

다중벽 탄소나노튜브의 분진폭발 특성

한인수 · 이근원[†] · 최이락

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원
 34122 대전광역시 유성구 엑스포로 339번길 30
 (2016년 5월 30일 접수, 2016년 8월 5일 수정본 접수, 2016년 8월 17일 채택)

Dust Explosion Characteristics of Multi-Walled Carbon Nano Tube

In Soo Han, Keun Won Lee[†] and Yi Rac Choi

Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA, 30, Expo-ro 339beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, 34122, Korea
 (Received 30 May 2016; Received in revised form 5 August 2016; accepted 17 August 2016)

요 약

가연성 분진이 제조·취급되는 공정에서의 분진폭발 위험성은 항상 존재한다. 그러나 산업현장에서 취급되는 분진에 대한 분진폭발 특성 정보는 아주 미흡한 실정으로 사업장에서는 화학사고 예방대책 수립에 어려움을 겪고 있다. 본 연구에서는 입도분포가 다른 두 종류의 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)에 대한 분진폭발 특성을 실험적으로 조사하였으며, NFPA 499 Code를 적용하여 MWCNT 제조·취급 공정의 분진폭발 위험장소 구분을 검토하였다. 그 결과 평균입도가 124.2 μm 인 MWCNT 1의 P_{max} , K_{st} , LEL , MIE , 및 MIT 는 각각 6.3 bar, 56 bar·m/s, 125 g/m³, 1000 mJ 초과 및 650 °C 초과로 나타났다. 평균입도가 293.5 μm 인 MWCNT 2의 P_{max} , K_{st} , LEL , MIE , MIT 는 각각 6.2 bar, 42 bar·m/s, 100 g/m³, 1000 mJ 초과 및 650 °C 초과로 나타났다. NFPA 499 Code에 따른 MWCNT 1, 2의 폭발강도와 점화감도는 각각 0.35와 0.01 미만으로 나타났기 때문에 MWCNT는 NFPA 499 Code에서 제시된 분진폭발 위험장소로 구분하여야 하는 가연성 분진으로 분류되지 않았다.

Abstract – Dust explosion hazards are always present when combustible dusts are manufactured or handled in the process. However, industries is experiencing difficulty in establishing chemical accident prevention measures because of insufficiency of information on dust explosion characteristics of combustible dust handled in industry. In this study, we investigated experimentally dust explosion characteristics of two kinds of multi-walled carbon nano tubes (MWCNT) different in particle size distribution and examined classification of dust explosion hazardous area for MWCNT manufacturing or handling process by applying the NFPA 499 code. As a result, P_{max} , K_{st} , LEL , MIE and MIT of MWCNT 1 having 124.2 μm median diameter are obtained 6.3 bar, 56 bar·m/s, 125 g/m³, over 1000 mJ, and over 650 °C. P_{max} , K_{st} , LEL , MIE and MIT of MWCNT 2 having 293.5 μm median diameter are 6.2 bar, 42 bar·m/s, 100 g/m³, over 1000 mJ, and over 650 °C, respectively. MWCNT 1, 2 are not categorized as combustible dust listed in the NFPA 499 Code for classification of dust explosion hazardous area because explosion severity and ignition sensitivity of MWCNT 1, 2 are below 0.35 and 0.01, respectively.

Key words: MWCNT, Dust explosion, Dust explosion characteristics, Explosion severity, Explosion sensitivity, Dust explosion hazardous area

1. 서 론

탄소나노튜브(Carbon Nano Tube, CNT)는 그래파이트 면(graphite sheet)이 나노미터 수준의 직경으로 말린 형태이며, 이 그래파이트 면이 말리는 각도와 형태에 따라서 특성이 서로 다른 다양한 구조를 가

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: leekw@kosha.or.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

진다. 그래파이트 면으로 이루어진 벽(Wall)의 개수에 따라 SWCNT (Single-Walled CNT), DWCNT (Double-Walled CNT), 및 MWCNT (Multi-Walled CNT)로 나누어진다. 탄소나노튜브(CNT)의 합성방법은 전기방전법(Arc-discharge), 레이저 증착법(Laser vaporization), 플라즈마 화학기상증착법(Plasma enhanced chemical vapor deposition), 열화학기상증착법(Thermal chemical vapor deposition) 등이 있다. 열화학기상증착 합성방법은 생성물이나 원료가 다양하고 고순도 물질을 합성하기에 적합하며 미세구조를 제어할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 특히 시료의 처리과정이 간략하고 고순도

의 탄소나노튜브의 성장이 가능하여 정제의 필요성이 크게 줄어든다는 장점과 대량생산이 가장 용이하다는 평가를 받고 있어 국내외의 여러 기업에서 적용하고 있다[1-5]. 이러한 탄소나노튜브는 우수한 전기 및 열 전도체, 높은 직경/길이 비(Aspect Ratio)를 가지는 섬유상 물질, 그래파이트 결정구조를 바탕으로 한 고강도 및 고탄성 소재, 나노구조의 높은 비표면적을 가진 소재, 탄소로 이루어진 경량 및 친환경 소재로서의 특징을 가지고 있어 친환경 첨단소재로서의 활용이 기대되고 있다[1-5].

그러나 CNT 제조·취급공정에서 발생할 수 있는 화재·폭발 등의 화학사고 예방대책 수립에 필요한 CNT의 분진폭발 특성에 대한 자료는 매우 미흡한 실정이다. 2012년 6월에 발생한 PE (Polyethylene) 분진폭발사고, 2013년 3월에 발생한 HDPE (High density Polyethylene) 분진폭발사고, 2016년 3월에 발생한 MBS (Methylmethacrylate butadiene styrene)에 의한 백필터(Bag filter) 집진기 화재사고 등은 해당분진의 분진폭발 특성 값을 반영하지 못한 상태에서 공정을 운전하다가 발생한 사고이다.

본 연구에서는 MWCNT의 분진폭발 위험성평가와 공정사고 예방대책에 활용하고자 열화학증기증착 합성방법으로 제조된 입도분포가 다른 두 종류의 MWCNT에 대한 최대폭발압력, 최소점화에너지 등의 분진폭발 특성을 실험적으로 조사하였다. 또한 MWCNT의 분진폭발 특성값을 이용하여 NFPA 499 Code[6]에 따라 폭발강도(Explosion severity)와 점화감도(Ignition sensitivity)를 계산한 후 MWCNT 제조·취급공정의 분진폭발 위험장소 구분을 검토하였다.

2. 분진폭발 특성의 이론적 고찰

가연성 분진(Combustible dust)이 제조·취급되는 공정에서의 분진폭발 위험성은 항상 존재한다. 분진폭발의 위험성은 분진의 유형과 가공 방법에 따라 다르지만, 분진폭발의 위험성평가와 폭발 위험장소 구분 등의 안전대책 수립은 분진폭발 특성 값에 따라 결정된다. 분진폭발의 특성 값을 나타내는 파라미터(Parameter)를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 파라미터에서 최대폭발압력(P_{max}), 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 와 부피기준으로 표준화된 최대폭발압력상승속도(K_{st})는 폭발강도를 나타내는 파라미터로 분류할 수 있으며, 폭발하한농도(LEL), 최소점화에너지(MIE) 및 최소점화온도(MIT)는 점화감도를 나타내는 파라미터로 분류할 수 있다. 여기서 K_{st} 는 실험용기의 부피에 의존하는 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$ 을 식 (1)에 의하여 표준화한 값을 나타내며, K_{st} 의 값에 따라 Table 2와 같이 분진폭발등급(Dust explosion class)을 구분한다[7-11].

$$K_{st} = \left(\frac{dP}{dt} \right)_{max} \cdot V^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

Table 1. Dust explosibility parameters

Parameter	Units	Description
P_{max}	bar	Maximum explosion pressure in constant volume explosion
$(dP/dt)_{max}$	bar/s	Maximum rate of explosion pressure rise in constant volume explosion
K_{st}	bar·m/s	Volume-normalized maximum rate of explosion pressure rise in constant volume explosion
LEL	g/m ³	Lower explosion limit
MIE	mJ	Minimum ignition energy of dust cloud
MIT	°C	Minimum ignition temperature of dust cloud
LOC	volume%	Limiting oxygen concentration in the atmosphere for flame propagation in dust cloud

Table 2. Dust explosion classes

Class	K_{st}	Description
St 0	0	No explosion
St 1	$0 < K_{st} \leq 200$	Weak or Medium -scale explosion
St 2	$200 < K_{st} \leq 300$	Large-scale explosion
St 3	$300 < K_{st}$	Extremely Large-scale explosion

Table 3. Relative explosion hazard rating

Relative explosion hazard rating	Explosion severity	Ignition sensitivity	Index of explosibility
Weak	< 0.5	< 0.2	< 0.1
Moderate	$0.5 \leq E.S. < 1.0$	$0.2 \leq I.S. < 1.0$	$0.1 \leq I.E. < 1.0$
Strong	$1.0 \leq E.S. < 2.0$	$1.0 \leq I.S. < 5.0$	$1.0 \leq I.E. < 10.0$
Severe	> 2.0	> 5.0	> 10.0

한편, NFPA 499 Code[6]에서는 가연성 분진(Combustible dust)을 Class II로 분류하고, 이를 다시 E, F, G 그룹으로 나누어 정상운전 조건과 비정상운전조건에서 가연성 분진운(Combustible dust clouds)의 존재여부에 따라 폭발 위험장소를 Division 1과 Division 2로 구분한다. 여기서 가연성 분진의 판단은 해당분진의 분진폭발 특성 값과 기준물질인 Pittsburgh seam coal의 분진폭발 특성 값을 활용한 폭발강도(Explosion severity)와 점화감도(Ignition sensitivity)로부터 얻어진다. 즉, 식 (2)에 의한 폭발강도가 0.5 이상이거나 식 (3)에 의한 점화감도가 0.2 이상인 경우 가연성 분진으로 분류되며, 폭발강도가 0.5 미만이고 점화감도가 0.2 미만인 분진은 가연성 분진으로 분류되지 않아 분진폭발 위험장소로 구분하지 않는다. 또한 폭발강도와 점화감도의 곱으로 나타나는 폭발성 지수(Index of explosibility)로 Table 3과 같이 해당분진의 상대적 폭발 위험등급(Relative explosion hazard rating)을 결정할 수 있다[6,12-14].

$$\text{Explosion Severity} = \frac{(P_{max} \times dP/dt_{max})_{sample}}{(P_{max} \times dP/dt_{max})_{Pittsburgh\ seam\ coal}} \quad (2)$$

$$\text{Ignition Sensitivity} = \frac{(MIT \times MIE \times LEL)_{Pittsburgh\ seam\ coal}}{(MIT \times MIE \times LEL)_{sample}} \quad (3)$$

3. 실험

3-1. 분진시료

본 연구에서 사용된 두 종류의 MWCNT 시료는 국내 사업장인 ○○케미컬과 ○○화학에서 제조한 것으로 서로 다른 입도분포를 나타내고 P_{max} , K_{st} , MIE 등의 분진폭발 특성 값이 확인되지 않은 물질로 선정하였다. 입도분포는 분진폭발 및 화염전파 특성에 큰 영향을 주는 인자이므로 연구 대상 물질의 입도분포를 측정하여 규

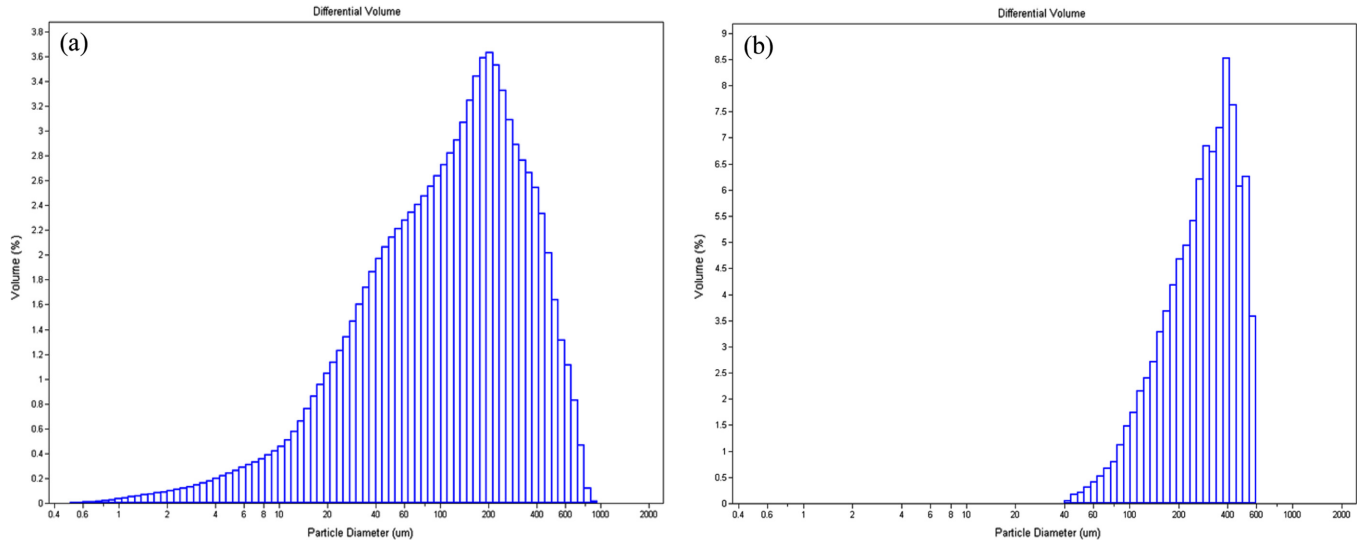


Fig. 1. Particle size distribution of MWCNT: (a) MWCNT 1, (b) MWCNT 2.

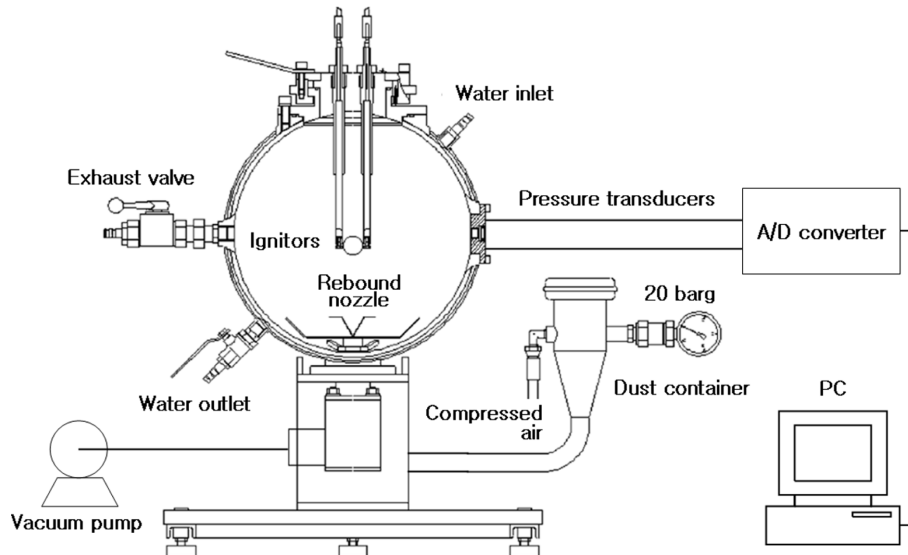


Fig. 2. Schematic diagram of Siwek 20-L apparatus.

정하는 것은 필수적이다[20]. 따라서 본 연구에서 사용된 두 종류의 MWCNT 시료에 대한 입도분포를 건식방식의 광산란법이 적용된 입도분석기(Beckman Coulter, LS 13320)로 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 MWCNT 1과 2의 평균입도는 각각 124.2 μm 와 293.5 μm 로 측정되어 MWCNT 1이 더 작았으나, 입도분포 범위는 MWCNT 2가 더 좁은 것으로 나타났다.

3-2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 MWCNT의 P_{max} , $(dp/dt)_{max}$, LEL의 분진폭발 특성을 측정하기 위하여 사용한 실험장치는 국제시험규격(EN)에 적합한 Siwek 20-L Apparatus (Kühner AG, Switzerland)를 사용하였으며 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 실험방법은 일정농도의 분진을 6 L의 저장컨테이너에 넣고 20 bar의 압력을 갖는 공기를 저장컨테이너에 불어넣어 혼합시킨다. 저장컨테이너의 밸브를 순간적으로 열어 분진-공기 혼합물을 20 L 챔버(Chamber)에 분산시켜 챔버 내부를 대기압 상태로 만든 후, 60 ms의 점화지연시간으로

화학점화기(Chemical igniter)를 사용하여 부유분진을 점화시켰다. 분진이 점화되어 폭발이 일어나면 시간-압력 파형을 관찰할 수 있으며, 분진의 농도별 압력 파형을 통하여 P_{max} , $(dp/dt)_{max}$, LEL를 측정하였다. 이때 P_{max} 와 $(dp/dt)_{max}$ 측정 실험에서는 10 kJ의 화학점화기를 사용하였으며, LEL 측정 실험에서는 2 kJ의 화학점화기를 사용하였다. 분진폭발이 발생하는 챔버 내부의 초기온도와 초기압력은 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 와 1 atm으로 설정하여 실험을 수행하였다[15-17].

MWCNT의 최소점화에너지(MIE)를 측정하기 위하여 사용한 실험장치는 국제시험규격(EN)에 적합한 MIKE 3 (Kühner AG, Switzerland)를 사용하였으며 장치의 개략도를 Fig. 3에 나타내었다. MIKE 3의 점화용기는 1.2 L의 Hartmann 튜브를 사용하고 있으며, 분사시스템은 분진이 점화용기 내에 부유되도록 고안된 버섯모양의 형태를 이루고 있다. 7 bar의 압축공기에 의하여 부유된 분진은 튜브 내부에 설치된 두 전극에서 발생하는 1 mJ~1000 mJ까지의 스파크에 의하여 점화가 이루어지며, 분진의 점화여부는 튜브 내부에서 발생하는 화염전파 모습에 의하여 판정된다. 실험방법은 일정농도의 분진을

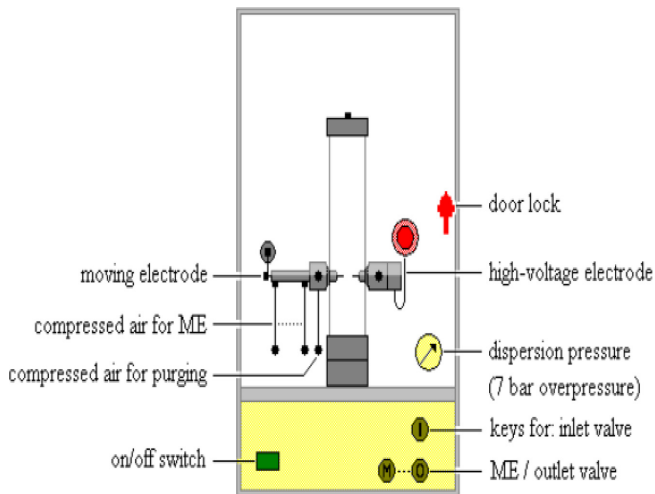


Fig. 3. Schematic diagram of MIKE 3.

분진 분사시스템에 넣고 7 bar의 압축공기로 분사시킨 후 충분한 에너지를 가하여 점화를 확인한다. 점화가 일어난 농도에서 연속적으로 10회 이상 점화가 이루어지지 않을 때까지 에너지를 줄여주면서 실험을 반복하였다. 이와 같은 실험을 점화가 이루어지는 가장 낮은 에너지에서 점화가 이루어지는 최소농도와 최대농도가 관찰될 때까지 분진농도를 변화시키면서 수행하였고, 더 낮은 에너지에서 점화가 이루어지지 않는 것을 확인함으로써 해당분진의 최소점화에너지 범위를 측정하였다. 점화지연시간은 90, 120, 150 ms로 설정하여 각각 실험을 수행하였다[18].

MWCNT의 MIT를 측정하기 위하여 사용한 실험장치는 국제시

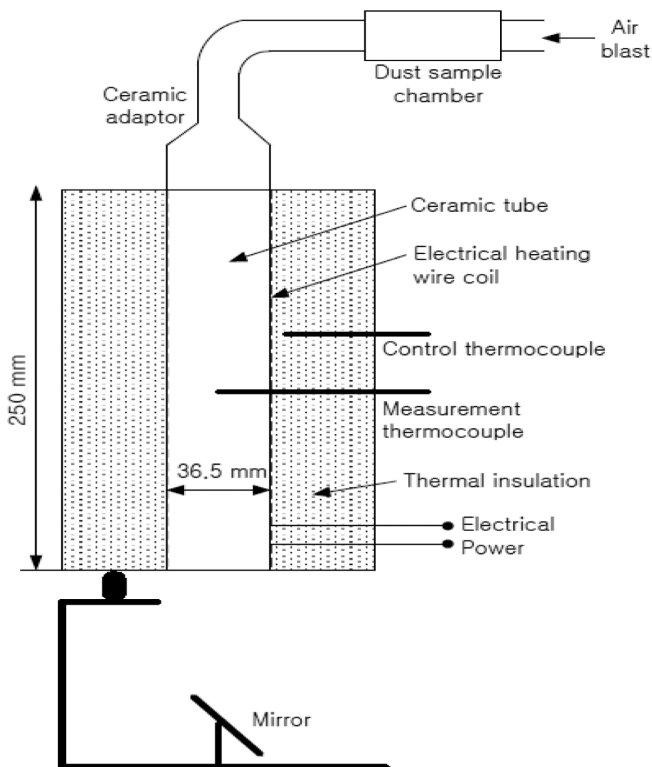


Fig. 4. Schematic diagram of MIT measuring apparatus.

험규격(KS)에 적합하도록 제작하여 사용하였으며 장치의 개략도는 Fig. 4에 나타내었다. 장치는 가열로, 분진 시료 홀더, 온도조절장치, 압축공기 제어장치 등으로 구성되어 있다. 실험방법은 일정농도의 분진을 시료 홀더에 투입하고 0.1, 0.3, 0.5 bar의 압축공기를 0.3초 동안 각각 사용하여 일정온도로 가열된 로의 내부로 분진을 부유시켜 점화 유무를 관찰하였다. 이와 같은 실험을 로의 온도구간(450 °C~650 °C)에서 다양한 농도로 실험을 수행하여 MIT를 측정하였다. 이때 점화는 화염분출이 로의 아래 끝단 너머로 보일 경우에 발생한 것으로 판정하였으며, 점화지연시간은 수용가능하고 화염이 없는 불꽃은 점화로 보지 않았다. 또한 MIT는 국제시험규격(KS)의 절차에 의하여 점화가 이루어진 로의 최저온도가 300 °C를 넘는 경우에는 그 온도에서 20 °C를 뺀 값, 300 °C 또는 그 이하에서는 로의 온도에서 10 °C를 뺀 값으로 기록하였다[19].

4. 결과 및 고찰

4-1. 분진폭발특성

MWCNT 분진의 최대폭발압력(P_{max}), 최대폭발압력상승속도 $[(dP/dt)_{max}]$, 및 폭발하한농도(LEL)를 Siwek 20 L Apparatus로 측정하였다.

실험적인 연구결과에 의하면, 분진의 P_{max} 는 챔버의 부피가 20 L 이상인 경우 챔버의 부피에 영향을 받지 않고 일정한 것으로 밝혀졌다[10,21]. 즉, 해당분진이 발생시킬 수 있는 P_{max} 는 폭발이 이루어지는 챔버의 부피가 20 L 이상이면 항상 같은 값이 측정되어 진다는 것을 의미한다. MWCNT 1, 2의 농도에 따른 폭발압력을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5와 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 MWCNT 1과 2의 P_{max} 는 각각 250 g/m³의 농도에서 6.3 bar와 6.2 bar로 측정되었으며 이후의 농도에서는 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 또한 분진폭발 실험에서 점화가 시작된 시점부터 폭발압력이 정점에 도달할 때까지의 시간을 연소시간(combustion time)이라 하는데, MWCNT 1과 2의 P_{max} 가 측정된 농도에서의 연소시간은 각각 87 ms와 82 ms로 나타났다. MWCNT의 연소시간이 알루미늄과 폴리에틸렌 등과 같은 일반적인 가연성분진인 금속분진이나 플라스틱분진의 연소시간 30~60 ms보다 길다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 MWCNT의 화염전파속도(Flame propagation velocity)가 알루미늄과 폴리에틸렌 등과 같은 일반적인 가연성분진인 금속분진이나 플라스틱분진의 화염전파속도보다 느리다는 것을 의미한다고 할 수 있다[10,20,22-24].

폭발강도를 나타내는 파라미터인 $(dP/dt)_{max}$ 는 P_{max} 와 달리 챔버의 부피에 따라 값이 달라진다. 일반적으로 챔버의 부피가 증가할수록 $(dP/dt)_{max}$ 는 감소한다. 반면에 부피 표준화된 최대폭발압력상승속도 K_{st} 는 실험장치의 챔버 부피가 20 L 이상이면 챔버의 부피에 영향을 받지 않고 일정하다는 것이 실험적으로 증명되었다[7,21]. K_{st} 값의 용도는 분진폭발등급을 분류하고 폭발압력의 경감을 위한 폭발방산구 설계 등의 분진폭발 방호대책을 수립하는데 중요한 자료로 활용된다. MWCNT 1, 2의 농도에 따른 폭발압력상승속도를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 MWCNT 1과 2의 $(dP/dt)_{max}$ 는 각각 500 g/m³와 250 g/m³의 농도에서 207 bar/s와 155 bar/s로 측정되었으며 이후의 농도에서는 감소하는 것으로 나타났다. 또한 식 (1)에 의하여 $(dP/dt)_{max}$ 로 계산되어 분진폭발등급 분류의 기준이 되는 K_{st} 는 MWCNT 1, 2 각각 56 bar·m/s와 42 bar·m/s로 나타났다. 이는 평균입도가 작은 MWCNT 1에서 $(dP/dt)_{max}$ 와 K_{st} 가 더 크게 나타

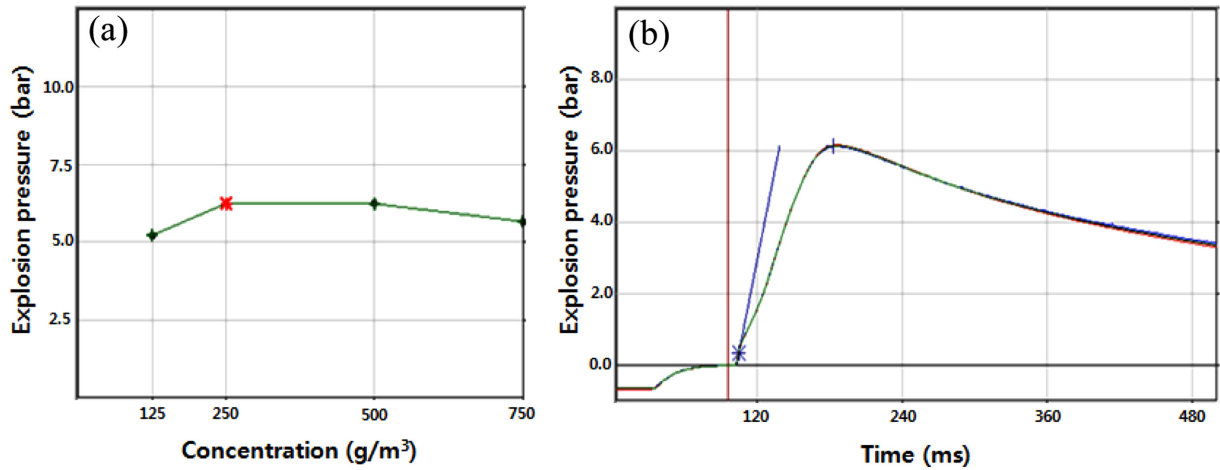


Fig. 5. Maximum explosion pressure of MWCNT 1: (a) explosion pressure with concentration, (b) time-pressure curve at maximum explosion pressure.

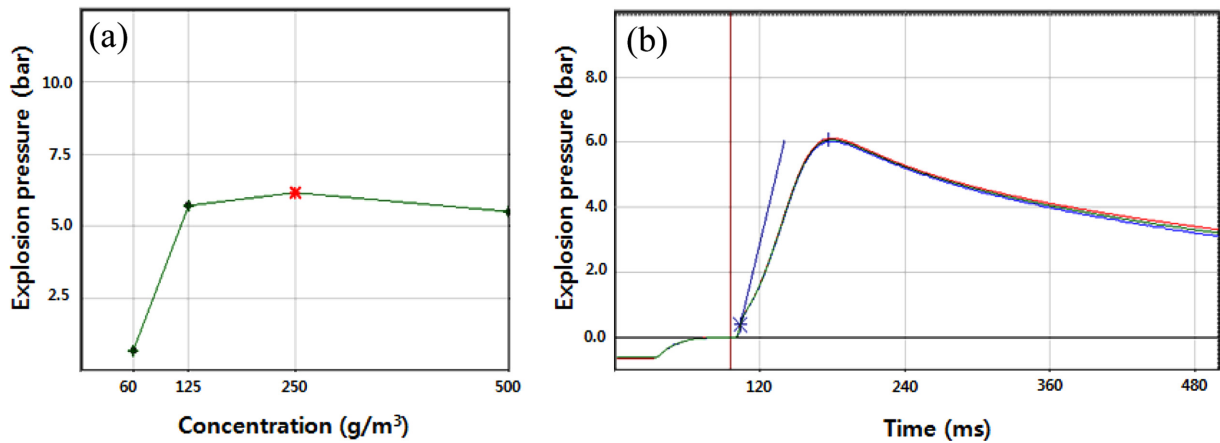


Fig. 6. Maximum explosion pressure of MWCNT 2: (a) explosion pressure with concentration, (b) Time-pressure curve at maximum explosion pressure.

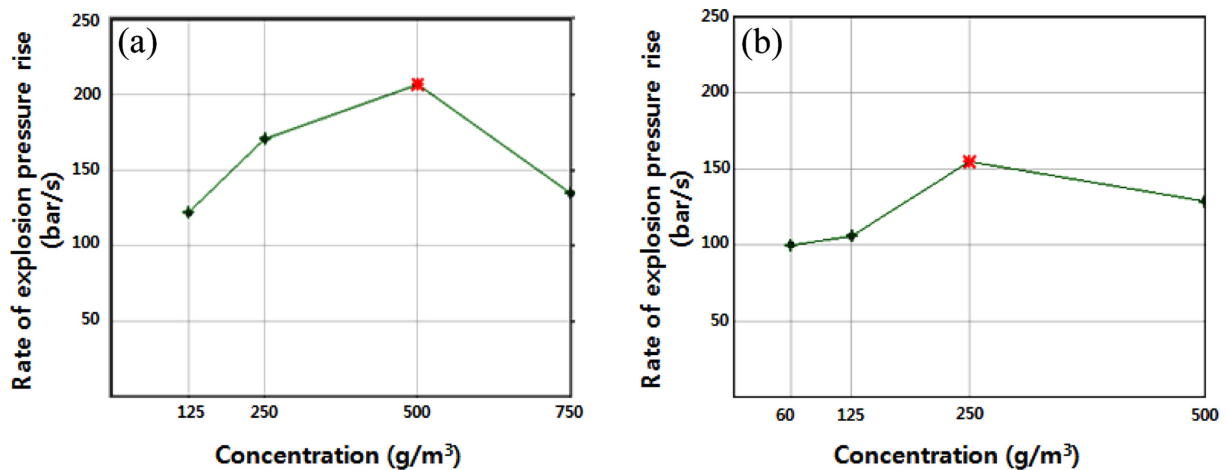


Fig. 7. Rate of explosion pressure rise of MWCNT with concentration : (a) MWCNT 1, (b) MWCNT 2.

났으나, 두 시료 모두 분진폭발등급은 St 1으로 분류되어 분진폭발의 강도는 약한 것으로 볼 수 있다[7-10].

분진폭발은 공기 중에 부유된 분진이 연소하여 화염이 전파하기 때문에 발생하므로 일정농도 이상의 분진이 공기 중에 존재하여야 한다. 점화감도를 나타내는 폭발하한농도(LEL)는 세 번의 연속된

실험에서 분진폭발이 발생하지 않는 가장 높은 분진 농도를 의미한다. Fig. 8은 MWCNT의 폭발하한농도를 조사하기 위하여 농도에 따른 폭발압력을 나타낸 그림이다. 분진폭발의 판정기준은 실험 시 사용한 2 kJ의 화학점화기에 의하여 발생하는 압력을 보정한 폭발 압력이 0.2 bar 이상이 되어야 해당농도에서 분진폭발이 발생하였

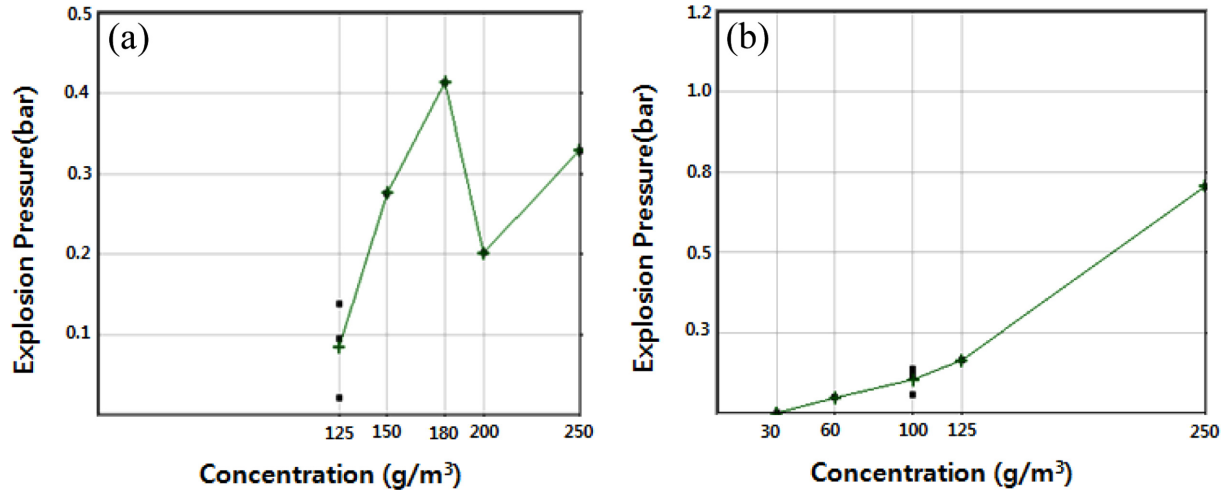


Fig. 8. Explosion pressure of MWCNT with concentration for low explosion limit (LEL) : (a) MWCNT 1, (b) MWCNT 2.

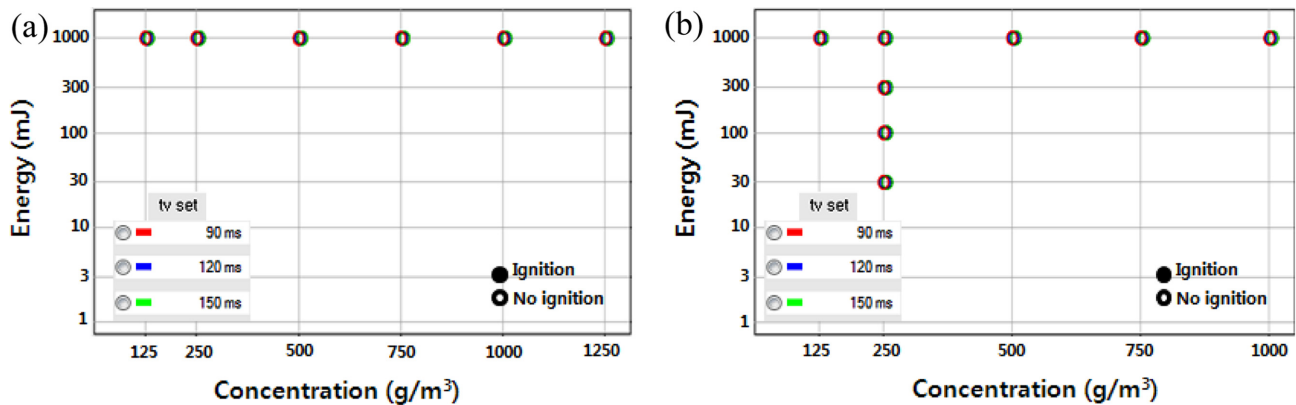


Fig. 9. Results of minimum ignition energy (MIE) of MWCNT with concentration and ignition delay time (t_i) : (a) MWCNT 1, (b) MWCNT 2.

다고 판정한다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 MWCNT 1과 2의 LEL은 각각 125 g/m³과 100 g/m³으로 측정되었으며, 입도분포 범위가 좁은 MWCNT 2에서 조금 더 낮게 나타났다. MWCNT의 LEL이 알루미늄과 폴리에틸렌 등과 같은 일반적인 가연성분진인 금속분진이나 플라스틱분진의 LEL 30~60 g/m³보다 높다는 것을 확인할 수 있으며, 이는 MWCNT의 점화감도가 알루미늄과 폴리에틸렌 등과 같은 일반적인 가연성분진인 금속분진이나 플라스틱분진의 점화감도보다 낮다는 것을 의미한다고 할 수 있다[6,10,24]. MWCNT의 P_{max} 결과를 보여주는 Fig. 5와 Fig. 6, LEL 결과를 보여주는 Fig. 8을 비교하였을 때 같은 농도에서 다른 폭발압력이 나타나는 것은 부유분진을 점화시키기 위하여 사용되는 화학점화기의 에너지의 크기가 달라 분진폭발에 관여하는 분진의 양(Quantity of dusts) 차이에서 나타나는 현상이다. 또한 MWCNT 1의 LEL 결과를 보여주는 Fig. 8(a)에서 농도에 따른 폭발압력이 일정한 경향성을 보이지 않고 불규칙한 이유는 같은 농도에서 폭발에 관여하는 분진의 양이 항상 일정하지 않아 나타나는 것으로 좁은 농도범위에서 실험이 이루어지는 LEL 실험결과에서 나타나는 일반적인 현상이다.

공기 중에 부유된 분진의 일부분에 일정한 에너지를 가하면 부유분진에 점화가 일어나게 되는데, 이 때 해당분진의 점화에 필요한 최소 크기의 에너지를 MIE라 한다. MIE는 점화지연시간(Ignition delay time, t_i)에 영향을 받으므로 다양한 점화지연시간에서 MIE를

측정하여야 한다. Fig. 9는 MWCNT의 MIE를 측정범위가 1~1000 mJ인 실험장치로 90, 120, 150 ms의 점화지연시간에서 측정한 결과를 나타낸 그림이다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이 MWCNT 1과 2의 MIE는 1000 mJ를 초과하는 것으로 나타났다. 이는 대부분의 가연성 분진이 1000 mJ 이하의 MIE를 가지는 것과 비교하면 MWCNT의 점화감도는 상당히 낮다는 것을 의미한다고 할 수 있다[6,10,25].

부유된 분진이 존재하는 공간의 온도를 상승시키면 부유분진에 점화가 일어나게 되는데, 이 때 해당분진의 점화에 필요한 최저 분위 온도를 MIT라 한다. 측정범위가 650 °C까지인 실험장치로 MWCNT 1과 2의 농도에 따른 점화온도 측정 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 MWCNT 1과 2의 MIT는 650 °C를 초과하는 것으로 나타났다. 이는 MWCNT를 부유시킨 상태에서 취급하는 공정의 온도가 650 °C 이하인 경우 온도에 의한 점화의 위험성이 없다는 것을 의미한다.

MWCNT 분진의 P_{max} , $(dp/dt)_{max}$, K_{st} , LEL, MIE 및 MIT와 같은 분진폭발 특성 값의 결과로부터 MWCNT는 분진폭발을 일으킬 수 있는 물질이지만, 분진폭발의 피해정도를 나타내는 폭발강도와 분진폭발 발생 가능성을 나타내는 점화감도는 알루미늄과 폴리에틸렌 등과 같은 일반적인 가연성분진인 금속분진이나 플라스틱분진보다 상대적으로 낮다고 평가할 수 있었다.

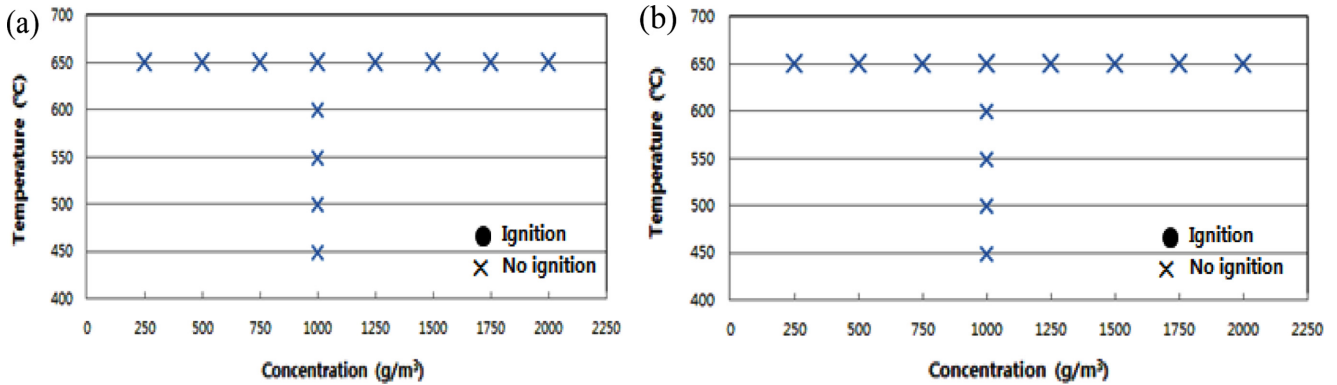


Fig. 10. Results of minimum ignition temperature (MIT) of MWCNT with concentration : (a) MWCNT 1, (b) MWCNT 2.

Table 4. Dust explosion characteristics of MWCNT and Pittsburgh seam coal

	MWCNT 1	MWCNT 2	Pittsburgh seam coal
D_p [μm]	124.2	293.5	75
P_{max} [bar]	6.3	6.2	7.1
$(dP/dt)_{max}$ [bar/s]	207	155	530
K_{st} [bar·m/s]	56 (St 1)	42 (St 1)	143 (St 1)
LEL [g/m^3]	125	100	43
MIE [mJ]	> 1000	> 1000	140
MIT [$^{\circ}\text{C}$]	> 650	> 1000	580

4.2. 분진폭발 위험장소 검토

본 연구에서는 NFPA 499 Code를 적용하여 MWCNT 제조·취급 공정의 분진폭발 위험장소 구분을 검토하였다. 우선 NFPA 499 Code에 의한 분진폭발 위험장소를 구분하기 위해서는 MWCNT의 폭발강도(Explosion severity)와 점화감도(Ignition sensitivity)를 계산한 값으로부터 MWCNT가 가연성 분진인 Class II로 분류되는가를 판단하여야 한다. 폭발강도와 점화감도 계산에 필요한 MWCNT 1과 2의 분진폭발 특성 값과 미국 Fauske & Associates로부터 제공받은 기준물질인 Pittsburgh seam coal의 분진폭발 특성값을 Table 4에 나타내었다. Table 4에 나타난 분진폭발 특성값과 식 (2)와 식 (3)을 활용하여 MWCNT의 폭발강도와 점화감도 등을 계산하여 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 볼 수 있듯이 MWCNT 1과 2의 폭발강도는 각각 0.35 미만과 0.26 미만으로 나타났으며, 점화감도는 각각 0.04 미만과 0.05 미만으로 나타났다. 또한 폭발강도와 점화감도의 곱으로 산출되는 폭발성 지수(Index of explosibility)는 MWCNT 1과 2 모두 0.01 미만으로 나타나 Table 3에 의한 상대적 폭발 위험등급(Relative explosion hazard rating)은 약함(Weak)으로 결정되었다. 이는 NFPA 499 Code에서 제시한 가연성 분진의 조건인 폭발강도 0.5이상이거나 점화감도 0.2 이상에 포함되지 않으므로 MWCNT는 가연성 분진인 Class II로 분류되지 않는다[6,13-14]. 따라서 MWCNT 1과 2의 제조·취급 공정은 분진폭발 위험장소로 구분되지 않음을 알 수 있었다.

Table 5. Relative explosion hazard rating of MWCNT

	Relative explosion hazard rating	Explosion severity	Ignition sensitivity	Index of explosibility
MWCNT 1	weak	< 0.35	< 0.04	< 0.01
MWCNT 2	weak	< 0.26	< 0.05	< 0.01

5. 결 론

열화학증기증착 합성방법으로 제조된 평균입도가 124.2 μm 와 293.5 μm 인 MWCNT 1과 2의 분진폭발 특성을 조사한 결과, 폭발강도를 나타내는 파라미터인 P_{max} , $(dP/dt)_{max}$ 및 K_{st} 는 MWCNT 1에서 각각 6.3 bar, 207 bar/s 및 56 bar·m/s(St 1)로 나타났으며, MWCNT 2에서는 각각 6.2 bar, 155 bar/s 및 42 bar·m/s(St 1)로 나타났다. 또한 점화감도를 나타내는 파라미터인 LEL , MIE 및 MIT 는 MWCNT 1에서 각각 125 g/m^3 , 1000 mJ 초과 및 650 $^{\circ}\text{C}$ 초과로 나타났으며, MWCNT 2에서는 각각 100 g/m^3 , 1000 mJ 초과 및 650 $^{\circ}\text{C}$ 초과로 나타났다. 분진폭발 특성 값으로부터 MWCNT는 분진폭발을 발생시킬 수 있는 물질이지만 폭발강도와 점화감도는 알루미늄과 폴리에틸렌 등과 같은 일반적인 가연성 분진인 금속분진이나 플라스틱분진보다 상대적으로 상당히 낮다는 것을 알 수 있었다.

MWCNT 1과 2 제조·취급 공정의 분진폭발 위험장소 구분을 검토하기 위하여 NFPA 499 code에 따라 폭발강도와 점화감도를 MWCNT의 분진폭발 특성 값을 이용하여 고찰한 결과, MWCNT 1에서는 각각 0.35 미만과 0.01 미만으로 나타났으며 MWCNT 2에서는 각각 0.26 미만과 0.01 미만으로 나타났다. 폭발강도와 점화감도로부터 MWCNT가 NFPA 499 Code에서 제시된 분진폭발 위험장소로 구분하여야 하는 가연성 분진으로 분류되지 않음을 알 수 있었다.

Nomenclature

D_p	: Median diameter [μm]
P	: Pressure [bar]
t	: time [s]
t_v	: Ignition delay time [ms]
V	: Volume [m^3]
K_{st}	: Volume-normalized maximum rate of explosion pressure rise [bar·m/s]
LEL	: Low explosion limit [g/m^3]
LOC	: Limiting oxygen concentration in the atmosphere for flame propagation in dust cloud [Volume %]
MIE	: Minimum ignition energy [mJ]
MIT	: Minimum ignition temperature [$^{\circ}\text{C}$]
P_{max}	: Maximum explosion pressure [bar]
$(dP/dt)_{max}$: Maximum rate of explosion pressure rise [bar/s]

References

1. Lee, J. I. and Jung, H. T., "Technical Status of Carbon Nanotubes Composites," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 7-14(2008).
2. Seo M. K. and Park, S. J., "Studies on Thermal and Dynamic Viscoelastic Behaviors of Multiwalled Carbon Nanotubes-reinforced Epoxy Matrix Composites," *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**(3), 401-406(2005).
3. Park, H. S., "Study About the In-situ Synthesis and Structure Control of Multi-walled Carbon Nanotubes and their Nanocomposites," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(4), 729-732(2012).
4. Harris, P. J. F., *Carbon Nanotube and Related Structure*, Cambridge University Press(2004).
5. Lyu, S. C., Sok, J. H. and Han J. H., "Technical Trends of Carbon Nanotubes Growth Method," *KIC NEWS*, **12**(4), 1-12(2009).
6. NFPA 499, Recommended practice for the classification of combustible dusts and of hazardous (classified) locations for electrical installations in chemical process areas, National Fire Protection Association(2013).
7. Amyotte, P. R. and Eckhoff, R. K., "Dust Explosion Causation, Prevention and Mitigation: An Overview," *J. Chem. Health & Safety*, **17**(1), 15-28(2010).
8. Cashdollar, K. L., "Overview of Dust Explosibility Characteristics," *J. Loss Prev. in the Process Ind.*, **13**, 183-199(2000).
9. Jaeger, N. and Siwek, R., "Prevent Explosions of Combustible Dusts," *Chem. Eng. Progress*, 25-37(1999).
10. Eckhoff, R. K., *Dust Explosion in the Process Industries (3rd ed.)*, Amsterdam: Gulf Professional Publishing(2003).
11. Joseph, G., "Combustible Dusts: A Serious Industrial Hazard," *J. Hazardous Materials*, **142**, 589-591(2007).
12. Davis, S. G., Hinze, P. C., Hansen, O. R. and Wingerden, K. V., "Does Your Facility Have a Dust Problem: Methods for Evaluating Dust Explosion Hazards," *J. Loss Prev. in the Process Ind.*, **24**, 837-846(2011).
13. Ebadat, V., "Dust Explosion Hazard Assessment," *J. Loss Prev. in the Process Ind.*, **23**, 907-912(2010).
14. Myers, T. J., "Reducing Aluminum Dust Explosion Hazards: Case Study of Dust Inerting in An Aluminum Buffing Operation," *J. Hazardous Materials*, **159**, 72-80(2008).
15. EN 14034-1, *Determination of Explosion Characteristics of Dust Clouds-Part 1: Determination of the Maximum Explosion Pressure P_{max} of Dust Clouds*, European Standard(2011).
16. EN 14034-2, *Determination of Explosion Characteristics of Dust Clouds-Part 1: Determination of the Maximum Rate of Explosion Pressure Rise $(dp/dt)_{max}$ of Dust Clouds*, European Standard(2011).
17. EN 14034-3, *Determination of Explosion Characteristics of Dust Clouds-Part 1: Determination of the Lower Explosion Limit LEL of Dust Clouds*, European Standard(2011).
18. EN 13821, Potentially explosive atmospheres-explosion prevention and protection-Determination of minimum ignition energy of dust/air mixtures, European Standard(2002).
19. KS C IEC 61241-2-1, Electrical apparatus for use in the presence of combustible dust-Test method for determination the minimum ignition temperature of dust, Korean Industrial Standard(2003).
20. Han, O. S. and Han, I. S., "Explosion hazards of aluminum powers with the variation of mean diameter," *KIGAS*, **18**(4), 21-26(2014).
21. Proust, Ch., Accorsi, A. and Dupont, L., "Measuring the violence of dust explosion with the 20-L sphere and with the standard ISO 1 m³ vessel. Systematic comparison and analysis of the discrepancies," *J. Loss Prev. in the Process Ind.*, **20**, 599-606(2007).
22. Han, O. S., Han, I. S. and Choi, Y. R., "Flame Propagation Characteristics Through Suspended Combustible Particles in a Full-Scaled Duct," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(5), 572-579(2009).
23. Han, O. S., Han, I. S. and Choi, Y. R., "Prediction of Flame Propagation Velocity Based on the Behavior of Dust Particles," *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(6), 705-709(2009).
24. Gao, W., Yu, J., Zhang, X., Li, J. and Wang, B., "Characteristics of Vented Nano-polymethyl Methacrylate Dust Explosions," *Powder Technology*, **283**, 406-414(2015).
25. Wu, H. C., Chang, R. C. and Hsiao, H. C. "Research of Minimum Ignition Energy for Nano Titanium Powder and Nano Iron Powder," *J. Loss Prev. in the Process Ind.*, **22**, 21-24(2009).