



반응성 유기물 분진의 폭발특성과 열안정성

†한우섭 · 한인수 · 최이락 · 이근원

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

(2011년 6월 7일 접수, 2011년 6월 29일 수정, 2011년 6월 29일 채택)

Explosion Properties and Thermal Stability of Reactive Organic Dust

†Ou-Sup Han · In-Soo Han · Yi-Rac Choi · Keun-Won Lee

Center for Chemical Safety and Health, Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA
104-8 Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

(Received June 7, 2011; Revised June 29, 2011; Accepted June 29, 2011)

요 약

20 L 구형 폭발시험장치와 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 반응성 유기물 분진의 폭발 및 열분해 특성을 실험적으로 조사하였다. 그 결과 97 % Benzoyl peroxide(BPO), Phthalic anhydride(PA), 1-Hydroxybenzotriazol(HBT)의 폭발하한은 매우 낮은 농도인 10~15 g/m³의 범위로 측정되어 착화위험성이 높은 것으로 나타났다. HBT, PA 및 97 % BPO의 폭발지수는 각각 251, 146, 80 [bar · m/s]로서, HBT는 폭발등급 2에 해당한다. 또한 밀폐계 분진폭발의 화염전파 특성을 추정하기 위하여 용기면의 화염도달시간과 폭발압력을 고려하여 화염전파속도를 예측하였다. 97 % BPO 및 HBT의 열분해 개시온도와 발열량은 각각 107 °C (1025 J/g), 214 °C (1666 J/g)로 나타났는데, 이와 같이 낮은 열분해 온도와 큰 발열량이 폭발특성에 영향을 주는 것으로 판단된다.

Abstract - Using 20 L spherical explosion vessel and differential scanning calorimeter (DSC), an experimental investigation was carried on explosion characteristics and thermal decomposition of some reactive organic dust. As the result, the minimum explosion concentration of Benzoyl peroxide (BPO), Phthalic anhydride (PA) and 1-Hydroxybenzotriazol (HBT) exist between 10 and 15 g/m³, which indicates that their explosion sensitivity are high. The maximum Kst values of HBT, PA and 97 % BPO are 251, 146 and 80 [bar · m/s], respectively and the explosion severity of HBT is the explosion class of St-2. The flame velocity was also calculated from the combustion time of dust and flame arrival time to estimate the flame propagation characteristics in a closed vessel. The decomposition temperature and heat of decomposition reaction for 97 % BPO and HBT are 107°C (1025 J/g), 214°C (1666 J/g), respectively and it was found that these low decomposition temperature and high released heat affect the explosion characteristics.

Key words : dust explosions, explosion pressure, minimum explosion concentration, deflagration index, decomposition temperature

†주저자:hanpaule@kosha.net

I. 서론

국내에서 유통되고 있는 반응성 유기물은 정밀화학 공업분야에서 다양하게 사용되고 있으며 미분체의 형태를 가지고 있는 경우가 많다. 이러한 반응성 유기물 중에서 97 % Benzoyl peroxide (BPO), Phthalic anhydride (PA), 1-Hydroxybenzotriazol (HBT)은 미분체의 형태로 사업장에서 취급, 사용되고 있으며 이들 3종류 유기물의 분진폭발에 의한 중대사고가 국내에서 발생하여 많은 인적 피해(사망자 10명, 부상자 58명)가 발생하였다[1]. BPO는 발포폴리스티렌의 중합체와 페인트용 아크릴수지의 개시제로 사용되고 있는데, 약 100 °C의 고온 환경에서 격렬하게 분해되면서 착화가 일어나 유독성 연기(Biphenyl, C₁₂H₁₀)를 발생하면서 연소하는 것으로 알려지고 있다[2-3]. 이러한 연소특성으로 인하여 국외에서도 많은 화재 폭발 사고가 보고되고 있으나[4-5], 분진폭발위험성에 대한 조사 자료는 거의 없는 실정이다. 이와 같이 BPO 등 반응성 유기물이 가지고 있는 고유의 물리·화학적 특성을 활용한 적용분야가 늘어남에 따라 이들 물질의 국내 유통 및 사용량 증가와 화재폭발 사고 사례 등을 고려해 보면, BPO를 포함한 반응성 유기물의 화재폭발에 대한 잠재적 위험성은 관련 사업장의 분진폭발 사고발생 위험요인이 될 수 있다. 반응성 유기물에 의한 분진폭발재해를 예방하기 위하여 안전대책을 강구하는 경우에는 우선적으로 화재폭발 위험성에 대한 정량적 평가가 이루어져야 한다[6]. 이러한 위험특성 자료는 사업장에서 반응성 유기물 분체 취급 시의 착화 가능성과 폭발 피해 정도를 사전에 예측하기 위하여 사용되므로 안전대책을 세우는데 중요한 자료로 활용될 수 있다. 그러나 이들 BPO 등의 반응성 유기물의 분진폭발 특성에 관한 안전기술 자료가 불충분하여 현실적으로 국내 사업장에서 기존의 자료만을 활용하여 안전대책을 강구하기에는 많은 어려움이 있다.

본 연구에서는 국내 사업장에서 폭발사고 사례가 있었고 중대재해 원인물질로 밝혀졌던 반응성 유기물 중에서 97 % BPO, PA, HBT 등을 연구대상 물질로 선정하여 분진폭발 특성평가와 열적분해위험성을 실험적으로 조사하였다. 이를 위해 20 L 구형 폭발시험장치를 사용하여 분진폭발특성을 조사하였으며, 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하여 열적 안정성을 평가하였다. 또한 밀폐공간에서의 분진폭발 특성을 조사하기 위하여 분진화염이 용기 벽면에 도달하는데 소요되는 화염도달시간을 고려하여 폭발압력으로부터 화염전파속도를 예측하였으며, 폭발하한농도를 결정하기

위한 보완 방법으로서 분진의 연소시간에 대하여 고찰하였다.

II. 실험

2.1 분체 시료

본 연구에서 위험성을 평가하고자 하는 97% BPO (C₁₄H₁₀O₄), PA (C₈H₄O₃), HBT (C₆H₅N₃O)는 국내에서 발생한 분진폭발 중대재해의 원인이 된 미분체로서, 이들 3종류의 미분체는 국내외의 관련 문헌에서 모두 분진폭발 특성치가 명확하지 않은 물질로 구분되었다. 본 연구에서는 이들 반응성 유기물의 폭발 특성을 조사하는데 있어서 실험결과에 대한 타당성을 검증하기 위한 비교물질로 석송자(Lycopodium)분진을 사용하였다. Lycopodium은 입도 분포가 매우 좁고 입경이 일정하며 형상이 구형의 형태에 가깝기 때문에 입경에 의한 영향이 적어 분진폭발 연구의 표준 분체로서 많이 사용되고 있으며 본 연구에서는 Lycopodium을 비교물질로 선정하였다.

또한 분진의 폭발특성은 분진의 입경과 입도 분포에 큰 영향을 받기 때문에 그러한 영향 인자를 파악해 두는 것이 중요하며, 이를 위해서 습식 입도분석기(Beckmann Coulter, LS13320)를 활용하여 본 연구에서 사용한 시료의 입도분포를 측정하였다.

2.2 실험장치 및 방법

분진의 폭발압력 특성치를 측정하기 위하여 ASTM 표준시험규격에 적합한 Siwek 20L Chamber (Kühner AG사, 스위스)를 사용하였으며, 장치에 대한 개략도를 나타내면 Fig. 1과 같다.

본 장치의 폭발용기는 20 L 용적을 갖는 구형의 형태로서 폭발 열에 의한 용기의 온도상승을 방지하기 위하여 냉각수 재킷이 갖추어져 있다. 분진 분사압력은 20 bar이며 착화 지연시간(Delay time of ignition)의

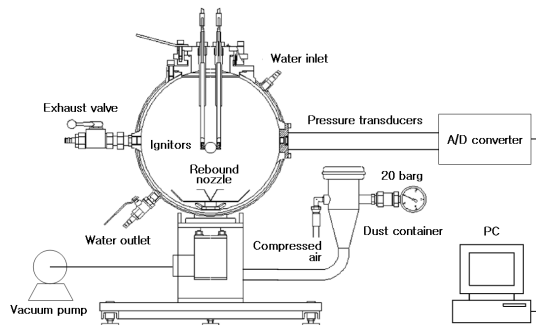


Fig. 1. Schematic diagram of 20L explosion chamber.

설정이 가능하며, 일정한 크기의 에너지 조건을 주기 위하여 화학점화기(Chemical igniter)로 착화하도록 되어 있다. 착화 전후의 분체 유동과 난류가 폭발압력, 압력상승속도, 폭발하한농도에 미치는 영향이 크기 때문에, 압축공기로 분진을 분산시킨 후에 일정 시간의 착화 지연시간(60 ms)을 정하여 부유 분진운의 유동성을 최대한 억제시키기 위한 착화 조치가 필요하다. 구체적인 시험방법은 일정 농도의 분진을 6 L의 분진 저장 컨테이너에 넣고 20 bar의 공기를 유입시켜 분진 컨테이너의 밸브를 순간적으로 열어 분진-공기 혼합물을 구형 용기 내에 부유, 분산시킨다. 다음으로 착화 지연 시간(60 ms) 경과 후에 두 전극사이로 전압을 인가하여 5 kJ의 착화에너지를 갖는 화학점화기를 착화시켜 분진-공기 혼합물의 폭발에 따른 압력 파형을 관찰하고 폭발하한농도, 폭발압력, 최대 압력상승속도를 측정하였다. 이러한 폭발특성 평가는 상온, 상압의 동일 농도조건에서 실험을 3회 실시하여 평균값을 사용하였다.

또한 BPO 등의 산화개시온도와 열적 안정성을 조사하기 위하여 DSC (TA Instrument, USA)를 사용하였다. DSC의 실험방법은 공기 분위기에서 승온속도 5 °C/min, 가열온도범위 30~400 °C의 조건에서 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1 폭발압력과 화염전파속도

퇴적 상태의 분진과는 달리 공기 중에 분산되어 있는 분진운의 폭발특성은 초기압력, 기류 상태(층류 또는 난류), 산소 농도 등의 조건에 따라 많은 차이를 보이며, 특히 분진의 입도 분포는 분진폭발 특성에 영향을 주는 중요한 요소이다[6]. 본 연구에서는 습식입도 분석기를 사용하여 97% BPO, PA, HBT, Lycopodium의 체적평균입경을 측정한 결과, 각각 9.4, 235.1, 190.2, 32.0 μm로 나타났다.

20 L 폭발실험장치에서 얻은 분진폭발의 압력파형 예를 Fig. 2에 나타냈다. 최대폭발압력(P_m)은 착화원만을 사용하였을 때의 압력상승을 보정한 값이며 최대압력상승속도($[dP/dt]_m$)는 폭발압력에 따른 상승곡선의 최대기울기이다. 또한 P_m 및 $[dP/dt]_m$ 는 폭발강도를 표현하는 물리적 특성값으로서 분진농도에 크게 영향을 받는다. Fig. 2에서 t_c 는 분진의 연소시간으로서 착화와 함께 폭발압력이 최대가 될 때까지의 시간(Time to peak pressure)을 의미한다. 밀폐용기에서 분진이 착화되어 화염이 전파하면 폭발압력이 발생하는데 최대폭발압력(Peak pressure, P_m)은 화염이 용기의 벽면에 도달하는 지점에서 발생한다. 분진

화염면(Flame front)이 밀폐 용기의 벽면에 접하는데 소요되는 시간을 화염도달시간(Flame arrival time, t_w)이라고 하였을 때, t_c 는 t_w 와 거의 비례한다고 볼 수 있다. 그러므로 구형 폭발용기의 반경을 r (m)이라고 하면 분진폭발로 인한 화염전파속도(Flame velocity, V_f)는 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다. 단, 용기의 반경에 대한 분진화염 전파 시의 화염두께(Flame thickness)는 고려하지 않았다.

$$V_f = r / t_w \quad (1)$$

또한 용기의 반경(r)은 용기 체적(V)의 3제곱근($V^{1/3}$)에 비례하며, 연소가 거의 종료되고 압력이 최대가 되는 시점에서 t_w 는 P_m 과 $[dP/dt]_m$ 의 비율에 근사하므로 식 (2)와 같이 표현할 수가 있다.

$$t_w = P_m / [(dP/dt)_m] \quad (2)$$

그러므로 식 (1) 및 (2)로부터 V_f 는 식 (3)과 같이 된다.

$$V_f = V^{1/3} \cdot [(dP/dt)_m / P_m] \quad (3)$$

Fig. 3은 Lycopodium의 농도에 따른 P_m 의 실험결과와 식 (3)을 사용하여 밀폐용기 내에서의 V_f 를 계산하여 함께 나타낸 것이다. 본 연구에서 조사된 Lycopodium의 P_m 은 6.3 bar가 얻어졌다. Pedersen 등 [7]은 Lycopodium의 폭발특성을 실험적으로 조사하여 6.7 bar의 P_m 을 갖는다고 하였으며, Krause 등[8]은 직경 100 cm의 원형용기를 사용하여 Lycopodium

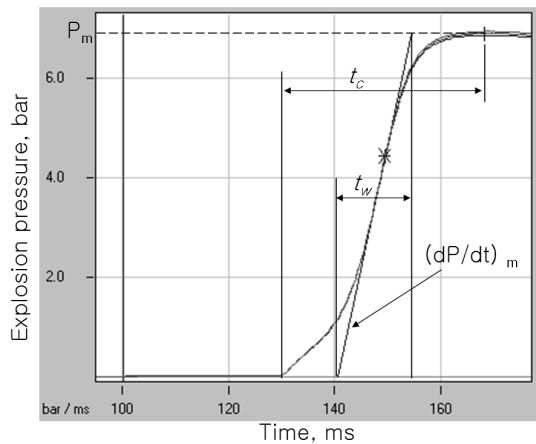


Fig. 2. Combustion time of dust and pressure-time history of dust explosion in closed vessel.

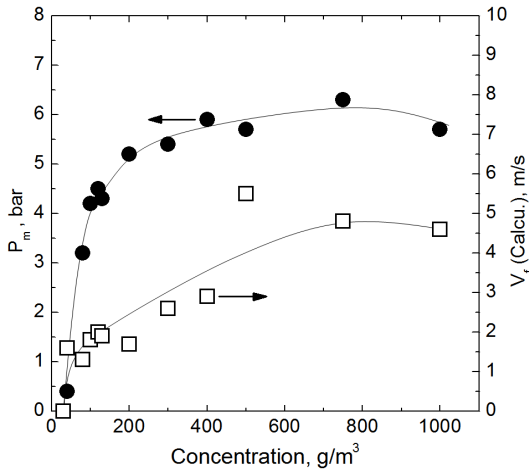


Fig. 3. Flame velocity calculated from explosion pressure of lycopodium.

분진운을 조사하여 P_m이 6.7 bar이었음을 보고하고 있다. 본 연구 결과는 문헌 자료보다 다소 작은 결과를 보였다. 이는 분진 분사 시의 혼합기 기류의 변동이 장치 특성에 의존하며 이러한 요인이 폭발특성에 영향을 미치기 때문으로 볼 수 있으며, 이러한 요인을 감안하면 본 연구에서 나타난 측정결과는 신뢰할 만한 수준인 것으로 생각된다. 또한 비교 검토를 위한 97 % BPO 등의 분진폭발특성 자료가 매우 미흡한 상황에서 Lycopodium의 측정 결과를 고려하면 본 연구에 의한 결과는 BPO 등의 폭발특성을 이해하는 자료로 활용 가능할 것으로 판단된다.

분진폭발은 분진이 연소하여 화염으로 발전하고 화염전파를 통하여 압력이 급격하게 증가하므로 폭발압력은 화염전파속도(V_f)와 밀접한 관련이 있다. Fig. 3에서 보듯이 농도증가에 따라 P_m이 증가하면 V_f도 증가하는 경향을 나타내고 있다. 20 L 폭발실험장치는 20 bar의 공기 분사에 의해 분진을 분산시키기 때문에 폭발특성은 기류의 영향을 피할 수가 없다. Han 등[9]은 층류상태에 가까운 Lycopodium의 V_f가 하 한계 부근인 47 g/m³에서 0.36 m/s, 고농도인 500 g/m³에서 0.47 m/s로 보고하였다. 그러나 분사압력 20 bar에서 Lycopodium 분진은 난류상태에 가까우며 Fig. 3에서와 같이 47 g/m³에서는 1.6 m/s로서 층류상태에 비하여 약 4배 이상 커지며, 500 g/m³에서는 5.5 m/s로 층류상태에서보다 약 12배 이상 증가하는 것으로 나타났다. 또한 분진 혼합기 농도에 따른 V_f의 증가율을 보면 농도가 증가함에 따라 증가율도 커지는 양의 상관관계를 보였다. Fig. 3에서

농도변화에 따른 V_f의 증가 형태를 보면, 전체적으로 폭발압력의 증가와 비례 관계를 보였으나 부분적으로는 다소 불규칙한 결과를 보였다. 이는 층류상태에서의 분진화염이 연소열에 의한 부력과 팽창가스에 의해 주로 유지되어 상방 화염전파로 이어지는 반면, 분사 압력에 의해 커다란 기류가 형성되어 있는 밀폐공간에서 분진 화염은 복잡한 형태를 가지고 있어 구상 형태의 화염으로 일정하게 전파되지 않고 매우 불규칙한 화염전파 모습으로 전파하고 있다는 사실을 간접적으로 나타내고 있다. 이상의 결과로부터 입자 연소에 따른 화염도달시간(t_w)과 폭발압력을 고려하면 밀폐공간에서 분진폭발에 의한 화염전파속도(V_f)의 설명이 가능할 것으로 판단된다.

3.2 폭발하한농도

일반적으로 폭발용기를 사용하여 분진의 폭발하한농도(Minimum explosion concentration, MEC)를 측정하는 경우, 폭발에 따른 상승압력을 측정하여 일정 크기 이상의 압력이 발생하였을 때를 폭발이라고 한다. 본 연구에서 수행한 실험의 폭발 유무의 판단은 BS EN 14034-3[10]의 시험규격에 따라 시료의 연소에 의해 발생하는 압력 상승이 0.2 bar 이상이 되는 경우를 폭발로 판정하고 있다. Herzberg[11]는 메탄 가스 하한계농도에서의 연소현상을 통하여 폭발유무 기준으로서 압력비율(폭발압력/초기압)이 2이고 최대압력상승속도([dP/dt]_m)가 1.5 bar/s인 경우를 MEC로 결정하는 방법을 제시하였다. 또한 압력상승이 0.1 bar 이상이 되는 경우를 폭발이 일어났다고 판정하는 방법도 제시되고 있다[12]. 이와 같이 폭발로 인한 미세 상승압력의 기준에 대해서는 연구자마다 다른 의견을 제안하고 있다. 폭발 유무 기준에 대하여 다양한 주장이 제기되는 이유는 밀폐 폭발용기에서는 분진화염의 전파거동을 직접 관찰하는 것이 불가능하기 때문이다. 연소현상 측면에서 보면, MEC는 화염전파의 지속이 가능한 분진운의 최소농도라고 할 수 있다. 화염전파 현상이 일어나지 않고 짧은 시간 연소하여 소멸되거나 혼소(Smouldering)가 발생하는 경우라도 발생 연소열이 큰 경우에는 미세 압력이 관찰될 수 있으므로 폭발로 판정될 가능성도 있다. 그러므로 폭발압력의 측정만으로 판단하기 어려운 MEC를 분진의 연소시간(t_c)을 고려하여 검토하였다. Fig. 2에서 설명하였듯이 최대폭발압력은 분진화염이 용기의 벽에 도달한 시점에서 일어난다. 또한 압력파형에서 보는 바와 같이 t_c는 착화에서부터 폭발압력이 최대(Peak pressure)가 될 때까지 소요되는 시간이다. 분진농도가 감소하면 연소열이 줄어들기 때문에 V_f가 작아지므로 t_c는 증가하게 된다. 농

도가 더욱 감소하여 폭발하한농도가 되면 V_f 는 한계 최소값이 되므로 t_c 는 최대값이 된다. Fig. 4는 *Lycopodium*의 농도변화에 따른 P_m 과 t_c 에 해당되는 최대 폭발압력 소요시간(Time to peak pressure)을 조사한 결과이다. 고농도에서의 P_m 은 높고 t_c 가 작게 나타나고 있으나, 농도가 감소함에 따라 P_m 이 작아지며 그와 반대로 t_c 는 증가한다. 농도가 계속 감소하여 MEC에 이르게 되면 P_m 은 연속적으로 감소하는 반면에, t_c 는 급격히 증가하여 t_c 가 127 ms까지 증가한 다음에 급격히 감소한다. MEC 근방에서의 t_c 의 급격한 변곡점은 용기의 중심에 있는 착화원의 착화로부터 화염이 용기의 벽면까지 전파할 수 있는 최소의 농도라는 것을 의미한다. 변곡점 이하의 농도에서는 화염이 용기 벽면까지 전파하지 못하거나 부분적으로 분진이 연소하기 때문에 t_c 는 감소한다. 그러므로 MEC는 변곡점에서의 t_c 에 해당되는 분진농도보다는 작은 농도 범위에 존재하는 것으로 추정된다. 그러므로 본 연구에서 검토한 t_c 는 분진화염의 전파거동을 관찰하는 것이 불가능한 밀폐 공간의 분진폭발에 있어서 화염이 용기 벽면에까지 전파하였는지 또는 부분적인 연소만 일어났는지를 판단하는 기준으로서 압력상승 거동을 통해 폭발하한농도를 결정하는 기존의 방법을 보완하기 위하여 활용이 가능할 것으로 판단된다. 이러한 농도변화에 따른 폭발압력과 t_c 를 고려하여 97% BPO, PA, HBT, *Lycopodium*의 MEC를 조사한 결과 각각 10, 15, 10, 45 g/m³로 측정되었으나, 이들 반응성 유기물의 MEC는 실험장치 특성 및 실험방법에 의존성이 존재하며 이러한 조

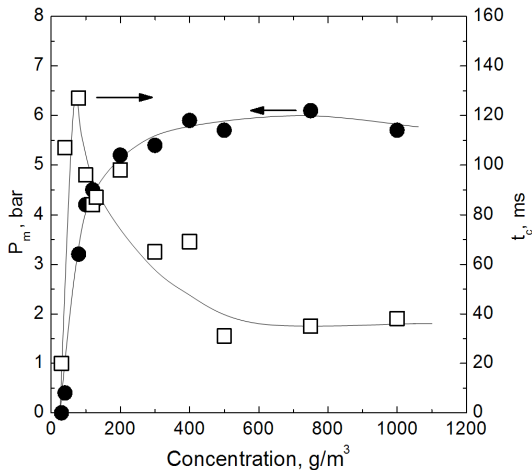


Fig. 4. Relationship of maximum explosion pressure and time to peak pressure with *lycopodium* dust.

건에 따라서 변동될 수 있다. 그러나 일반적인 유기물 분진의 MEC가 60-200 g/m³로 알려지고 있는데[13], 본 연구에서 조사한 97% BPO 등의 MEC는 10-15 g/m³ 로서 매우 낮은 농도에서 착화되므로 일반적 유기물 분진에 비하여 착화위험성이 매우 높은 것으로 판단된다.

3.3 농도 변화에 따른 폭발강도

분진농도에 따른 밀폐용기에서의 폭발압력의 변화를 Fig. 5에 나타냈다. 분진폭발의 실험은 폭발용기 내부온도를 20 °C로 설정하고 초기압력을 대기압 조건 하에서 수행하였다. P_m 은 HBT가 8.1 bar로 가장 컸으며, 97% BPO와 PA는 6.1 bar, *Lycopodium*이 5.9 bar로 나타났다. 입자의 입경 크기를 고려하여 P_m 을 검토해 보면, PA 및 HBT의 평균입경이 97% BPO보다 약 19-23배 이상 크기 때문에 동일 입경 조건에서 실험을 하였을 경우에 P_m 은 HBT가 가장 크고 다음으로 PA, 그리고 97% BPO의 순으로 작아질 것으로 추정된다. Fig. 6은 반응성 유기물의 농도변화에 대한 $(dp/dt)_m$ 을 나타낸 것이며, Fig. 7은 Fig. 6의 $(dp/dt)_m$ 을 사용하여 폭연지수(Deflagration index, Kst)를 계산한 결과이다. Kst는 $V^{1/3} \cdot (dp/dt)_m$ 과 같이 나타내며 분진폭발의 강도를 표현하는 지표로서 사용되고 있는데 실험 및 이론적 연구를 통하여 활용성이 입증되었다[13-17]. 체적이 20L 이상의 밀폐용기에서 분진폭발이 발생하는 경우에 용기 구조가 기하학적으로 유사하고 용기의 중심부에서 착화가 일어나 화염이 전파하는 경우에 연소속도가 체적에 관계없이 일정하다는 제한적 조건에서 Kst는 폭발용기의 부피

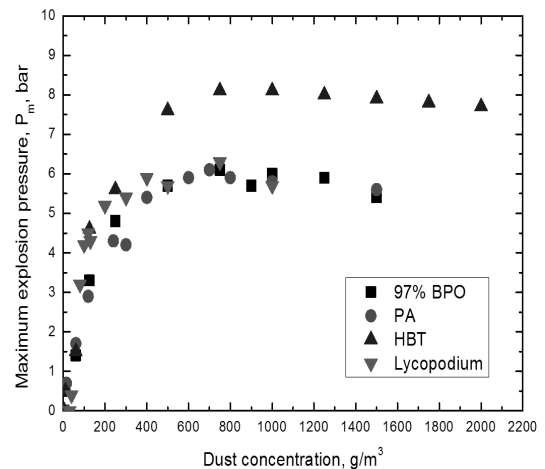


Fig. 5. Variation of maximum explosion pressure for various dust concentration.

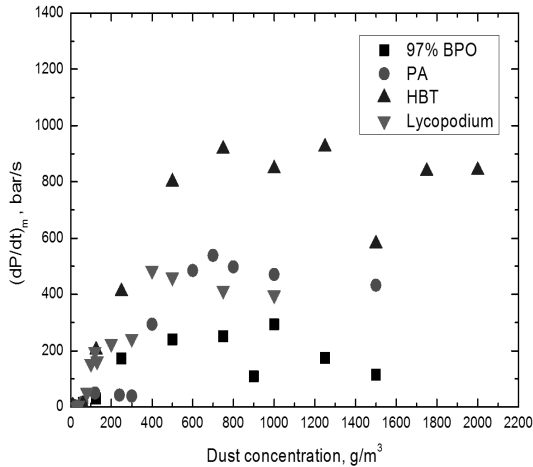


Fig. 6. Maximum rate of pressure rise as function of dust concentration.

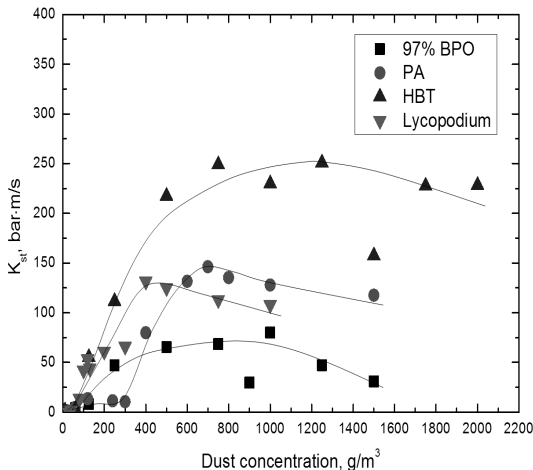


Fig. 7. Deflagration index (Kst) with dust concentration.

와 관계없이 성립한다. 일반적으로 분진폭발에 있어서 $(dP/dt)_m$ 는 착화지연시간에 큰 영향을 받는데[13], 분진혼합기의 난류 레벨이 작아지면 $(dP/dt)_m$ 는 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 $(dP/dt)_m$ 가 분진의 연소 속도에 비례하고, 연소속도는 분진 혼합기의 난류 레벨에 큰 영향을 받기 때문이다. 본 연구에서는 ASTM 표준시험규격에 적합하도록 기류 영향을 최소화시키기 위하여 착화지연시간을 60 ms로 설정하여 실험을 수행하였다. 그러나 농도가 증가하면 분진 입자 거리가 작아지고 입자 간의 접촉 기회가 증

가하여 분진 입자들 간의 흡착이 늘어나며 입경이 증가할 가능성이 있다. 이러한 현상으로 분진운의 유동성이 변화할 수 있으므로 분산압력이 동일하다고 하여도 각각의 실험마다 분산된 분진의 난류 레벨이 달라지기 때문에 $(dP/dt)_m$ 의 측정 결과는 Fig. 5의 P_m 에 비하여 측정치의 편차가 크게 발생하고 있는 것으로 추정된다. 이러한 이유로 인하여 Fig. 6의 97% BPO와 HBT는 유동성이 우수한 Lycopodium 보다 편차가 크게 나타난 것으로 판단된다. 특히 HBT의 Kst는 251로서 폭발등급 2(Kst값이 200이상~300미만)에 해당되므로 취급 사업장의 공정에서 사용하는 경우에 분진의 기류 크기에 관계없이 폭발위험성은 매우 클 것으로 판단된다. Table 1에서와 같이 97% BPO의 Kst는 80 [bar · m/s]으로 폭발강도가 1등급(Kst값이 0이상~200 미만)으로 작게 나타나고 있지만 MEC가 10 g/m³으로서 폭발 민감도는 매우 높아 최소발화에너지(Minimum ignition energy ; MIE)가 매우 작을 것으로 추정된다. Kai-Tai 등[18]은 Hartmann Apparatus를 채용한 MIKE-3(Kühner AG사, 스위스)를 사용하여 98% BPO의 연소특성 실험에서 MIE는 1 mJ이었고 정전기의 방전에너지에 대한 착화반응은 매우 민감하였다고 보고하였다. Fig. 7의 Kst 결과는 분진폭발압력의 경감을 위한 폭발방산구의 설계와 자동폭발억제장치의 방호대책을 강구하는데 있어 중요한 자료가 된다[13]. 그러나 산업현장에서 취급되는 분체의 난류 레벨은 일정하지 않으며 여러 요인이 복합적으로 작용하는 경우가 많다. 이러한 경우에는 공정에서 취급하는 분진의 Kst 값만으로 공정조건의 분진 위험특성을 나타내기 어렵기 때문에, Kst 적용 시에는 공정이나 플랜트의 분체 취급 조건을 고려하여 분진폭발 위험성을 평가할 필요가 있다.

3.4 열분해 특성

Fig. 8은 4.3 mg의 97% BPO를 사용하여 열분해 특성을 분석한 결과로서, 발열개시온도는 107.07 °C, 최대발열온도는 111.11 °C에서 나타났다. Fig. 9는 HBT 2.8 mg을 사용하여 열분석한 결과로서 흡열반응이 2단계로 나누어 일어나는데 1차는 85.18 °C, 2차는 157.95 °C에서 이루어지며, 발열개시온도는 209.14 °C, 최대발열온도는 214.60 °C로 분석되었다. 그러나 PA는 Fig. 10과 같이 가열온도범위 30~400 °C의 조건에서 열분해 반응으로 인한 발열 peak가 관찰되지 않았으며, 97% BPO 및 HBT와 비교하여 열적으로 비교적 안정한 것으로 판단된다. Fig. 8에 나타내었듯이 97 % BPO는 발열개시온도가 낮고 발열량이 비교적 높아 쉽게 착화될 수 있는 특성을 가

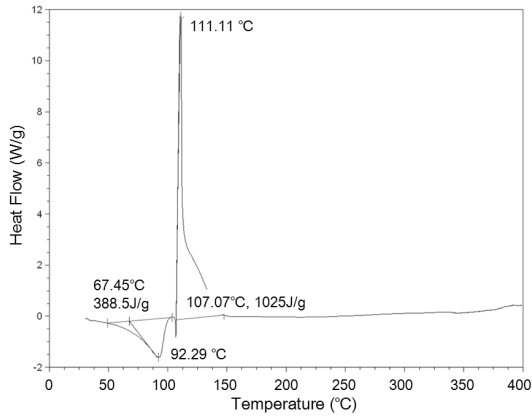


Fig. 8. DSC thermogram result of 97% BPO.

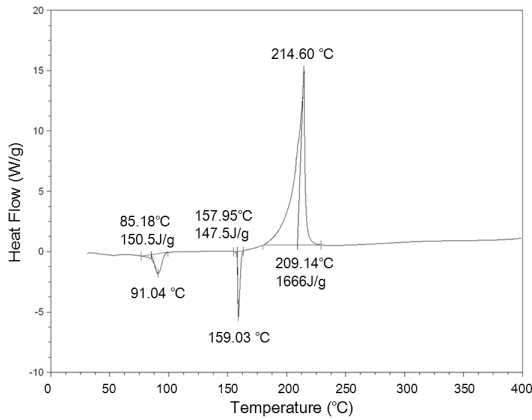


Fig. 9. DSC thermogram of 1-hydroxybenzotriazol.

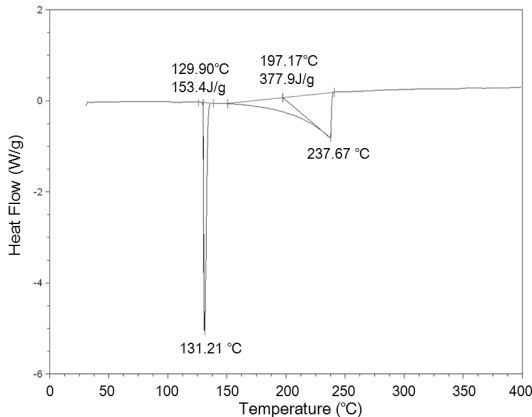


Fig. 10. DSC thermogram of Phthalic anhydride.

Samples	MEC [g/m ³]	Pm [bar]	(dP/dt) _m [bar/s]	Kst [bar·m/s]
97% BPO	10	6.1	294	80
Phthalic Anhydride	15	6.0	539	146
1-Hydroxybenzotriazol	10	8.1	924	251
Lycopodium	45	6.3	485	132
Lycopodium (ref.13)	40~50	6.7~7.3	157~555	129~155

Table 1. Explosion characteristic values of reactive chemicals.

지고 있어 PA 및 HBT보다 열에 대한 민감도가 클 것으로 예상할 수 있다. 이러한 열분해 특성으로 인하여 Table 1에 제시된 바와 같이 97 % BPO의 MEC (폭발하한농도)가 10 g/m³이라는 매우 낮은 값을 가지는 요인으로 작용한 것으로 판단된다.

VI. 결 론

국내 사업장에서 분진폭발 증대사고가 발생하였으며 사고 원인물질로 밝혀졌던 반응성 유기물 중에서 97 % Benzoyl peroxide (BPO), Phthalic anhydride (PA), 1-Hydroxybenzotriazol (HBT)를 대상으로 폭발 특성 및 열안정성에 대한 실험적 연구를 통하여 아래와 같은 결과가 얻어졌다.

(1) 97 % BPO, PA, HBT의 평균 입경은 각각 9.4, 235.1, 190.2 μm이었으며 폭발하한농도를 조사한 결과 10~15 g/m³로 매우 낮은 농도가 얻어져 착화위험성이 높은 것으로 판단된다. 압력상승 거동을 통해 폭발하한농도를 결정하는 방법을 보완하기 위하여 화염전파 관찰이 불가능한 밀폐 공간의 분진폭발 화염거동을 분진의 연소시간을 고려하여 예측하는 방법을 제시하였다.

(2) 농도 변화에 따른 최대폭발압력은 HBT가 8.1 bar로 가장 높았으며, 97 % BPO, PA는 각각 6.1 bar, 6.0 bar로 비슷한 폭발강도를 나타냈다. 폭발지수 (Kst)의 경우, HBT, PA, 97 % BPO 순으로 각각 251, 146, 80 [bar·m/s]로 나타났으며 HBT의 폭발강도 위험성이 가장 높은 것으로 나타났다. 또한 밀폐계 분진폭발의 화염전파 특성을 조사하기 위하여 용기 면에의 화염도달시간과 폭발압력을 고려하여 화염전파속도를 예측하였다.

(3) 97 % BPO 및 HBT의 열분해 개시온도는 각각 107, 214 °C이었으며 발열량은 각각 1025, 1666 J/g가 얻어졌는데, 이러한 낮은 열분해 개시 온도와 큰 발열량은 본 연구에서 조사한 결과를 통하여 폭발위험성을 증대시키는 결과로 나타났다.

참고문헌

- [1] 한국산업안전보건공단, 중대산업사고사례 데이터베이스(1988~2008)
- [2] McCloskey, C.M., Ellis, A., "Effect of Moisture on the Ignition, Burning and Detonation Characteristics of Benzoyl peroxide", Tech. Pap. Reg. Tech. Conf. Soc. Plast. Eng., Cleveland Sect. pp.68-71 (1966)
- [3] *Guideline for Safety Storage and Handling of Reactive Materials*, AIChE CCPS, pp.226-228 (1995)
- [4] M. Wakakura, I. Yoshiaki, "Trends in chemical hazards in Japan", J. Loss Prev. Process Ind. 12 (1), pp.79-84 (1999)
- [5] Catalyst Systems Inc., "Fire and explosion: hazards of benzoyl peroxide, Case Study, Chemical Safety and Hazard Investigation Board", No.2003-03-C -OH, pp.1-20 (2003)
- [6] Cashdollar, K.L., "Overview of Dust Explosibility Characteristics", J. Loss Prev. Process Ind. 10, pp.317-324 (1997)
- [7] Pedersen, L. S., & van Wingerden, K., "Measurement of Fundamental Burning Velocity of Dust-air Mixtures in Industrial Situations. In Dust explosions", Protecting People, Equipment, Buildings and Environment, British Materials Handling Board, pp.140-167 (1995)
- [8] Krause, U., Kasch, T., & Gebauer, B., "Velocity and Concentration Effects on the Laminar Burning Velocity of Dust-air Mixtures", Proceedings of the 7th International Colloquium on Dust Explosions, Bergen, Norway, pp.51-54 (1996)
- [9] Han, O.S., HAN, I.S., CHOI, Y.R., LEE, J.S., LEE, S.H., "Characteristics of flames Propagating Through Combustible Particles Concentration in a Vertical Duct", Korean Chem. Eng. Res., Vol.49, No.1, pp.41-46 (2011)
- [10] BS EN 14034-3, *Determination of Explosion Characteristics of Dust Clouds - Part 3 : Determination of the Lower Explosion Limit LEL of Dust Clouds* (2006)
- [11] Herzberg, M., Proc. of the 18th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgs, pp.717-729 (1981)
- [12] BIA/BVS/IES, *Brenn und Explosions-Kenngrößen von Stauben*, Erich Schmidt Verlag (1987)
- [13] Eckhoff, R.K., *Dust explosions in the process industries-3rd ed.*, Butterworth and Heinemann, Oxford (2003)
- [14] Hertzberg, M. and Cashdollar, K. L. "Introduction to dust explosions. In Industrial Dust Explosions", ASTM STP 958, American Society for Testing and Materials (ASTM), Philadelphia, pp.5-32 (1987)
- [15] Lewis, B. and von Elbe, G. Combustion, *Flames and Explosions of Gases, 3rd ed.*, Academic Press, London (1987)
- [16] Bradley, D., Chen, Z. and Swithenbank, J. R., "Burning rates in Turbulent Fine Dust-air Explosions". In Proceedings of the Twenty-Second Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute, pp.1767-1775 (1988)
- [17] Amyotte, P. R., Chipett, S. and Pegg, M. J., "Effects of turbulence on Dust Explosions". Progr. Energy Combust. Sci. 14, pp.293-310 (1989)
- [18] Kai-Tai Lua, Ting-Chi Chena, Kwan-Hua Hub, "Investigation of the Decomposition Reaction and Dust Explosion Characteristics of Crystalline Benzoyl Peroxides", J. of Loss Prev. in the Pprocess Ind., 161, pp.246-256 (2009)