

## 고흡수성 중합물질의 자연발화에 대한 실험적 연구

## Experimental Study on Autoignition of Superabsorbent Polymers

허중만<sup>1</sup> · 최재욱<sup>2,3\*</sup>Jong-Man Heo<sup>1</sup>, Jae-Wook Choi<sup>2,3\*</sup><sup>1</sup>Graduate Student, Department of Fire Protection Engineering, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea<sup>2</sup>Emeritus Professor, Pukyong National University, Busan, Republic of Korea<sup>3</sup>Head of the Institute, Ulsan Fire Fighting Engineering Inc., Ulsan, Republic of Korea

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

## ABSTRACT

**Purpose:** As fire accidents happen at the production and storage sites of superabsorbent polymers for convenience of daily life, an experimental study was conducted to secure basic data to establish practical preventive measures against them. **Method:** The sample container (20cm width x 20cm length) was made into a rectangular cuboid with the heights of 3cm, 5cm, 7cm, and 14cm, respectively, to allow access to the infinite flat plane. The front and back of the container were covered with a 300-mesh stainless steel mesh for one-dimensional heat transfer. The sample container was placed in the center of the thermostatic bath, which was heated to a predetermined temperature by setting the thermostat program in advance, and it was determined to be 'ignited' when the central temperature of the sample rose by more than 20°C above the set temperature, and "unignited" when it was maintained at an approximate value of the set temperature. **Result:** The critical autoignition temperature was calculated to be 217.5°C when the height of the sample container was 3 cm, 212.5°C when it was 5 cm, 202.5°C when it was 7cm, and 187.5°C when it was 14cm. The ignition induction time to reach the maximum temperature was 34hours for 3cm, 76hours for 5cm, 143hours for 7cm, and 318hours for 14cm. **Conclusion:** ① As the size of the container increased, the autoignition temperature decreased and the induction time to reach the maximum temperature increased. ② An apparent activation energy was calculated to be 44.92kcal/mol, with a correlation of 96.93%.

**Keywords:** Superabsorbent Polymers, Autoignition, Activation Energy, Critical Ignition Temperature, Ignition Induction Time

## 요약

**연구목적:** 생활의 편의를 위한 고흡수성 중합물질의 생산 및 저장 사업장에서 발화사고가 발생하고 있어 이에 대한 실질적인 예방대책 수립을 위한 기초자료의 확보를 위해 실험적인 연구를 하였다. **연구방법:** 시료용기(가로 20cm×세로 20cm) 폭을 각각 3cm, 5cm, 7cm, 14cm의 크기로 입방체 형상으로 하여 무한평판에 접근하도록 하였고, 300mesh의 스테인리스 망으로 전면과 뒷면을 일차원 방향으로 열이 전달되게 하였다. 이 시료용기를 온도제어장치 프로그램을 미리 설정하여 소정의 온도로 가열되도록 한 항온조 중심에 위치시키고 중심온도가 설정온도보다 20°C이상 상승하였을 때를 「발화」로, 시료의 중심온도가 설정온도의 근사치에 유지되었을 경우를 「비발화」로 판정하였다. **연구결과:** 자연발화한계온도는 시료용기 폭이 3cm일 경우 217.5°C, 5cm일 경우 212.5°C, 7cm일 경우 202.5°C, 그리고 14cm일 경우에는 187.5°C로 산출되었다. 최고온도에 도달하는 발화유도시간은 3cm일 경우 약 34시간, 5cm일 경우 약 76시간, 7cm일 경우 약 143시간, 그리고 14cm일 경우 약 318시간으로 나타났다. **결론:** ① 용기의 크기가 증가할수록 자연발화온도는 낮아지고, 최고온도에 도달되는 발화유도시간은 길어지는 것으로 나타났다. ② 겉보기활성화에너지는 44.92 [kcal/mol]을 구하였으며, 상관도는 96.93%이었다.

**핵심용어:** 고흡수성 중합물질, 자연발화, 활성화에너지, 발화한계온도, 발화유도시간

Received | 27 April, 2023

Revised | 11 May, 2023

Accepted | 17 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 anymedium, provided the original work is properly cited.

© Society of Disaster Information All rights reserved.

## 서론

가연성분진을 생산하거나, 가공 및 저장하는 공정에서 분진에 의한 폭발 또는 자연발화 위험성은 항상 존재하고 있다. 2012년 10월 29일 일본의 고흡수성 중합물질 제조공장에서 폭발 및 화재사고로 사망 1명, 부상자 21명의 인명피해가 발생하였고(2012), 2013년 전남 여수산업단지 내 고흡수성 중합물질 가공업체의 의뢰로 한국산업안전공단 산업안전보건연구원 에서 실시한 “PVC 및 SAP 분진의 화재 및 폭발 위험성평가” 보고서(2013)가 발간되기도 하였다. 분체의 종류 및 존재의 형태에 따라 위험 특성 차이는 반드시 실험의 과정을 통하여 파악되어야 한다.

이러한 가연성분진의 폭발에 관한 연구에 대해 1980년 영국에서 조직된 분진폭발전문위원회에서의 권고(1999)로 ASTM(1998), IEC(1994) 및 ISO(1985) 등에서 분진폭발 위험 특성치 측정의 방법에 대한 국제적 기준이 마련되었다. Pilao et al.(2004)는 분진폭발에서 내부압력이 폭발에 미치는 영향을 연구하였고, Eckhoff(2002)는 최소점화에너지에 관한 연구를 하였다. 이러한 연구 결과들을 바탕으로 본 연구실에서는 Choi et al.(1998)이 기초연구로서 소나무의 분진을 대상으로 한 폭발특성에 관한 연구 및 MBS의 분진폭발 특성에 대한 연구(2001)를 수행한 후 전문 학술지에 투고하였으며, 그 외 HPMC(2001)를 비롯한 다수의 연구 과제를 수행하였다.

자연발화는 시료의 퇴적 상태에 따라 낮은 온도에서도 출화(出火)할 수 있다. 따라서 실험에서는 시료의 두께를 각각 다르게 하여 최저발화온도를 찾아냄으로써 퇴적된 상태의 걸보기 활성화 에너지 값을 계산해 낼 수 있고, 자연발화의 온도를 예상할 수가 있으며, 이를 근거로 화재예방 상 기초 자료를 확보할 수 있다.

최근 자연발화의 연구로 Lu et al.(2004)이 석탄의 혼합가스를 대상으로 저온발화에 관한 연구를 하였으며, Lebecki et al.(2003)은 분진 층의 열전달 현상에 대해서 고찰하였다. 국내에서는 Choi et al.(2017, 1999)가 화력발전소에 사용되는 우드 팔레트의 자연발화 및 도장폐기물질 등에 의한 자연발화 현상 등 자연발화의 특성을 알아내기 위해 연구하였다.

최근 사고들은 분진의 구성성분과 입자형태에 따라 다양한 결과를 나타나고 있다. 예를 들어 작은 입자를 추구한 나노(nano)기술은 분진의 폭발위험성을 급격히 증가 시켰고, 새로운 코팅기술은 분진의 특성을 변화시키기에 충분한 역할을 해왔다. 이런 이유들로 새롭게 생산된 가연성의 미세분진들은 그 위험 특성 차이를 이론적으로 얻기가 어렵기 때문에, 반드시 실험에 의한 데이터를 토대로 화재나 폭발에 관한 예방대책을 수립하여야 한다.

## 본론

### 이론적 배경

#### 열 발화 이론

자연발화는 열에 의한 축적에 의해서 나타나는 것으로 내부에서의 방열과 발열 간의 속도균형에 문제가 있는 것이다. 방열이 큰 조건이라면 이에 대응하는 발열을 얻기 위해 가열온도가 높지 않으면 안 되고, 반대로 방열이 적게 되면 낮은 온도에서도 발화는 쉽게 일어날 수 있는 것이다. 즉 열 발화 이론은 발열반응에 의해 생성된 열과 반응영역에서 전도, 대류, 그리고 복사 에 의해 방산된 열과 평형의 문제를 취급하는 이론이다. 열 발화 이론은 대체적으로 두 가지로 설명할 수 있다. 먼저 액체에 대한 자연발화는 Semenov(1935) 이론을 적용하고, 고체에 대한 자연발화는 Frank-Kamenetskii(1969)의 열 발화에 대한 이론을 적용하는 것이 바람직하다.

**Frank-Kamenetskii 이론**

가연성 고체물질의 자연발화에는 산소가 필요하기 때문에 확산을 고려할 필요가 있으나, Takeda(1976)의 연구에 따르면 확산의 영향은 발화한계온도 부근까지는 그렇게 크지 않으므로, 이 연구에서는 산소의 확산과 그리고 그에 따른 기체-고체 간 열의 전달을 고려하지 않고, 계 내에서 온도의 분포를 고려한 Frank- Kamenetskii에 의한 열 발화 이론을 적용하였다.

따라서 Fourier의 열전도식에 Arrhenius형 반응식을 조합하여 축대칭 1차원의 형상을 고려한 열전도도가 온도와 장소에 의존하지 않는다고 보고, 0차 반응으로 하면 에너지방정식은 식(1)과 같이 된다.

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

여기서 K는 열전도율이고, X는 반경방향의 좌표이며, J는 형상을 나타내는 파라미터로 J=0은 무한평판이며, J=1은 무한원주, 그리고 J=2는 구의 경우이다.

식(1)의 해석을 위하여 무 차원 변환을 위한 무차원의 온도  $\theta$ , 무차원의 좌표  $\xi$ , 그리고 무 차원의 시간  $\tau$ 를 도입한다.

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

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

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

여기서 a는 원통, 구의 반경, 그리고 평판 두께의 1/2을 나타내며, 식(2) ~ (4)를 이용하여 식(1)을 풀어보면 식(5)가 된다.

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

여기서  $\delta$ 는 식(1)을 풀어가는데 과정에서 발열속도 항목에 도입되어야 하는 무 차원 반응속도로서 Frank-Kamenetskii의 파라미터라고 불리기도 하는 것으로 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 정리하면 다음의 식(7)과 같다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_c} + \ln \frac{QA_0E}{KR} \tag{7}$$

식(7)에서  $\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$  을  $\frac{1}{T_c}$  에 대해 도식화하면 직선이 얻어지고 이것으로부터 시료의 겔보기활성화에너지를 구한다.

### 자연발화 실험 장치 및 실험 방법

#### 실험 장치

자연발화의 실험에 사용한 장치로는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이, 항온조, 열전대, 온도제어장치, 기록계 및 시료용기로 구성되어 있다. 이 실험장치는 「ASTM-56」 법에 따라 제작된 것으로, 항온조는 내용적 27 l (0.3m × 0.3m × 0.3m)의 열풍 순환식 항온조로 내부 온도의 분포를 일정하게 유지하기 위해 Sirocco fan(φ 10cm)를 부착하여 내부공기를 강제로 순환시켰으며, 항온조의 가열히터는 온도를 1,200°C까지 상승 가능한 1.5kw의 히터 다섯 개를 설치하여 가열하였다. 항온조의 상부 배기구에는 팬을 설치하여 설정한 온도보다 내부온도가 더 높을 때는 릴레이 스위치의 동작에 의해 팬이 자동으로 작동되게 하였다.

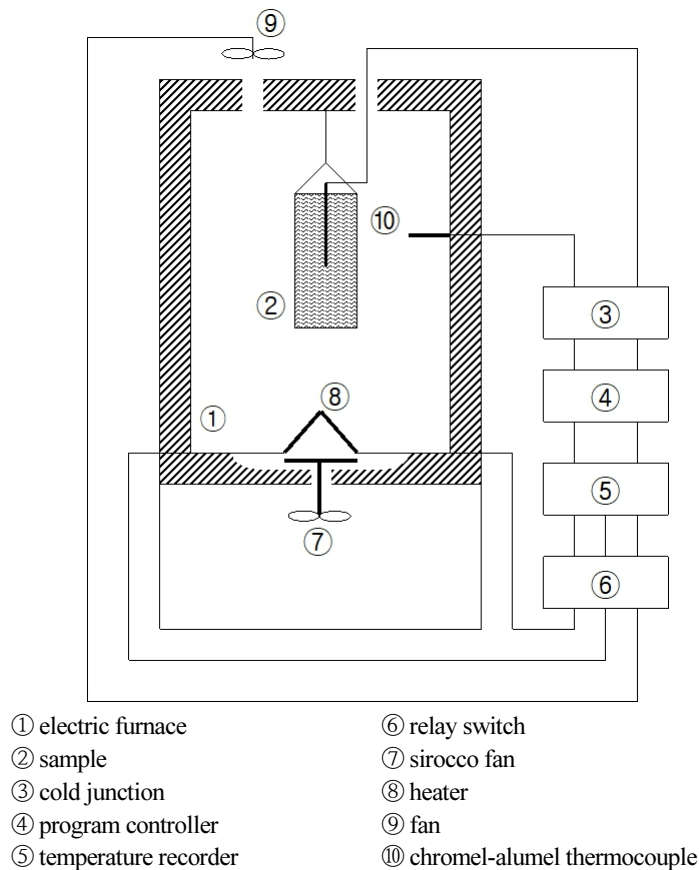


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for spontaneous ignition

온도측정용 열전대는 주위의 온도 제어 및 측정용과 시료 중심의 온도 측정용 Chromel-Alumel 열전대 두 개이며, 직경은 0.35mm이고, 주위의 온도 제어 및 측정용과 시료 중심의 온도 측정용으로 사용하였으며, 주위의 온도 제어 및 측정용은 시료용기와 항온조의 벽면중심에 설치하고, 시료 중심의 온도 측정용은 시료용기의 중심에 설치하였다.

온도제어장치(제조사: Konics, EC-5600)는 프로그램의 설정에 의해 주위의 온도를 제어하는 방식으로 냉접점을 거친 보정되어 있는 온도를 제어할 수 있도록 하였으며, 이것을 설정온도와 비교한 후 그 차이에 따라서 1.5KW의 히터 5개에 대한 전류치를 제어하여 릴레이 스위치에 의해 상부 팬의 작동을 on-off로 제어되도록 하였다. 온도기록장치(제조사: Yoko gawa, model 4151)의 경우 펜형 기록계로 설정온도 및 시료중심온도를 연속적으로 기록하게 되어 있다.

동일한 물질이라도 시료의 양에 따라 자연발화온도는 달라지므로, 검량선법에 의해 시료용기는 가로 20cm, 세로 20cm로 하고, 그 두께를 각각 3cm, 5cm, 7cm 및 14cm 등 4개의 시료에 대해 모두 직육면체로 하여 무한평판에 접근하도록 하였고, 이 용기는 300mesh 스테인리스 망으로 되어 있으며, 앞면과 뒷면을 일차원 방향으로 열의 전달이 되게 하였으며, 기타 부분은 약 1cm의 석면판으로 단열시켰다.

### 실험 방법

자연발화는 열의 축적과정에서 생기는 발화현상이므로 직접적인 착화원이 없다는 것이 큰 특징이다. 여러 가지 고체물질의 경우에 실제 생산 현장에서 시료를 저장하는 공정 중 저장탱크에서 분체가 발화하여 화재를 발생시킨 사고가 있었고, 이런 사고를 예방하기 위해서는 직접적인 실험을 실시하여 얼마의 적층두께에서 발화하는가를 알아야만 한다. 따라서 본 연구에서는 무한평판으로 가정할 수 있는 퇴적 상태로 만들기 위하여 직육면체의 시료 용기를 제작하였으며, 직육면체 중에서 4면을 단열시키고 대응하는 두면에 스테인리스 망을 설치하여 자유롭게 열이 이동할 수 있도록 하였다. 이것은 외부온도에 대한 열의 이동으로 열 축적현상을 관찰하기 위하여 고안된 것이다. 물론 이런 실험 장치는 이론과 실험 장치에서 소개된 것과 같이 많은 이론적 근거에 바탕을 두고 제작된 것이다.

실험은 온도를 제어하는 프로그램을 미리 설정하여 소정의 온도가 되도록 가열된 항온조 중심에 시료가 담긴 용기를 걸고, 열전대를 시료용기 중심부 위치인 시료용기와 벽면과의 공간 중앙부에 동일한 높이가 되도록 설치하였다. 시료용기를 실험 장치에 넣은 뒤 시료의 중심온도 변화를 관찰하여 중심의 온도가 설정온도보다 20°C 이상 상승했을 경우에는 - 모든 시료가 80°C 이상 추가 상승하여 열 축적의 지속 - 이를 「발화」로 판정하였으며, 시료의 중심온도의 최대치를 확인한 뒤 실험을 중지하였다. 반면 시료의 중심온도가 설정한 온도와 유사하게 유지되었을 때에는 「비 발화」로 판정하고 실험을 중지하였다.

동일한 조건으로 실험을 반복하여 시료가 발화하게 된 최저온도와 발화하지 않았던 최고온도와와의 차이가 5°C일 때 실험을 종료하고, 양자의 평균온도를 산출하여 발화한계온도로 하였다.

### 실험결과 및 고찰

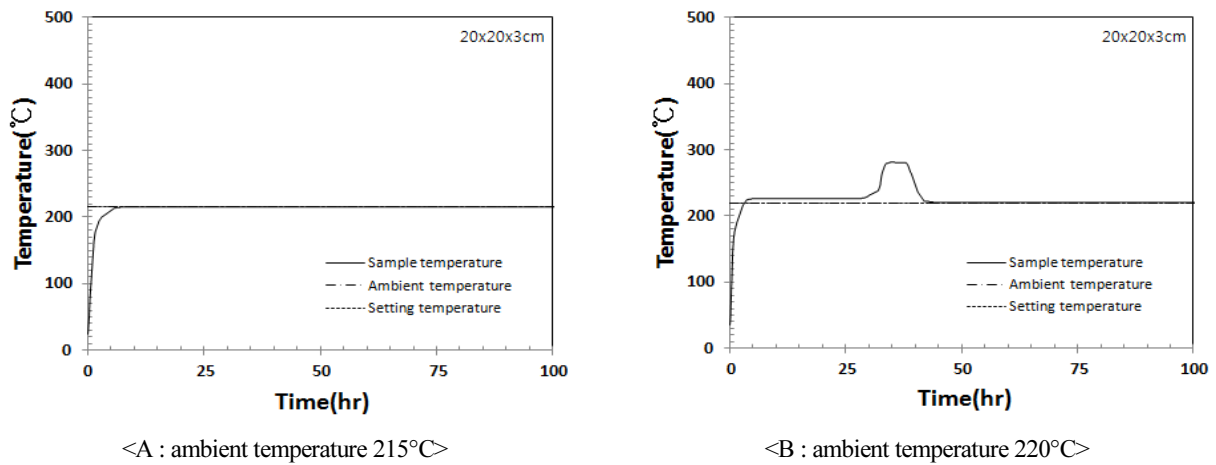
고흡수성 중합물질의 자연발화 한계온도를 구하기 위하여 용기의 충전상태를 변형하여 발화한계온도를 구하였다. 실험에 사용한 용기의 크기는 가로와 세로의 길이를 20cm×20cm로 하고 두께를 3cm, 5cm, 7cm, 14cm하여 시료의 충전상태에 따른 온도의 변화를 관찰하였으며, 자연발화한계온도의 결과를 Table 1에 나타내었다.

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

Vessel	Size[cm]	AIT[°C]
Small	20x20x3	217.5
Intermediate	20x20x5	212.5
Large	20x20x7	202.5
Extra large	20x20x14	187.5

**시료의 두께가 3cm일 경우**

Fig. 2는 실험한 시료의 두께가 3cm일 때의 비 발화 또는 발화에 대한 결과를 나타내었으며, A는 215°C에서 실험을 행한 것으로 시간이 경과됨에 따라 온도가 서서히 상승 해 주위온도와 동일한 온도로 유지되어 100시간이 경과하여도 발화가 되지 않았다. B는 설정온도를 220°C로 일정하게 하고 시료를 담은 용기를 실험 장치에 넣은 후 실험 시작시간부터 온도가 서서히 상승하다가 4시간 40분이 지남에 따라 설정온도보다 시료용기 내의 온도가 높게 나타났으며, 약 26시간이 경과하였을 발화가 일어나고 34시간 30분 정도에서 281°C의 최고발화 온도를 기록하였다. 따라서 비 발화된 온도 215°C와 발화로 판정되는 220°C의 평균온도인 발화한계온도 217.5°C를 구하였다.



**Fig. 2.** Variation of temperature with time for sample thickness 3cm

어떤 물질이 자연 발화하여 화재가 발생하게 되는 온도를 구하는 것은 대단히 어렵지만, 임의로 정한 온도에서 실험을 실시하여 발화 유무를 확인한 후, 발화가 되게 되면 온도를 낮추고, 발화가 되지 않을 경우에는 온도를 상승시켜 발화되는 온도와 발화가 일어나지 않는 경계온도를 구함으로써 시료의 저장량에 대한 열의 축적 현상을 파악할 수 있다.

**시료의 두께가 5cm일 경우**

Fig. 3은 시료의 두께가 5cm일 경우의 비 발화와 발화를 나타낸 것으로, A는 항온조내의 설정온도를 210°C로 유지한 후에 시료용기를 실험 장치에 넣은 후 시료의 온도가 서서히 상승하여 설정한 온도에 도달한 후 200시간이 지난 뒤에도 실험에

의한 발화는 일어나지 않았음을 나타내고 있다.

B는 A의 온도보다 5°C 높은 215°C로 설정하여 실험을 행한 결과 약 37시간까지는 주위온도보다 시료의 온도가 약간 높은 상태로 평형하게 진행되었지만, 이후 시간이 지나면서 서서히 시료용기의 내부로부터 열이 축적되어 온도가 상승하고, 42시간이 경과할 때 시료내부의 온도는 급격히 상승하여 발화가 일어났고, 약 76시간에서 최대의 온도 417°C를 나타내었다. 따라서 시료의 두께가 5cm일 때 발화온도와 비 발화온도의 평균값인 발화한계온도는 212.5°C임을 알 수 있다.

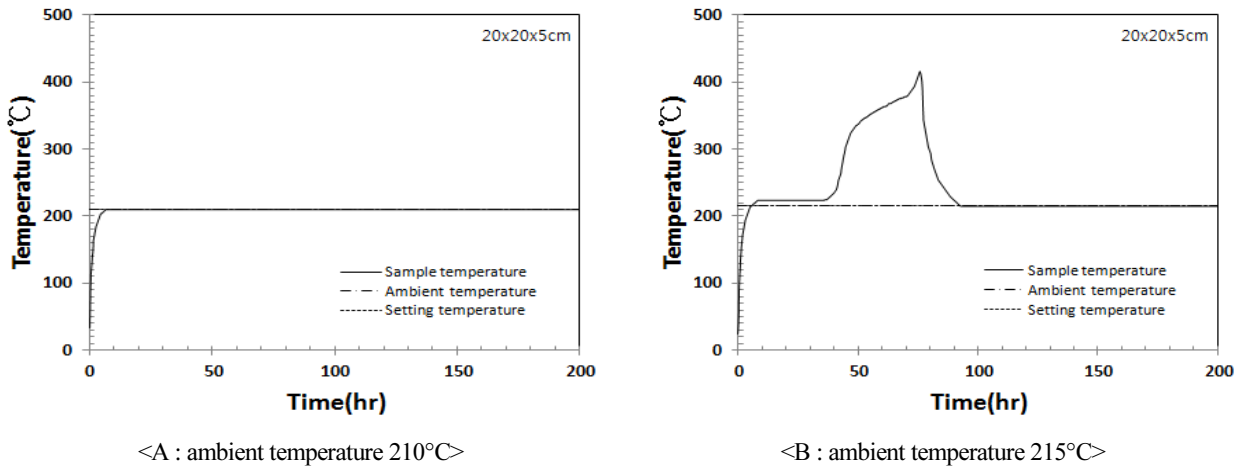


Fig. 3. Variation of temperature with time for sample thickness 5cm

시료의 두께가 7cm일 경우

Fig. 4는 시료두께의 폭이 7cm인 경우의 결과를 나타낸 것이다. 먼저 A는 200°C에서 비발화로 되었으며, B는 205°C에서 80시간이 되었을 때 시료내부의 온도가 급격히 상승되어 발화가 일어났으며, 143시간 30분에서 최고의 온도는 424°C이었으며, 연소의 지속시간도 80시간 이상이 소요되었다. 따라서 대응기의 발화한계온도는 202.5°C임을 알 수 있다.

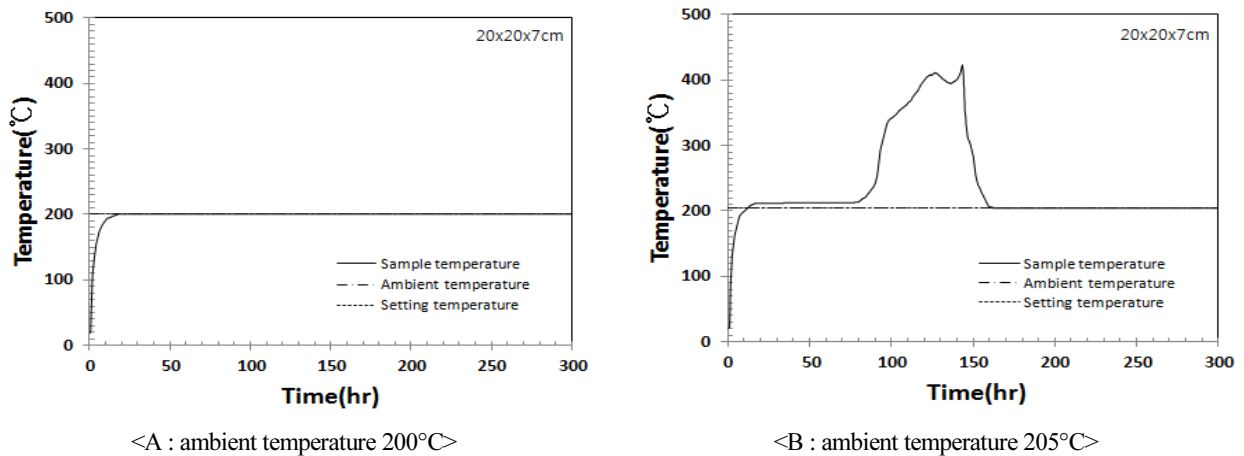


Fig. 4. Variation of temperature with time for sample thickness 7cm



시료의 두께가 14cm일 경우

Fig. 5는 시료의 두께가 14cm일 때의 고흡수성 중합물질의 비 발화와 발화에 대한 결과를 나타낸 것이다. A는 185°C에서 시간이 경과됨에 따라 온도가 서서히 상승 해 주위온도와 동일한 온도로 유지되었으나, 500시간(20일)이 경과하여도 발화가 일어나지 않았다. 그러나 B는 설정온도를 190°C로 하고 시료용기를 실험 장치에 넣고 실험을 시작한 시각부터 온도가 서서히 상승하다가 160시간이 지남에 따라 온도가 상승하여 발화가 일어나고 318시간 40분 정도에서 425°C의 최고발화온도를 기록하였다. 최고 발화온도의 이후에는 시료내부의 온도가 떨어지다가 다시 상승과 하락이 반복되는 현상을 볼 수 있다.

이것은 시료용기내의 중심에 삽입된 열전대 주위의 시료가 연소된 후 온도가 하강하다가 주변시료의 재 연소 현상에 의해 발생하는 것으로 생각된다. 따라서 시료의 두께가 14cm일 경우 발화온도와 비 발화온도의 평균값인 발화한계온도는 187.5°C임을 알 수 있다.

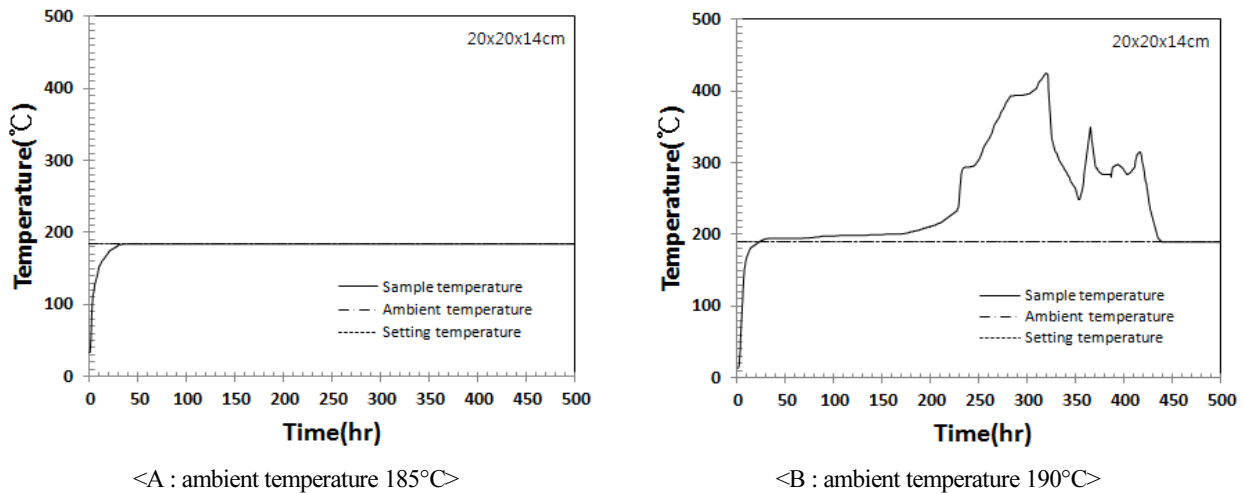


Fig. 5. Variation of temperature with time for sample thickness 14cm

Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4 및 Fig. 5의 발화된 그림에서 알 수 있는 바와 같이 시료용기의 크기가 커짐에 따라 발화유도시간 및 시료의 중심 최고온도에 도달하는 시간이 길어지고 있다. 이것은 시료의 두께가 두꺼울수록 내부로의 열전달이 느리기 때문에 발생하는 현상이다. 또한 시료용기가 클수록 열의 축적이 용이하여 발화의 한계온도가 낮아지므로 많은 양의 시료를 제조 후 저장이나 수송 중에는 자연발화의 위험성이 있으므로 온도변화에 대한 자연발화의 예방을 위한 대책이 철저히 이루어져야 한다.

용기별 시료의 최고온도와 발화유도시간

Fig. 6에는 용기의 크기에 따른 용기의 중심에서 측정된 최고온도를 나타내었다. 용기의 크기가 3cm일 경우에는 281°C의 온도를 나타내고 있으나, 용기의 크기가 5cm, 7cm 및 14cm에서는 용기의 크기가 증가하여도 용기의 중심온도는 400°C부근의 온도에서는 의미 있는 변화가 없다는 것을 볼 수 있다. 이것은 고흡수성 중합물질의 물리적 특성과 내부에서 생성된 화염의 방열현상인 것으로 사료된다.



Fig. 7에는 용기의 크기에 따른 용기의 중심온도가 최고 높았을 경우에 걸리는 발화유도시간을 나타내었다. 용기의 크기가 증가할수록 최고온도에 도달되는 발화유도시간이 크게 증가되는 것을 알 수 있다. 이것은 시료의 두께가 두꺼울수록 내부로의 열전달이 느리기 때문에 발생하는 현상이다.

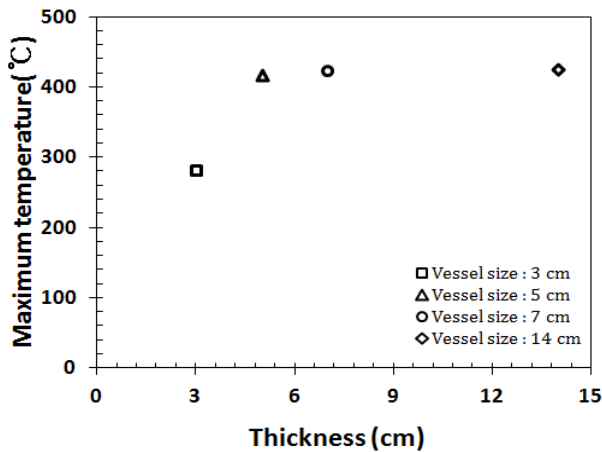


Fig. 6. Relation between thickness and maximum temperature

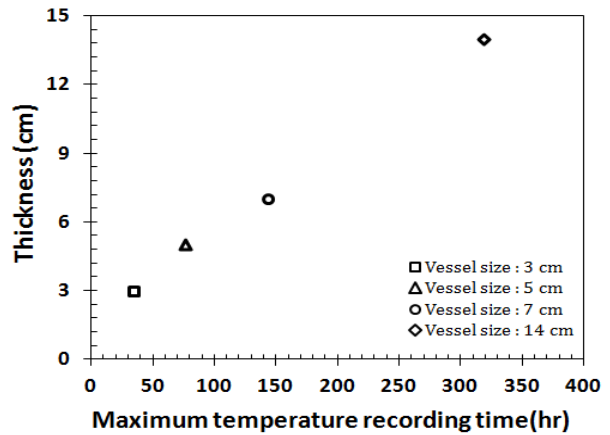


Fig. 7. Relation between maximum temperature recording time and vessel thickness

### 고흡수성 중합물질의 겔보기활성화에너지

실험의 결과 값을 구하기 위해 3cm, 5cm, 7cm 및 14cm인 시료용기를 제작하여 실험한 결과로부터 산출한 발화한계온도를 Table 2에 나타내었다.

고흡수성 중합물질(Super Absorbent Polymer)의 겔보기 활성화 에너지를 산출하기 위하여 식(7)에서  $\ln \frac{QA_0E}{KR}$  와  $\frac{E}{R}$  는 항상 상수가 되므로,  $\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$  을  $\frac{1}{T_c}$  에 대해 도시화하면 Fig. 8과 같이 직선이 얻어진다. 또한 발화나 비 발화를 나타내는 실험결과를 함께 나타내었으며, 이 결과를 최소자승법으로 정리하여 다음과 같이 식(8)을 얻게 된다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = 66.486 - 22.616 \times 10^3 \times \frac{1}{T_c} \tag{8}$$

위의 식(8)로부터 겔보기 활성화 에너지를 구하여 보면

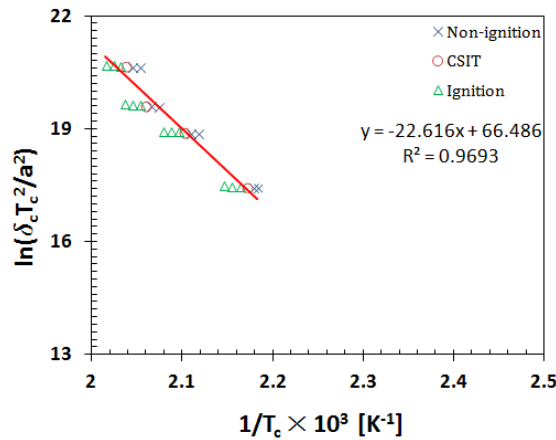
$$\frac{E}{R} = 22.616 \times 10^3 \text{ [K]} \tag{9}$$

위와 같이 식(9)를 얻게 되고 활성화 에너지를 식(10)과 같이 44.92[kcal/mol]을 구하였으며, 상관도는 96.93%이다.

$$E = 44.92 \text{ [kcal/mol]} \tag{10}$$

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

a[m]	$T_c$ [K]	$\delta_c$	$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$	$\frac{1}{T_c} \times 10^3 \text{ [K}^{-1}\text{]}$
$1.5 \times 10^{-2}$	490.66	0.878	20.6608	2.0381
$2.5 \times 10^{-2}$	485.66		19.6187	2.0591
$3.5 \times 10^{-2}$	475.66		18.9041	2.1023
$7.0 \times 10^{-2}$	460.66		17.4537	2.1708



**Fig. 8.** Ditermination of activation energy for Super Absorbent Polymer

### 분석결과 및 고찰

- 1) 고흡수성 중합물질의 자연발화 한계온도를 구하기 위하여 용기의 두께를 변형하여 실험한 결과는 아래와 같다.
  - 가) 용기의 두께가 3cm일 경우 구한 자연발화 한계온도는 217.5 °C이었다.
  - 나) 용기의 두께가 5cm일 경우 구한 자연발화 한계온도는 212.5°C이었으며,
  - 다) 용기의 두께가 7cm일 경우 구한 자연발화 한계온도는 202.5°C이었으며,
  - 라) 용기의 두께가 14cm일 경우 구한 자연발화 한계온도는 187.5°C이었다.
- 2) 고흡수성 중합물질의 겔보기활성화에너지는 44.92 [kcal/mol]이었으며, 상관도는 96.93%였다.

### 결론

고흡수성 중합물질의 위험성을 알아보기 위하여 자연발화 실험을 한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- (1) 고흡수성 중합물질의 적층두께가 증가할수록 열 축적이 용이하여 자연발화온도는 낮아지는 것을 확인하였다.

(2) 또한 적층두께가 증가할수록 발화유도시간(용기중심 최고온도 도달시간)은 증가한다는 것을 확인하였다.

자연발화는 열 축적과정 중 일어나는 현상이므로 직접적인 착화 원을 필요로 하지 않는다. 실험결과에서 고흡수성 중합물질은 일정온도이상에서는 자연발화가 가능한 것으로 나타났다. 따라서 실제 가공 현장에서 시료를 저장하는 공정 중 저장탱크에서 분체가 발화한 사고 등을 예방하기 위해서는, 저장 시 적층두께의 관리가 필요한 것으로 사료되고, 가공공정 중 발생한 열은 저온 처리 후 저장하는 것이 필요하며, 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] Eckhoff, R.K. (2002). "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.
- [7] Frank-Kamenetskii, D.A. (1969). *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*. 2nd., Trans by Appleton, Pleum Press, Princeton, New Jersey, pp. 5-36.
- [8] International Electrotechnical Commission (IEC) (1994). *Electrical Apparatus for Use in the Presence of Ignitable Dust : Part 2 ; Test Method, Section 3, Method for Determining the Minimum Ignition Energy of Dust/Air Mixtures*. IEC, Geneva.
- [9] International Standard Organization (ISO) (1985). *Explosion Protection Systems-Part 1 : Determination of Explosion Indices of Combustible Dusts in Air*. ISO 6184/1.
- [10] 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.
- [11] Korea Occupational Safety and Health Agency (2013). *Fire and Explosion Risk Assessment of PVC and SAP Dust*. Risk Assessment Report.
- [12] Lebecki, K., Dyduch, Z., Fibich, A., Sliz, J. (2003). "Ignition of a dust layer by a constant heat flux." *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Vol. 16, No. 4, pp. 243-248.
- [13] 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.
- [14] Lu, P., Liao, G.X., Sun, J.H., Li, P.D. (2004). "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.
- [15] Mok, Y.S., Choi, J.W. (1992). "A study on auto ignition of granulated activated carbon with change of ambient

temperature.” *The Korean Society of Safety*, Vol. 7, No. 4, pp. 45-53.

- [16] 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.
- [17] Pilao, R., Ramalho, E., Pinho, C. (2004). “Influence of initial pressure on the explosibility of cork dust/air mixtures.” Vol. 17, pp. 87-96.
- [18] Semenov, N.N. (1935). *Chemical Kinetics and Chain Reactions*. Oxford University Press, Oxford Oxfordshire.
- [19] Takeda H. (1976). “Theory of thermal ignition.” *Industrial Pyrotechnics Association*, Vol. 38, No. 5, pp. 15-20.
- [20] THE FACT (2012). *Fire at Japanese Superabsorbent Polymer (SAP) plant(hymeji workshop)*.
- [21] United National (1999). *Recommendations on the Transport of Dangerous Goods. 11th Revised Edition*, New York and Geneva.