

고흡수성 중합체의 자연발화와 활성화에너지 측정에 관한 연구

A Study on Measurements of Autoignition and Activation Energy of Superabsorbent Polymers

허종만¹ · 최재욱^{2,3*}Jong-Man Heo¹, Jae-Wook Choi^{2,3*}¹Graduate Student, Department of Fire Protection Engineering, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea²Emeritus Professor, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea³Head of the Institute, Ulsan Fire Fighting Engineering Inc., Ulsan, Republic of Korea

*Corresponding author: Jae-Wook Choi, jwchoi@pknu.ac.kr

ABSTRACT

Purpose: This study was conducted to obtain experimental data for the establishment of preventive measures against fire, as large and small fire accidents occur at production and storage sites of superabsorbent polymers developed for the convenience of daily life. **Method:** The sample container was fixed at 0.2m in both length and width, and was shaped into a rectangular cuboid with heights of 3cm, 5cm, 7cm, and 14cm to access an infinite flat plane. The sample container was fixed in the center of a thermostatic bath that was heated to a predetermined temperature according to a preset temperature control program. If the central temperature of the sample rose more than 20°C above the set temperature, it was determined to have 'ignited', and if it remained similar to the set temperature, it was determined to have 'unignited'. **Result:** The critical autoignition temperature was calculated to be 212.5°C for a sample container with a height of 3cm, 202.5°C for 5cm, 192.5°C for 7cm, and 177.5°C for 14cm. The ignition induction time to reach the highest temperature was approximately 42hours for 3cm, 91hours for 5cm, 151hours for 7cm, and 300hours for 14cm. **Conclusion:** ① As the size of the sample container increased, the autoignition temperature decreased and the ignition induction time to reach the highest temperature increased. ② The apparent activation energy was calculated to be 39.30kcal/mol, with a correlation of 99.5%.

Keywords: Superabsorbent Polymer, Autoignition, Critical Ignition Temperature, Ignition Induction Time, Apparent Activation Energy

요약

연구목적: 일상생활의 편의를 위해 개발된 고흡수성 중합체가 생산 및 저장 사업장에서 크고 작은 발화 사고가 발생하고 있는 바, 이에 대한 화재사고 예방대책 수립을 위한 실험적인 기초자료의 확보를 위해 이 연구를 수행하였다. **연구방법:** 시료용기를 가로 및 세로는 0.2m로 고정하고, 폭을 각각 3cm, 5cm, 7cm, 그리고 14cm의 크기로 직육면체 형태로 하여 무한평면에 접근하게 하였다. 미리 설정된 온도제어 프로그램에 따라 소정의 온도로 가열되게 한 항온조 중심부에 시료용기를 고정시키고 중심부의 온도가 설정하여 둔 온도보다 20°C이상 상승한 경우를 「발화」한 것으로, 시료의 중심부 온도가 설정하여 둔 온도와 유사하게 지속되었을 경우를 「비발화」한 것으로 판정하였다. **연구결과:** 자연발화의 한계온도는 시료용기의 폭이 3cm일 때 212.5°C, 5cm일 때 202.5°C, 7cm일 때 192.5°C, 그리고 14cm일 때에는 177.5°C로 산출되었다. 최고의 온도에 도달되는 발화를 위한 유도시간은 3cm일 경우 약 42시간, 5cm일 경우 약 91시간, 7cm일 경우 약 151시간, 그리고 14cm일 경우 약 300시간으로 나타났다. **결론:** ① 시료용기의 크기가 커질수록 자연발화온도는 낮아지고, 최고의 온도에 도달되는 발화를 위한 유도시간은 길어졌다. ② 겔보기활성화에너지는 39.30 [kcal/mol]으로 산출되었으며, 상관도는 99.5%였다.

핵심용어: 고흡수성 중합체, 자연발화, 발화한계온도, 발화유도시간, 겔보기 활성화에너지

Received | 27 April, 2023

Revised | 25 May, 2023

Accepted | 25 May, 2023

OPEN ACCESS



This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted noncommercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

© Society of Disaster Information All rights reserved.

서론

고흡수성 중합체(Super Absorbent Polymer)는 많은 물을 흡수하여 겔화하고 그 물을 보유하는 기능을 가진 고분자재료이다. 1974년에 미국 농무부 북부 연구소가 세계에서 처음으로 자중의 수백 배 흡수력을 가진 고흡수성 중합체를 발표하였다. 그 이후에도 흡수성 향상을 목적으로 조성이나 제법이 검토되었고 용도도 여러 가지로 개발되었다. 현재는 종이기저귀나 냅킨 등의 위생용품에 한정하지 않고 농업, 원예, 식품, 유통, 토목, 건축, 화장품, 화장실 용품, 메디컬, 전기, 전자산업분야에서 사용되고 있다(Shinjiro, 2010). 제조법은 전분이나 셀룰로오스에 아크릴로니트릴을 그래프트 중합시킨 것과 아크릴산과 비닐알코올의 블록 공 중합물 중에 분말이나 섬유 상태로 실생활에서 활용되고 있다(Matsumoto, 2012).

어떤 성분의 덩어리가 잘게 부수어진 상태를 분진이라고 정의할 수 있으며, 보통 분체라고도 말하는데, 분체라는 것은 일반적으로 1000 μm 이하의 미세한 고체입자의 집합체를 말하는 것으로 이 미세한 입자가 포대나 용기에 담겨진 상태를 주로 분체라 한다. 일반적으로 공기 중에 떠 있는 500 μm 이하 정도이면 분진이라고 한다. 이런 분진은 국제노동기구(ILO)에서 분류한 바에 따르면 석탄, 곡물, 금속, 암석 및 목재 등의 무기질 또는 유기물들로서, 원래의 물질과 동일한 조직으로서 공기 중에 비산 또는 부유하는 미립자로 정의하고 있다. 그리고 한국산업안전공단의 지침에는 직경 420 μm 이하인 미세한 분말 형태의 물질로서 적절한 비율로 공기와 섞이게 되면 열원에 의해 폭발할 위험성이 있는 물질로 정의되어 있다.

분진에 의한 사고를 예방하기 위해서 무엇보다 중요한 선결과제는 분진의 화재나 폭발에 대한 기초자료를 확보하는 것이다. 분진이 어떤 종류이며, 어떤 형태로 존재해 있는가에 따라 화재 또는 폭발에 대한 위험 특성 치들이 확연히 달라지기 때문에, 산업현장에서 생산되는 가연성분진의 위험특성 치들은 실험에 의하여 파악되어야 각종 사고에 있어서 실질적인 예방이 가능하다. 분진폭발에 대한 연구는 1980년 영국에서 조직된 분진폭발전문위원회의 권고(1999)에 의해 ASTM(1998)이나 IEC(1994) 및 ISO(1985) 등에서 분진폭발 위험특성 치들의 측정방법에 대한 국제적 기준이 마련되었다.

Chawla et al.(1996)는 분진의 폭발 하한 계를 측정하는 방법에 대해서 여러 가지의 실험적인 비교를 행하여 ASTM에 의한 방법이 보다 실질적인 자료를 얻어낼 수 있다고 규정하였다. 한편 Choi et al.(1998)이 기초연구로서 소나무 분진에 의한 폭발특성에 관한 연구와 MBS의 분진폭발 특성에 관한 연구(2000)를 수행한 다음 전문 학술지에 투고하였으며, 그 외에도 HPMC(2001)나 ABS를 비롯한 다수의 연구 과제를 수행하였다.

분진에 관한 여러 연구들은 현재에도 계속되고 있고, 앞으로도 계속될 것이다. 그 이유는 산업화의 급속한 진행으로 인해 물질의 풍요로움에 대한 사람들의 욕구가 분진을 취급하는 공정을 다변화, 대량화시켜 여러 가지 신 물질들이 많이 생산되고 있기 때문이다.

본론

이론적 배경

분진폭발의 메커니즘

어떤 성분의 고체 덩어리가 미세하게 부수어진 상태의 분진에는 가연성인 것이 있으며, 불에 탈 수 있는 분진은 공기 중의 산소와 반응해서 부분적인 연소 반응 대를 형성하고 이런 반응대가 혼합물속을 전파해 감에 따라서 압력이 발생하게 되는데 이런 현상을 분진폭발이라고 한다. 비 화약류인 일정한 크기의 고체덩어리는 연소반응에서 열분해 과정을 거치면서 서서히

연소가 진행되는 것에 비해 가연성분진의 경우는 비표면적이 커지게 되어 화염의 전파가 급속히 진행되고, 간단하지만 매우 복잡 다양한 폭발현상을 갖고 있다. 가연성 분진으로서 덩어리가 어떠한 방법에 의해서 잘게 부서진 상태로 조연성 가스 속에 부유하고 있을 경우 미지의 점화에너지에 의하여 착화되어 발화, 연소하는 것으로 가연성분진의 특성을 연구하는데 있어서는 물질의 성분, 입자의 굵기 및 공기 속의 분진농도가 중요한 변수가 된다.

분진에 의한 폭발은 분진입자의 표면에서 조연성 가스와 반응을 일으키는 것으로, 가스 폭발과 같이 지연성가스와 가연물이 균일하게 섞인 상태에서 반응하는 것이 아닌, 어떤 입자의 입자상으로 된 가연물의 주위에 산화제가 있는 형태의 불균일한 상태에서 연소반응이 일어난다. 따라서 분진에 의한 폭발은 가스폭발과 화약폭발의 중간 형태인 것으로 볼 수도 있다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 분진의 폭발 과정은 하나의 분진 입자표면에 에너지를 가하면 이 입자 표면의 온도가 올라가게 되고, 입자표면의 분자가 열로 인하여 분해 또는 건류작용을 일으키고 이때 가연성 증기가 발생하게 되며, 입자의 표면에서 주변으로 방출되게 된다. 이러한 가연성 가스는 공기와 섞여 폭발성 혼합가스가 되고, 착화원에 의하여 발화하여 화염을 발생시키게 된다. 화염에 의해 발생된 열은 연속적으로 주위 분진 입자들의 분해를 재촉하여 가연성 가스가 방출되어, 공기와 섞여 혼합에 의해 폭발이 일어나게 된다.

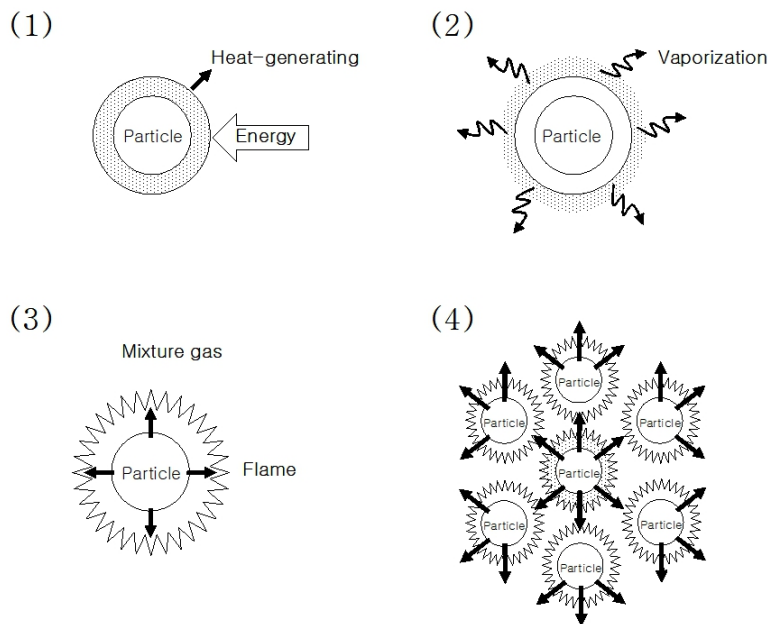


Fig. 1. Explosion process of dust

분진폭발도 본질적으로 가스폭발과 거의 유사한 현상이며, 분진 그 자체에 가연성 가스가 있다고 할 수 있다. 다만, 이러한 분진폭발의 과정에서 입자 표면의 온도를 올리는 수단으로서 열에 의한 전도만이 아니라, 빛 그리고 방사에 의한 복사열도 지대한 역할을 하게 된다는 것이 가스폭발과는 다른 점이다.

Fig. 2는 분진의 정의에서 설명한 바와 같이 분진에 의한 폭발이 발생되기 위해서는 퇴적 분진이 외부로부터의 유체 흐름에 따라 공기 속에 비산되고, 열원에 의해 폭발이 진행되며, 이 경우 최초로 발생한 폭발로 인해서 발생되어진 폭발압력이 주

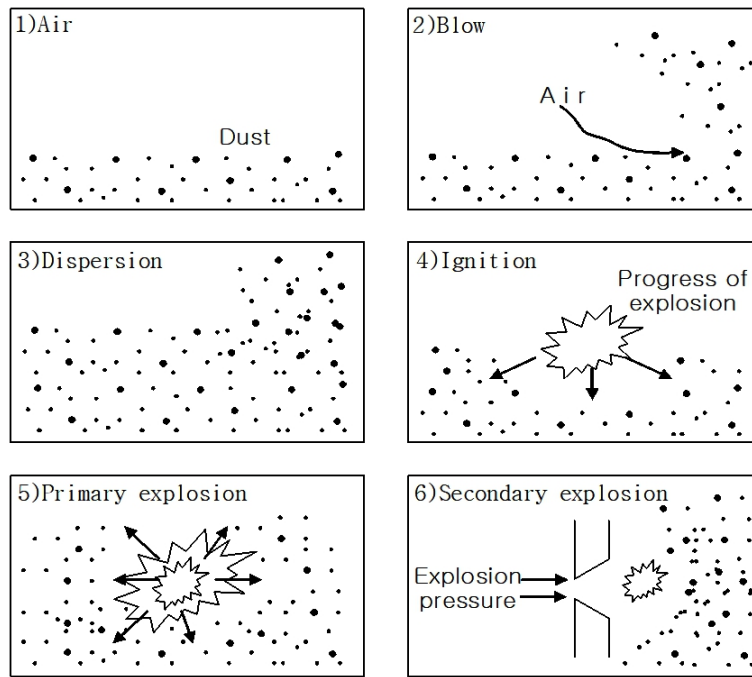


Fig. 2. Sequence of dust explosion

변에 퇴적되어 있는 분진들을 또 다시 분산시켜 2차 폭발로 연결되는 연쇄적인 과정을 나타낸 것이다.

또 분진에 의한 폭발에 있어서 화염의 전파 현상은 가연성 분진과 기체의 양론적 혼합물의 조성 비율보다 큰 가연성분진 농도가 형성되어 있을 경우 더욱 빨라진다. 그리고 화염전파의 속도는 분진의 화학성분, 입자의 굵기와 형상, 가연성분진의 농도, 조연성 가스와의 반응, 최소 활성화 에너지, 표준연소열, 대기 속의 습도, 산소량과 기체의 난류 현상과 분포 및 주변 온도와 압력 등등 수많은 변수의 영향을 받아 연소반응현상이 달라진다.

열 발화 이론

화학반응에 의한 계 내에서의 발열속도와 계 외로의 방열속도 간 평형의 문제로 인하여 자연발화는 발생하게 된다. 발화라는 현상은 기본적으로 미연소 상태에서 연소라는 일종의 비정상상태로 전이하는 과도현상이다. 그렇기 때문에 발화는 항상 비정상적인 문제이며, 이러한 전이가 일어나기 위해서는 연소물질과 에너지에 관한 특정한 조건이 만족되어야만 한다. 일반적으로 이들을 발화의 한계조건이라 부르며, 물질의 조건으로는 연소한계(폭발한계), 에너지조건으로는 발화온도 및 발화 에너지가 편리한 지표로 사용되고 있다. 보통 열 발화 이론은 두 가지로 대별하여 설명되고 있다. 그 중 액체의 자연발화는 Semenov(1935) 이론을 적용하며, 고체를 대상으로 한 자연발화는 Frank-Kamenetskii(1969)의 열 발화 이론이 적용되고 있다.

Frank-Kamenetskii 이론

가연성 고체물질의 자연발화에는 산소나 산화제가 필요하므로 확산을 고려할 필요가 있지만, Takeda(1976)의 연구에 따르면 확산에 의한 영향은 발화한계온도 근처까지는 그다지 크지 않기 때문에, 본 연구에서는 산소의 확산과 그 확산에 따른 기체와 고체 간 열전달을 고려하지 않고, 계 내 온도의 분포를 고려하여 정립한 Frank-Kamenetskii의 열 발화 이론을 적용하였다.

따라서 Fourier의 열전도 공식에 Arrhenius형의 반응식을 조합해 축대칭 1차원의 형상을 감안하여 열전도도가 온도와 장소에 의존치 않는다고 하고, 0차의 반응으로 보면 에너지방정식은 아래의 식(1)이 된다.

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

식(1)에서 K는 열전도율이고, X의 의미는 반경방향 좌표이며, J는 형상을 나타낸 파라미터로서 J=0은 무한평판이며, J=1은 무한원주이고, J=2는 구의 경우를 의미한다.

위의 식(1)을 해석하기 위해서는, 무차원 변환을 위하여 식(2)와 같이 무차원의 온도 θ , 식(3)과 같이 무차원의 좌표 ξ 그리고 식(4)와 같이 무차원의 시간 τ 를 도입한다.

$$\theta \equiv \frac{E}{RT_a^2} (T - T_a) \tag{2}$$

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

$$\tau \equiv \frac{Kt}{C_p \rho a^2} \tag{4}$$

위의 식에서 a는 원통과구의 반경, 그리고 평판 두께의 반을 나타내며, 위의 식(2)~(4)를 이용해 식(1)을 풀어보면 아래의 식(5)와 같이 된다.

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

여기서 δ 는 위의 식(1)을 풀어내는 과정에서 발열속도 항에 도입되는 무차원 반응의 속도로 「Frank-Kamenetskii의 파라미터」라고도 하며 다음의 식(6)과 같다.

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

식(6)을 정리하여 보면 식(7)이 얻어진다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_c} + \ln \frac{QA_0 E}{KR} \tag{7}$$

상기 식(7)에서 $\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$ 으로 $\frac{1}{T_c}$ 에 대해 도시화하면 직선이 얻어지게 되고 이로부터 시료의 겔보기활성화에너지를 구할 수 있다.

자연발화 실험 장치 및 실험 방법

실험 장치

자연발화의 실험에 사용한 장치는 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 항온조, 열전대, 온도제어장치, 팬형 기록계 및 시료용기로 구성되어 있다. 「ASTM-56」법에 의해 제작된 이 실험장치 중 항온조는 내용적 27 l 로 가로, 세로 및 높이를 공히 30cm로 하고, 열풍 순환방식 항온조로 내부의 온도분포가 균일하게 유지되도록 하기 위해 Sirocco fan(ϕ 10cm)을 설치하여 내부공기를 강제로 순환시켰으며, 항온조를 가열하는 히터는 온도를 1200°C까지 도달시킬 수 있는 1.5kw 히터 다섯 개를 설치해 가열하였다. 항온조 위쪽의 배기구에는 팬 설치로 설정온도보다 내부온도가 높게 되면 릴레이 스위치에 의해 상부의 팬이 자동으로 작동되게 하였다.

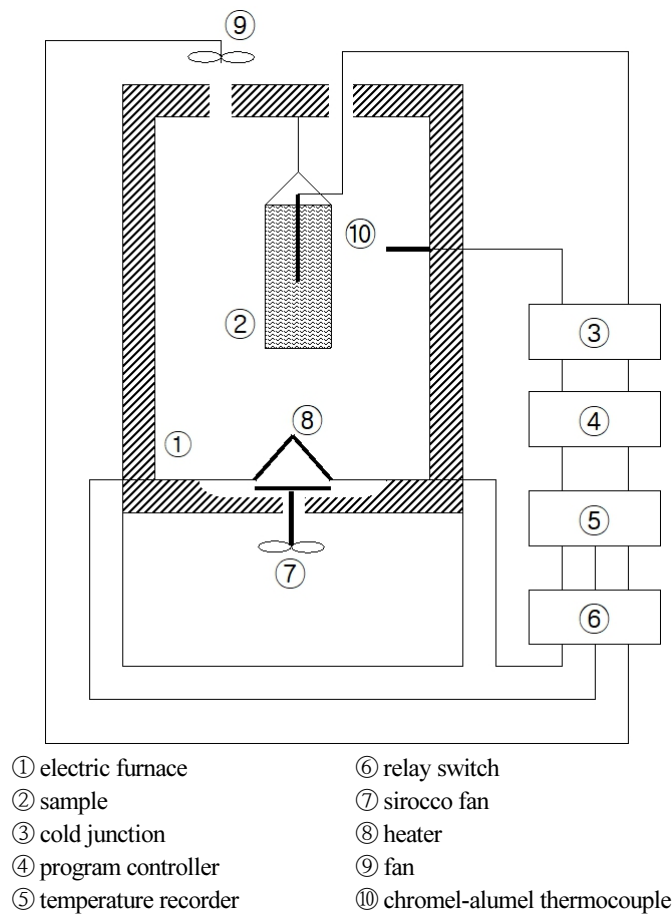


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus for spontaneous ignition

온도를 측정하는 열전대는 주위 온도의 제어 및 측정용 하나와, 시료 중심부의 온도 측정용 Chromel-Alumel 열전대 하나 등 2개로서 지름은 0.35mm이다. 그 중 하나는 주위온도의 제어 및 측정용으로, 다른 하나는 시료의 중심온도 측정용으로 사용했으며, 항온조 내 주위 온도의 제어 및 측정용은 내부의 시료용기와 항온조의 벽면중심에 설치하고, 시료의 중심온도 측정용은 시료용기의 중심에 설치하였다. 온도를 제어하는 장치(제조사: Konics, EC- 5600)는 설정된 프로그램의 의해 주위의 온도를 제어하는 방식으로서 냉 접점을 거친 보정된 온도를 조정할 수 있도록 하였으며, 이것을 설정온도와 비교하여 그 차이에 의해 1.5kW 용량의 히터 다섯 개의 전류치를 조정하여 릴레이 스위치로서 위쪽 팬의 작동을 제어하게 하였다. 온도를 기록하는 장치(제조사: Yoko gawa, model 4151)에 대하여는 펜형 기록계로서 설정된 온도 및 시료 중심부의 온도를 연속적으로 기록하게 되어 있다. 시료용기는 300mesh의 스테인리스 재질의 망으로 앞면과 뒷면은 일차원 방향으로 열이 전달되게 했으며, 다른 부분은 약 1cm의 석면판을 사용하여 단열시켰다.

시료는 우리의 삶의 질을 높이기 위한 편의성 제품으로(2020) 고체분말 형태이며 제품명은 “아크릴산 중합체 나트륨 염 (Acrylic acid polymer, Sodium salt)”이다. 비중은 1.11, 인화점은 288°C로 열, 스파크, 화염에 의해 점화할 수 있으며, 가열 시 용기가 폭발할 수 있다. 또한 화재 시 자극성, 독성 가스를 발생할 수도 있는 물질이다(2021).

실험 방법

실험은 미리 설정된 온도제어 장치의 프로그램에 의해 소정의 온도로 가열되는 항온조의 중심부에 시료용기를 걸고, 준비된 열전대를 시료용기의 중심부인 시료용기와 벽면 간의 공간 중심부에 동일한 높이에 위치하도록 설치하였다. 그리고 시료용기를 실험 장치에 넣은 다음 시료의 중심온도 변화를 관찰하여 중심부의 온도가 설정된 온도보다 20°C 이상 상승하였을 경우 「발화」한 것으로 판정하였으며, 시료의 중심부 온도 최대치를 확인한 다음 실험을 중지하고, 시료의 중심부 온도가 설정온도와 유사하게 지속되었을 경우 「비 발화」한 것으로 판정한 다음 실험을 중지하였다.

같은 조건으로 실험을 반복하여 시료가 발화된 최저온도와 발화하지 않았던 최고온도 간의 차이가 5°C일 때 실험을 종료한 다음 양자의 평균온도를 발화한계온도로 하였다.

실험결과 및 고찰

고흡수성 중합체의 자연발화온도(AIT : Auto-Ignition Temperature)를 구하기 위하여 시료용기의 충전상태를 달리하여 발화한계온도를 구하였다. 고흡수성 중합체의 실험에 사용한 용기는 직육면체로 크기는 가로와 세로를 동일한 20cm로 하고 폭은 서로 다르게 3cm, 5cm, 7cm 및 14cm로 하여 무한평판에 접근하게 하고, 실험시료의 충전상태에 따른 시료의 온도변화를 관찰하였으며, 자연발화가 일어나는 한계온도의 결과를 Table 1에 표시하였다.

Table 1. Comparison for AIT of Super Absorbent Polymer for each sample vessel

Vessel	Size[cm]	AIT[°C]
Small	20x20x3	212.5
Intermediate	20x20x5	202.5
Large	20x20x7	192.5
Extra large	20x20x14	177.5

시료의 두께가 3cm일 경우

자연발화의 메커니즘은 열의 축적과정에서 일어나는 발화현상으로 직접적 착화원이 없다는 것이 큰 특징이다. 따라서 무한평판에 가까운 퇴적 상태를 재현하기 위해 직육면체 형태의 시료 용기를 제작하였으며, 육 면 중에서 4면은 단열되게 하고 마주보는 두면에는 스테인리스 재질의 망을 설치하여 열의 이동을 자유롭게 하였다. 이것은 외부의 온도변화에 대한 열의 자유로운 이동으로 인한 열의 축적현상을 관찰하기 위한 것으로 검량선법에 의해 제작되어진 것이다.

Fig. 4는 실험을 실시한 시료의 두께가 3cm일 경우의 비 발화와 발화에 대한 실험결과를 나타내었으며, A는 210°C에서 실험을 실행한 것으로서 시간의 경과에 따라 온도가 서서히 올라가 주위온도와 같은 온도로 유지되었으며, 100시간이 지난 후에도 발화는 일어나지 않았다.

B는 설정온도를 215°C로 일정하게 하고 시료용기를 실험 장치에 넣은 다음 실험을 시작한 시간으로부터 약 15시간에서 시료용기 내부의 온도가 서서히 상승하여 발화가 일어나고 42시간 정도에서 258°C의 최고발화 온도를 기록하였으며, 약 80시간이 경과되었을 때 설정온도 동일하게 평형상태를 유지하였다. 따라서 비 발화된 온도 210°C와 발화로 판정되는 215°C의 평균온도인 발화한계온도 212.5°C를 구하였다.

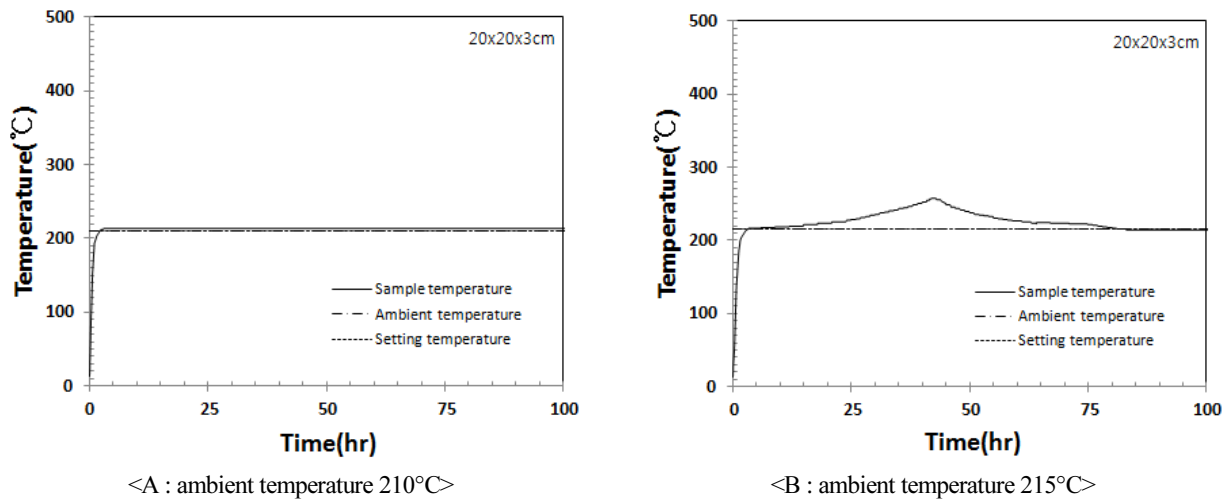


Fig. 4. Variation of temperature with time for sample thickness 3cm

시료의 두께가 5cm일 때

Fig. 5은 시료의 두께가 5cm일 경우의 비 발화, 발화를 표시한 것으로, A는 항온조 내부의 설정온도를 200°C로 유지한 후에 시료용기를 실험 장치에 넣은 다음 시료온도가 상승하여 설정온도에 도달한 후 200시간이 지난 뒤에도 발화는 일어나지 않았다는 것을 나타내고 있다.

B의 시료용기는 A의 설정온도보다 5°C가 높은 205°C로 설정하여 실험을 행한 결과 60시간까지는 주위의 온도보다 시료 내부의 온도가 약간 높은 상태로 진행되었지만, 60시간 30분이 지나면서 서서히 시료용기내부에 열이 축적되어 온도가 상승하여 발화가 일어났으며, 91시간 30분에서 최대의 온도 336°C를 나타내었다. 따라서 시료의 두께가 5cm인 때에는 발화온도

와 비 발화온도의 평균값인 발화한계온도는 202.5°C가 됨을 알 수 있다.

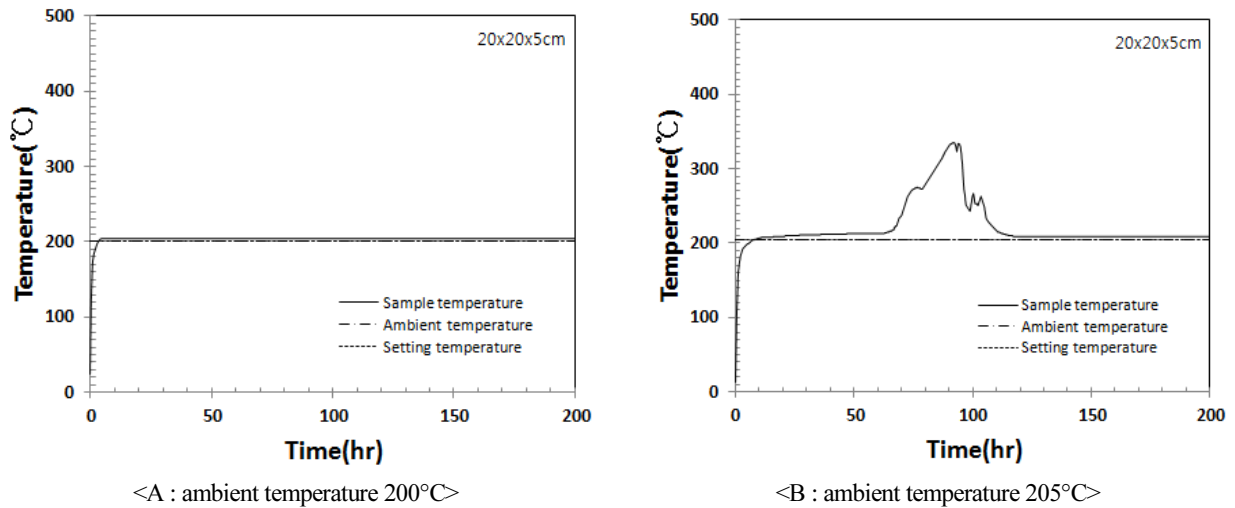


Fig. 5. Variation of temperature with time for sample thickness 5cm

시료의 두께가 7cm일 때

Fig. 6은 실험시료 두께의 폭이 7cm인 때의 결과를 나타낸 것이다. 먼저 A는 190°C에서 시료내부의 온도에 의미 있는 특별한 변화가 나타나지 않아 비발화로 판정되었다.

B는 195°C에서 약 70시간이 되었을 때 시료내부의 온도가 서서히 상승되어 발화가 일어났으나, 시료 내부의 온도는 높게 나타나지 않았으며, 151시간에서 최고의 온도는 239°C로 나타났으며, 이후 약 250시간이 지난 후에는 설정온도 부근으로 낮아졌다. 연소의 지속시간은 180시간 이상이 소요되었다. 따라서 대용기의 발화한계온도는 192.5°C임을 알 수 있다.

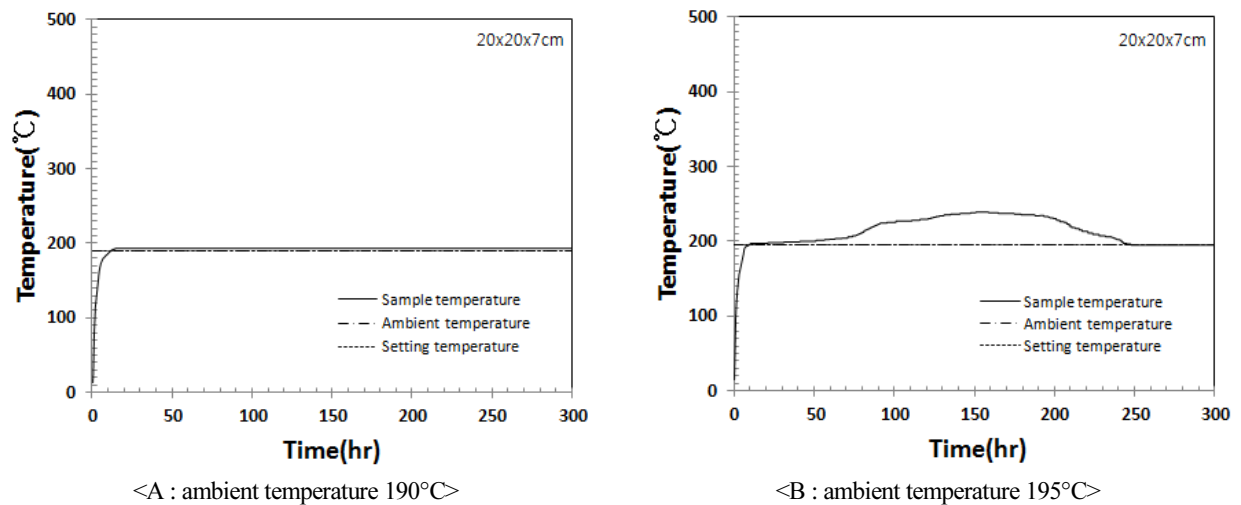


Fig. 6. Variation of temperature with time for sample thickness 7cm

시료의 두께가 14cm일 때

Fig. 7은 실험시료의 두께가 14cm일 때의 고흡수성 중합체의 비발화와 발화에 관한 결과를 나타낸 것이다. A는 설정된 175°C에서 시간이 경과됨에 따라 온도가 상승한 다음 주위온도와 동일한 온도로 유지되었으나, 500시간이 경과하여도 발화가 일어나지 않았다.

그러나 B는 설정온도를 180°C로 하고 시료용기를 실험 장치에 넣은 다음 실험을 시작한 직후부터 온도가 서서히 상승하다가 약 100시간이 지난 후부터 온도가 상승하여 발화가 일어나고 300시간 30분 정도에서 220°C의 최고발화 온도를 기록하였다. 따라서 시료의 두께가 14cm일 때에는 발화온도와 비 발화온도의 평균값인 발화한계온도는 177.5°C임을 알 수 있다.

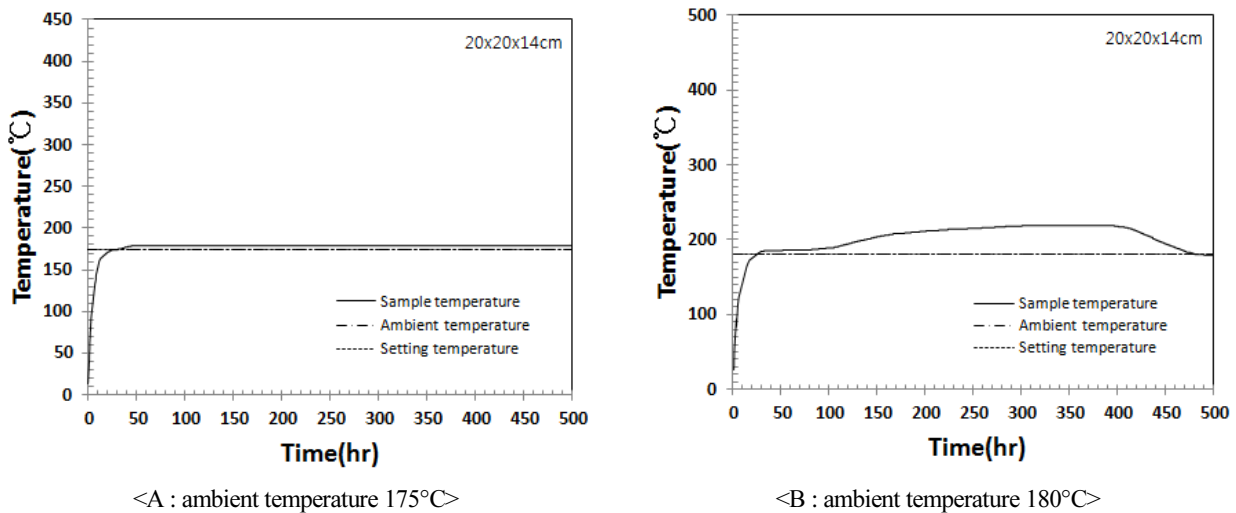


Fig. 7. Variation of temperature with time for sample thickness 14cm

용기별 시료의 최고온도와 발화유도시간

실험용기의 크기에 따른 용기의 중심에서 측정된 최고온도를 Fig. 8에 나타내었다. 용기의 크기가 3cm일 경우에는 258°C의 온도를 나타내고 있으며, 용기의 크기가 5cm일 경우 336°C로 증가하였으나, 7cm 그리고 14cm에서는 용기의 크기가 증가하여도 3cm와 유사하게 용기의 중심온도에 의미 있는 변화는 나타나지 않는다. 이것은 발화온도의 낮은 값에 가깝고, 발화되었을 때 물리적 특성인 화염의 온도가 낮기 때문인 것으로 사료된다.

실험용기의 크기에 따른 용기 중심부의 온도가 가장 높았을 경우에 걸리는 발화유도시간을 Fig. 9에 나타내었다. 용기의 크기가 커질수록 최고온도에 도달되는 발화유도시간이 증가되는 것을 알 수 있다. 이것은 시료의 두께가 두꺼울수록 중심부의 열전달이 느리기 때문에 발생하는 현상이다.

고흡수성 중합체의 겔보기활성화에너지

크기가 서로 다른 시료용기에 의한 실험 결과로부터 구해낸 발화한계온도를 Table 2에 나타내었다. 고흡수성 중합체의 겔보기 활성화 에너지를 산출하기 위해 식(7)에서 $\ln \frac{QA_0E}{KR}$ 와 $\frac{E}{R}$ 는 불변의 상수가 되므로, $\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$ 을 $\frac{1}{T_c}$ 에 대하여 도시화하

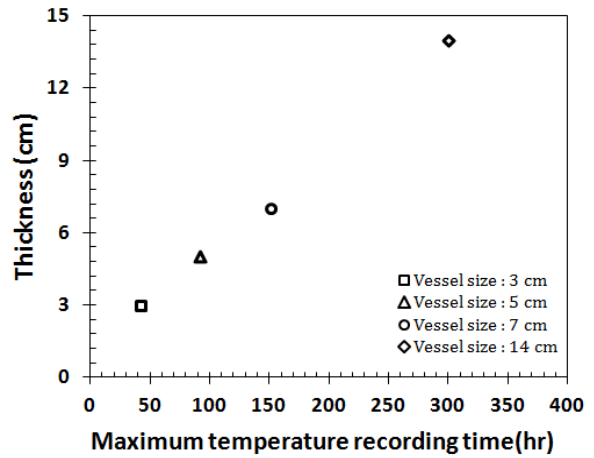
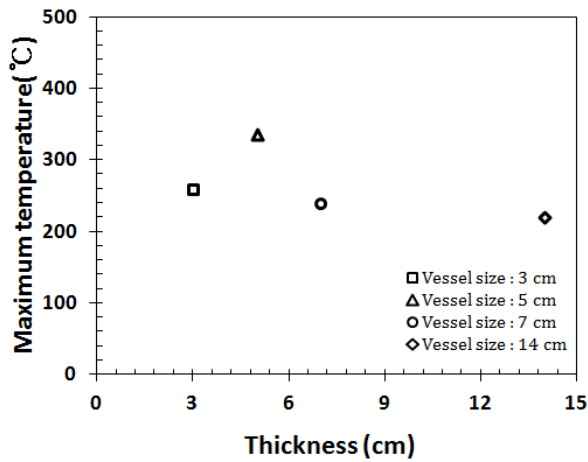


Fig. 8. Relation between thickness and maximum temperature

Fig. 9. Relation between maximum temperature recording time and vessel thickness

Table 2. Relation between critical spontaneous ignition temperature and thickness in each sample vessel for Super Absorbent Polymer

a[m]	T_c [K]	δ_c	$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$	$\frac{1}{T_c} \times 10^3 [K^{-1}]$
1.5×10^{-2}	485.66	0.878	20.6403	2.0591
2.5×10^{-2}	475.66		19.5771	2.1023
3.5×10^{-2}	465.66		18.8612	2.1475
7.0×10^{-2}	450.66		17.4098	2.2190

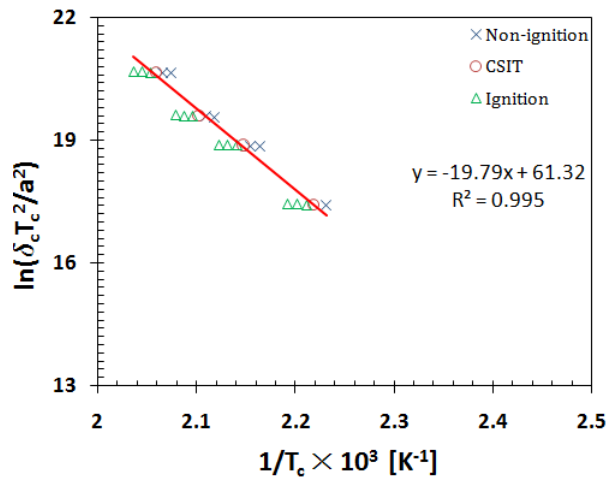


Fig. 10. Determination of activation energy for Super Absorbent Polymer

면 Fig. 10에서 보는 바와 같이 직선이 얻어진다. 또한 발화 및 비 발화를 보이는 실험결과를 동시에 표시하였으며, 이 결과를 최소자승법으로 정리하여 보면 다음과 같이 식(8)을 얻을 수 있다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = 61.32 - 19.79 \times 10^3 \times \frac{1}{T_c} \quad (8)$$

상기의 식(8)에 의하여 겔보기 활성화 에너지를 구하면

$$\frac{E}{R} = 19.79 \times 10^3 \text{ [K]} \quad (9)$$

상기의 식(9)에 의해 얻어낸 겔보기 활성화 에너지 및 상관도의 값은 아래와 같다.

- 겔보기 활성화 에너지 : E = 39.30 [kcal/mol]
- 상관도 : 99.5%

분석결과 및 고찰

- 1) 고흡수성 중합체의 자연발화 한계온도를 구하기 위해 용기의 두께를 변형하여 실시한 실험결과는 아래와 같다.
 - 가) 용기두께가 3cm일 때 구한 자연발화 한계온도는 212.5 °C이었다.
 - 나) 용기두께가 5cm일 때 구한 자연발화 한계온도는 202.5°C이었으며,
 - 다) 용기두께가 7cm일 때 구한 자연발화 한계온도는 192.5°C이었으며,
 - 라) 용기두께가 14cm일 때 구한 자연발화 한계온도는 177.5°C이었다.
- 2) 고흡수성 중합체의 겔보기활성화에너지는 39.30 [kcal/mol]이었으며, 상관도는 99.5%였다.

결론

고흡수성 중합체의 위험성을 알아보기 위해 자연발화 실험을 실시한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- (1) 고흡수성 중합체의 적층두께가 증가할수록 열 축적이 쉬워져 자연발화온도는 낮아지는 것을 확인하였다.
- (2) 적층두께가 증가할수록 발화유도시간(용기 중심부 최고온도 도달시간)은 증가한다는 것을 확인하였다.

자연발화는 열 축적과정에서 일어나는 현상이므로 직접 착화 원이 필요하지는 않는다. 실험결과에서 고흡수성 중합체는 일정온도이상에서 자연발화가 가능한 것으로 나타났다. 그러므로 실제 가공 현장에서 시료를 저장하는 경우 저장탱크에서 분진이 발화하는 사고 등을 예방하기 위해서는, 가공물 저장 시 적층두께의 관리가 반드시 필요한 것으로 사료되고, 또한 가공공정 중 발생한 열 등은 저온 처리 후 저장하여야 하며, 아울러 저장시설은 제품의 방열에 유의하여 제작되어야 할 것으로 사료된다.

References

- [1] American Society for Testing and Materials (ASTM) (1998). Standard Test Method for Minimum Explosible Combustible Dusts. ASTM E 1515-98, ASTM, West Conshohocken, PA.
- [2] Choi, I.G., Cho, I.K., Mok, Y.S., Lee, D.H., Choi, J.W., Ha, D.M. (1998). "The Measurement of minimum ignition energy and explosion limit for pine tree dust." *The Korean Institute of Gas*, Vol. 2, No. 2, pp. 55-60.
- [3] Choi, J.W., Mok, Y.S., Ha, D.M. (2001). "A study on spontaneous ignition of hydroxy propyl methyl cellulose." *Journal of Korean Institute of Fire Science and Engineering*, Vol. 15, No. 4, pp. 34-40.
- [4] Choi, J.W., Mok, Y.S., Ok, G., Sagong, S.H. (1999). "A study on the spontaneous ignition of painting waste." *The Korean Society of Safety*, Vol. 14, No. 2, pp. 90-96.
- [5] Choi, Y.J., Kim, J.H., Choi, J.W. (2017). "A study on the spontaneous ignition characteristics and fire risk of commercial wood pellets." *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 55, No. 5, pp. 623-628.
- [6] Frank-Kamenetskii, D.A. (1969). *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*. 2nd., Trans by Appleton, Pleum Press, Princeton, New Jersey, pp. 5-36.
- [7] International Electrotechnical Commission (IEC) (1994). *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.
- [8] International Standard Organization (ISO) (1985). *Explosion Protection Systems-Part 1 : Determination of explosion indices of combustible dusts in air*. ISO 6184/1.
- [9] Kim, K.S., Choi, Y.J., Choi, J.W. (2022). "An experimental study on the spontaneous ignition of flaxseed oil and olive oil adsorbed on towels." *Journal of the Society of Disaster Information*, Vol. 18, No. 2, pp. 324-332.
- [10] KOSHA (2021). *Material Safety Data Sheet of Acrylic acid polymer, Sodium salt*. <http://msds.kosha.or.kr>.
- [11] Lee, K.J. (2020). "A strategy of smart city growth through social and living lab." *Journal of the Society of Disaster Information*, Vol. 16, No. 2, pp. 291-298.
- [12] Matsumoto Y. (2012). "Applications of superabsorbent polymers." *Japan Energy and Technology Intelligence*, Vol. 60, No. 8, pp. 47-51.
- [13] Mok, Y.S., Choi, J.W. (1992). "A study on auto ignition of granulated activated carbon with change of ambient temperature." *Journal of the Korean Society of Safety*, Vol. 7, No. 4, pp. 45-53.
- [14] Mok, Y.S., Choi, J.W. (2001). "A study on autoignition characteristics of methylmethacrylate-butadiene-styrene copolymer." *Journal of the Korean Society of Safety*, Vol. 16, No. 3, pp. 83-88.
- [15] Semenov, N.N. (1935). *Chemical Kinetics and Chain Reactions*. Oxford University Press, Oxford Oxfordshire.
- [16] Shinjiro K. (2010). "The technology development of the super absorbent polymer." *Japan Energy and Technology Intelligence*, Vol. 58, No. 4, pp. 76-80.
- [17] Takeda H. (1976). "Theory of thermal ignition." *Industrial Pyrotechnics Association*, Vol. 38, No. 5, pp. 15-20.
- [18] United National (1999). *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, 11th Revised Edition*, New York and Geneva.