

압력용기시험에 의한 EVA분진의 혼촉 위험성 평가 Risk evaluation of EVA dust with oxidizer by a pressure vessel

이창우 · 김정환 · 현성호[†]

Chang Woo Lee · Jung Hwan Kim · Seong Ho Hyun[†]

경민대학 소방안전관리과

요 약

석유화학플랜트에서 다량 부산되는 가연성 고체인 EVA(ethyl vinyl acetate) 분진의 열적특성 및 산화제와의 혼촉 위험성을 조사하였다. 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimeter) 및 열중량 분석기(TGA, Thermogravimetric Analysis)를 이용하여 온도에 따른 발열개시온도 및 중량감소를 조사하였고, EVA 분진의 위험성을 살펴보고자 몇 가지 대표적인 산화제와 혼합하여 무게비에 따른 압력용기 내에서의 혼촉 위험성을 조사하였다. DSC 분석 결과 EVA 분진의 열분해에 따른 발열 peak가 220~250°C 부근에서 나타나고 있으며, TGA 분석결과 EVA 분진의 분해온도는 250~500°C 범위이다. 압력용기 시험에 의한 산화제와 EVA 분진의 혼촉 위험성은 오리피스 직경이 감소할수록 증가하며, 승온속도가 증가할수록 증가한다. 또한, 승온속도가 느린 경우에는 시료의 분해온도와 산화제의 분해온도가 비슷한 경우 혼촉 위험성이 크게 나타났으며, 승온속도가 빠른 경우에는 시료 및 산화제의 분해온도보다는 분자 내에 산소의 함유량이 높은 산화제가 혼촉 위험성이 크게 나타났다.

ABSTRACT

Thermal properties of EVA dust and its risks of coexisting with oxidizer were investigated by a pressure vessel. The decomposition of EVA dust with temperature using DSC and the weight loss with temperature using TGA were also investigated to find the thermal hazard of EVA dust. Using the pressure vessel which can estimate ignition and explosion of EVA dust coexisting with oxidizer by bursting of a rupture disc, many experiments have been conducted by varying the orifice diameter, heating rate, the weight ratio of the sample coexisting with oxidizer, and the species of oxidizer. According to the results of the thermal analysis of EVA dust, a little change of the decomposition initiation temperature with the heating rate could be found and the decomposition temperature zone of EVA dust was 250 to 500°C. The risk of EVA dust coexisting with oxidizer was increased as the orifice diameter was decreased. On the other hand, it was increased as the heating rate and the weight ratio of the sample coexisting with oxidizer were increased. In addition, the risk of EVA dust coexisting with oxidizer was affected by the decomposition temperature of the sample and oxidizer, respectively, at slow heating rate, but it was affected by the oxygen weight percent of oxidizer at fast heating rate.

Keywords : EVA dust, oxidizer, thermal hazard, pressure vessel, bursting

1. 서 론

근래 들어 기계, 전기, 전자, 화학등 모든 산업분야에 걸쳐 그 발전속도는 급속도로 가속화되어 가고 있으며, 이러한 산업의 발달은 이면에 수많은 잠재적 산업재해의 요인을 갖고 있다. 이러한 산업재해의 원인은 여러 가지 요인이 있으나, 그중 특히 안전에 대한

인식 부족과 다양화된 물질의 특성에 따른 것으로 생각된다.¹⁾

산업재해의 종류로는 가연성 액체나 기체 혹은 가연성 증기에 의한 화재나 폭발을 예로 들 수 있으며, 이러한 가연성 물질에 의한 재해는 거의 대부분이 대기 중에서의 작업중 누출이나 사용자의 부주의에 의한 것으로 물질 자체가 갖는 연소특성에 기인하는 것이다. 따라서 이러한 물질의 위험성은 그 물질의 물리·화학적 특성인 인화점, 발화점, 연소범위, 입도분포, 분해

[†] E-mail : shhyun@kyungmin-c.ac.kr

특성 등을 조사함으로써 예방할 수 있으며, 이러한 위험성의 척도가 되는 물질의 물리적인 특성에 대해서는 매우 많은 연구가 진행되어 왔다.^{2,3)}

한편, 물질에 따라서는 단독으로 존재하는 경우 대단히 안정하거나 혹은 위험성이 거의 없지만 성질이 다른 두 가지 이상의 안정한 화합물이 서로 혼합됨으로서 위험성이 대단히 증가하는 물질도 있다. 또한 혼합에 의하여 일정한 시간이 지나서 화학반응이 진행되는 경우 온도, 압력, 혼합비, 혼합정도 및 농도 등에 많은 영향을 받는데 그중 특히 가압하의 경우 발화속도가 증가하게 되는데, 이는 그 온도에 있어서 가스의 발생속도가 열의 확산속도보다 크게 됨으로 혼합반응의 촉진효과를 가져오기 때문이다. 이와 같이 두 가지 이상의 물질이 혼합됨으로 인해 발생할 수 있는 위험성을 혼촉 위험성이라 하며, 이러한 혼촉 위험성은 앞서 언급한 단독의 가연성 액체나 기체 등에 의한 재해에 비해 그 규모는 작은 편이나 혼촉 위험성을 갖는 물질에 의한 재해시 가연성 액체나 기체에 의한 2차, 3차의 피해가 부수적으로 발생할 수 있기 때문에 매우 위험하다. 가연성 액체나 기체의 혼촉 위험성을 평가하는 방법으로는 여러 가지가 있으나, 고체 화합물의 혼촉에 따른 연소나 폭발 위험성은 5류 위험물의 위험성을 평가하는 압력용기를 이용하여 산화제와의 혼촉 위험성을 간접적으로 측정할 수 있다. 그러나 국내의 경우에는 이러한 혼촉 위험성에 관한 연구는 크게 관심을 갖지 못하고 있으며, 연구도 매우 미진한 형편이다.^{4,5)}

한편 석유화학공업의 부산물 중 가연성분진으로서 플라스틱과 같은 고분자 물질의 경우 유·무기 원소들과 탄소의 결합으로 이루어진 대단히 복잡한 물질로 가공의 용이성이나 강도 등의 향상으로 인해 응용범위가 더욱 확대되고 있다. 그러나 이러한 고분자 유기물질의 경우 가연성이 대단히 좋기 때문에 항상 화재의 위험성을 내포하고 있다.⁶⁾

따라서 본 연구에서는 석유화학공장에서 부산되는 EVA 분진의 열적 위험성을 조사하기 위하여 DSC와 TGA를 사용하여 승온속도에 따른 분해속도와 분해량 등을 조사하였다. 또한 제5류 위험물인 자기반응성 물질의 위험성을 평가하기 위하여 사용되어지는 압력용기 시험장치를 이용하여 EVA 분진과 대표적인 몇몇 산화제와 혼합하여 혼촉 위험성을 조사하고자 하였으며, 이를 바탕으로 유기분진인 EVA가 제1류 위험물인 산화성고체와 혼합되었을 때 발생할 수 있는 연소특성을 조사함으로써 취급시 안전대책에 관한 기초자료를 얻고자 하였다.

한국화재·소방학회, 제13권 제4호, 1999년

2. 실험방법

2.1. 시료의 준비

본 연구에 사용한 EVA 분진은 충남 소재의 ○○석유화학 플랜트에서 부산되는 것으로 80~200 mesh의 입도분포를 갖는 EVA 분진이 95% 이상을 차지하고 있었으며, 이를 시료로 사용하였다. 또한, 산화제로는 NaClO_2 , NaClO_3 , NaClO_4 및 KClO_3 를 사용하였다. 이들 산화제와 시료를 막자사발을 이용하여 일정 무게비로 혼합·분쇄하고, 110°C로 유지된 oven에서 24시간 건조시킨 후 데시케이터(Desiccator)에서 48시간 방냉하여 실험에 사용하였다.

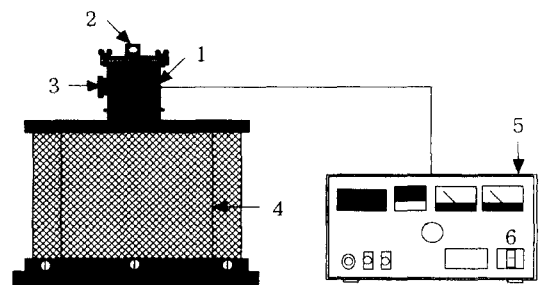
2.2. 특성 평가

2.2.1. 열적 위험성 평가

본 실험에서 사용한 EVA 분진의 열적 안정성 평가를 위해 승온속도에 따라 시차주사 열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)[Model : DSC 2910, TA Instruments, U.S.A.]를 이용하여 발열개시온도를 측정하였다. 또한 시료의 열분해 위험성을 평가하기 위하여 열중량 분석기(Thermogravimetric Analysis, TGA) [Model : STD 2960, TA Instruments, U.S.A.]를 이용하여 분해개시온도 및 열분해 특성을 측정하였다.

2.2.2. 혼촉 위험성 평가

EVA 분진과 여러 산화제와의 혼촉 위험성을 평가하고자 압력용기를 이용하여 실험을 수행하였다. 본 연구에 사용된 실험 장치의 개략도는 그림 1에 나타내었으며, 압력용기를 이용하여 위험성을 평가하는 과정을 그림 2에 순서도로 나타내었다. 우선 압력용기시험장치 [Model: PVT-02, pillip trading Co. Ltd.]내 전기로의 온도를 일정하게 설정하고, 압력용기의 측면에 부착된



1. Reactor 2. Rupture disk 3. Orifice
4. Electric furnace 5. Temp. controller 6. Power

그림 1. Pressure vessel apparatus.

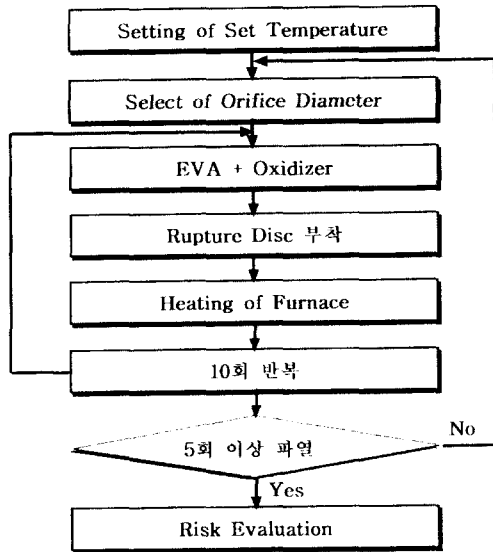


그림 2. Experimental procedure of pressure vessel.

오리피스 직경을 6.0 mm로 선택하여 부착시킨 후, 시료인 EVA와 산화제를 일정 비율로 혼합하여 용기의 중앙에 위치하도록 넣어준 다음 온도센서를 시료의 중앙에 위치하도록 설치하였다. 또한, 압력용기 상단에 파열판을 부착한 후 파열판이 터질 때까지 또는 설정온도에 도달할 때까지 전기로를 가열함으로써 하나의 시료에 대해 10회 반복 실험하여 파열판 면적의 50% 이상이 파열되는 것이 5회 미만이면 오리피스 직경이 작은 것으로 바꿔 동일한 실험을 수행하였다. 이 때 5회 이상 파열된 경우 발화온도와 폭발 후 용기 내부온도 상승폭을 측정하여 EVA 분진의 혼촉 위험성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분석

본 연구에 사용된 시료인 EVA분진의 열적 안정성을 조사하고자 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 이용하여 승온속도에 따른 EVA 분진의 분해온도와 분해시 발열량 및 무게감량을 측정하였다.

그림 3은 purge gas로서 Ar가스를 60 ml/min의 속도로 주입하면서 승온속도에 따른 EVA 분진의 DSC 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 승온속도에 관계없이 100°C 부근에서는 시료 내의 수분이 증발에 따른 흡열 peak를 볼 수 있으며, 220~250°C 부근에서 발열 peak가 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이는 EVA 분진이 열분해되기 시작하면서 발

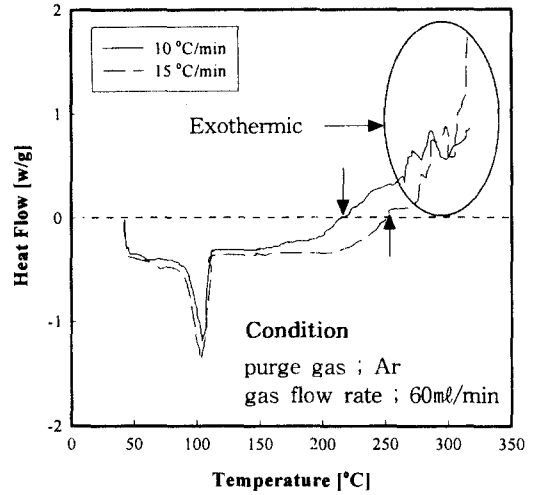


그림 3. DSC curves of EVA according to heating rate.

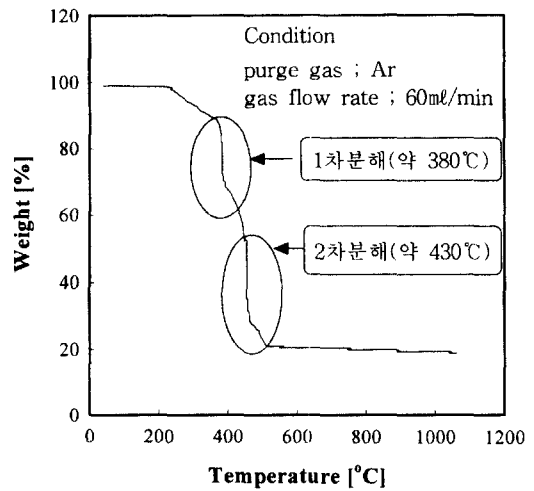


그림 4. TGA curve of EVA [10°C/min].

생하는 것으로 이로부터 EVA 분진의 열적 위험성을 간접적으로 확인할 수 있다. 한편, DSC 분석결과로 나타나는 발열 peak의 면적으로 분해시 발열량을 알 수 있으나, 300°C까지의 분석결과 발열 peak가 완전한 모양을 갖추지 못한 관계로 분해시 발열량은 계산할 수 없었으나, 본 연구에서 시료로 사용한 EVA 분진의 발열 peak는 기존에 본 연구실에서 실험한 곡물류분진, 천연섬유분진, 카본블랙 및 활성탄 분진에 비해 큰 열량을 나타내고 있는 것으로 보아 열적 위험성이 대단히 클 것으로 사료된다.

그림 4는 purge gas로서 Ar가스를 60 ml/min의 속

도로 주입하면서 시료인 EVA를 열중량분석을 행한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 250°C 부근에서부터 순차적으로 무게감량을 보이기 시작하며, 약 380°C 부근에서 급격한 무게감량을 보이고 약 430°C 부근에서는 연이은 무게감량으로 결국 500°C까지 약 80%의 무게 감량을 나타내고 있다. 이러한 현상은 앞서 본 DSC 분석결과와 발열 peak가 발생하는 온도와 유사한 것을 알 수 있으며, 이와같은 결과로부터 본 연구에서 시료로 사용한 EVA 분진의 분해온도는 250~500°C 범위를 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

3.2. 혼촉 위험성 평가

EVA 분진과 산화제의 혼촉 위험성에 있어서 압력용기 측면에 부착된 오리피스스의 직경, EVA에 대한 산화제의 무게비, 전기로의 승온속도 및 산화제의 종류에 따른 혼촉 위험성을 조사하였다.

먼저 대표적인 산화제로 제1류 위험물인 염소산 나

트륨(NaClO₃)과 EVA의 혼촉 위험성을 조사하기 위하여 승온속도를 4°C/min와 8°C/min로 변화시키면서 오리피스스의 직경과 EVA에 대한 산화제의 무게비를 변화시키면서 폭발여부를 조사하여 표 1에 나타내었다. 표에서 나타난 바와 같이 오리피스스 직경에 관계없이 승온속도가 느린경우보다 빠른경우, 또한 승온속도에 관계없이 오리피스스의 직경이 작을수록 화염 및 화염을 동반한 폭발이 많이 발생하는 것을 볼 수 있다. 또한 EVA에 대한 산화제의 무게비는 오리피스스 직경과 승온속도에 관계없이 1.50 이상에서 혼촉 위험성이 있다는 것을 알 수 있다.

한편, EVA 분진과 산화제의 혼촉 위험성에 있어서 산화제의 종류가 혼촉 위험성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 승온속도를 4°C/min로 설정한 후 오리피스스의 직경을 1mm로 고정하고, EVA 분진에 대한 산화제의 무게비를 1.5에서 2.0으로 변화시키면서 각 산화제의 혼촉에 따른 EVA분진의 발화개시온도를 그림 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 무게비 1.5의 경우 산화제 내의 산소 함유량이 증가함에 따라 발화개시온도가 증가하고 있다. 이는 산소의 함유량이 많은 과염소산의 경우 분해온도가 130°C로 매우 낮아 가연성 분진인 EVA의 분해 이전에 산소의 발생이 거의 완료되어 외부로 방출되기 때문으로 사료되며, NaClO₂와 NaClO₃의 경우 분해온도가 300~400°C로 시료인 EVA의 분해온도와 유사하여 발화개시온도가 낮아지는 것으로 사료된다. 한편, 무게비 2.0의 경우에는 NaClO₃의 경우 발화개시온도가 급격한 감소를 보

표 1. Risk Evaluation of EVA with Oxidizer according to orifice diameter
[Oxidizer : NaClO₃]

Orifice Diameter [mm]	Oxidizer	Heating Rate	
		4°C/min	8°C/min
6.0	1.00	×	×
	1.25	×	×
	1.50	○	○
	1.75	○	◎
	2.00	◎	◎
3.0	1.00	×	×
	1.25	×	○
	1.50	○	◎
	1.75	○	◎
	2.00	◎	◎
2.0	1.00	×	×
	1.25	×	○
	1.50	○	◎
	1.75	◎	◎
	2.00	◎	◎
1.0	1.00	×	×
	1.25	○	◎
	1.50	◎	◎
	1.75	◎	◎
	2.00	◎	◎

[주] × : 폭발안됨. ○ : 화염발생. ◎ : 폭발.

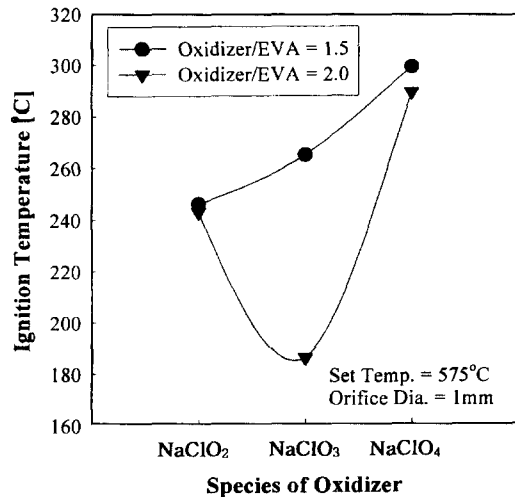


그림 5. Ignition temperature according to species of oxidizer [Heating rate = 4°C/min].

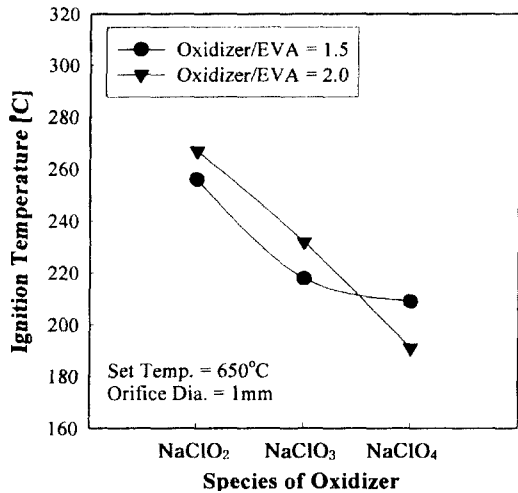


그림 6. Ignition temperature according to species of oxidizer [Heating rate = 8°C/min].

이고 있는데, 이는 압력용기 내부에 EVA와 산화제의 분해생성물의 조성이 이론적 연소조건에 가장 근사치를 보이기 때문으로 사료된다. 이 경우에 발화개시온도와 폭발 후 최고온도와의 온도차 또한 가상 크게 나타났다.

그림 6은 그림 5와 동일한 실험조건에서 전기로의 승온속도만을 8°C/min로 변화시켜 실험하였을 때 발화개시온도를 조사하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 산화제 분자에 포함된 산소의 함유량이 증가함에 따라 발화개시온도가 감소하고 있으며, 이러한 결과는 앞서 그림 5에 나타낸 승온속도 4°C/min의 경우와 반대의 경향을 나타내고 있다. 이는 승온속도가 분당 8°C인 경우 승온속도가 매우 빠르기 때문에 산화제의 분해에 의해 생성된 산소가 orifice를 통해 외부로 유출되는 양이 승온속도가 늦은 경우 보다 적기 때문에 산화제 내부에 포함된 산소의 양에 크게 영향을 받는 것으로 사료된다. 한편, 이 경우 발화 후 온도상승

폭은 거의 유사하나 과염소산 나트륨의 경우 무게비 2.0에서 상승폭이 다른 것에 비해 크게 나타나고 있다. 이는 앞서 그림 5에서 설명한 바와 같이 분해 생성물의 조성이 연소에 따른 이론적인 비율에 가장 근접하기 때문으로 사료된다.

표 2는 앞서와 동일한 조건에서 제1류 위험물인 염소산염류 중 금속이온이 다른 경우 EVA와의 혼촉 위험성을 조사한 것이다. 표에 나타난 바와 같이 승온속도가 빠를수록, EVA에 대한 산화제의 무게비가 증가할수록 발화개시온도가 낮아졌다. 한편 칼륨염과 나트륨염의 분해온도가 EVA와 유사하기 때문에 동일한 무게에 대해 산소의 양을 많이 내포하고 있는 무게비 2.0의 나트륨염의 경우 가장 낮은 발화개시온도를 나타내고 있다.

4. 결 론

이상의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

본 연구에서 시료로 사용한 EVA의 DSC 분석결과 EVA 분진의 열분해에 따른 발열 peak가 220~250°C 부근에서 나타나고 있으며, TGA 분석결과 EVA 분진의 분해온도는 250~500°C 범위이다. 제1류 위험물로 분류되는 산화성 고체인 산화제와 EVA 분진의 압력용기 시험에 의한 혼촉 위험성은 EVA에 대한 산화제의 무게비가 증가할수록, 압력용기 내의 orifice 직경이 증가할수록 발화온도는 낮아졌다. 특히 오리피스 직경과 승온속도에 관계없이 시료인 EVA와 산화제와의 무게비가 1.50 이상에서 혼촉 위험성이 있다. 또한, 승온속도가 느린 경우에는 시료의 분해온도와 산화제의 분해온도가 비슷한 NaClO₃ 및 KClO₃의 경우 혼촉 위험성이 크게 나타났으며, 승온속도가 빠른 경우에는 시료의 분해온도에 비해 산화제의 분해온도가 다소 낮더라도 산화제 내의 산소 중량분율이 큰 산화제와의 혼촉 위험성이 크다는 것을 알 수 있었다.

표 2. Ignition temperature according to species of oxidizer

[orifice dia.=1.0 mm]

Oxidizer	Heating Rate	4°C/min		8°C/min	
	Oxidizer	Ignition Temp. [°C]	Temp. Difference [°C]	Ignition Temp. [°C]	Temp. Difference [°C]
	EVA				
NaClO ₃	1.5	265	17	218	42
	2.0	186	176	232	28
KClO ₃	1.5	242	32	209	47
	2.0	222	44	198	77

참고문헌

1. 목연수의 3인, “화공안전공학”, 동화기술, P. 309-313 (1994).
2. 김 흥의 3인, “방화공학”, 동화기술 (1991).
3. 김상욱, “석유화학공장의 소방대책”, 방재와 보험, 제44호, 한국화재보험협회 (1990).
4. 이지섭, “분진폭발에 대한 소고”, 방재기술, 제9호, 한국화재보험협회 (1992).
5. 오백균, “위험물질론”, 신광문화사 (1998).
6. 한국화재보험협회, “위험관리핸드북”, p. 333 (1994).