

석유화학플랜트에서 발생하는 PP(Poly Propylene) 및
LLDPE(Linear Low Density Poly Ethylene) 분진의 연소
위험성

현성호 · 이창우* · 김정환*

경민대학 소방안전관리과, *경민대학 소방과학연구센터

Fire Hazard of PP(Poly Propylene) & LLDPE(Linear Low
Density Poly Ethylene) DUsT in Chemical Plant Process

Seong Ho Hyun · Chang Woo Lee* · Jung Hwan Kim*

Dept. of Fire Safety Management, Kyung Min College

*Reserch Center for Fire Science & Technology, Kyung Min College

1. 서론

최근 화학공업의 발달은 고무류 및 플라스틱과 같은 유기화합물의 중·축합에 의한 고분자 재료 산업의 발달을 가져왔으며, 이러한 고분자 화합물은 일상생활의 기본 요소인 가정용 제품, 자동차, 가전제품 및 일반기계의 케이스나 비닐이라 알려진 여러 가지 제품의 원료로 널리 알려져 있는 다수의 제품 원료로 이용되고 있다.

그러나 이러한 고무류나 플라스틱의 제조 원료는 가연성이 대단히 큰 유기화합물을 이용하기 때문에 화재의 위험성이 대단히 크며, 특히 제품을 생산하는 과정에서 화재가 발생하는 경우 인명이나 재산상의 피해 규모는 심각하다고 볼 수 있다.¹⁾ 최근 고분자 촉매를 생산하는 울산의 한 석유화학플랜트에서의 화재는 이러한 위험성에 대한 대표적인 재해사례로서 그 피해규모가 막대하다는 것에 대해서는 의심할 여지가 없을 지경이다.²⁾

한편, 이와 같은 석유화학플랜트에서 제조되는 가연성 고분자, 즉 플라스틱이나 고무류와 같은 물질이 분체로 생산되는 경우는 드물지만, 공정상 분진의 형태로 존재하게 되는 경우 그 위험성은 한층 증가한다. 이와 같은 사례로서 최근에 천연이나 인조섬유분진의 착화에 의한 방적공장에서의 화재가 점차 증가하고 있는 추세에 있으며, 이들 섬유공장에서의 화재로 인해 수억원 내지 수백억원에 이르는 재산피해의 형태는 대형화재가 빈번히 발생하고 있는 실정이다. 이중 석유화학플랜트에서 발생하는 플라스틱류와 섬유공장에서 발생하는 분진의 형태가 대단히 위험성이 큰 유기 화합물이라는 점에서 이들 고분자 유기물 분진이 기계설비 등에 근접해 있으면 마찰 또는 충격 등과 같은 점화원에 의해 분진폭발이나 산화 등으로 인한 열의 축적으로 자연발화나 혼소와 같은 위험성을 항상 내포하고 있기 때문인 것으로 볼 수 있다. 특히 고분자 물질의 경우는 유기물의 연소 특성상 순간적인 확대가 가능하며, 화염과 유해가스등의 발생으로 진화가 어려워 그 피해 규모는 다른 화재에 비해 상대적으로 심각한 실정에 있다.^{3~5)}

이러한 고분자 물질 중에 폴리프로필렌(PP)이나 폴리에틸렌(PE)의 경우 그 용도가 다양하게 적용됨에 따라 그 수요도 매우 확대되는 추세이며, 그 생산 공정

에서 부산물로 많은 양의 분진이 발생되고 있는 실정이다. 더욱이 고분자 물질은 연소시 불완전 연소 생성물인 미연소탄소 및 유독가스인 CO(TLV=100 ppm)와 CO₂(TLV=5,000 ppm)를 다량 방출하는 특성을 지니고 있으며, 특히 플라스틱과 같은 고분자 물질뿐 아니라 가연성 고분자의 경우 입자가 미세해지면 연소속도가 빨라질 뿐아니라 분진폭발의 위험성도 크게 증가하는 것으로 볼 수 있다. 특히 분진폭발의 경우 폭발압력은 비교적 높지 않으나 폭발 압력의 상승속도가 대단히 크기 때문에 일반 화재에 비해 그 피해 규모는 상대적으로 대단히 크다고 할 수 있다.^{6~8)}

한편 수요의 확대에도 불구하고 국내의 경우 유기화합물에 대한 화재 및 연소 위험성에 대한 평가나 분진폭발에 관한 연구 결과는 상당히 미진한 형편이다.

따라서 본 연구에서는 Hartmann식 분진폭발, 압력용기시험장치를 이용하여 가정용품, 식기류, 자동차용품 및 가전제품으로 널리 사용되는 폴리프로필렌(Poly Propylene, PP)과 스낵포장용, 일반공업용, 농업용 소독필름, 농업용 필름(광폭), 스트레치 필름(BLOWN), 중포장 필름, 사출성형, 회전성형, 케이블 등의 용도로 널리 사용되는 선형저밀도 폴리에틸렌(Linear Low Density Poly Ethylene, LLDPE)의 연소 위험성을 조사하고자 하였다. 먼저 PP 및 LLDPE는 국내 H사의 집진기에서 포집된 분진을 50℃로 일정하게 유지된 건조기에서 48시간 건조하고 진공 데시케이터에서 방냉한 후 시료로 사용하였다.

먼저 집진기에서 포집된 두 시료를 열시차 및 열중량 분석기를 이용하여 온도에 따른 분해 특성을 조사하였고, 압력용기를 이용하여 산화제와의 혼촉 위험성을 조사하였으며, 분진폭발 시험장치를 이용하여 농도에 따른 분진폭발 위험성을 조사함으로써 고분자 유기화합물에 대한 연소특성 및 재해예방의 기초 자료로 이용하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료의 준비

본 연구에 사용한 PP 및 LLDPE 분진은 충남 소재의 ○○석유화학 플랜트에서 부산되는 것으로 32~200 mesh의 입도분포를 갖는 PP와 LLDPE 분진이 각각 95% 및 85% 이상을 차지하고 있었으며, 이를 시료로 사용하였다. 또한, 압력용기에 의한 혼촉위험성실험에 사용한 산화제로는 NaNO₃, KNO₃, NH₄NO₃, 및 KClO₃이며, 이들 산화제와 시료를 막자사발을 이용하여 일정 무게비로 혼합·분쇄하고, 110℃로 유지된 oven에서 24시간 건조시킨 후 데시케이터(Desiccator)에서 48시간 방냉하여 실험에 사용하였다.

2.2 특성 평가

2.2.1 열적 위험성 평가

시료로 사용한 PP 및 LLDPE 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

PP 및 LLDPE 분진과 여러 산화제와의 혼촉 위험성을 평가하고자 압력용기를

이용하여 실험을 수행하였다. 본 연구에 사용된 실험 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 우선 압력용기실험장치 [Model : PVT-02, pillip trading co. Ltd.]내 전기로의 온도를 일정하게 설정하고, 압력용기의 측면에 부착된 오리피스 직경을 3.0mm로 선택하여 부착시킨 후, 각 시료와 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 내부 온도 상승폭을 측정하여 PP 및 LLDPE 분진의 혼촉 위험성을 평가하였다.

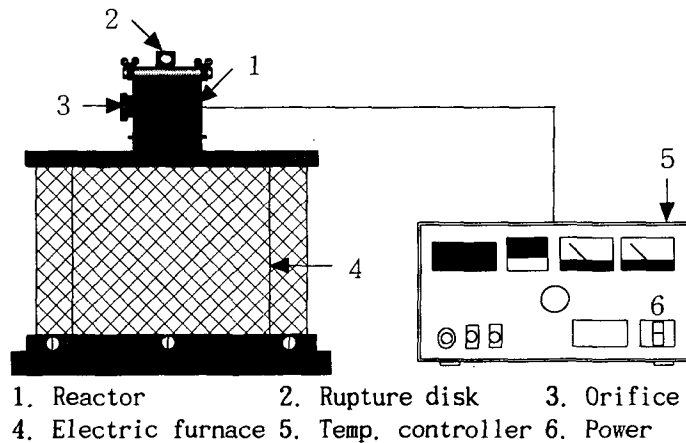


Fig. 1. 압력용기 시험장치

2.2.3 분진폭발 특성평가

PP 및 LLDPE 분진을 압축공기에 의해 강제 분산시킨 후 전기 점화에 의해 폭발성을 측정하기 위해 분진폭발용 밀폐용기에 시료를 주입하고, 공기저장탱크에 압축공기를 채운후, 공기압력을 5 Kg/cm²로 일정하게 유지시켰으며, 분진의 강제 분산을 위해 대기시간은 2초, 솔레노이드밸브의 열림시간은 0.2초, 착화지연시간은 0초로 하여, 모든 준비완료 후 7KV의 점화에너지를 이용하여 분진운의 폭발유무를 투명한 폴리아크릴의 밀폐용기를 통해 육안으로 확인하는 동시에 다른 한편에서는 폭발당시의 압력을 측정하기 위해 폭발압력 sensor로부터 Oscilloscope로 나타난 파형을 wave star(ver. 1.0)로 읽어드린 후 폭발당시의 압력을 측정하였다. 분진폭발시 전극의 간격을 5mm로 하였으며, 반응기에 주입한 시료의 양을 반응기 부피로 나눠 시료의 농도를 계산하였다.

3. 결과 및 토론

1. 열적 위험성 평가

Fig. 2는 PP 및 LLDPE의 온도에 따른 열분해 특성을 조사하기 위하여 분위기 기체로 공기를 사용하여 60 ml/min의 속도로 흘려보내면서 10 °C/min의 승온속도에 시료의 온도에 따른 무게감량을 측정함으로써 분해개시온도나 분해특성에

미치는 영향을 TGA 분석한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 PP의 분해개시온도는 약 200°C이며, 350°C 부근에서 약 90% 정도의 급격한 무게감량을 보이고 있는 것으로 보아 이 온도 범위에서 대부분 열분해가 일어나는 것을 알 수 있다. 한편, LLDPE의 경우 PP보다 100°C 정도 높은 300°C 부근에서 분해가 이어나기 시작하며, 90% 정도의 무게감량이 나타내는데도 500°C 부근으로 비교적 온도가 높다. 따라서 PP의 경우 LLDPE에 비해 낮은 온도에서 분해가 개시되고 있어 열적 위험성을 내포하고는 있으나, 열분해속도는 비슷하다는 것을 알 수 있다.

한편, PP 및 LLDPE의 온도에 따른 열적 안정성을 조사하기 위하여 시료 5 mg을 기준으로 하여 분위기 가스인 Air를 60 ml/min의 속도로 주입하면서 승온속도를 10 °C/min로 하여 DSC 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 320°C까지 분석 결과 PP의 경우 250°C 부근에서 발열 peak가 발생되고 있으나, LLDPE의 경우 이 온도범위에서 발열 peak가 발생되지 않고 있다. 이는 Fig. 3의 열중량 분석곡선에서 보는 바와 같이 350°C정도가 되어야 발열 peak가 발생될 것으로 사료된다. 따라서 PP가 LLDPE에 비해 열분해시 큰 위험성을 내포하고 있으며, 이는 실제 연소시에도 위험할 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Fig. 3의 열중량 분석곡선에서 설명하는 내용과 일치하는 바이다.

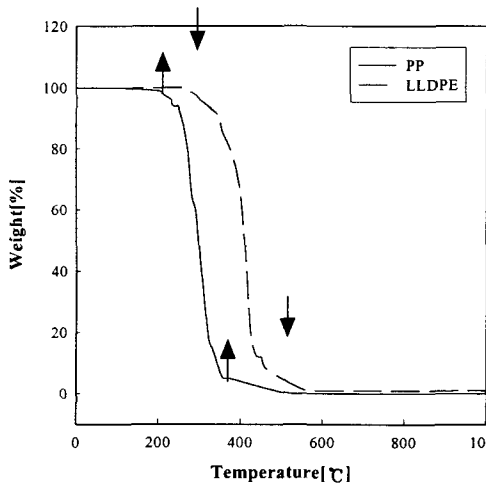


Fig. 2. 열중량 분석 곡선
[Purge gas : Air]

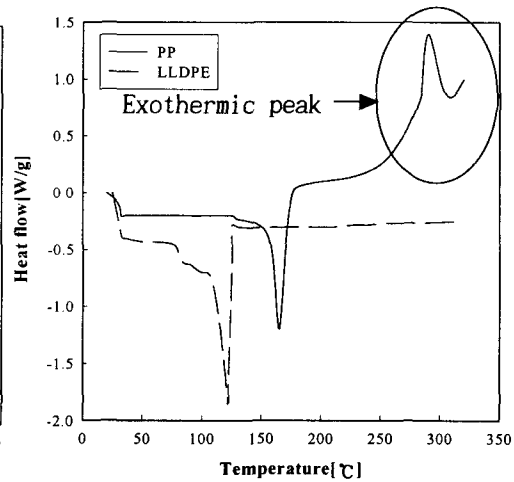


Fig. 3. 시차주사열량계 분석 곡선.
[Purge gas : Air]

4. 결론

이상의 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

본 연구에서 시료로 사용한 PP 및 LLDPE의 열중량 및 시차주사 열량계 분석에 의한 분해개시온도와 발열개시온도를 비교·분석한 결과 PP의 경우 열적 위험성이 크다고 할 수 있다.

참고문헌

1. The story of the plastics industry, 13th ed., Society of the Plastics Industry, New York, 1971.

2. 호성케멕스 폭발사고, 조선일보, 2000. 8. 24
3. 김상욱, 석유화학공장의 소방대책, 방재와 보험, 제44호, 한국화재보험협회, 1990.
4. 이지섭, 분진폭발에 대한 소고, 방재기술, 제9호, 한국화재보험협회, 1992.
5. 이재양, 섬유공장의 화재위험성과 대책, 방재와 보험, 57, 한국화재보험협회, 1993.
6. 한국화재보험협회, 위험관리핸드북, p333, 1994.
7. 이창우, 김정환, 현성호, 압력용기시험에 의한 EVA분진의 혼촉위험성평가, 화재·소방, Vol 13, No. 4, 1999.
8. Engene Mayer, Chemistry Hazardous Materials, 2nd edition, prentice-hall, 1990.