

유기용제를 이용한 플라스틱 재활용 공정상의 자연발화특성

송영호, 하동명*, 정국삼
 충북대학교 안전공학과, 세명대학교 안전공학과*

Autoignition Characteristics on the Reutilization Process of Plastics Using Organic Solvent

Young-Ho Song, Dong-Myeong Ha*, Kook-Sam Chung
 Dept. of Safety Engineering, Chungbuk National University
 *Dept. of Safety Engineering, Semyung University

1. 서론

EPS(expanded polystyrene)는 완충성, 방수성, 보온성, 단열성 등이 우수하여 현재 가전제품 포장재, 주택 단열재 등에 많이 이용되고 있고, 재활용 방법도 비교적 간단하여 자원 절약형 소재이기 때문에 그 수요는 점점 증가하고 있다. 그러나, 이러한 장점 외에 EPS는 다른 플라스틱류보다 부피가 커서 자원 회수시 비용이 많이 든다는 점 때문에 자원 절약형 소재임에도 불구하고, 회수가 잘 안되고 있는 실정이다. 따라서, 이러한 단점을 극복하기 위해서 limonene이라는 감용제를 사용하여 EPS와 반응시켜 1/50~1/100의 체적 상태로 gel 상의 폐EPS를 처리하고, polystyrene(PS)을 pellet 상으로 회수하여 재생하는 공정이다.

EPS의 자원 재활용시 용제로써 이용하고 있는 limonene은 소방법의 제4류 위험물(제2석유류)인 인화성 액체로서, 위험물의 특성상, 인화성 액체를 취급할 때에는 그 물질의 인화점을 정확히 알고 있어야 하고, 현재 취급 중인 액체의 온도는 얼마인가를 확인해야 하며, 이것이 인화점 이상으로 상승되지 않도록 항상 주의하여야 한다. 또, 발화점의 경우도 비교적 낮은 255°C 정도이기 때문에 이보다 높은 온도를 갖는 고온 물체 등과 접촉할 경우 쉽게 발화할 위험성이 있다.¹⁾

본 연구에서는 감용제 limonene을 이용하는 EPS 자원 재활용 공정에 있어서, limonene - EPS 혼합 액체의 화재 및 폭발 특성치 가운데 하나인 최소자연발화온도를 측정하고, 발화 및 비발화 영역을 비교 고찰하였다. 제시된 자료를 이용하여 EPS 재활용 공정에 있어서 안전 확보에 도움을 주고자 하는 데 목적이 있다.

2. 이론

가연성물질을 일정 온도 이상으로 가열시키면, 물질의 표면에서 발생하는 증기가 주위로부터 받는 열에 의해 착화원이 존재하지 않아도 스스로 발화하는 온도를 발화점(autoignition temperature ; AIT)이라고 하고, Semenov의 열발화이론에서는 열발생속도와 열방산속도가 평형을 이루는 온도라고 정의하고 있다.

발화점은 여러 가지 실험조건, 즉 초기온도, 압력, 용기 크기, 촉매, 유속, 산소농도 등에 따라 변화하지만 동일 조건 및 실험방법에 의해 재현성이 양호하면 그 발화점은 발화의 용이성을 나타내는 상대적 척도가 된다.²⁾

발화가 일어나는 온도 또는 그 온도 이상에서의 가연성물질의 발화는 발화가 일어나기까지 유한의 시간지연이 발생한다. 즉, 물질의 온도가 상승하여 발화현상을 시각적으로 확인하기까지의 지연시간을 발화지연시간(ignition delay time)이라고 한다.³⁾

Hilado와 Clark는 가연성물질의 발화점과 발화지연시간과의 관계를 다음과 같이 나타내었다.⁴⁾

$$\log t = \frac{A}{T} + B \quad (1)$$

여기서, t 는 발화지연시간[s], T 는 발화온도[K], A 및 B 는 상수이다.
한편 Semenov는 다음 식으로 발화지연을 나타내었다.⁵⁾

$$\log \tau = \frac{52.55E}{T} + B \quad (2)$$

여기서, τ 는 발화지연시간[s], E 는 활성화에너지[kJ/mol], B 는 상수이다.

또, Arrhenius equation의 반응속도는 반응시간과 반비례의 관계에 있으므로 반응시간과 활성화에너지와의 관계는 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.^{6,7)}

$$\ln \tau = \frac{E}{RT} + B \quad (3)$$

여기서, τ 는 발화지연시간[s], E 는 활성화에너지[kJ/mol], R 은 기체상수, B 는 상수이다.

따라서 식 (1), (2) 및 (3)을 이용하여 발화점과 가연성물질이 산화하는데 필요한 시간(발화지연시간) 및 활성화에너지를 유추해 봄으로써 화재위험성을 평가할 수 있다.

3. 실험

Limonene은 위험물 분류 중 제4류 위험물, 제2석유류의 물질이고, 일본석유재료시험연구소에서 제조한 것을 사용하였으며, EPS는 일반적인 전자제품의 포장용기의 내부에 사용되는 완충체를 사용하였고, 발화점 측정은 가연성액체의 발화점 시험법 중 플라스크 내

의 온도 분포를 일정하게 유지할 수 있기 때문에 정확성이 높다는 장점을 갖는 ASTM D 2155를 이용하였다.

용기는 pyrex제 200ml의 삼각플라스크를 이용하였고, 발화한 후 용기 내에 잔류하고 있는 가연성혼합기를 제거하기 위하여 공기 펌프를 이용하였으며, 시료는 0.1ml를 측정, hypodermic syringe를 이용, 주입하여 5분 동안 관찰한 후 발화온도 및 발화지연시간을 측정하였다.

또 용기 내부의 온도 분포가 일정하게 유지되도록 상, 중, 하부에 온도 controller를 각각 설치하여 3지점의 온도가 일정하게 유지될 때 측정을 실시하였고, 재현성을 검토하기 위하여 동일 온도에서 3회 측정하여 발화 여부를 확인하였다.

4. 결과 및 토론

발화점의 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Limonene - EPS 혼합물의 발화점 거동은 EPS의 농도가 증가함에 따라 발화점은 점점 증가했는데 이는 styrene의 발화점이 490°C로 높기 때문에 styrene의 영향이 작용한 것으로 사료된다. 또한, 순수 성분 limonene의 발화점은 문헌값과 비교하여 5°C 낮게 측정되었는데 이는 자연발화실험 조건이 너무나 다양한 가운데에서 생기는 결과로 볼 수 있으나, 실험값과 큰 차이를 보이지 않으므로 실험의 재현성은 크다고 사료된다.

그리고, Fig. 2에 시료량의 변화에 따른 발화점의 변화를 나타내었는데 혼합물의 농도 변화에 따라 limonene - EPS 혼합물의 발화점의 거동은 비슷한 경향을 나타내었으며, 시료량이 0.3ml일 때 발화점이 가장 낮았다.

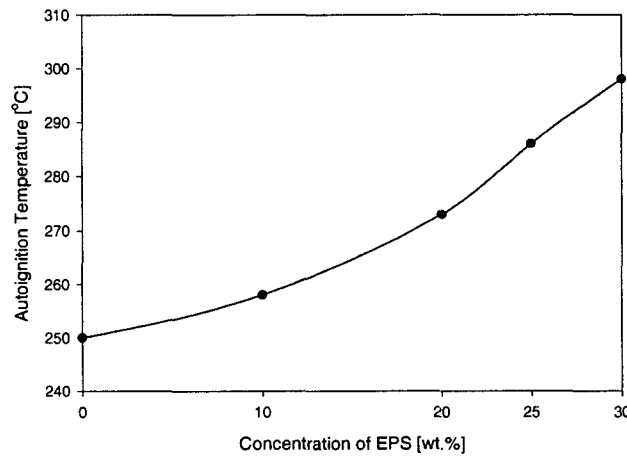


Fig. 1. AIT of limonene - EPS mixture.

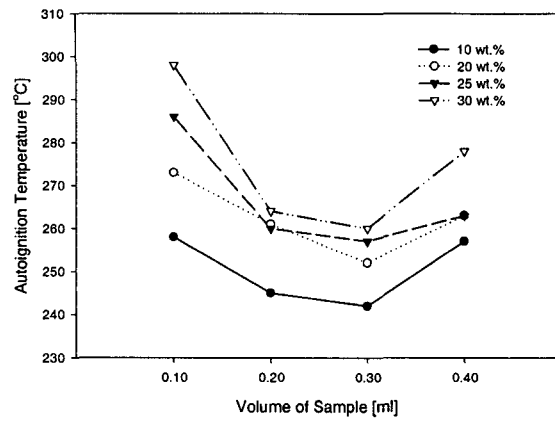


Fig. 2. AIT according to variation of the sample volume.

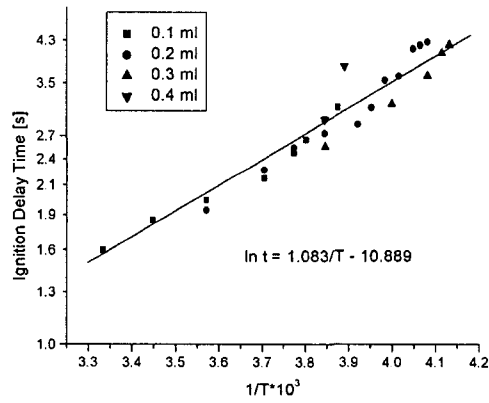


Fig. 3. Relationship between ignition delay time and AIT at EPS 10 wt.%.

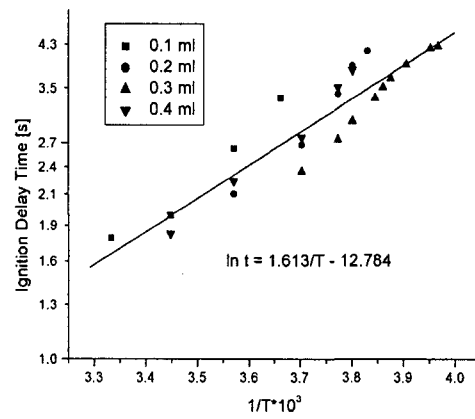


Fig. 4. Relationship between ignition delay time and AIT at EPS 20 wt.%.

Table 1. Approximate activation energy

Concentration	Approximate activation energy [kJ/mol]
EPS 10wt. %	9.004
EPS 20wt. %	13.410
EPS 25wt. %	15.281
EPS 30wt. %	17.617
Polystyrene	55.0a

^aFrom Madorsky¹⁰⁾

Limonene - EPS 혼합물의 농도 변화에 따른 발화점과 발화지연시간과의 관계를 Fig. 3 와 Fig. 4에 나타내었다. 또, 앞에서 제시한 식 (3)에서의 활성화에너지와 상수를 선형회귀 분석(linear regression analysis)을 이용하여 결정하였다.⁹⁾ 일반적으로 발화지연시간과 발화점과의 관계는 가연성 혼합물을 취급하는 작업을 행함에 있어서 특정 환경 조건, 즉 특정 압력, 온도에서 안전하게 작업을 행할 수 있는 최대의 시간을 말하는데, 이 시간은 식 (1), (2) 및 (3)에서의 상수 A, B 및 활성화에너지의 크기에 따라 좌우되므로 회귀직선의 기울기를 이용하여 활성화에너지를 계산한 결과를 Table 1에 approximate activation energy 로서 제시하였고, 참고로 polystyrene의 활성화에너지 값도 동시에 나타내었다.⁸⁾

그 결과, 발화지연시간은 발화온도가 높아질수록 짧아지는 경향을 나타내었고, 활성화 에너지의 경우, EPS의 농도가 증가함에 따라 활성화에너지 값도 증가하여 Arrhenius equation에서의 화학반응속도를 저하시키는 결과를 초래하여 결국 발화점이 증가하는 결과를 나타내고 있다. 이것은 또 발화지연시간을 증가시키는 원인이라고 볼 수 있다.

5. 결론

감용제 limonene을 이용한 EPS를 재활용하는 공정상의 화재 위험성을 규명하는 연구로서 limonene - EPS 혼합물의 농도 변화에 따른 발화점 및 발화지연시간을 측정하였고, 발화점의 영향 인자 중에서 시료양의 변화에 따른 발화점의 변화, 발화지연시간과 발화온도, 활성화에너지와의 관계를 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 혼합물의 양을 0.1ml씩 증가시켜 발화 여부를 측정한 결과, 시료의 양이 증가함에 따라 발화점은 낮아지는 경향을 보이다가 각 혼합물의 양이 약 0.3ml 이후에서 증가하는 경향을 나타내고 있다.

2) 발화온도, 발화지연시간 및 활성화에너지와의 관계식을 선형회귀분석을 통하여 제시할 수 있었다.

3) 연구에서 얻은 결과들을 근거로 limonene - EPS 혼합물을 취급하는 공정에서 혼합물의 농도 변화에 따른 화재 위험성을 평가하는 자료로 제시한다.

참고문헌

1. R.L. Lange, "The Sigma-Aldrich Library of Regulatory and Safety Data", Vol. 1, Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc.(1993).
2. 疋田 强, "火災·爆發危險性の測定法", pp.12-13, 日刊工業新聞社(1978).
3. F.T. Bodurtha, "Industrial Explosion Prevention and Protection", pp.25-26, McGraw-Hill (1980).
4. C.J. Hilado, S.W. Clark, "Discrepancies and Correlations of Reported Autoi-gnition Temperatures", Fire Technology, Vol. 8, No. 3, pp.218-227(1972).
5. 緒方純俊, "爆發防止技術の實際", pp.31-33,海文堂(1984).
6. M.G. Zabetakis, A.L. Furno, G.W. Jones, "Minimum Spontaneous Ignition Temperatures of Combustibles in Air", Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 46, No. 10, pp.2173-2178 (1954).
7. C.J. Hilado, S.W. Clark, "Autoignition Temperatures of Organic Chemicals", Chemical Engineering, pp.75-80(1972).
8. J.A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 15th ed., McGraw-Hill(1999).
9. 정충영, 최이규, "SPSSWIN을 이용한 통계분석", pp.212-258, 3rd ed., 무역경 영사(1998)
10. Dougal Drysdale, "An Introduction to Fire Dynamics", pp.8-10, 2nd ed., John Wiley & Sons(1999).