

원료의약품 분진의 폭발 위험성 평가

김원성[†] · 이근원^{*} · 우인성^{**} · 전상용

한미정밀화학(주) · ^{*}안전보건공단 산업안전보건연구원 · ^{**}인천대학교 안전공학과
(2018. 1. 15. 접수 / 2018. 3. 5. 수정 / 2018. 4. 20. 채택)

Hazard Assessment of Dust Explosion Pharmaceutical Raw Material Powders

Won Sung Kim[†] · Keun Won Lee^{*} · In Sung Woo^{**} · Sang Yong Jeon

Hanmi Fine Chemical, Co.

^{*}Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA

^{**}Department of Safety Engineering, Incheon National University

(Received January 15, 2018 / Revised March 5, 2018 / Accepted April 20, 2018)

Abstract : Dust explosions are occurring in a variety of industries. A dust explosion caused by a specific energy generates huge amount of energy in the ignition and releases decomposition gas. Damages can be increased since this released decomposition gas can cause second and subsequent explosions. In this study, the goal was to obtain practical information on what could affect the explosion by comparing the characteristics of two kinds of dusts with completely different chemical properties. Three kinds of dusts were measured and evaluated for explosion pressure, dust explosion index, explosion limit and minimum ignition energy. It is possible to grasp the characteristics of each dust and use it as useful accident prevention data in the production of raw material powder.

Key Words : dust explosion, raw material powder, explosion pressure, dust explosion index, explosion limit and minimum ignition energy

1. 서론

분진폭발이란 미세한 입자의 가연성 고체들이 산소와 섞여 가연성 혼합기를 형성하고 점화원이 존재할 경우 폭발을 일으키는 현상이다. 분진폭발이 발생되기 위해서는 분진이 가연성이어야 하고, 농도가 폭발농도 범위 안에 존재하여야 하고, 화염 전파를 일으킬 수 있는 입도의 분포를 가져야 하고, 연소를 지속할 수 있는 충분한 양의 산화제가 있어야 하며, 연소를 개시할 만한 에너지 점화원이 존재하여야 한다. 분진폭발은 특정한 산업에서만 일어나는 것이 아니라 목재 및 제지 산업, 발전 산업, 금속가공 산업, 화학분야, 고무 산업 및 섬유 등 다양한 산업분야에서 발생되고 있다²⁾. 분진폭발의 위험성은 입자의 크기에 따라 달라질 수 있는데 보통 420 μm 이하의 분진을 가연성 분진이라 하여 폭발의 위험에 더 노출되어 있다¹⁾. 일반적으로 원료의약품 공장

에서 생산되는 제품은 원료, 중간제품, 완제품 등 생산되는 모든 제품이 분진형태로 생산·제조되고 있다. 이러한 분진형태의 제품 대부분의 입자크기가 가연성 분진의 범주에 있어 분진폭발에 대한 위험성 대책을 갖춰야 한다. 또한 원료의약품 생산 공정에는 제품을 투입하거나 수거 혹은 분쇄공정 등 분진 취급 작업이 이루어지고 있어 위험에 대한 특별한 주의가 필요하다. 사고사례에 있어서도 동종의 원료의약품 회사에서 분진폭발로 인한 사고가 매년 꾸준히 발생하고 있다. 동종 업계에서 최근에 발생한 사례로는 2015년 암로디핀 베실산(고혈압 원료의약품)생산 중 폭발사고가 있었고 2016년 록소프로펜산 투입 중 발생한 사고가 있었다²⁾. 이러한 사고유형은 보통 유기용제가 들어있는 반응기에 분진형태의 원료를 투입하다가 분진과 포장재(비닐 등)와 마찰 또는 분진끼리의 충돌에 의해 대전된 정전기에 의해 화재·폭발로 이어지고 있다. 원료의약품에

[†] Corresponding Author : Won Sung Kim Tel : +82-31-488-7200, E-mail : wons@hanmifc.co.kr
Production Department, Hanmi Fine Chemical, 59 Gyeonggi-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do 15093, Korea

대한 분진폭발특성연구로는 J. Y Lee 등²⁾은 클로피도그렐 캄포르술폰산염(Clopidogrel camphorsulfonate)과 리팜피신(Rifampicin)을 연구대상 물질로 원료의약품 분진의 폭발특성을 평가하였으며, 이와 같은 원료의약품 폭발사고의 원인에 대한 분진폭발특성 자료가 부족하고 사고원인 규명에 대한 연구가 미흡하다. 본 연구에서는 원료의약품 공장에서 생산되고 있는 원료의약품 중간체 분진인 IBC(2-Butyl-4-chloro-1-[2-(cyanobiphen-4-yl) methyl]imidazole-5-methanol)와 AVNA(7-Amino-3-vinylcephem-4-carboxylic acid) 등 2종류를 선택해서 그 분진과 일반적으로 분진폭발 사고가 자주 일어나는 목재분진(Silo Dust)을 비교하면서 폭발에 영향을 줄 수 있는 입자의 크기와 폭발특성을 실험적으로 측정하고 이를 통해 위험성을 평가하고 사고원인을 추정하여 원료의약품 생산에 있어 분말이나 분진으로 인한 화재·폭발사고를 예방하기 위한 유용한 자료를 마련하고자 한다. 폭발특성을 정량화하기 위하여 국내외의 수많은 연구가 수행되고 있다. 이러한 연구는 EN14043¹⁰⁻¹²⁾ 및 EN13821¹³⁾에서 제시하는 표준실험 방법에 의하여 수행되며 폭발특성을 평가하는 인자로는 최대폭발압력과 분진폭발지수, 폭발하한계, 최소점화에너지 등이 있다¹⁴⁾. 본 연구에서 원료의약품 분진과 비교하고자 하는 목재분진의 폭발특성은 이근원 등이 연구한 “목재 부유분진의 폭발 위험성 평가” 자료를 활용하였다³⁾. 또한 이러한 목재분진과 원료의약품의 분진과의 입자도 크기, 폭발압력, 폭발지수, 최소점화에너지 등 폭발에 관련된 특성을 비교 분석하여 원료의약품 생산 공정에 사용되고 있는 분진원료의 특성을 확보하고자 한다.

2. 실험

2.1 연구 대상물질

실험에 사용한 시료는 항생제 원료로 사용하는 AVNA와 고혈압치료제 생산원료인 IBC 등 2종류의 원료의약품 중간체 분진이고 참고문헌에 인용된 시료인 목재분진(Silo Dust³⁾)과 비교하고 평가하였다.

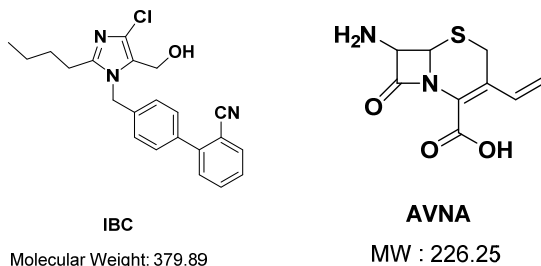


Fig. 1. Structural formula.

Table 1. The particle size and moisture of the samples

Classification	Particle diameter(μm)	Moisture contents (%)
AVNA	Dmedian = 21.855	0.7
IBC	Dmedian = 36.869	0.3
Silo dust ³⁾	Dmedian = 56.020	1.74

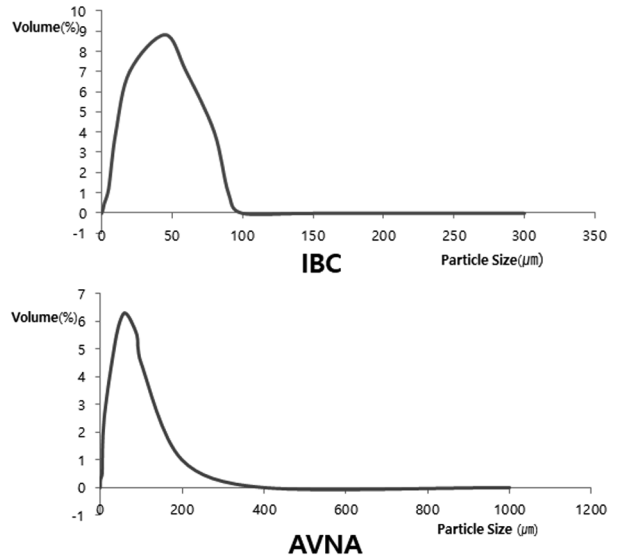


Fig. 2. Particle size distribution of samples.

2.2 실험장치 및 방법

분진의 폭발 특성치는 최대폭발압력(P_{max}), 분진폭발지수(K_{st}), 폭발하한계(LEL) 등이 있다. 또한 분진의 공정 위험성을 비교하기 위해서는 최소점화에너지(MIE)에 대한 이해도 필수적이다. 부유분진의 최대폭발압력, 분진폭발지수를 산출하기 위한 최대압력상승속도[(dp/dt) $_{max}$], 폭발하한계(LEL)는 Siwek 20-L Apparatus로 측정되어 진다. 실험방법은 0.4bar(abs)로 감압된 고압 구형용기 하부로 20 bar(g) 압력의 공기-분진 혼합기 0.6 L를 분사할 때, Rebound nozzle에 충돌된 혼합기가 구형용기 내로 분산되면 중앙에 장착된 화학점화기에 의하여 60 ms 점화지연시간을 가진 후에 점화/폭발 되도록 하였다. 여기서 LEL을 얻기 위한 점화에너지는 EN 14043-3의 절차에 따른 2 kJ로 하였고, P_{max} , (dp/dt) $_{max}$, K_{st} 를 얻기 위한 점화에너지는 EN 14043-1,2¹⁰⁻¹²⁾의 절차에 따른 10 kJ로 하였다¹⁴⁾. 한편 최소점화에너지 측정은 유럽표준규격인 EN 13821¹³⁾을 따라 스위스의 Kuhner사에서 제작된 MIKE3 으로 측정하는 것이 표준화 되어있다.

또한 분진의 입자도는 멜번사(MALVERN)에서 제작한 MASTERSIZER 2000으로 측정하였으며 분석원리는 Dry powder dispersers의 적용을 통해 Aerosols로 변환할 수 있고 Deagglomeration을 위한 기계적 힘에 의해

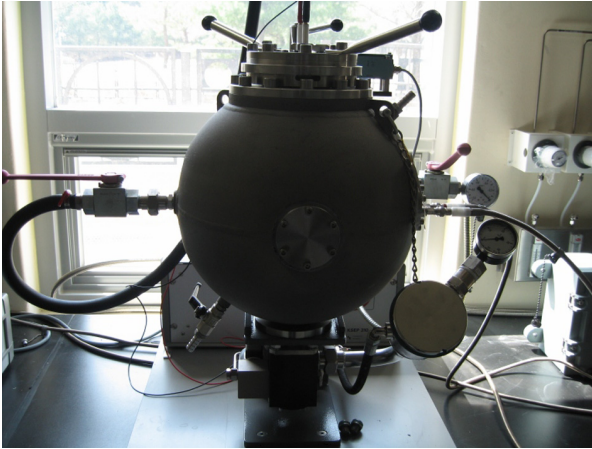


Fig. 3. Siwek 20-L apparatus.

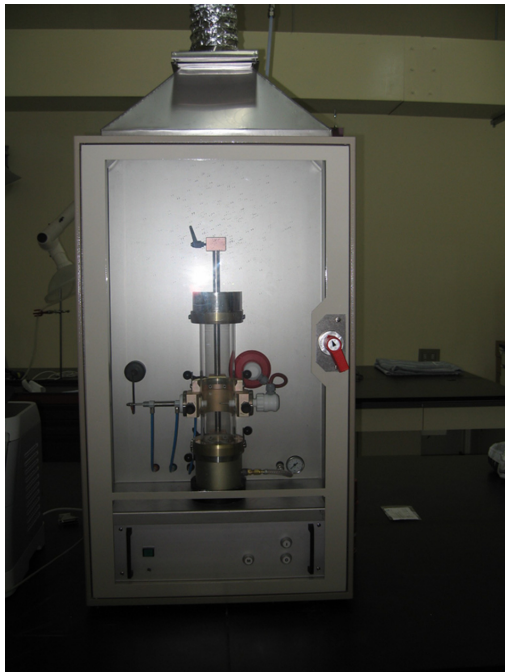


Fig. 4. MIKE 3.

적용한다. 이 Disperser는 압축된 Gas나 Particle의 산란을 위해 진공으로 차별적인 압력의 에너지를 이용하는 원리이다.

측정 장비에 일정농도의 분진을 튜브에 넣고 압축공기로 분사시켜 해당 분진을 점화시킬 수 있을 정도의 에너지를 가하여 점화를 확인한 후 해당 농도에서 10회 이상 점화가 이루어지지 않을 때까지 에너지를 줄여주면서 실험을 반복한다. 이와 같은 실험을 점화가 일어나지 않는 최소농도와 최대농도가 관측될 때까지 반복하여 해당 물질의 최소점화에너지 범위를 측정한다. 분진의 점화판정은 10회 실험에 한번이라도 점화가 될 경우 “점화”라고¹⁵⁾ 판정한다. 또한 최소점화에너지는 난류의 강

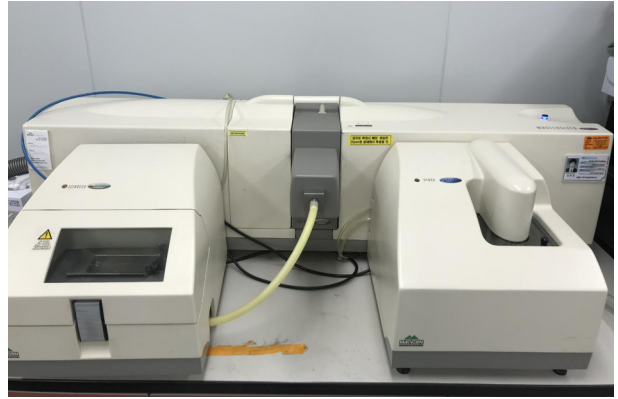


Fig. 5. MASTERSIZER 2000.

도에 영향을 받으므로 다양한 점화지연시간으로 실험을 실시하여야 정확한 최소점화에너지 범위를 측정할 수 있다. 부유분진에 점화에너지 제공을 위한 스파크(spark) 발생 방법은 1~3 mJ 일 경우에는 High-Voltage Relay로 유발하며, 10~1,000 mJ 경우에는 Electrode movement로 유발시켜 시험을 실시한다.

최소점화에너지 측정시험에 적용된 국제규격의 시험방법은 EN13821¹³⁾이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 최대폭발압력비교

실험시료 각각의 폭발압력특성을 파악하기 위하여 최대폭발압력(P_{max})을 측정하여 Fig. 6에 나타냈다. 그림에서 보듯이 목재분진과 AVNA 그리고 IBC 분진 각각 최대폭발압력이 8.3 bar, 8.4 bar, 8.0 bar로 유사하게 나타났고 그 이후 감소하는 경향을 보였다. 단지 AVNA와 IBC 분진은 500 g/m³에서 최대폭발압력을 나타냈으나 목재분진(Silo dust³⁾)은 1000 g/m³에서 최대폭발압력을 나타내고 있다. 이는 Table 1에 보이듯이 입도의 크기 때문인 것으로 판단된다.

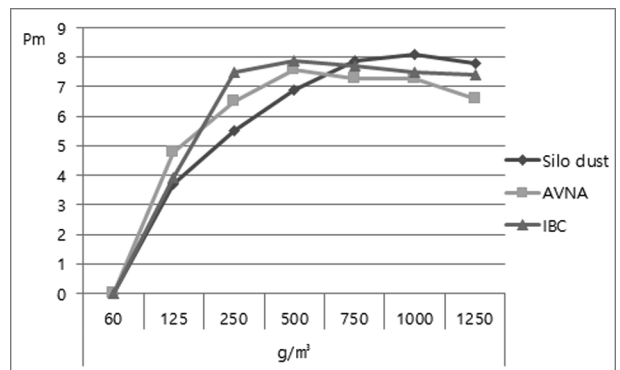


Fig. 6. Maximum explosion pressure with samples.

3.2 분진폭발지수(K_{st})

분진폭발지수(K_{st})는 분진의 폭발강도의 척도로서 각 분진의 폭발에 의한 위험성은 K_{st}값으로 표준화되어 비교된다. K_{st}값은 폭발용기 부피에 영향을 받는 실험치인 최대폭발압력상승속도[(dP/dt)_{max}]에 하여 Cubic law인 다음의 식으로 계산되며, 최대폭발압력상승속도는 P_{max}와 달리 폭발용기의 용적에 따라 값이 달라진다^{3,9)}.

$$K_{st}=(dP/dt)_{max} \cdot V^{1/3}[\text{bar}\cdot\text{m/s}]$$

일반적으로 용기가 증가할수록 (dP/dt)_{max} 값은 감소한다. K_{st}값은 폭발용기 부피의 부피가 20 L 이상이면 일정한 분진/공기 혼합물에 대하여 폭발용기 부피에 관계없이 일정하다는 것은 많은 실험으로부터 입증되고 있다. 다양한 농도에서 분진폭발 시 발생하는 (dP/dt)_{max}를 측정하였다. 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 AVNA 분진의 경우 500 g/m³에서 877bar/s의 최고압력상승속도를 나타내며 이후 농도에서 감소하는 추세를 보였고 IBC분진도 750 g/m³에서 609 bar/s를 나타내며 이후 감소하는 추세를 보였다. 또한 목재분진(Silo dust³⁾도 1000 g/m³에서 대략 350 bar/s의 값을 보이고 그 이후 감소하고 있다.

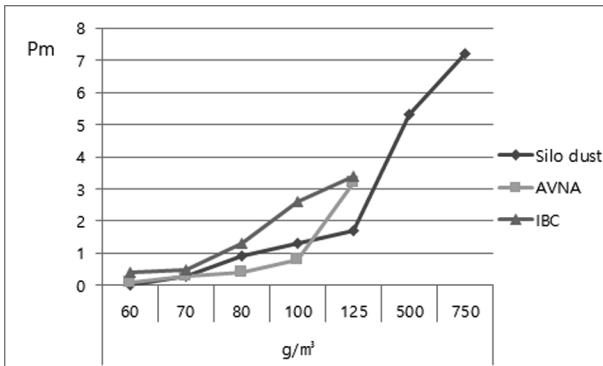


Fig. 7. Maximum rate of pressure rise with samples.

이에 각각의 최대폭발압력상승속도를 Cubic law식에 대입하여 구한 분진폭발지수 K_{st} 값은 AVNA, IBC, 목재분진(Silo dust³⁾이 차례로 238 m·bar/s, 165 m·bar/s, 92.6 m·bar/s로 나타나고 이는 Table 2의 폭발등급으로 구분하면 AVNA는 St 2로 “폭발에 의한 위험성이 큰 분진”, IBC와 목재분진은 St 1로 “폭발에 의한 위험성이 약한 분진”에 속하는 것을 알 수 있다. 단, IBC와 목재분진은 같은 St 1이지만 폭발 위험성은 IBC가 훨씬 크다고 볼 수 있다.

3.3 폭발하한농도(LEL)

시료의 폭발하한계를 측정하기 위해 Siwek 20-L Apparatus를 이용하여 다양한 농도에서 폭발유무 실험을 실시하였다. 시험규격(EN 14034-3)에 의하면 분진이 폭발용기 내에서 부유분진의 폭발유무 판정은 Chemical igniter(2 KJ)에 의한 폭발압력을 보정한 순수 분진에 의한 폭발압력의 값(P_m)이 0.2 bar 이상이 되어야 해당분진의 농도에서 폭발이 일어났다고 판정한다. 또한 실험치에 의한 폭발하한계의 농도는 3회 이상 연속적으로 폭발이 발생하지 않은 가장 높은 농도를 폭발하한농도(LEL)로 나타낸다. 각 분진에 대한 시험결과는 Fig. 8에 나타내었다.

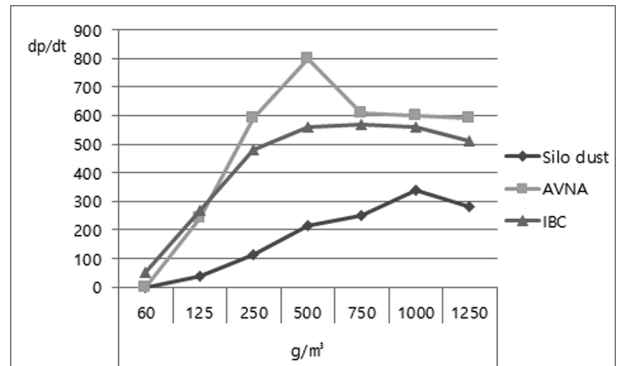


Fig. 8. Concentration of explosive limit with samples.

Table 2. Maximum explosion pressure result

Explosion rating	K _{st} [bar·m/s]	Characteristics of explosion
St 0	0	No explosion
St 1	0 to 200	Weak/Moderate explosion
St 2	200 to 300	Strong explosion
St 3	300	Very strong explosion

Table 3. Explosive characteristics data for samples

Sample	Particle size(μm)	P _{max} [barg]	(dP/dt) _{max} [bar/s]	K _{st} [bar·m/s]	LEL[g/m ³]	MIE
AVNA	21.855	8.4	877	238	60	3-10
IBC	36.869	8.0	609	165	40	10-30
Silo dust ³⁾	56.020	8.3	350	92.6	60	10-30

그림에서 알 수 있듯이 AVNA와 목재분진(Silo dust³⁾)은 60 g/m³, IBC는 40 g/m³에서 0.2 bar가 측정되었다.

3.4 최소점화에너지(MIE) 시험

2.2에서 언급한 바와 같이 MIKE 3을 이용하여 측정 한 시험결과에 대한 요약은 Table 3에 나타내었다. 부유된 분진을 점화시킬 수 있는 최소점화에너지를 측정하기 위하여 다양한 농도 및 점화지연시간(tv)으로 시험을 실시한 결과를 Fig. 9에 그래프로 나타냈다.

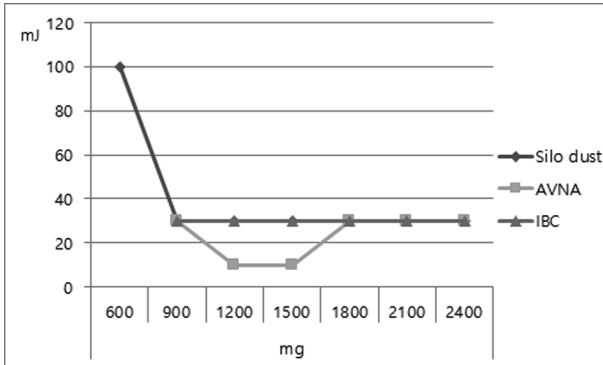


Fig. 9. Minimum ignition energy with samples.

본 시험에서는 실질적인 최소점화에너지를 측정하기 위하여 인덕턴스가 있는 상태(L= 1mH)에서 측정하였다. 각 시료의 최소점화에너지 측정은 점화지연시간(tv)을 120 ms, 150 ms로 2가지의 경우로 설정한 후 다양한 농도에서 측정하여 최소점화에너지 범위를 정하고 타 시험장비와 비교 목적으로 사용하기 위하여 시험데이터를 바탕으로 한 점화확률을 이용하여 추정된 최소점화에너지를 의미하는 Es 값을 계산하였다. 목재분진의 최소점화에너지(Es 값)는 10 mJ < MIE < 30 mJ (14 mJ), AVNA 분진은 3 mJ < MIE < 10 mJ (7 mJ), 그리고 IBC 분진은 10 mJ < MIE < 30 mJ (12 mJ)로 측정되었다. 부유분진의 점화 민감도(Ignition Sensitivity)는 위험성평가 및 방호대책 수립을 위한 중요한 인자이다. Table 3에 요약된 점화에너지를 VDI 2263 guideline Part 6의 분류에 적용하면 세 가지 시료 모두 Normal ignition sensitivity로 분류되며 이는 실질적인 점화원만 제거하여도 분진폭발 방지대책으로 어느 정도 충분한 효과가 있다^{3,5)}.

Table 3에 각각의 시료에 대한 특성을 나타냈다.

4. 결론

본 연구에서는 분진의 화학적인 성질이 완전히 다른 목재분진(1종)과 원료의약품 중간체(2종)와의 분진특성

비교를 통해 분진폭발은 물질의 화학적인 특성보다는 입자크기나 최소점화에너지, 최대폭발압력상승속도, 분진폭발지수 등 분진자체의 폭발특성에 더 많은 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 또한 원료의약품 중간체 2종과 목재분진과의 분진폭발특성의 실험적 결과 비교에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분진폭발지수는 목재분진(Silo dust³⁾), AVNA, IBC, 각각 92.6 m·bar/s, 238 m·bar/s, 165 m·bar/s로 나타났고, AVNA만 St 2로 “폭발에 의한 위험성이 큰 분진”으로 나타났다. 또한 목재분진(Silo dust³⁾)과 IBC는 폭발에 의한 위험성이 낮긴 하지만 IBC가 상대적으로 목재분진보다는 위험성이 큰 것으로 나타났다.

2) 최대폭발압력은 입도의 크기에 따라 차이는 있으나 8.3 bar, 8.4 bar, 8.0 bar로 유사하게 나타났다.

3) 폭발하한온도(LEL)는 AVNA와 목재분진(Silo dust³⁾)은 60 g/m³, IBC는 40 g/m³로 나타났다.

4) 최소점화에너지의 Es값은 목재분진(Silo dust³⁾), AVNA, IBC 각각 14mJ, 7mJ, 12mJ로 점화민감도가 Normal ignition sensitivity로 분류되긴 하지만 일반적으로 점화에너지 값이 작을수록 위험하다. 따라서 AVNA의 위험성이 가장 크다. 또한 작업공정 온도가 상승되면 그에 따른 위험성도 커지므로 점화원 관리, 접지 등의 폭발방지 대책을 세워야 한다.

5) 목재분진(Silo Dust)과 원료의약품 분진과의 폭발특성을 비교했다. 화학적인 구조나 조성 등 특성에 따라 폭발영향을 받을 수 있지만 전혀 다른 화학적 특성을 갖더라도 입자크기 등 물리적인 특성이 비슷하면 폭발특성도 유사할 수 있다는 것을 이번 특성 비교를 통해 알 수 있었다.

References

- 1) KOSHA GUIDE E-118-2011, “Technical Guidance on Prevention of Static Electricity Accident from Powders”, 2011.
- 2) J. Y. Lee et al, “Explosion Hazards Assessment of Pharmaceutical Raw Materials Powders”, Korean Chem. Eng. Res, Vol.55, No 5, pp. 600-608, 2017.
- 3) K. W. Lee et al, Hazards Assessment of Explosion in Suspended Dust of Wood, KIGAS Vol. 17, No. 5, pp. 81-86, 2013.
- 4) VDI 2263, Dust fires and Dust Explosions; Hazards, Assessment, Protective Measures, 1992.
- 5) VDI 2263, Part 1. Dust Fires and Dust Explosions; Hazards, Assessment, Protective Measures; Test Methods

- for the Determination of the Safety Characteristic of Dusts, 2003.
- 6) VDI 2263, Part 6, Dust Fires and Dust Explosions; Hazards, Assessment, Protective Measures; Dust Fires and Explosion Protection in Dust Extracting Installations, 2007.
 - 7) Guidelines for Safe Handling of Powders & Bulk Solids, AIChE CCPS, 2005.
 - 8) R. Siwk and C. Cesana, "Ignition Behavior of Dusts: Meaning and Interpretation", Process Safety Progress, Vol. 14, No.2, 107-119, 1995.
 - 9) R. K. Eckhoff, Dust Explosions in the Process Industries, Gulf Professional Publishing, 3rd ed., 2003.
 - 10) EN14034-1, "Determination of Explosion Characteristics of Dust Clouds-Part1: Determination of the Maximum Explosion Pressure P_{max} of Dust Clouds", European Committee for Standardization, British Standards, CEN, 2004.
 - 11) EN14034-2, "Determination of Explosion Characteristics of Dust Clouds-Part2: Determination of the Maximum Rate of Explosion Pressure Rise $(dP/dt)_{max}$ of Dust Clouds", European Committee for Standardization, British Standards, CEN, 2004.
 - 12) EN14034-3, "Determination of Explosion Characteristics of Dust Clouds-Part3: Determination of the Lower Explosion Limit LEL of Dust Clouds", European Committee for Standardization, British Standards, CEN, 2004.
 - 13) EN13821, "Potentially Explosive Atmospheres Explosion and Protection Determination of Minimum Ignition Energy of Dust/Air Mixtures", European Committee for Standardization, British Standards, CEN, 2004.
 - 14) Y. S. Kim et al, "A Study on the Oxygen Consumption Rate and Explosion Energy of Combustible Wood Dust in Confined System", J. Korean Soc. Saf., Vol.31, No. 4, pp. 55-63, 2016.
 - 15) K. T. Moon et al, "Influence of Electrostatic Discharge Circute Parameters on the Minimum Ignition Energy of Suspended Dust Clouds", J. Korean Soc. Saf., Vol.25, No 5, pp. 22-26, 2010.