



활성탄의 폭발특성과 열안정성에 관한 연구

†최이락 · 서동현 · 한우섭 · 차효근

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원

(2023년 8월 16일 접수, 2023년 9월 24일 수정, 2023년 9월 25일 채택)

Study on Explosion Characteristics and Thermal Stability of Activated Carbon

†Yi-Rac Choi · Dong-Hyun Seo · Ou-Sup Han · Hyo-Geun Cha

Occupational Safety & Health Research Institute, Daejeon 35247, Korea

(Received August 16, 2023; Revised September 24, 2023; Accepted September 25, 2023)

요약

활성탄은 주로 기체나 액체상의 흡착제로 사용되는 탄소질 재료이다. 휘발성 유기화합물의 흡착열 축적 및 산화 등에 의해 화재가 꾸준히 발생함에 따라 석탄과 야자껍질을 원료로 하는 분말 및 입상활성탄을 대상으로 폭발특성 및 열안정성을 평가하였다. 입도분석을 통해 분말활성탄은 입도범위 (0.4~3) μm 를 가지는 것을 확인하였으며, 시차주사열량계와 열중량분석기를 사용하여 발열개시온도 및 분해거동 등의 열적 특성을 분석하였다. 부유분진에 대한 폭발위험성을 평가한 결과, 석탄계 및 야자계 분말활성탄 모두 St1 등급으로 폭발에 의한 위험성이 약한 분진으로 분류되지만 이는 상대적인 크기를 나타내는 것으로 폭발에 의한 위험성이 절대적으로 작음을 의미하는 것이 아니므로 피해저감을 위한 대책을 수립할 필요가 있다.

Abstract - Activated carbon is a carbonaceous material mainly used as a gaseous or liquid adsorbent. As fire-related accidents occur consistently due to the accumulation of heat of adsorption and oxidation of volatile organic compounds, the explosive characteristics and thermal stability of powdered and granular activated carbon made from coal and coconut shells were evaluated. As a result of the particle size analysis, the powdered activated carbon was in the particle size range (0.4~3) μm , and thermal properties such as exothermic onset temperature and decomposition behavior were analyzed using a differential scanning calorimetry and a thermogravimetric analysis. As a result of the evaluation of the explosion hazards for dust, both coal-based and coconut-based powdered activated carbon are classified as St1 class with weak explosion, but this is a relative and does not mean that the explosion hazards is absolutely low. Therefore, it is necessary to establish countermeasures for reducing the damage.

Key words : activated carbon, TGA, DSC, dust explosion, thermal stability

1. 서론

활성탄은 목재, 야자껍질, 석탄류 등을 원료로 제조하는 탄소질 재료이다. 이 원료의 탄화 및 활성화 과정을 통해 수많은 미세한 기공이 형성되어 넓은 내부표면적을 갖도록 가공되기 때문에 기체나 액체상의 흡

착제로써 수처리, 자동차, 제약 및 의료, 식음료 등 다양한 산업분야에 활용되고 있다. 활성탄은 휘발성 유기화합물 등의 지속적인 흡착열 축적 및 산화에 의한 자연발화로 인해 Table 1에 나타난 바와 같이 화재사고가 꾸준히 발생하고 있으며, 특히 입자크기가 작은 분말 활성탄의 경우 분진폭발의 위험성이 있어 많은 주의가 요구된다. 분진폭발이 발생하려면 연소의 3가지 요소인 가연물(분진), 산소(공기), 착화원 이외에도 분진 입자들이 부유상태를 유지해야 하며 한정된 공

†Corresponding author: yirac@kosha.or.kr

Copyright © 2023 by The Korean Institute of Gas

간의 밀폐상태에 있어야 한다. 가연성의 분진이 공기 중에 부유되어 일정 농도의 구름 형태로 형성되고, 착화원이 존재하면 분진폭발이 일어나게 되는 것이다. 그 밖에도 분진의 화학적 조성, 농도, 입자 크기 및 형태, 입도분포, 수분함량, 비표면적 등도 분진폭발에 영향을 미치는 인자가 된다. 따라서 분진폭발 가능성 및 폭발위력을 정확하게 평가하기 위해서는 평가대상 공정에서 취급하는 분진을 직접적인 대상으로 하는 것이 합리적이다. 또한 분진폭발은 부유 분진에 의한 1차 폭발로 발생한 압력파에 의해 퇴적분진을 부유시켜 2차, 3차의 연쇄폭발로 이어져 피해를 확대시킬 수 있기 때문에 피해를 예방하기 위한 기술적인 안전대책을 수립하는 것도 매우 중요하다.

한편, 활성탄에 대한 대부분의 이전 연구는 흡착성의 평가 및 개선 또는 자연발화에 초점을 맞추었으며, 가연성에 대한 연구는 많지 않은 실정이다. Hartmann 식 분진폭발장치를 이용하여 toluene 및 MEK 등의 유기용매 증기를 흡착시킨 활성탄 및 순수활성탄, 폐활성탄에 대해 분진폭발특성을 평가하였다[5]~[6]. Lei 등[7]은 열중량분석 실험을 통해 활성탄의 화재 위험을 정량적으로 평가하기 위한 모델을 개발하여 상대적인 화재 안전 계수를 계산하였다. Buettner 등[8]은 활성탄 층의 가열속도는 발화온도에 상당한 영향을 미치며 순간발화(Instantaneous ignition)온도가 자연발화(Spontaneous ignition)온도보다 상당히 낮아질 수 있음을 확인하였다.

본 연구에서는 분말활성탄의 분진폭발 위험성과 분말 및 입상 활성탄의 열적 안정성을 조사하였다. 최대폭발압력, 최대폭발압력상승속도, 폭발하한농도 등의 분진의 폭발압력특성을 측정하기 위하여 ASTM 표준시험규격에 적합한 20 L chamber를 사용하였다. 밀폐공간 내의 최대폭발압력은 사용하고자 하는 용기의 부피가 20 L 이상인 경우, 부피에 영향을 받지 않고 일정한 값을 갖는 것으로 알려져 있어 시험의 효율성을 위해 국제적으로 20 L의 구형용기로 시험장치가

권장되고 있다[9]. 1.2 L의 Hartmann tube를 사용한 분진폭발시험의 경우, 사전시험(screening test)과 최소점화에너지(MIE, Minimum Ignition Energy) 측정에 주로 사용되는데 점화가 일어나지 않았더라도 분진폭발 가능성이 없는 것으로 간주하여서는 안되며, 추가적으로 20 L apparatus로 시험을 실시한 후 폭발위험성을 최종 판정하는 것이 바람직하다[10]. 활성탄의 열적 안정성은 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimetry), 열중량분석기(TGA, Thermogravimetric Analysis)를 사용하여 온도에 따른 발열량, 발열개시온도, 질량변화 등을 조사하였다.

II. 실험

2.1. 실험물질

활성탄은 입자의 크기에 따라 분말활성탄, 입상활성탄으로 나눌 수 있는데 분말활성탄(PAC, Powdered Activated Carbon)은 통상 100 μ m 보다 작은 것을 말하며[11], 그 이상의 평균입경을 가지는 활성탄을 입상활성탄(GAC, Granular Activated Carbon)이라 한다. 본 연구에서는 Fig. 1.에 나타난 바와 같이 석탄 및 야자껍질을 원료로 하는 분말 및 입상 형태의 활성탄 4종을 제조사업장에서 입수하여 별도의 전처리 과정 없이 그대로 실험을 수행하였으며, 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)을 이용하여 표면분석을 실시하였다.

2.2. 입도분석

분진의 입도와 입도분포는 분진의 폭발강도나 발화용이성에 영향을 미치는 주요 물리적 특성으로써 분진의 폭발 위험성 평가에 있어 기본적으로 측정되어야 하는 값이다. 평균 입자크기, 누적 백분율에 따른 입자 크기분포 등을 측정하기 위해 광산란법에 적합하도록 설계된 입도분석장비(LS 13 320, Beckman Coulter)를 사용하였다.

2.3. 열분석

활성탄에 대한 열적 안정성 분석은 TGA(TGA/DSC1, Mettler Toledo사)와 DSC(DSC1, Mettler Toledo사)를

Table 1. Incidents caused by activated carbon[3], [4]

발생연도	지역	사고내용
2023	부산	흡착식 집진기 내부에 있는 활성탄에서 발화
2022	충남	카본필터 내 활성탄에 열이 축적되어 발화
2022	경북	고온의 수분이 활성탄에 축적되어 발화
2022	경북	폐활성탄의 자연발화
2022	충북	MEK 흡착으로 인한 산화열로 자연발화
2021	미국	활성탄 제조공장에서 분진폭발로 2명 화상

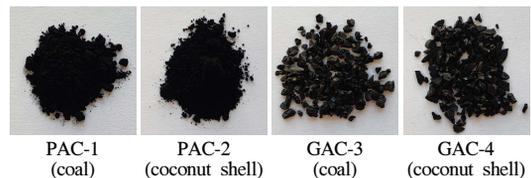


Fig. 1. activated carbon.

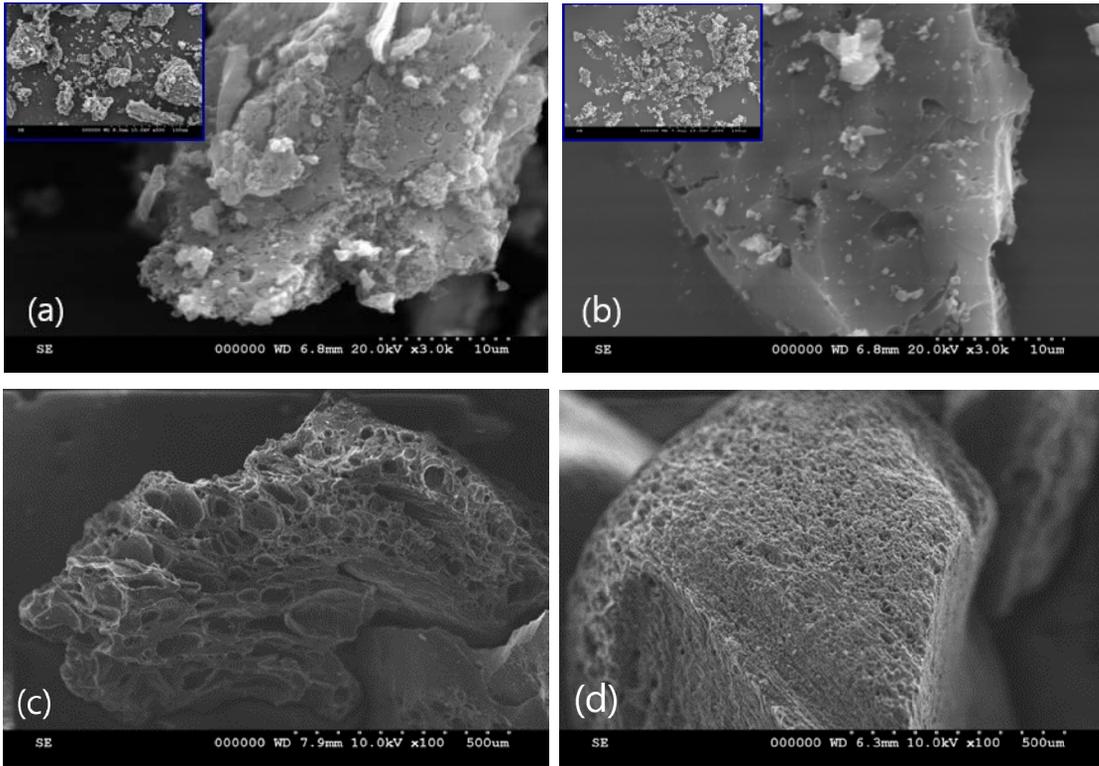


Fig. 2. Microstructures of activated carbon : (a) PAC-1, (b) PAC-2, (c) GAC-1, (d) GAC-2.

사용하여 수행하였다. TGA는 시료 (5~10) mg을 분취하여 공기분위기에서 30 °C 부터 1,100 °C 까지 10 °C /min의 승온속도로, DSC는 시료 (2~3) mg에 대해 (30 ~ 600) °C 범위에서 승온속도 10 °C/min로 실험을 수행하였다.

2.4. 분진폭발특성 시험

가연성분진의 화재 및 폭발 방지와 관련한 안전인자로 최대폭발압력(P_{max} , Maximum explosion pressure), 최대폭발압력상승속도($(dP/dt)_{max}$, Maximum rate of pressure rise), 분진폭발지수(Kst), 폭발하한농도(LEL, Lower Explosive Limit)가 있으며, 최대폭발압력상승속도는 분진 폭발강도의 척도로서 분진폭발 위험성의 표준화 도구인 분진폭발지수 Kst를 산출하기 위해 사용될 수 있다. Kst는 폭발용기의 부피가 20 L 이상이면 일정하다는 것이 이전 연구에서 입증되었으며[12], $(dP/dt)_{max} \cdot V^{(1/3)}$ [bar·m/s]로 계산된다. Kst의 주된 용도는 폭발피해의 경감을 위한 폭발압력 방산구 및 폭발억제장치 등의 설계에 중요한 데이터로 활용될 수 있다. 본 연구에서는 부유 분진에 대한 최대폭발압력, 최

대폭발압력상승속도, 분진폭발지수, 폭발하한농도를 측정하기 위해 20 L 체적을 갖춘 구형의 분진폭발시험장치(Siwiek 20-L Apparatus, kühner AG)를 사용하였다. 정해진 농도의 분진을 0.6 L의 시료투입용 용기에 넣고 20 bar의 압축공기를 유입시켜 혼합시켰으며 밸브를 열어 분진/공기 혼합물을 20 L 구형 용기 내에 부유시킨 후, 두 전극 사이로 전압을 인가하여 화학점화기(Chemical igniter)에 의한 스파크를 사용하여 착화시켰다. 구형용기의 중앙에 위치한 화학점화기는 최대폭발압력과 최대폭발압력상승속도 측정시 10 kJ, 폭발하한농도는 2 kJ의 착화에너지를 갖는 것을 사용하였으며 60 ms의 지연시간 후에 점화시켰다.

III. 실험결과 및 고찰

3.1. SEM 결과 분석

분진에 의한 화재폭발은 고체 입자가 공기 중 산소와 반응하는 산화반응의 일종으로써 분진의 점화특성 및 폭발강도는 입자의 비표면적에 영향을 받게 되는데 비표면적이 클수록 산소와의 반응속도도 커지며 폭발

위력도 더 강해지게 된다. 각 시료의 표면분석을 위해 주사전자현미경을 이용하였으며 이미지를 Fig. 2.에 나타내었다. 분말활성탄은 500배로 확대하여 시료의 분포를 확인하였고 3,000배 확대하여 표면상태를 관찰하였으며, 입상활성탄은 100배 확대하여 표면을 분석하였다. PAC-1(석탄계 분말활성탄)은 PAC-2(야자계 분말활성탄)과 비교하여 상대적으로 크고 불규칙적인 알갱이를 가지고 있어 입도분포가 불균질하며, 입상활성탄의 경우 야자계(GAC-2)가 석탄계에 비해 표면이 매끄럽고 미세세공을 더 많이 가지고 있어 비표면적이 넓은 것을 확인할 수 있었다.

3.2 입도 및 입도분포 분석

일반적으로 분진 입자의 크기가 작을수록 비산되기 쉽고 공기와 접촉하여 발화될 수 있는 면적이 넓어지기 때문에 폭발 위험성이 더 높아지는 경향을 보인다. 본 연구에서는 장비의 측정범위를 초과하는 입상활성탄의 분석은 제외하였으며, 분말활성탄을 대상으로 건조, 분쇄 등의 전처리를 하지 않고 입수한 그대로 실험을 실시하였다.

체적 기준에 따른 입도분포 결과는 Fig. 3.에 나타내었다. (0.4~3) μm 의 입도 범위에서 (1.6~1.7) μm 을 중심으로 양쪽에 피크를 가지는 이산형(bimodal)의 분포특성을 보인다. 중간값(medium)은 체적 기준의 누적 백분율이 50%가 될 때 해당 입자 지름(직경) d50

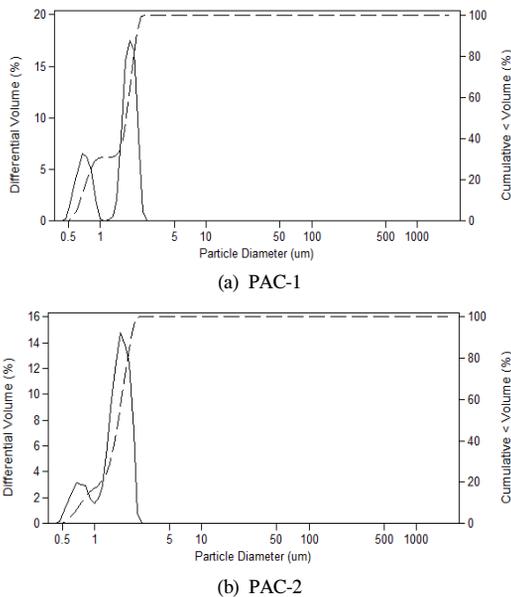


Fig. 3. Particle size distribution of powdered activated carbon.

으로써 PAC-1 및 PAC-2 각각 1.73 μm 및 1.65 μm 으로 측정되었다. 분말활성탄 2종 모두 3 μm 이하로 미세(fine) 분진 수준으로 분진폭발의 발생위험성이 높다고 할 수 있다.

3.3 열안정성 분석

DSC를 이용한 분석 결과를 Table 2와 Fig. 4.에 나타내었다. 발열개시온도(T_o)는 기준선(baseline)을 이탈하는 즉, 용융 및 산화 등의 반응이 시작되는 지점의 개시온도이며, 외삽발열개시온도(T_{ex})는 기준선과 발열그래프의 접선을 외삽하여 만나는 지점의 온도를 의미한다. 활성탄 시료 각각의 발열개시온도에서부터 산화반응으로 인한 발열이 시작되며, GAC-2의 발열개시온도가 가장 낮았다.

활성탄의 열적 안정성은 자연발화온도(SIT, Spontaneous Ignition Temperature), 산화개시온도(PIO, Point of Initial Oxidation) 두 가지 측정 기준을 사용하여 평가되는데 Suzin 등[13]는 열분석을 통해 측정된 열유속 곡선에서 활성탄 점화과정의 온도 기준에 대해 제시하였다. 기준선을 이탈하는 발열개시온도를 산화개시온도(PIO)로, 변곡점에 대한 접선이 기준선과 교차하는 온도를 자연발화온도(SIT)로 평가하였으며 SIT 및 PIO는 공정조건(공기 유량 및 온도, 상대 습도,

Table 2. DSC analysis of activated carbon

Sample	T_o (Onset temperature(°C))	T_{ex} (extrapolated onset temperature(°C))
PAC-1	333	474
PAC-2	394	513
GAC-1	414	513
GAC-2	273	404

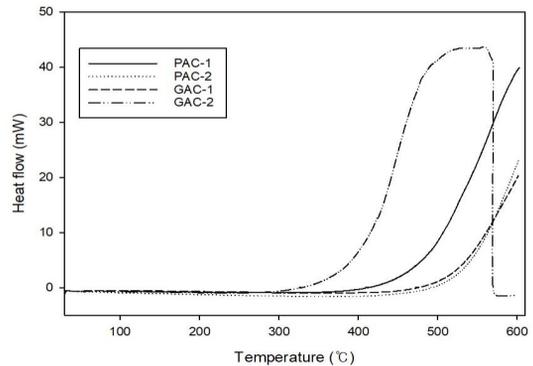


Fig. 4. DSC curve of activated carbon.

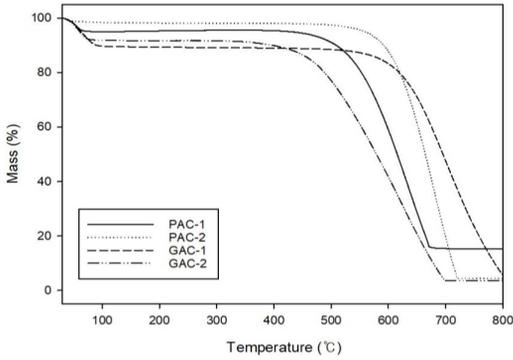


Fig. 5. TG curve of activated carbon.

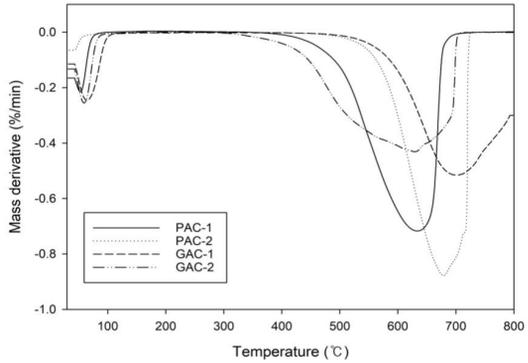


Fig. 6. DTG curve of activated carbon.

가열속도, 단열 등)과 탄소의 물리적인 조건(입자 크기, 부피밀도 등), 탄소의 고유특성(표면적, 함침제)에 따라 달라질 수 있다. 본 평가에서 실시한 DSC의 결과를 반영하여 외삼발열개시온도를 자연발화온도로 평가할 수 있으나 이는 활성탄에 대한 고유특성이 아니며 승온속도, 산소농도 등의 실험조건에 따라 달라질 수 있으며 화학약품 처리, 가연성물질의 흡착 등에 의해 발화온도는 현저히 낮아질 수 있다.

Fig. 5.는 TGA 곡선으로 온도에 따른 질량변화(TG, Thermo gravimetry)이며, Fig. 6.은 온도에 따른 질량 변화 그래프를 1차 미분한 그래프(DTG, Derivative thermo gravimetry)로써 DTG곡선의 분해단계별 최저점은 분해로 인한 질량변화가 가장 빠른 속도로 일어나는 온도이다. 첫 번째 질량감소 단계에서는 흡착된 수분과 휘발성물질로 인한 감소로써 100 °C 이하에서 PAC-1은 5 %, PAC-2는 2 %, GAC-1은 10 %, GAC-2는 8 %가 감소하였다. 두 번째 단계에서는 탄소의 산화로 인한 일산화탄소 및 이산화탄소 등의 방출로 질량이 감소하게 된다. 이후 회분(ash)이 잔류물로 남아 있으며 PAC-1 2 %, PAC-2 5 %, GAC-1 7 %, GAC-2 4 %이다. TGA 결과로부터 자연발화온도는 TG-DTG 외삼방법으로 추정할 수 있다[14]. DTG 곡선의 최저점으로부터 TG곡선과 한 지점에서 교차하는 수직선을 두고, TG곡선의 접선이 이 지점과 교차하는 선과 초기 질량감소와 평행한 선과 만나는 온도으로써 PAC-1 542 °C, PAC-2 608 °C, GAC-1 615 °C, GAC-2 488 °C가 된다. 발화온도는 실험조건에 따라 달라질 수 있어 보수적인 관점에서 평가하여 공정조건을 설정하는 것이 적절할 것으로 판단된다.

3.4 분진폭발특성 분석

Fig. 7.에서 분말활성탄의 최대폭발압력은 PAC-1 및 PAC-2 각각 8.5 bar, 9.5 bar이며, 분진폭발지수 Kst

Table 3. Classification of dust explosion index[17]

Explosive class	Kst value	Explosion type
St 1	1 to 200	Weak explosion
St 2	201 to 300	Strong explosion
St 3	>300	very strong explosion

는 각각 68 m·bar/s, 87 m·bar/s으로 Table 3에서 St1에 해당하여 폭발성이 약하거나 중간 크기의 폭발성을 가지는 분진으로 분류되었다. 폭발하한농도는 PAC-1은 100 g/m³, PAC-2는 50 g/m³으로 측정되었다. 폭발하한농도는 폭발이 발생하지 않은 가장 높은 농도를 의미하며, 폭발유무 판정은 점화지연시간 60 ms에서 화학점화기 2 kJ에 의해 폭발압력이 0.2 bar 이상인 경우 폭발이 일어났다고 판정하였다[15]. 따라서 본 연구에서 사용된 분말활성탄 2종은 충분한 에너지가 주어지면 분진폭발이 발생할 수 있으며, St1에 해당하는 폭발등급을 갖지만 이는 상대적인 크기를 나타내는 것으로 폭발에 의한 위험성이 절대적으로 작음을 의미하는 것이 아니다. 실제 많은 사고가 발생하고 있는 화력발전소의 아역청탄 분진도 St1에 해당되며 [16], 2008년 미국에서 분진폭발로 14명의 근로자가 사망하였는데 Kst가 35 bar·m/s으로 St1로 분류되는 설탕으로 인해 발생하였다[17]. 또한 분진의 폭발특성은 물질의 특성(함수율, 입도 및 입도분포, 화학조성 등) 및 실험조건(실험용기의 부피, 부유분진의 난류도, 점화원 등)에 의해 영향을 받기 때문에 물질에 대한 문헌 데이터가 존재하더라도 실제 공정에서 사용되는 물질에 대한 분진폭발특성을 직접 평가하는 것이 바람직하다.

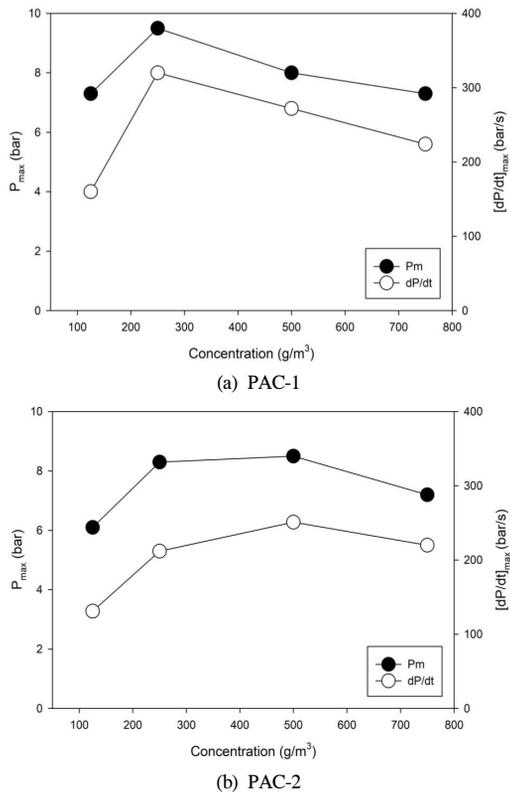


Fig. 7. Maximum explosion pressure(P_{max}) and rate of pressure rise(dP/dt) of powdered activated carbon.

IV. 결론

본 연구에서는 활성탄을 대상으로 열적 안정성을 평가하고 분진폭발특성을 확인하여 활성탄의 취급과 관련된 사고예방 및 안전대책 수립을 위한 기초자료를 제공하고자 하였으며, 다음의 결과를 얻었다.

(1) 입도분석 결과, (0.4~3) μm 의 입도 범위를 가지며, 체적 기준의 누적 백분율이 50%가 될 때 평균입경(d_{50})인 중간값(median)은 PAC-1 및 PAC-2 각각 1.73 μm 및 1.65 μm 으로 입자크기가 미세(fine) 분진 수준으로 분진폭발 가능성이 있는 입자크기를 갖는 것으로 평가되었다.

(2) DSC를 이용한 열안정성 분석 결과, 발열개시온도는 PAC-1은 333 $^{\circ}C$, PAC-2는 394 $^{\circ}C$, GAC-1은 414 $^{\circ}C$ GAC-2는 273 $^{\circ}C$ 로써 야자계 입상활성탄이 가장 낮았다.

(3) 활성탄 부유분진에 대한 분진폭발 시험 결과, PAC-1은 최대폭발압력 8.5 bar, 최대폭발압력상승속도 251 bar/s이며, PAC-2는 최대폭발압력 9.5 bar, 최대폭발압력상승속도 320 bar/s으로써 두 시료 모두 St1에 해당하는 분진폭발 위험성을 갖는 것으로 평가되었다. 폭발하한농도는 PAC-1 100 g/m^3 , PAC-2 50 g/m^3 으로 측정되었다.

활성탄 자체는 고온 처리되었기 때문에 휘발분이 적어 저온에서는 화재위험성이 적지만 고온에서 가스를 흡착시킬 경우, 활성탄의 분해 및 연소 거동을 분석하여 화재를 사전에 예방하는 것이 중요하다. 또한 충분한 에너지가 주어질 경우 분진폭발이 발생할 수 있기 때문에 불활성화나 부유분진 발생을 방지할 수 있는 대책뿐만 아니라 주기적인 청소 및 점화원 제거, 폭발과압에 따른 안전설비 설치 등으로 사고발생 시 피해를 저감하기 위한 공학적 대책을 고려할 필요가 있다.

사 사

본 연구는 2021년 산업안전보건연구원의 재원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] Hazard assessment of fire and explosion in activated carbon dust, OSHRI, (2021)
- [2] Choi, Y. R., Seo, D. H., Lee, J. Y. and Han, O. S., "A study of fire and explosion hazards of activated carbon", *Proceedings of the Korean Institute of Hazardous Materials Conference*, 114, (2021)
- [3] <https://www.kfpa.or.kr>
- [4] <https://dustsafetyscience.com/potential-dust-explosion-coushatta-louisiana/>
- [5] Kim, S. G. and Shin, C. S., "Fire and explosion risk assessment of adsorbed AC powder with organic solvents", *Proceedings of the Korean Institute of Fire Science and Engineering Conference*, 68-73, (2001)
- [6] Kim, J. H., Hyun, S. H., Lee, C. W. and Hahm, Y. M., "A study on the explosion riskiness with flying of activated carbon", *Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering*, 12(3), 3-9, (1998)
- [7] Lei, Q., Xie, Q. and Ding, Y., "Fire hazard evaluation of activated carbon", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 139, 441-449, (2020)

- [8] Buettner, L. C., LeDuc, C. A. and Glover T. G., "Instantaneous ignition of activated carbon", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 15793-15797, (2014)
- [9] Siwek, R., *Development of a 20 ltr laboratory apparatus and its application for the investigation of combustible dusts*, Ciba Geigy AG. Basel, Switzerland, (1985)
- [10] Cashdollar, K. L., "Overview of dust explosibility characteristics", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 13(3-5), 183-199, (2000)
- [11] Swiatkowski, A., "Industrial carbon adsorbents", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 120, 69-94, (1999)
- [12] Barknecht, W., *Dust explosion : course, prevention, protection*, Springer-Verlag, 56-80, (1989)
- [13] Suzin, Y., Buettner, L. C. and LeDuc, C. A., "Characterizing the ignition process of activated carbon", *Carbon*, 37, 335-346, (1999)
- [14] Li, Q. E., Zhang, B. J., Lyu, S. S., Qi, Z., "Spontaneous combustion characteristics of activated carbon modified via liquid phase impregnation during drying", *ACS Omega*, 8, 32752-32764, (2023)
- [15] "Determination of explosion characteristics of dust clouds - part 3 : determination of the lower explosion limit LEL of dust clouds", BS EN 14034-3, (2006)
- [16] *Hazard assessment of fire and explosion in Sub-Bituminous coal dust for fired power plant*, OSHRI, (2019)
- [17] *Sugar dust explosion and fire*, U.S. CSB investigation report, (2008)
- [18] "Standard test method for pressure and rate of pressure rise for combustible dusts", ASTM E1226, (2019)