승온속도로 (30 ~ 1,000) °C의 온도범위에서 측정하였다.

3. 분진폭발특성 시험

가연성 분진(Combustible dust)을 취급, 가공, 또는 제조하는 경우에는 언제든지 폭발 위험성이 존재한다. 분진폭발 위험성의 크고 작음은 분진의 형태와 가공, 제조 등의 방법에 따라 달라진다. 분진폭발의 위험성평가와 예방대책은 아래와 같은 시험 평가 결과를 기초로 하여 수립된다.

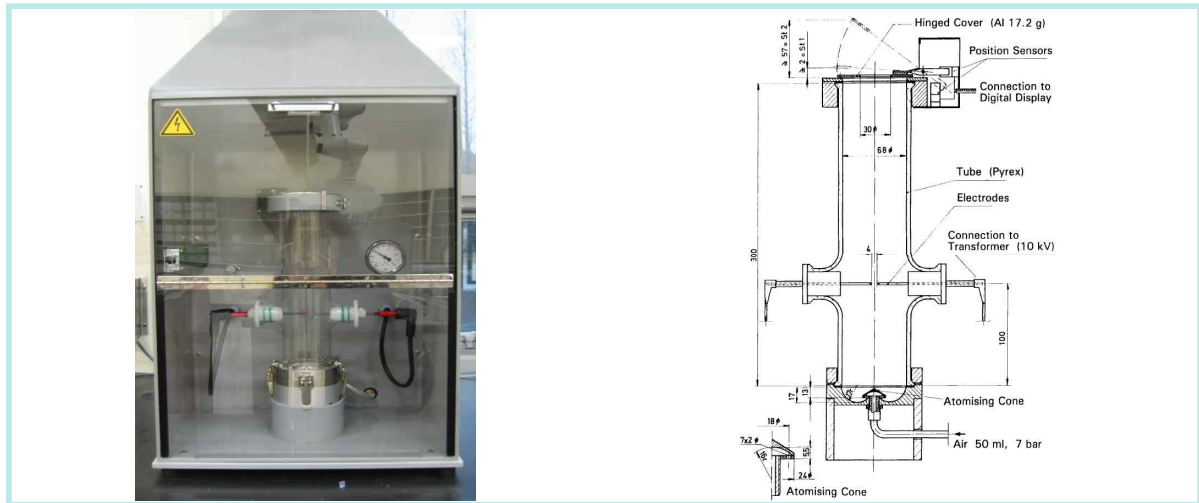
부유분진의 폭발 특성치는 폭발성(Explosibility), 최대폭발압력(P_{max}), 분진폭발지수(K_{st}), 폭발하한농도(LEL), 최소산소농도(LOC) 등이 있다. 분진폭발특성치 측정을 위한 국제표준의 실험장비는 1 m³ Vessel 과 20-L Sphere의 두 가지 장비가 있으며, 최근에는 편리하고 비용이 적게 드는 20 Litre Sphere Test Apparatus를 많이 사용하고 있다. 또한 분진폭발 특성값의 일부를 사전시험(Screening Test) 할 수 있는 장비로서 Modified Hartmann Apparatus가 사용되고 있다.

1) Modified Hartmann Apparatus

본 장비는 분진/공기 혼합물의 폭발성 여부 등을 측정할 수 있는 시험 장비이다. 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.

(1) 장비명 : Modified Hartmann apparatus

(2) 제작사 : Kühner(스위스)



[그림 2-3] Modified Hartmann Apparatus

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

분진을 장비의 원통형 유리 튜브 바닥에 넣고 연속적인 점화원(Continuous spark source : 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.

시료 분진이 착화되거나 시험장비에 경첩으로 구성되어 있는 커버가 열리게 되면 분진 폭발이 가능한 물질로 분류되며, Indicating Instrument가 1을 지시하는 분진폭발은 실제 St 1(dust explosion class) 분진으로 간주된다. 하지만 “St 0”과 “St 2”의 분진으로서 판명하기 위해서는 추가로 20-L Apparatus를 활용한 시험이 수행되어야 한다. 만약 점화가 이루어지지 않았다면 분진폭발 가능성이 없는 것으로 완전히 간주되어서는 안 되며, 20-L Apparatus를 사용하여 추가 시험을 실시한 후에 최종 판정하여야 한다.

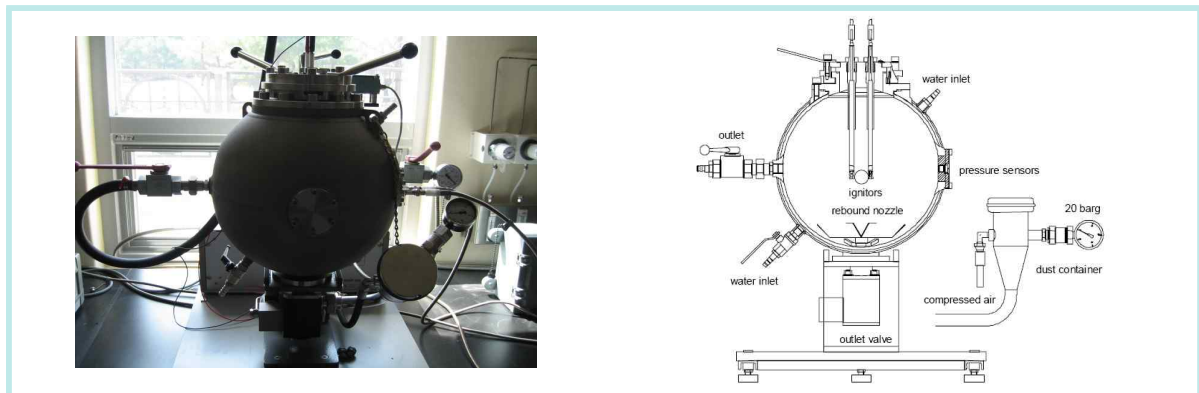
2) Siwek 20-L Apparatus

본 시험장비는 분진/공기 혼합물의 폭발 파라미터를 밀폐된 20 L의 구형 용기로 측정하는 장비이다. 장비에서 측정할 수 있는 폭발 파라미터로는 분진 폭발성(Dust explosibility), 폭발하한계(Low explosion limit, LEL), 최대폭발압력(Maximum explosion overpressure, $P_{\max}$), 최대폭발계수(Maximum explosion constant, $K_{\max}$), 분진폭발지수(Dust explosion index, K_{st}), 한계산소농도(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.

- (1) 장 비 명 : Siwek 20-L Apparatus
- (2) 제 작 사 : Kühner(스위스)
- (3) 운전압력 : (0 ~ 30) bar
- (4) 장비의 구성
 - 20-L-sphere
 - Control unit KSEP 310
 - Measurement and Control System KSEP 332
 - Pressure Measure System
 - Software program



[그림 2-4] Siwek 20-L Apparatus

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 화학점화기를 폭발시킨다. 점화기의 폭발 후에는 해당 농도에서의 분진-공기 혼합물의 폭발 여부 및 폭발 시에 발생하는 압력을 관찰하고 분진폭발에 따른 최대압력상승속도와 최대압력을 측정하는 방식이다. 화학점화기는 최대폭발압력 및 최대폭발압력상승속도 측정 시에는 10 kJ을, 폭발하한계 측정 시에는 2 kJ을 사용하며, 점화지연시간은 60 ms로 설정한다. 다양한 분진농도 범위의 반복 시험을 통하여 폭발성, 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 폭발하한계 등의 폭발 파라미터를 측정한다. 분진폭발특성 시험에 적용되는 국제시험규격은 <표 3-5>와 같다.

<표 2-5> 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

4. 최소점화에너지 측정시험

분진 취급, 가공 및 저장 등의 공정에 대한 위험성평가를 위해서는 최소점화에너지에 대한 이해는 필수적이다. 이 값은 분진폭발의 위험성 예방 수단의 범위와 비용을 결정할 수 있게 해준다. 최소점화에너지(MIE)는 상온 상압에서 분진/공기 혼합물을 점화시킬 수 있는 가장 낮은 Capacitor 방전 에너지로 설명할 수 있다. 부유 분진의 최소점화에너지를 측정하기 위한 장비는 전 세계적으로 다양한 장비가 사용되고 있으나, 많은 기관에서 스위스의 Kühner사에서 제작된 MIKE 3으로 측정하고 있다.

최소점화에너지(MIE)는 일반적으로 분진이 점화되지 않는 가장 높은 에너지와 점화시킬 수 있는 가장 낮은 에너지의 범위로서 표현되어 진다($No\ ignition < MIE < Ignition$). 최소점화에너지 측정값에 영향을 주는 인자는 인덕턴스(Inductance in the discharge circuit), 난류의 강도(Turbulence, Ignition delay time), 입도분포, 농도, 온도, 수분함량 등이 있다. 일반적으로 최소점화에너지는 인덕턴스 존재 하에서 얻어지나 정전기 방전에 의한 위험성평가를 위해서는 인덕턴스가 없는 상태에서 최소점화에너지를 측정하여야 한다. 즉, 최소점화에너지는 인덕턴스가 존재할 때 일반적으로 더 작다. 또한 최소점화에너지 측정은 분진이 점화될 수 있는 최적의 농도와 난류의 강도를 고려하여야 하기 때문에 각 변수를 변화시키면서 반복 시험을 실시하여야 한다.

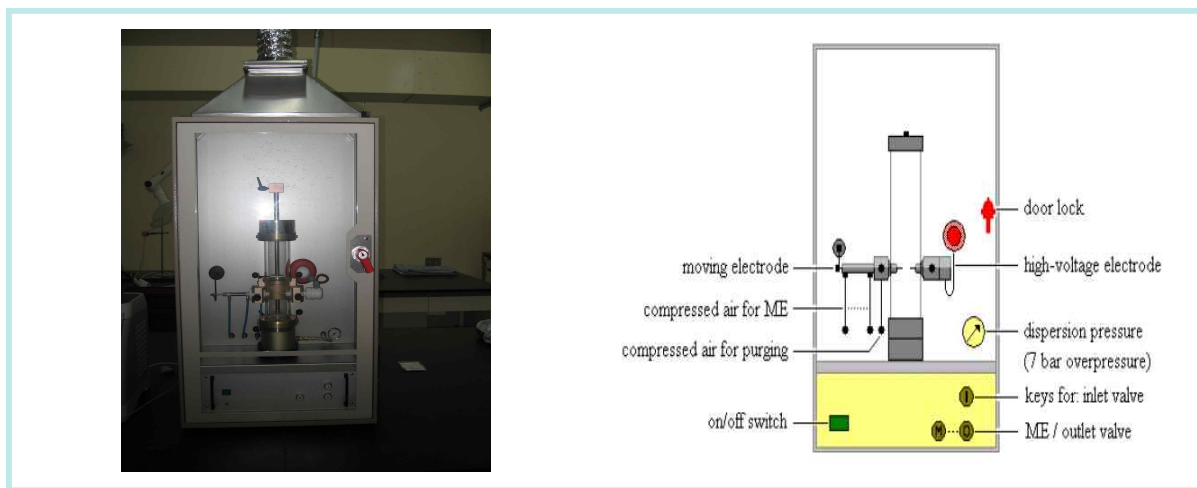
1) 시험 장비

최소점화에너지 측정장치는 [그림 3-5]와 같이 부유분진(분진/공기 혼합물)의 점화에 필

요한 최소의 에너지를 측정하는 장비이다. 폭발용기는 1.2 L 용기의 강화유리 재질인 Hartmann 튜브를 사용하고 있으며, 튜브에서의 분진 분사 시스템은 시료가 공기 중에 부유 및 분산되도록 고안된 버섯모양의 형태를 이루고 있다. 7 bar의 압축공기를 사용하여 분산된 분진을 폭발용기 튜브의 두 전극사이의 스파크를 사용하여 유리관 실린더 내부에서 착화되는 화염의 전파 모습을 통하여 폭발여부를 판정할 수가 있다.

분진/공기혼합물은 분진 조건에 따라서는 10 mJ보다 낮은 값에서도 MIE값을 갖는데, MIKE 3은 1 mJ의 에너지 값에서도 측정이 가능하다. MIKE 3에서는 Hartmann 튜브와 커패시터 방전기구를 바로 연결할 수 있게 되어 있으며, 고압 유니트와 폭발용기가 같은 장치 내에 구성되어 있는 일체형 장치로 구성되어 있다.

- (1) 장 비 명 : MIKE 3
- (2) 제 작 사 : Kühner(스위스)
- (3) Energy Range : 1 mJ~1,000 mJ
- (4) With an inductance in the discharge circuit : $L = 1 \text{ mH} \sim 2 \text{ mH}$
- (5) Without an inductance in the discharge circuit : $L \leq 0.025 \text{ mH}$



[그림 2-5] 최소점화에너지 측정장치(MIKE 3)

2) 시험 방법

일정 농도의 분진을 튜브에 넣고 압축 공기로 분사시켜 해당 분진을 점화시킬 수 있을 정도의 에너지를 가하여 점화를 확인한 후 해당 농도에서 10회 이상 점화가 이루어지지 않을 때까지 에너지를 줄이면서 실험을 반복한다. 이와 같은 실험을 점화가 일어나지 않는

최소농도와 최대농도가 관측될 때까지 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)는 에너지가 [1 mJ~3 mJ]일 경우에는 High-Voltage Relay로 발생시키며 [10 mJ ~ 1,000 mJ] 경우에는 Moving Electrode로 발생시킨다. 최소점화에너지 측정시험은 EN 13821에서 정한 방법을 따른다.

- 시험규격 : EN 13821

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

5. 최저발화온도 측정시험

분진운이 존재하는 공간의 온도를 상승시키면 분진은 발화하게 되는데, 이때의 분진운 입자 주위를 둘러싸고 있는 분위기 온도를 최저발화온도(MIT ; Minimum Ignition Temperature)라고 한다. 최저발화온도에는 분진화염이 연소반응을 통하여 분진 입자 간을 전파한다는 개념이 포함되어 있지 않기 때문에 폭발하한농도 이하에서도 발화온도가 존재할 수 있다. 분진폭발사고 방지 관점에서 건조설비에 서와 같이 일정 크기 이상의 공간에 다량의 분진이 분산 부유하고 그러한 분진운을 가열하는 공정 조건에서는 발화온도가 매우 중요한 폭발특성값이 된다.

분진의 발화온도 정의는 일정 온도장에 있어서 분진입자가 충분히 긴 시간 동안 체류하는 경우의 값이지만, 실제 실험에서는 충분한 체류시간이 어려우므로 발화온도는 분진농도, 측정장치, 측정방법에 따라 달라질 수 있다. 부유분진을 대상으로 발화온도를 측정하는 경우에는 일정 온도로 유지한 공간에 부유 분진운을 분산시켜서 발화하는 최저 온도를 조사한다.

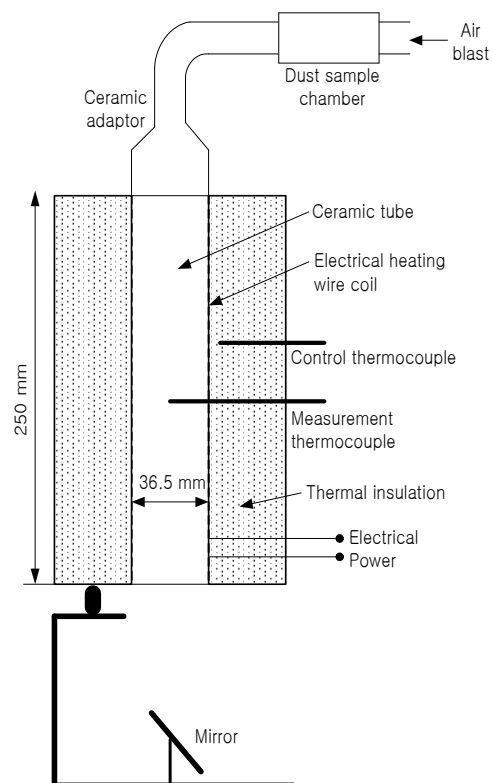
본 연구에서 사용한 부유분진의 최소발화온도 실험장치를 [그림 4]에 나타냈는데, IEC 61241-2-1(1994) 시험규격 (Methods for Determining the Minimum Ignition Temperatures of Dust)에 준하고 있다. 실험장치는 크게 가열로, 분진운 시료홀더, 온도조절장치, 압축공기 제어장치 등으로 구성되어 있다. 부유분진 발화온도 측정을 위한 장치 개략을 [그림 5]에 나타냈다.

구체적인 시험방법은 시험분진을 분진홀더에 장착하고 0.5 bar의 압축공기를 0.3 초 동안 사용하여 일정 온도로 가열된 로의 내부로 분진운을 부유시킨다. 사용한 공기는 압축된 공기 봄베를 사용하였으며 시험장치에의 공기 공급 전에 수

분과 이물질 제거장치를 설치하였다. 분산된 분진운이 발화하여 가열로 하단부의 개방구에까지 화염이 전파하는지를 비디오카메라 등을 사용하여 관찰하고 화염전파 기준을 통하여 발화 유무를 판정한다. 부유 분진의 농도는 분진홀더에 장착한 시료중량을 가열로의 체적으로 나누어서 구한다.



[그림 2-6] 부유분진 발화온도 시험장치



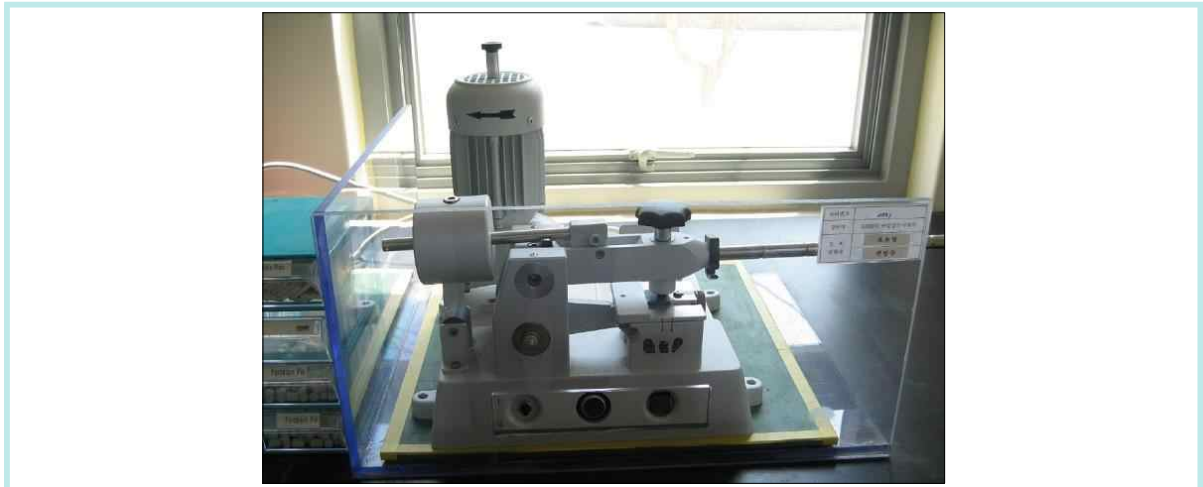
[그림 2-7] 부유분진 발화온도 시험장치 개요도

6. 마찰감도시험

마찰감도는 시험기에 부착한 자기(porcelain, 瓷器)제의 마찰봉과 마찰판 사이에 끼워서 하중을 건 상태에서 마찰 운동을 시켜 그 하중과 폭발 상태의 관계에서 마찰에 대한 화학 물질의 감도를 조사하여 시험된 형태로서 해당 물질이 가지는 운송 또는 보관상의 위험성을 판단하는데 이용한다.

1) 평가장비

- 장비명 : BAM friction tester, 781-0000
- 제작사 : R&P(Reichel & Partner 社, 독일)



[그림 2-8] 마찰감도 시험기

- 장비 구성
 - Friction tester : 주철을 기반으로 구성되고, 자기제 봉과 자기제 판이 있으며, 판은 두 개의 가이드로 움직이는 운반대에 위치, 운반대는 전기모터, 연결막대, 기어장치가 연결되고, 판은 봉의 10 mm 아래에서 앞뒤로 움직여 마찰 부하를 줄 수 있도록 구성.
 - 자기제 판과 봉 : 평탄형의 판(25×25×5 mm)과 봉(지름 10 mm, 길이 15 mm)은 공업용 자기제로 만들어졌으며, 각 표면은 1회씩 사용.
 - 추 : 인가되는 마찰에너지에 따라 9종류의 추를 사용하며 다양한 위치의 홈에 추를 걸어 마찰에너지의 조절이 가능하며, 추의 무게와 위치에 따른 하중 관계는 <표 11>과 같음

<표 2-6> 마찰 감도 시험기의 추와 하중(N)의 관계

추의 위치 추의 번호	I	II	III	IV	V	VI
1	4.9	5.9	6.9	7.8	8.8	9.8
2	9.8	11.8	13.7	15.7	17.7	19.6
3	19.6	23.5	27.5	31.4	35.3	39.2
4	29.4	35.3	41.2	47.1	53.0	58.8
5	39.2	47.1	54.9	62.8	70.6	78.5
6	58.8	70.6	82.4	94.1	105.9	117.7
7	78.5	94.1	109.8	125.5	141.2	156.9
8	117.7	141.2	164.8	188.3	211.8	235.4
9	176.5	211.8	247.1	282.4	317.7	353.0

2) 평가방법

- 관련 규격 : KS M 4802-4.2.3 (2006) 『화약류 성능 시험 방법-마찰감도 시험』
- 시료 조건 : 흡습되지 않은 것을 사용(흡습된 시료는 45 ℃에서 5시간 건조)하며, 1회 시험 시 인가되는 양은 0.01 mL 이하로 함.
- 시험 절차
 - 충분히 건조된 깨끗한 마찰봉과 마찰판을 사용하여 마찰판 표면의 줄무늬가 받침대의 이동 방향과 직각이 되도록 고정.
 - 마찰봉을 척으로 고정, 마찰봉과 판 사이에 시료를 끼우고, 가로대에 추를 장착.
 - 분말 시료를 봉과 판이 접촉하는 점에 대하여 전후로 1:2의 비율이 되도록 위치
 - 추 및 추의 위치에 따라 하중을 건 상태에서 마찰판을 왕복 운동시켜 폭발 상태를 조사. 초기 최대하중(360 N)에서 시작하여 6회 시험 중 1회만 폭발한다고 추정되는 하중 범위를 결정하여 1/6폭점 결정.
 - 폭발·불폭발 판정은 <표 12>에 따르며, 마찰감도 등급은 <표 13>에 따름.

<표 2-7> 마찰 감도 폭발/불폭발의 판정기준

구 분	판 정 기 준
폭 발	폭음 : 폭음을 발생한다.
	발화 . 발연 : 폭음은 들을 수 없으나, 불꽃 또는 연기가 보인다.
불폭발	부분변화 : 시료가 용융 또는 변색하지만, 폭음 . 불꽃 . 연기 등을 볼 수 없다.
	무반응 : 폭음.불꽃.연기를 내지 않고, 시료에 변화가 보이지 않는다.

<표 2-8> 마찰감도 등급표

마찰감도(등급)	1/6 폭발점(N)
1급	9.8 미만
2급	9.8 이상 ~ 19.6 미만
3급	19.6 이상 ~ 39.2 미만
4급	39.2 이상 ~ 78.5 미만
5급	78.5 이상 ~ 156.9 미만
6급	156.9 이상 ~ 353.0 미만
7급	353.0 이상 ~

Ⅲ. 결과 및 고찰

본 위험성평가에서는 리튬이온전지의 음극재 원료로 사용되는 실리콘 분말 대한 화재·폭발 시험 및 평가를 진행하였다. 각 시험에서 분말 상태로 제공받은 시료는 건조나 분쇄 등의 전처리 과정 없이 시험을 수행하였고, 덩어리 형태로 제공받은 시료는 막자와 막자사발을 이용하여 분쇄 후 사용하였다. 각종 시험 및 평가는 (20~24)℃의 실온 조건으로 수행하였다.

1. 입도

분진의 입도분포는 폭발강도나 점화민감도 등의 분진폭발특성에 큰 영향을 미치는 주요 인자로서 분진의 화재·폭발 위험성 평가 수행 시 기본적으로 측정되어야 한다. 일반적으로 입자크기가 작을수록 폭발하한농도는 낮아지고 폭발압력은 증가하는 경향을 보인다. 본 평가에서는 레이저 회절법 원리를 이용한 건식방식의 입도분석기를 사용하여 분말 상태의 시료 A-2와 B-2를 대상으로 건조, 분쇄 등의 전처리 없이 시험을 수행하였다.

체적(Volume equivalent sphere diameter)에 따른 분진의 측정 결과는 <표 3-1> 및 [그림 3-1] 및 [그림 3-3]과 같고, 수밀도 기준 측정 결과는 <표 3-2> 및 [그림 3-2] 및 [그림 3-4]와 같다. 체적 기준 측정결과에서 시료 B-2의 경우, 1 μm 부근을 중심으로 양측에 피크를 가지는 이산형 분포(bimodal distribution)를 보였다. 중간값은 체적 기준의 누적 도수 분포가 50 %를 나타낼 때의 입자 지름(직경) d_{50} 으로 A-2는 1.70 μm , B-2는 1.54 μm 로 측정되었으며, 각각 (0.4 ~ 2.5) μm , (0.8 ~ 2.5) μm 의 입도 범위를 보였다. 일반적으로 분진폭발과 관련된 입도의 평가는 체적평균값을 기준으로 표현하며, 문헌에 의하면 유기물질의 경우는 평균입경이 500 μm 이하에서, 금속분진은 100 μm 이하에서 분진폭발의 위험성이 있는 것으로 알려져 있다. 평가대상 시료는 3 μm 이하로 미세분진 수준으로 매우 작은 입자 크기를 가지고 있어 부유가능성 및 분진폭발의 발생위험성이 있다고 할 수 있다..

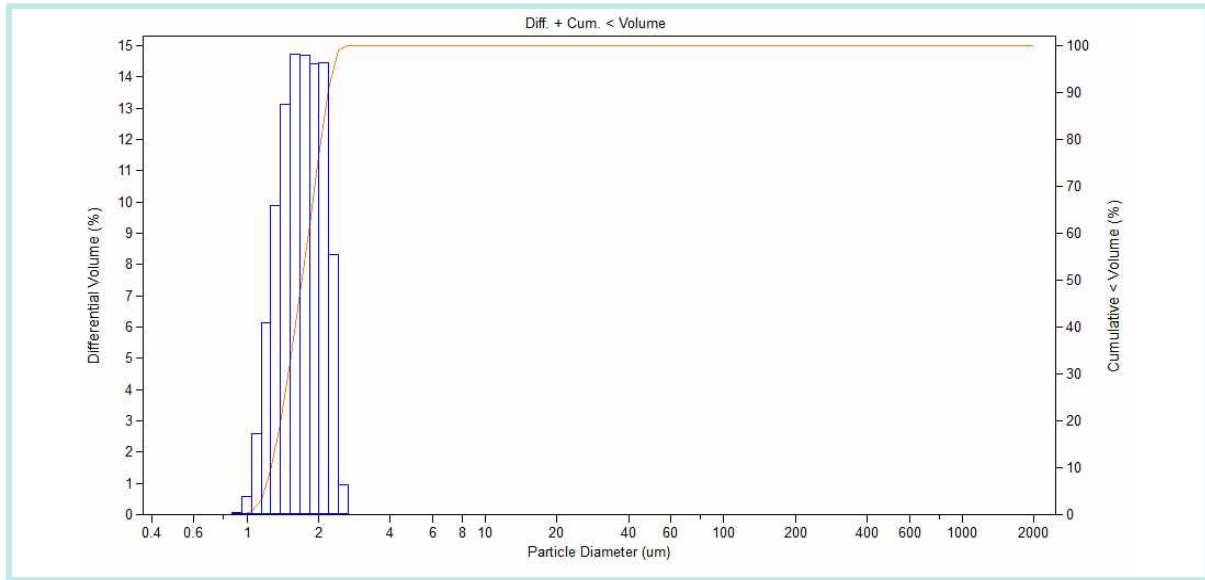
참고로, 미세한 입자의 비율이 높을수록 공기 중의 산소와 접촉하는 분진의 표면적이 증가하여 연소성 측면에서 산화반응성에 유리할 수도 있으나, 입자의 크기가 작더라도 입자간의 응집성이 높으면 응집으로 인한 산소와 접촉하는 분진의 표면적이 감소되어 산화반응성은 저하될 가능성이 있다(한우섭 등, 2016).

<표 3-1> 시료 A-2의 입도분석 실험 결과 (부피기준)

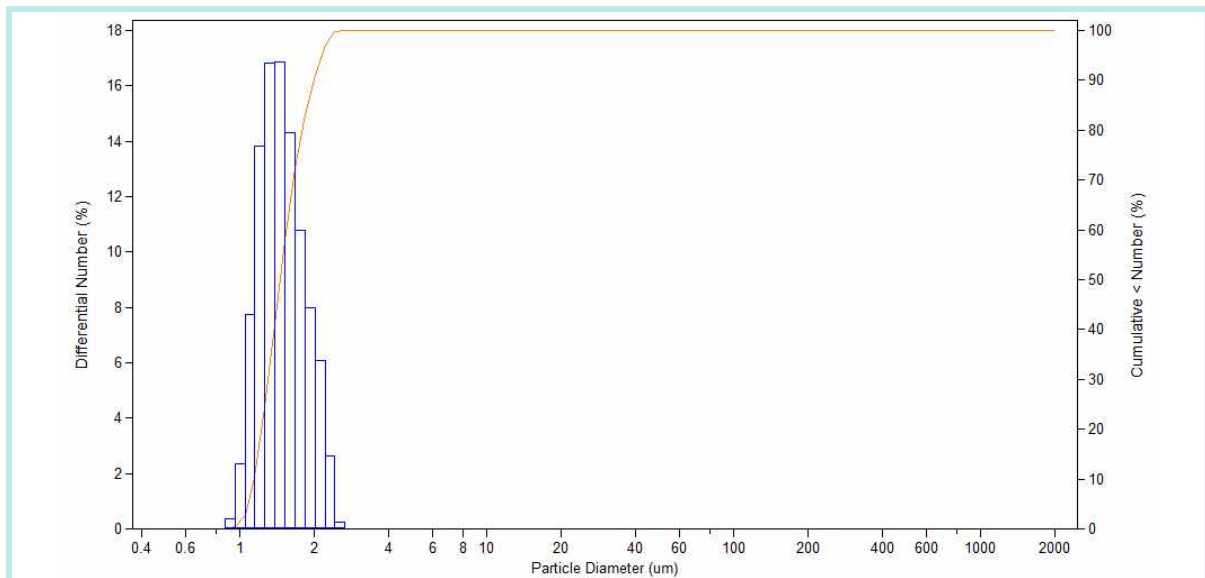
시료명	실험 결과 [μm]			
		d_{10}	d_{50}	d_{90}
A-2	1회	1.268	1.700	2.197
	2회	1.278	1.694	2.196
	3회	1.272	1.700	2.198
	평균	1.273	1.698	2.197
B-2	1회	0.530	1.534	2.159
	2회	0.565	1.557	2.165
	3회	0.511	1.526	2.153
	평균	0.535	1.539	2.159

<표 3-2> 시료 A-2의 입도분석 실험 결과 (수기준)

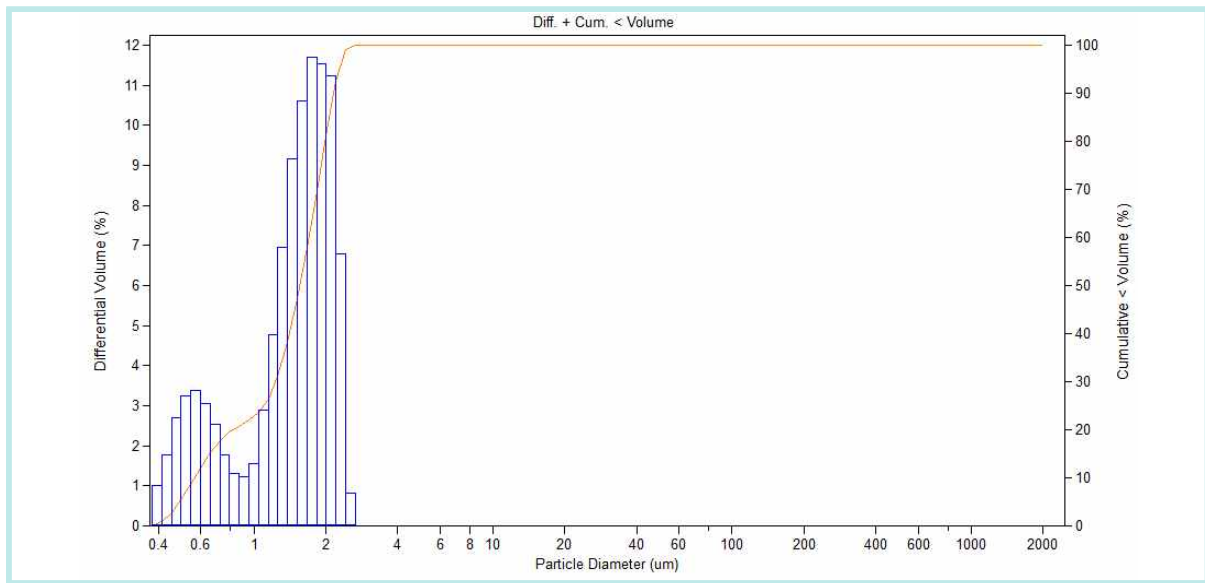
시료명	실험 결과 [μm]			
		d_{10}	d_{50}	d_{90}
A-2	1회	1.143	1.456	1.987
	2회	1.171	1.466	1.987
	3회	1.154	1.460	1.989
	평균	1.156	1.4618	1.988
B-2	1회	0.403	0.502	1.129
	2회	0.409	0.524	1.213
	3회	0.400	0.489	1.117
	평균	0.404	0.5059	1.153



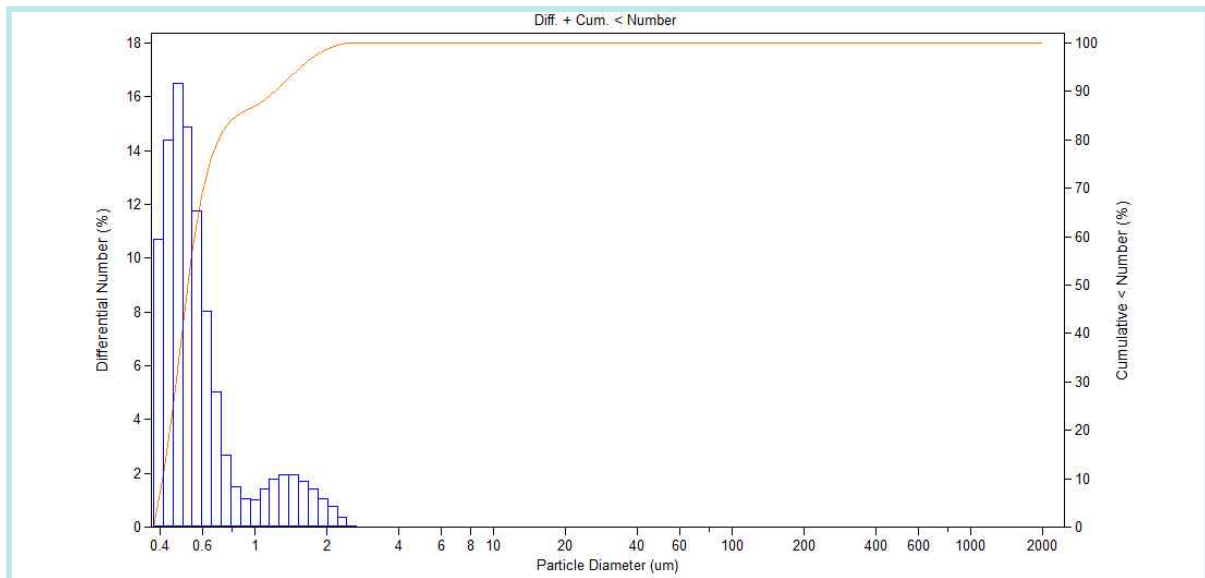
[그림 3-1] 실리콘 분말 시료 A-2의 입도분포 그래프 (부피기준)



[그림 3-2] 실리콘 분말 시료 A-2의 입도분포 그래프 (수기준)

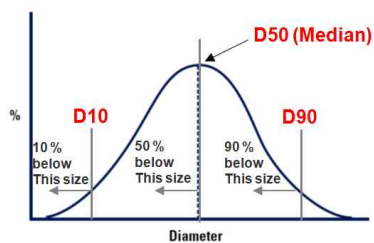


[그림 3-3] 실리콘 분말 시료 B-2의 입도분포 그래프 (부피기준)



[그림 3-4] 실리콘 분말 시료 B-2의 입도분포 그래프 (수기준)

※ 참조 - 입도분포 그래프 해석 방법



D ₁₀	전체 분포상에서 10 %일 때의 입도
D ₅₀ (Median)	전체 분포상에서 50 %일 때의 입도
D ₉₀	전체 분포상에서 90 %일 때의 입도

2. 열중량

실리콘 분진 내 휘발성물질의 존재여부 및 함량과 열적 특성을 평가하기 위해 <표 3-3>의 시험조건에 따라 열중량분석을 실시하였으며 그 결과를 요약하여 <표 3-4>에 나타내었다.

<표 3-3> TGA 시험조건

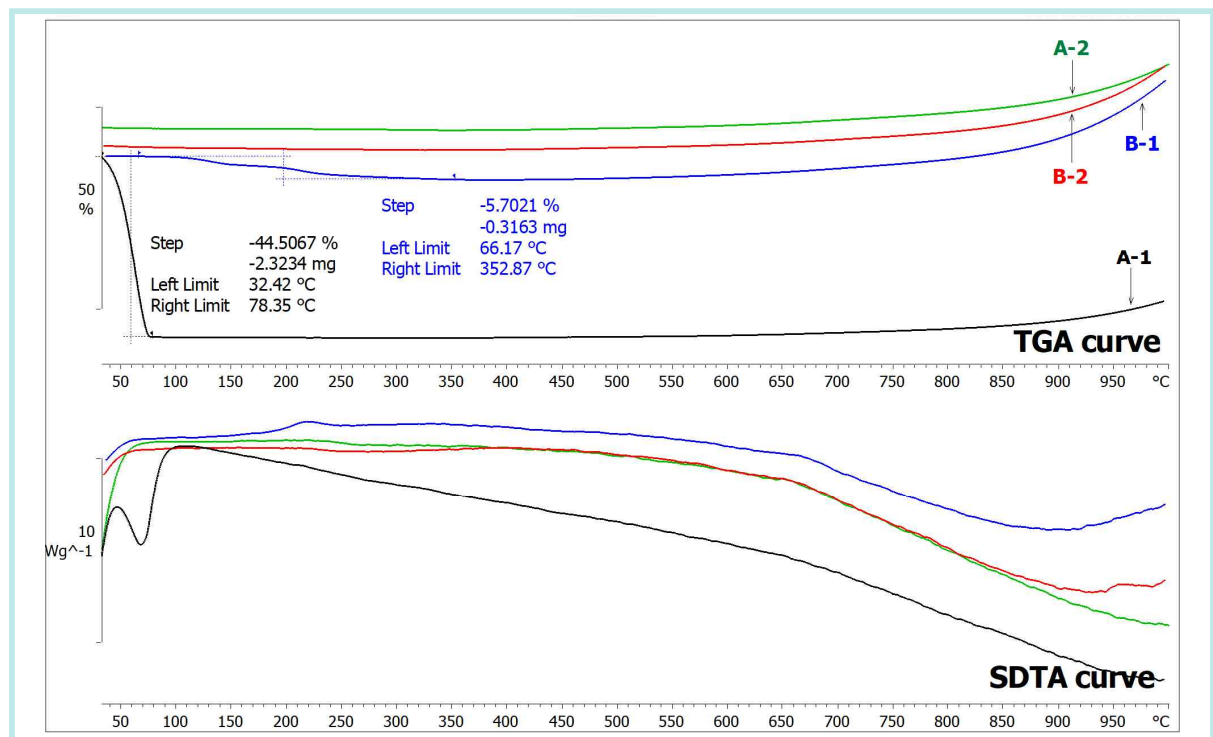
가열범위	승온속도	Pan 타입	시료량
(30 ~ 1,000) °C	10 °C/min	개방형 pan (air flow)	(5 ~ 6) mg

<표 3-4> TGA 시험결과

시료명	온도범위 [°C]	질량변화율 [%]
A-1	32 ~ 78	(-) 45
B-1	66 ~ 353	(-) 6

TGA 시험을 통해 2개의 그래프를 얻을 수 있는데 열중량변화(TGA, Thermal Gravimetric Analysis) 그래프에서 가열에 따른 휘발이나 가스를 생성하는 화학반응, 분해 등에 의해 중량변화가 관찰되며 미세저울(microbalance)에 의해 연속적으로 무게가 측정된다. 아래 그래프는 시차열분석(SDTA, Single Differential Thermal Analysis) 그래프로 가열에 따른 열유속변화를 나타내며 열에너지는 시료의 엔탈피 변화에 상응하며 시료가 에너지를 흡수하면 흡열, 방출하면 발열이 된다.

A-1 시료는 (32 ~ 78) °C 범위에서 수분의 증발로 인해 약 45 %의 질량이 감소하였으며, B-1 시료는 시료 내 함유된 유분의 휘발 및 산화분해로 인해 (66 ~ 353) °C에서 약 6 %의 질량감소를 나타내었다[그림 3-5]. A-2와 B-2 시료는 300 °C 이하에서 (0.5~1) %의 미미한 질량감소가 관찰되었다. 약 400 °C에서 시작하는 질량 증가 단계에서는 실리콘의 산화로 SiO_x가 형성됨에 따라 질량이 점차 증가되는 것으로 추정할 수 있다.



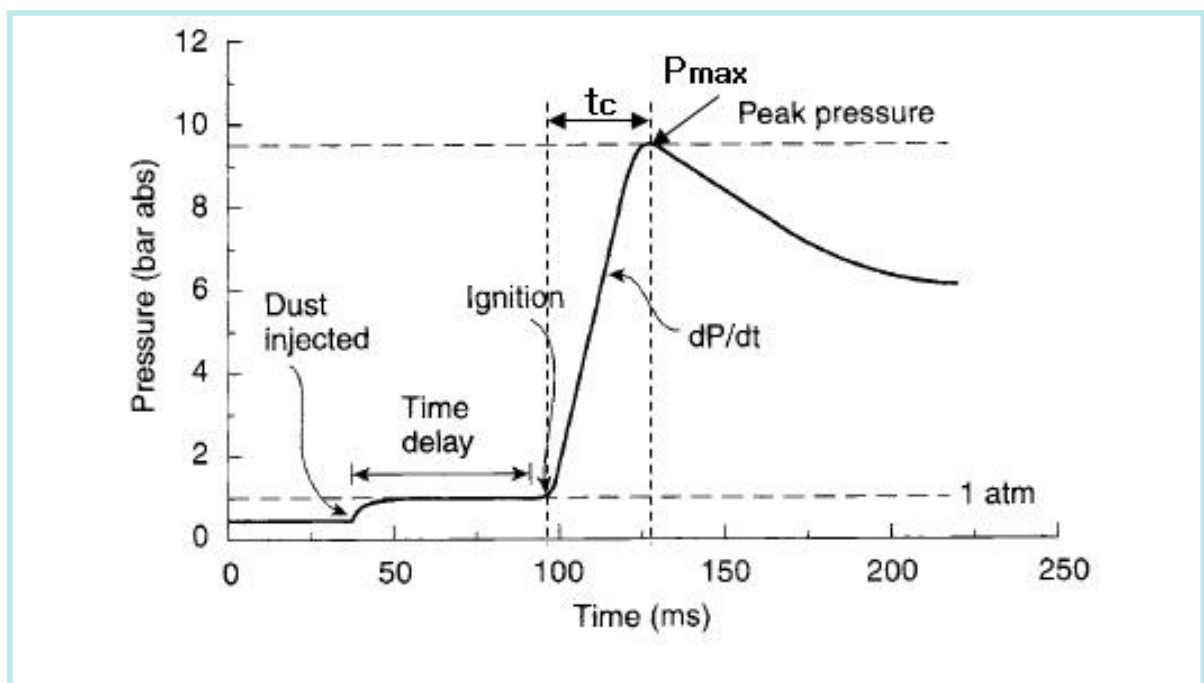
[그림 3-5] 실리콘 분말 시료의 TGA 결과

3. 분진의 화재·폭발 특성 분석 결과

1) 최대폭발압력(P_{max})

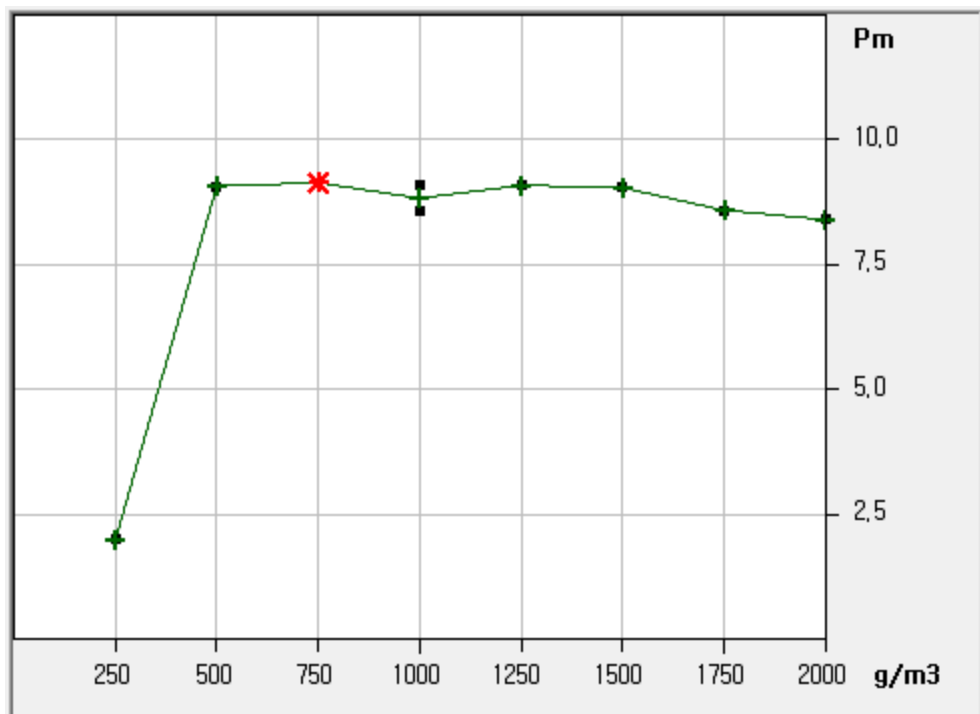
실리콘 분말의 최대폭발압력(P_{max})을 측정하기 위해 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 시험조건을 용기 내부온도 20 °C, 초기압력은 대기압(101.3 kPa), 지연시간은 60 ms로 설정한 후 농도를 250 g/m³에서 2,000 g/m³까지 변화시키면서 폭발압력을 측정하였다.

실험적인 연구결과에 의하면, 최대폭발압력은 측정용기의 부피가 20 L 이상인 경우 폭발용기의 부피에 영향을 받지 않고 일정한 것으로 밝혀졌다. 즉, 해당 분진의 폭발 시 발생하는 최대압력은 폭발이 이루어지는 용기의 부피가 20 L 이상이라면 항상 같은 값이 측정된다는 것을 의미한다. 분진폭발 시험장치로부터 발생하는 폭발파형으로부터 [그림 3-6]과 같이 최대폭발압력(P_{max}), 연소지속시간(t_c), 압력상승속도(dP/dt) 등의 자료를 얻을 수 있다. 연소지속시간(duration of combustion)은 점화가 시작된 시점부터 폭발압력이 정점에 도달할 때까지의 시간을 의미한다.



[그림 3-6] 분진폭발 시험장치로부터 받은 시험자료

실리콘 분말 시료 A-2는 [그림 3-7]에서와 같이 농도가 250 g/m^3 에서 500 g/m^3 증가할 때 폭발압력이 급격하게 상승하였고, 750 g/m^3 에서 최대폭발압력 약 8.7 bar를 보인 후 $2,000 \text{ g/m}^3$ 의 농도까지 유사한 수준의 폭발압력을 나타냈다. 이때 실리콘 분말의 연소지속시간(T_c)은 0.81 ms로 나타났다. 최대폭발압력이나 연소지속시간은 같은 시료라도 동일한 부유분진 농도에서 측정되지 않는 현상이 나타날 수 있는데, 이는 폭발용기 내부에 분사된 부유분진의 불균일한 분포와 난류의 영향에 의해 연소에 관여하는 분진의 양 차이에 의한 것으로 추정된다(한우섭 등, 2016; 한우섭 등 2019).



[그림 3-7] 농도변화에 따른 폭발압력 측정결과 그래프

2) 최대폭발압력상승속도(분진폭발지수)

분진폭발지수 K_{st} 는 분진의 폭발강도의 척도로서, 각 분진의 폭발 위험성은 K_{st} 값으로 표준화되어 비교된다. K_{st} 값은 폭발용기 부피에 영향을 받는 실험값인 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 를 이용하여 Cubic law에 따른 다음의 식으로 계산할 수 있다.

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

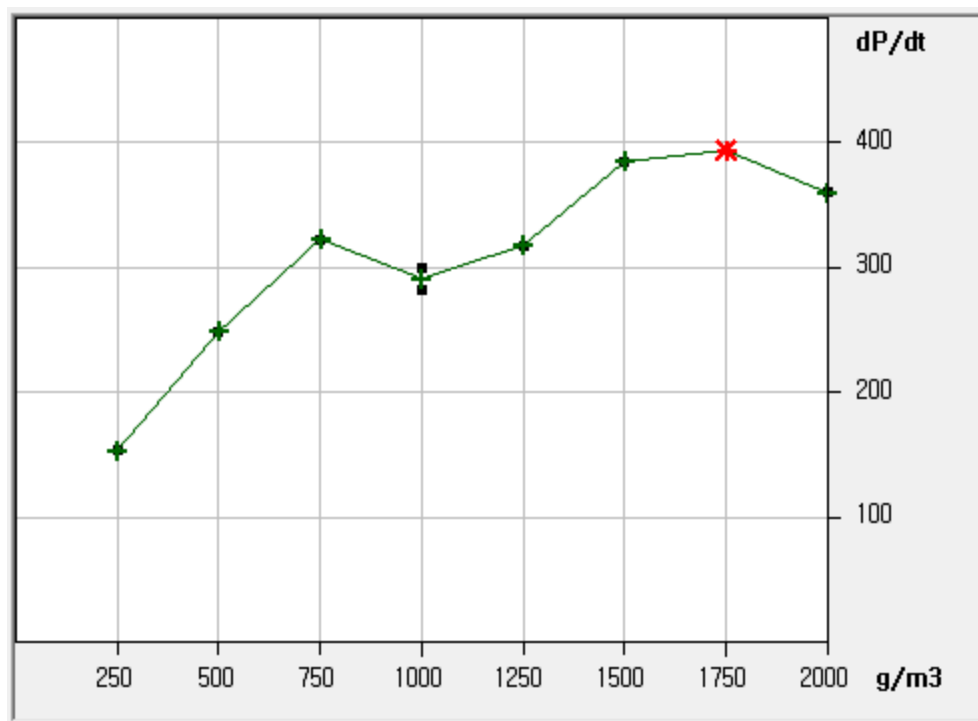
최대폭발압력(P_{max})은 열효과(Heat effect)만 무시할 수 있다면 폭발용기의 크기에 관계 없이 일정하다. 그러나 최대폭발압력상승속도 $(dP/dt)_{max}$ 는 폭발용기의 크기와 형상에 따라 값이 달라진다. 일반적으로 폭발용기의 크기가 증가할수록 $(dP/dt)_{max}$ 값은 감소하며 $V^{1/3}$ 에 반비례하고 표면적/부피 비에 비례한다.

K_{st} 값은 폭발압력의 경감을 위한 폭발압력 방산구, 폭발억제장치 및 폭발전파차단장치 같은 폭발보호장치 설계에 중요한 데이터로 활용되며, 폭발등급은 K_{st} 값에 따라 <표 3-5>과 같이 네 개의 등급으로 구분한다.

<표 3-5> 분진폭발 등급

폭발등급	K_{st} [bar·m/s]	폭발의 특징	예
St 0	0	폭발이 발생하지 않음 (No explosion)	-
St 1	> 0 to 200	폭발에 의한 위험성이 약한/보통 분진 (Weak/Moderate explosion)	곡물 분진 (Grain dust)
St 2	> 200 to 300	폭발에 의한 위험성이 큰 분진 (Strong explosion)	유기안료/에폭시수지 (Organic pigment/Epoxy resin)
St 3	> 300	폭발에 의한 위험성이 매우 큰 분진 (Very strong explosion)	미세한 금속 분진 (Fine metal dust)

실리콘 분말 시료 A-2의 폭발압력상승속도는 [그림 3-8]에서 보는 바와 같이 250 g/m³부터 점차 상승하여 1750 g/m³에서 약 372 bar/s의 최고압력상승속도를 나타내었고, 이후 농도에서는 감소하는 추세를 보였다. 최대폭발압력상승속도로부터 Cubic law를 적용한 분진폭발지수 K_{st} 값은 약 101 bar·m/s로 계산되어지며, 이는 <표 3-5>의 폭발등급으로 구분하면 각각 “St 1”로 분류되어 실리콘 분말은 “폭발에 의한 위험성이 보통인 분진”에 속하는 것을 알 수 있다.



[그림 3-8] 농도변화에 따른 폭발압력 측정결과 그래프

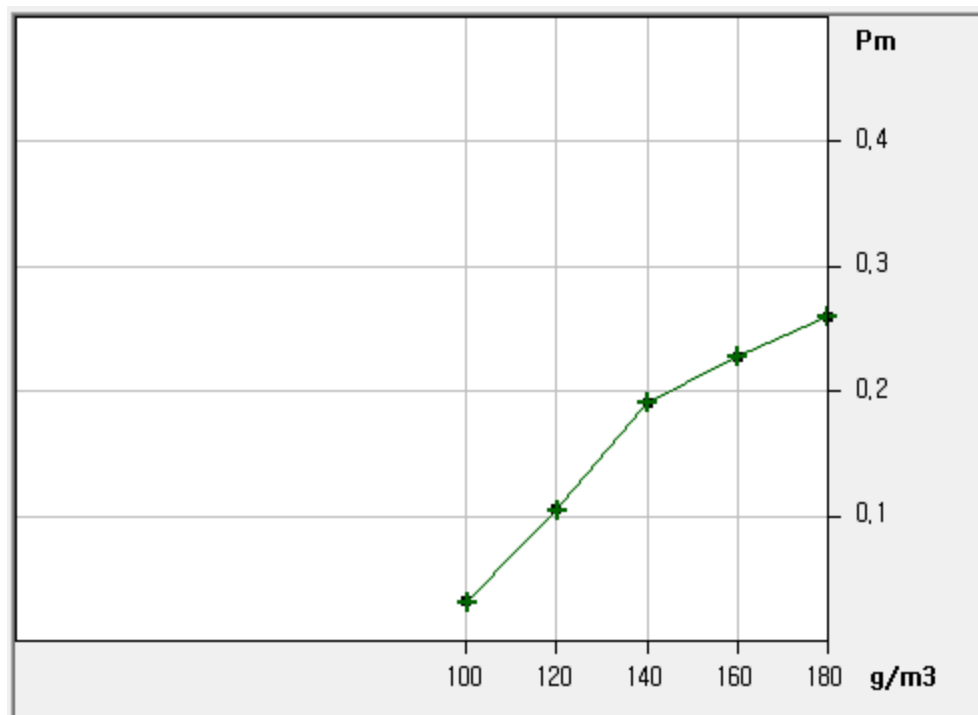
<표 3-6> 시료 A-2의 폭발압력상승속도, 분진폭발지수(Kst), 최대폭발압력

시료명	폭발압력상승속도 [bar/s]	K _{st} [bar·m/s]	분진폭발 등급	최대폭발압력 [bar]
A-2	372	101.1	St 1	8.74

3) 폭발하한농도

폭발하한농도(LEL, Lower Explosion Limit)를 측정하기 위해 Siwek 20-L Apparatus를 사용하여 다양한 농도에서 폭발유무 시험을 실시하였다. 시험규격(EN 14034-3)에 따라 폭발용기 내에서 부유분진의 폭발유무 판정은 점화지연 시간 60 ms에서 Chemical igniter(2 kJ)에 의한 폭발압력이 P_m (Chemical igniter)에 기인한 냉각과 압력 효과를 보정한 폭발압력) 0.2 bar 이상 또는 P_{ex} (보정되지 않은 폭발압력) 0.5 bar 이상인 경우에 해당 농도에서 분진폭발이 일어났다고 판정한다. 그리고 실험값에 의한 폭발하한농도는 3회 이상 연속적으로 폭발이 발생하지 않은 가장 높은 농도를 폭발하한농도로 나타낸다.

실리콘 분말 시료(A-2)에 대한 폭발하한농도 측정결과는 [그림 3-9]와 같다. 실리콘 분말은 100 g/m^3 에서 폭발이 되지 않은 것으로 나타났으며, 이 농도가 분진의 폭발하한농도(LEL)가 된다. [그림 2-17]을 보면 기준에 따라 120 g/m^3 에서 0.2 bar의 폭발이 발생하지 않은 것으로 볼 수 있으나, 이 값은 압력센서 검교정 결과에 따른 보정값을 반영하기 전에 시험 프로그램 상에서 계산된 압력값이므로, 압력센서의 보정값을 반영하면 100 g/m^3 의 농도에서 폭발이 발생하지 않는 것으로 계산된다.



[그림 3-9] 농도변화에 따른 폭발압력 측정결과 그래프

4. 최소점화에너지

부유분진의 일부분에 일정 크기의 에너지를 가하면 분진운이 착화 또는 폭발을 일으키게 되는데 이 때 필요한 가장 작은 크기의 에너지를 최소점화에너지(MIE)라고 한다. 최소점화에너지는 입도분포 및 분진 분사 후의 지연시간에 영향을 받는데 일반적으로 분진의 입도가 작아질수록 최소점화에너지도 작아진다(한우섭 등, 2016; 한우섭 등, 2019)..

실리콘 분말 시료 2종(A-2, B-2)의 농도를 변화시키면서 각 농도별로 분산 후 세 가지의 점화 지연시간(tv) 60 ms, 90 ms, 120 ms 상태에서 최소점화에너지(MIE)를 측정하였다. 착화성 향상을 위해 인덕턴스를 1 mH로 설정하였고, 시험 데이터를 바탕으로 한 점화 확률을 이용하여 최소점화에너지 추정값(E_s)을 계산하였다.

일반적인 분진폭발은 아래의 참고자료와 같이 부유된 분진에 점화원이 가해지면 착화된 후 화염이 전파되고 소멸되는 과정을 거친다. 그러나 이번 시험에 사용된 실리콘 분말은 착화된 후 화염이 전파되지 않고 불뚱이 발생한 후 꺼지지 않고 바닥까지 떨어져 바닥에 있는 분진에 불꽃을 전파시키는 현상을 보였다[그림 3-10]. 따라서 이번 시험에서는 일반적인 물질과는 달리 퇴적 분진 입자의 지속적인 연소 발생이 일어나기 때문에 화염이 발생하지 않는 에너지를 최소점화에너지 수준으로 보지 않고, 불뚱이 발생하지 않는 에너지 수준을 최소점화에너지 수준으로 보고 그 결과값을 제시하였다.

※ 참고자료



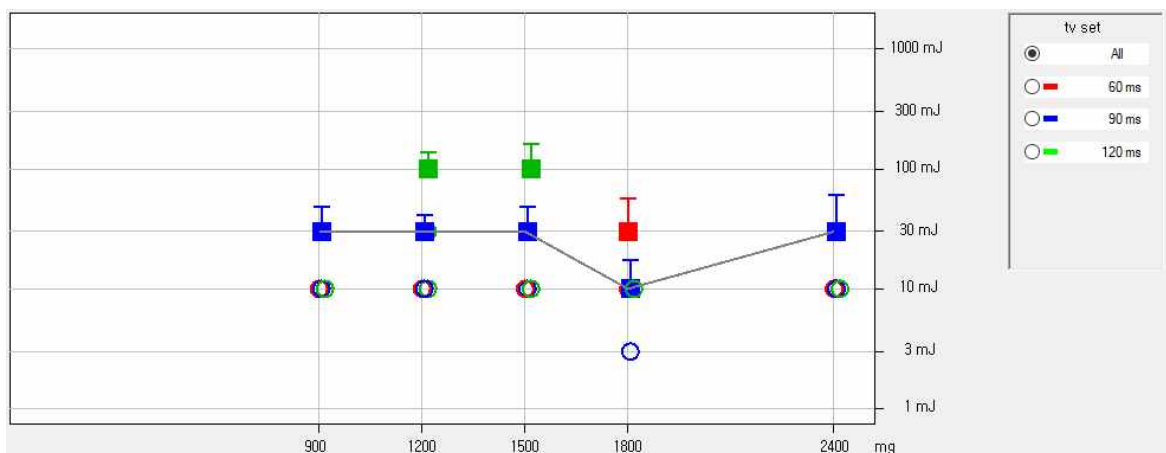
[부유분진의 폭발가능성 평가(Modified Hartman) 결과]

[출처: 한우섭 등, 페인트용 안료 및 폐기물의 물리적 위험성 평가, 2020]

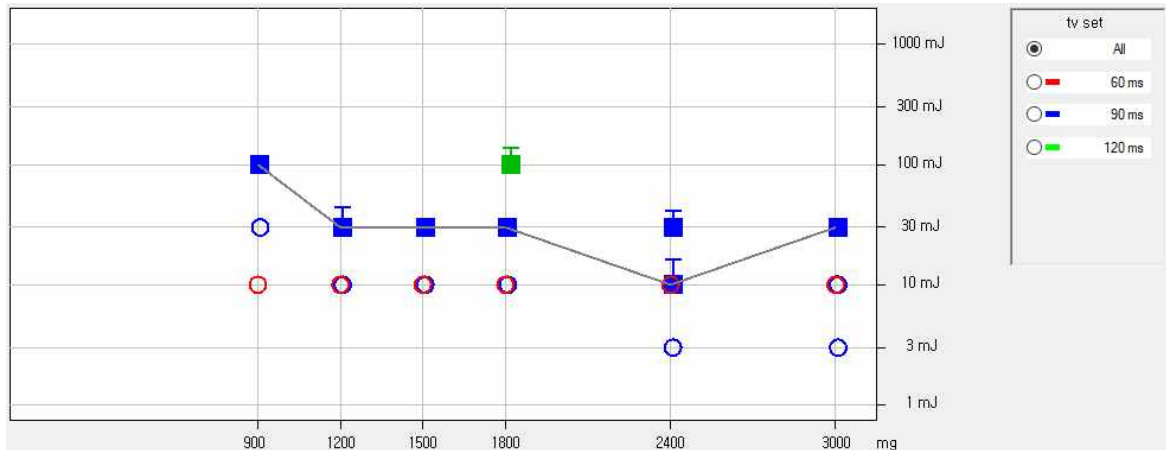


[그림 3-10] 실리콘 분말 시료(B-2)의 부유분진의 최소점화에너지 측정 사진(10 mJ)

[그림 3-11]과 [그림 3-12]에는 최소점화에너지를 측정하기 위한 시험결과를 그래프로 나타내었고, <표 3-7>에는 시료별 최소점화에너지 측정결과를 정리하여 나타내었다. 시험결과 실리콘 분말 시료 2종(A-2, B-2)의 최소점화에너지는 모두 $[3 \text{ mJ} < \text{MIE} < 10 \text{ mJ}]$ 인 것으로 나타났고, 추정값(E_s)은 8 mJ인 것으로 나타나, 민감도가 높은 물질로 구분되었다. 시험에 사용된 실리콘 시료는 점화지연시간이 90 ms인 경우에 가장 낮은 에너지 수준에서 폭발이 발생하는 결과를 보였는데, 이는 실리콘 분말이 점화 지연시간에 따른 분진-공기 혼합기의 분산성과 부유분진과 공기와의 접촉 및 혼합 시간에 영향을 받음을 알 수 있다.



[그림 3-11] 실리콘 분말 시료 A-2의 최소점화에너지 측정시험 결과



[그림 3-12] 실리콘 분말 시료 B-2의 최소점화에너지 측정시험 결과

<표 3-7> 실리콘 분말 시료의 최소점화에너지 시험결과

시료명	최소점화에너지 [mJ]	추정값(Es, mJ)
A-2	3 < MIE < 10	8
B-2	3 < MIE < 10	8

최소점화에너지는 분진의 위험성 평가와 예방대책에 중요한 요소로서 VDI 2263 Part 6에서는 <표 3-8>과 같이 최소점화에너지가 10 mJ 이상이면 “Normal ignition sensitivity”로 분류한다. 따라서 일반적인 공정에서 사용되는 분진이 “Normal ignition sensitivity”일 경우 분진폭발을 방지하기 위하여 실질적인 점화원 제거(Avoiding effective ignition sources)만으로도 어느 정도 충분한 효과가 있으며, 만일 공정온도 등에 따라 점화 민감도가 “Extremely ignition sensitive”로 분류되면 실질적인 점화원 제거와 더불어 불활성화(inerting) 또는 방폭설계 등의 안전조치가 필요하다(VDI 2263, 2018).

<표 3-8>은 인덕턴스가 없는 상태에서 측정된 최소점화에너지를 기준으로 하여 분류하였으나 일반적으로 인덕턴스가 존재하는 상태에서 측정된 최소점화에너지가 더 작기 때문에 안전을 위한 보수적 관점에서 볼 때 본 기준을 적용해도 될 것으로 판단된다.

BS 5958-1에서는 <표 3-9>과 같이 MIE가 1 mJ 이하인 경우에는 점화에 매우 강한 민감성을 가진 분진으로 인화성 액체나 가스처럼 예방대책을 수립해야 하고, MIE가 1 mJ 초과 10 mJ 이하인 경우에는 점화에 높은 민감성을 가진 분진으로 예방대책을 수립하고

플라스틱과 같은 높은 저항을 가진 재료의 사용에 대해 제한을 고려해야 한다. MIE가 10 mJ 초과 25 mJ 이하인 경우에는 분진운으로부터의 정전기 방전의 위험성을 고려하여야 하고, MIE가 25 mJ 초과 100 mJ 이하인 경우에는 인체접지, MIE가 100 mJ 초과 500 mJ 이하인 경우에는 점화에 낮은 민감도를 가진 분진으로 설비 접지를 하도록 하고 있다. 참고로 NFPA 77에 의하면 분진폭발의 주요 점화원인 정전기 방전에너지는 Corona discharge 0.1 mJ 이하, Brush discharge 3 mJ 이하, Bulking brush discharge 10 mJ 이하, Propagating brush discharge 3 J 이하, Sparks discharge 10 J 이상의 방전에너지를 갖는다.

<표 3-8> 분진의 최소점화에너지에 따른 점화 민감도

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

<표 3-9> 분진의 정전기 예방 지침

최소점화에너지	분 류
$100 \text{ mJ} < MIE \leq 500 \text{ mJ}$	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

5. 최저 발화 온도

분진의 최저 발화 온도는 장치 내의 발화위험성이나 분진 취급 공정의 사고예방대책 관리를 위한 실용적 관점에서 중요한 폭발 특성값이다. 부유 분진의 발화온도는 분진농도에 의존하기 때문에 농도 변화에 따라 발화온도가 달라진다. 농도 변화에 따른 가장 낮은 발화온도를 최저발화온도(MIT; Minimum Ignition Temperature)라고 한다.

부유 분진의 MIT를 측정하는 과정에서 분진량에 따라서는 격렬한 폭발을 일으킬 수 있기 때문에 실험장치의 파손, 실험실안전 사고 등을 충분히 고려하여 시험하는 것이 요구된다. 본 평가에서는 분진 발화에 의한 시험시의 위험성을 최대한 억제하기 위하여 최대 3000 g/m^3 이하의 농도에서 실험을 수행하였다. 또한 분진을 부유시키기 위한 분사 압력은 가열로 내에 분진을 분산시키기에 필요한 최저의 압력으로서 0.5 bar의 공기압으로 제한시켜 사용하였다.

발화온도 측정은 가열로 내에 위치한 실험장치의 수직관(원통 직경 36.5 mm, 길이 250 mm) 내에서 분진을 가열시키는 구조로 되어 있는 IEC 61241-2-1(1994) 시험규격에 준거한 표준시험장치를 사용하여 측정하였다. 일정한 온도로 설정되어 있는 수직관 내부에 분산된 분진운이 착화되어 가열로 하단부를 통과하여 아래로 화염이 하방 전파한 경우를 발화로 판정하고 있다. 자연발화 하여 폭발 및 비폭발의 온도차는 10°C 이며 이러한 온도 범위 내에서 3회의 반복 시험에서 발화하지 않는 가장 높은 온도를 최저발화온도로 하였다.

실리콘 분말은 플라스틱 분진과 같이 화염이 발생하지 않고 불꽃이 발생하였기 때문에 불꽃이 발생하는 온도를 확인하였다. 실리콘 분말 시료 A-2와 B-2의 농도를 변화시키면서 시험한 결과 시료 A-2는 공기의 온도가 630°C 일 때, 시료 B-2는 660°C 일 때 불꽃이 발생하지 않는 것으로 관찰되었다. 그러나 시험과정에서 가열장치의 표면온도가 약 580°C 인 상태에서 0.02 g 미만의 소량의 분말이 가열장치 표면에 접촉하는 경우에도 불꽃이 발생하는 현상이 두 시료 모두에서 관찰되었기 때문에 시험기준에 따른 명확한 최저발화온도를 제시하기는 어려운 것으로 판단되었다. 따라서 앞에 제시된 시험 결과값은 참고자료 정도로만 활용할 수 있을 것이며, 이에 따라 최저발화온도의 측정과 미량의 분말이 고온에 접촉할 경우에 발화하는 현상에 대해서는 추가적인 실험과 연구가 필요할 것으로 판단된다.

또한, 시험에서 얻어진 실리콘 분말의 MIT 측정 결과를 실규모 크기의 장치에 적용하는 경우에는 충분한 검토가 요구된다. 실규모 장치에서와 같이 분위기 온도의 체적 공간이 증가하면 입자의 체류시간이 증가하게 되어 발화온도에 필요한 열적평

형에 도달하기가 쉬워지므로 MIT는 감소할 수 있기 때문이다(한우섭 등, 2016).

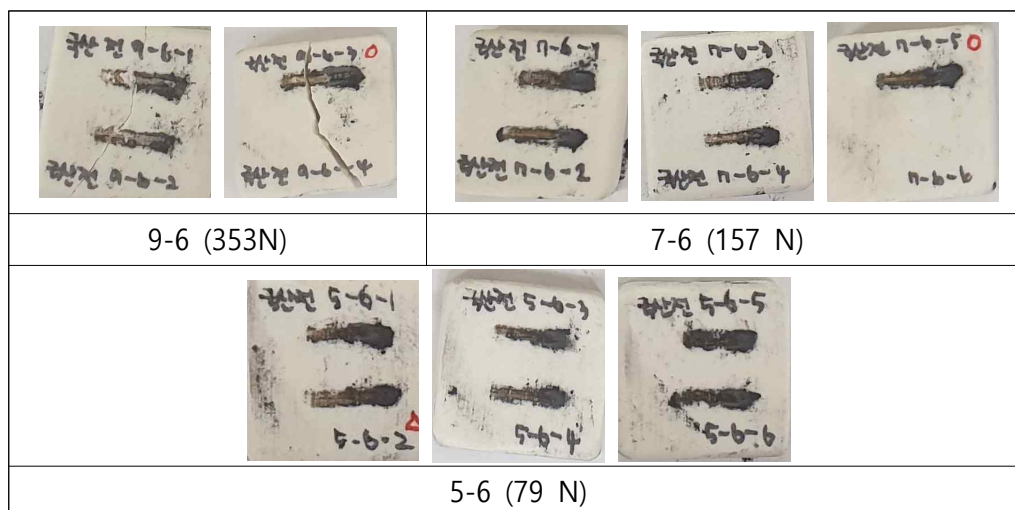
6. 마찰감도

마찰감도는 낙추타격감도와 함께 화학물질의 기계적 에너지에 대한 민감도를 나타내는 지표로 압력용기시험 등의 결과와 함께 화학물질의 폭발감도를 평가하는데 사용되기도 한다. 본 보고서에서는 KS M 4802에서 규정된 시험방법을 준용하여 평가대상 시료에 대한 마찰감도를 평가하였다. 시료 약 10 mm를 표면이 거친 세라믹 재질 시편사이에 위치시키고 두 시편의 접점에 걸리는 에너지를 변화시켜가면서 폭발여부를 관측하였다. 동일한 에너지에서 시료를 매번 교체하면서 총 6회 중 1회 이상 폭발이 발생하는 최저 에너지를 기준으로 마찰감도를 평가하였다.

실리콘 분진 시료 A-1에 대한 마찰감도 평가결과를 <표 3-10>와 [그림 3-13]에 나타내었다. 시료 A-1은 353.0N과 156.9 N의 마찰력이 인가되었을 때 불꽃이 발생했으며, 그 이하에서는 변색만 될 뿐 폭발로 간주할 수 있는 폭음, 불꽃, 연기 등이 관측되지 않았다.

<표 3-10> 시료 A-1에 대한 마찰감도 평가결과

회수 추무게-위치	1	2	3	4	5	6
9-6	변색	변색	불꽃			
7-6	변색	변색	변색	변색	불꽃	
5-6	변색	변색	변색	변색	변색	변색

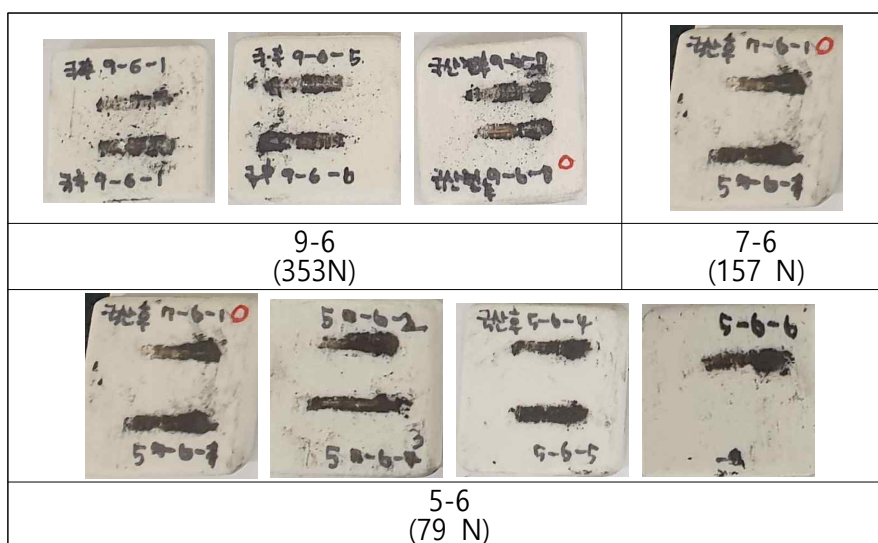


[그림 3-13] 실리콘 분말 시료(A-1)의 마찰감도 시험 결과

실리콘 분진 시료 A-2에 대한 마찰감도 평가결과를 <표 3-11>과 [그림 3-14]에 나타내었다. 시료 A-2은 353.0N과 156.9 N의 마찰력이 인가되었을 때 불꽃이 발생했으며, 그 이하에서는 변색만 될 뿐 폭발로 간주할 수 있는 폭음, 불꽃, 연기 등이 관측되지 않았다.

<표 3-11> 시료 A-2에 대한 마찰감도 평가결과

회수 추무게-위치	1	2	3	4	5	6
9-6	변색	변색	변색	변색	변색	불꽃
7-6	불꽃	-	-	-	-	-
5-6	변색	변색	변색	변색	변색	변색

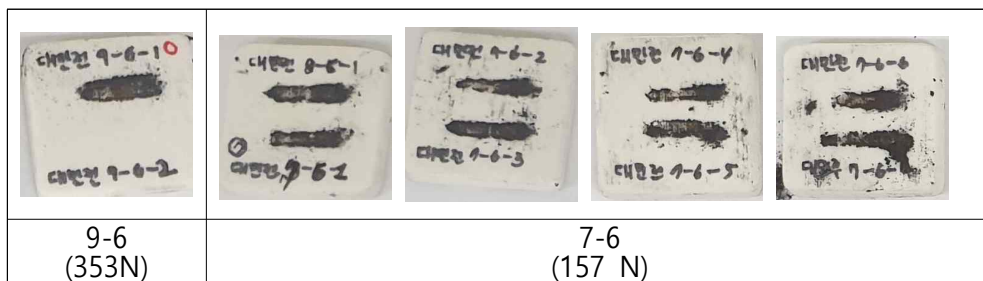


[그림 3-14] 실리콘 분말 시료(A-2)의 마찰감도 시험 결과

실리콘 분진 시료 B-1에 대한 마찰감도 평가결과를 <표 3-12>와 [그림 3-15]에 나타내었다. 시료 B-1은 353.0 N의 마찰력이 인가되었을 때 불꽃이 발생했으며, 그 이하에서는 변색만 될 뿐 폭발로 간주할 수 있는 폭음, 불꽃, 연기 등이 관측되지 않았다.

<표 3-12> 시료 B-1에 대한 마찰감도 평가결과

회수 추무게-위치	1	2	3	4	5	6
9-6	불꽃	-	-	-	-	-
7-6	변색	변색	변색	변색	변색	변색

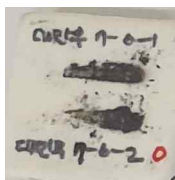
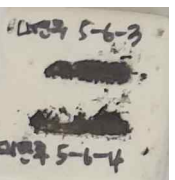
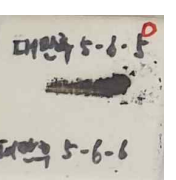


[그림 3-15] 실리콘 분말 시료(B-1)의 마찰감도 시험 결과

실리콘 분진 시료 B-2에 대한 마찰감도 평가결과를 <표 3-13>과 [그림 3-16]에 나타내었다. 시료 B-2은 353.0 N, 156.9 N, 78.5 N의 마찰력이 인가되었을 때 불꽃이 발생했으며, 그 이하에서는 폭음, 불꽃, 연기 등이 관측되지 않았다.

<표 3-13> 시료 B-2에 대한 마찰감도 평가결과

회수 추무게-위치	1	2	3	4	5	6
9-6	변색	변색	불꽃			
7-6	변색	불꽃				
5-6	변색	변색	변색	변색	불꽃	-
3-6	X	X	X	X	X	X

				
9-6 (353N)	7-6 (157 N)	5-6 (79 N)		
				
				
				
3-6 (40 N)				

[그림 3-16] 실리콘 분말 시료(B-2)의 마찰감도 시험 결과

이상의 결과를 요약하여 시험규격에서 규정하는 1/6폭점을 기준으로 한 시료별 마찰등급을 <표 3-14>에 나타내었다. 4종의 시료는 일정수준 이상의 마찰에너지에 의해서 분해 또는 착화의 가능성이 있는 것으로 평가되었다.

<표 3-14> 시료별 마찰감도 평가결과 요약

결과 \ 시료명	시료 A-1	시료 A-2	시료 B-1	시료 B-2
1/6 폭점	156.9 N	156.9 N	353 N	78.5 N
마찰등급	5급	5급	6급	4급

7. 분진의 위험성평가 및 화재·폭발 예방대책

1) 분진의 위험성평가 결과

실리콘 분말 시료(A-2)의 분진폭발지수(K_{st})는 “St 1”, 최소점화에너지는 “Normal ignition sensitivity”로 분류되고 최소점화에너지는 $[3 \text{ mJ} < MIE < 10 \text{ mJ}]$ 에 해당되어 점화원에 민감한 물질인 것으로 확인되었다.

<표 3-15>에는 실리콘 분말 시료의 최대폭발압력, 폭발하한농도, 분진폭발지수(K_{st}), 최소점화에너지 등의 분진폭발특성 데이터를 종합하여 나타내었다.

<표 3-15> 실리콘 분말 시료의 화재·폭발 특성 데이터

구분	시료 A-1	시료 A-2	시료 B-1	시료 B-2
입도(D50) [μm]	-	1.698	-	1.539
최대폭발압력 [bar]	-	8.74	-	-
최대폭발압력상 승속도 [bar/s]	-	372	-	-
분진폭발지수 [bar·m/s] (폭발등급)	-	101.1 (St 1)	-	-
폭발하한농도 [g/m ³]	-	100	-	-
최소점화에너지 [mJ]	-	$3 < MIE < 10$ ES = 8	-	$3 < MIE < 10$ ES = 8
마찰감도	5급 (156.9 N)	5급 (156.9 N)	6급 (353 N)	4급 (78.5 N)

2) 화재·폭발 예방대책

앞에 제시한 사고사례 및 시험·분석결과를 이용하여 다음과 같이 실리콘 취급 및 생산 관련 공정에서 발생할 수 있는 화재·폭발을 예방하기 위한 대책을 제안할 수 있다.

- 실리콘 제조 및 취급 공정에 있어서 착화위험성을 억제하기 위해 질소 등을 이용한 퍼지와 정전기 발생 저감을 위한 접지 및 제전장치 등을 설치한다.

- 실리콘 분진이 발생하는 장소를 방폭구역으로 설정하고, 방폭기능이 있는 전기설비를 설치한다.
- 실리콘 분진의 마찰이 발생하지 않는 방법으로 공정을 설계한다.
- 실리콘 포장용기(포대)는 대전방지제 기능이 적용된 것을 사용하고, 실리콘 분말 제품을 포장용기에 담을 때 발생할 수 있는 분진폭발 위험성을 제거한다. 작업자는 정전기 대전 방지용 안전화와 제전복을 착용한다.
- 설비 내의 착화로 인한 폭발과압으로 설비 파손 또는 폭발피해 확대를 예방하기 위하여 집진기 등의 설비에 폭발방산구 또는 폭발억제장치를 설치한다.
- 설비의 정비, 보수 작업 시 절삭, 용접 중 분진폭발 발생 가능성이 있으므로, 내부 물질 제거 후 작업을 수행하고, 스파크가 발생하지 않는 공구를 사용한다.
- 실리콘 분말이 존재하는 장소에서 착화원이 될 수 있는 용접·용단 및 연삭·절삭 등의 작업은 하지 않는다.
- 실리콘 분진은 물과 격렬하게 반응하여 수소를 발생시킬 수 있으므로 이에 대한 대책을 마련한다.
- 실리콘에 대한 화재·폭발특성 자료를 확보하고, 이 자료에 근거하여 작업 공정의 위험성에 대한 사전 안전교육을 실시한다.

IV. 요약 및 결론

본 위험성평가는 리튬이온전지의 음극재 원료로 사용되는 실리콘 분말의 최대폭발압력, 폭발압력상승속도, 폭발하한농도, 최소점화에너지 등의 분진폭발특성시험, 열중량분석기(TGA)를 사용한 열분석 시험과 최저발화온도와 마찰감도시험을 수행하였다. 이러한 시험 결과를 이용하여 실리콘 분말에 대한 화재·폭발 위험성을 종합적으로 분석 및 검토하고, 예방대책을 수립하고자 하였다. 시험 및 분석결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 실리콘 분말 시료는 2종의 원료 덩어리를 분쇄한 시료(A-1; 국내산, B-1; 수입산) 및 2종의 원료(A-1, B-1)를 미분화한 2종의 분말(A-2, B-2)을 사용하였다. 실리콘 분말 시료(A-2)의 부피 기준 입자경 평균은 $1.698\ \mu\text{m}$ 로 측정되었고, 최대폭발압력은 8.7 bar, 최대폭발압력 상승속도는 372 bar/s, 분진폭발지수는 $101\ \text{bar}\cdot\text{m/s}$ 로 측정되었다. 실리콘 분말의 폭발등급은 “St 1”으로 폭발 위험성이 보통인 물질인 것으로 확인되었다. 그리고 폭발하한농도는 $100\ \text{g/m}^3$, 최소점화에너지는 $[3\ \text{mJ} < \text{MIE} < 10\ \text{mJ}]$ 로 측정되어 해당 실리콘 분말은 점화원에 민감한 것으로 나타났다.
2. 실리콘 분말에 대한 열중량분석(TGA) 결과, 국내산 원료 시료(A-1)는 $(32 \sim 78)\ ^\circ\text{C}$ 범위에서 수분의 증발로 인해 약 45 %의 질량이 감소하였으며, 수입산 원료 시료(B-1)는 시료 내 함유된 유분의 휘발 및 산화분해로 인해 $(66 \sim 353)\ ^\circ\text{C}$ 에서 약 6 %의 질량감소를 나타내었다. 국내산 원료를 미분화한 시료(A-2)와 수입산 원료를 미분화한 시료(B-2)는 $300\ ^\circ\text{C}$ 이하에서 $(0.5 \sim 1)\ %$ 의 미미한 질량감소가 관찰되었다.
3. 실리콘 분말 시료(A-2)는 주변 공기의 온도가 $630\ ^\circ\text{C}$ 일 때 발화가 되지 않는 것으로 관찰되었으나, 가열장치의 표면온도가 약 $580\ ^\circ\text{C}$ 일 때에도 표면에 0.02 g 미만의 소량의 분말이 접촉하는 경우에 불꽃이 발생하는 현상이 관찰되어 시험 기준에 따른 최소발화온도의 정확한 측정은 어려운 것으로 판단되었다.
4. 실리콘 분말에 대한 마찰감도 시험에서 최저 78.5 N의 마찰력이 인가되었을 때 불꽃이 발생하여, 일정 수준 이상의 마찰에너지에 의해서 분해 또는 착화 가능성이 있는 것으로 평가되었다.

본 위험성평가에서 시험·평가한 분진폭발지수(Kst) 및 최소점화에너지 등을 기초로 실리콘 분말의 화재·폭발 위험성을 평가하면 실리콘 분말은 점화에 매우 민감하고 폭발강도도 커서 금속 분진이나 플라스틱 분진에 준하는 위험성 평가와 예방대책 수립이 필요할 것으로 판단되었다. 그리고 실리콘 분말의 취급, 가공 또는 제조공정에서 발생하는 분진의 화재·폭발사고 위험성과 폭발강도가 금속 분진이나 플라스틱 분진과 유사한 수준인 것으로 나타났다. 따라서 실리콘 분말에 의한 화재·폭발 사고를 예방하기 위해서는 불활성화(inerting)를 이용한 분진폭발 분위기 형성 제거, 점화원 제거, 정전기 제거를 위해 설비 접지 및 본딩 실시, 제품(분말)포장공정의 안전 확보, 물질안전보건자료 교육 실시 및 화재·폭발 위험성평가 등의 대책수립이 필요할 것으로 판단되었다.

V. 참고문헌

1. Dust Safety Science. Packaging Manufacturer in China. 2021.
(<https://dustsafetyscience.com/potential-dust-explosion-xinjiang-china/>)
2. Dust Safety Science. At Silicon Carbide Plant. 2019.
(<https://dustsafetyscience.com/potential-dust-explosion-xinjiang-china/>)
3. EN 14034-1, "Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1:Determination of the maximum explosion pressure P_{max} of dust clouds", European Standard(2011).
4. EN 14034-2, "Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1:Determination of the maximum rate of explosion pressure rise $(dp/dt)_{max}$ of dust clouds", European Standard(2011).
5. EN 14034-3, "Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1:Determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds", European Standard(2011).
6. EN 13821, "Potentially explosive atmospheres-explosion prevention and protection-Determination of minimum ignition energy of dust/air mixtures", European Standard(2002).
7. KS C IEC 61241-2-1, "Electrical apparatus for use in the presence of combustible dust-Test method for determination the minimum ignition temperature of dust", Korean Industrial Standard(2003).
8. IEC/DIS 80079-20-2, "Explosive atmospheres-Part 20-2: Material characteristics -Combustible dusts test methods", International Standard(2014).
9. NFPA 499, Recommended practice for the classification of combustible dusts and of hazardous (classified) locations for electrical installations in chemical process areas, National Fire Protection Association(2013).
10. NFPA 77, Recommended practice on Static Electricity, National Fire Protection Association(2014).
11. KOSHA GUIDE E-118-2011, "분말로 인한 정전기 재해예방에 관한 기술지침", KOSHA(2011).
12. EPA, "Economic Impact And Regulatory Flexibility Analysis Of Proposed Effluent

- Guidelines For The Pharmaceutical Manufacturing Industry”, United States Environmental Protection Agency, (1995)
13. IEC 60079-10-2, "Explosive atmospheres - Part 10-2 : Classification of areas - Explosive dust atmospheres", International Standard(2015).
 14. OLBASE homepage. <http://www.molbase.com/moldata/29899.html>.
 15. THEELEC. 엠케이전자, 내년 ‘실리콘 음극재’양산 투자 나선다, 2022.3.24.
 16. THEELEC. 배터리 음극재, 2027년엔 ‘실리콘’이 대세, 2021.11.3.
 17. VDI 2263, Dust fires and dust explosions - Hazards - assesement - sfaety measures, 2018.
 18. 고용노동부. 2019년도 사업종류별 산재보험료율 및 사업종류 예시. 고용노동부고시 제 2018-90호. 2018.12.31.
 19. 두산백과사전. www.doopedia.co.kr, 2022. 4. 11. 검색
 20. 문희성. 리튬이온전지 핵심소재 기술 및 시장동향. 화학소재연구정보센터. 2021. (www.cheric.org)
 21. 이근원, 한우섭, 이주엽, 한인수, 이정석, 최이락, 박상용. 화학사고 예방 및 원인규명을 위한 LPG 운반선 탱크용 보온재의 물리적 위험성 평가. 안전보건공단 산업안전보건연구원. 2016.
 22. 이넷뉴스. 전기차 전성시대, ‘실리콘 음극재’ 시장 경쟁 “불 붙었다”. 2022.5.7.
 23. 이울상, 리튬이온이차전지 음극용 Si합금계의 제조 및 전기화학적 특성평가, 세종대학교(석사학위 논문), 2016.
 24. 중앙일보. 배터리업계 “충전 시간 줄여라” 음극재에 사활 건다. 2021.10.15
 25. 한우섭, 이주엽, 최이락, 박상용, 한인수, 이정석. 화학사고 예방 및 원인규명을 위한 원료의약품 분진의 화재·폭발 위험성평가. 안전보건공단 산업안전보건연구원. 2016.
 26. 한우섭, 서동현, 최이락, 이정석, 박효진. 화학사고 예방 및 원인규명을 위한 의약품 중간체 분진의 화재·폭발 위험성 시험·평가. 안전보건공단 산업안전보건연구원. 2019.
 27. 한우섭, 이정석, 서동현, 최이락, 박효진. 페인트용 안료 및 폐기물의 물리적 위험성평가, 안전보건공단 산업안전보건연구원, 2020.

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부 부장)
 - 연구원 : 서동현 (연구위원, 위험성연구부)
최이락 (차장, 위험성연구부)
임진호 (차장, 위험성연구부)
이준영 (대리, 위험성연구부)
김형욱 (대리, 위험성연구부)
 - 연구기간 : 2022년 4월 ~ 2021년 6월
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

실리콘 분말의 화재·폭발 위험성평가

2022-산업안전보건연구원-831

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장
 - 발 행 일 : 2022년 6월 일
 - 주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - 전 화 : 042) 869-0332
 - F A X : 042) 863-9002
 - Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
-