

쌀과자의 자연발화 특성에 관한 연구

A Study on the Characteristics of Spontaneous Ignition for Rice Cracker

김 홍*·강 영 구*

Hong Kim·Young-Goo Kang

ABSTRACT

Spontaneous ignition characteristics of rice cracker were observed by performing experiments at constant ambient temperature. As the results of the experiments, the critical spontaneous ignition temperature were exponentially decreased with the increase of ambient temperature. Type of combustion of rice cracker are smouldering combustion at low ignition temperature and flame combustion at high temperature. The rice cracker containing pam oil showed lower spontaneous ignition temperature than pure rice cracker because of oxidation heat of pam oil.

1. 서 론

자연발화는 외부에서 착화원을 주지 않을 때 물질이 공기중의 상온에서 자연히 발열하고 그 열이 오랜 시간 동안에 축적되고 발화점에 도달하면 연소를 일으키는 현상이라 정의할 수 있다. 단, 고체의 가연성 물질에 대한 열 방사와 가연성 혼합기체에 대한 충격, 마찰과 같은 열원의 경우에도 발화점에 도달하는 과정이 주로 반응열의 축적에 의한 경우 자연발화 범주에 포함시키는 것이 일반적이다.

최근 소방법 시행령의 개정(92.7.28)으로 위험

물의 분류에 있어 자연 발화성 물질을 별도로 제3류 위험물 품목으로 구성하게 되었고, 제4류 위험물의 일부와 특수가연물 일부가 다공성 가연물에 침투 열이 축적되어 자연발화가 일어난 예가 많았다. 후자의 경우와 비슷한 형태의 자연발화가 최근에 현장 생산 공장에서 다수 발생하고 있어 이의 원인 규명이 필요하다. 자연발화에 대한 최근의 연구 사례는 Kotoyori등이 자연발화 시험 장치 및 구조와 성능¹⁾에 대하여, 산화철의 자연발화, 도료 미스트 건조물의 자연발화, 불포화 지방산류의 자연발화에 대한 연구결과²⁾가 발표되었으며, 계속하여 목분류³⁾ 및 화학약품류의 한계 발화온도에

* 호서대학교 산업안전공학과

대한 결과물⁴⁾ 발표하였다. 국내에서는 Mok등에 의해 활성탄⁵⁻⁷⁾ 및 어분⁸⁾의 자연발화에 대한 연구 결과가 발표되었다.

농산 가공물중 쌀을 이용하는 품목은 매우 다양하여, 그 품목으로는 라면류, 과자류, 국수류, 강정, 빵류 등이 있다. 이중 가장 수요가 급증하고 있는 품목이 과자류이다.

과자류의 수요가 급증하면서 쌀 과자 생산 공정에서 발화등의 문제점이 발견되고 있다. 이때 화재의 원인은 자연발화로 이것에 대한 연구가 없는 실정이므로, 이 연구의 필요성을 느끼게 되어 실험을 하게 된 것이다.

따라서 본 연구에서는 쌀 과자를 시료로 사용하여 자연 발화 측정장치내의 온도를 일정하게 유지시켜 시료의 발화 한계 온도를 구하여 쌀 과자의 자연발화 특성을 파악함으로써 이와 유사한 형태에 대해 자연발화 원인 규명의 기초 연구 자료로 제공하여 향후 화재 예방에 기여하고자 한다.

2. 실험

2.1 시 료

시료는 "N 회사"에서 생산되는 쌀과자(rice cracker)를 사용하였으며, 쌀 63%와 밀가루 36% 등을 배합하여 얇은 원형으로 성형시켜 상온에서 1차 건조시키고, 약 100℃에서 가열 건조시킨 쌀과

Table 1 Physical properties of palm oil

	Palm oil	Palm oleic fraction
Lauric acid	0.1	0.2
Myristic acid	1.0	1.0
Palmitic acid	44.4	39.8
Palmitoleic acid	0.2	0.2
Margaric acid	0.1	--
Stearic acid	4.1	4.4
Oleic acid	39.3	42.5
Linoleic acid	10.0	11.2
Linolenic acid	0.4	0.2
Arachidic acid	0.3	0.4
Behenic acid	0.1	0.1
Iodine value range	50~55	56min
Soap value range	196~209	196~209
Melting point	33~39	19~24
Smoke point	210	215
Flash point	310	317

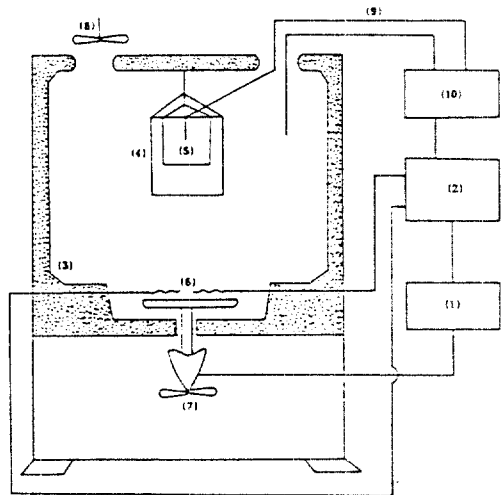
자(시료 A)와 건조 쌀과자를 다시 300℃에서 1~2 분 동안 튀긴 쌀과자(시료 B)을 사용하였다.

시료는 다공성 물질로서 팜유를 함유한 시료는 팜유의 점성으로 인해 분쇄하기 어렵고, 수분 함량도 시료 A와 B가 일정하지 않았다. 따라서, 시료는 50mesh 이하(300 μ m)로 분쇄하여 황온조에 60℃, 24시간 건조시키고 대시계이터를 이용 20℃ 까지 방냉시킨 후 수분 함량이 8~10%인 시료 50g 를 취하여 대기압하에서 실험하였다. 시료 B에 포함된 튀김용 팜유의 물성은 Table 1에 나타내었으며 인화점은 310℃이었다.

2.2 실험 장치

이 실험에서 사용된 실험 장치는 Mok등⁹⁾이 사용한 장치와 유사하며, 자연발화 측정장치, 온도 조절 장치, CA형 열전대, 시료용기, 온도 기록계로 구성되어 있다.

자연발화 측정장치는 내용적이 95ℓ (45cm×47cm×45cm)의 열풍순환식 장치로서 장치내의 온도 분포를 일정하게 유지하기 위하여 sirocco fan을 부착하여 내부의 가열된 공기를 강제 순환시켰으



- (1) Voltage regulator
- (2) Program temperature controller
- (3) Electric furnace
- (4) mesh bag
- (5) Sample
- (6) Heater
- (7) Sirocco fan
- (8) Fan
- (9) Chromel-Alumel thermocouple
- (10) Temperature recorder

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

며 자연발화 측정장치 내의 가열에는 600W의 히터 1개를 사용하였다.

열전대는 2조의 Chromel-Alumel형 열전대로서 장치내 온도를 제어하기 위한 온도 측정용과 시료의 중심온도 측정용으로 사용하였으며, 전자는 시료 용기와 발화 측정장치 내의 벽면 중심에 설치하고, 후자는 시료 용기의 중심에 설치하였으며 CA형 열전대의 직경은 0.35mm이다.

온도 조절장치는 프로그램의 설정에 의해 장치내의 온도를 제어하는 방식으로 하였으며, 시료 용기는 5cm×5cm×5cm 입방체로 시료를 담는데 사용하였고, 10cm×10cm×10cm의 입방체는 가열된 열기가 시료에 직접적인 영향을 주는 것을 방지하기 위하여 사용하였다.

2.3 실험방법

실험은 온도 조절 장치의 프로그램을 미리 설정하여 자연발화 측정장치를 소정의 온도로 예열시킨 후 시료를 실험하고자 하는 크기의 시료 용기에 채웠다.

위 시료 용기를 자연발화 측정장치의 중심에 걸고, CA형 열전대를 시료 용기의 중심부 및 시료 용기와 자연발화 측정장치 벽면과의 공간 중앙부에 같은 높이가 되도록 설치하여 온도 제어 프로그램을 작동시켜 주위 온도가 소정의 조건에 이르도록 제한한다. 시료의 중심 온도를 관찰하여 중심 온도가 급격하게 상승되었을 때를 '발화'로 판정하고 중심 온도의 최대치를 구한 후 실험을 중지하였다.

가열을 30시간 계속하여도 중심 온도의 급격한 변화가 없으면 '비발화'로 판단하여 실험을 중지하였으며, 설정 온도의 기준 범위는 210℃~310℃로써, 이것은 쌀에 대한 실험한 결과 발화온도가 260℃이고, 팥유류의 경우 210℃~310℃인 것에 근거하였다.

'발화'로 판정되는 경우는 설정온도 범위 내에서 자연발화 측정 장치 내의 온도를 10℃ 단위로 감소시키고, '비발화'의 경우는 온도를 5℃, 1℃ 단위로 상승시켜 실험을 반복하였으며, '비발화'로 판단된 최고 온도와 '발화'로 판단된 최저 온도의 차가 1℃로 되었을 때 실험을 종료하고 그 온도를 발화 한계 온도로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자연발화 온도

시료 내부 온도의 변화 형태를 알기 위하여 시료 중심부(2.5cm)에 C.A형 열전대를 장치하여 최고 온도와 자연발화 후의 최고 온도를 기록하는 시간들을 온도 기록계에 나타내어 이로부터 시료 중심부의 온도가 급격하게 상승하는 유무를 기록계에 나타나는 그래프 기울기의 증감에 따라 발화와 비발화로 구분하였으며 시료 중심 온도를 관찰하여 중심 온도가 급격하게 변화되는 점을 자연발화 온도로 판정하였다. 시료를 자연발화 측정장치 내에 넣고 실험을 시작한 후 30시간까지를 이 실험의 기준 시간으로 설정하였다. 그리고 시료의 중심 온도가 270℃를 넘을 때까지 걸린 시간을 발화유도 시간으로 판정하였다.

Fig. 2에는 시료(A)에 대해 설정 온도를 249℃, 가열 온도를 10℃/min으로 했을 때 시료가 발화된 경우의 시료 중심 온도와 가열 시간과의 관계를 나타낸 것이다.

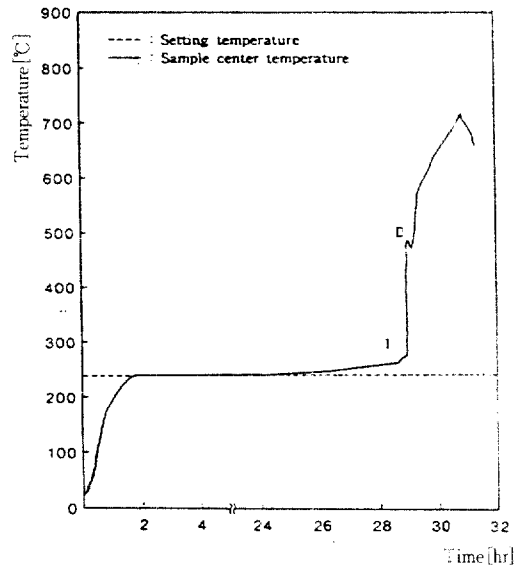


Fig. 2 Relation between time and constant ambient temperature(at 249℃)

시료 중심부의 온도가 2시간 경과 후 설정 온도

에 도달한 후 24시간후 부터 차츰 온도가 상승하기 시작해서 29시간 27분에 발화로 판정할 수 있는 온도의 급격한 상승이 일어났음을 알 수 있다.

이때는 연기가 다량 발생하면서 시료의 중심부 부터 발화가 발생하여 점차 외부로 전파됨을 알 수 있으며 실험 후 시료의 무게는 1.42g로 약 97%의 감소를 나타내었다. I 부근(270°C)에서 다량의 연기(혼소)가 발생하여 300°C~310°C에서 발화가 발생하였으며 II 부근에서는 시료 중심부의 온도가 약간 떨어지는 이유는 시료 중심부가 먼저 발화 후 발생된 열량이 외부로 전파되는 과정에서 열손실에 의한 것으로 추정되며, 31시간 후에는 시료의 대부분이 탄화되므로 더이상 연소되지 않으므로 온도 곡선이 급격하게 떨어지는 것을 볼 수 있다.

3.2 설정온도와 자연발화 개시 시간과의 관계

Fig. 3은 싼과자를 실온과 100°C에서, 1,2차 건조시킨 시료의 외부 설정온도의 변화에 따른 자연 발화 개시 시간과의 관계를 나타낸 그래프로써 249~310°C의 온도범위에서 측정한 것이다. 자연 발화 개시 시간의 결정에 있어서 기준은 다량의 연기가 발생한 후 온도 기록계에 의한 지시 온도의 차가 급격하게 변화하는 점까지 걸리는 시간으로 하였다.

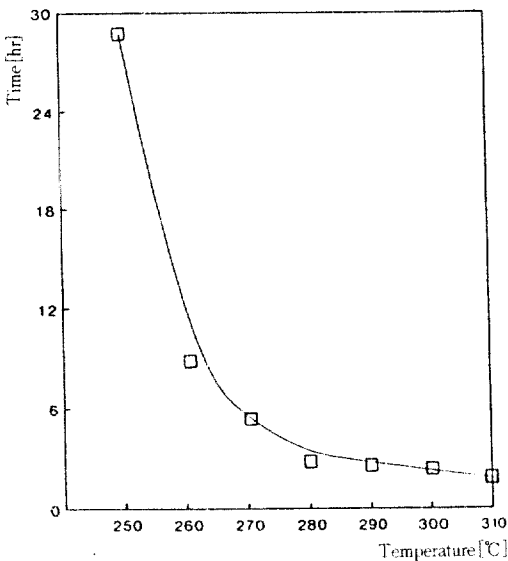


Fig. 3 Relation between ignition time and temperature

290°C~310°C 사이의 온도범위 에서의 자연발화 개시 시간은 별다른 차이가 없다. 280°C이하에서 부터는 지수함수적으로 발화지연시간이 길어지는 것을 알 수 있다. 이 그래프를 보아 알 수 있듯이 온도가 점차 올라감에 따라 자연발화 개시 시간이 점차 차이가 없음을 보였다. 즉 설정 온도를 올림에 따라 시료 내부의 열 축적 시간은 급격히 짧아 지므로 개시 시간도 짧았다.

Fig. 4의 X축은 $10^3/T_0$ 의 값을 나타낸 것이며, Y축은 시간 T를 log로 취한 값으로 나타낸 것이다. 이는 Arrhenius형($k=f \exp(-E/RT)$; f: frequency factor, E: Activation energy, R: 기체상수(0.082 l atm/mole °K)을 나타낸 것으로 I 구간

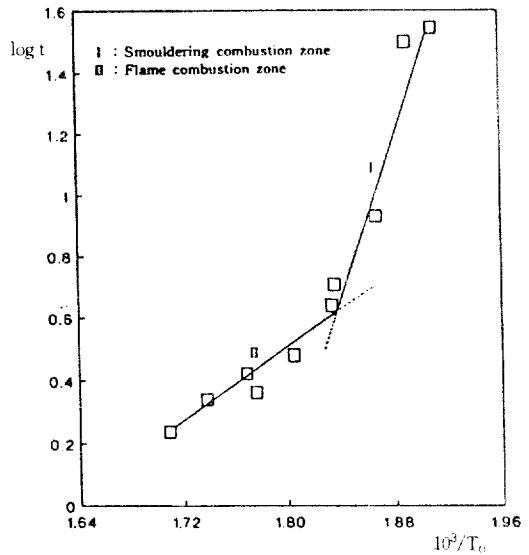


Fig. 4 Relation with ignition time and temperature
 $\log t = \Phi(1/T_0)$: Arrhenius type correlation

과 II 구간에서의 기울기는 다르지만 거의 직선 형태로 나타내었다. II 구간은 유염인자가 지배하는 구간으로 X축 1.725~1.842까지의 구간에 나타난다. 비교적 I 구간보다 적은 구간내에 밀집해 있음을 볼 수 있고, 이 구간에서는 혼소가 일어나지 않고, 혼소 이전에 발화하여 내부에서부터 탄화됨을 알 수 있다. 유염인자가 지배하는 구간에서는 적열비가 밝은 빛을 내면서 화염이 형성됨을 볼 수 있다. 유염 초기에는 중간 부분이 타기 시작하

다가 사망 전체로 확산되며 후반부에는 아래쪽으로 확산됨을 볼 수 있다. I구간은 혼소가 지배하는 구간으로 X축 1.842~1.915까지의 구간에 나타난다. II구간보다 열 축적에 소요되는 시간도 많이 소요되고, 온도가 낮은 구간에서 혼소가 일어났음을 보여 준다. 즉 낮은 온도에는 장시간의 열 축적으로 혼소가 일어났으며, 높은 온도에서 단 시간내 열 축적으로 화염을 수반하는 연소가 일어남을 알 수 있다. 설정 온도를 높게 할수록 I구간과 II구간 모두 다 열 축적 시간이 적게 걸림을 알 수 있다.

시료(A)의 자연발화 시간과 온도와의 관계를 Arrhenius형으로 나타낸 그래프에서 270°C ($10^3/T = 1.842$)를 경계로 하여 유염과 무염으로 지배 영역을 나눌 수 있다.

3.3 팜유함유 쌀과자의 자연발화(시료(B))

Fig. 5는 설정온도 245°C , 가열속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 하였을 때, 시료(B)가 발화된 경우의 발열 곡선이다.

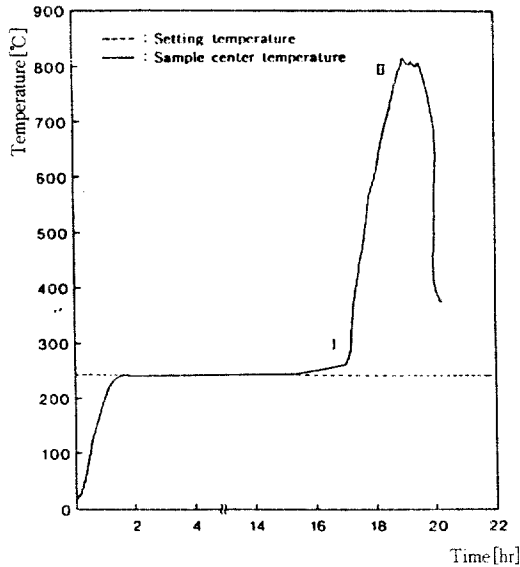


Fig. 5 Relation between time and constant ambient temperature (at 245°C)

시료 중심부 부터 온도는 1시간 45분 경과 후 설정온도에 도달하였으며, 14시간 이후부터 차츰 온

도가 상승하기 시작해서 16시간 55분에 발화로 판정할 수 있는 온도의 급격한 상승이 일어났음을 알 수 있다. 이때 I구간에서는 연기가 다량 발생하면서 시료의 중심부부터 발화가 발생하여 차츰 외부로 전파되었음을 알 수 있으며 실험후 시료의 무게는 2.40g이었다.

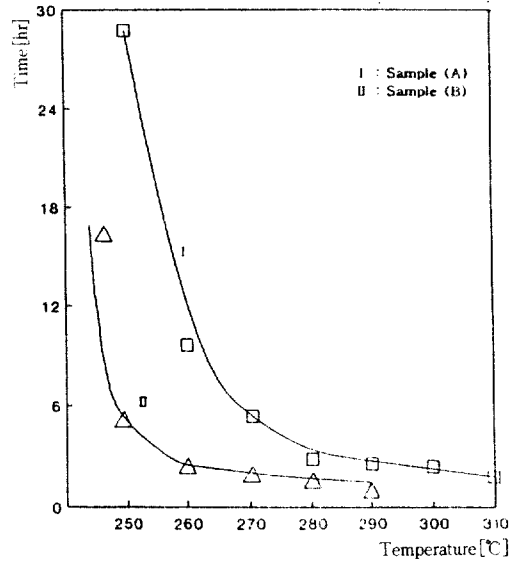


Fig. 6 Relation between ignition time and temperature

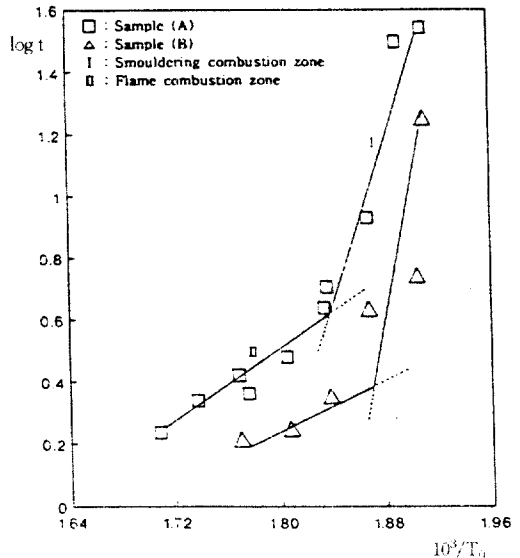


Fig. 7 Relation with ignition time and temperature

II 구간에서는 최고점 이후에 온도의 증감 원인은 탄화 이후 덜 탄화된 것이 연속적으로 2~3차례 탄화하면서 발열을 일으켜 타다 남은 것으로 추정된다. 그러나 2~3차례 발열이 일어나면서도 발열 최고 온도는 그 점의 최고 온도를 넘지 못하며 계속해서 감소됨을 보여 준다.

Fig. 6에 순수한 쌀과자(시료(A))와 팜유를 함유한 쌀과자(시료(B))의 온도 변화에 대한 발화 개시 시간을 나타내었다.

시료(A)의 경우 자연발화 한계 온도는 249°C이고 시료(B)의 경우에는 245°C이었다. 이로부터 알 수 있는 것은 쌀과자를 상온과 100°C 사이에서 건조시킨 시료보다 300°C의 팜유에 튀긴 시료의 자연발화 한계 온도가 낮은 것을 알 수 있었다. 이는 쌀과자중의 팜유가 산화되면서 산화열이 발생되어 쌀과자 내부에 축적되기 때문이다. 시료(A)와 시료(B)의 그래프 상에서 같은 온도로 열을 가했을 때 시료(A)보다 시료(B)가 열 축적에 소요되는 시간이 거의 절반으로 줄어들어 짧은 시간에 발화 되었음을 알 수 있다.

Fig. 7에 시료(A)와 시료(B)의 자연발화 개시 시간과 온도와의 관계를 나타내었다. 시료(B)에서도 시료(A)와 마찬가지로 유염연소 영역과 무염연소 영역의 기울기가 변화를 나타내었으며 시료(B)의 경우 시료(A)(270°C)보다 더 낮은 온도(260°C)에서 연소전이점이 나타났다.

즉, 쌀과자중에 포함된 팜유는 산화되어 산화열이 발생, 축적되어 자연발화를 촉진시킬 뿐만 아니라 일부 휘발된 팜유 증기는 유염연소로 전이되는 것을 촉진시켰다.

4. 결 론

쌀과자를 시료로 하여 자연발화에 관한 실험을

행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 쌀과자 시료들은 낮은 발화온도에서는 시료 중심에 적열 현상을 동반하면서 혼소가 진행되었으며, 높은 온도에서는 단 시간내에 열이 축적되어 화염을 수반하는 유염 연소 현상이 나타났다.
- 2) 자연발화 개시 시간은 온도가 증가함에 따라 지수함수적으로 감소하였으나 높은 발화 온도에서는 별 다른 차이가 나타나지 않았다.
- 3) 팜유가 함유된 쌀과자는 순수한 쌀과자보다 더 낮은 자연발화 온도 값과 연소전이점이 나타났으며, 이는 팜유의 산화열과 연소열에 의한 효과로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) T. Kotoyori and M. Naito, Res. Rept. of the Res. Inst. of Ind. Safety, RIIS-RR-27-2, 1979.
- 2) T. Kotoyori and M. Naito, Res. Rept. of the Res. Inst. of Ind. Safety, RIIS-RR-28-2, 1980.
- 3) T. Kotoyori, 安全工學, Vol. 25, p. 10, 1986.
- 4) T. Kotoyori, Res. Rept. of the Res. Inst. of Ind. Safety, RIIS-RR-87, 1987.
- 5) 목연수, 최재욱 등, 한국산업안전학회지, Vol. 6, No. 4, pp. 66~72, 1991.
- 6) 목연수, 최재욱, 한국산업안전학회지, Vol. 7, No. 4, pp. 45~53, 1992.
- 7) 최재욱, 한국산업안전학회지, Vol. 9, No. 3, pp. 74~81, 1994.
- 8) 최재욱, 김상렬 등, 한국산업안전학회지, Vol. 7, No. 1, pp. 47~56, 1992.