

밀가루의 열분해 특성과 활성화 에너지에 관한 연구

권승렬 · 최재욱[†] · 이동훈 · 최재진^{*}

부경대학교 안전공학부 · ^{*}한국화학연구원
(2009. 10. 5. 접수 / 2009. 12. 1. 채택)

A Study on the Activation Energy and Characteristics of the Heat Decomposition of Flour

Sung-Yul Kwon · Jae-Wook Choi[†] · Dong-Hoon Lee · Jae-Jin Choi^{*}

Division of Safety Engineering, Pukyong National University

^{*}Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received October 5, 2009 / Accepted December 1, 2009)

Abstract : After examining the characteristics of the heat decomposition of the 80~120mesh flour using the Mini cup pressure vessel test and determining the apparent activation energy in a spontaneous combustion, the conclusion is as follows. The heat decomposition of flour occurs at around 100°C and the peak for the maximum rise in pressure appears at around 290°C. The decomposition pressure against various temperature in the vessel shows the maximum value of 4.7kg/cm² approximately at 440°C. When the thickness of the sample is 3cm, the maximum temperature and the critical temperature of ignition are 398°C and 204.5°C, respectively; the critical temperature is 194.5°C when the thickness of the sample is 5cm, and 182.5°C when the sample is 7cm. In addition, the apparent velocity calculated using the method of least squares is 35.0407Kcal/mol.

Key Words : heat decomposition, apparent activation energy, spontaneous combustion, critical temperature, least squares

1. 서론

가연성분진을 생산, 가공, 수송, 저장하는 공정에서는 분진에 의한 폭발이나 자연발화의 위험성은 항상 존재하고 있으며, 불의의 사고를 예방하기 위해서는 무엇보다 중요한 과제가 분진의 화재·폭발에 대한 기초 자료를 확보하는 것이다.

가연성 분진의 화재·폭발을 예방하기 위한 기초 자료로는 위험특성치가 있으며, 폭발하한계(LEL : lower explosive limit), 최소착화에너지(MIE : minimum ignition energy), 최대폭발압력(maximum explosion pressure), 폭발압력상승속도(rate of explosion pressure rise), 한계산소농도(limiting oxygen concentration), 최저발화온도(minimum ignition temperature) 등이 있다¹⁻⁴⁾.

실제 산업현장에서 생산되어지는 분진의 위험 특성치 들은 반드시 실험을 통하여 정확히 파악되어

져야 한다. 그 이유로는 분체가 어떠한 종류이며, 어떠한 형태로 존재해 있는가에 따라서 화재나 폭발에 대한 위험 특성치 들이 완전히 달라지기 때문이다.

이러한 분진 폭발에 관한 연구는 1980년 영국에서 조직된 분진폭발전문위원회의 권고로 ASTM, IEC, ISO 등에서 분진폭발 위험 특성치의 측정방법에 대한 국제적 기준이 마련되었다⁵⁻⁷⁾.

Eckhoff⁸⁾는 가연성 물질에 대한 최소착화에너지에 관한 연구를 하였으며, 이러한 연구 결과들을 바탕으로 목 등⁹⁾은 기초연구로서 소나무 분진의 최소 착화에너지와 폭발하한계 측정에 관한 연구와 MBS의 분진폭발 특성에 관한 연구를 수행하였다.

자연발화는 시료의 퇴적 상태에 따라 저온에서도 출화(出火)할 수 있기 때문에, 화재원인에 대하여 밝혀 내지 못하는 경우가 종종 있다. 따라서 자연 발화 실험에서는 시료의 두께를 달리하여 최저발화 온도를 찾아냄으로서 퇴적 상태에서의 걸보기 활성화 에너지 값을 계산할 수 있고, 자연발화온도를 예

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

상 할 수 있으며, 이를 바탕으로 화재 예방에 중요한 기초 자료를 얻을 수 있다.

이러한 분진의 자연발화에 대한 연구로는 최근에 Lu 등¹⁰⁾이 석탄혼합가스의 저온발화에 관한 연구를 하였으며, 국내에서는 최 등¹¹⁾이 활성탄, 도장폐기물질 등에 의한 자연발화 현상과 정 등¹²⁾이 유기과산화 물질의 자연발화 및 폭발거동에 관한 연구를 하였다. 또한 가연성 물질은 온도의 변화에 따른 열분해거동이 대단히 중요함으로 온도의 상승에 따라 압력의 변화를 측정함으로써 물질의 특성을 파악할 수 있다^{13,14)}.

또한 최근의 사고들은 분진 특성상 그 구성성과 입자형태에 따라서 다양한 결과를 나타내기 때문에 기존의 실험 자료로서는 예방을 하기 어려운 측면이 많다. 예를 들어보면 보다 작은 입자를 추구하는 나노(nano)기술은 분진의 위험성을 급격히 증가 시켰으며, 새로운 코팅기술은 분진의 특성을 완전히 변화시키기에 충분한 역할을 해왔다. 이러한 이유들로 새롭게 생산되어진 미세분진들은 그 위험특성치 들을 이론적으로 얻기가 매우 어려우므로, 반드시 실험을 통해서 구해진 값으로 화재나 폭발에 대한 예방대책을 수립하여야 한다.

그러므로 본 연구에서는 80~120mesh의 밀가루를 사용하여 소형 압력밀폐용기를 사용하여 온도변화에 따른 발화특성을 파악하고, 시료용기의 변화에 따른 발화한계온도를 구하고 걸보기활성화에너지를 구하였다.

2. 이론적 고찰

2.1. 소형 밀폐압력용기에 의한 분해 특성

유엔 경제사회이사국의 위험물 운송에 관한 전문가 위원회(United Nations Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods)에서는 위험물의 분류과정, 시험방법 등을 권고사항으로 규정하여 수송·취급과정에서 안전을 확보할 수 있도록 전 세계적으로 권장하고 있으며, 이것은 Orange book⁸⁾에 수록되어 있다¹⁵⁾.

이 분야에서 MEK-PO는 밀폐조건하에서 가열된 물질의 분해 격렬도를 측정하는 방법으로 압력용기시험을 추천하고 있으며, 이 방법에는 Koenen test, Dutch Pressure Vessel Test(DPVT) 및 United States Pressure Vessel Test(USPVT) 등이 있다. 이들 중 DPVT와 USPVT는 다음과 같은 문제점이 지적되고 있다.

- ① 분해곡선의 분해개시온도가 비점에 가까울 때 위험성의 측정이 불명확하다.
- ② 시료용기 속에 있는 시료가 가끔 증류되고 용기의 냉각부분에서 응축되어 위험성 평가의 불확실성을 초래한다.
- ③ 시험 결과의 재현성이 좋지 못하다.
- ④ 시험방법은 위험성의 상대적 비교는 가능하나 절대평가는 불가능하다.

결과적으로 위에서 언급한 문제점을 극복하기 위해서 K. Hasegawa와 J. Peng¹³⁾이 개량형 밀폐압력용기시험법(modified closed type of pressure vessel test)를 고안하였으며, 다음과 같은 관점에 바탕을 두고 설계되었다.

- ① 밀폐압력용기를 사용한다.
- ② 분해 격렬도를 평가하기 위하여 온도와 압력의 시간적 변화를 측정한다.
- ③ 시료용기 전체가 균일하게 점진적으로 가열된다.
- ④ 시료의 분해가 촉진되는 것을 피하기 위해 얇은 유리관이 시료용기로 사용된다.
- ⑤ 압력용기, 전기히터, 시험통제 및 자료분석을 위한 소프트웨어의 소형화에 의해 실험이 아주 효율적으로 실행된다.

이러한 장점들을 OECD - IGUS - EOS(Organization for Economic Cooperation and Development-International Group of Experts on the Explosion Risks of Unstable Compounds-Energetic and Oxidizing Substances)에서 논의되어, UN recommendations에 제안되어져 있다.

2.2. 자연발화 이론

자연발화는 열의 축적 과정에서 나타나는 것으로 내부에서의 방열과 발열의 속도균형에 문제가 있는 것이다. 방열이 큰 조건에서는 이에 대응하는 발열을 얻기 위하여 가열온도가 높지 않으면 안 되고, 역으로 방열이 작게 되면 낮은 온도에서도 발화가 일어난다.

즉, 발화라고 하는 현상은 기본적으로 미연소 상태에서 연소라고 하는 일종의 비정상상태로 전이하는 과도현상이다. 따라서 발화는 항상 비정상적인 문제이며, 이와 같이 전이가 일어나기 위해서는 물질과 에너지에 관한 특정 조건이 만족되어야 한

다. 보통 이들을 발화의 한계조건이라고 부르며, 물질조건으로서는 연소한계(폭발한계), 에너지조건으로서는 발화온도와 발화에너지가 편리한 지표로서 사용되고 있다.

일반적으로 열발화 이론은 두 가지로 설명할 수 있으며, 액체의 자연발화는 Semenov 이론을 적용하고, 고체의 자연발화는 Frank-Kamenetskii의 열발화이론을 적용하는 것이 바람직하다.

가연성 고체물질의 자연발화에는 산소가 필요하므로 확산을 고려할 필요가 있으나, 武田¹⁶⁾의 연구에 의하면 확산의 영향은 발화한계온도 부근까지는 그다지 크지 않으므로, 본 연구에서는 산소의 확산과 그에 따른 기체-고체간의 열전달을 고려하지 않고, 계 내의 온도분포를 고려한 Frank-Kamenetskii의 열발화 이론을 적용하였다.

따라서 Fourier의 열전도식에 Arrhenius형의 반응식을 조합시켜 축대칭 1차원의 형상을 고려하여 열전도도가 온도와 장소에 의존하지 않는다고 하고, 0차 반응으로 보면 에너지방정식은 식 (1)이 된다.

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

여기서 K는 열전도율이며, X는 반경방향의 좌표이고, J는 형상을 나타내는 파라미터로서 J=0은 무한 평판, J=1은 무한원주, J=2는 구의 경우이다.

식 (1)을 해석하기 위해 무차원 변환을 위하여 무차원 온도 θ , 무차원 좌표 ξ , 무차원 시간 τ 를 도입한다.

$$\theta = \frac{E}{RT_a} (T - T_a) \quad (2)$$

$$\xi = \frac{X}{a} \quad (0 \leq \xi \leq 1) \quad (3)$$

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

여기서 a는 원통과 구의 반경 및 평판 두께의 반을 나타내며, 식 (2)~(3)을 사용하여 식 (1)을 풀면 식 (5)와 같이 된다.

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

여기서 δ 는 식 (1)을 푸는 과정에서 발열속도 항에

도입되어야 하는 무차원 반응속도로서 Frank-Kamenetskii의 파라미터라고도 하며 식 (6)와 같다.

$$\delta = \frac{E Q a^2 C_0^* A_0 \exp(-E/RT_a)}{KRT_a^2} \quad (6)$$

식 (6)을 정리하면 식 (7)이 된다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_c} + \ln \frac{Q A_0 E}{KR} \quad (7)$$

식 (7)에서 $\ln(\delta_c T_c^2/a^2)$ 을 $1/T_c$ 에 대해서 도시하면 직선이 얻어지고 이로부터 시료의 겉보기 활성화 에너지를 구한다.

3. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

3.1.1. 소형밀폐압력용기

밀가루 분말의 분해폭발 위험성을 평가하기 위하여 Mini cup pressure vessel tester(MCPVT)장치를 제작하였으며, 본 연구에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

소형압력용기 시험기는 외형이 73×63mm이고, 용기의 표면에서 상부까지 관의 길이는 약 170mm로 하였다. 용기의 내부는 $\Phi 14\text{mm} \times 20\text{mm}$ 의 내용적을 가진 밀폐형으로서 재질은 SUS 316으로 제작하였다.

압력측정은 고온에서도 압력게이지의 손상을 방지하기 위하여 용기의 중심으로부터 $\Phi 5.5\text{mm} \times 170\text{mm}$ 관의 꼭대기에 압력게이지를 부착할 수 있

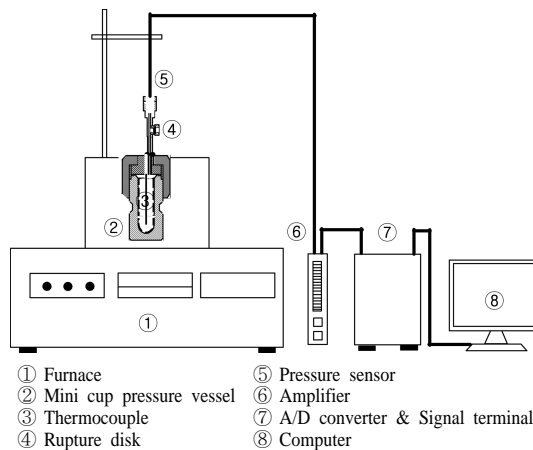


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for mini cup pressure vessel tester.

게 하였다. 또한 시험용기내의 이상폭발시 안전성 확보를 위하여 파열판을 설치하여 위험성을 최소화 하였다. 온도변화에 따른 분해거동을 관찰하기 위하여 온도측정용으로 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D 1.0mm)를 사용하였으며, 압력을 측정하기 위한 압력센서는 Kyowa제 PGM 100KD를 사용하였다. 또한 시료의 열분해 거동을 위하여 가열용 전기로는 0~1000℃의 승온이 가능한 구조로서 소형압력용기 시험기가 장착될 수 있도록 제작하였다.

3.1.2. 자연발화

자연발화 실험에 사용한 장치는 항온조, 열전대, 온도제어장치, 기록계와 시료용기로 구성되어 있다.

항온조는 내용적 27L(30cm×30cm×30cm)의 열풍순환식 항온조로 내부의 온도분포를 일정하게 유지하기 위하여 Sirocco fan(φ10cm)을 부착하여 내부공기를 강제 순환시켰으며, 항온조의 가열히터는 1200℃까지 온도를 상승시킬 수 있는 1.5kw의 히터 5개를 설치하여 가열하였다. 항온조 상부의 배기구에는 팬을 설치하여 설정온도보다 내부온도가 높을 때는 릴레이 스위치에 의해 팬이 자동으로 작동되게 하였다. 온도측정용 열전대는 주위 온도의 제어 및 측정용과 시료의 중심온도 측정용 Chromel-Alumel 열전대 2개로서 직경은 0.35mm이고, 주위 온도의 제어 및 측정용과 시료의 중심온도 측정용으로 사용하였으며, 전자는 시료용기와 항온조의 벽면중심에 설치하고, 후자는 시료용기의 중심에 설치하였다. 온도제어장치(제조사: Konics, EC-5600)는 프로그램의 설정에 의해 주위온도를 제어하는 방식으로 냉접점을 거친 보정된 온도를 제어할 수 있도록 하였으며, 이를 설정온도와 비교하고 그 차이에 의해 1.5kW의 히터 5개의 전류치를 제어하여 릴레이 스위치로서 상부 팬의 작동을 on-off로 제어하도록 하였다. 온도기록장치(제조사: Yoko gawa, model 4151)는 펜형 기록계로서 설정온도 및 시료중심온도를 연속적으로 기록하도록 되어 있다.

시료용기는 가로 20cm이고, 세로 20cm로서, 폭이 각각 3cm, 5cm 및 7cm의 크기로 형상을 입방체로 하여 무한평판에 접근하도록 하였으며, 이 용기는 300mesh의 스테인리스 망으로 앞면과 뒷면을 일차원 방향으로 열전달이 되게 하였으며, 다른 부분은 약 1cm의 석면판으로 단열시켰다.

3.2. 실험방법

3.2.1. 소형밀폐압력용기

가연성 물질의 열적변화에 대한 특성을 파악하기 위하여 제작된 소형압력용기 시험장치내에 압력용기의 부식 등을 최소화하기 위하여 약 6mL의 유리시험관을 사용하여 밀가루 분말 약 0.5g의 무게를 달아 넣은 후, 온도측정을 위하여 O.D 1mm의 Thermocouple를 삽입하고 소형압력용기 시험장치에 장착한다. 이때, 온도의 변화와 압력상승에 따른 기밀을 유지하기 위하여 공기 분위기 중에서 동판의 패킹을 사용하여 밀폐시키고, 온도의 변화에 대한 압력의 변화를 관찰하기 위해서 용기의 상부에 Kyowa제 PGM 100KD의 압력센서를 부착한다.

소형압력용기의 온도상승을 위하여 제작된 0~1000℃까지 가열이 용이한 전기로내에 넣고, 상온에서 500℃까지 PID에 의해서 조절이 가능하고 승온속도를 약 10℃/min로 조정된 후 전원스위치를 on한다.

또한 온도변화에 따른 압력의 변화를 프로그램을 통해 실험 결과치를 얻고 이를 컴퓨터에 저장한다.

3.2.2. 자연발화

실험은 온도제어 장치의 프로그램을 미리 설정하여 소정의 온도로 가열된 항온조의 중심에 시료용기를 걸고, 열전대를 시료용기의 중심부, 시료용기와 벽면과의 공간 중앙부에 같은 높이가 되도록 설치하였다.

시료용기를 실험장치에 넣은 후 시료의 중심온도 변화를 관찰하여 중심온도가 설정온도보다 급격하게 상승하였을 때를 「발화」로 판정하였으며, 시료의 중심온도 최대치를 확인한 후 실험을 중지하고, 시료의 중심온도가 설정온도와 유사하게 유지되었을 경우 「비발화」로 판정하고 실험을 중지하였다.

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

4. 결과 및 고찰

4.1. 소형 밀폐압력용기

밀가루 분말은 80~120mesh의 시료를 열적변화에 따른 위험성을 파악하기 위하여 소형압력용기를 이용한 실험을 행하여 온도상승과 시간의 변화에 따

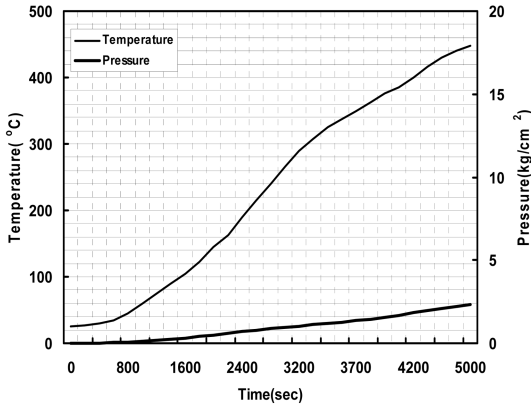


Fig. 2. Variation of gauge pressure & temperature for Air by Mini cup pressure vessel tester.

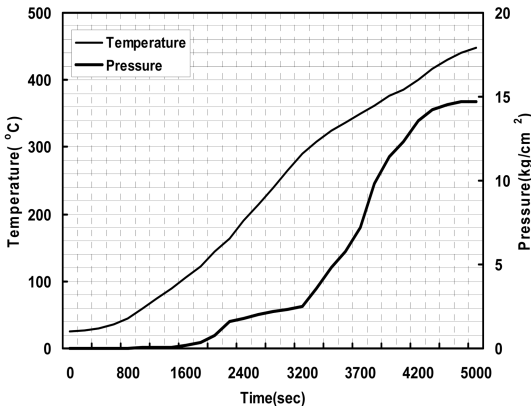


Fig. 3. Variation of gauge pressure & temperature for sample by Mini cup pressure vessel tester.

큰 압력거동을 구하기 위하여 먼저 Fig. 2에 MCPVT 용기내의 온도와 압력의 변화에 대한 블랭크 테스트를 나타내었다.

Fig. 3은 밀가루 분말에 대한 분해거동으로 약 100°C 부근에서 압력거동의 변화가 발생하고, 290°C 부근에서 최대압력 상승의 피크가 발생되었으며, 용기내의 온도변화에 대한 분해거동압력은 약 440°C에서 14.7kg/cm²의 최대압력을 나타내었다. 이는 약 100°C 부근에서 초기의 기폭현상이 나타나고 있으며, Fig. 2의 블랭크 테스트와 비교하면 압력 2.55 kg/cm² 부근의 온도인 약 290°C 부터는 시료의 분해거동이 활발하게 진행되는 것으로 보아 주위로 부터 열전달이나 축열에 의한 온도의 상승에 주의가 요망된다.

4.2. 자연발화

4.2.1. 시료의 자연발화

4.2.1.1. 시료의 두께가 3cm일 경우

Fig. 4와 5는 시료의 두께가 3cm일 때의 밀가루 분말에 대한 비발화와 발화의 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 4는 약 3시간에서 설정온도와 동일하게 204°C를 지나 주위온도보다 약간 높게 상승하였으나, 시간이 경과하여도 발화가 일어나지 않았다. 그러나 Fig. 5는 설정온도를 205°C로 하고 시료용기를 실험장치에 넣은 후 실험을 시작한 시간부터 온도가 서서히 상승하다가 9시간 30분경에서 온도가 상승하기 시작하여 14시간 45분 부근에서 급격하게 온도가 상승하여 발화가 일어났으며, 16시간 30분에서 398°C의 최고발화 온도를 기록하였다. 따라서

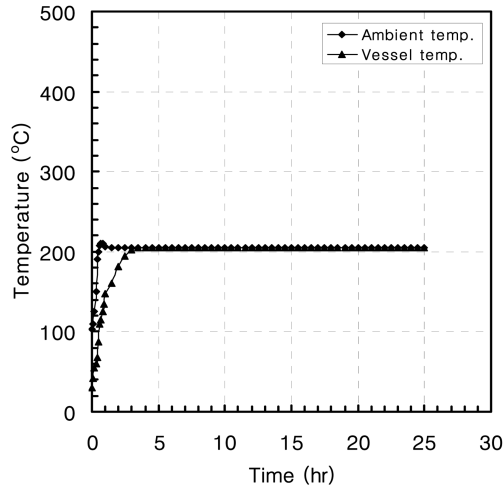


Fig. 4. Variation of temperature with time for sample thickness 3cm, ambient temperature 204°C.

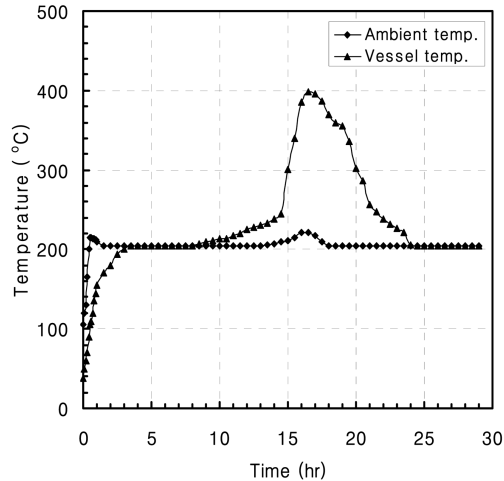


Fig. 5. Variation of temperature with time for sample thickness 3cm, ambient temperature 205°C.

시료의 두께가 3cm일 경우 발화온도와 비발화 온도의 평균값인 발화한계온도는 204.5°C임을 알 수 있다.

4.2.1.2. 시료의 두께가 5cm일 경우

Fig. 6과 7은 시료의 두께가 5cm일 때의 비발화와 발화를 나타낸 것으로, Fig. 6은 설정온도를 194°C로 전기로를 유지한 후에 밀가루 시료로 채워진 시료용기를 실험장치에 넣고, 온도가 서서히 상승하여 설정온도에 도달한 후 6시간 30분이 지난 뒤에도 발화가 일어나지 않았음을 나타내고 있다.

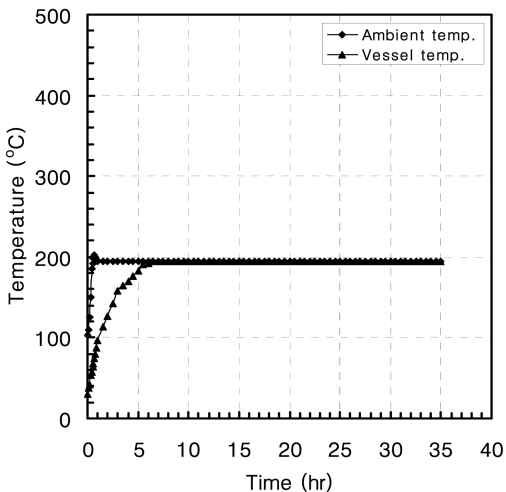


Fig. 6. Variation of temperature with time for sample thickness 5cm, ambient temperature 194°C.

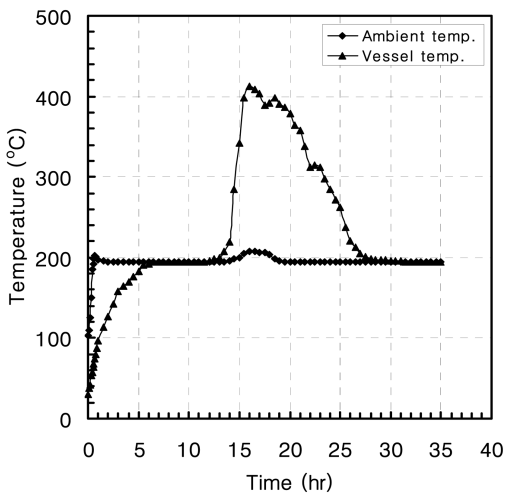


Fig. 7. Variation of temperature with time for sample thickness 5cm, ambient temperature 195°C.

Fig. 7은 195°C로 설정하여 실험을 행한 결과 시간이 지남에 따라 주위온도와 시료의 온도가 동일하게 되고, 시간이 경과하면서 서서히 시료용기내부에 열이 축적되어 14시간 30분에서 온도가 상승하기 시작하였으며, 16시간에서 시료내부의 온도가 급격하게 상승하여 최고온도 412°C를 나타내었으며, 이후 온도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 시료의 두께가 5cm일 경우 발화온도와 비발화 온도의 평균값인 발화한계온도는 194.5°C를 구하였다.

4.2.1.3. 시료의 두께가 7cm일 경우

Fig. 8과 9는 시료두께의 폭이 7cm일 경우의 결과를 나타낸 것이다. 먼저 Fig. 8에는 9시간에서 설정온도인 182°C와 온도가 동일하게 계속 유지하여 발화가 일어나지 않았으며, Fig. 9는 183°C에서 발화가 된 것으로써 17시간에서 온도가 급격하게 상승되기 시작하여 20시간 정도에서 최고온도인 423°C를 나타내었다. 따라서 대용기의 발화한계온도는 182.5°C임을 알 수 있다.

밀가루 분말의 발화에 대한 실험결과인 Fig. 5, 7 및 9를 비교하면 시료용기가 클수록 열의 축적이 용이하여 발화한계온도가 낮아지는 것으로 나타났다. 특히 시료를 보관하는 큰 싸이로 등에서의 자연발화 온도는 저장하는 제품의 량에 따라서 더 낮은 온도에서도 화재가 발생함으로 저장탱크내의 온도 상승을 방지할 수 있는 조치와 주의가 필요하다고 사료된다.

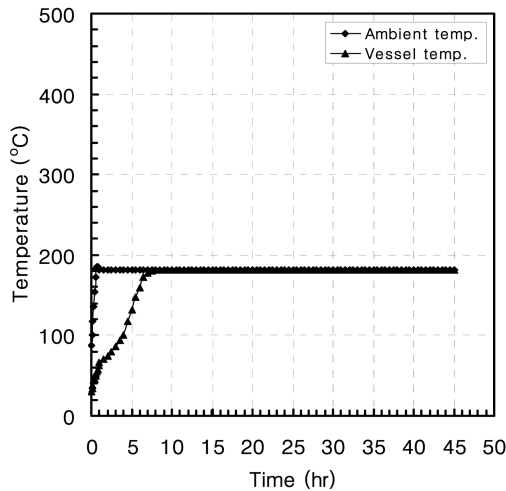


Fig. 8. Variation of temperature with time for sample thickness 7cm, ambient temperature 182°C.

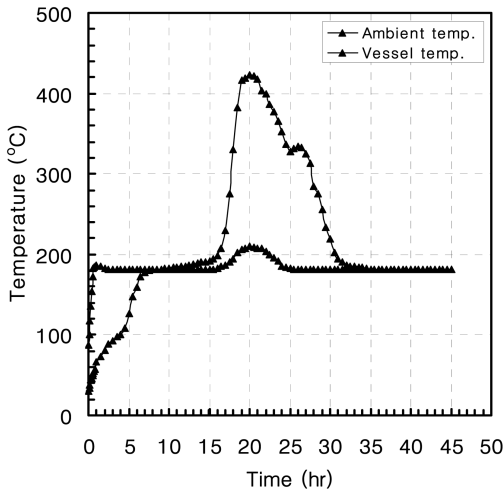


Fig. 9. Variation of temperature with time for sample thickness 7cm, ambient temperature 183°C.

4.2.2. 겉보기 활성화에너지

시료 용기의 크기를 20cm×20cm×3cm, 20cm×20cm×5cm, 및 20cm×20cm×7cm로 변화시키면서 구한 발화한계온도의 결과치는 Table 1과 같으며, Frank-Kamenetskii파라미터의 식으로부터 얻어지는 식 (7)에서 겉보기활성화에너지를 구하였다.

식 (7)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. 10과 같이 직선이 얻어지고, 이 직선의 기울기로부터 겉보기활성화에너지를 구하였다. 또한 Fig. 10에는 시료용기의 크기변화에 따른 발화와 비발화를 나타내는 실험결과도 동시에 나타내었으며, 이 결과를 최소자승법으로 정리하면 식 (8)을 얻을 수 있고, 이 때의 상관계수는 0.9912가 되었다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = 57.46 - 17.635 \times 10^3 \times \frac{1}{T_c} \quad (8)$$

식 (8)로 부터

$$\frac{E}{R} = 17.635 \times 10^3 [K] \quad (9)$$

가 얻어지고 겉보기활성화에너지

$$E = 35.0407 [kcal/mol] \quad (10)$$

이 된다.

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} | 477.66 | | 20.6094 | 2.0935 |
| 2.5×10^{-2} | 466.66 | 0.88 | 19.5411 | 2.1429 |
| 3.5×10^{-2} | 455.66 | | 18.8205 | 2.1946 |

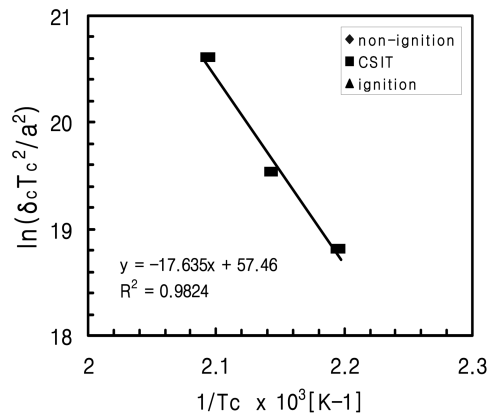


Fig. 10. Variation of ignition temperature with sample thickness.

5. 결론

80~120mesh의 밀가루를 사용하여 소형밀폐형 압력용기에 의한 열분해 특성과 자연발화 실험에 의한 겉보기 활성화에너지를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 분해거동이 약 100°C 부근에서 발생하고, 290°C 부근에서 최대압력 상승의 피크가 발생되었다.
- 2) 용기내의 온도변화에 대한 분해거동압력은 약 440°C에서 14.7kg/cm²의 최대압력을 나타내었다.
- 3) 시료의 두께가 3cm일 경우 398°C의 최고발화 온도를 기록하였으며, 발화한계온도는 204.5°C를 구하였다.
- 4) 시료의 두께가 5cm일 경우 16시간에서 시료 내부의 온도가 급격하게 상승하여 최고온도 412°C를 나타내었으며, 발화한계온도는 194.5°C를 구하였다.
- 5) 시료두께의 폭이 7cm일 경우에 발화한계온도는 182.5°C를 구하였으며, 시료용기가 클수록 열의 축적이 용이하여 발화한계온도가 낮아지는 것으로 나타났다.
- 6) 최소자승법으로 구한 겉보기활성화에너지는 35.0407Kcal/mol이었다.

참고문헌

- 1) N. Jaeger and R. Siwek, "Prevent Explosion of Combustible Dusts", Chemical Engineering, pp. 25 ~ 37, 1999.
- 2) R. K. Eckhoff, "Dust Explosions in the Process Industries", Butterworth Heinemann, Second Edition, pp. 2~67, 2002.
- 3) 榎本兵治, "粉じん爆発", オ-ム社, pp. 2~40, pp. 134~151, 1991.
- 4) 中央労働災害防止協會 編, "粉じん爆発の防止對策", 中央労働災害防止協會, pp. 13~20, 1989.
- 5) American Society for Testing and Materials, "Standard Test Method for Minimum Explosible Combustible Dusts", ASTM E 1515-98, ASTM, West Conshohocken, PA, 1998.
- 6) International Electrotechnical Commission, "Electrical Apparatus for Use in the Presence of Ignitable Dust : Part2 ; Test Method, Section 3, Method for Determining the Minimum Ignition Energy of Dust/Air Mixtures", IEC, Geneva, 1994.
- 7) International Standard Organization, "Explosion Protection Systems-Part 1 : Determination of explosion indices of combustible dusts in air", ISO 6184/1, 1985.
- 8) R. K. Eckhoff, "Minimum Ignition Energy(MIE)-A Basic Ignition Sensitivity Parameter in Design of Intrinsically Safe Electrical apparatus for Explosive Dust Clouds", Journal of Prevention in the Process Industries, Vol. 15, pp. 305~310, 2002.
- 9) 목연수, 최재욱, 조일건, 최일건, 이동훈, 하동명, "소나무분진의 최소착화에너지와 폭발한계 측정에 관한 연구", 한국가스학회지, 제2권, 제2호, pp. 55~60, 1998.
- 10) P. Lu, G. X. Liao, J. H. Sun and P. D. Li, "Experimental Research on Index Gas of the Coal Spontaneous at Low-temperature Stage", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 17, pp. 243~247, 2004.
- 11) 최재욱, 목연수, 옥곤, 사공성호, "도장폐기물의 자연발화에 관한 연구", 한국산업안전학회지, 제14권, 제2호, pp. 90~96, 1999.
- 12) 정두균, 최재욱, 이인식, 임우섭, 김동규, "Methyl Ethyl Ketone Peroxide의 위험성을 판단하기 위한 자연발화, 인화점 및 폭발거동에 관한 기초 연구", 한국안전학회지, 제20권, 제3호, pp. 78~83, 2005.
- 13) J. Peng & K. Hasegawa, "On the Measurement of Violence in the Heating Decomposition of Self-reactive Substances", Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Elsevier Science B. V., Vol.1, pp. 287~301, 1995.
- 14) X. Liu & K. Hasegawa, "On the Measurement of Violence in the Thermal Decomposition of Self-reactive Substances by the Miniclosed Pressure Vessel test", OECD-IGUS-Adhoc-EOS, Japan, 2000.
- 15) United National : Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, 11th revised edition, 1999.
- 16) 武田久弘, "熱發火の理論", 工業火藥協會, Vol. 38, No. 5, 1976.