



## 고밀도 폴리에틸렌 분진의 열분해성과 착화에너지

†한우섭 · 이정석

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원  
(2014년 03월 31일 접수, 2014년 06월 12일 수정, 2014년 6월 18일 채택)

## Pyrolysis Characteristic and Ignition Energy of High-Density Polyethylene Powder

†Ou-Sup Han · Jung-Suk Lee

Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA  
339-30 Exporo, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea  
(Received March 31, 2014; Revised June 12, 2014; Accepted June 18, 2014)

### 요 약

본 연구에서는 자료 제공을 목적으로 국내 분진폭발사고에서와 동일한 고밀도 폴리에틸렌(high-density polyethylene, HDPE) 분진을 사용하여 열분해성과 착화에너지를 실험적으로 조사하였다. 폭발 민감도를 측정하기 위하여 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC), 열중량분석기(thermo-gravimetric analysis, TGA) 및 최소착화에너지(minimum ignition energy, MIE) 측정장치를 사용하였다. HDPE의 체적기준 평균입경은 61.6  $\mu\text{m}$ 가 얻어졌으나, 입자 크기에 따른 입자 수밀도(particle number density) 분석에서는 0.4~4  $\mu\text{m}$ 의 미세 입자가 98% 이상의 비율을 갖는 것으로 나타났다. TGA 및 DSC 측정결과로부터 HDPE는 380~490  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 구간에서 발화가 일어날 수 있음을 알 수 있었고, MIE는 1200~1800  $\text{g}/\text{m}^3$ 의 HDPE의 농도 범위에서 1 mJ 이하로 측정되었는데, 이는 입자 수밀도 기준에 따른 0.4~4  $\mu\text{m}$ 의 미세 입자의 비율(98%)이 매우 높았던 것이 원인으로 판단된다.

**Abstract** - The aim of this work is to provide new experimental data on the pyrolysis characteristics and the minimum ignition energy (MIE) by using the same high-density polyethylene (HDPE) powder in domestic HDPE dust explosion accident. To evaluate the explosion sensitivity of HDPE, thermo-gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimeter (DSC) and MIE apparatus (MIKE-3, Kühner) was conducted. The measurements showed the volume median diameter of 61.6  $\mu\text{m}$  but the particle number density of 98% in the range 0.4~4  $\mu\text{m}$ . The ignition temperature from the results of TGA and DSC in HDPE dust layers was observed in the range of 380~490  $^{\circ}\text{C}$ . MIE was measured under 1 mJ in the HDPE dust concentration of 1200~1800  $\text{g}/\text{m}^3$ , it was found that the ratio of particle number density in the range 0.4~4  $\mu\text{m}$  was very high (98%).

**Key words** : high-density polyethylene powder, dust explosion, pyrolysis, minimum ignition energy

†Corresponding author: hanpaule@kosha.or.kr

Copyright © 2014 by The Korean Institute of Gas

## I. 서론

최근 국내 산업단지 내에서 고밀도 폴리에틸렌 (high-density polyethylene, HDPE)에 의한 폭발사고가 발생하여 사망자 6명과 부상자 11명이라는 중대사고가 발생하였는데, 사고조사 결과에 따르면 중간제품인 분말상태를 저장하는 사일로(Silo)의 내부 검사를 위해 맨홀을 설치하고자 저장조 2층에서 보강판 용접 작업 중에 Silo 내부에 잔존한 HDPE 분진이 착화되어 폭발사고가 발생한 것으로 알려지고 있다[1].

이와 같이 화학공정에서는 중간원료나 제품이 분진형태로 제조되는 경우에는 분진 특성과 공정 조건이 다양하기 때문에 사용된 분진의 위험성을 정확히 파악하는 것은 쉽지 않으며, 그 위험성을 인지하지 못하여 화재나 폭발사고가 발생하는 경우가 많다.

분진의 화재 및 폭발을 방지하기 위한 안전대책을 강구하기 위해서는 취급 분진이 얼마나 쉽게 착화하며, 만일 착화가 되어 화재폭발로 이어졌을 경우에는 어느 정도의 위험성을 가지고 있는지를 사전에 파악해 두는 것이 중요하다.

분진의 화재 및 폭발 예방에 있어서 착화원 대책을 강구하기 위한 안전자료로는 분진폭발이 얼마나 쉽게 일어나는지를 나타내는 척도로서 발화온도(minimum ignition temperature, MIT)와 최소착화에너지(minimum ignition energy, MIE)가 있다. MIT는 분진 및 측정 조건에 따라 영향을 받는데[2,3], 열분석을 통한 발화온도 특성 조사도 보고되고 있다[4]. MIE는 부유 분진을 착화시키는데 필요한 최소한의 에너지로, 규격화된 시험법에 의한 측정방법이 제안되고 있다[5, 6]. MIE의 측정에 영향을 주는 조건은 많이 있지만, 특히 분진의 입경과 농도 변화에 따라 측정값이 크게 영향을 받으므로, MIE의 조사 시에는 이를 고려해야 한다[7-11].

본 연구에서는 최근에 발생한 HDPE 분진폭발사고에서 발생한 사고 원인물질을 대상으로 발화 온도 및 착화에너지 위험성을 실험적으로 조사하여 동종 사고 예방을 위한 자료 제공을 목적으로 하였다. 이를 위해 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC) 및 열중량분석기(thermo-gravimetric analysis, TGA)를 사용하여 HDPE 분진의 열적 거동을 조사하였다. 또한 HDPE 분진의 화재 및 폭발 민감도를 알기 위하여 분진농도 변화에 따른 MIE도 실험적으로 조사하여 열분해성과 함께 결과를 고찰하였다.

## II. 실험

### 2.1. 시료

사고현장의 HDPE 분진은 에틸렌의 중합반응을 통해 제품 후처리의 건조과정을 거쳐 분말상태의 중간제품이 Silo에 저장된 과정에서 폭발사고가 발생한 것으로서 폭발이 발생한 Silo 내에서 미연소 분진을 채취하는 것이 불가능하였다. 이에 본 연구에서는 동일 조건의 분진을 사용하기 위하여 폭발사고가 발생한 Silo와 인접한 동일 규모의 Silo 내에 저장되어 있던 미연소된 분진을 채취하여 사용하였는데, 폭발이 발생한 HDPE 분진과 같은 공정에서 제조된 것이기 때문에 폭발특성에 영향을 주는 분체 특성은 같다고 할 수 있을 것이다.

본 연구에서 사용한 HDPE 분진시료는 시료 채취 후에 건조, 분쇄 등의 전처리는 실시하지 않았으며, 22~24 °C 실온 조건에서 실험을 실시하였다. 폭발사고 현장의 Silo에서 채취된 HDPE의 입자 특성에 따른 폭발 위험성을 조사하기 위하여 레이저 회절법 원리를 응용한 습식 입도분석기(Beckman Coulter LSI 3320)를 사용하여 입도 분포를 측정하였다. 체적 기준에 따른 HDPE의 입도 측정 예를 Fig. 1에 나타냈다. HDPE 분진의 입도 범위는 0.4~800 μm의 매우 넓은 분체 특성을 가지고 있으며, 평균 직경은 61.6 μm로 조사되었다. 분진 직경은 폭발특성에 영향을 주는 주요 인자로서 분진 폭발강도나 폭발 민감성을 변화시키는데, 일반적으로 입경이 작을수록 폭발하한농도는 낮아지고 폭발압력은 증가하는 경향을 나타낸다.

### 2.2. 실험 장치 및 방법

본 연구에서는 퇴적상태의 HDPE 분진의 열분해 위험성을 조사하기 위하여 TGA/DSC1(ME-TTLER

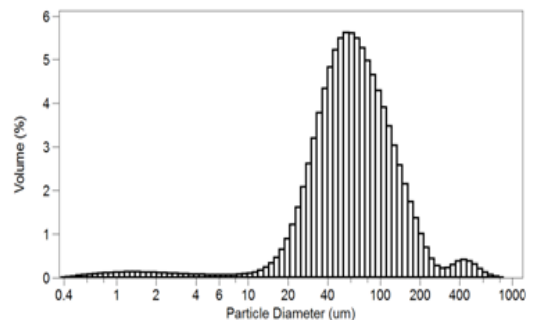


Fig. 1. A particle size distribution of HDPE powder.

TOLEDO, Swiss)를 사용하였다. DSC는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속(heat flow)의 차이를 측정하는데, 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 상태에 대한 다양한 정보를 제공하며, 비열, 열적 효과, 유리전이(glass transition), 화학반응, 녹는점 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다. DSC는 시료가 담긴 용기(pan)와 표준물질로 사용되는 빈 용기에 들어가는 measuring cell, 그리고 sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, -90~30 °C의 작동범위를 갖는 cooler로 구성되며, 일반적으로 개방팬(open pan)을 사용한다. 본 연구에서도 개방팬을 사용하였으며 sealing tool을 이용하여 덮개(lid)로 밀봉 한 후에 천공 키트(piercing kit)를 이용해 용기의 뚜껑에 50~100  $\mu\text{m}$ 의 작은 구멍(pinhole)을 내어 공기와 접촉하도록 하여 측정하였다. DSC의 실험에서 시료량은 3.0~4.5 mg을 사용하였으며, 승온속도는 10 °C/min로 일정하게 하고, 30~500 °C의 온도범위에서 측정을 실시하였다. 또한 TGA는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정하며, TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있다. 구체적인 TGA의 실험방법은 산화알루미늄 재질의 시료 용기에 HDPE 분말을 10~25 mg을 투입하고, 시료와 기준 물질을 각각 저울에 올려놓은 후 승온속도를 10 °C/min로 고정하고, 공기 및 질소분위기(유량 50 ~ 60 ml/min)의 각각의 조건으로 30~500 °C 온도범위에서 측정하였다. HDPE 분진의 MIE를 조사하기 위하여 Fig. 2와 같은 Küh-

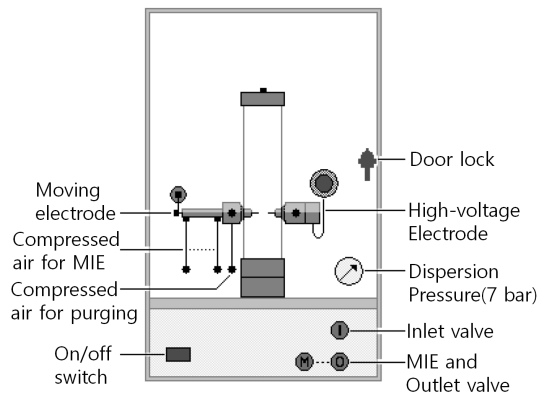


Fig. 2. Scheme of MIKE-3 apparatus for minimum ignition energy (MIE)

ner(Swiss)사의 MIKE-3 (Modified Hartmann apparatus)을 사용하였다. 실험방법은 일정 크기의 농도를 갖는 분진을 원통형의 유리 튜브(1.2 L)의 하부에 충전하고, 압축 공기(7 bar)를 사용하여 실험 분진을 부유시킨 다음에 전기적 에너지를 1~1000 mJ의 범위로 변화시키면서 착화여부를 확인하는데, 동일 농도에서 5회 반복 실험하여 1회 이상 화염전과가 관찰되는 경우를 착화로 판정한다. 이렇게 동일 방법으로 농도를 변화시키면서 전기적 에너지의 증감에 따른 최소 착화에너지를 조사하였다. 폭발 및 MIE 측정조건은 21±1 °C, 32±1 %에서 실시하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 3.1 DSC에 의한 열안정성

HDPE 분진이 일정한 온도 환경에 존재하는 경우에 어느 정도로 열을 방출하는지 또는 흡수하는지를 아는 것은 발화 특성을 예측하는데 중요한 정보로 활용될 수 있다. 이러한 열량 측정을 위해 사용된 DSC는 측정대상 시료와 측정온도범위에서 반응하지 않는 표준물질을 모두 동일한 온도가 되도록 하는 온도보상회로가 갖추어진 히터와 냉각기에 의해 제어되며, 열류량의 변화를 기록하게 된다.

Fig. 3은 질소(N<sub>2</sub>) 가스의 불활성 분위기에서 온도에 따른 HDPE 분진의 열적안정성 측정결과를 나타내 일례이다. DSC에서 측정되는 열유속(heat flow)은 전도된 전력(transmitted power)에 상당하며, 와트(W; Watt) 또는 밀리와트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW · s나 mJ로 표시되는데, 전도된 에너지는 시료의 엔탈피(enthalpy) 변화에 상당하며, 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열반응(endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열반응(exothermic)이 된다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 110°C 부근에서 용융으로 보이는 흡열 피크(peak)가 발생하며, 210°C에서부터 270°C의 온도 구간에서 시료 내의 잔존 산소에 의한 산화반응으로 추정되는 약간의 발열이 발생하고 있다. 이때, 400 °C 이상의 온도에서 나타나는 흡열은 용융된 시료의 증발에 의한 것으로 추정된다.

공기 중에서의 HDPE의 DSC결과를 Fig. 4에 제시하였다. 그림에서 약 110°C 부근에서 용융으로 보이는 흡열 peak가 발생하고 있으며, 190 °C부터 지속적으로 발열 반응이 발생하였다. 400 °C 부근에서 보이는 발열 피크변동은 시료용기 상부의 copper seal 뚜껑이 분리되어 일부 시료의 이탈에 의한 불규칙성에 기인하는 것으로 추정된다. 반복된 측정과정

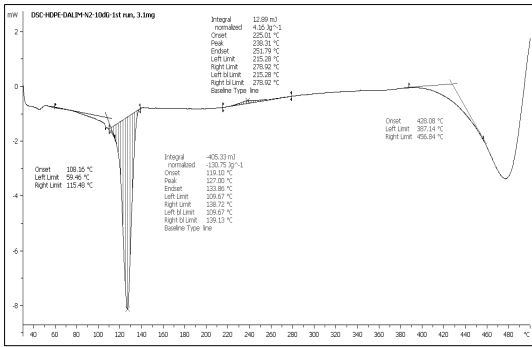


Fig. 3. DSC thermogram of HDPE in N<sub>2</sub> condition.

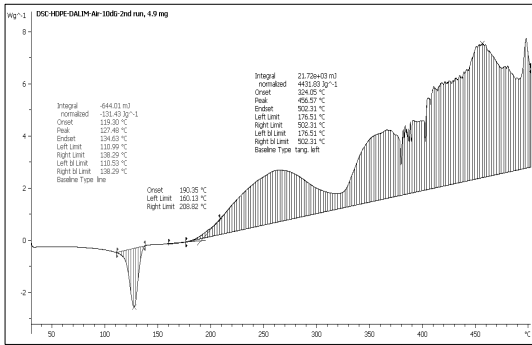


Fig. 4. DSC thermogram of HDPE in air condition.

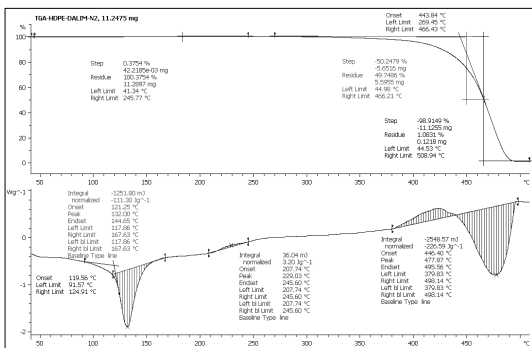


Fig. 5. TGA result with the heating rate of 10 °C/min in N<sub>2</sub> condition.

에서 용기에서 벗어나 이탈하는 시료로 인하여 발열량에 차이가 있었지만 평균적으로 약 4.4 kJ/g 발열을 나타냈다.

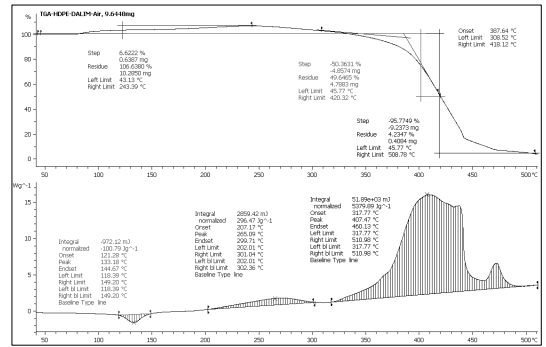


Fig. 6. TGA result with the heating rate of 10 °C/min in air condition.

Table 1. TGA data of HDPE

Item	Temp. range [°C]	Wt. Loss [%]	T <sub>o</sub> for mass loss [°C]
TGA (in air)	45 ~ 243	+ 6.6	387.6
	45 ~ 420	- 50.4	
	45 ~ 509	- 95.7	

### 3.2. TGA에 의한 열분해 특성

HDPE 분진의 퇴적상태에서 열분해 위험성을 알기 위하여 TGA를 사용하여 조사하였다. N<sub>2</sub> 가스 분위기에서 일정한 크기의 승온속도(10 °C/min)에서 TGA 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 약 121 °C에서 용융에 의한 흡열(111.3 J/g)이 발생하고, 약 207 °C에서 산화로 보이는 발열(3.2 J/g)이 일어나고 있다. 약 250 °C 부근에서 질량감소가 시작되어 440 °C를 넘어서면서 급격히 중량이 감소되고 있는데, 분해와 증발이 동시에 발생하는 것으로 추정된다. 490 °C에서는 중량감소가 0 %에 가깝게 진행되고, 열분해진행이 완료되는데, 이것은 완전한 분해 및 증발이 일어난 것으로 보인다. 이러한 실험결과로부터 N<sub>2</sub> 분위기에서의 HDPE 분진의 발화온도는 440~490 °C 사이에서 존재할 것으로 추정된다.

Fig. 6과 Table 1은 공기 분위기의 10 °C/min의 승온속도에서의 TGA 결과이다. Table 1에서 wt. Loss [%]는 시료 투입량 기준에 대한 질량변화율(+: 증가, -:감소)이며, T<sub>o</sub>는 onset temperature를 의미한다. 약 121 °C에서 용융에 의한 흡열(100.8 J/g)이 발생하고, 약 207 °C에서 300 °C의 온도 구간에서 산화반응으로 추정되는 발열(296.5 J/g)이 일어나고

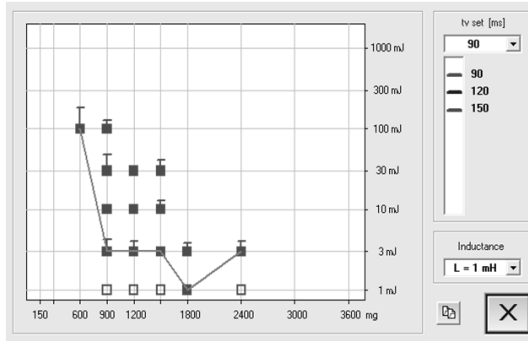


Fig. 7. MIE of HDPE with dust concentration in delay time of 90 ms.

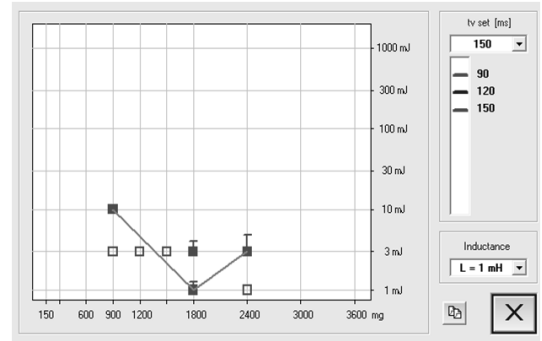


Fig. 9. MIE of HDPE with dust concentration in delay time of 150 ms.

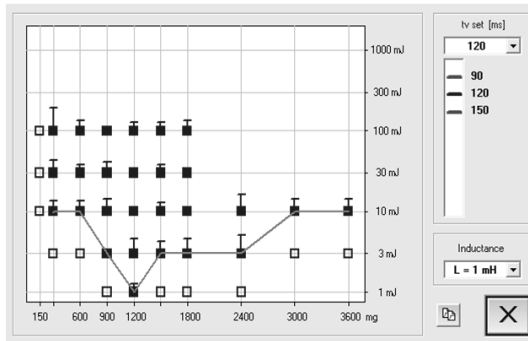


Fig. 8. MIE of HDPE with dust concentration in delay time of 120 ms.

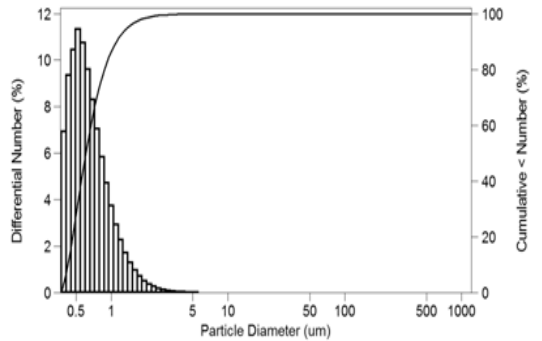


Fig. 10. Differential number density and cumulative number distribution with particle diameter.

있다. 또한 약 250 °C 부근에서 질량감소가 시작되어 380°C를 넘어서면서 급격한 중량 감소와 함께 발열(5.4 kJ/g)이 동반되는데, 이러한 중량 감소는 산화반응에 의한 분해 및 발열로 추정된다. 공기 중에서의 HDPE의 열분해특성을 보면 380~490 °C의 온도구간에서 발화가 일어나는것으로 추정된다. 문헌에서는 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 분진의 자연 발화온도를 330~410 °C로 제시하고 있다 [12]. 본 연구에서 조사한 HDPE의 발화온도(380~490 °C)는 문헌값의 PE보다 다소 크지만, 밀도 차이에 따른 분진 특성의 영향 등을 고려하면 거의 유사한 경향을 나타내고 있다고 할 수 있다.

### 3.2. 최소착화에너지

부유 분진운의 일부분에 일정 크기의 에너지를 가하면 분진운이 착화 또는 폭발을 일으키게 되는데 착화가 일어나는데, 필요한 최소 크기의 에너지를 MIE라고 한다. MIE는 입경 크기와 분진 분산 후에

착화 개시까지의 지연시간( $t_v$ , delay time for ignition)에 영향을 받는다. 본 연구에서는 MIE를 조사하기 위하여 분진농도를 변화시키면서 측정하였는데, 먼저 MIE에 미치는  $t_v$ 의 영향을 조사하였다.

Fig. 7은 분진 분산 후의  $t_v$ 가 90 ms에서 MIE 측정 예이다. MIE는 600 g/m<sup>3</sup>에서는 100 mJ이지만 농도가 증가하여 900 g/m<sup>3</sup>에서는 3 mJ로 급격히 감소하고, 1800 g/m<sup>3</sup>에서는 1 mJ이하가 된다.

Fig. 8은  $t_v$ 가 120 ms에서 MIE 측정 결과로,  $t_v$ 가 다소 증가하면 분진의 난류성이 완화되어 분산성이 향상되므로 MIE가 폭발하한농도 근방에서 다소 감소하는 경향을 보이고 있다. 120 ms의  $t_v$ 에서 MIE는 600 g/m<sup>3</sup>에서는 10 mJ이고, 1200 g/m<sup>3</sup>에서는 1 mJ 이하로 나타나고 있다. 일반적으로 MIE는 분진농도가 증가하면 MIE는 감소하고 일정 농도에서 가장 작아지다가 분진농도가 계속 증가하게 되면 MIE는 증가하는 경향을 보이는데 이와 유사한 결과를 나타

내고 있다.

$t_v$ 를 보다 더 증가시켜 150 ms에서 MIE를 Fig. 9에 나타냈다.  $t_v$ 가 120 ms인 조건에서와 유사하게 MIE는 1 mJ 이하가 얻어졌다. Fig. 2의 MIKE-3장치에서 사용 가능한 최소크기의 에너지는 1 mJ이기 때문에 1 mJ보다 작은 에너지에 의한 착화실험은 불가능하였다. 그러나 본 연구의 실험결과를 통하여 HDPE의 MIE는  $t_v$  및 농도의 변화에 따라 달라지는 것을 알 수 있었으며, 특히 1200~1800 g/m<sup>3</sup>의 농도 범위에서의 MIE는 1 mJ이하로 나타났다. 프로판(propane)의 MIE는 0.46 mJ로 알려지고 있는데[13], 이와 비교해 보아도 본 연구에서 조사한 HDPE 분진은 가연성 가스와 유사한 크기의 착화 위험성을 가지고 있다고 할 수 있을 것이다. 이와 같이 매우 작은 MIE를 갖는 원인을 알기 위하여 HDPE의 분체 특성을 상세히 조사하였다.

Fig. 10은 HDPE 입도 분포에서 각 입자크기에 해당하는 분진 입자의 개수를 분석한 결과로, 입자 수 밀도(particle number density)와 입자개수의 누적율을 함께 조사한 것이다. 분석결과에서 알 수 있듯이 0.4~4 μm의 입자 범위에 있는 미세 입자의 점유 비율(98 %)이 매우 높게 나타나고 있다. 부유 분진에서 입자가 작을수록 쉽게 착화가 일어나므로[13], 1 mJ 이하의 매우 작은 MIE를 갖게 된 주된 원인은 0.4~4 μm의 미세 입자의 비율(98 %)이 높은 본 연구에서 사용된 HDPE의 분체 특성에 의한 것으로 판단된다.

## VI. 결 론

본 연구에서는 최근에 발생한 HDPE 분진폭발사고의 동종사고 예방을 목적으로 사고 원인물질을 대하여 열분해 거동을 평가하고, 분진입도 분석과 함께 화재 및 폭발 민감도의 척도로서 MIE에 대하여 실험적으로 조사하고, 고찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 습식 입도분석기를 사용하여 HDPE의 입도분포를 측정된 결과 체적기준의 평균입경은 61.6 μm가 얻어졌으나, 입경 크기에 따른 입자 수밀도분포를 분석한 결과, 0.4~4 μm의 미세 입자가 98 % 이상의 비율을 갖는 것으로 조사되었다.

(2) TGA 측정결과로부터 퇴적 HDPE의 급격한 중량 감소와 발열이 질소 및 공기 분위기 조건에서 각각 440 °C, 380 °C에서 나타났으며, 380~490 °C의 온도 구간에서 발화가 일어날 수 있을 것으로 추정되었다.

(3) MIE는 농도에 따라 변화하며, 1200~1800 g/m<sup>3</sup>의 HDPE의 농도 범위에서 MIE는 1 mJ 이하로 측정되었는데 이와 같이 매우 작은 MIE를 갖는 원인은 입자 수밀도 기준에 따른 0.4~4 μm의 미세 입자의 비율(98 %)이 매우 높았던 HDPE 시료의 분체 특성에 의한 것으로 판단된다.

## REFERENCES

- [1] Korea Occupational Safety Health Agency (KOSHA), Explosion accident of HDPE Factory, Case Study of Severe Accident, (2013)
- [2] Bandyopadhyay, S. and Bhaduri, D.B., "Prediction of ignition temperature of a single coal particle", *Combust. Flame*, 18, 411-415 (1972)
- [3] Chen, M., Fan, L.S. and Essenhigh, R.H., "Prediction and measurement of ignition temperatures of coal particles", *Proceedings of the 20th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA*, 1513-1521 (1984)
- [4] Malow, M. and Wehrstedt, K.D., "Prediction of the self-accelerating decomposition temperature (SA-DT) for liquid organic peroxide from differential scanning calorimetry (DSC) measurements", *J. Hazard Mater*, A120, 21-24, (2005)
- [5] ASTM, "Standard test method for minimum ignition energy of a dust cloud in air", E 2019-03. West Conshohocken, PA: ASTM International, (2007)
- [6] IEC, "Method for Determining Minimum Ignition Energies of Dust/Air Mixtures", IEC International Standard 1241-2-3, International Electrotechnical Commission, Geneva, (1994)
- [7] Soundararajan, R., Amyotte, P.R. and Pegg, M.J., "Explosibility hazard of iron sulphide dusts as a function of particle size, *J. Hazard. Mater.* 51, 225-239 (1996)
- [8] Bennett, D., "A test for electrical ignitions of flammable dust clouds", *J. Loss Prevent., Proc.* 16, 33-40, (2003)
- [9] Calle, S., Klabá, L., Thomas, D., Perrin, L., and Dufaud, O., "Influence of the size distribution and concentration on wood dust explosion: experiments and reaction modelling", *Powder Technology*, 157(1-3), 144-148, (2005)
- [10] Huang, Y., Risha, G. A., Yang, V., and Yetter,

- R. A., "Effect of particle size on combustion of aluminum particle dust in air", *Combustion and Flame*, 156(1), 5-13, (2009)
- [11] Benedetto, A. D., Russo, P., Amyotte, P., and Marchand, N., "Modelling the effect of particle size on dust explosions", *Chemical Engineering Science*, 65(2), 772-779, (2010)
- [12] Eckhoff, R. K., "Dust explosions in the process industries-3rd ed.", Gulf professional publishing (2003)
- [13] Eckhoff, R. K. and Olsen, W., "On the minimum ignition energy (MIE) for propane/air", *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 293-297, (2009)