

Hartman식 장치에 의한 Carbon Black 분진의 부유중 폭발 위험성 평가

강유리* · 현성호* · 김정환* · 이창우*

1. 서론

카본블랙은 공업적으로 탄화수소 가스나 오일을 불완전 연소시키거나 열분해시켜서 제조하는 10 ~ 50 nm 정도의 입자경을 갖는 고체입자 물질로서, 입자의 크기 및 그 성상(morphology)의 발달정도 등에 따라 제품의 성질이 매우 다르다. 일반적으로 카본블랙은 그 제조방법에 따라 furnace black, channel black(contact black), thermal black, acetylene black 등으로 분류할 수 있는데 그 중 furnace black의 경우 연속적인 공정 관리 및 대량생산의 장점 때문에 국내에서 생산되는 카본블랙의 90% 이상을 차지하고 있는 실정이다. 한편 카본블랙의 물리적 특성에 관한 연구는 일반적으로 입자의 크기 및 구조에 대한 연구와 타이어와 같은 고무 제품에서의 보강특성을 조사하기 위해 시작되었으며, 오늘날 카본블랙이 지니고 있는 뛰어난 착색성, 내후성, 내화학적성, 전도성 등으로 인해 그 공업적 응용분야가 도료 및 고분자 공업 등으로 확대되고 있으며, 그 품질향상을 위한 연구가 수행되고 있다. 또한 카본블랙은 표면적이 큰 미분체로서 표면화학적 특성은 약 90-99%의 카본과 3-8%의 산소, 그리고 1% 미만의 수소원자 및 기타 불순물들로 이루어져 있으며 표면이나 기공 내에 카르복실기, 페놀성 하이드록실기,

락톤기, 카르보닐기 등과 같은 기능기들이 존재하고 있다. 이와 같은 카본블랙의 표면에 존재하는 기능기들은 그 수가 비록 적은 편이지만 공기중에 부유 시 분진폭발에 상당한 영향을 미치고 있다.

한편 입자의 크기가 10^{-5} cm이하인 경우 이와 같은 분진은 에어로졸을 형성하여 대기 중에 분산되며 이는 가연성 가스와 같은 위험성을 갖는다. 특히 에어로졸 형태의 분진은 가연성 분진으로서 지연성 가스인 대기 중에 부유되는 경우 점화원에 의해 발화하면 대형 폭발로 전이할 수 있는 것이다. 또한, 이러한 분진폭발은 부유 분진에 의한 폭발뿐 아니라 1차폭발의 압력파에 의한 영향으로 퇴적분진의 부유에 대해서도 2차, 3차의 연쇄폭발을 유도함으로써 그 피해가 증폭되는 경우가 있으므로 분진폭발은 연쇄폭발을 방지하는 것이 보다 중요한 방지대책이다. 특히 본 연구에서 사용코자하는 카본블랙 분진의 경우 기존의 가연성 유기물 분진의 폭발양상과는 다르게 점화원 없이도 공기중에 부유 시 미분체의 기화로 인한 압력의 발생으로 물리적 폭발현상을 나타내므로 이에 대한 위험성을 평가하는 것은 대단히 중요한 일이다.

따라서, 본 연구에서는 우선 비표면적과 표면 기능기의 양이 서로 다른 High Black 10, 50L을 체분석하여 시료로 사용하였으며, Hartman식 분진폭발 장치를 이용하여 카본블랙 종류에 따른 입도분포별 그리고 동일한 입도분포에서 비표면적과 표면 기능기의 양에 따른 이들 시료의 분진폭발 확률, 분

* 경민대학 소방안전관리과

진폭발 압력 등을 조사함으로써 카본블랙 분진의 위험성을 평가하고, 폭발방지 기술에 관한 기초자료를 얻고자 한다.

2. 실험방법

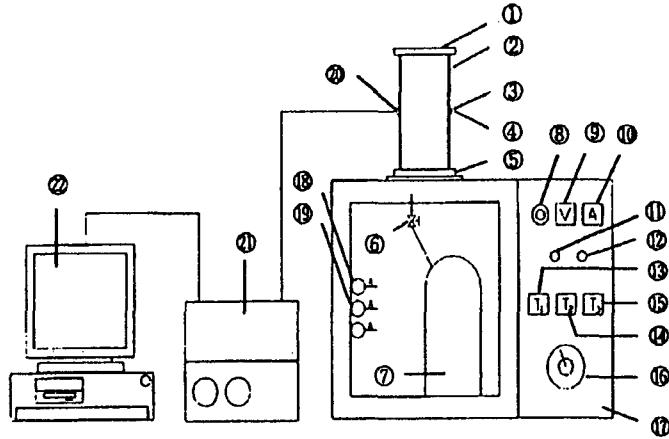
본 연구에서는 A사에서 상품명 Hi-Black 10과 Hi-Black 50L로 시판되는 Carbon Black을 시료로 사용하였으며, 먼저 시료중에 포함된 기능기를 정량하기 위하여 기능기와 pKa가 서로 다른 염기를 반응시켜 그 소요량을 역적정에 의해 측정하고, 이 값으로부터 카본블랙의 표면에 존재하는 기능기의 양을 계산할 수 있는 Boehm¹⁾법을 이용하였다. 먼저 250ml 삼각플라스크에 0.05N-금속수산화물 50ml와 카본블랙 1.0g을 넣고 상온에서 2시간 정도 교반하여 표면에 존재하는 산성의 기능기와 염기를 충분히 반응시킨 후 안정화를 위하여 2시간 가량 정지하였다. 이를 여과한 다음 여액 25ml를 분취하여 0.05N-HCl 25ml와 증류수 30ml를 혼합하고 100℃에서 25분간 가열하여 기능

기와 염기의 반응으로 생성된 CO₂를 제거한다. 한편 미반응의 HCl을 중화하기 위하여 0.05N-NaOH를 이용하여 적정을 행하였으며, 적정에 소용된 NaOH의 양으로서 기능기의 양을 아래의 식과 같이 계산하였다. 이때 사용된 염기의 종류와 각각의 pKa 값을 Table 1에 나타내었다. 또한 이와 같은 방법으로 기능기의 양을 조사한 후 시료를 120/170, 170/200, 200/230 및 230/270으로 체가름하였다. 체가름한 시료의 열분해 위험성을 평가하기 위하여 열중량 분석기(TGA) [Model : STD 2960, TA Instruments, U.S.A.]를 이용하여 온도에 따른 무게감량을 측정하였으며, 비표면적과 평균기공크기를 조사하기 위하여 Micromeritics Co.의 ASAP 2000을 사용하여 BET법으로 측정하였다. 또한 Carbon Black의 분진폭발실험은 압축공기에 의해 강제 분산시킨 후 전기 점화에 의해 분진의 폭발성을 측정하는 Hartman식 분진폭발 시험장치를 이용하였으며, 이에 따른 장치는 그림. 1에 나타내었다.

Table 1. pKa values of the bases and reactive acidic groups

Base	NaHCO ₃	Na ₂ CO ₃	NaOH	NaOC ₂ H ₅
pKa	6.37	10.25	15.74	20.58
	Group I	Group II	Group III	Group IV
Reactive surface group	strong carboxyl group	Group I, lactone group	Group II, phenolic hydroxyl group	Group III, carbonyl group

$$\text{Functional group의 양} = \frac{(\text{HCl의 노르말농도} \times \text{NaOH 적정량})}{(\text{carbon black의 g 수})} \quad [\text{meq./g}]$$



- | | | | |
|----------------------------------|--|---------------|----------------|
| ① Locking Ling | ② 점화전극 Holder | ③ 점화전극 | ④ 폭발등 |
| ⑤ 분진컵 | ⑥ Solenoid 밸브 | ⑦ 공기저장탱크 | ⑧ 전원 Switch |
| ⑨ Volt Meter | ⑩ Ampere Meter | ⑪ Stop Button | ⑫ Start Button |
| ⑬ T ₁ , 분사시간 설정 Timer | ⑭ T ₂ , 분사가스 유동성 안정시간 Timer | ⑮ 슬라이더스 | ⑯ 제어판 판넬 |
| ⑰ 공기 흡입구 | ⑱ 공기 배출구 | | |

그림. 1. Hartman 식 분진폭발 시험장치.

3. 결과 및 고찰

3-1. 비표면적의 측정

본 연구에서 시료로 사용된 High Black 10, 50L의 입도분포별 비표면적을 조사하기 위해 BET법으로 측정하였으며 그 결과를 그림. 3에 나타내었다. 그림.2에서 보는 바와 같이 두 가지의 카본블랙 모두 입도가 작아질수록 비표면적은 다소 증가하고 있으나, 동일한 입도를 갖는 경우에는 Hi-Black

10에 비해 Hi-Black 50L의 경우 비표면적이 약 3~4배 정도의 큰 값을 보이고 있다. 이와 같은 세공경과 비표면적의 차이는 시료가 부유중 폭발할 경우 상당한 영향을 미칠것으로 사료된다.

3-2. Hartman식 시험장치에 의한 카본블랙 분진의 부유중 폭발실험

두 종류의 카본블랙의 분진폭발 특성을 조사하기 위하여 120/170, 170/200, 200/230

및 230/270 mesh 로 체가름된 시료의 농도를 0.3 ~ 1.5 mg/cm³로 변화시키면서 동일한 입도에 대해 10회 이상 폭발실험을 반복해서 수행하여 각각에 대한 분진폭발 가능성과 폭발확률을 조사하였다. 또한 시료의 입도와 양이 폭발압력에 미치는 영향을 조사하였다.

그림. 3은 230/270 mesh의 입도를 갖는 두 가지 카본블랙의 농도에 따른 폭발압력의 변화를 도시한 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 농도가 낮은 경우에는 폭발압력의 차이가 비교적 적게 나타나고 있으나 시료의 농도가 증가함에 따라 폭발압력의 차이가 크게 나타남을 볼 수 있다. 이는 비표면적과 온도에 따른 분해율이 큰 Hi-Black 50L의 경우 분산 중 휘발분이 많이 발생하기 때문으로 사료된다.

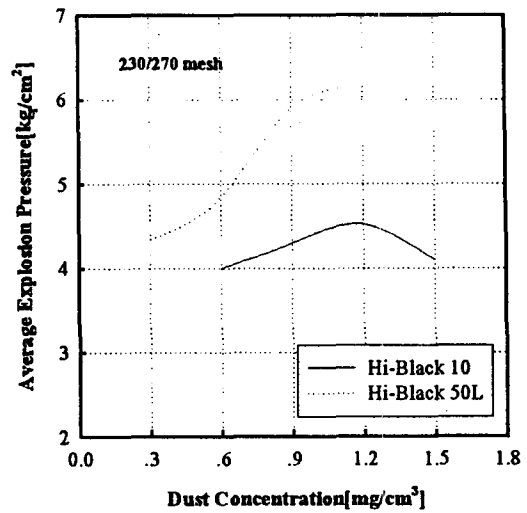


그림 3. 카본블랙의 부유중 평균폭발압력

4. 결론

이상의 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

두 종의 카본블랙 표면에 존재하는 기능기는 Hydroxy group과 Carbonyl group이 주를 이루며 Hi-Black 10에 비해 Hi-Black 50L에 많이 존재하고 있다. 비표면적은 Hi-Black 50L이 3~4배 크며, 온도에 따른 무게감량도 크게 나타났다. 또한, 폭발 확률과 폭발 압력은 Hi-Black 50L이 크게 나타나는 것으로 보아 부유중 폭발 위험성은 Hi-Black 50L이 크다. 이때 Hi-Black 50L의 입도분포 203/270mesh, 시료농도 0.9mg/cm³에서 최대폭발압력은 약 6.5kg/cm²으로 나타났다.

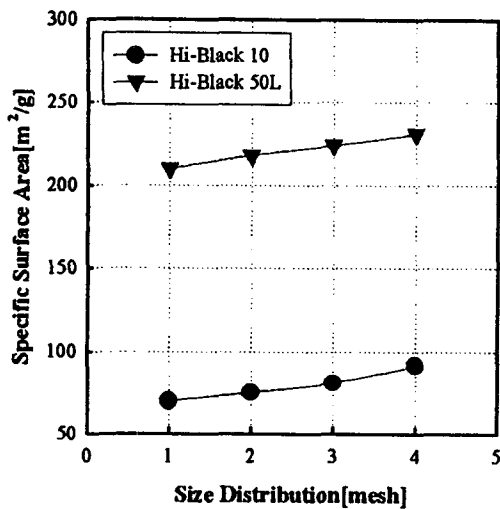


그림 2. 카본블랙 입도분포별 비표면적.

■ 참고문헌

- 1.H. P. Boehm, H. Knözinger, Catalysis, Science and Technology, Vol. 4, Springer-Verlag, Berlin (1983).
- 2.W. D. Schaeffer, W. R. Smith, M. H. Polley, Ind. Eng. Chem., 45(8), 1721 (1953)
- 3.J. B. Donnet, R. C. Bansal, "Carbon Black", 2nd ed., Marcel Dekker, New York, (1993).
- 4.John E. B., Emergency Management of Hazardous Materials Incidents, NFPA (1995).
- 5.중앙소방학교, Hartman식 분진폭발 실험을 통한 분진의 위험성분석, 소방기술 (1996).
- 6.K. N. Palmer, "Dust Explosion and Fire", Chapman & Hall, London (1973).