

# Hydroxypropyl Methyl Cellulose의 자연발화에 관한 연구

박승호 · 임우섭 · 목연수 · 이동훈 · 최재욱 · 이무진\*

부경대학교 안전공학과 · \*삼성정밀화학(주)

## 1. 서론

경제의 발전으로 인한 화학물질의 개발과 합성 등으로 새로운 물질들이 다양화됨으로서 화재에 대한 위험성이 날로 증대되고 있는 실정이다. 특히 산업현장에서 원료로 사용하거나 제품으로 만들어진 물질들이 착화원이 없음에도 불구하고 자연발화가 원인이 되어 화재, 폭발을 일으키는 사고가 빈번하고 있다. 자연발화에 관한 연구는 국내외적으로 진행되고 있지만 다종의 물질에 대한 연구에는 대단히 미흡한 실정이다. 그러므로 본 연구는 S사업장에서 생산되고 있는 HPMC에 대하여 자연발화에 대한 현상을 구명하여 이를 사용하는 작업장 등에 있어서 화재, 폭발의 예방에 대한 기초자료를 제공하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

### 2-1 실험장치

연구에 사용한 충전시 발화온도의 측정장치는 항온조, 열전대, 온도제어장치, 기록계와 시료용기로 구성하였으며, 항온조는 시판의 항온조를 개량한 내용적 90L(45cm x 45cm x 45cm)의 열풍순환식 항온조로 내부의 온도분포를 일정하게 유지할 수 있도록 되어 있다. 이 항온조는 1200℃까지 사용할 수 있는 구조로 되어 있으며, 온도측정용 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 설치하였다. 온도제어장치(Konics제 EC-5600)는 프로그램의 설정에 의해 주위온도를 제어하는 방식으로 냉접점을 거친 보정된 온도를 제어할 수 있도록 하여 설정온도와 비교하고, 그 차이에 의해 전류치를 제어한다. 온도기록 장치는 Yokogawa제 Pen type 기록계(Model 4151)로 설정온도 및 시

료 중심온도를 기록한다. 시료 용기는 형상을 입방체로 하여 무한평판에 접근하도록 하였으며, 이 용기는 300mesh의 Stainless제 금망으로 3개의 용기(20cm×20cm×7cm, 20cm×20cm×5cm, 20cm×20cm×3cm)를 만들어, 일차원 방향 이외의 면은 약 1cm의 석면판으로 단열 시켰다. 또한 분진이 운상상태에 있을때의 발화현상을 파악하기 위하여 사용한 실험장치는 발화부, 압축공기(산소/질소 혼합물)공급부, 온도제어장치로 구성되어 있으며 발화부는 외경 42cm×30cm로 제작된 KT Type의 4kw 발열체로 최고 1000℃까지 올릴 수 있으며, 전기로 내부에  $\Phi 4\text{cm} \times H26\text{cm}$ 의 석영관을 전기로 중심부에 넣고 석영관의 후면 중심부에  $\Phi 1.6\text{mm}$ 의 열전대 온도계를 삽입하여 관내부의 온도를 측정하였다. 온도조절은 PID조절기에 의하여 설정온도를 조절하였다.

## 2-2 실험방법

충전상태에서의 실험은 온도제어 장치의 프로그램을 미리 설정하여 소정의 온도로 가열된 항온조의 중심에 HPMC물질을 충전한 시료용기를 장치내에 걸고, 열전대를 시료용기의 중심부 및 시료용기와 벽면과의 공간 중앙부에 같은 높이가 되도록 설치한다. 시료용기를 실험장치에 넣은 후 시료의 중심온도 변화를 관찰하여 중심온도가 설정온도 보다 급격하게 상승하였을 때를 「발화」로 판정하였으며, 중심온도의 최대치를 확인하고 시료의 중심온도가 설정온도 부근에 도달하게되면 실험을 중지하였다. 또한 시료의 중심온도가 설정온도와 동일하게 소용기가 20시간, 중용기가 28시간, 대용기는 38시간 지속적으로 유지되었을 경우 「비발화」로 판정하고 실험을 중지하였다.

동일한 조건으로 실험을 반복하여 시료가 발화한 최저온도와 발화하지 않았던 최고 온도와의 차이가 1℃일 때 실험을 종료하고, 양자의 평균온도를 발화한계온도로 하였다. 또한 운상상태의 실험은 온도제어장치에 의해 발화부 내부를 소정의 온도로 유지하고, 실험하고자하는 산소농도로 석영관 내부를 수회 치환한 다음 시험관 내부에 시료를 충전하여 연결한 후 조정된 압력으로 발화통 내부로 이송한다. 이 때 발화통 하부에 시료가 연소하여 화염이 분출하게 되면 발화로 판정하고, 화염이 분출하지 않을 경우에는 비발화로 판정하여 시험관 내부의 잔류 분진을 제거한 후 1회의 실험을 종료한다.

## 3. 결과 및 고찰

메셀로스를 사용하여 자연발화의 실험을 위하여 항온조의 온도와 시료내부의 온도 변화를 알기 위하여 Chromel-Alumel열전대로서 시료중심의 온도를 기록계에 기록하였다. 용기의 크기가 커짐에 따라 발화한계온도가 낮아지는 경향을 나타내었다. 이것은

시료의 두께가 두꺼울수록 열의 축적이 용이하여 방열이 나쁘기 때문이라고 생각된다.

그림 1과 2는 실험을 행한 시료용기의 크기가 소용기(20cm x 20cm x 3cm)일 때 비발화와 발화에 대한 결과를 나타내었으며, 199℃에서 실험을 행한 것으로서 시간이 경과됨에 따라 온도가 서서히 상승하여 주위온도와 동일한 온도로 유지되어 발화가 되지 않았다. 또한 설정온도를 200℃로 일정하게 하고 시료용기를 실험장치에 넣은 후 실험을 시작한 시간부터 온도가 서서히 상승하다가 10시간이 지남에 따라 급격하게 상승하여 발화가 일어나고 11시간 25분 정도에서 405℃의 최고발화 온도를 기록하였으며, 주위온도도 10시간 30분이 지남에 따라 설정온도 보다 높게 나타났다. 이것은 발화의 영향으로 시료용기내의 온도가 높기 때문에 항온조의 주위온도가 상승하고 있다. 따라서 소용기에서 실험을 행하여 구한 발화한계온도는 199.5℃이었다.

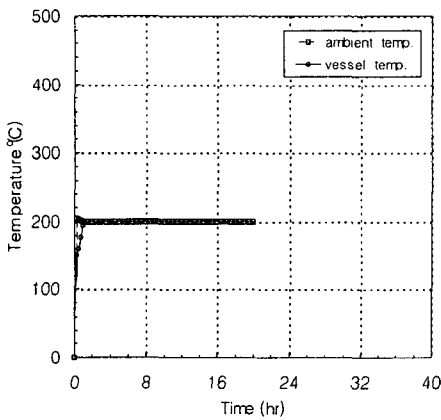


그림 1. 소용기에서의 비발화 현상

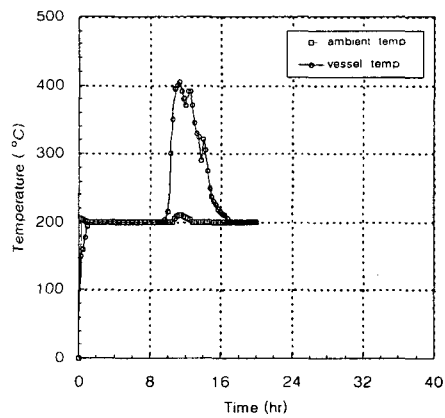


그림 2. 소용기에서의 발화 현상

21%의 산소농도하에서 분체를 관내부에 분산시켰을 경우에 있어서 HPMC의 시료량에 따라 측정된 발화온도를 그림 3에 나타내었으며, 시료량이 0.9g 일 때 가장 낮은 발화온도를 나타내었다. 따라서 공기중에서의 HPMC의 최저 운상발화온도는 364℃로 구하여졌다. 또한 분진의 이송, 저장중에 있어서 한계산소농도를 알아보기 위하여 시험장치와 시료분사시의 산소농도를 변화시켜 시료량에 따른 발화온도의 관계를 구하였으며, 그림 4에서 알 수 있는 바와 같이 산소농도가 15% 이상에서는 시료량이 증가함에 따라 발화한계농도가 낮아지는 경향을 나타내었으나, 산소의 농도가 12%에서는 시료의 농도가 0.4g까지는 발화온도가 낮아졌지만 이후 농도에서는 발화온도가 높아지다가 시료량이 0.8g 이상에서 발화가 일어나지 않았다. 그리고 산소농도를 10%로 하였을 때는

장치내의 온도를 540℃까지 상승시켜 실험을 행하였지만 발화가 일어나지 않았다. 따라서 산소농도가 10%이하에서는 높은 온도하에서도 발화의 위험성이 없는 것으로 발화한계산소농도를 구할 수 있었다. 이 값이 폭발통 시험장치에서 구한 한계산소농도보다 낮게 나타난 것은 운상발화온도를 측정할 때 시료관내에 존재하는 공기에 기인하는 것으로 생각된다.

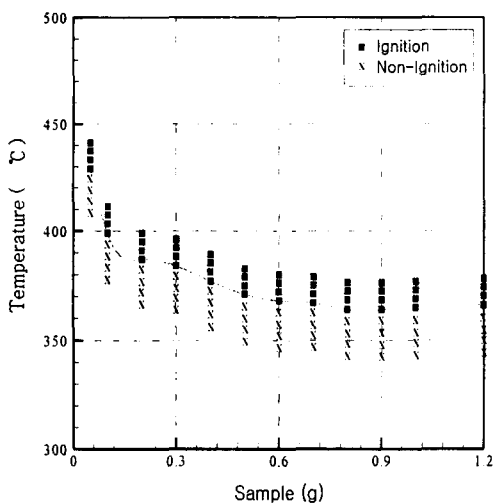


그림 3. 21% 산소에서의 시험

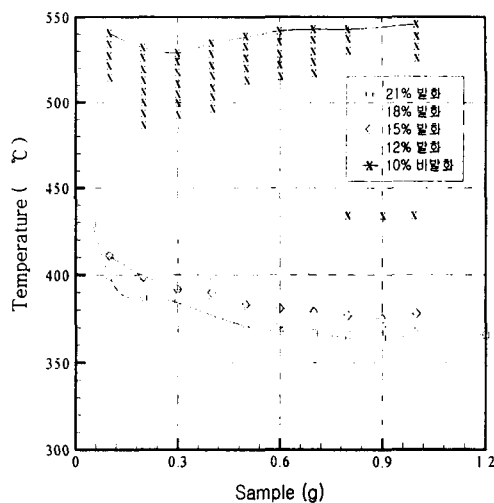


그림 4. 산소농도 변화에 대한 시험

#### 4. 결론

Hydroxy Propyl Methyl Cellulose(HPMC)를 사용하여 자연발화에 대한 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 시료를 용기내에 충전했을 경우 용기의 크기가 클수록 발화한계온도는 낮아졌으며, 소용기의 경우 199.5℃, 중용기 188.5℃ 및 대용기 180.5℃로 구하여 졌다.
- 2) Frank-Kamenetskii's의 열발화 방정식으로부터 결보기활성화 에너지를 구한 결과 20.92kcal/mol을 얻었다.
- 3) 운상상태에서의 발화온도는 21%의 산소농도하에서 최저발화온도 364℃를 구하였다.
- 4) 산소농도 10%의 실험결과 한계산소농도를 구할 수 있었다.

## 참고문헌

- 1) J. Adler, P.A. Barry and M.J.M. Bernal, "Proc.Roy.Soc.", A370, 73, 1980.
- 2) 최재욱, 목연수, 옥곤, 사공성호, "도장 폐기물의 자연발화에 관한 연구", 한국산업안전학회, 제14권 제2호, 1999.
- 3) 武田久弘, 秋田一雄, "安全工學", 14, 3, 131, 1975.