



마그네슘 분진의 열분해 및 발화온도 특성

†한우섭 · 이정석

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원
(2013년 9월 24일 접수, 2013년 10월 17일 수정, 2013년 10월 17일 채택)

Characteristic of Thermal Decomposition and Ignition Temperature of Magnesium Particles

†Ou-Sup Han · Jung-Suk Lee

Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA 104-8 Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea

(Received September 24, 2013; Revised October 17, 2013; Accepted October 17, 2013)

요약

본 연구에서는 Mg분진의 분진입경과 승온속도에 따른 열분해 및 발화온도 특성을 실험적으로 조사하였다. 이를 위해 시료는 평균 입경이 서로 다른 38, 142, 567 μm 의 Mg분진을 사용하였다. 실험에서는 열중량분석장치(TGA)와 IEC 61241-2-1규격에 따라 제작한 자연발화온도(MIT) 실험장치를 사용하여 실시하였다. 실험 결과 퇴적 Mg에 있어서 공기중 승온속도가 증가하면 중량개시온도는 증가하였으며, 동일한 승온속도 조건에서 입경의 증가는 발화온도의 증가로 나타났다. 또한 부유 Mg분진의 최저발화온도(MIT)는 평균 입경이 증가할수록 증가하는 경향을 보였다.

Abstract - The study was conducted experimentally on characteristic of thermal decomposition and minimum ignition temperature of magnesium dusts. For this purpose, three different Mg dusts of mean diameter (38, 142, 567 μm) were used. Experimental investigations were conducted by using TGA(Thermo gravimetric analysis) and MIT(Minimum Ignition Temperature) apparatus made in accordance with IEC 61241-2-1 standard. As the results, temperature of weight gain in Mg dust layers increased with increasing of heating rates in air and, under the same heating rate condition, minimum ignition temperature increased with particle size. Also the MIT of suspended Mg dust clouds tended to increase with increasing of mean diameter.

Key words : magnesium particles, dust explosion, minimum ignition temperature

1. 서론

금속 분진은 저장이나 축적 등과 같이 주로 퇴적물로서 존재한다. 그러나 이송, 혼합, 건조와 같이 공정 조건에 따라서는 퇴적 금속분이 부유 분진의 형태로 바뀌거나 함께 존재하는 경우도 있다. 분진이 고온 표면이나 고온 분위기에 존재하는 경우에는 분진화재나 분진폭발로 이어질 수 있으므로 금속분진의 발화온도

특성은 화재폭발사고 예방 관점에서 매우 중요하다 [1]. 물질의 자연발화와 열에 의한 착화이론은 열폭발 이론으로 알려진 Frank-Kamenetskii 이론을 인용하는 경우가 많다. 그러나 분진의 발화온도는 퇴적물 형상과 두께, 입경, 분위기 가스의 유속, 산소농도, 분진 농도, 퇴적밀도, 수분 등과 같은 많은 영향인자가 관여하기 때문에 이론적 예측이 힘들고 실험적인 측정에 의존할 수밖에 없는 것이 현실이다[2]. 금속 분진을 안전하게 사용하고 저장, 취급하기 위해서는 착화 전의 위험성 지표로서 발화온도특성을 사전에 파악해 두는 것이 중요하다[3]. 부유 분진이나 퇴적분진의 발화온

†Corresponding author: hanpaule@kosha.net

Copyright © 2013 by The Korean Institute of Gas

도를 조사하는 경우에는 분진 주위에서의 공기 흐름이 있는지의 여부와 그 크기에 따라 발화온도 측정값이 달라지게 된다[4]. 그러므로 분진의 발화온도는 부유나 퇴적과 같은 분진의 존재 형태를 포함하여 여러 가지 요인의 영향을 받기 때문에 일정 시험조건에서 조사, 평가하는 것이 우선적으로 필요하다. 고온 분위기에서 부유 금속분진이 발화하는 가장 낮은 분위기 온도를 최저발화온도(Minimum Ignition Temperature ; MIT)라고 한다. Mg분진의 폭발특성에 대한 연구는 보고되고 있지만[4-7], 금속분진의 MIT는 측정이 쉽지 않아 현실적으로 활용할 수 있는 금속분진의 MIT 문헌자료는 매우 제한적이다. 분진의 발화온도에 대한 실험적 연구는 문헌 등을 통하여 알려지고 있지만 활용 가능한 문헌값도 매우 적고 기존의 자료에서도 시험방법과 시료 조건이 명확하지 않은 것이 많다. 그러므로 금속분진의 발화특성이나 최저발화온도를 안전 대책 자료로서 활용하기 위해서는 명확한 실험 조건과 이러한 실험을 통한 조사가 필요하다.

본 연구에서는 화재폭발사고 발생 빈도가 높은 마그네슘(Mg) 분진의 발화위험성을 실험적으로 조사하였다. 발화온도는 분진의 존재 형태에 따라 특성이 변화하기 때문에 퇴적 및 부유 상태에서 분진 입경에 따른 발화온도 특성을 평가하였다. Mg의 열분해특성을 승온속도 및 분진 입경에 따라 조사하고, 부유 Mg분진의 농도 변화에 따른 발화온도를 실험적으로 측정하고 고찰하였다.

II. 실험

2.1. 시료

본 연구에서 사용한 Mg시료의 평균 입경은 입도분석기(Beckman Coulter LS 13320)를 사용하여 측정하였으며 측정 결과를 [Table 1]에 제시하였다. 입경 변화에 따른 Mg분진의 열분해 및 발화 특성이 어떻게 변화하는지를 조사하기 위하여 각각 38, 142, 567 μm 의 평균입경을 갖는 Mg시료 분진을 사용하였다. 평균입경 567 μm 의 Mg 시료(Mg c)의 입도분포 측정 결과를 [Fig. 1]에 나타냈는데, 다른 2종 시료(Mg a 및 Mg b)의 입도 범위가 100~150 μm 인데 비하여 Mg c의 입도범

Table. 1. Mean diameter of Mg sample dusts

Dust samples	Composition (wt%)	Mean diameter, Dp (μm)
Mg a	Mg, 99.6	38
Mg b	Mg, 99.6	142
Mg c	Mg, 99.6	567

위는 약 800 μm 로서 넓은 입도 분포를 가지고 있으며 최대 입경이 900 μm 로서 입경 증가에 따른 분산성이 저하되는 요인이 될 것으로 추정된다. Mg시료 분진은 순도 99.5% 이상으로서 건조 등의 전처리를 실시하지 않았으며 실험은 실온 조건(약 23 $^{\circ}\text{C}$)에서 실시하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 퇴적분진의 열적특성을 조사하기 위한 열중량분석장치(TGA ; Thermo gravimetric analysis)는 Mettler Toledo사의 TGA/DSC1를 사용하였다. TGA 장비의 구성 및 사양은 [Table 2]와 같다. 시험방법은 시료물질의 양을 0.1~0.2 g 정도 분취하여 세라믹(Cramic) 재질의 시료용기(Cup)에 넣고 시료와 기준 물질을 각각 저울에 올려놓은 후, 공기분위기(유량 50 ~ 60 ml/min)에서 승온속도를 5~20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 변화시키면서 300~1200 $^{\circ}\text{C}$ 온도범위에서 측정하였다. 또한 분진이 존재하는 공간의 온도를 상승시키면 분진은 발화하게 되는데 이 때의 분진 입자 주위를 둘러싸고 있는 분위기 온도를 최저발화온도(MIT ; Minimum Ignition Temperature)라고 한다. 본 연구에서 사용한 부유분진의 최소발화온도 실험장치의 개략도를 [Fig. 2]

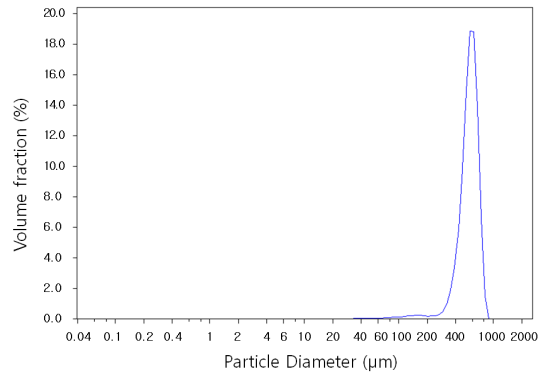


Fig. 1. Particle distribution of Mg c (567 μm).

Table 2. Specifications of TGA

Items	Specifications
Temperature range	20~1,100 $^{\circ}\text{C}$
Accuracy of Temp.	± 0.25 $^{\circ}\text{C}$
Accuracy of balance	≤ 1 g
Balance resolution	0.1 μg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 μl

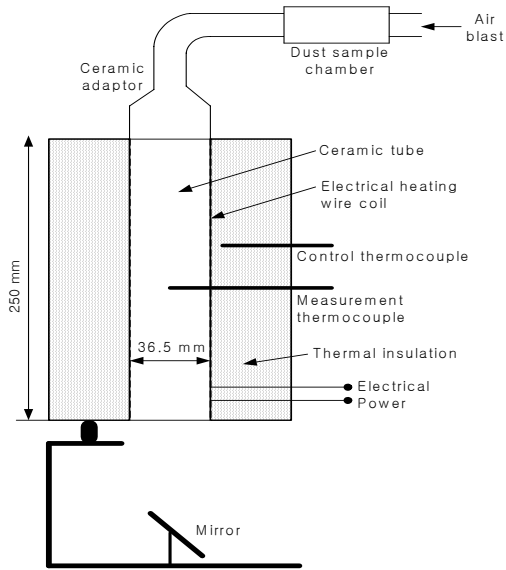


Fig. 2. Schematic diagram of MIT apparatus.

에 나타냈는데, IEC 61241-2-1(1994) 시험규격 (Methods for determining the minimum ignition temperature of dust)에 따라 제작하여 사용하였다[8]. 실험장치는 [Fig. 2]에서와 같이 가열로, 분진운 시료홀더, 온도조절장치, 압축공기 제어장치 등으로 구성되어 있다. 구체적인 실험방법은 일정 농도의 분진 시료를 분진홀더(Dust sample chamber)에 충전하고 0.5 bar의 압축공기를 0.3 sec 동안 흐르게 하여 일정 온도로 승온된 가열로 내부의 세라믹 튜브관 내로 분진운을 분산시킨다. 사용한 공기는 압축된 공기 펌프를 사용하였으며 실험장치에 공기를 공급 하는 전 단계에서 수분과 이물질 제거장치를 설치하여 수분에 의한 발화온도 저하의 영향이 나타나지 않도록 하였다. 분산된 분진운이 발화하여 가열로 내의 세라믹관(Ceramic tube) 하단부의 개방구에까지 화염이 전파하는지를 비데오 카메라를 사용하여 관찰하였다. 발화의 판단 기준은 세라믹관 하단부의 개방구를 하방 화염전파가 통과한 것이 관찰된 경우를 발화로 판정하였다. 또한 부유 분진의 농도는 분진홀더에 장착한 시료중량을 세라믹관의 체적으로 나누어서 구하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 퇴적 Mg의 열분해특성

퇴적 상태의 Mg분진에 대한 발화온도 특성을 조사하기 위하여 공기 분위기의 일정한 승온속도에서 열

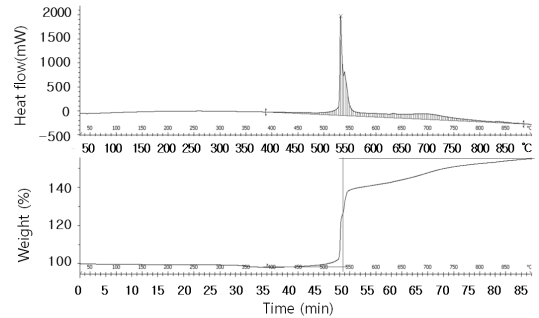


Fig. 3. TGA of Mg(38 μ m) at a heating rate of 10°C/min.

중량분석(TGA)을 실시하였다. [Fig. 3]은 38 μ m의 Mg 분진에 대하여 공기중 승온속도 10 $^{\circ}$ C/min의 조건에서 실시한 TGA 실험 결과를 나타낸 것이다. [Fig. 3]에서 알 수 있듯이 온도증가는 2단계의 S자 곡선을 나타내며 중량 증가가 일어나고 있다. 중량증가는 400~500 $^{\circ}$ C의 범위에서 시작되며 550 $^{\circ}$ C에서 급격하게 중량이 증가하고 있다. 중량증가개시온도(Temperature of weight gain)는 460 $^{\circ}$ C에서 시작하여 900~950 $^{\circ}$ C 범위에서 중량 증가 포화값에 도달하였다. 중량증가개시온도는 Mg분진에서 급격하게 산화반응이 일어나 산화물의 증가가 나타나는 온도 지점이므로 Mg퇴적분진의 발화가 나타난 온도라고 할 수 있다.

승온속도에 따른 Mg분진(142 μ m)의 중량개시온도 곡선을 [Fig. 4]에 나타냈다. 승온속도를 5, 10, 20 $^{\circ}$ C/min로 변화 시키는 조건에서 중량개시온도는 각각 490, 510, 530 $^{\circ}$ C가 얻어졌으며 승온속도의 증가에 따라 중량개시온도가 증가하였다. 또한 승온속도가 증가할수록 2단계의 S자 곡선은 완만한 상승을 나타내며 중량증가개시온도가 높아지는 경향을 보이고 있다. 중량증가개시온도가 승온속도에 따라 변화하는 결과를 나타내고는 있지만, 시료량의 증가에 따른 영향을 TGA 실험 조건의 제약으로 인하여 확인할 수는 없었다. 그러나 만일 시료량이 크게 증가하는 경우에는 동일한 승온조건에서 중량증가개시온도는 낮아질 가능성이 있다. 중량증가는 시료의 산화반응에 의한 것이므로 시료량의 증가는 시료 내부에 열의 축적 용이하게 하여 보다 낮은 온도에서도 산화반응이 충분히 일어나는 조건이 형성될 수 있기 때문이다. 승온속도가 증가하면 Mg퇴적층의 표면에서 먼저 발화가 일어나기 쉬운 조건이 되면서 Mg퇴적층 내부로의 열전달 및 산소 공급이 저하되어 중량증가가 지연되는 것으로 추정된다.

[Fig. 5]는 승온속도 변화에 따른 Mg (142 μ m) 분진

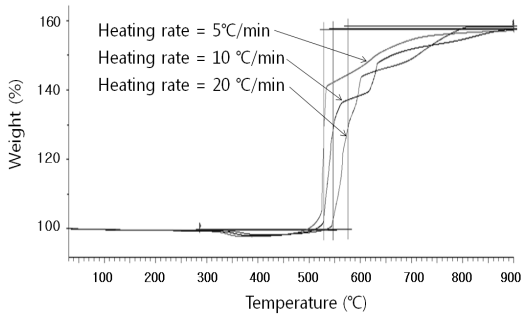


Fig. 4. TGA of Mg(142 μm) with heating rates.

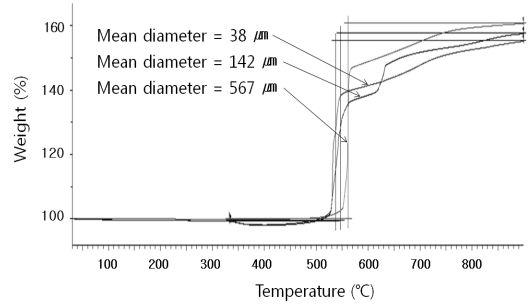


Fig. 6. TGA of Mg with mean diameter of dust particles in heating rate of 10°C/min.

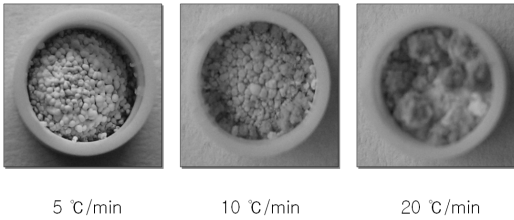


Fig. 5. Appearance of combustion particles of Mg (142 μm) with heating rates.

의 연소 형태를 나타낸 것이다. 승온속도가 증가할수록 피상 형태의 연소입자가 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 계속적인 분위기 온도의 승온으로 고온의 영역에 도달하게 되면 퇴적 Mg의 산화된 표면 하부에 있는 미연소 시료가 가열되어 발화하는 2단계의 중량증가가 일어나는 것으로 판단된다. 900 °C까지의 승온 후에 산화된 Mg분진은 산화마그네슘(MgO)이 되면서 흰색에 가까운색상을 가지게 된다. [Fig. 5]에서와 같이 5 °C/min에서는 흰색의 MgO가 대부분이지만, 승온속도가 증가한 20 °C/min에서는 불완전연소로 보이는 갈색에 가까운 Mg분진이 부분적으로 나타나며 미 산화반응 입자가 증가하는 것으로 판단된다. [Fig. 6]은 동일한 승온속도 조건(10 °C/min)에서 Mg입경이 38, 142, 567 μm로 증가하는 경우에 발화온도 특성이 어떻게 변화하는 지를 조사한 결과이다. 입경 증가에 관계없이 2단계의 S자 곡선을 나타내며 중량 증가가 일어나고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 발화가 일어나는 것으로 추정되는 중량개시온도는 [Fig. 7]과 같이 입경이 증가하면 증가하는 경향을 보이고 있는데, 중량개시온도는 8, 142, 567 μm의 Mg분진에 있어서 각각 460, 480, 510 °C가 얻어졌다. [Fig. 8]은 입경이 증가하는 경우에 승온 종료 후의 입자의 연소 형태를 나타낸 것

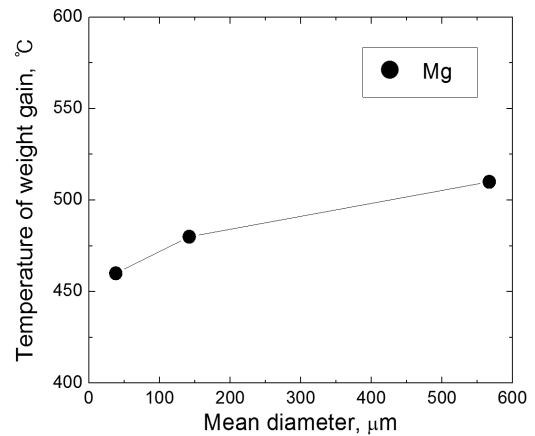
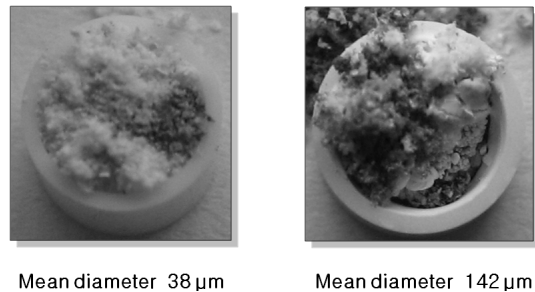


Fig. 7. Temperature of weight gain with mean diameter of Mg particles in heating rate of 10°C/min.



Mean diameter 38 μm Mean diameter 142 μm

Fig. 8. Appearance of combustion particles of Mg with mean diameter in heating rate of 10°C/min.

로서 입경이 증가할수록 미 산화 반응된 입자의 존재가 증가하고 있다. 이러한 입경 증가에 따른 연소입자 거동은 승온속도의 증가에 따른 열분해 특성[Fig. 5]과 유사한 결과를 나타내고 있다.

3.2. 부유 Mg의 발화온도

부유 분진의 발화온도는 분진농도에 의존하기 때문에 농도 변화에 따라 발화온도가 달라진다. 본 연구에서는 분진 발화에 의한 실험시의 위험성을 최대한 억제하기 위하여 최대 3000 g/m^3 이하의 농도범위에서 실험을 수행하였다. 먼저 본 실험장치의 신뢰성을 검토하기 위하여 표준분체인 석송자(Lycopodium)를 사용하여 측정된 최저발화온도(MIT)를 문헌자료와 비교하였다. 관련 문헌에 따르면 석송자의 MIT는 420°C 로 알려지고 있다. [Fig. 9]는 농도변화에 따른 석송자의 발화온도를 측정된 결과이다. 60 g/m^3 에서 580°C 의 발화온도가 나타났으며 농도 증가함에 따라 발화온도는 감소경향을 나타내고 있다. 농도 500 g/m^3 에서 460°C 로 가장 낮은 발화온도를 가지고 있어 석송자의 MIT는 460°C 의 결과를 얻었다. 석송자의 MIT의 문헌값은 420°C 로 알려지고 있는데, 본 연구 결과(460°C)는 문헌값(420°C)에 비하여 다소 높게 나타났지만 상호 신뢰 범위에 있는 것으로 판단된다. [Fig. 10]에 부유 Mg분진($142 \mu\text{m}$)의 발화에 의한 화염전파 모습을 33 ms 시간 간격으로 나타냈다. [Fig. 10]에서 착화 후의 $66\sim 396 \text{ ms}$ 동안의 전파 화염은 화염면의 식별이 곤란할 정도로 매우 밝은 화염을 발하고 있다. 528 ms 이후의 가열로 하부에 있는 관찰용 거울(Mirror)를 통하여 연소관 내부를 보면 Mg분진 입자가 미세 불꽃을 발생하면서 연소하는 모습이 관찰되는데 이러한 현상은 일정 시간 동안 지속되었다. [Fig. 11]은 Mg분진의 입경 변화에 따른 발화온도를 측정된 결과이다. Mg의 최저발화온도는 $38, 142 \mu\text{m}$ 에서 각각 $710, 740^\circ\text{C}$ 가 얻어졌으며, 입경이 증가하게 되면 최저발화온도가 증가하는 경향을 보였다. 그러나 평균 입경 $567 \mu\text{m}$ 의 Mg에서는 농도를 변화시키면서 890°C 까지 증가시켜도 발화가 일어나지 않았다. 발화가 일어나지 않은 이유로서는 입경이 증가하여 비중이 커지고 이에 따른 낙하속도가 크게 증가하여 가열로 내부의 수직관을 빠르게 통과하는 현상이 관찰되었다. 이러한 결과로서 수직관 내에 분산시켜도 Mg입자가 열적 평형에 이를 수 있는 시간을 달성하는 것이 어렵기 때문에 발화되지 않는 것으로 판단되었다. 본 연구의 실험 장치에서 $567 \mu\text{m}$ 의 Mg가 발화되지는 않았지만 수직연소관의 스케일을 확장시키는 경우에는 발화가 가능할 것으로 추정된다. 장치가 커지면 설정온도에서 Mg입자의 체

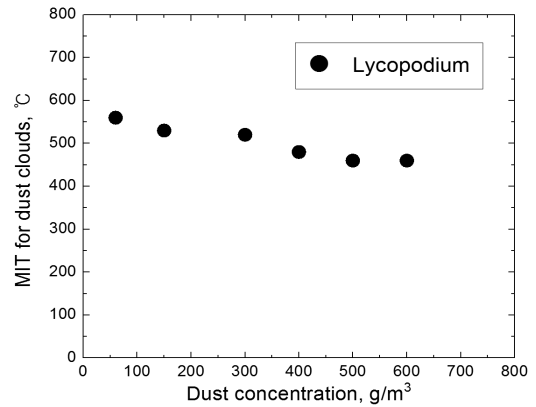


Fig. 9. MIT of Lycopodium with dust concentration.

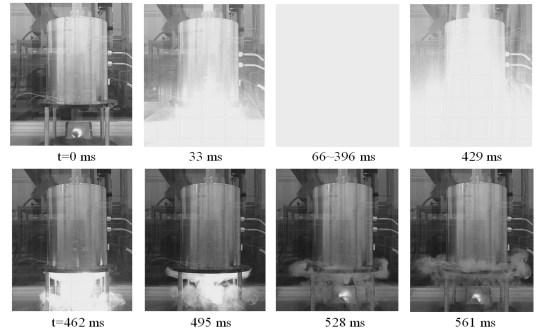


Fig. 10. Ignition of Mg ($142 \mu\text{m}$) in ambient temperature of 790°C (Recording rate = 30 frames/s).

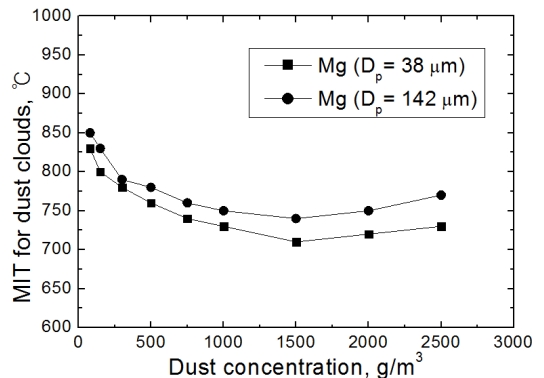


Fig. 11. MIT of Mg with mean diameter of dust particles.

류시간이 증가하게 되어 발화온도에 필요한 열적평형에 도달하기가 쉬워지기 때문이다. [Fig. 11]에 있어서 분진농도가 감소하면 발화온도가 증가하는 원인으로서는 입자 간의 간격이 화염전파를 유지하기 위한 연소반응에 영향을 주기 때문인 것으로 추정된다. 단위 공간 내의 분진량이 감소하면 입자 간의 거리가 증가하게 된다. 입자 간 거리가 증가하면 연소반응을 지속하기 위해 필요한 열분해 가스의 양이 보다 많이 필요하게 되며 이러한 조건을 만족시키기 위해서는 주위로부터의 더욱 더 많은 에너지 공급이 요구되기 때문이다. 반대로 분진 농도가 증가하면 입자 간 거리가 작아지며 화염유지를 위한 열전달이 용이해지므로 주위의 적은 에너지로도 발화가 가능해진다. 그러나 농도가 더욱 증가하게 되면 입자간의 간격이 보다 작아지며 입자 간의 열손실이 증가하고 단위 공간에 있어서 분진입자가 연소반응에 사용 가능한 산소량이 감소하여 발화온도는 점차적으로 증가경향을 보이는 것으로 추정된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 Mg분진의 열분해 및 발화온도 특성을 조사하였다. 이를 위해 분진 입경이 열적 분해특성에 어떠한 영향을 주는가를 상세히 알기 위하여 평균 입경(38, 142, 567 μm)이 서로 다른 Mg분진에 대하여 열중량분석과 최저발화온도(MIT)를 실험적으로 조사하였으며 이하의 결과를 얻었다.

(1) 평균입경 142 μm 의 퇴적 Mg분진에 대하여 공기 중 승온속도를 5, 10, 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 변화시키는 경우에 중량증가 개시온도(Temperature of weight gain)는 각각 490, 510, 530 $^{\circ}\text{C}$ 가 얻어졌으며, 승온속도의 증가에 따라 중량개시온도는 증가하는 경향을 나타냈다.

(2) 동일한 승온속도(10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 조건에서 퇴적 Mg분진의 평균 입경이 38, 142, 567 μm 로 변화하면 중량

개시온도는 각각 460, 480, 510 $^{\circ}\text{C}$ 로 측정되었는데, 입경의 증가는 발화온도의 증가로 나타났다.

(3) 부유 상태의 Mg분진의 MIT는 평균입경 38, 142 μm 에서 각각 710, 740 $^{\circ}\text{C}$ 가 얻어졌으며, 입경이 증가하면 최저발화온도가 증가하는 경향을 보였다.

참고문헌

- [1] G. Li., C.M. Yuan, Y. Fu, Y.P. Zhong, B.Z. Chen, Inerting of Magnesium Dust Cloud with Ar, N₂ and CO₂, *Journal of Hazardous Materials*, 170, 180-183, (2009).
- [2] F.K. Sweis, The effect of admixed material on the ignition temperature of dust layers in hot environments, *J. Hazard. Mater.*, 25-35, (1998).
- [3] Enckhoff, R. K., *Dust Explosions in the process industries (3rd ed.)*, Amsterdam: Gulf Professional Publishing (2003).
- [4] Han, O.S., Study on Ignition Hazards of Suspended Metal Fine Particles, Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA, 2012-OSHIRI-920, 5-19, (2012).
- [5] Han, O.S., Lee, K.W., Properties of Explosion and Flame Velocity with Content Ratio in Mg-Al Alloy Particles, *KIGAS*, 16(4), 32-37, (2012).
- [6] Han, O.S., Lee, S.H., Effect of Mean Diameter on the Explosion Characteristic of Magnesium Dusts, *KIGAS*, 17(4), 33-38, (2013).
- [7] Dreizin, E. L., Berman, C. H., & Vicenzi, E. P., Condensed-phase Modifications in Magnesium Particle Combustion in Air, *Combustion and Flame*, 122(1-2), 30-42, (2000).
- [8] IEC 61241-2-1, Methods for Determining the Minimum Ignition Temperatures of Dust (1994).