



## 도장 폐기물의 자연발화에 관한 연구

### A Study on Spontaneous Ignition of Painting Waste

최재욱\* · 목연수\* · 옥 곤\*\* · 사공성호\*\*\*  
J.W. Choi · Y.S. Mok · G. Ok · S.H. Sakong  
(1998년 8월 21일 접수, 1998년 11월 24일 채택)

#### ABSTRACT

The characteristics of spontaneous ignition of painting waste was investigated at constant ambient temperature in oven.

As the results of experiments, the spontaneous ignition temperature decreased as the sample vessel became large, and the spontaneous ignition temperature of the sample in small, intermediate and large vessels was 165.5°C, 144.5°C and 134.5°C respectively.

The apparent activation energy calculated by the Frank-Kamentskii's thermal ignition theory was 34.73 kcal/mol.

#### 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 자주 발생하고 있다.

또한 자연발화는 위험성이 잠재적이기 때문에 소홀하게 다루기 쉬워 큰 피해를 초래하는 경우가 있다.

자연발화는 외부에서 아무런 착화원이 없는 상태에서 물질이 공기중 상온에서 자연적으로 발열하고, 그 열이 장기간 축적되어 마침내 발화점에 도달되어 연소를 일으키는 현상이다<sup>1)</sup>. 또한 외부에서 화염, 전기불꽃 등의 착화원을 주지 않고 물질을 공기중에서 가열을 행한 경우

\* 부경대학교 산업시스템·안전공학부

\*\* 부경대학교 지구환경과학부

\*\*\* 한국소방검정공사

에도 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 축적 과정에 있으며, 자연발화 현상은 환경 조건에 깊은 관계를 가지는 현상이라고 할 수 있다.

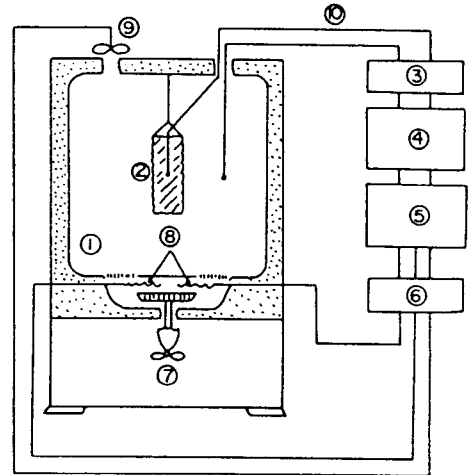
자연발화에 관한 연구는 Takeda와 Akita<sup>2)</sup>는 주위온도가 일정할 때 산소화산에 따른 자연발화에 미치는 영향에 대한 연구를 하였고, Sagaguchi와 Uehara<sup>3)</sup>는 주위온도 변화에 의한 분말활성탄의 자연발화에 대하여 연구를 행하였다. 또한 Adler 등<sup>4,5)</sup>은 Frank-Kamenetskii의 이론을 응용한 주기적인 온도변화를 정현곡선상으로 변화했을 때의 온도변화가 발화한계온도를 저하시키는 것을 이론적으로 도입하였고, Thomas 등<sup>6)</sup>은 셀룰로오스 물질의 반응열에 의한 자연발화에 있어서의 모델에 대한 연구를 행하였다. 일반적으로 자연발화는 일일온도변화와 산소농도 변화에 따라서 많은 영향을 받으므로 Mok 등<sup>7)</sup>은 산소농도 변화에 따른 활성탄의 자연발화에 대한 연구를 행하였으며, Bowes와 Cameron<sup>8)</sup>은 활성탄의 일기 온도변화에 따른 자연발화의 영향을 연구하였고, Bowes<sup>9)</sup>는 Adler 등의 주기적인 온도변화에 따른 연구를 바탕으로 발화한계온도에 대한 근사식을 전개하였다.

본 연구에서는 도장작업 후 발생된 도장 폐기물질이 작업장내에서 화재로 인한 위험을 초래하는 경우가 종종 발생되고 있는 상황에 대하여 그 원인이 도장 폐기물의 집적에 의한 자연발화에 기인할 것이라고 판단된다. 따라서 도장 폐기물을 시료로 사용하여 항온조내의 온도를 일정하게 유지하여 시료의 자연발화 현상을 구명함과 동시에 발화한계온도를 실험적으로 구하고, 걸보기 활성화에너지를 구하여 자연발화 특성을 파악함으로써 화재·폭발 예방의 기초 자료를 제공하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

### 2.1 실험장치

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



- |                       |                         |                                 |
|-----------------------|-------------------------|---------------------------------|
| 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

항온조는 시판의 항온조를 개량한 내용적 90 L(45cm×45cm×45cm)의 열풍순환식 항온조(신한공업제작소에서 제작)로서 내부의 온도분포를 일정하게 유지하기 위하여 Sirocco fan을 부착하여 내부공기를 강제 순환시켰으며, 이 항온조의 가열에는 1000W의 히터 2개를 사용하였다. 항온조 상부의 배기구에는 팬을 설치하여 설정 온도보다 내부온도가 높을 때는 릴레이 스위치에 의해 팬이 작동하게 하였다. 열전대는 2조의 Chromel-Alumel 열전대로서 직경은 0.35mm이고, 주위 온도의 제어 및 측정용과 시료의 중심 온도 측정용으로 사용하였으며, 전자는 시료용기와 항온조의 벽면중심에 설치하고, 후자는 시료용기의 중심에 설치하였다. 온도제어장치(Konics제 EC-5600)는 프로그램의 설정에 의해 주

위온도를 제어하는 방식으로 냉접점을 거친 보정된 온도를 제어할 수 있도록 하여 설정온도와 비교하고, 그 차이에 의해 1000W의 히-터 2개의 전류치를 제어하고 릴레이 스위치로서 상부 팬의 작동을 on-off로 제어한다. 온도기록 장치는 Yokogawa제 Pen type기록계(Model 4151)로 설정온도 및 시료중심온도를 기록한다. 시료 용기는 형상을 입방체로 하여 무한평판에 접근하도록 하였으며, 이 용기는 300mesh의 Stainless 제 금망으로 만들어, 일차원 방향 이외의 면은 약 1cm의 석면판으로 단열 시켰다.

2.2 실험재료

산업체에서 사용되는 도장용 페인트는 사용되는 물질과 용도에 따라서 그 종류는 대단히 많으나 본 연구에 사용된 실험재료는 우레탄 변성 알키드계 도료로서 구성 성분과 함유량을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Composition of the used painting waste

Chemical material	Contain content (%)
Alkyd modified urethane resin	17
Zinc phosphate	15
Titanium dioxide	7
Talc	18
Iron oxide yellow	3
Xylene	7
Toluene	25
Methyl alcohol	3
Additive	5

2.3 실험방법

실험은 온도제어 장치의 프로그램을 미리 설정하여 소정의 온도로 가열된 항온조의 중심에 도장폐기물질을 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 200℃ 이상으로 되었을 때를 「발화」로 판정하고, 중심온도의 최대치를 확인한 후 실험을 중지하고 중심온도가 200℃를 넘지 않으면 「비발화」로 판정

하고 실험을 중지한다. 200℃를 발화 기준으로 선정된 것은 많은 실험을 행한 경험에서 200℃를 초과했을 때는 단시간에 400℃ 이상의 고온으로 되어 발화에 이르게 되는 것이 확인되었고, 200℃를 넘지 않은 것은 모두 설정온도 부근으로 온도가 접근하는 것에 근거하였다.

동일한 조건으로 실험을 반복하여 시료가 발화한 최저온도와 발화하지 않았던 최고온도와의 차이가 1℃일 때 실험을 종료하고, 양자의 평균 온도를 발화한계온도로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도장 폐기물의 자연발화 및 발화한계온도

도장 폐기물 시료를 사용하여 자연발화 실험을 행했을 때, 이 시료가 자연발화 한다는 것이 판명되었으며, 시료내부 온도의 변화 형태를 알기 위하여 Chromel-Alumel열전대로서 시료중심의 온도를 기록계에 기록하였다. 실험을 행하였던 각 시료용기에 있어서의 실험 결과로부터 구한 발화한계온도를 Table 2에 나타내었으며, 용기의 크기가 커짐에 따라 낮아지는 경향을 나타내었다. 이것은 시료의 두께가 두꺼울수록 열의 축적이 용이하여 방열이 나쁘기 때문이라고 생각된다.

Table 2 Relation between critical spontaneous ignition temperature and thickness in each sample vessel

a (m)	T <sub>c</sub> (K)	δ <sub>c</sub>	$\ln\left(\frac{\delta_c T_c^2}{a^2}\right)$	$\frac{1}{T_c} \times 10^3 [K^{-1}]$
1.5 × 10 <sup>-2</sup>	438.66		20.4367	2.2797
2.5 × 10 <sup>-2</sup>	417.66	0.878	19.3170	2.3943
3.5 × 10 <sup>-2</sup>	407.66		18.7467	2.4530

Fig. 2와 3에는 실험을 행한 시료용기의 크기가 소용기(20cm×20cm×3cm)일 때 발화와 비발화에 대한 결과를 나타내었다.

Fig. 2는 설정온도를 166℃로 일정하게 하고 시료용기를 실험장치에 넣은 후 실험을 시작한 시간부터 온도가 서서히 상승하다가 1시간 45분

이 지남에 따라 급격하게 상승하여 발화가 일어나고 3시간 30분 정도에서 최고발화 온도를 기록하였으며, 주위온도도 4시간이 지남에 따라 설정온도 보다 높게 나타났다. 이것은 발화의 영향으로 시료용기내의 온도가 높기 때문에 항온조의 주위온도가 상승하고 있다.

Fig. 3에서는 165°C에서 실험을 행한 것으로서 시간이 경과됨에 따라 온도가 서서히 상승하여 설정온도 보다 상회는 했지만 결국 주위온도 부근에 이르게 되어 발화가 되지 않았다. Fig. 2와 Fig. 3으로부터 구한 발화한계온도는 165.5°C였다.

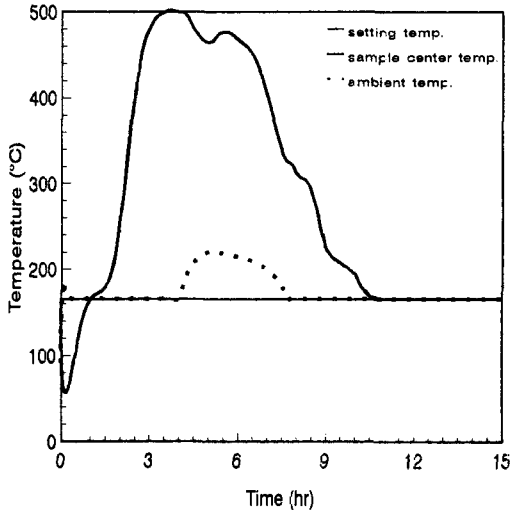


Fig. 2 Relation between time and temperature (sample vessel size 20cm×20cm×3cm)

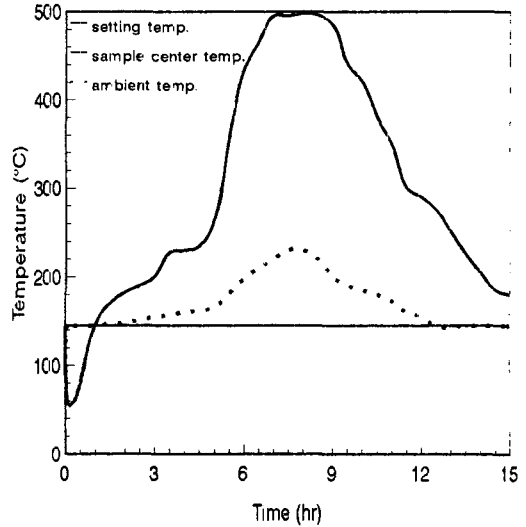


Fig. 4 Relation between time and temperature (sample vessel size 20cm×20cm×5cm)

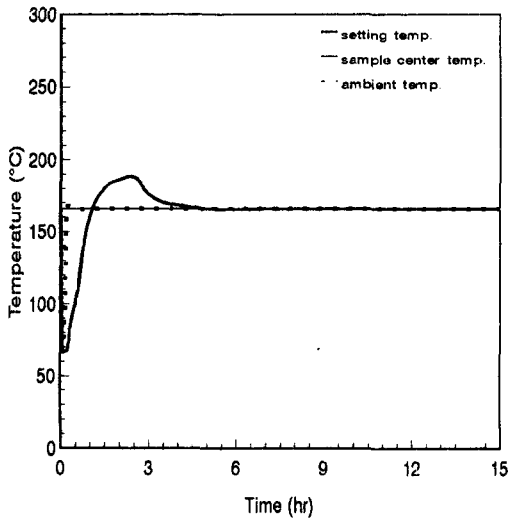


Fig. 3 Relation between time and temperature (sample vessel size 20cm×20cm×3cm)

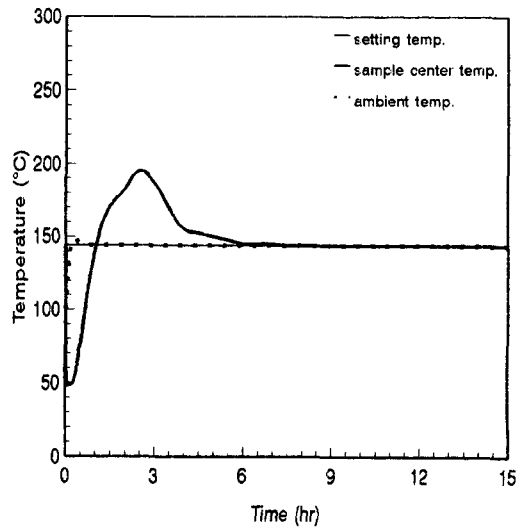


Fig. 5 Relation between time and temperature (sample vessel size 20cm×20cm×5cm)

Fig. 4, 5는 중용기(20cm×20cm×5cm)일 때의 발화와 비발화를 나타내었으며, Fig. 6과 7에는 대용기(20cm×20cm×7cm)일 때의 결과를 나타내었다.

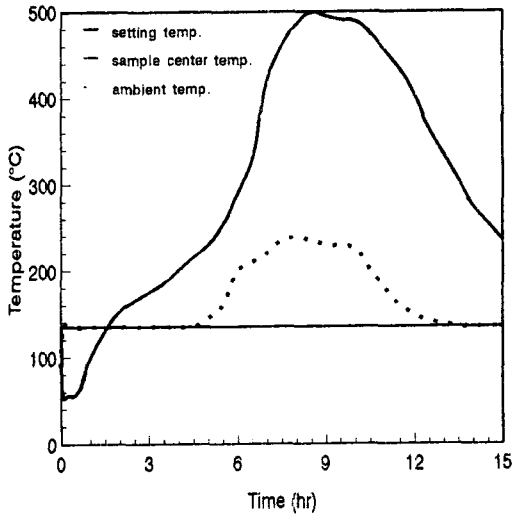


Fig. 6 Relation between time and temperature (sample vessel size 20cm×20cm×7cm)

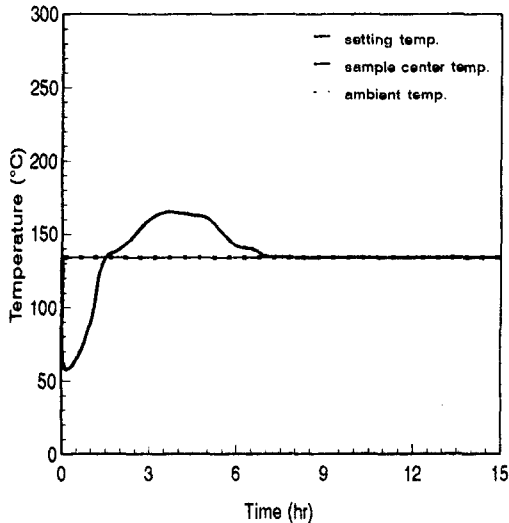


Fig. 7 Relation between time and temperature (sample vessel size 20cm×20cm×7cm)

Fig. 2, 4, 6에서 알 수 있는 바와 같이 용기의

크기가 커짐에 따라 발화유도시간과 시료중심의 최고온도에 도달하는 시간이 길어지고 있다. 이는 시료층의 두께가 두꺼울수록 시료의 표면에서 중심까지의 열전달이 어렵기 때문이다.

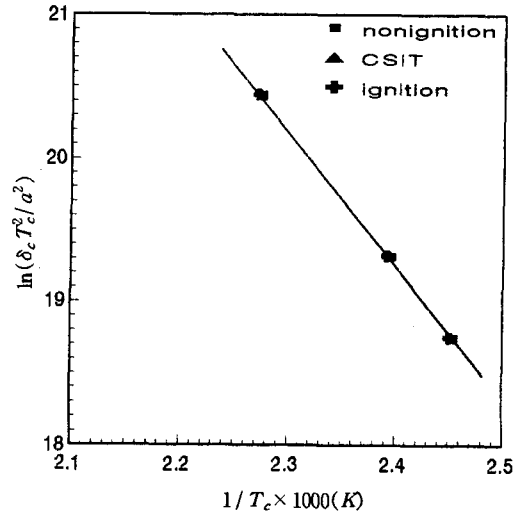


Fig. 8 Determination of activation energy

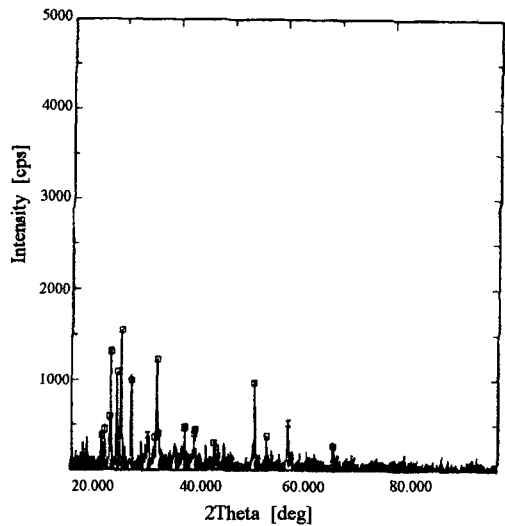


Fig. 9 X-ray diffraction pattern of the used painting waste

### 3.2 걸보기 활성화에너지

각 시료 용기에 있어서 구한 발화한계온도와

Frank-Kamenetskii Parameter의 식으로부터 얻어지는 식(2)에서 겔보기 활성화에너지를 구하였다<sup>10,11)</sup>.

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

식(1)을 정리하면 식(2)로 된다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_c} + \ln \frac{QA_0E}{KR} \dots\dots (2)$$

식(2)에서  $\ln(QA_0E/KR)$ 와  $E/R$ 는 언제나 상수가 되므로,  $\ln(\delta_c T_c^2/a^2)$ 을  $1/T_c$ 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  $-0.948$ 이 되었다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = 81.19 - 17.48 \times 10^3 \times \frac{1}{T_c} \dots\dots (3)$$

식(3)으로부터

$$\frac{E}{R} = 17.48 \times 10^3 [K] \dots\dots\dots (4)$$

가 얻어지고 겔보기 활성화에너지를

$$E = 34.73 [Kcal/mol] \dots\dots\dots (5)$$

를 구하였다.

### 3.3 자연발화 예방대책

실험에서 도장폐기물의 자연발화는 시료용기가 클수록 열의 축적이 용이하여 발화한계온도가 낮아졌으므로, 다음과 같은 예방대책이 요망된다.

- 1) 사업장내에서 발생하는 도장폐기물은 즉시 수거하여 물속에 침투시키는 방법으로 처리하는 것이 바람직하다
- 2) 도장에 사용되는 도료 및 용제의 특성을 파악하고, 이들 폐기물의 자연발화 유무를 실험적으로 검증한 후 예방대책을 강구하여야 한다.
- 3) 작업장에는 항상 소화기구를 갖추어 자연발화 등으로 인한 화재발생시 즉각적인 소화활동이 실시될 수 있도록 하여야 한다.
- 4) 자연발화가 발생하기전에 악취와 유기물질의 증발 및 연기의 발생이 많으므로 근로자는 작업시 반드시 방독 마스크를 착용하는 것이

바람직하다.

## 4. 결 론

도장폐기물을 시료로 자연발화 실험을 행하여 자연발화 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 시료 용기의 크기가 클수록 발화한계온도는 낮아지는 경향을 나타내었으며, 소용기의 경우  $165.5^\circ\text{C}$ , 중용기  $144.5^\circ\text{C}$ , 대용기  $134.5^\circ\text{C}$ 로 사업장내에서 자연발화의 위험성이 상존함을 알 수 있다.
- 2) Frank-Kamenetskii의 열발화 방정식으로부터 겔보기활성화에너지를 구한 결과  $34.73 \text{ Kcal/mol}$ 을 얻었다.

### 기 호 설 명

- $A_0$ : 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]
- $T_0$ : ambient average temperature [k]
- $T_c$ : critical spontaneous ignition temperature [k]
- $\delta_c$ : critical Frank-Kamenetskii parameter for constant ambient temperature [-]
- $K$ : thermal diffusivity [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]

### 참 고 문 헌

- 1) 北川徹三, "化學安全工學", 日刊工業新聞社, 1971.
- 2) 武田久弘, 秋田一雄, "安全工學", 14, 3, 131, 1975.
- 3) 坂口義孝, 上原陽一, "安全工學", 27, 2, 70, 1988.
- 4) J. Adler, P.A. Barry and M.J.M. Bernal, "Proc.Roy.Soc.", A370, 73, 1980.

- 5) J. Adler and D.M. Herbert, "Ibid.", A384, 455, 1982.
  - 6) Thomas, P.H., & Bowes, P.C., "Br.J.Appl. Phys.", 12, 222, 1961.
  - 7) 목연수, 최재욱, 류동현, 최일근, 김상렬, "산소농도 변화에 따른 입상활성탄의 자연발화에 관한 연구", 한국산업안전학회, Vol.10, No. 2, pp. 84~91, 1995.
  - 8) P.C. Bowes and A. Cameron, "J.Appl.Chem. Biotechnol.", 21, 244, 1971.
  - 9) P.C. Bowes, "Self-Heating", Chapter 10, Elsevier, 1984.
  - 10) 安全工學協會編, "火災", 海文堂, 1, 26, 1983.
  - 11) Frank-Kamenetskii, D.A., "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics Translated by Appleton, J.P.", 2nd. 1969.
-