

입상활성탄의 자연발화에 관한 연구(I)

A Study on Spontaneous Ignition of Granulated Activated Carbon

목 연 수* 최 재 욱* 김 상 렬** 최 광 재***

Yun-Soo Mok, Jae-Wook Choi, Sang-Yeul Kim, Kang-Jae Choi

ABSTRACT

Spontaneous ignition characteristics were observed by performing experiments for granulated activated carbon at constant ambient temperature in an oven.

As the results of the experiments, the critical spontaneous ignition temperature of sample for large, intermediate and small vessels was 158.5°C, 165.5°C and 174.5°C, respectively.

It was found that the critical spontaneous ignition temperature decreased and the ignition induction time increased as the sample vessel size increased.

Apparent activation energy of the sample calculated from the Frank=kamenetskii's thermal ignition theory was 17.81×10^3 J/mol.

1. 서 론

오늘날의 산업사회는 새로운 화학물질의 개발, 합성과 생산이 빠른 속도로 진행되고, 화학공업도 대형화, 다양화 되어가고 있으며, 모든 부분에서의 에너지 사용량이 증대하고 있다. 특히 가연성 물질을 대량으로 수송, 저장하는 기회가 많아짐에 따라 착화원이 존재하지 않음에도 발화하는 소위 자연발화가 원인이 되어 화재, 폭발을 일으키는 사고가

발생하고 있다. 자연발화는 위험성이 잠재적이기 때문에 소홀하게 다루기 쉬워 큰 피해를 초래하는 경우가 있다. 그러므로 화재의 발생 원인을 구명할 수 있으면, 사전방지가 거의 가능함과 동시에 피해의 감소도 가능하므로 이에 대한 연구가 진행되고 있다.

자연발화(Spontaneous ignition)는 외부에서 아무런 착화원이 없는 상태에서 물질이 공기중의 상온에서 자연히 발열하고, 그 열이 장기간 축적되어 마침내 발화점에 도달되어 연소를 일으키는 현상이다.¹⁾ 단, 외부에서 가열을 행한 경우에도 발화점에 도달하는 과정이 주로 반응열의 축적에 의한 경우에는 자연발화에 포함시키는 것이 보통이다.

이와같은 정의에서 자연발화가 일어나기 위해서는

* 正會員 : 부산공업대학교 산업안전공학과

** 正會員 : 동아대학교, 화학공학과

*** 正會員 : 신광화학공업(주)

- ① 물질의 화학반응에 의해 열이 발생한다.
- ② 발생한 열이 물질의 내부에 축적된다.
- ③ 열의 축적에 의해 물질의 온도가 발화온도를 상회 한다.

고 하는 과정을 거쳐야 한다.

①과③의 조건은 물질 고유의 성질과 그것의 양에도 관계가 되는 조건이라고 할 수 있으나, 여기에서 주목되는 것은 ②의 조건이다.²⁾ 이들은 반응열의 대소라고 하는 물질 고유의 성질 보다도 물질이 놓여있는 환경 조건이 지배받는 경우가 많다. 즉, 발열되기 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 축적 과정에 있으며, 자연발화 현상은 환경 조건에 깊은 관계를 가지는 현상이라고 할 수 있다.

활성탄은 다공성이 풍부하고 비표면적이 크므로서 제조직후 또는 분쇄직후에 기체를 흡착하여 평형에 도달하지 않은 경우, 주위의 기체를 흡수하여 발열함과 동시에 산화발열이 가해져서 발화하는 경우가 있다. 또한 오늘날 유기용제를 많이 사용하는 사업장에서는 작업장의 쾌적한 환경과 화재 폭발 예방을 위해, 발산되는 유기용제 증기를 제거하기 위해 입상활성탄을 사용하는 흡착탑이 많이 사용되고 있는 실정이다.

활성탄의 자연발화에 관하여는 Takeda and Akita³⁾, Sakaguchi and Uehara⁴⁾이 분말활성탄에 대한 연구를 행하였으며, 입상활성탄에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 입상활성탄을 시료로 사용하여 항온조내의 온도를 일정하게 유지하여 시료의 발화한계온도와 겉보기 활성화에너지를 구하여 입상활성탄의 자연발화 특성을 파악 하므로써 흡착의 자연발화를 구명할 기초자료를 제공하여 화재예방에 기여코져 한다.

2. 이 론(열발화 이론)⁵⁻⁷⁾

활성탄의 자연발화에 산소가 필요 하므로 확산을

고려할 필요가 있으나, Takeda 등³⁾의 연구에 의하면 확산의 영향은 발화한계온도 부근까지는 그다지 크지 않으므로, 본 연구에서는 산소의 확산과 그에 따른 기-고간의 열전달을 고려하지 않고, 계내의 온도분포를 고려한 Frank-Kamenetskii의 열발화 이론을 적용하였다.

그러므로 Fourier의 열전도식에 Arrhenius형의 반응식을 조합시켜 축대칭 1차원의 형상을 고려하고, 열전도도가 온도와 장소에 의존하지 않는다고 하면 다음과 같이 된다.

$$C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{J}{X} \frac{\partial T}{\partial X} \right) + Q A_0 \exp^{-E/RT_0} \dots (1)$$

단, J는 형상을 나타내는 파라미터로서 J=0는 무한평판, J=1은 무한원주, J=2는 구의 경우이다. 여기서 C는 물질의 비열, ρ는 밀도, T는 계내의 평균온도, T₀는 외부온도(가열온도), K는 열전도도, X는 용기두께의 1/2, E는 활성화에너지, A₀는 빈도 인자, R는 기체상수를 나타낸다.

(1) 식을 해석하기 위해 무차원 변환을 행하여 무차원 온도 θ, 무차원 좌표 ξ, 무차원 시간 τ를 도입한다.

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} (T - T_0) \dots (2)$$

$$\xi = \frac{X}{a} \dots (3)$$

$$\tau = \frac{Kt}{C_p a^2} \dots (4)$$

(2)~(4)식을 사용하여 (1)식을 풀면 다음과 같이 된다.

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{J}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \delta \exp(\theta) \dots (5)$$

여기서 δ는 (1)식을 푸는 과정에서 발열속도항에 도입 되어야 하는 무차원 반응속도로서 Frank-Ka-

mentskii parameter라고도 하며 (6)식과 같다.

$$\delta = \frac{EQa^2 Ao \exp^{-E/RT_0}}{KR To^2} \dots\dots\dots (6)$$

(5) 식을 풀기 위한 경계조건은 다음과 같다.

$$\xi = 0 \text{에서 } \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \dots\dots\dots (7)$$

$$|\xi| = 1 \text{에서 } \theta = 0 \dots\dots\dots (8)$$

(5) 식에서 정상상태를 가정하여 $\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = 0$ 로 두고, 무한평판의 경우 $J=0$ 로 하면

(9)식과 같이 간단하게 할 수 있다.

$$\frac{d^2 \theta}{d\xi^2} + \delta \exp(\theta) = 0 \dots\dots\dots (9)$$

(9)식을 변수분리하고 적분하여 정리하면 (10)식과 같이된다.

$$\frac{1}{\sqrt{\exp \theta_m}} \log \left| \frac{\sqrt{\exp \theta_m - 1} - \sqrt{\exp \theta - 1}}{\sqrt{\exp \theta_m - 1} + \sqrt{\exp \theta - 1}} \right| - \sqrt{2\delta} = \dots\dots\dots (10)$$

(10)식을 도시하여 θ_m 의 해를 구하면 정상상태가 존재하는 조건이 얻어지고, 그 결과 발화가 일어나는 한계조건은 (11)식과 같이 된다.

$$\delta c = 0.88 \dots\dots\dots (11)$$

이상의 해석이 Frank-Kamenetskii가 풀이한 무한평판에서 자연발화가 일어날 수 있는 조건으로 본 연구에 적용하였다.

(6)식을 정리하면 (12)식으로 되고, 실험에 의해 발화한계온도를 구하면 (12)식으로부터 시료의 활성화에너지를 구할 수 있게된다.

$$\ln \frac{\delta c T_c^2}{a^2} = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_c} + \ln \frac{QAoE}{KR} \quad (12)$$

3. 실험장치 및 실험방법

3.1. 실험장치

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

항온조는 시판의 항온조를 개량한 내용적 90L(45cm * 45cm * 45cm)의 열풍순환식 항온조(신한공 업체작소)로서 내부의 온도분포를 일정하게 유지하기 위하여 Sirocco fan ⑦을 부착하여 내부공기를 강제 순환 시켰으며, 이 항온조의 가열에는 1000W의 히터 2개를 사용하였다. 항온조 상부의 배기구에는 팬⑨를 설치하여 설정온도보다 내부온도가 높을때는 릴레이 스위치⑥에 의해 팬이 작동하게 하였다. 열전대 ⑩은 2조의 Chromel-Alumel 열전대로서 분위기 온도의 제어겸 측정용과 시료의 중심 온도 측정용으로 사용하였으며, 전자는 시료용기와 항온조의 벽면중심에 설치하고, 후자는 시료용기의 중심에 설치 하였으며 열전대의 직경은 0.35mm이다. 온도제어장치(Konics제 EC-5600) ④는 프로그램의 설정에 의해 주위온도를 제어하는 방식으로 냉접점③을 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 장치⑤는 Yokogawa제 Pen type 기록계(Model 41 51)을 사용 하였다. 시료용기②는 형상을 입방체로 하여 무한평판에 접근하도록 하였으며, 이용기는 300mesh의 Stainless제 금망으로 만들어, 일차원 방향 이외의 면은 약 1cm의 석면판으로 단열시켰

Table 1. Size of sample vessel.

Vessel	Size
Large	20 * 20 * 7cm
Intermediate	20 * 20 * 5cm
Small	20 * 20 * 3cm

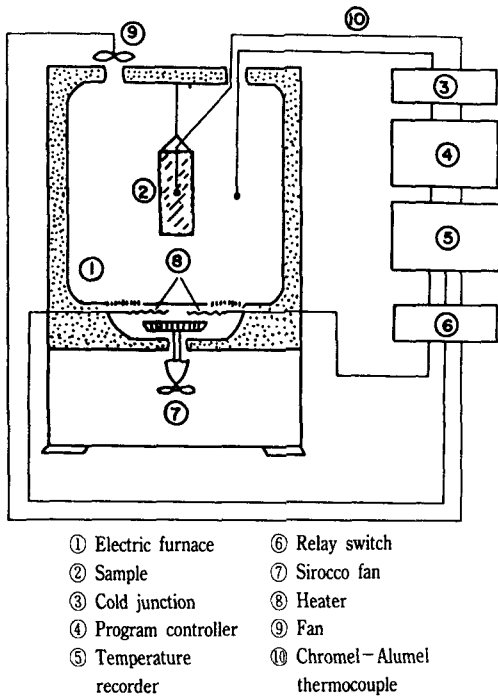


Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

으며, 시료용기의 크기는 Table 1과 같다.

3.2. 시료

산업체의 유기용제 흡착용으로 많이 사용되고 있는 입상활성탄은 그 종류가 상당히 많으나, 본 실험에서는 식물계 원료로, 부활도가 낮은 입상활성탄(8*12mesh)을 사용하였다. 본 실험에 사용한 시료와 시료의 물성치는 신광화학공업(주)에서 제공하였으며, 이 활성탄의 물성치를 Table 2에 나타내었고, 이들을 그대로 이용하였다.

Table 2. Physical properties of granulated activated carbon used.⁸⁾

Heat conductivity K	3.9 * 10 ⁻⁶ Kcal/m.s.K
Specific heat C	0.25 Kcal/kg.K
Packing density ρ	5.2 * 10 ² Kg/m ²

3.3. 실험방법

실험은 온도제어 장치의 program을 미리 설정하여 소정의 온도로 가열된 항온조의 중심에 활성탄을 충전한 시료용기를 장치내에 걸고, 열전대를 시료용기의 중심부 및 시료용기와 벽면과의 공간 중앙부에 같은 높이가 되도록 설치한다. 시료의 중심온도 변화를 관찰하여 중심온도가 200°C 이상으로 되었을 때를 “발화”로 판정하고, 중심온도의 최대치를 확인한 후 실험을 중지한다. 실험을 12시간 계속하여도 중심온도가 200°C를 넘지않으면 “비발화”로 판정하고 실험을 중지한다. 200°C를 발화기준으로 선정한 것은 많은 실험을 행한 경험에서 200°C 초과했을 때는 단시간에 400°C 이상의 고온으로 되어 발화에 이르게 되는 것이 확인 되었고, 200°C를 넘지 않은 것은 모두 설정온도 부근으로 온도가 떨어지는 것에 근거하였다.

동일한 조건으로 실험을 반복하여 시료가 발화한 최저온도(주위온도)와 발화하지 않았던 최고온도와의 차이가 1°C 이하로 되는 곳에서 실험을 종료하고, 양자의 평균온도를 발화한계 온도로 하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 발화한계 온도

시료내부 온도의 변화 형태를 알기 위하여 시료 중심의 최고 온도와 최고온도를 기록하는 시간을 온도 기록계에 나타내어, 이로부터 앞에서 설명한 바와같이 발화와 비발화로 구분 하였으며, 시료를 실험장치에 넣고 실험을 시작한 시간에서 부터 시료중심의 온도가 200°C를 넘었을 때 까지 걸린 시간을 「발화유도시간」으로 판정하였다.

Fig.2,3의 경우는 대용기에 있어서 발화시료와 비발화시료의 중심온도와 시간과의 관계를 나타내었으며, Fig.4,5는 중용기의 경우를 Fig.6,7은 소용기의 경우를 각각 나타내었다. 또한 실험을 행하였던 것 중에서 대용기의 실험결과를 Table 3에 나타내었다.

Fig.2,4,6의 경우는 시료의 중심온도가 200°C를 넘어서면서 급격하게 상승하여 발화에 이르고 있으며,

Table 3. Experimental results for large vessel with constant ambient temperature.

Exp. No.	Ambient temp.(°C)	Ignition distinction	Sample center temp.(°C)	Maximum temp.recording time(min)	Ignition Induction time(min)
1	170	0	561.6	787.5	493.5
2	168	0	561.0	768.3	495.9
3	166	0	561.0	895.8	596.7
4	164	0	559.5	807.0	546.2
5	162	0	550.5	803.4	551.4
6	160	0	558.0	819.0	576.2
7	159	0	550.7	922.2	598.2
8	158	X	183.8	720.6	—
9	157	X	174.5	780.2	—

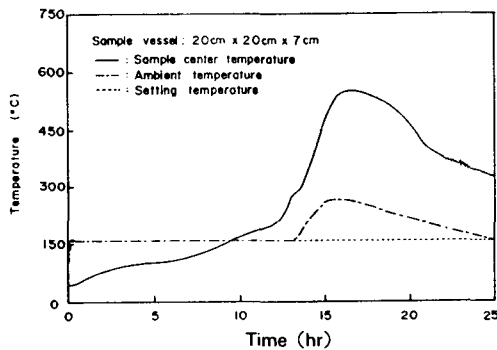


Fig.2 Relation between time and temperature (at 159°C)

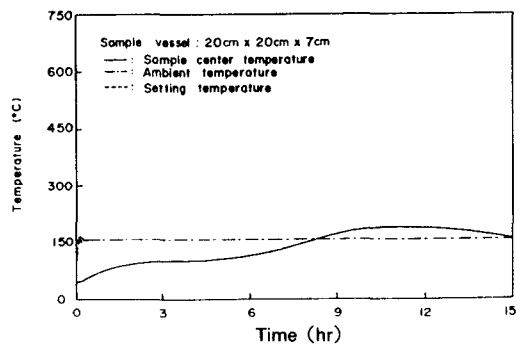


Fig.3 Relation between time and temperature (at 158°C)

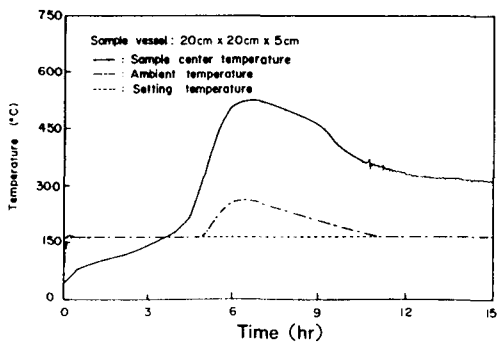


Fig.4 Relation between time and temperature (at 166°C)

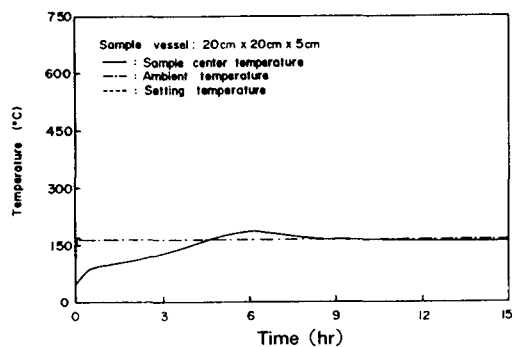


Fig.5 Relation between time and temperature (at 165°C)

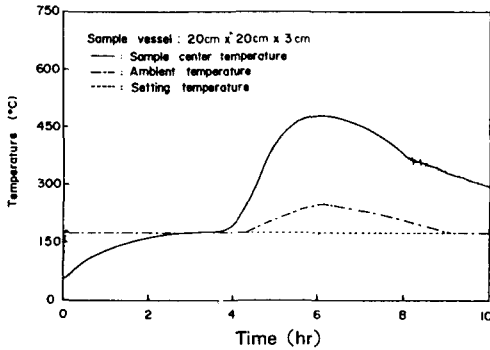


Fig.6 Relation between time and temperature (at 175°C)

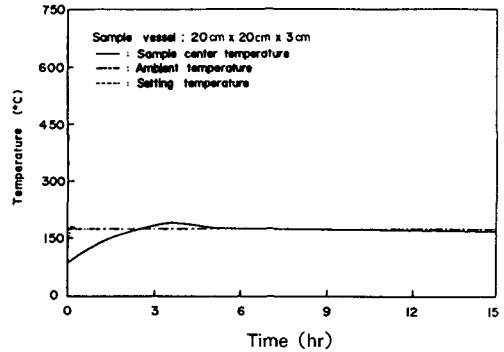


Fig.7 Relation between time and temperature (at 174°C)

Table 4. Critical spontaneous ignition temperature(CSIT) of each sample vessel.

Vessel	Thickness [m]	Packed amount [Kg]	CSIT [°C]
Large	$7.0 * 10^{-2}$	1.4	158.5
Intermediate	$5.0 * 10^{-2}$	1.0	169.5
Small	$3.0 * 10^{-2}$	0.6	174.5

Fig.3,5,7의 경우는 시료의 중심온도가 주위온도 이상으로 상승하지만 발화에 이르지 않고 주위온도 부근까지 떨어지고 있다.

또한 Fig.2,4,6에서는 시료의 중심온도가 최고치를 향해 상승함에 따라 주위온도가 제어될 수 없게 되는데, 이는 시료의 연소에 의해 발생하는 연소열 때문에 항온조내의 온도가 제어될 수 없기 때문이다.

Fig.2,4,6에서 알 수 있는 바와같이 대용기, 중용기, 소용기의 순으로 시료용기 중심의 최고온도가 낮아지고 있으며, 이는 용기내에 충전되는 시료량에 따라 발열량이 비례하고 있기 때문으로 생각된다.

또한 용기가 작아짐에 따라 발화유도시간과 시료중심 최고온도에 도달하는 시간이 짧아지고 있으며, 이는 시료층의 두께가 얇을수록 시료 표면에서 중심까지의 열전달이 빨라지기 때문이라고 생각된다. 이들 실험결과로부터 발화한계온도를 구하면 Table 4와 같다.

4.2. 겉보기 활성화에너지

앞에서 구한 발화한계온도와 Frank-Kamenetskii Parameter의 식으로 부터 얻어지는 (12)식에서 겉보기 활성화에너지를 구하였다.

(12)식에서 $\ln \frac{QA_0E}{\delta c T_c^2 K R \frac{1}{T_c}}$ 와 $\frac{E}{R}$ 는 언제나 상수가 되므로, $\ln \frac{\delta c T_c^2}{a^2}$ 을 $\frac{1}{T_c}$ 에 대하여 도시하면 Fig. 8에서와 같이 직선이 얻어진다. 또한 Fig.8에는 발화와 비발화를 나타내는 실험 결과도 동시에 나타내었으며, 이 결과를 최소자승법으로 정리하면 다음의 식을 얻을 수 있고, 이때의 상관계수는 -0.9590이 되었다.

$$\ln \frac{\delta c T_c^2}{a^2} = 68.3 - 21.418 * 10^3 * \frac{1}{T_c} \dots \dots \dots (13)$$

(13)식으로부터

$$\frac{E}{R} = 21.418 \cdot 10^3 \text{ [K]} \dots\dots\dots (14)$$

가 얻어지고 겉보기 활성화에너지

$$E = 17.81 \cdot 10^3 \text{ [J/mol]} \dots\dots\dots (15)$$

로 된다.

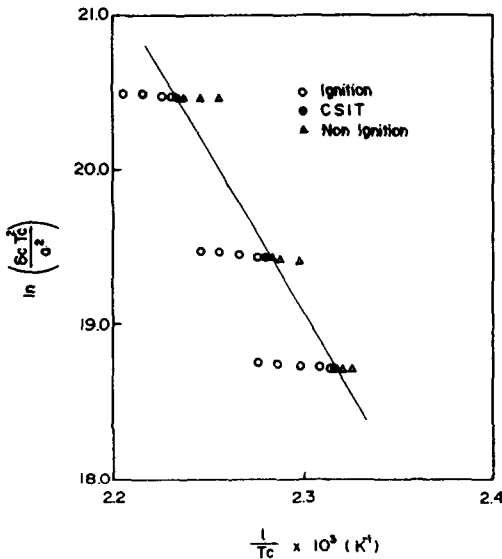


Fig.8. Relation between $\ln \frac{\delta c T_c^2}{a^2}$ and $\frac{1}{T_c}$

5. 결론

주위온도를 일정하게 하여 입상활성탄의 자연발화에 관한 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

① 대용기의 경우, 발화로 판단되는 온도는 159℃ 이고, 비발화로 판단되는 온도는 158℃ 였으며, 이들로 부터 발화한계온도는 158.5℃ 가 되었다.

② 중용기의 경우, 발화로 판단되는 온도는 166℃ 이고, 비발화로 판단되는 온도는 165℃ 였으며, 발화한계온도는 165.5℃ 가 되었다.

③ 소용기의 경우, 발화로 판단되는 온도는 175℃ 이고, 비발화로 판단되는 온도는 174℃ 였으며, 발화한계온도는 174.5℃ 가 되었다.

④ 용기의 크기가 클수록 발화한계온도는 낮아지는 경향을 나타내었으며, 발화유도 시간은 길어지는 경향을 나타내었다.

⑤ Frank-Kamenetskii의 열발화 방정식으로부터 겉보기 활성화에너지를 구한 결과 $17.81 \cdot 10^3$ [J/mol] 였다.

참 고 문 헌

- 1) 北川徹三, 化學安全工學, 日刊工業新聞社, (1971)
- 2) 梅田聰, 橫濱國立大學校 修士論文, (1989)
- 3) 武田久弘, 秋田一雄, 安全工學, 14, 3, 131(1975)
- 4) 坂口義孝, 上原陽一, 安全工學, 27, 2, 70(1988)
- 5) 安全工學協會編, 火災, 海文堂, (1982)
- 6) 武田久弘, 工業化學協會誌, 38, 5, 244(1976)
- 7) 平野敏右, 燃燒學, 海文堂, 97(1986)
- 8) 信光化學工業(柱) 資料