

도장 폐기물질의 자연발화에 관한 연구

임우섭*, 목연수**, 최재욱**, 전성균***, 사공성호****
 부경대학교 대학원*, 부경대학교 안전공학과**
 양산대학교 산업안전과***, 한국소방검정공사****

1. 서 론

오늘날의 산업사회는 새로운 화학물질의 개발과 합성 등으로 화학공업도 대형화, 다양화 되어가고 있으며, 모든 부분에서의 에너지 사용량이 증대하여 가연성 물질을 대량으로 수송, 저장하는 기회가 많아짐에 따라 착화원이 존재하지 않음에도 자연발화가 원인이 되어 화재, 폭발을 일으키는 사고가 발생하고 있다. 또한 위험성이 잠재적이기 때문에 소홀하게 다루기 쉬워 큰 피해를 초래하는 경우가 있다.

자연발화는 외부에서 아무런 착화원이 없는 상태에서 물질이 공기중의 상온에서 자연적으로 발열하고, 그 열이 장기간 축적되어 마침내 발화점에 도달되어 연소를 일으키는 현상이다. 또한 외부에서 화염, 전기불꽃 등의 착화원을 주지 않고 물질을 공기중에서 가열을 행한 경우에도 발화점에 도달하는 과정이 주로 반응열의 축적에 의한 경우에는 자연발화에 포함시키는 것이 보통이다. 자연발화는 물질 고유의 성질, 양 및 물질이 놓여있는 환경 조건의 지배를 받는 경우가 많다. 즉, 방열되기 쉬운 상태에 있으면 열의 발생량이 많아도 열이 축적되기 어렵고, 반면에 방열되기 어려운 상태에 있으면 발열량이 적어도 충분히 열이 축적될 수 있기 때문이다. 따라서, 자연발화의 특징은 열의 축적과정에 있으며, 자연발화 현상은 환경 조건에 깊은 관계를 가지는 현상이라고 할 수 있다.

또한 비표면적이 큰 분말일수록 제조직후 또는 분쇄직후에 기체를 흡착하여 평형에 도달하지 않은 경우에 주위의 기체를 흡수하여 발열함과 동시에 산화발열이 가해져서 발화하는 경우가 있다.

2. 실험장치 및 실험방법

2-1. 실험장치

본 연구에 사용한 실험장치의 개요는 Fig.1과 같으며, 항온조, 열전대, 온도제어장치, 기록계와 시료용기로 구성되어 있다.

항온조는 시판의 항온조를 개량한 내용적 90L(45cm x 45cm x 45cm)의 열풍순환식 항온조(신한공업제작소에서 제작)로서 내부의 온도분포를 일정하게 유지하기 위하여 Sirocco fan을 부착하여 내부공기를 강제 순환 시켰으며, 이 항온조의 가열에는 1000W의 히-터 2개를 사용하였다. 항온조 상부의 배기구에는 팬을 설치하여 설정온도보다 내부온도가 높을 때는 릴레이 스위치에 의해 팬이 작동하

게 하였다. 열전대는 2조의 Chromel-Alumel 열전대로서 직경은 0.35mm이고, 주위 온도의 제어 및 측정용과 시료의 중심온도 측정용으로 사용하였으며, 전자는 시료용기와 항온조의 벽면 중심에 설치하고, 후자는 시료용기의 중심에 설치 하였다. 온도제어장치(Konics제 EC-5600)는 프로그램의 설정에 의해 주위온도를 제어하는 방식으로 냉접점을 거친 보정된 온도를 제어할 수 있도록 하여 설정온도와 비교하고, 그 차이에 의해 1000W의 히터 2개의 전류치를 제어하고 릴레이 스위치로서 상부 팬의 작동을 on-off로 제어한다. 온도기록 장치는 Yokogawa제 Pen type 기록계(Model 4151)로 설정온도 및 시료의 중심온도를 기록하였다. 시료용기는 형상을 입방체로 하여 무한평판에 접근하도록 하였으며, 이 용기는 300mesh의 Stainless제 금망으로 만들어, 일차원 방향 이외의 면은 약 1cm의 석면판으로 단열시켰다.

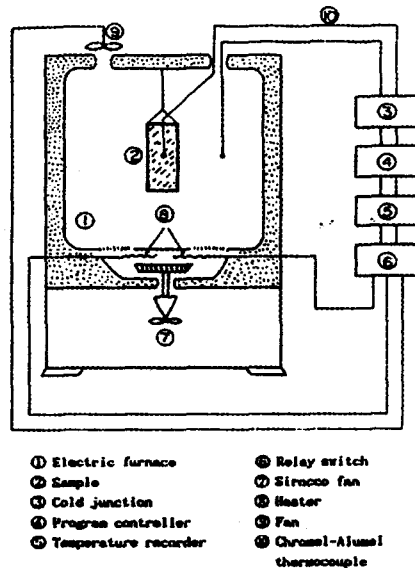


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

2-2. 실험방법

실험은 온도제어 장치의 프로그램을 미리 설정하여 소정의 온도로 가열된 항온조의 중심에 활성탄을 충전한 시료용기를 장치내에 걸고, 열전대를 시료용기의 중심부 및 시료용기와 벽면과의 공간 중앙부에 같은 높이가 되도록 설치하였다. 시료용기를 실험장치에 넣은 후 시료의 중심온도 변화를 관찰하여 중심온도가 200°C 이상으로 되었을 때를 「발화」로 판정하고, 중심온도의 최대치를 확인한 후 실험을 중지하고 중심온도가 200°C를 넘지 않으면 「비발화」로 판정하여 실험을 중지하였다. 200°C를 발화 기준으로 선정하는 것은 많은 실험을 행한 경험에서 200°C를 초과했을 때는 단시간에 400°C 이상의 고온으로 되어 발화에 이르게 되는 것이 확인되었고, 200°C를 넘지 않은 것은 모두 설정온도 부근으로 온도가 접

근하는 것에 근거하였다.

동일한 조건으로 실험을 반복하여 시료가 발화한 최저 온도와 발화하지 않았던 최고 온도와의 차이가 1°C이하로 되는 곳에서 실험을 종료하고, 양자의 평균 온도를 발화한계온도로 하였다.

3. 결과 및 고찰

시료내부 온도의 변화 형태를 알기 위하여 Chromel-Alumel열전대로서 시료중심의 온도를 기록계에 기록하였다. 실험을 행하였던 각 시료용기에 있어서의 실험 결과로부터 구한 발화한계온도를 Table 1에 나타내었으며, 용기의 크기가 커짐에 따라 발화한계온도는 낮아지는 경향을 나타내었다. 이것은 시료의 두께가 두꺼울수록 열의 축적이 용이하여 방열이 나쁘기 때문이다.

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

a [m]	T _c [K]	δ _c	ln{δ _c T _c ² / a ² }	1/T _c × 10 ³ [K ⁻¹]
1.5 × 10 ⁻²	439.66	0.878	20.4413	2.2745
2.5 × 10 ⁻²	417.66		19.3170	2.3943
3.5 × 10 ⁻²	407.66		18.7467	2.4530

또한 Fig.2와 3에는 실험을 행하였던 시료용기 중에서 용기의 크기가 소용기 (20cm × 20cm × 3cm)일때 발화와 비발화에 대한 것을 나타내었다.

Fig.2는 설정온도를 167°C로 일정하게 하고 시료용기를 실험장치에 넣은 후 실험을 시작한 시간부터 온도가 서서히 상승하다가 1시간 30분이 지남에 따라 온도가 상승하여 발화가 일어났다.

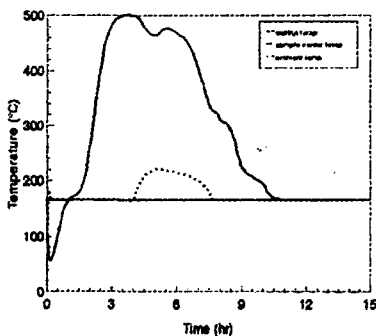


Fig 2. Temperature records for ignition of sample vessel size 20cm × 20cm × 3cm.

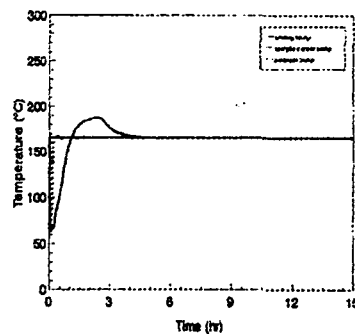


Fig 3. Temperature records for nonignition of sample vessel size 20cm × 20cm × 3cm.

Fig.3에서는 166°C에서 실험을 행한 것으로서 시간이 경과됨에 따라 온도가 서서히 상승하여 설정 온도보다 약간 상회는 했지만 결국 주위온도 부근에 이르게 되어 발화가 되지 않았다. Fig.2와 Fig.3으로 부터 구한 발화한계온도는 166.5°C였다.

4. 결 론

도장폐기물질을 시료로 하여 주위온도를 일정하게 유지했을 때의 발화한계 특성으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 주위온도를 일정하게 유지했을 때 시료 용기의 크기가 클수록 발화한계온도는 낮아지는 경향을 나타내었다.
그러므로 사업장내에서 도장폐기물을 수거 후 저장시 많은 양의 보관은 하지 않도록 해야한다.
- ② Frank-Kamenetskii의 열발화 방정식으로 부터 걸보기 활성화에너지를 구한 결과 34.73 [Kcal/mol]을 얻었다.
- ③ 작업장 또는 보관시 주위온도가 높을 경우에는(50°C이상) 유기물질이 다량 증발하고, 낮은 온도일지라도 유기물질이 증발함으로 근로자가 작업시 방독마스크 착용 및 건강에 유의해야 한다.
- ④ 작업장 주위온도가 일정하지 않고 변화가 있을 경우에는 화재의 위험성이 높다. 이것은 폐기물내의 열의 축적이 보다 용이하므로 작업장내의 높은 온도를 기준으로 관리함이 바람직하다.

참 고 문 헌

- 1) Boden, N., Cullis, C.F., & Fish, A. : J.Appl.Chem. Lond., 12, 145 (1962).
- 2) 武田久弘, 秋田一雄 : 安全工学, 14, 3, 131 (1975).
- 3) J.Adler, P.A.Barry and M.J.M.Bernal : Proc.Roy.Soc., A370, 73 (1980).
- 4) Thomas, P.H., & Bowes, P.C. : Br.J.Appl.Phys., 12, 222 (1961).
- 5) P.C.Bowes and A.Cameron : J.Appl.Chem.Biotechnol., 21, 244 (1971).
- 6) Frank-Kamenetskii, D.A. : Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics Translated by Appleton, J.P., 2nd Edn. (1969).