

MBS 공중합물의 자연발화 특성에 관한 연구

목연수[†] · 최재욱

부경대학교 안전공학과
(2001. 7. 20. 접수 / 2001. 9. 3. 선택)

A Study on Autoignition Characteristics of Methylmethacrylate-butadiene-styrene Copolymer

Yun-Soo Mok[†] · Jae-Wook Choi

Department of Safety Engineering, Pukyong National University
(Received July 20, 2001 / Accepted September 3, 2001)

Abstract : This study was performed by measuring the minimum ignition temperature of MBS according to the change of sample vessel size and the minimum ignition temperature of MBS dust cloud. The minimum ignition temperature of MBS product decreased as the vessel size was large, and it was obtained in the range from 120.5°C to 94.5°C and the apparent activation energy was obtained with 32.94Kcal/mol. The minimum ignition temperature of MBS dust cloud was measured by using Godbert-Greenwald furnace and it was obtained at 407°C with the sample of 0.4g in the air and the ignition of dust cloud was not occurred below 13% oxygen concentration.

Key Words : minimum ignition temperature, vessel size, apparent activation energy

1. 서 론

최근 플라스틱, 분말금속, 식품공업 등의 기술개발과 더불어 원료 및 제품을 분체로 취급하는 공정이 많아짐과 동시에 취급량의 증대, 공정의 연속화, 제품의 정밀화로 분진폭발의 잠재 위험성이 존재할 뿐 아니라 자연발화로 인한 화재의 위험성이 높아지게 되었다.

더욱이 새로운 분체를 저장·취급하고 있는 공정이 증가하고 있으므로 스파크와 같은 착화원이 존재하지 않는 상황에서 자연발화를 일으킬 위험이 있으며, 이러한 자연발화의 경우 위험이 잠재적이기 때문에 소홀하게 다루게 됨으로써 큰 피해를 초래할 수 있다.

자연발화라 함은 외부에서의 착화원이 없이 공기 중의 상온에서 자연적으로 발화하거나 가연성기체 또는 공기를 포함하는 고체, 분체 등을 외부에서 가

열하게 되면 혼합계 내의 화학반응에 의해서 발생되는 열이 내부에 축적되게 되고, 이로 인하여 내부 온도를 상승시켜 그 열이 장기간 축적되어 마침내 발화점에 도달하여 연소를 일으키는 현상이다.¹⁾ 또한 외부에서 가열하는 경우에도 발화점에 도달하는 과정이 주로 반응열의 축적에 의한 때에는 자연발화에 포함시키는 것이 보통이다. 그러므로 자연발화의 특징은 열축적 과정에 있기 때문에 내부에서의 발열속도와 외부로의 방열속도와와의 평형에 문제가 된다.²⁾

이러한 자연발화에 관한 연구로는 Takeda와 Akita³⁾는 주위온도가 일정할 때 산소화산에 따른 자연발화에 미치는 영향에 대해 연구를 하였고, Sagaguchi와 Uehara⁴⁾가 주위온도변화에 의한 분말활성탄의 자연발화에 관한 연구를 행하였다. 또한 Mok 등⁵⁾은 산소농도변화에 따른 입상활성탄의 자연발화에 관한 연구를 행하였고, Choi 등⁶⁾은 도장사업장에서 발생하는 도장폐기물질에 대한 자연발화의 연구를 행하였다.

현재 생산되는 물질이나 상용화되어 있는 여러

[†]To whom correspondence should be addressed.
ysmok@pknu.ac.kr

가연성 분체의 제품에 대해서 자연발화에 대한 자료가 거의 없는 실정으로 자연발화 위험성에 대한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구는 우리나라의 L기업에서 생산하고 있는 Methylmethacrylate-Butadiene-Styrene Copolymer(이하 MBS) 제품이 PVC나 EP 등의 보강제로 널리 사용되어지고 있으나, 자연발화에 대한 자료가 없는 실정이므로 본 연구를 통해 이에 대한 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 이론

2.1. 열발화이론^{7~8)}

열발화이론은 발열반응에 의해서 생성된 열과 반응영역에서 전도, 대류 및 복사에 의해 방산되는 열에 대한 평형의 문제를 취급하는 이론으로, 발화현상은 계내에서의 발열속도와 계외로의 방열속도와 평형의 문제로 생각하여 발화가 일어나는 한계 조건을 수학적으로 도입한 이론이다. 발화가 일어나기 위해서는 물질과 에너지에 관한 특정조건이 만족되어야 한다. 즉 물질조건으로서는 연소한계, 에너지조건으로서는 발화온도와 발화에너지가 편리한 지표로서 사용되고 있다. 따라서 고체의 자연발화에 대한 지표인 결보기 활성화에너지를 구하기 위해서 Frank-Kamenetskii의 열발화 이론을 적용하였다.

2.2. 결보기활성화에너지

시료용기의 크기 변화에 따라서 구한 발화한계온도와 Frank-Kamenetskii Parameter의 식을 (1)식으로 나타낼 수 있다.⁹⁾

$$\delta_c \equiv \frac{EQa^2 A_0 \exp^{-E/RT_0}}{KRT_0^2} \quad (1)$$

(1)식을 정리하면 (2)식으로 된다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_c} + \ln \frac{QA_0 E}{KR} \quad (2)$$

(2)식에서 $\ln \frac{QA_0 E}{KR}$ 와 $\frac{E}{R}$ 는 언제나 상수가 되

므로, $\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$ 을 $\frac{1}{T_c}$ 에 대하여 도시하면 선형관계가 되므로 직선으로 표현될 수 있으며, 이 결과를 최소자승법으로 정리하면 기울기인 $\frac{E}{R}$ 로부터 결보

기 활성화에너지를 계산할 수 있다.

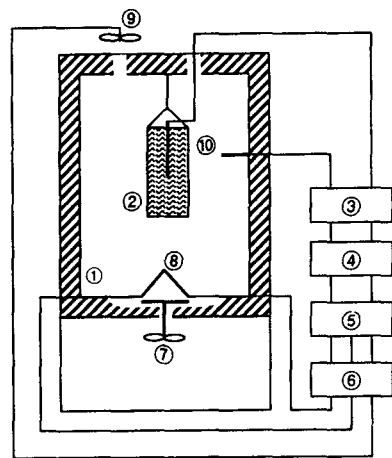
3. 실험장치 및 시험방법

3.1. 실험장치

3.1.1. 자연발화실험장치

본 연구에 사용한 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 시료용기, 항온조, 온도제어장치, 열전대, 기록계로 구성되어 있다. 시료용기는 300mesh의 스테인레스 망으로 앞면과 뒷면을 일차원 방향으로 열전달이 되게 하였으며, 다른 부분은 약 1cm의 석면판으로 단열시켜 무한 평판의 구조로 제작하였고, 시료용기의 크기는 20cm×20cm×14cm(가로×세로×두께), 20cm×20cm×7cm, 20cm×20cm×5cm, 20cm×20cm×3cm로 그 크기를 달리하여 시료의 두께에 따른 자연발화온도의 변화를 알 수 있도록 만들었다. 항온조는 내용적이 90 l(45cm×45cm×45cm)의 열풍 순환식으로 내부의 온도분포를 일정하게 유지하기 위하여 sirocco fan을 부착하여 내부공기를 강제 순환시켰으며, 항온조의 가열히터는 1200°C까지 온도를 상승시킬 수 있는 히터 2개(1000W)를 설치하여 사용하였다.

온도제어장치는 Konic제 EC-5600으로 프로그램의 설정에 의해 주위온도를 제어하는 방식으로 냉점점을 거친 보정된 온도를 제어할 수 있도록 하여 설정온도와 비교하고, 그 차이에 의해 전류치를 제어한다. 열전대는 2조의 Chromel-Alumel 열전대로서



- ① Electric furnace
- ② Sample
- ③ Cold junction
- ④ Program controller
- ⑤ Temperature recorder
- ⑥ Relay switch
- ⑦ Sirocco fan
- ⑧ Heater
- ⑨ Fan
- ⑩ Chromel-Alumel thermocouple

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

직경은 0.35mm이고, 주위온도의 제어 및 측정용과 시료의 중심온도 측정용으로 사용하였으며, 전자는 시료용기와 항온조의 벽면중심부에 설치하고, 후자는 시료용기의 중심에 설치하였다. 온도기록장치는 Yokogawa제 pen type기록계로서 설정온도와 시료중심부의 온도를 연속적으로 기록하도록 되어 있다.

3.1.2. 운상발화실험장치

본진이 유동중에 발생하는 발화의 현상을 파악하기 위하여 사용한 실험장치는 Godbert-Greenwald furnace¹⁰⁾를 개량한 것으로 그 구성도는 Fig. 2와 같으며, 전기로, 연소관(석영관), 압축공기(산소/질소 혼합물)공급부, 온도제어장치로 구성되어 있다.

전기로는 42cm×30cm로 제작된 KT type의 4kw 용량으로 최고 1000°C까지 올릴 수 있으며, 내경 4cm×길이 26cm의 석영관을 전기로 중심부에 설치하고, 석영관의 중심부에 내경 1.6mm의 열전대를 삽입하여 관내부의 온도를 측정하였다. 온도조절은 PID조절기로 행하였으며, 전기로 온도와 석영관내부의 온도가 동일하도록 하여 실험을 행하였다.

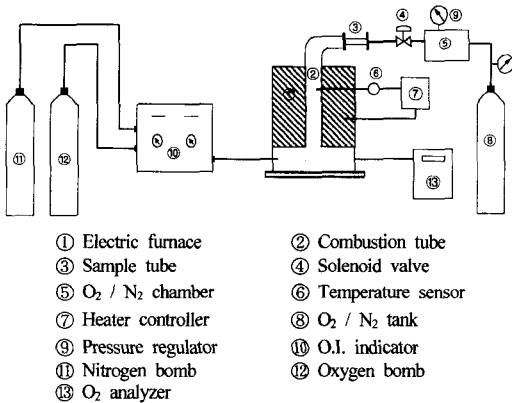


Fig. 2. Experimental apparatus for furnace of autoignition(at Godbet-Greenwald)

3.2. 실험방법

3.2.1. 자연발화

자연발화 실험장치의 온도제어 프로그램을 미리 설정하여 소정의 온도로 가열된 항온조의 중심에 MBS를 충전한 시료용기를 장치내에 걸고, 열전대를 시료용기의 중심부 및 시료용기와 벽면과의 공간 중앙부에 같은 높이가 되도록 설치한다. 시료용기를 실험장치에 넣은 후 50시간 이상 지속적으로 시료의 중심온도 변화를 관찰하여 중심온도가 설정

온도 보다 급격하게 상승하였을 때를 「발화」로 판정하였으며, 시료의 중심온도가 설정온도와 동일하게 유지되었을 경우 「비발화」로 판정하고 실험을 중지하였다.

동일한 조건으로 실험을 반복하여 시료가 발화한 최저 온도와 발화하지 않았던 최고 온도와의 차이가 1°C일 때 실험을 종료하고, 양자의 평균온도를 발화한계온도로 하였다.

3.2.2. 운상발화

실험은 온도제어장치에 의해 연소관 내부를 소정의 온도로 유지하고, 실험하고자하는 산소농도로 석영관 내부를 수회 치환한 다음 시료관 내부에 시료를 충전하여 연결한 후 산소-질소 혼합가스를 조정된 압력으로 연소관 내부에 분출시킨다. 이때 연소관 하부에서 시료가 연소하여 화염이 분출하게 되면 발화로 판정하고, 화염이 분출하지 않을 경우에는 비발화로 판정하여 시험관 내부의 잔류분진을 제거한 후 반복실험을 행한다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 자연발화

Fig. 3은 시료용기의 두께가 3cm일 때 비발화에 대한 결과를 나타낸 것으로, 설정온도 120°C에서는 50시간 이상을 방치하였을 때 시료내부의 온도와 항온조 내부온도가 변화없이 동일하게 유지되어 발화되지 않았으며, Fig. 4와 같이 121°C로 설정하여 46시간이 경과하면서부터 시료의 내부온도가 332°C까지 급격하게 상승하여 발화가 일어났다. 따라서 소용기에서 실험을 행하여 구한 발화한계온도는 발

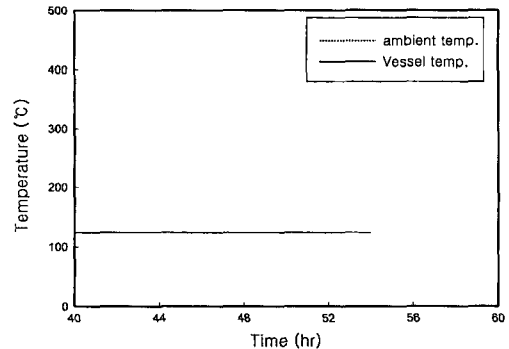


Fig. 3. Relation between time and temperature(vessel thickness : 3cm, non-ignition temperature : 120°C)

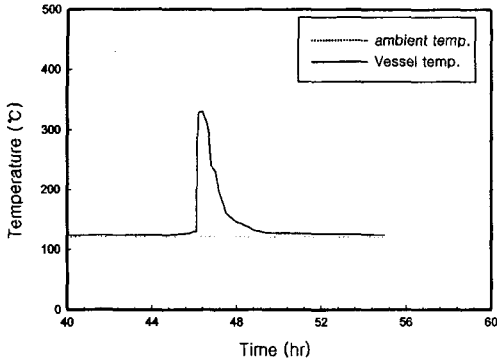


Fig. 4. Relation between time and temperature(vessel thickness : 3cm, spontaneous ignition temperature : 121°C)

화되지 않은 온도와 발화된 온도의 평균값인 120.5°C로 구하였다.

또한 용기의 두께가 5cm에서의 발화한계온도는 항온조의 온도를 116°C로 설정하여 실험을 하였으나 발화되지 않았으며, Fig. 5와 같이 117°C에서 47시간이 경과될 때 시료의 내부의 온도가 상승하여 발화가 일어나고 386°C까지 온도가 상승하였다. 시료용기의 두께가 7cm 경우에는 설정온도 110°C에서는 발화되지 않았으며, Fig. 6에 나타난 바와 같이 설정온도 111°C에서 35시간이 경과함에 따라 온도가 285°C까지 상승하였으며, 발화한계온도는 110.5°C로 구하였다. 또한 용기의 두께가 14cm일 경우에 Fig. 7과 같이 발화되었고 발화한계온도는 94.5°C를 구하였으며, 용기의 크기에 따른 발화한계온도는 각각 Table 1과 같이 구하였다.

4.2. 걸보기활성화에너지

고체물질의 자연발화에 대한 지표인 걸보기활성

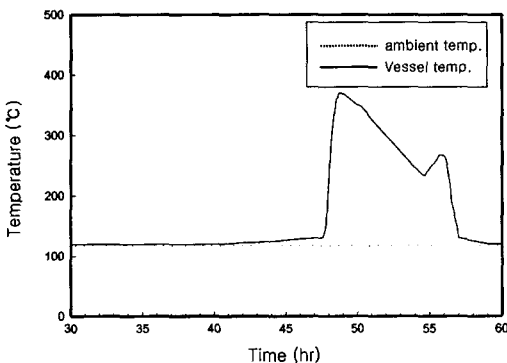


Fig. 5. Relation between time and temperature(vessel thickness : 5cm, spontaneous ignition temperature : 117°C)

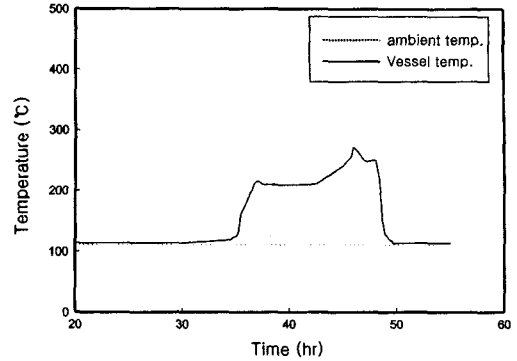


Fig. 6. Relation between time and temperature(vessel thickness : 7cm, spontaneous ignition temperature : 111°C)

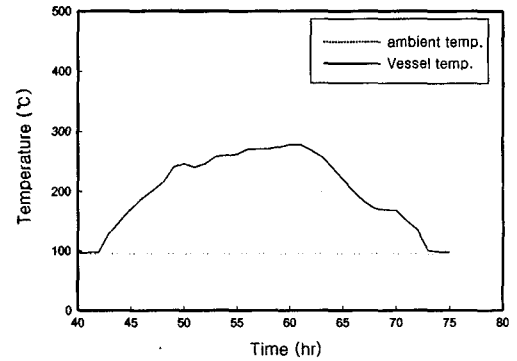


Fig. 7. Relation between time and temperature(vessel thickness : 14cm, spontaneous ignition temperature : 95°C)

Table 1. Relation between critical spontaneous ignition temperature and thickness in each sample vessel

a[m]	Tc[K]	δ_c	$\ln\left(\frac{\delta_c T_c^2}{a^2}\right)$	$\frac{1}{T_c} \times 10^3 [K^{-1}]$
1.5×10^{-2}	393.65	0.878	20.2202	2.5403
2.5×10^{-2}	389.65		19.1781	2.5664
3.5×10^{-2}	383.65		18.4742	2.6065
7.0×10^{-2}	367.65		17.0027	2.7200

화에너지를 구하기 위하여 Table 1에 나타난 $\ln\left(\frac{\delta_c T_c^2}{a^2}\right)$ 을 $\frac{1}{T_c}$ 에 대하여 발화와 비발화를 도시하여 최소자승법으로 정리하면 식(3)을 얻을 수 있으며, Fig. 8에서와 같이 직선이 얻어진다.

$$\ln\left(\frac{\delta_c T_c^2}{a^2}\right) = 61.953 - 16.576 \times 10^3 \times \frac{1}{T_c} \quad (3)$$

(3)식으로부터

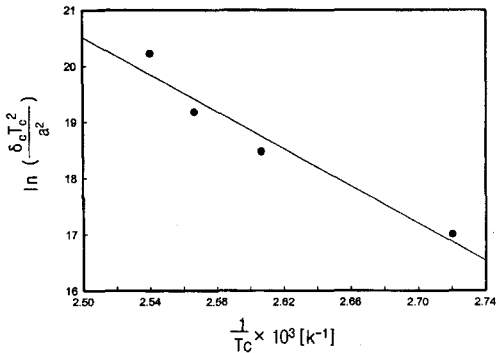


Fig. 8. Determination of activation energy

$$\frac{E}{R} = 16.576 \times 10^3 [K] \quad (4)$$

가 얻어지고, 겉보기 활성화에너지

$$E = 32.94 [Kcal/mol] \quad (5)$$

을 구하였다.

4.3. 운상발화

21%의 산소농도하에서 325mesh 이하의 MBS 분진을 관내부에 분산시켰을 경우에 있어서 MBS의 시료량에 따라 측정된 발화온도와와의 관계를 Fig. 9에 나타내었으며, 공기중에서의 MBS의 최저 운상 발화온도는 시료량이 0.4g일 때 가장 낮은 407°C를 구하였다.

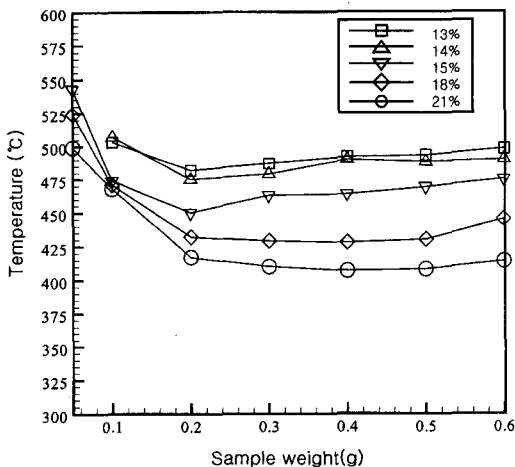


Fig. 9. Dust cloud spontaneous ignition temperature with the change of oxygen concentration

또한 분진의 이송이나 저장중에 있어서 발화온도에 대한 한계산소농도를 알아보기 위하여 시험장치와 시료분사시의 산소농도를 변화시켜 시료량에 따른 발화온도의 관계를 동시에 나타내었으며, 산소농도가 18%에서는 21%에서와 동일하게 시료량이 0.4g일 때 428°C의 최저발화온도를 나타내었고, 15% 이하의 산소농도에서는 시료의 농도가 0.2g에서 가장 낮은 발화온도를 나타내었다. 또한 발화온도는 산소의 농도가 15%일 때 450°C, 14%일 때 475°C, 13%일 때 482°C로서 산소농도가 감소함에 따라 발화온도가 높아짐을 알 수 있다. 이는 관내부의 시료가 연소할 수 있는 산소가 풍부하지 못하므로 인하여 발화온도가 높아지고 있다. 그리고 산소농도를 12%로 하였을 때는 장치내의 온도를 600°C까지 상승시켜 실험을 행하였지만 발화가 일어나지 않았다. 따라서 산소농도가 12% 이하에서는 높은 온도에서도 발화의 위험성이 없는 것으로 발화한계산소농도가 13%임을 알 수 있었다. 이 한계산소농도는 Hartmann식 분진폭발 시험장치에서 구한 산소한계농도와 동일하게 나타났으며¹¹⁾, 이 운상발화온도는 분체 이송중의 주위의 열에 의해 화재·폭발의 발생 가능성을 판단하는 자료로 이용할 수 있다.

5. 결론

Methylmethacrylate-Butadiene-Styrene Copolymer(MBS)를 시료로 용기크기 변화에 대한 자연발화와 산소농도변화에 대한 운상발화온도에 관한 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) MBS의 제품시료를 사용하여 발화한계온도를 구한 결과 용기의 크기가 클수록 발화한계온도는 낮아졌으며, 120.5°C~94.5°C로 구하여 졌다.
- 2) Frank-Kameneskii's의 열발화 방정식으로부터 구한 겉보기 활성화에너지는 32.94Kcal/mol을 얻었다.
- 3) 21%의 산소농도에서 운상발화온도를 측정된 결과 0.4g에서 407°C의 최저발화온도를 구하였다.
- 4) 산소농도변화에 따른 운상발화온도는 산소농도가 감소할수록 증가하였으며 산소농도 12%에서는 발화가 일어나지 않았다.

기호설명

- A₀ : pre-exponential factor of Arrhenius equation [-]
- a : half thickness of sample vessel [cm]

- E : activation energy of reaction [cal/mol]
 K : heat conductivity of body [cal/cm.s.k]
 Q : heat of reaction per unit mass [cal/g]
 R : universal gas constant [cal/g.mol]
 T₀ : ambient average temperature [k]
 T_c : critical spontaneous ignition temperature [k]
 δ_c : critical Frank-Kamenetskii parameter for constant ambient temperature [-]

참고문헌

- 1) 北川徹三, “化學安全工學”, 日刊工業新聞社, 1971.
- 2) 睦演洙, 趙泰濟, 全成均, 俞龍鎬, “化學安全工學”, 東和技術, pp. 99~105, 1994.
- 3) 武田久弘, 秋田一雄, “炭素粉末の自然發火に関する研究”, “安全工學”, Vol. 14, No. 3, pp. 131~135, 1975.
- 4) 坂口義孝, 上原陽一, “雰囲氣溫度變動の活性炭の限界發火溫度に及ぼす影響”, “安全工學”, Vol. 27, No. 2, pp. 70~75, 1975.
- 5) 목연수, 최재욱, 류동현, 최일곤, 김상렬, “산소농도변화에 따른 입상활성탄의 자연발화에 관한 연구”, 한국산업안전학회지, Vol. 10, No. 2, pp. 85~91, 1995.
- 6) 최재욱, 목연수, 옥곤, 사공성호, “도장폐기물의 자연발화에 관한 연구”, 한국산업안전학회지, Vol. 14, No. 2, pp. 90~96, 1999.
- 7) 金鴻, 睦演洙, 李謹悟, 鄭國三, “防火工學”, 東和技術, pp. 34~39, 1997.
- 8) Frank-Kamenetskii, D. A., “Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics Pleunm Press.”, ed., 1969.
- 9) 安全工學協會, “火災”, 海文堂, pp. 20~26, 1983.
- 10) Norbert Jaeger, Richard Siwek, “Prevent Explosions of Combustible Dust”, Chem. Eng. Prog, pp. 25~37, 1999.
- 11) 부경대학교 산업과학연구소, “MBS공정의 분진에 의한 화재·위험특성과 안전대책에 관한 연구보고서”, pp. 22~23, 2001.