

톨루엔 등 유기용제 흡착 분말활성탄의 화재·폭발위험성평가

김성규, 신창섭
 충북대학교 안전공학과

Fire and Explosion Risk Assessment of Adsorbed AC Powder with Organic Solvents

Kim Seonggyu and Changsub Shin
Dept. of Safety Engineering, Chungbuk National University

1. 서론

유기용제(Organic Solvent)를 사용하는 대부분의 화학공장은 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds)을 배출하고 있으며, 이의 제거방법의 하나로 활성탄 흡착법을 주로 사용한다. 흡착제로서 활성탄(Activated Carbon)은 자체로는 폭발하지 않으나 어느 정도 유기증기를 흡착하면 분산상태에서 폭발을 일으키는 것으로 알려져 있다. 최근들어 유기용제 사용의 급증에 따른 심각한 환경오염이 발생하고, 정부에서는 유기용제에 대한 규제를 강화하고 있으며, 이에 따라 이들의 처리에 대한 수요의 급격한 증가가 예상되고 있지만, 국내에서 활성탄에 대한 연구는 자연발화위험성에 대해서만 연구가 진행되었을 뿐, 휘발성유기화합물이 흡착된 활성탄에 대한 연구는 전무한 상태이다.

본 연구에서는 장판, 자동차범퍼 등을 생산하고 있는 공장의 캘린더(calender)공정에서 발생하는 유기화합물을 제거하기 위한 공기정화장치의 흡착/재생장치에 사용중인 활성탄이 유기증기를 흡착했을 때의 화재·폭발위험성을 평가하기 위해, 현재 사용중인 입상활성탄과 같은 전구물질의 분말활성탄에 Toluene 등을 흡착시켜 분진폭발특성과 열적 위험성을 평가하였다.

2. 이론

분진폭발에 관련되는 분진의 입자크기는 $500\mu\text{m}$ 이하로 질소(N_2), 이산화탄소(CO_2)와 반응하는 금속물질을 제외하고 산소와 산화반응에 의한 발열반응을 일으키는 천연유기물질, 합성유기물질, 석탄과 토탄, 금속물질이다.

분진폭발이 일어나기 위해서는 (1)가연성 분진(combustible dust), (2)분산/부유(dispersion/suspension), (3)산화제(oxidizer), (4)점화원(ignition source), (5)밀폐(confinement)의 조건이 필요하다. 분진폭발과정은 입자표면에 열에너지가 주어지면 표면온도가 상승하고, 입자표

면의 분자가 열분해 또는 건류 작용을 일으켜서 기체로 되어 입자 주위에 방출한다. 이 기체가 공기와 혼합되어 폭발성 혼합기체를 생성, 발화하여 화염을 발생시키고, 이 화염에 의해 생성된 열을 다시 분진의 분해를 촉진시켜 차례로 기상에 가연성기체를 방출시켜 공기와 혼합하여 발화, 전파하게 된다. 분진폭발의 점화용이성(ignition sensibility)과 폭발격렬성(explosion violence)은 분진의 물리적·화학적성질, 분진농도, 분진의 균일성과 난류, 점화원의 종류·에너지·점화위치, 분진운의 습도·압력·온도·산소농도와 용기의 기하학적 형태에 따라 다르다.

3. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용된 분진폭발장치는 Hartmann식 분진폭발장치로서 Fig. 1과 같다. 흡착제로서 전구물질이 석탄(coal)과 야자(coco)계인 200mesh 이하의 분말활성탄과 흡착물질로서 Toluene, MEK, MIBK를 사용하였다. 흡착제에 흡착물질을 흡착시키기 위하여 200(H)×300(L)×300(W)mm³, 두께 10mm의 아크릴재질의 밀폐용기와 지름 900mm, 높이 20mm 내열유리의 시료접시로 구성된 흡착활성탄 제조장치를 사용하였다.

분말활성탄은 105℃로 24시간 건조시킨 후 데시케이터(desiccator)에 보관후, 흡착활성탄 제조장치에서 흡착물질을 흡착시켜 사용하였으며, 흡착량은 흡착된 Toluene양(mg)/분말활성탄양(g)으로 표시하였다.

폭발하한농도는 아크릴 폭발통을 이용하여 상부를 통기성이 좋은 거름종이로 덮고, 미리 설정된 점화전극간격 4mm, 인가전압 3kV, 분사압력 0.6kg/cm²~3.0kg/cm², 분사시간 0.4s, 지연시간 0.4~1.4s, 점화시간 0.4s의 폭발조건하에서 실험을 실시하였다. 분진폭발로 인하여 거름종이가 파열되었거나, 폭발통 상부까지 화염이 전파되었을 경우를 폭발로 판정하였으며, 10회 반복 실험하여 한번도 폭발하지 않았을 경우 폭발통 내부의 체적(0.0012m³)으로 나누어 폭발하한농도(g/m³)로 결정하였다. 폭발압력과 압력상승속도는 stainless steel 폭발통에 설치된 압력센서로부터 폭발압력을 감지, 압력증폭기를 통하여 오실로스코프에 기록된다. 폭발하한농도에서부터 각각의 무게에서 3회 반복 실험하여

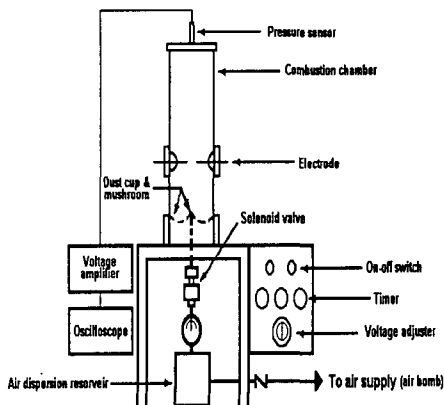


Fig. 1. Schematic of Hartmann tube

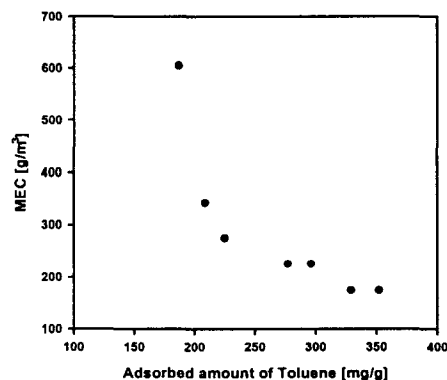


Fig. 2. Effect of adsorbed amount of Toluene on MEC

최대값을 폭발압력과 압력상승속도로 구하였다. 또한, SDT2960(simultaneous DTA-TGA)을 이용하여 실험대상시료의 무게 10~20mg에서 승온속도 10°C/min, 온도범위 30~80°C, 공기 분위기 하에서 열적위험성을 평가하였다.

4. 결과 및 고찰

(1) 폭발하한농도

분말활성탄 자체는 폭발하지 않았으나, Toluene을 187mg/g 이상 흡착한 분말AC-coal의 경우 폭발이 일어났다. Fig. 2는 흡착량의 영향으로 분말AC-coal의 Toluene 흡착량이 187, 209, 225, 352mg/g으로 많아질수록 각각의 폭발하한농도는 604, 342, 275, 175g/m³으로 낮아짐을 보였다. 폭발하한농도부근에서 연소속도는 매우 느려서 분진입자로부터 가연성물질이 완전히 휘발되어 연소가 진행되기 전에 공기와 가연성혼합가스를 형성하여 화염이 전파되는 예혼합가스화염으로 이때의 가연성물질의 농도는 일정하게 된다. 따라서, Toluene 흡착량이 증가할수록 폭발하한농도는 낮아지게 된다.

Fig. 3은 난류의 영향으로 폭발통 내부에서 분진운 형성을 위한 분사압력의 증가는 빠른 대류에 의해 점화원으로부터 열을 감소시키고 입자로의 열전달을 방해하기 때문에 분말AC-coal로부터 Toluene 휘발을 감소시킨다. 따라서, 지연시간 0.4s일 때 분사압력이 0.6, 1.0, 2.0, 3.0kgf/cm²으로 증가함에 따라 Toluene 흡착량 352mg/g인 분말AC-coal의 폭발하한농도가 258, 308, 325, 425g/m³으로 증가함을 알 수 있다. 또한, 각각의 분사압력에서 지연시간의 0.4, 0.6, 1.0, 1.4s으로 증가는 분산된 분진입자의 침강(sedimentation)현상이 발생하여 점화전극부근에서의 분진농도에 영향을 주게 되므로, 분사압력에 비해 지연시간이 너무 길게되면 폭발하한농도가 증가함을 알 수 있다.

Fig. 4는 습도의 영향으로 폭발하한농도는 흡착량이 증가함에 따라 건조공기와 상대습도 80%공기 사용시 모두 폭발하한농도가 낮아짐을 보였다. 그러나, 공기중의 수분의 증발로 인한 열손실이 발생하고 분진입자 상호간의 결합력을 증가시켜 분산을 방해하므로 Toluene 흡착량 352mg/g인 분말AC-coal의 경우 폭발하한농도는 건조공기일때 175g/m³에서 275g/m³으로 증가하였다.

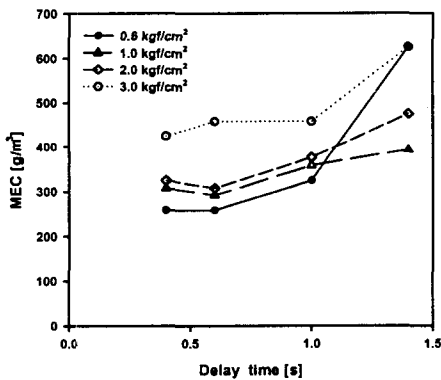


Fig. 3. Effect of turbulence on MEC

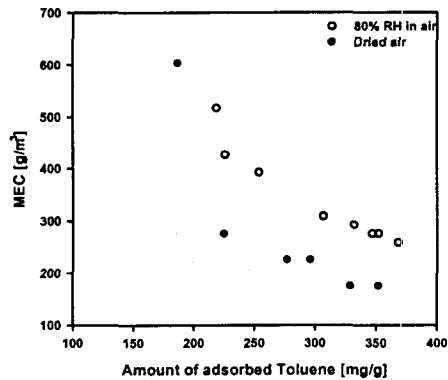


Fig. 4. Effect of moist air on MEC

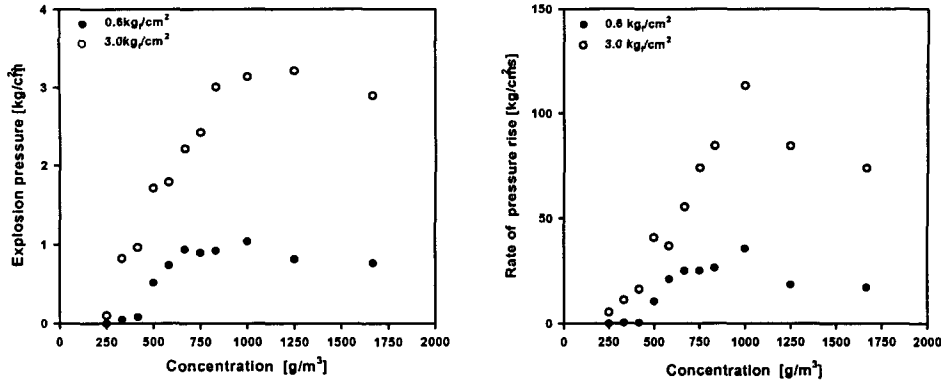


Fig. 5. Effect of turbulence on explosion pressure and rate of explosion rise

(2) 폭발압력과 압력상승속도

Toluene 흡착량 367mg/g인 분말AC-coal의 넓은 농도범위에서 폭발압력과 압력상승속도를 Fig. 5에 나타내었다. 분사압력이 0.6kg/cm²에서 3.0kg/cm²으로 증가할수록 폭발통내부의 난류증가로 연소시 연소입자와 미연소입자의 혼합을 증가시켜 분말AC-coal로부터 Toluene 휘발을 용이하게 하여 최대폭발압력과 최대압력상승속도는 1.04kg/cm²와 35.6kg/cm²·s에서 3.21kg/cm²와 113.3kg/cm²·s로 증가하였다.

(3) 열적위험성

Fig. 6의 열분해곡선에서 분말AC-coal의 산화에 의한 급격한 무게감소와 발열반응이 360~550°C부근에서 일어났으며 자연발화온도는 TGA 열분해곡선에서 무게 100%로 유지되는 기준선과 열분해곡선상의 굴곡지점에서의 tangent 기울기와 교차되는 지점으로 자연발화온도는 500°C로 나타났다. Toluene 흡착량 367mg/g인 분말 AC-coal의 경우 30~340°C에서 Toluene 탈착에 의한 흡열반응과 21.5%의 무게감소가 발생하였다. 이러한 무게감소는 분말AC-coal로부터 휘발된 Toluene에 의한 대기 중에 가연성혼합가스 형성을 의미하며 폭발의 격렬성은 Toluene 흡착량에 의존함을 알 수 있다. 또한, 833g/m³농도에

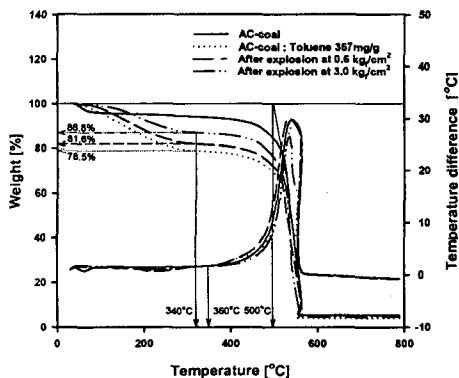


Fig. 6. Thermogram of AC-coal powder before and after explosion

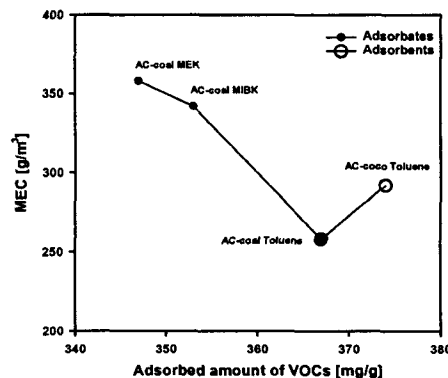


Fig. 7. Effect of adsorbents and adsorbates on MEC

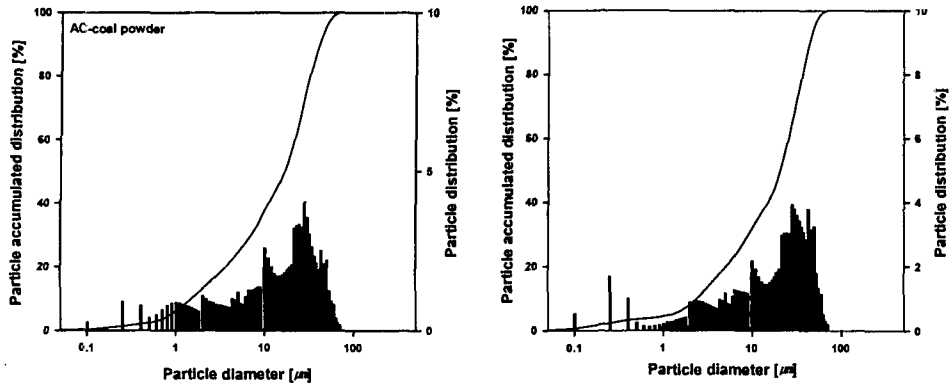


Fig. 8. Particle size distribution of AC powder

서 분진폭발을 일으킨 후 폭발통내부의 연소생성물을 열분석한 결과, 무게감소율이 분사압력 $0.6\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 18.4%로 $3.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 에서 13.2%로 감소하였다. 이것으로부터 분사압력이 증가할 수록 난류의 영향으로 폭발에 관여한 휘발된 Toluene양의 증가로 폭발압력과 압력상승속도가 증가했으며, 분사압력에 상관없이 폭발은 불완전 연소과정임을 알수 있다.

(4) 흡착제(adsorbent)와 흡착물질(adsorbate)의 영향

Fig. 7은 폭발하한농도에 대한 흡착제와 흡착물질의 영향을 나타내었다. 같은조건에서 Toluene 흡착량 $367\text{mg}/\text{g}$ 인 분말AC-coal의 경우 $258\text{g}/\text{m}^3$ 으로 $374\text{mg}/\text{g}$ 인 분말AC-coco의 $292\text{g}/\text{m}^3$ 보다 낮게 나타났다. Fig. 8에서 분말활성탄은 $70\mu\text{m}$ 이하의 입자로서 평균입자크기는 분말AC-coal의 경우 $16.63\mu\text{m}$ 로 분말AC-coco의 $20.79\mu\text{m}$ 보다 작기 때문에 일정한 무게에서 비표면적의 증가로 Toluene 휘발을 용이하게 하여 가연성혼합가스 농도를 증가시키므로 폭발하한농도가 낮아지는 것으로 판단된다.

또한, Toluene, MEK, MIBK을 같은 조건에서 $367, 347, 353\text{mg}/\text{g}$ 로 흡착한 분말AC-coal의 폭발하한농도는 Toluene의 경우 $258\text{g}/\text{m}^3$, MEK의 경우 $358\text{g}/\text{m}^3$, MIBK의 경우 $342\text{g}/\text{m}^3$ 이었다. 이것은 분말AC-coal로부터 점화에너지에 의해 휘발된 Toluene, MEK, MIBK의 가연성혼합가스의 농도와 연소할 때 산소와 결합하여 발생하는 연소열[C + O₂ → CO₂, $400\text{kJ}/\text{mol O}_2$]의 차이 때문에 Toluene을 흡착한 분말AC-coal에서 폭발하한농도가 낮아진 것으로 판단된다.

5. 결론

(1) 분말활성탄 자체는 폭발하지 않았으나, Toluene을 $187\text{mg}/\text{g}$ 이상 흡착한 분말AC-coal의 경우 폭발이 일어났으며, Toluene 흡착량이 증가함에 따라 폭발하한농도가 낮아졌다. 난류와 습도가 증가할수록 폭발하한농도는 증가하였다.

(2) Toluene 흡착 분말활성탄의 폭발특성에 대한 난류의 영향은 분사압력이 $0.6\text{kg}/\text{cm}^2$

에서 $3.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 로 증가함에 따라 최대폭발압력과 최대압력상승속도는 $1.04\text{kg}/\text{cm}^2$ 와 $35.6\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 가 $3.21\text{kg}/\text{cm}^2$ 와 $113.3\text{kg}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 로 증가하였다.

(3) 열분해곡선에서 분말AC-coal의 산화에 의한 발열반응이 360°C 부근에서 일어났으며 자연발화온도는 500°C 이었다. 흡착분말AC-coal의 경우 $30\sim 340^\circ\text{C}$ 에서 Toluene 탈착에 의한 무게감소와 흡열반응이 일어났다.

(4) 폭발하한농도에 대한 흡착제와 흡착물질의 영향은 평균입자직경이 작은 분말 AC-coal과 산화반응에 의한 연소열 발생이 큰 Toluene에서 더 낮았다.

참고문헌

1. 신창섭 외 5인, 방폭공학, 동화기술, (2000)
2. Ekhoﬀ, R. K., Dust Explosions in the Process Industries, Butterworth Heinemann, (1991)
3. Bartknecht, W., Explosions, Springer-Verlag, (1981)
4. Suzin, Y., Buettner, L. C., and Le Duc, C. A., "Characterizing the Ignition Process of Activated Carbon", *Carbon*, Vol. 37, pp. 335~336, (1999)
5. Cashdollar, K. L., "Overview of Dust Explosibility Characteristics", *J. Loss Prevention*, Vol. 13. pp. 183~189, (2000)