

[Research Paper]

Butadiene Popcorn Polymer의 자연발화 위험성에 관한 연구

구채칠 · 이정석* · 최재욱**†

한국산업안전보건공단 전문기술실 차장, *한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 차장, **부경대학교 소방공학과 교수

A Study on the Risk of Spontaneous ignition to Butadiene Popcorn Polymer

Chae-Chil Koo · Jung-Suk Lee* · Jae-Wook Choi**†

Senior Manager, Korea Occupational Safety and Health Agency,

*Senior Manager, Korea Occupational Safety and Health Agency,

**Professor, Department of Fire Protection Engineering, Pukung National University

(Received December 26, 2018; Revised February 8, 2019; Accepted February 20, 2019)

요 약

본 연구는 화학공장에서 원료 및 제품으로 사용되는 Butadiene popcorn polymer에 자연발화가 일어날 수 있는지를 평가하기 위하여 성분분석, 열중량분석, 열안정성분석, 자연발화점 측정 및 가속속도열량측정분석을 실시하였다. 분석결과 성분분석에서는 다양한 종류의 가연성 성분이 측정되었고, 열중량 분석을 통해 공기중에서 95.6%, 질소중에서 89.2%의 중량감소가 측정되었다. 열안정성분석 결과, 공기분위기에서 88 °C에서 발열이 시작되었으며, 자연발화점 부근(220 °C)에서는 발열속도가 급격히 증가하였다. 질소분위기에서 70 °C 부근에서 발열이 시작되었으며, 450 °C까지 두 단계의 분리된 발열 Peak값이 관측되었다. 가속속도열량측정결과 발열현상은 나타나지 않았으며, 자연발화점을 분석한 결과 최저발화온도는 211.7 °C 였다. 열안정성 평가에서 산출된 결과를 토대로 반응열에 의한 Column의 열적변형을 유발시킬 수 있는 가능성은 충분한 것으로 판단되었다.

ABSTRACT

This study was conducted to investigate the possibility of spontaneous ignition in Butadiene popcorn polymer, which is used as raw material and product in a chemical plant. A component analysis, thermogravimetric analysis, thermal stability analysis, spontaneous ignition point measurement and accelerated velocity calorimetric analysis were performed. As a result of analysis, various kinds of flammable components were measured and thermogravimetric analysis showed a weight loss of 95.6% in air and 89.2% in nitrogen. As a result of the thermal stability analysis, heat generation started at 88 °C in the air atmosphere, and the heat generation rate increased sharply in the vicinity of the natural ignition point (220 °C). The heat generation started at about 70 °C in nitrogen atmosphere, and the two exothermic peak values were observed up to 450 °C. As a result of accelerated rate calorimetry, there was no exothermic phenomenon, and the lowest ignition temperature was 211.7 °C as a result of analysis of natural ignition point. Based on the results obtained from the thermal stability evaluation, it is considered that the possibility of inducing the thermal deformation of the column by the heat of reaction is sufficient.

Keywords : Auto ignition, Butadiene popcorn polymer, Thermal safety evaluation, Thermal deformation of column

1. 서 론

최근 화학물질의 사용 증가로 인해 화재·폭발, 독성물질의 누출 등 중대산업사고가 빈번히 발생되고 있다⁽¹⁾. 화학

공장의 안전과 보건을 확보하기 위해서는 취급하는 물질의 연소특성치에 대한 정확한 정보가 필요하다. 특히 새로운 형태의 고형 또는 가연성 분체를 제조·저장 및 취급 하고 있는 공정이 증가하고 있으므로 스파크와 같은 착화원이

† Corresponding Author, E-Mail: jwchoi@pknu.ac.kr, TEL: +82-51-629-6470, FAX: +82-51-629-7078

© 2019 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

존재하지 않는 상황에서 자연발화를 일으킬 잠재적 위험성이 있기 때문에 큰 피해를 초래 할 수 있다^(2,3).

최근 화재사고는 2017년 D유화의 Naptha Cracking Center (NCC) Plant 정기보수 작업현장에서 Condensate Stripper Column 내부 패킹(Packing) 부위에 원인 미상의 화재가 발생하였다. 이 화재는 외부연소나 방화, 미소화원에 의한 발화원인이 없어 Butadiene popcorn polymer (BPP)에 의한 자연발화로 추정되고 있다. 자연발화는 가연성 고체에 열 등의 형태로 에너지가 주어졌을 때 스스로 타기 시작하는 산화반응 현상이다. 가연성 고체가 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화할 수 있는 최저온도를 최소자연발화온도(Autoignition Temperature, AIT) 라고 한다. 또한 자연발화는 시료의 퇴적 상태에 따라 장시간 방열이 나쁜 상태에 놓이면 내부의 축적열에 의해 발화되기 때문에 화재원인을 밝혀내지 못하는 경우가 있다.

본 연구에서는 정기보수 작업중 생성되는 Butadiene popcorn polymer의 시료를 사용하여 열중량분석(Thermo gravimetric analysis, TGA), 성분분석, 열안정성분석(Differential Scanning Calorimeter, DSC), 자연발화점측정(Auto Ignition Temperature, AIT), 가속속도열량측정(Accelerate Reaction Calorimeter, ARC)의 방법을 통하여 자연발화 위험성을 분석하였으며, 발열 반응에 의한 칼럼의 변형 가능성을 구명하고 이를 사용하는 화학공정 등에 있어서 화재 및 폭발예방에 필요한 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. Butadiene Popcorn Polymer 반응성 및 사고사례

Butadiene popcorn polymer 형성과정은 Figure 1과 같으며, 이러한 팝콘 폴리머가 화학설비 및 장치에 축적되면, 분자 변형 및 팽창으로 인하여 장치 손상 위험이 있다.

Butadiene popcorn polymer 중합체는 공기와의 반응성이 매

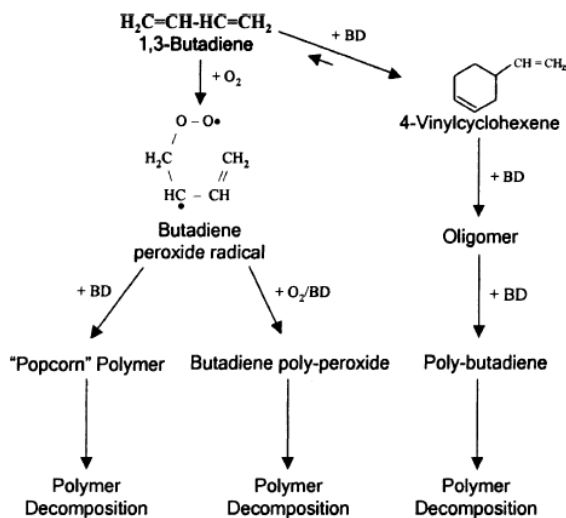


Figure 1. Reaction scheme for 1,3-butadiene.

우 좋아 대기중에 노출시 자연발화가 될 수 있다^(4,5). 대기중에 노출된 팝콘 폴리머의 자연발화를 방지하기 위한 일반적인 방법은 물을 팝콘 폴리머 보다 더 채워 화재를 방지하는 것이다.

국내의 사고사례⁽⁶⁾는 2016년 8월 Styrene butadiene rubber (SBR) 고무공장의 1,3 부타디엔 전처리 정제탑 상부의 맨홀을 개방 후 자연발화가 발생된 사례가 있으며, 국외의 사고사례⁽⁷⁾는 1988년 일본 가나가와현 가와사키 공장에서 작업 정지기간 동안 타워를 질소로 퍼지 및 스티밍을 하였으나, 맨홀 개방 및 공기주입으로 인해 부타디엔 폴리머가 산화되면서 주위 온도가 상승하여 퍼지 후에도 남아 있던 가스와 함께 자연발화로 폭발 및 화재가 발생된 사례가 있었다.

3. 실험장치 및 실험방법

3.1 실험시료

본 연구에서 사용된 시료는 D회사에서 사용중인 Butadiene popcorn polymer를 사용하여 비교하였으며, 채취장소는 전도된 칼럼 하단 재비기 내부이며, 성상은 흰색, 노란색, 회색, 갈색 등 다양한 색상과 크기를 가지는 고체 혼합물로 유관상 휘발성분이 없는 것으로 보이나 방향족 냄새가 나며, 쉽게 부스러지며, CAS No는 “정보없음” 으로 나타났다.

3.2 성분분석

성분분석 실험에 사용된 장치는 용매(CS_2)를 이용하여 두 종류를 시료내의 유기물질을 용출한 후에 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)를 이용하여 시료내 가연성 성분을 분석하였다.

3.3 열중량분석

열중량분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 Table 1과 같다. 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

본 연구에서 Butadiene popcorn polymer의 열적특성을 조사하기 위한 열중량분석기(TGA)는 Mettler Toledo의 TGA/DSC 1을 사용하였다. TGA 장비의 구성 및 사양은 실온에서 1,100 °C의 온도범위에서 저울의 측정범위는 ≤ 1 g이다. 열중량분석기는 크게 시료의 무게를 측정하는 부분, 온도와 시료의 환경을 조절하기 위한 가열로, 전기/기계 구성품 등을 감싸는 캐비닛으로 구성되어 있다. 열중량 분석기(TGA)는 시료에 온도 프로그램을 가하여 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 재료의 질량손실은 증발(Vaporization)이나 가스 상태의 산물을 생성하는 화학반응에 의해 발생된다. TGA 실험시 재료는 가스상 분위기에 민감하여 사용된 Purge gas가 불활성가스(N_2 , He, Ar)가 아

Table 1. Thermal Analysis Measurement Method

Measurement Method	Measured Quantity	Symbol	Unit
Differential thermal analysis(DTA)	Temperature difference	ΔT	K
Differential scanning calorimeter(DSC)	Heat Flow	Δq	Joule/s = Watt
Thermo gravimetric analysis(TGA)	Weight	g (%)	g
Thermo mechanical analysis(TMA)	Length	ΔL (%)	m

닌 경우에는 시료는 가스(O_2 , Air)와 반응하여 나타난 거동을 관찰할 수 있다. 질량변화는 감도가 좋은 전자저울(Electronic balance)에 의해 연속적으로 측정된다. 시험조건과 구체적 시험방법은 다음과 같다.

적용대상은 온도 증가에 따라 무게변화가 생기는 반응 즉, 산화되거나 가스가 방출되는 열분해와 같은 반응이 일어나는 물질이고, 측정온도 범위는 실온에서 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위이기 때문에 끓는점이 낮은 물질은 시료준비 과정에서 휘발되므로 측정이 불가하고 또한 측정 가능한 시료의 최대량은 장비에 따라 200 mg 또는 1 g 으로 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우, 측정결과와 재현성에 영향을 줄 수 있다. 시험절차는 시료 물질의 양을 $.1\sim 2\text{ g}$ 정도 분취하여 세라믹(Ceramic)재질의 시료용기(Cup)에 넣고 시료와 기준 물질을 각각 저울에 올려놓은 후 공기 분위기(유량 $50\sim 60\text{ ml/min}$)에서 승온속도 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 으로 하여 $300\sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 온도범위에서 측정한다.

3.4 열안정성 분석

시차주사열량계(DSC)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준 물질의 열유속차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열 유속(Heat flow)은 와트(Watt, W)나 밀리와트(mW) 단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열 유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s 또는 mJ로 나타낸다. 열 에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적효과 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점의 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다. 본 연구에서 사용한 DSC 장비는 Mettler Toledo(Swiss)사의 DSC 1을 사용하였다. DSC는 시료가 담긴 Pan과 표준 물질로 사용되는 빈 Pan이 들어가는 Measuring cell, Sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot과 $-90\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 의 작동범위를 갖는 Cooler로 구성되어 있다. 시험은 ASTM E 537-1229(Standard test method for the thermal stability of chemicals by differential scanning calorimeter)의 시험규격에 따라 실시하며 시험대상은 주로 금속, 유기 화합물, 고분자 등에 적용되고 있다. 또한 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정가능

한 시료의 양은 $100\text{ }\mu\text{l}$ 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과와 재현성에 영향을 줄 수 있다.

구체적인 시험방법은 DSC의 시료용기는 알루미늄(Al) 재질의 Pan을 사용하였으며, Pan에 시료를 담은 후, Piercing kit를 이용해 1 mm 가량의 핀홀을 뚫은 Lid로 Sealing tool을 이용하여 밀봉하였다. 시료량은 $1\sim 2\text{ mg}$, 공기 및 질소분위기하(유량 50 ml/min)에서 측정하였으며, $1\sim 10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 의 승온속도로 $30\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도 범위하에서 실험을 실시하였다.

3.5 자연발화점 시험

자연발화는 공기 중의 물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접적인 접촉 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 현상을 말하며, 자연발화점은 자연발화현상이 일어날 수 있는 최저 온도를 말한다. 일반적으로 자연발화의 발생 메커니즘은 열발화 이론에서 출발하며, 물질의 온도를 상승시키는 열원의 종류에 따라서 자연발화, 자동발화(Auto ignition), 자기발화(Pyrophoric ignition)로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재 폭발 특성과 관련되어 MSDS 등에 기재되는 자연발화점은 외부에서 열원을 공급하면서 측정되는 물질의 최저발화온도를 의미한다. 시험장비는 NF T 20-036 (1985) 시험 규격을 준용하는 측정 장비로써 규정된 크기(8 cm^3)의 시료컵(Cube)에 담겨진 시료를 온도가 조절되는 노(Furnace)에 넣고, 노의 온도를 올리면서 해당 시료의 자연발화 여부를 결정한다. 장비는 Semiautomatic autoignition tester (ZPA-3), Petrotest(독일)이며 Figure 2에 나타내었다. Main controller는 노의 온도 조절 및 기록, 측정을 위한 프로그램 선정 및 Control parameter 설정, 오픈은 Controller에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열함으로써 실제로 샘플이 투입되는 내부 Flask를 가열하고, 자동 샘플 투입기는 고점도 물질의 사전가열(Pre-heating), 설

**Figure 2.** Semiautomatic autoignition tester (ZPA-3).

정된 프로그램에서 지정된 샘플의 자동 공급. Convection oven 타입으로 최대 90 °C까지 Pre-heating 가능하다.

시험 중 주의사항은 ZPA-3를 이용하여 자연발화점을 측정하는 경우, 대류 등에 의해 영향을 받기 때문에 시험 중 후드는 작동시키지 않아야 하고, 시료를 투입하는 용기는 망(Mesh)으로 제작되어 있기 때문에 승온과정 중에서 발화를 위한 충분한 휘발성 성분이 발생되기 전에 상변화(용융)가 일어나면 해당 시료가 용기로부터 이탈되어 측정이 불가능하므로 주의해야 한다. 자연발화점은 물질의 고유적인 성질이 아니며, 측정하고자 하는 시료의 성상, 산소농도, 시험장치 내의 용기 크기 및 가열 속도 등의 다양한 인자에 의해서 변화될 수 있다. 본 시험에서는 NF T 20-036 (1985) 규격을 적용하여 자연발화점을 측정하였다. 시험규격은 NF T 20-036 (1985) 「Chemical products for industrial use determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids」이고, 적용 대상은 폭발성 물질이 아닌 고체 혹은 분체(공기 중에서 산소와 결합하여 자연적으로 발화되는 물질은 적용 제외)이며, 조건 및 주의사항은 기본적으로 고체의 자연발화점은 시료의 입도 및 성상에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험을 수행할 경우에는 의뢰된 형태 그대로의 시료를 사용하여야 하며 임의로 가공을 하지 않는다. 또한 시험 대상 시료는 망(Mesh, 45 μm)으로 제작된 시료컵에 담겨지기 때문에 시료의 입자크기가 작거나, 측정온도범위에서 용융 등에 의한 시료의 이탈 가능성을 사전에 확인하여야 한다. 시험 절차는 열중량분석이나 시차주사열량분석 등의 열분석 결과를 토대로 하여 예상 발화점 값을 추정한다. 추정된 예상발화점을 목표값으로 분당 .5 °C/min 속도로 가열하여 샘플 온도가 400 °C를 초과하는 시점에서의 노의 온도를 해당 시료의 자연발화점으로 결정하며, Figure 3과 같이 시간이 지속될 경우 노의 설정온도보다 상회하여 상승할 경우 발화가 된다. 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3단계의 시험을 수행하며, 각 시험결과는 300 °C 미만일 경우 5 °C, 300 °C 이상일 경우 10 °C의 반복 허용차를 만족하여야 한다.

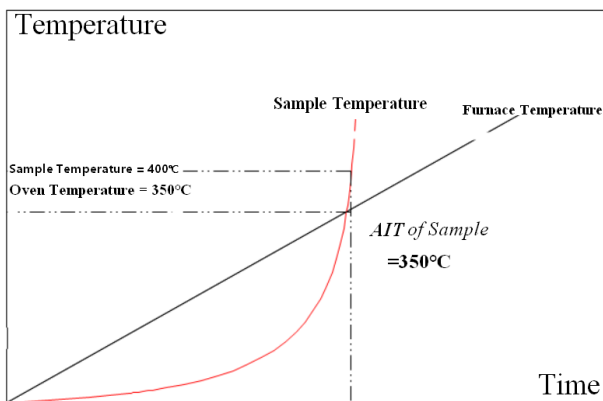


Figure 3. Determination of solid spontaneous ignition.

결과 평가는 반복성 최대허용편차에 들어오는 3회의 측정값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 소수점이하 셋째자리로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정한다.

3.6 가속속도열량측정 시험

실험에 사용된 가속속도열량계(ARC)은 단일열량계로 영국의 THT사에서 제작한 실험장치로 단일조건에서 물질의 열안정성을 측정하는 장비로 발열개시온도, 시간에 따른 온도 및 압력의 변화 Self-heating rate, Time to maximum rate (TMR) 등을 측정할 수 있다. 시료가 투입되는 Bomb의 용량은 10 ml이며 재질은 Hastelloy, Titanium 등 다양하다. 장치의 운전모드는 Heat-Wait-Seek이며 발열의 Detection sensitivity는 .01 °C/min 또는 .02 °C/min를 사용한다. 단일열량계에서 얻어지는 모든 측정값들은 Bomb의 열손실(Thermal loss)을 반영하기 위하여 열손실보정 계수(ϕ , Phi factor)를 사용하여 보정하며, 식(1)과 식(2)에 의하여 열손실보정계수와 최종온도 T_f 를 구할 수 있다.

$$\phi = \frac{M_r \cdot c'_{p,r} + M_{cell} \cdot c'_{p,cell}}{M_r \cdot c'_{p,r}} = 1 + \frac{M_{cell} \cdot c'_{p,cell}}{M_r \cdot c'_{p,r}} \quad (1)$$

$$T_f = T_{0c} + \phi \cdot \Delta T_{ad} \quad (2)$$

4. 실험결과 및 고찰

4.1 성분분석 결과

Butadiene popcorn polymer의 성분분석은 용매(CS_2)를 이용하여 행하였으며, 두 종류의 시료내의 유기물질을 용출한 후에 가스크로마토그래피-질량분석기(GC-MS)를 이용하여 시료내 가연성 성분을 분석하였으며, 분석결과는 GC-MS의 Area %를 기준으로한 상대농도이며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이 인화성 가스인 Benzene 2.59%, Toluene 1.06%, Xylene 1.13%, Naphthalene 2.66%로서 가연성 성분이 검출되었다.

4.2 열중량 분석 결과

열중량분석은 활성(Air) 및 불활성분위기(N_2)에서 시료를

Table 2. Component Analysis Result of Butadiene Popcorn Polymer

Name of Sample	Analysis Item	Analysis	Unit
Butadiene Popcorn Polymer	Benzene	2.59	%
	Toluene	1.06	%
	Xylene	1.13	%
	4,7-Methano-1-H-indene	44.98	%
	Methyl dicyclopentadiene	7.08	%
	Naphthalene	2.66	%

Table 3. Thermo Gravimetric Analysis of Butadiene Popcorn Polymer

	Butadiene Popcorn Polymer	
Atmosphere	Air	N ₂
Temperature range [°C]	38~649	38~795
Mass Reduction Rate [%]	95.6	89.2
Result	Exothermic	Exothermic

알루미늄 셀에 투입한 후 10~15 °C/min의 속도로 30~800 °C까지 가열하면서 중량변화(TGA) 및 열량변화(SDTA)를 분석하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 부타디엔 팝콘 폴리머의 경우, 공기 분위기에서는 약 100 °C 근처에서 발열이 시작하여 250 °C 이후, 발열속도 및 중량감소 속도가 지속적으로 증가하여 시험 종료 후 Figure 4에서 보는 바와 같이 적갈색의 잔유물을 보였으며, 총 95.6%의 중량

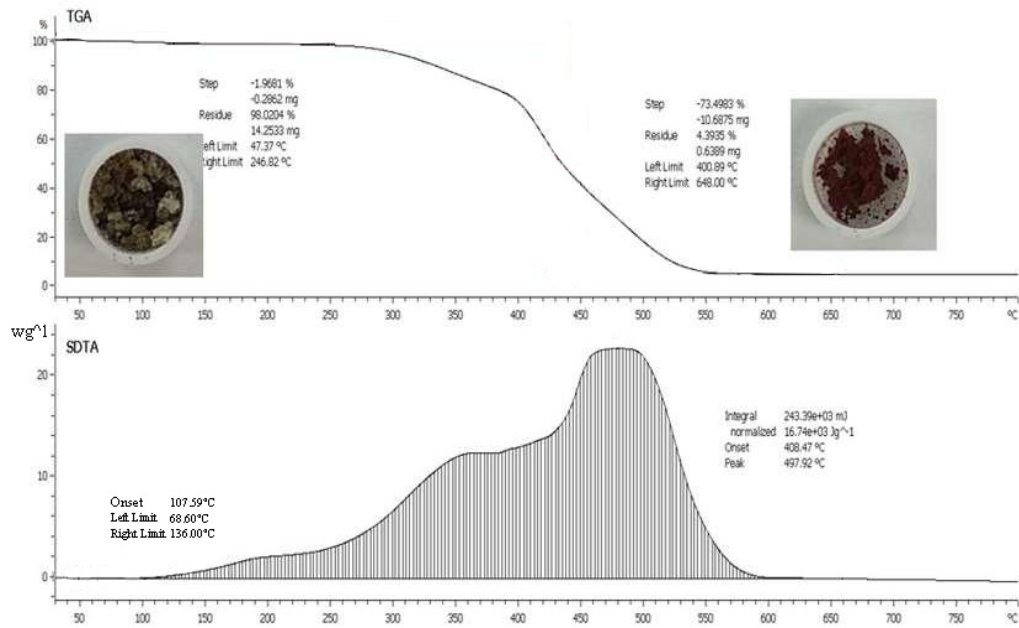


Figure 4. Thermo gravimetric analysis of butadiene popcorn polymer (in Air).

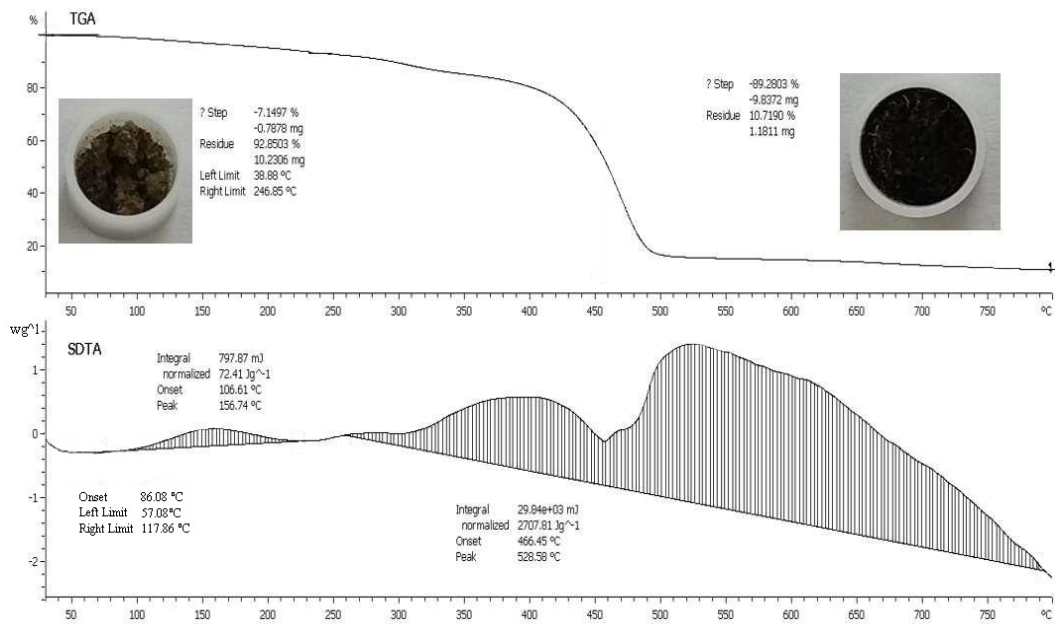


Figure 5. Thermo gravimetric analysis of butadiene popcorn polymer (in N₂).

Table 4. Results of Differential Scanning Calorimeter of Butadiene Popcorn Polymer

	Initiation temperature	Extrapolation Initiation Temperature	Maximum Temperature	Reaction Heat	Remarks
	°C			J/g	
Air	88	418	527	21,480	Exothermic
N ₂	71	93	136	134	Exothermic
	278	271	406	387	Exothermic

감소를 나타내었다.

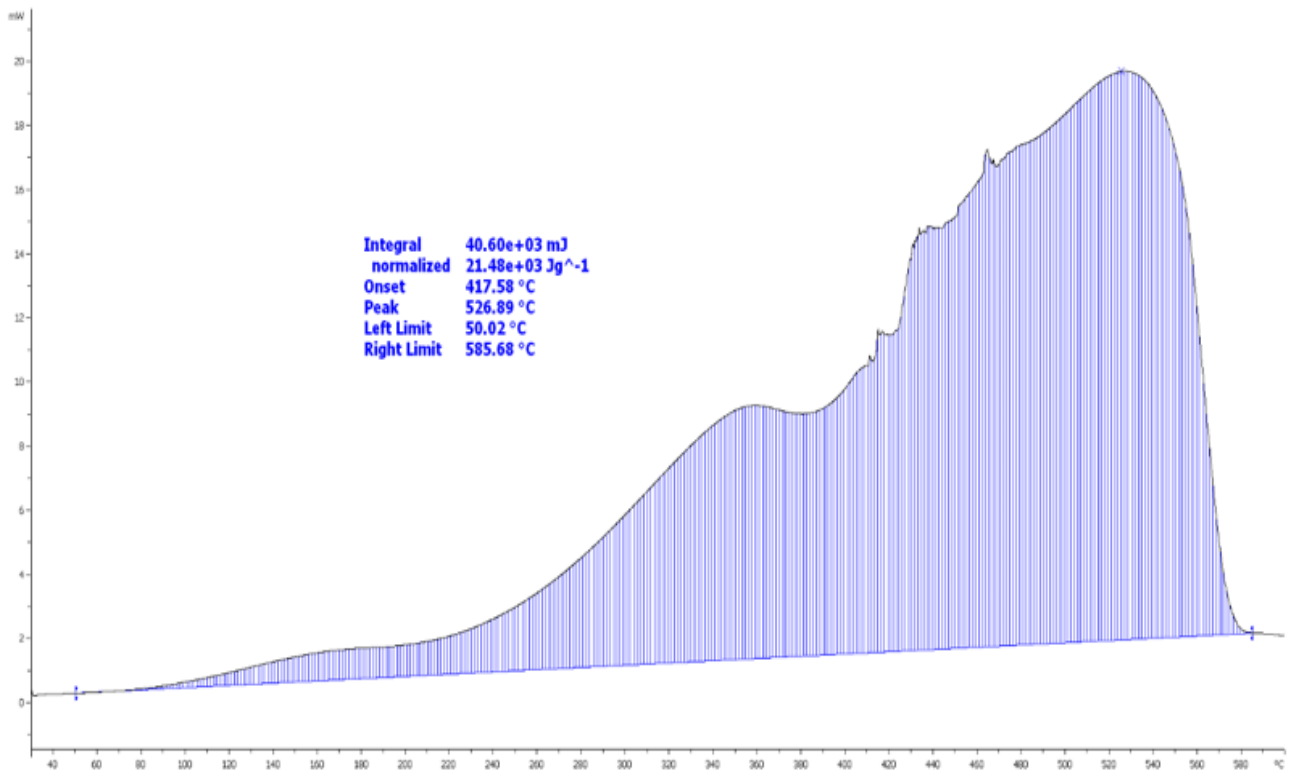
질소 분위기에서는 약 86 °C 근처에서 발열이 시작되어 300 °C 이후부터 발열 및 중량감소가 지속적으로 증가하고, 종료 후 Figure 5의 내부 사진에서 보는바와 같이 검정색의 필름 형태의 잔유물을 보였으며, 총 89.2%의 중량감소를 나타내었다. 상대적으로 불활성 분위기에서 발열개시 온도가 낮게 관측되었으나 급격한 발열로 전이되지 않았으며, Air 분위기에서 관측된 100 °C 부근에서 발열개시 경향은 자연발화점 평가에서도 관측되었다. 시험 후 잔류물의 형태로 보면 Air 분위기에서 더 적은 중량감소를 보인 것으로 보이나 실제로는 질소에서 더 적은 중량감소를 보였으며, 이는 시료의 다공성에 기인하는 것으로 보인다.

4.3 열안정성 분석 결과

열안정성 분석은 ASTM E 537-12 『Standard test methods the thermal stability of chemicals by differential scanning calorimetry』에서 규정된 방법에 의하여 활성(Air) 및 불활성분위기(N₂)에서 평가대상 시료에 대한 열안정성 평가를 실시하였다. 분석은 알루미늄 재질의 시료컵에 시료를 투입하고 열중량 분석결과를 토대로 Purge rate를 50 ml/min, 30~600 °C까지 각각 5 °C/min의 속도로 가열하면서 열적 변화를 관측하였고, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. Butadiene popcorn polymer의 경우, Figure 6에서와 같이 공기분위기에서는 88 °C에서 발열이 시작되어 자연발화점 부근인 220 °C를 초과하면서 발열속도가 급격히 증가하면서 약 21,480 J/g의 발열량을 나타내었다. 질소분위기에서는 Figure 7에서와 같이 초기 발열개시 온도는 약 70 °C 전후로 공기에서보다 낮은 값을 나타냈으며, 450 °C까지 두 단계의 분리된 발열 Peak값이 관측되었고 450 °C 이후에 관측되는 발열량은 시료컵의 한계온도를 초과하여 평가하지 않았다.

4.4 자연발화점 분석 결과

NF T 20-036 『Chemical products for industrial use determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids』에 의한 자연발화점은 공기가 통과되는 시료용기(8 cm³)에 시료를 충전하여 가열하면서 내부온도가 400 °C를 초과하는 시점에서 가열로의 온도로 정의

**Figure 6.** Results of differential scanning calorimeter butadiene popcorn polymer (in Air).

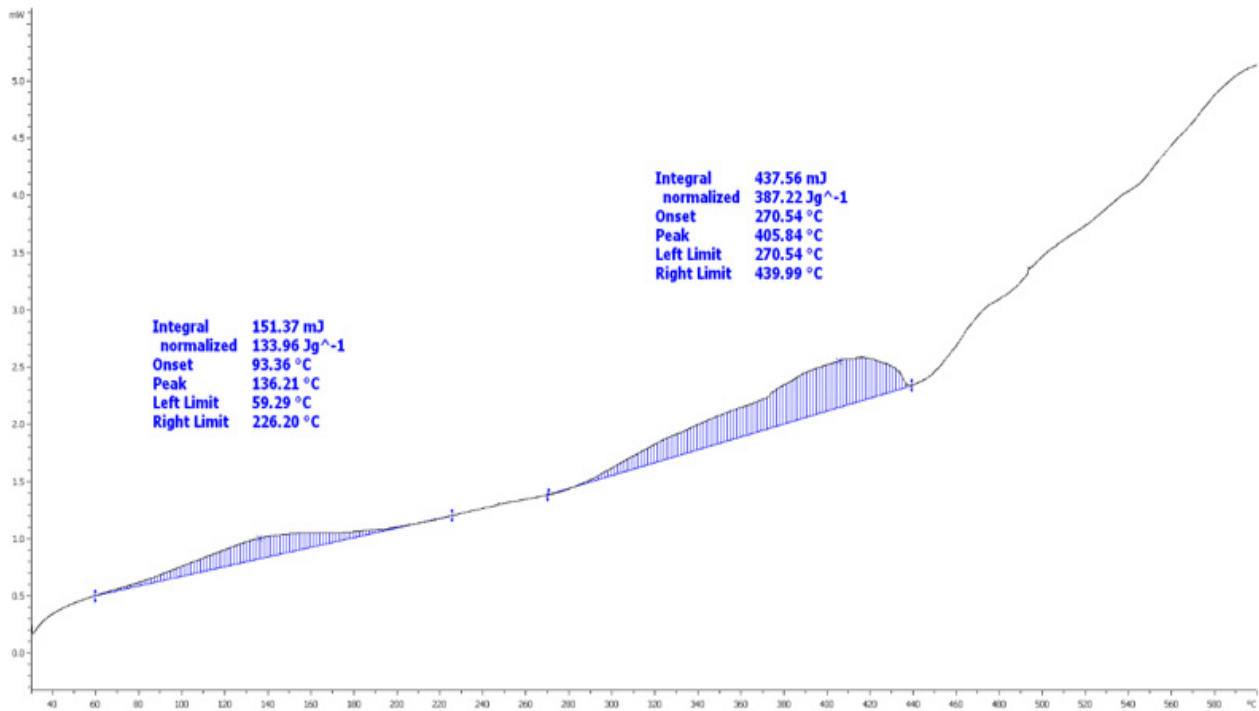


Figure 7. Results of differential scanning calorimeter butadiene popcorn polymer (in N₂).

되는데 총 3회를 측정하여 평균값으로 결정하였다. 시험규격의 정의에 따른 Butadiene popcorn polymer에 대한 자연발화점의 평균온도는 216.3 °C를 구하였다. Figure 8은 Butadiene popcorn polymer에 대한 자연발화점 측정결과로, 그림에서 보는 바와 같이 (120~150) °C구간에서 약간의 발열이 관측되지만 시험 규격에서 규정하는 발화까지 확대되지 않고 다시 가열로 온도를 따라 상승하면서 최종 자연발화점 관측되었는데, 시험 전/후로 많은 체적변화를 보이며, 평균 중량감소는 약 69%로 관측되었다.

4.5 가속속도열량측정 결과

가속속도열량측정은 단열열량계의 일종인 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 발열개시온도, 시간에 따른 온도 및 압력변화 등의 데이터를 측정함으로써 단열조건에서 물질의 열안정성을 평가하는 방법으로 보온재로 둘러싸인 column의 상황을 고려하여 열적으로 가혹한 조건에서 시료의 안정성을 평가하였다. Butadiene popcorn polymer는 입수된 시료를 전처리 없이 사용하였으며, ARC는 평가온도 범위에서 온도를 단계별로 가열한 후 일정시간 동안 발열의 발생여부를 관측하는 방법(Heat-wait-search)으로 운전되는데 시료별 상세한 시험조건 및 결과는 온도범위에 걸쳐서 5 °C씩 상승시키고 15 분을 기다리며 .02 °C/min를 초과하는 발열의 발생여부 관측을 반복적으로 시행. 발열이 관측되면 단열조건을 유지하면서 내부온도 및 압력변화를 기록하였으며, 그 결과는 Table 5와 같다.

Table 5. Results of Accelerate Reaction Calorimeter of Butadiene Popcorn Polymer

Item		Unit	Butadien Popcorn Ploymer
Evaluation condition	Temperature range	°C	50~500
	Atmosphere	-	Air
	Input	g	.4286
	Heating step	°C	5
	Wait time	min	15
	Whether Exothermic or Endotherm	°C/min	.02
Analysis	Exothermic Start	°C	없음
	Maximum Pressure	bar	1.115
	Final Temperature	°C	500
	Evaluation	-	None of Exothermic

4.6 Butadiene Popcorn Polymer 발열반응에 의한 칼럼(Column)의 변형 가능성

부타디엔 팝콘 폴리머는 열안정성평가(DSC)결과 공기분위기에서 산화반응열이 21,480 kJ/kg이며, 시료 측정결과 겔보기비중은 255.6 kg/m³이다. SA516-60의 특성과 재질별 반응온도에서 보인 바와 같이 반응열에 의한 칼럼 재질

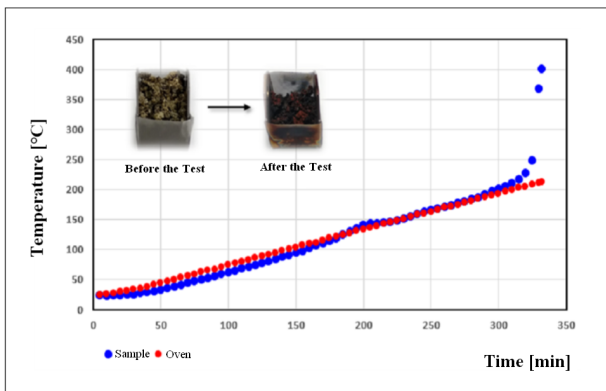


Figure 8. Result of autoignition temperature of butadiene popcorn polymer.

(SA516-60)의 온도변화를 추산해보면, 밀도는 $7,861 \text{ kg/m}^3$, 비열은 약 $.448 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$, 변형온도는 371°C 이다. 평가에 사용된 Butadiene popcorn polymer는 공기중에 노출되어 사고 당시 칼럼 내부에 존재했을 사고 기인물보다 반응특성이 낮을 것으로 추정되고, 재질 및 설비와 관련된 정보가 제한적이지만, 열안정성 평가(DSC)에서 도출된 발열량 $21,480 \text{ kJ/kg}$ 을 기준으로 외부로의 열손실이 없다고 가정하면, 1 kg 의 부타디엔 팝콘 폴리머가 공기분위기에서 반응하여 산화되는 경우 SA516-60 약 129.2 kg 를 371°C 까지 가열시킬 수 있을 것으로 보이며 이는 충분히 칼럼을 변형시킬 수 있는 온도이다.

5. 결 론

본 연구는 화학공장에서 원료 및 제품으로 사용되는 Butadiene popcorn polymer에 자연발화가 일어날 수 있는지를 평가하기 위하여 성분분석, 열중량분석, 열안정성분석, 자연발화점 측정 및 가속속도열량측정분석을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 성분분석에서는 다양한 종류의 가연성 성분이 나타났으며, 열중량 분석을 통해 공기 분위기에서 총 95.6%의 중량감소와 질소 분위기에서는 총 89.2%의 중량감소를 나타내었다.

2) 열안정성분석을 통해, 공기분위기에서 88°C 에서 발열이 시작되어 자연발화점 부근인 220°C 를 초과하면서 발열속도가 급격히 증가하면서 약 $21,480 \text{ J/g}$ 의 발열량을 나타내었다.

3) 질소분위기에서 초기 발열개시 온도는 약 70°C 전후

로 공기에서보다 낮은 값을 나타냈으며, 450°C 까지 두 단계의 분리된 발열 Peak값이 관측되었다.

4) 가속속도열량측정결과 발열현상은 나타나지 않았으며, 자연발화점을 분석한 결과 자연발화점의 평균온도 216.3°C 를 구하였다.

5) 열안정성 평가에서 산출된 결과를 토대로 반응열에 의한 칼럼의 열적변형을 유발시킬 수 있는 가능성은 충분한 것으로 판단되었다.

자연발화 위험성을 분석한 결과 주변온도 40°C 이상, 장기간(9일이상) 대기상태에 노출될 때는 자연발화 위험성이 커질 수 있는 것으로 분석되었다.

References

1. Ministry of Employment and Labor, "Announcement of the Number of Incident in 2014", p. 16 (2016).
2. J. W. Choi, Y. S. Mok and D. M. Ha, "A Study on spontaneous ignition of Hydroxy Propyl Methyl Cellulose", Journal of Korean Fire Science Association, Vol. 15, No. 4, pp. 34-40 (2001).
3. W. S. Lim and J. W. Choi, "Thermal Stability and Critical ignition Temperature of RPF", Journal of Korean Fire Science Association, Vol. 22, No. 1, pp. 99-104 (2008).
4. M. E. Levin, A. D. Hill, L. W. Zimmerman and T. E. Paxon, "The Reactivity of 1,3-Butadiene with Butadiene-derived Popcorn Polymer", J. Hazard Materials, Vol. 115, pp. 71-90 (2004).
5. The American Chemistry Council's Olefins Panel Butadiene Product Task Group, "Butadiene Product Stewardship Guidance Manual", Part IV-handling, Transport and Storage Information IV-20 - IV-21 (2010).
6. M. Tamura (Center for Risk Management and Safety Science, Yokohama National University), "Fire and explosion in a butadiene rectifying column during preparation for turnaround shutdown maintenance", <https://www.sozogaku.com/fkd/en/cfen/CC1000002.html> (2017).
7. Mary Kay O'connor Process Safety Center Chemical Engineering Department Texas Engineering Station Texas A&M University System College Station, Texas 77843-3122 "Best Practice in Prevention and Suppression of Metal Packing Fires", <http://process-safety.tamu.edu> (2017).