



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學博士 學位論文

고흡수성 중합 물질의 자연발화와 활성화
에너지 측정에 관한 연구



2024年 2月

國立 釜慶大學校 大學院

消防工學科

許宗萬

工學博士 學位論文

고흡수성 중합 물질의 자연발화와 활성화
에너지 측정에 관한 연구

指導教授：崔 載 旭

이 論文을 工學博士 學位論文으로 提出함



2024年 2月

國立 釜慶大學校 大學院

消防工學科

許 宗 萬

許宗萬의 工學博士 學位論文을 認准함

2024年 2月 16日



委員長 工學博士 朴 瀚 錫 (印)

委 員 工學博士 鄭 斗 均 (印)

委 員 工學博士 姜 鎬 汀 (印)

委 員 工學博士 金 正 勳 (印)

委 員 工學博士 崔 載 旭 (印)

목 차

1. 서 론	1
1. 1. 연구 배경	1
1. 2. 연구 목적 및 필요성	6
2. 이 론	13
2. 1. 자연발화	13
2. 1. 1. 열발화 이론	13
2. 1. 2. Frank-Kamenetskii 이론	19
2. 2. 분진폭발	22
2. 2. 1. 분진폭발의 정의	22
2. 2. 2. 분진폭발의 메커니즘	24
2. 2. 3. 분진폭발의 특성치	29
2. 2. 3. 1. 폭발한계	29
2. 2. 3. 2. 최소착화 에너지	32
2. 2. 3. 3. 폭발압력과 폭발압력 상승 속도	34
2. 2. 3. 4. 한계산소농도	38

List of Figures

Fig. 1. Relation between heat generation and heat release in spontaneous	18
Fig. 2. Explosion process of dust	27
Fig. 3. Sequence of dust explosion	28
Fig. 4. Design Model of Superabsorbent Polymer	41
Fig. 5. Schematic diagram of experimental apparatus for spontaneous ignition.....	63
Fig. 6. Appearance of sample vessel.....	65
Fig. 7. Variation of temperature with time for sample thickness 3 cm, ambient temperature 215 °C.....	71
Fig. 8. Variation of temperature with time for sample thickness 3 cm, ambient temperature 220 °C.....	72
Fig. 9. Variation of temperature with time for sample thickness 5 cm, ambient temperature 210 °C.....	74
Fig. 10. Variation of temperature with time for sample thickness 5 cm, ambient temperature 215 °C.....	75
Fig. 11. Variation of temperature with time for sample thickness 7	

	cm, ambient temperature 200 °C.....	77
Fig. 12.	Variation of temperature with time for sample thickness 7 cm, ambient temperature 205 °C.....	78
Fig. 13.	Variation of temperature with time for sample thickness 14 cm, ambient temperature 185 °C.....	81
Fig. 14.	Variation of temperature with time for sample thickness 14 cm, ambient temperature 190 °C.....	82
Fig. 15.	Relation between thickness and maximum temperature	84
Fig. 16.	Relation between maximum temperature recording time and vessel thickness.....	85
Fig. 17.	Determination of activation energy for Sodium Polyacrylate	89
Fig. 18.	Variation of temperature with time for sample thickness 3 cm, ambient temperature 210 °C.....	94
Fig. 19.	Variation of temperature with time for sample thickness 3 cm, ambient temperature 215 °C.....	95
Fig. 20.	Variation of temperature with time for sample thickness 5 cm, ambient temperature 200 °C.....	97

Fig. 21. Variation of temperature with time for sample thickness 5 cm, ambient temperature 205 °C	98
Fig. 22. Variation of temperature with time for sample thickness 7 cm, ambient temperature 190 °C	100
Fig. 23. Variation of temperature with time for sample thickness 7 cm, ambient temperature 195 °C	101
Fig. 24. Variation of temperature with time for sample thickness 14 cm, ambient temperature 175 °C	103
Fig. 25. Variation of temperature with time for sample thickness 14 cm, ambient temperature 180 °C	104
Fig. 26. Relation between thickness and maximum temperature	106
Fig. 27. Relation between maximum temperature recording time and vessel thickness	107
Fig. 28. Ditermination of activation energy for Potassium Polyacrylate	111

List of Tables

Table 1. Comparison for AIT of Sodium Polyacrylate for each sample vessel	68
Table 2. Relation between critical spontaneous ignition temperature and thickness in each sample vessel for Sodium Polyacrylate	88
Table 3. Comparison for AIT of Potassium Polyacrylate for each powder sample vessel.....	91
Table 4. Relation between critical spontaneous ignition temperature and thickness in each sample vessel for Potassium Polyacrylate	110

List of Photos

Photo 1. Sodium Polyacrylate Powder and Potassium Polyacrylate Powder	44
Photo 2. Experimental apparatus for auto ignition temperature measurement.....	64



1. 서 론

1. 1. 연구 배경

가연성분진을 발생시킬 수 있는 제품을 생산, 가공하거나 저장하는 공정에서 분진에 의한 자연발화 또는 폭발의 위험성은 항상 존재하고 있다. 2012년 9월 29일 일본 고흡수성 수지 제조공장에서 폭발 및 화재사고로 사망자 1명과 부상자 21명의 인명피해 발생이 있었고,¹⁾ 2013년 전남 여수산업단지의 고흡수성 중합 물질 제조업체의 의뢰에 따른 한국산업안전공단 산업안전보건연구원에서 실시한 “PVC 및 SAP(Super Absorbent Polymer) 분진의 화재 및 폭발 위험성평가” 보고서가 발간되기도 하였다.²⁾

이와 같이 일상생활의 편의를 위해 개발된 고흡수성 중합 물질을 생산하거나 저장하는 사업장에서 크고 작은 화재사고가 발생하고 있는 바, 이에 대한 사고를 예방하기 위한 실험적인 기초자료의 확보가 요구되고 있다. 고흡수성 중합 물질은 많은 물을 흡수하여 겔(Gel) 화하고 그 물을 함유하는 기능을 가진 고분자재료이다.

1974년, 세계에서 최초로 미국 농무부 북부 연구소가 스스로 무게의 수백 배 흡수력을 가진 고흡수성 중합 물질을 발표하였다. 그 이

후에도 흡수성 강화를 목적으로 조성이나 제조법이 검토되었고, 용도도 여러 가지로 개발되고 있다. 현재는 종이기저귀, 냅킨 등 위생용품 외에도 농업, 원예, 식료품, 유통, 토목, 건축, 화장품용, 화장실용품, 메디컬, 전기 및 전자산업분야에서도 사용되고 있다.³⁾ 제조법은 전분 또는 셀룰로오스에 아크릴로니트릴을 그래프트 중합시킨 것 그리고 아크릴산과 비닐알코올의 블록 공 중합물 중 분말이나 섬유형태로 실생활에서 활용되고 있다.⁴⁾

고흡수성 중합 물질은 가연성 분말이다. 가연성 분진의 화재나 폭발을 예방하기 위한 기초 자료인 위험 특성치는, 최대폭발압력(Maximum Explosion Pressure), 최소 착화 에너지(MIE : Minimum Ignition Energy), 폭발압력 상승 속도(Velocity of Explosion Pressure Rise), 폭발 하한계(LEL : Lower Explosive Limit), 한계산소농도(Limiting Oxygen Concentration) 그리고 최저발화온도(Minimum Ignition Temperature) 등이 있다.

실제 산업현장에서 생산되는 분진의 위험 특성치는 반드시 실험에 의하여 정확히 파악되어야 한다. 그 이유는 분체가 어떠한 종류인지, 어떠한 형태로 존재해 있는지에 따라서 폭발이나 자연발화에 대한 위험 특성치들은 달라지기 때문이다.

이러한 분진폭발에 관한 연구로는 먼저 1980년 영국에서 조직된 분진폭발전문위원회의 권고⁵⁾에 따라 ASTM,⁶⁾ IEC⁷⁾ 그리고 ISO⁸⁾ 등에 의하여 분진의 폭발 위험 특성치를 측정하는 방법에 대한 국제적 기준이 마련되었으며, Chawla et al.⁹⁾는 분진폭발의 하한계를 측정하는 방법에 대하여 여러 가지의 실험적인 비교를 행하여 ASTM 방법이 보다 실질적 데이터를 얻을 수 있다고 규정하고 있으며, Pilao et al.¹⁰⁾는 폭발에서 내부의 압력이 분진폭발에 미치는 영향을 연구하였고, Eckhoff¹¹⁾는 최소점화 에너지에 관한 연구를 하였다. 이러한 연구 결과를 바탕으로 본 연구실에서 Choi et al.^{12),13)}는 기초 연구로서 소나무의 분진폭발 특성에 관한 연구와 MBS의 공 중합물의 자연발화 특성에 관한 연구를 하여 전문 학술지에 투고한 바 있으며, 그 외 HPMC¹⁴⁾를 비롯한 다수의 연구 과제를 수행하였다.

자연발화는 시료가 퇴적된 상태에 따라 저온에서도 출화(出火)가 가능하기 때문에, 화재원인에 대하여 정확한 규명을 하지 못하는 경우가 종종 있다. 그러므로 자연발화 실험에서는 시료의 두께를 다르게 하여 최저발화온도를 찾아냄으로써 퇴적 상태에서의 겉보기 활성화 에너지라는 위험 특성치를 계산할 수 있으며, 자연발화온도를 예상할 수 있고, 이를 바탕으로 화재의 예방에 중요한 기초 자료를 알

아낼 수 있다.

이러한 분진의 자연발화에 관한 연구로는 최근에 Lu et al.¹⁵⁾가 석탄혼합가스의 저온발화에 대한 연구를 하였으며, Lebecki et al.¹⁶⁾는 분진 층의 열전달 현상에 대하여 고찰하였다. 또한 국내에서는 Choi et al.^{17),18),19),20)}가 활성탄의 자연발화, 화력발전소에 사용되는 우드펠레트의 자연발화, 고분자 물질의 분말에 대한 자연발화 및 도장폐기물질 등에 관한 자연발화 현상 등 자연발화의 특성과약을 연구하였다.

또한 가연성 물질은 온도변화에 따르는 열분해 거동이 대단히 중요하다. 온도의 상승에 따른 압력의 변화를 측정함으로써 물질의 특성을 파악할 수 있다.

분진에 대한 많은 연구들은 현재도 계속되어지고 있으며, 앞으로도 계속될 것이다. 그에 대한 이유는 산업화가 빠르게 진행되면서 물질의 풍요로움에 대한 인간욕구가 분진의 취급 공정을 변화시키고, 대량화시켜서 여러 가지 신물질들이 많이 생산되어지고 있기 때문이다.

또 최근의 사고들은 분진의 특성에 의해 그 구성성분과 입자형태에 따른 다양한 결과를 나타내고 있기 때문에 기존의 실험 데이터로

는 예방하기 어려운 측면이 많다. 예를 들면, 보다 작은 입자를 대상으로 하는 나노(Nano)기술은 분진폭발에 따른 위험성을 급격히 증가시켰고, 새로운 코팅기술은 분진에 관한 특성을 완전히 변화시키기에 충분한 역할을 해오고 있다.

이러한 이유들로 새롭게 생산되어진 미세한 분진들은 그 위험 특성치들에 대해 이론적으로 얻기가 매우 어렵기 때문에, 반드시 실험을 통해서 구하여진 값으로 화재나 폭발을 예방하기 위한 대책을 수립하여야 한다.



1. 2. 연구 목적 및 필요성

가연성분진에 의한 폭발이나 자연발화에 의한 화재는 그 특성상 예측이 어렵다. 따라서 그에 따른 불의의 사고를 예방하기 위한 중요한 과제는 무엇보다 분진의 자연발화나 폭발에 대한 기초 자료를 확보하는 것이다. 그래야만 가연성분진을 발생시킬 수 있는 물질을 생산하거나 가공 및 저장하는 공장·창고에서의 분진에 의한 폭발 또는 자연발화 위험을 관리할 수 있기 때문이다.

많은 화학물질 중 다수가 가연성, 반응성 또는 유독성을 가진 물질로서, 이런 화학물질을 제조, 저장, 취급 및 사용하는 사업장은 화학물질의 자체적 위험성만이 아니라, 물질을 제조, 합성하거나 생산성을 높이기 위해 고온이나 고압의 위험한 공정이 이루어지는 경우를 피할 수가 없다.

또한 기계·장치의 결함, 인간의 실수 등에 의해 화재나 폭발의 잠재적 위험성은 늘 존재하며, 이로 인해 화재나 폭발 사고로 이어졌을 때 많은 인명피해 뿐만 아니라 큰 재산의 손실을 발생시키는 대형사고의 양상을 가진다.

화학물질을 제조, 저장, 취급 및 사용하는 장소에 있어서 화재·폭발의 성장 첫 단계가 되는 발화의 메커니즘을 파악하고 제어하면 화

재나 폭발사고를 예방할 수가 있다. 발화라고 하는 현상은 연소의 발생이나 혹은 개시로 정의할 수 있으며, 기본적으로는 미연소 상태에서부터 연소 상태로 전이하는 높은 속도의 산화 반응에 의한 과도현상으로서, 이와 같은 전이가 일어나기 위해서는 반드시 물적 조건과 에너지 조건이 만족되어야 한다.

여기서 물적 조건은 예열에 의한 충분한 분량의 가연성 증기 그리고 기체가 산화제와 발화할 수 있는 농도범위로 혼합한 것을 말하며, 또한 에너지 조건으로는 해당 증기나 가연성기체를 자체 가속형 산화를 유발하게 하는 가능한 온도(즉, 자연발화)나 국소 가열에 의하여 단일 화염온도에 도달하도록 하는 발화원(나화, 전기 스파크 등)이다.

화학물질의 화재나 폭발을 예방하기 위해 취급하는 가연성 물질의 위험 특성치를 정확히 파악하는 것이 아주 중요하다.

특히 화재나 폭발의 위험성들을 평가하기 위한 주요한 특성 가운데 하나인 자연발화(Spontaneous Ignition 혹은 Auto Ignition)는 외부에서 점화원을 부여하지 않아도 물질이 공기 중의 상온 하에서 자연적으로 발화하거나 가연성 기체 또는 산화제를 포함하는 물질이 열의 형태로 에너지가 주어졌을 경우 스스로 타기 시작하는 산화현

상이다.

또한 외부에서 열을 가하게 되면 혼합계 내부의 화학반응에 의해서 발생하는 열이 혼합계 내부에 축적되고, 그로 인하여 내부 온도를 상승시켜 발생한 열이 장기간 축적되어 결국 최소자연발화온도에 도달해 연소를 일으키는 현상이기도 하다.

다시 말해, 자연발화는 물질의 내부에서 방열과 발열 간의 속도 차이로 인한 축열 과정이 필요한 것으로서 발열이 방열보다 큰 경우에 발생하게 된다. 방열이 큰 조건하에서는 여기에 대응하는 발열을 얻기 위해 가열 온도가 높아야만 하고, 역으로 방열이 적어지게 되면 낮은 온도에서도 발화는 발생할 수가 있는 것이다.

최소자연발화온도는 자연발화를 일으키게 되는 가장 낮은 온도로서 온도, 시료 성분의 비나 발화지연시간의 수치로 나타내게 된다. 이는 실험개시의 온도, 용기의 크기, 산소의 농도, 정해진 계의 압력, 발화지연시간 그리고 촉매의 여부 등 다양한 실험 조건에 대한 영향을 받는다.

한편, 최소자연발화온도의 측정은 물질의 존재 형태에 따라 측정법이 달라지며, 사전에 설정된 일정한 온도에서 실험을 하게 되는 정온법, 그리고 온도를 상승시키며 발화온도를 측정하게 되는 승온

법이 있다.²¹⁾

발화지연시간은 같은 온도에 있어서도 시료의 량에 따라 다른 경우가 많다. 따라서 발화온도와 발화지연시간과의 관계를 일률적으로 정의하기는 곤란하지만 자연발화에 대한 위험성을 알아볼 수 있는 중요한 자료로써 위험한 물질의 안전성 평가에 응용할 수 있는 것이다.²²⁾

한편, 다량의 물을 흡수하거나 보유하는 성질을 가진 고흡수성 중합 물질이 개발되기 전, 실제로 다량의 물을 함유하는 겔 재료는 오래전부터 우리들 주위에서 친숙하게 접촉해 온 재료(두부나 도토리묵 등)이며, 이들 겔 체는 열적으로 가역적인 것이거나 이온가교를 지닌 것이 보통이며, 전부 고분자의 수용액에 물리적, 화학적 처리를 하여 얻어지고 있다.

미국의 농무부 북부 연구소의 연구발표를 계기로 미국이나 일본의 여러 화학회사가 연구개발에 착수해, 1980년 전후부터 각 회사의 고흡수성 중합 물질이 제품으로 출하되기 시작하였으며, 우리나라에서도 1980년 말 연구개발에 착수하여 현재 양산되고 있다.

종류로는 원료 고분자에 따라 분류해 보면, 고흡수성 중합 물질로 크게 전분계, 셀룰로오스계 및 단백질 등을 포함하는 천연고분자류

와 폴리비닐알콜계, 아크릴계 및 폴리에테르계 등을 포함한 합성고분자류가 있다.

천연고분자를 원료로 한 고흡수성 중합 물질은 흡수속도가 빠른 점은 우수하지만, 흡수 겔 상태에서의 기계적 강도 그리고 화학적 안정성 등에서는 폴리 아크릴산 나트륨계와 같은 합성고분자를 원료로 하는 것이 훨씬 뛰어나다.

고흡수성 중합 물질은 분말상, 구상, 섬유상 및 필름상 등 여러 가지로 제품화 되고 있다. 대표적인 고흡수성 중합 물질의 하나인 폴리 아크릴산염계의 특성을 살펴보면, 제품형태는 분말상이나 구상이며, 흡수배율은 300~1,000배이고 흡수속도는 비교적 빠른 편에 속한다. 흡수 겔의 압축강도는 약한 편이며, 건조품 내열성은 양호하며, 습윤품 내열성은 보통이다.²³⁾

폴리 아크릴산염계 중 하나인 소듐 폴리아크릴레이트(아크릴산 중합체, 나트륨 염)의 물질안전보건자료²⁴⁾에 의하면, 불에 탈수 있는 물질로 인화점은 288 °C로 명시되어 있다.

이어서 화학적 안정성과 유해 반응의 가능성에서 살펴보면, 상온 상압조건에서는 안정하며, 가열을 할 경우에는 용기가 폭발할 수 있고, 일부는 연소할 수 있으나 쉽게 점화하지 않는다고 하며, 화재 시

자극성, 독성 가스를 발생할 수 있고, 물질의 흡입은 유해할 수 있으며, 일부 액체는 현기증이나 질식을 유발하는 증기가 발생할 수 있다고 한다.

피해야 할 조건으로는 열, 스파크 및 화염 등 점화원이고, 피해야 할 물질로는 가연성 물질 또는 자극성이거나 독성인 가스이며, 폭발·화재 시 대처방법에서, 먼저 적절한 소화제로는 대형 화재일 경우 물분무 또는 미분무(안개)나 일반포말이고, 소형 화재일 경우에는 건조모래, 건조화학적제, 내알콜포말, 물분무, 일반포말 및 CO₂ 로 진압하도록 하고 있다.

특히, 고압주수는 고흡수성 중합 물질이 주로 분말상인 특성을 감안하여 부적절한 소화제로 규정하고 있다. 유해·위험성 분류기준에 해당되지 않는 기타 유해·위험성에서는 분진폭발 위험성을 예로 표시하고 있다.

이러한 특성을 가지는 일상생활의 편의를 위해 개발된 고흡수성 중합 물질이 생산, 가공, 운반 및 저장 사업장 등에서 크고 작은 발화사고를 발생하게 하고 있고, 이와 같은 화재에 의한 사고의 예방 대책 수립을 위하여 실험적인 기초자료의 확보가 요구된다 하겠다.

따라서 이 실험에서는 고흡수성 중합 물질 중 화재나 분진폭발 등

의 위험성을 고려하여 일반적으로 수요가 많고, 다량 생산되는 합성 고분자류인 「소듐 폴리아크릴레이트」와 「포타슘 폴리아크릴레이트」를 대상으로 하였으며, 실험의 실시로 자연발화온도와 겔보기 활성화 에너지 및 상관도 등에 관한 위험 특성치 등을 알아보고자 한다.



2. 이 론

2. 1. 자연발화

2. 1. 1. 열발화 이론

자연발화는 열이 축적되는 과정에서 나타나는 것으로 내부에서의 발열과 방열의 속도균형에 문제가 있는 것이다. 방열이 큰 조건에서는 이것에 대응하는 발열을 얻어내기 위하여 가열온도가 높지 않으면 안 되며, 역으로 방열이 적게 되면 더 낮은 온도에서도 발화는 일어나게 된다.

발화라고 하는 현상은 기본적으로 미연소인 상태에서 연소라고 하는 하나의 비정상상태로 전이하는 과도적 현상이다.

따라서 발화는 항상 비정상적 문제이고, 이와 같이 전이가 일어나게 하기 위해서는 물질과 에너지에 대한 특정 조건이 만족되어야만 한다.

일반적으로 이들을 발화의 한계조건이라고 부르고, 물질조건으로는 연소한계(폭발한계), 에너지조건으로는 발화온도와 발화에너지가 편리한 지표로써 사용되고 있다.

일반적으로 열발화 이론에 대하여는 두 가지로 설명할 수 있다.

액체의 자연발화는 Semenov 이론²⁵⁾을 적용하고, 고체물질의 자연발화는 Frank-Kamenetskii의 열발화²⁶⁾이론을 적용하는 것이 바람직하다.

자연발화는 화학반응에 의한 발열속도와 어떤 계 외로의 방열속도에 의해서 발생하게 되는 것이다. 따라서 열발화 이론은 발열반응의 영향에 의해 생성된 열과 반응영역에서 전도나 대류 및 복사에 의하여 방산되는 열에너지와의 평형 문제를 취급하는 이론으로써, 발화 현상을 계 내에서의 발열속도와 어떤 계 외로의 방열속도와의 평형 문제로 보고 발화가 일어나는 한계조건을 수학적으로 적용한 것이 Semenov 이론이다.

한편, 발화가 일어나기까지의 유도기간 내에서는 연료량의 소비는 그렇게 많지 않다고 생각하고 이것을 무시하는 것으로 하였으며, 발열량이 큰 계 내에서는 0차 반응을 가정하고 있으므로 반응물이 전부 소비될 때까지 계 내의 온도는 T 로 유지되고, 반응속도의 온도의 존성은 Arrhenius형을 따르며,²⁷⁾ 계 외로의 방열속도는 온도인 T 와 주위의 온도인 T_a 와의 차이에 비례하게 되는 Newton형의 냉각법칙을 따르는 것으로 가정한다면, 식 (1)의 에너지 방정식이 성립하게 된다.

$$C_p \rho V \left(\frac{dT}{dt} \right) = Q V C_0^n A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) - \alpha S (T - T_a) \quad (1)$$

여기서 C_p , ρ 그리고 V 는 각각 혼합계의 비열, 밀도 그리고 용적, T 는 정해진 계 내의 평균온도, t 는 시간이며, C_0^n 는 반응하는 물질의 농도(n 은 반응차수)이고, Q 는 발열량이며, A_0 와 E 는 각각 반응상수와 활성화 에너지이고, R 은 기체의 상수, α 는 표면에 있어서의 열에너지 전달율, S 는 표면적 그리고 T_a 는 외부의 가열온도를 나타낸다.

계 내의 온도가 균일하다는 가정은 현상학적으로는 반응할 유체가 충분히 교반되어 있으며, 용기 벽으로의 방열이 대류에 의하여 일어나는 경우에 해당한다.

Fig. 1에서 보면 발화가 일어나는 한계는 곡선과 직선이 교차하는 경우가 되며, 이때 내부의 도달온도는 $(\Delta T)_c = T_c - T_a$ 만큼 상승하고 멈춘다.

결국 정상상태가 얻어지는 최대수치로, 식 (1)의 정상방정식에 대해 접선의 조건을 사용하게 되면 식 (2), (3)과 같게 된다.

$$\left[Q V A_0 C_0^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right]_c = [aS(T - T_a)]_c \quad (2)$$

$$\left[\left\{ \frac{dQVA_0C_0^n \exp(-E/RT)}{dT} \right\} \right]_c = \left[\frac{d_a S(T - T_a)}{dT} \right]_c \quad (3)$$

접선하는 조건에서의 결과는 식 (4)와 같고, 그 근은 식 (5)와 같아진다.

$$T_c^2 - \left(\frac{E}{R}\right)T_c + \left(\frac{E}{R}\right)T_a = 0 \quad (4)$$

$$T_c = \left(\frac{E}{2R}\right) \left\{ 1 \pm \left(1 - \frac{4RT_a}{E}\right)^{1/2} \right\} \cong T_a + \frac{RT_a^2}{E} \quad (5)$$

따라서 발화가 일어나지 않게 되는 최대 온도의 상승 $(\Delta T)_c$ 에 대하여는 식 (6)으로 나타낼 수가 있다.

$$(\Delta T)_c \cong T_c - T_a \simeq \left(\frac{RT_a^2}{E}\right) \quad (6)$$



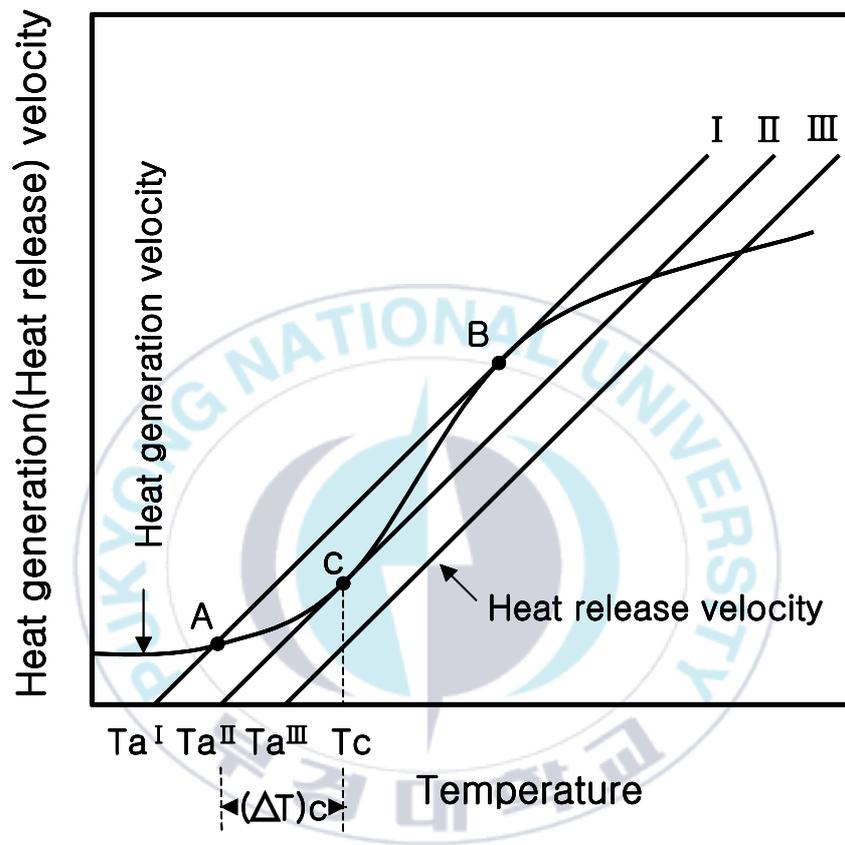


Fig. 1. Relation between heat generation velocity and heat release velocity in spontaneous ignition temperature.

2. 1. 2. Frank-Kamenetskii 이론

가연성물질 중 고체의 자연발화에는 산소가 필요하기 때문에 확산을 고려해야 할 필요가 있으나, Takeda²⁸⁾의 연구에 의하면 확산의 영향은 발화하는 한계온도 부근까지는 그렇게 크지는 않기 때문에, 이 연구에서는 산소의 확산과 그에 따르는 기체-고체간의 열전달에 대하여는 고려하지 않고, 계 내에서의 온도분포를 고려한 Frank - Kamenetskii가 주장한 열발화 이론을 적용하였다.

따라서 Fourier에 의한 열전도식에 Arrhenius형의 반응의 식을 조합하여 축대칭 1차원의 형상을 고려해 열전도도가 온도와 장소에 의존하지는 않는다고 하고, 0차 반응으로 본다면 에너지방정식은 식 (7)과 같다.

$$C_p \rho \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial X^2} + \frac{J}{X} \frac{\partial T}{\partial X} \right) + QA_0 \exp^{-E/RT} \quad (7)$$

여기에서 K는 열에너지 전도율이고, X는 반경방향의 좌표 그리고 J는 형상을 나타내는 파라미터로써 J=0은 무한평판이고, J=1은 무한 원주이며, J=2는 구의 경우이다.

위의 식 (7)을 해석하기 위하여 무차원 변환을 위해 무차원 온도는 θ 를, 무차원 좌표에는 ξ 를, 무차원 시간에는 τ 를 도입한다.

$$\theta \equiv \frac{E}{RT_a} (T - T_a) \quad (8)$$

$$\xi \equiv \frac{X}{a} \quad (0 \leq \xi \leq 1) \quad (9)$$

$$\tau \equiv \frac{Kt}{C_p \rho a^2} \quad (10)$$

여기에서 a 는 원통과 구의 반지름 및 평판 두께의 절반을 나타내며, 식 (8), (9) 그리고 (10)을 사용하여 위의 식 (7)을 풀어보면 식 (11)과 같게 된다.

$$\frac{\partial \theta}{\partial \xi} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \frac{J}{\xi} \frac{\partial \theta}{\partial \xi} + \delta \exp(-\theta) \quad (11)$$

식 (11)에서 δ 는 식 (7)을 풀어내는 과정에서 발열속도 항에 도입

하여야 하는 무차원 반응의 속도로서 Frank-Kamenetskii의 파라미터라고 하는 것으로 식 (12)와 같게 된다.

$$\delta = \frac{E Q a^2 C_0^n A_0 \exp(-E/RT_a)}{KRT_a^2} \quad (12)$$

식 (12)를 정리하여 보면 아래의 식 (13)으로 된다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_c} + \ln \frac{QA_0 E}{KR} \quad (13)$$

위의 식 (13)에서 $\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$ 을 $\frac{1}{T_c}$ 에 대하여 도시화하면 직선이 얻어지며, 이로부터 시료에 대한 결보기 활성화 에너지를 구할 수 있다.

2. 2. 분진폭발

2. 2. 1. 분진폭발의 정의

분진이란 어떤 성분의 고체물질 덩어리가 잘게 부수어진 상태의 것이라고 정의를 할 수 있으며, 보통 분체라고도 말하는데, 분체라고 하는 것은 보통 1000 μm 이하의 미세한 고체입자의 집단을 말하는 것으로 이러한 미세한 고체입자가 자루나 용기에 담겨져 있는 상태를 주로 분체라고 하고, 공기 중에 떠 있는 500 μm 이하 정도이면 분진이라고 한다.

이러한 분진 중에는 가연성물질인 것이 있으며, 이런 가연성의 분진은 공기 중의 산소와 반응하여 국부적인 연소 반응대를 형성하게 되고 이 반응대가 혼합물 속을 전파하게 됨에 따라 압력이 발생하게 되는데 이런 현상을 분진폭발이라 한다. 화약류가 아닌 어떤 일정한 크기의 고체덩어리인 경우에는 연소에서 열분해의 과정을 거치게 되면서 천천히 연소가 진행되는 것에 비하여 분진의 경우에는 비표면적이 커지게 되기 때문에 화염전파가 급속히 진행되고, 간단하면서도 아주 복잡 다양한 폭발현상을 지니게 된다.

이러한 가연성 분진은 국제노동기구(ILO)²⁹⁾에 의한 분류에서 석탄, 곡물류, 금속, 암석 그리고 목재와 같은 무기질이나 유기물들로

서, 본래의 물질과 같은 조직을 가지고 공기 중에 비산하거나 부유하고 있는 미립자로 정의를 하고 있다. 그리고 한국산업안전보건공단의 지침³⁰⁾에는 “지름이 1,000 μm 보다 작은 고체입자는 물질에 관계없이 분체라 하는데 75 μm 이하의 분체가 공기 중에 떠있는 것을 분진이라 한다.

이들 중 공기 중의 산소와 발열작용을 일으키고 폭발하는 것을 말하며, 알루미늄브론즈, 소맥, 전분, 합성수지, 카본블랙(Carbon Black) 등이 있다.”라고 정의되어 있고, 가연성 분진으로서 고체물질 덩어리가 어떤 방법에 의하여 미세화 된 상태에서 조연성가스 중에 부유하고 있을 경우 알 수 없는 점화에너지에 의하여 착화되어 발화, 연소되는 것으로 분진에 대한 특성을 연구하는 데에는 물질의 성분이나 입자의 크기 및 공기 중 분진의 농도가 중요한 변수가 된다.

2. 2. 2. 분진폭발의 메커니즘

분진의 폭발은 분진입자의 표면에서 산소와 반응을 하는 것으로, 가스 폭발처럼 지연성가스와 가연물질이 균일하게 혼합된 상태에서의 반응이 아니라, 임의의 입자상으로 존재하는 가연물의 주위에 산화제가 있는 형태의 불균일한 상태에서 반응은 일어나게 된다.

따라서 분진폭발은 가스폭발과 화약폭발의 중간정도의 상태인 것으로 볼 수 있는데, 분진폭발이 발생하는 메커니즘은 Fig. 2와 Fig. 3과 같다.

Fig. 2와 같이 분진폭발의 공정은 한 분진의 입자표면에 에너지가 가해지게 되면 이 입자는 표면의 온도가 상승하게 되고, 입자의 표면에서 분자는 열분해 또는 건류작용을 일으켜서 가연성의 증기가 발생하게 되며, 분진입자의 표면으로부터 주변으로 방출되어진다.

이런 가연성 가스는 공기와 혼합이 되어 폭발성의 혼합가스를 만들고, 착화원에 의하여 발화하여 화염을 발생시키게 되며, 화염에 의하여 생성된 열은 연속적으로 주변에 있는 분진 입자들의 분해를 촉진해 가연성의 가스가 방출되고, 공기와 혼합에 의하여 폭발이 일어난다.

분진의 폭발도 결국은 본질적으로 가스폭발과 유사한 현상으로,

분진자체에 가연성 가스가 포함되어 있다고 볼 수가 있다. 다만, 이와 같은 분진의 폭발과정에서 입자의 표면온도를 상승시키는 수단으로서 열원에 의한 열전도만이 아니라, 빛이나 방사에 의한 복사열도 큰 역할을 하게 된다는 점이 가스폭발과는 다른 점이다.

Fig. 3은 분진의 정의에서 설명한 것과 같이 분진폭발이 발생되기 위해서는 퇴적되어진 분체가 외부로부터 유체의 흐름에 의하여 공기 중에 비산되어지고, 착화원에 의하여 폭발이 진행되게 되며, 이때에 처음 발생한 폭발로 인하여 발생된 폭발압력이 주변에 퇴적된 분체들을 다시 분산시켜 2차 분진폭발로 이어지게 되는 연쇄과정을 나타내는 것이다.

또한 분진의 폭발에 있어서 화염이 전파되는 현상은 분진과 기체의 양론적인 혼합물 조성의 비율보다 더 큰 가연성분진의 농도일 경우에 더욱 빨라진다. 그리고 화염 전파의 속도는 분진의 화학적인 성분, 분진입자의 크기 그리고 형상, 분진의 농도, 산소와의 반응정도, 활성화 에너지, 표준연소열, 대기 중의에서의 습도, 산소의 량 및 기체의 난류현상과 분포 또한 주변의 온도와 압력 등 많은 변수들로부터의 영향을 받아 연소현상은 달라진다. 따라서 각각의 변수로부터 초래하게 되는 영향을 정량적으로 거론할 수가 없다. 단, 총괄적

인 메커니즘의 설명이 가능할 뿐이다.

한편, 분진 폭발의 메커니즘에 영향을 주는 기타의 인자들로는 가연성 가스나 분진의 유동 상태, 불활성 기체 그리고 불연성 분체의 함유량 등에서 영향을 받고 있다.



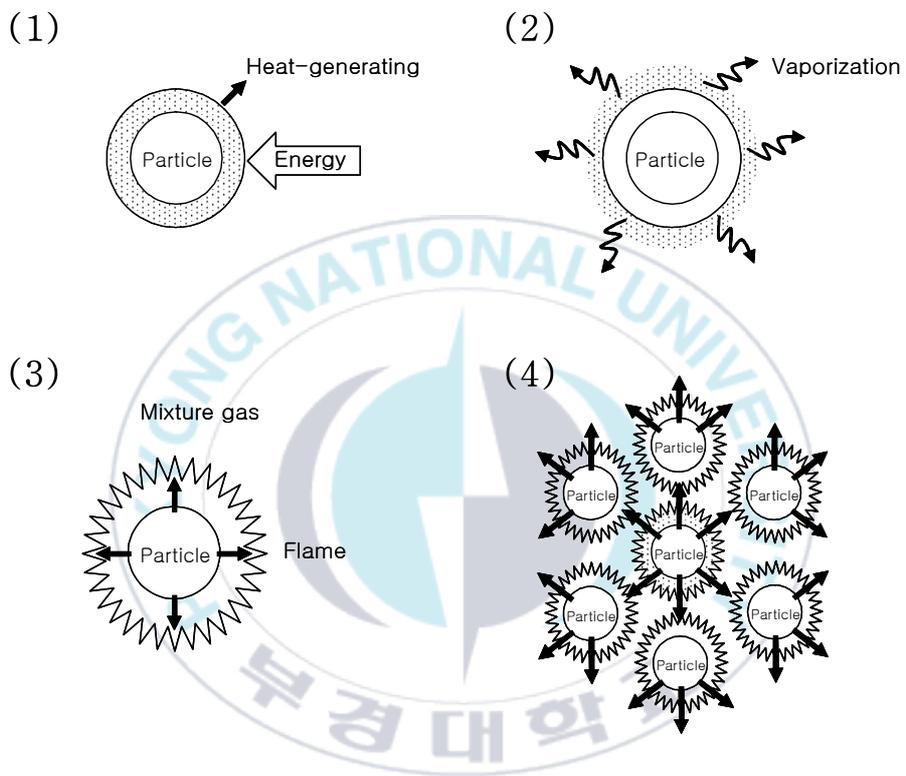


Fig. 2. Explosion process of dust.

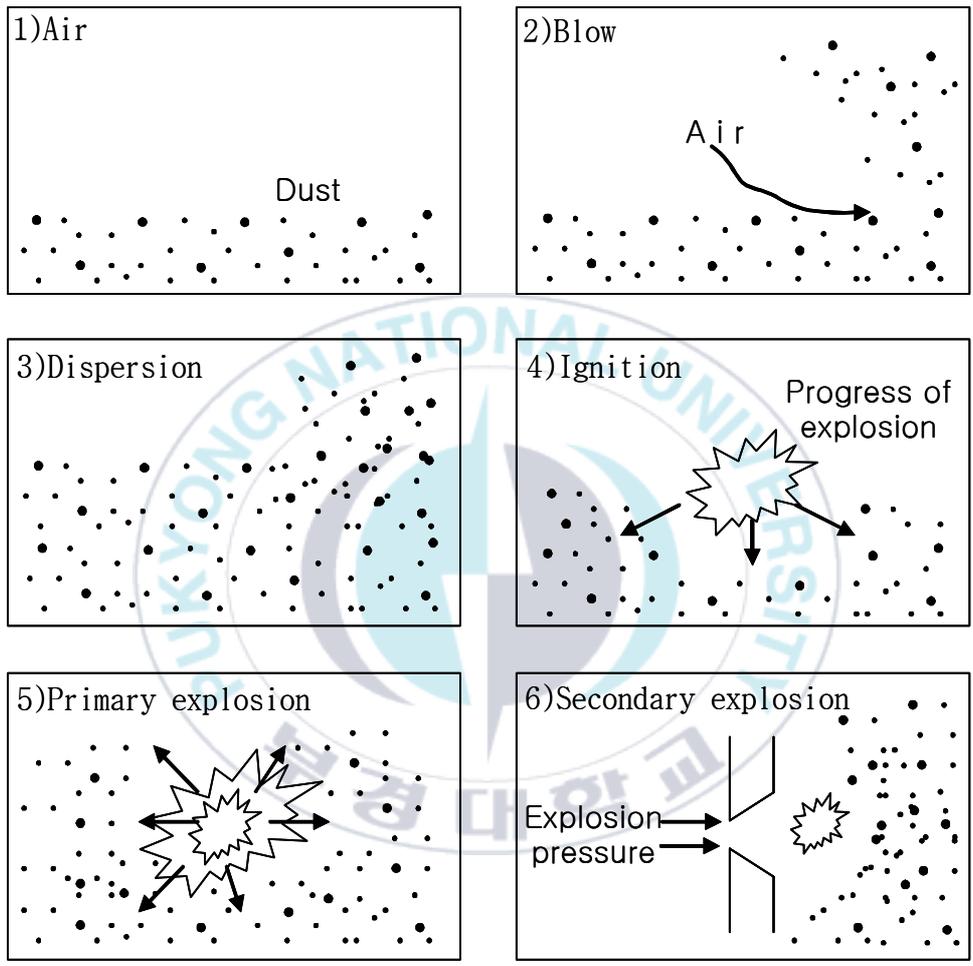


Fig. 3. Sequence of dust explosion.

2. 2. 3. 분진폭발의 특성치

2. 2 3. 1. 폭발한계

분진폭발의 발생조건 중 하나로 분진과 공기혼합물 내에서 분진의 농도가 너무 낮거나, 거꾸로 너무 높아도 폭발은 일어나지 않으며, 이런 현상은 가스폭발의 경우와 같이 폭발 하한계와 폭발 상한계가 존재하고 있다는 것을 의미한다. 따라서 폭발은 어떤 농도범위, 즉 폭발이 가능한 범위 내에서 일어나므로 그 양측에 폭발의 유무를 결정하는 두 가지 한계농도가 존재하고 있으며 이것을 폭발한계라고 부른다.

물론 화염의 전파범위에 있어서, 어떤 한계농도 범위가 넘어가게 되면 화염 전파가 일어날 수 없게 된다. 따라서 분진의 종류에 따라 고유한 폭발 한계농도가 존재하지만 가스의 경우와 같이 폭발 상한 농도를 분진폭발에서는 명확하게 구할 수가 없다.

이는 분진폭발의 상한계를 측정하기 위하여 많은 분진을 일정한 전체 공간에 균일하게 분포시켜야 하지만, 이러한 점에서 고체의 분말은 균일한 분포 값을 얻기가 곤란하고, 가스폭발처럼 확실한 상한계의 측정치는 구하기가 더욱 곤란하기 때문이다.

실제로 분진의 농도가 폭발 하한계의 농도 이상으로 조성되게 되

면 화염속도나 폭발의 격렬함은 증대하게 되며, 분진농도가 더욱 증가하게 되면 분진의 입자와 입자 사이에 산소와의 화학반응에 의한 소염거리의 영향이 나타나서 화염의 전파가 생길 수 없게 되는 지점에 달하게 되는데, 이때 농도가 폭발 상한계이며 화염의 전파가 생가지 않는 상부 분진농도로써 정의될 수 있다.

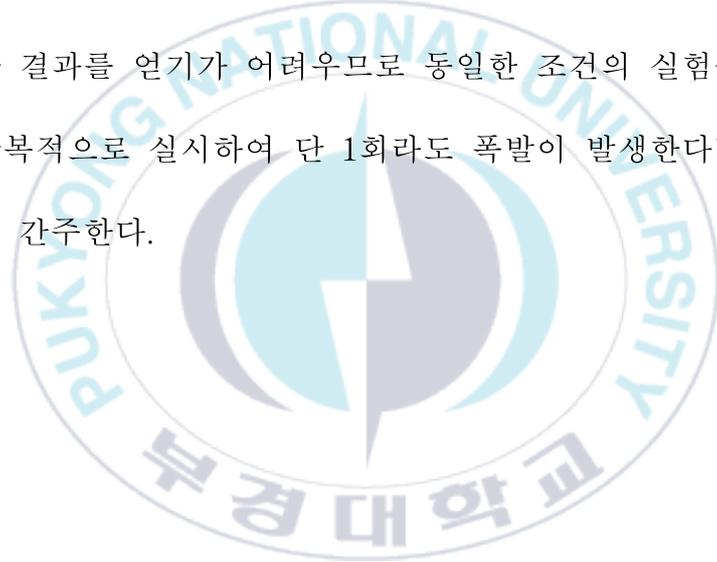
또한 폭발의 하한농도에 관한 정의를 보면 화염의 전파를 유지하기 위해 필요한 분진의 최저농도로 정의하고 있으며, 이 하한농도는 분진의 입자경이나 형상에 의하여 큰 영향을 받게 된다. 즉 분진의 입자경이 작으면 낮은 농도일지라도 폭발의 위험성은 증가하게 되어 폭발의 하한농도는 감소하게 되며, 분진의 입자경이 크면 폭발에 필요하게 된 최저의 분진 농도도 높아져야 한다.

이 경우는 화염의 생성이 분진의 입자표면에서 주로 반응하기 때문에 표면적이 입자의 체적에 비해 증가하면 반응표면적도 증가하게 되어 열의 발생 속도가 방산속도보다 커지게 되므로 폭발은 용이해지고, 따라서 폭발 하한농도는 감소하게 되는 것이다.

그리고 폭발 하한계의 농도는 수분이나 불활성가스 및 산소의 농도에도 영향을 받게 되는데 수분이 함유될 경우에는 폭발 하한농도는 높아져 폭발성을 상실하기 쉽고, 산소농도를 감소시켜도 마찬가지로

지로 폭발의 하한농도는 높아지게 되고 분진의 폭발은 불가능한 영역이 생기게 된다.

이와 같이 분진폭발을 위한 폭발 한계농도는 분진이 형성되는 방법이나 주위의 환경에 따라 차이가 있을 수 있으며, 여러 가지 요인에 따라서 영향을 받을 수 있으므로 이런 점들에 유의해서 실험을 하여야 하고, 동일 조건에서 실험을 할 경우에도 분산된 상태에 따라 동일한 결과를 얻기가 어려우므로 동일한 조건의 실험을 10회 이상으로 반복적으로 실시하여 단 1회라도 폭발이 발생한다면 그 분진의 폭발로 간주한다.



2. 2. 3. 2. 최소착화 에너지

분진의 폭발에 있어서의 위험 특성치인 최소착화 에너지(Minimum Ignition Energy)는 분진과 공기혼합물 중에 에너지가 주어졌을 경우, 착화가 일어나는 최소한의 한계에너지로서, 이러한 한계에너지 미만에서는 그 어떠한 분진농도에서도 폭발이 발생할 수가 없는 에너지를 최소착화 에너지라고 부른다.

이 최소착화 에너지는 분진폭발을 사전에 방지하는 대책의 중요한 값이다. 하지만 분진의 농도와 입자 분포 또 주변의 온도나 습도 등에 많은 영향을 받기 때문에 일정한 값을 가지는 것에는 많은 곤란함이 있기 때문에 가스폭발에 비하여 신뢰성이 높은 측정치의 보고서는 적은 편이고, 보고가 된 측정치도 상당한 차이를 나타내고 있다. 따라서 石浜涉³¹⁾은 분진의 착화에너지에 대해 다음의 3가지로 나누어서 정의를 하고 있다.

첫째, 임의로 설정된 조건 아래에서 불꽃 방전에너지를 변화시킬 때 폭발을 발생시키는데 소요되게 되는 최소의 불꽃 방전에너지에 대해 그 설정된 조건에 있어서의 착화에너지라 한다.

둘째, 이와 같은 실험에 의하여 착화하기 위한 최적조건이 명확해지게 되지만 분진의 농도를 임의의 농도로 설정한 후 방전전극 간

거리 및 불꽃의 방전시간 등 다른 조건을 최적의 조건으로 설정했을 경우에 있어서 폭발을 발생시키기 위하여 필요한 최소의 불꽃 방전 에너지를 그러한 조건에 있어서의 최소착화 에너지라고 한다.

셋째, 최소착화 에너지는 가스의 착화에너지와 같이 어떤 분진 농도에 있어서는 최소라고 생각할 수 있다. 이러한 최소에너지의 최소치를 임계 최소착화 에너지라 부른다.

이러한 최소착화 에너지에 관한 측정원리는 전원으로부터 고전압 콘덴서를 충전시킨 다음 가연성 분진을 폭발 통 내부로 비산시키고 콘덴서에 축적된 정전 에너지를 방전시킨 후 전극에서 기체의 절연 파괴 에너지에 도달하게 되면 방전전극 사이에서 불꽃방전이 일어나게 된다.

이 경우 방전간극에서 소비된 방전에너지를 구하고, 에너지의 수치를 증감시켜 가며 착화가 발생하는 최소한의 한계치인 최소착화 에너지를 구할 수가 있는데, 이 경우는 방전전극과 접지전극간의 방전시간에 대한 방전전압과 방전전류의 곱으로서 산출한다.

2. 2. 3. 3. 폭발압력과 폭발압력 상승 속도

분진폭발에 있어서 인적 물적 피해를 발생시키는 가장 큰 요인으로서 폭발압력과 폭발압력 상승 속도가 있다. 여기서 폭발이라는 것은 가연성분진의 층을 통과하는 화염전파의 속도가 일반적인 고체 물질의 연소속도에 비교하면 대단히 빠르기 때문에 압력의 발생을 유발시키는 현상으로써, 급속한 연소에 의한 압력의 상승과 연소열에 의해 고온기류의 팽창효과를 수반하는 현상으로 나누어지게 되고, 후자의 경우 분진폭발이 발생해 확대되고 있을 경우 가열속도는 냉각속도보다 훨씬 더 커지게 되고, 그로 인해 팽창의 효과가 생기게 되는 것이다.

분진의 폭발에 있어서 팽창효과는 연소하는 경우에 발생하는 열 때문에 생기게 되며, 어떤 경우에는 분진에서 발생된 가스가 고온에 노출되어 발생하는 수도 있다. 만약 발생한 가스가 폭발 시에 소모되지 않는다면 마지막까지 잔존하여 최종적으로는 가스의 최종 생성량에 관하여 기여하게 되고 팽창효과를 더욱 더 증가시킬 것이다.

또한 폭발은 진행 중의 속도가 대단히 빠른 것은 물론이거니와 폭발압력을 동반하게 되는데, 폭발의 진행속도가 음속을 기준으로 해서 연소생성물의 속도가 음속보다 낮은 때를 폭연이라고 하고, 음속

보다 빠르며 충격파를 동반하는 것을 폭굉이라고 한다. 폭굉에서 팽창효과로 생겨나는 압축파나 충격파가 미연소의 분진운을 통과해 이동하는 속도는 음속보다 빠르고, 1000 - 3500 m/s에 도달하는 것도 있다.

분진의 폭발에서 연소속도는 가스폭발에 비교해 보면 늦은 편이지만 연소대의 길이가 길고, 연소의 시간이 길며, 발생하는 에너지가 크기 때문에 가해지는 파괴력 또는 연소력은 오히려 가스 폭발보다 더 크다. 즉 발생에너지의 최고치를 비교해 볼 경우에, 가스폭발의 수 배 정도이며, 온도의 경우에는 2000 - 3000 °C 정도까지 올라가기도 한다.

그리고 분진폭발의 특징으로는 먼저 폭발의 압력이 발생되고, 0.1 - 0.2초 정도 늦게 화염이 나타나는 것으로 화염 파급의 속도는 상온 및 상압 아래에서 초기에는 2 - 3 m/s 정도로써, 그 속도는 연소한 가연성분진의 팽창으로 압력의 상승에 따라 가속적으로 빨라진다.

또 화염에 의한 폭발압력의 속도는 300 m/s 정도이고 화염온도가 상승함에 따라서 압력의 속도도 상승하게 되며, 화염의 속도보다 압력속도가 훨씬 빠르게 되는데, 이런 것을 이용하여 폭발 억제장치가

고안되고 있다.

분진폭발의 위험성에 대한 평가는 최대폭발압력 그리고 최대폭발압력 상승 속도가 대단히 중요하게 되며, 분진의 조성과 열적 특성에 대한 지식으로 산정하는 것은 가능하지 않기 때문에 측정으로 특성치를 구하여야 하며, 서로 다른 가연성분진의 상호간을 비교하고자 할 경우에는, NFPA³²⁾에서 제시하는 위험성 등급표기에 의한 분진폭발의 감도를 나타내는 방법이 있다.

이러한 방법은 분진의 위험성을 일정한 양으로 표시를 하고, 이것에 의하여 위험성을 0 - 4등급으로 분류하고 있으며, 안전대책에 대한 기초자료로 제공하는 방법이 여러 나라에서 사용되어지고 있는 것이다.

이것은 미국 광산국이 펜실베니아주 피츠버그시 근처에서 생산된 얇은 층의 석탄분진을 시료로 해서 선택한 분진의 상대적인 폭발성을 표시해 주는 수치로서, 이것은 숫자를 이용하여 분진의 폭발 위험성을 서로 비교하기 때문에 산업현장에서 실용적으로 사용되어지고 있다.

한편 미국의 NFPA에서는 가스나 증기 또는 분진을 포함하여 폭발의 압력이 상승하는 속도[bar/sec]에 따른 등급으로 $0, 0 < dp/dt \leq$

345, $345 < dp/dt \leq 690$ 그리고 $690 < dp/dt$ 와 같이 4등급으로 구분하기도 한다.

이러한 값들이나 등급의 분류는 상대적인 위험성을 표시하는 것일 뿐이고, 물질의 최대폭발압력이나, 폭발압력의 상승속도 등은 실제로 실험을 통해서 구하여지는 값을 사용해야 하며, 같은 분진이라 할지라도 분진의 입자크기와 착화원의 종류 및 착화에너지의 크기에 따라서 폭발의 압력과 폭발압력 상승 속도는 달라진다.



2. 2. 3. 4. 한계산소농도

이른바 한계산소농도(Limiting Oxygen Concentration)는 연소의 3 요소 중에 반드시 있어야 하는 조연성 가스의 농도로서, 가연성물질과 산소가 일정한 연소범위 내에서 존재 하게 될 때에만 연소가 일어날 수 있으며, 이러한 연소 작용이 일어나기 위해서 반드시 존재해야 하는 최소한의 산소의 농도를 한계산소농도라고 한다. 즉 이러한 한계산소농도 이하에서는 화염이 존재할 수 없는 영역으로 나타난다.

그렇기 때문에 이러한 한계산소농도는 화재나 폭발을 예방하기 위하여 중요한 요소 중의 하나이며, 분진의 폭발방지를 위한 불활성 가스를 첨가하는 방법은 분위기 중의 산소농도를 상대적으로 감소시키는 우수한 방법이지만, 퇴적 분진에 의한 발화에는 사용이 곤란하고, 작업자가 산소에 결핍될 위험에 빠질 가능성이 있기 때문에 주의해야 한다.

일반적으로 질소 또는 이산화탄소를 이용하여 한계산소농도를 제어하는 방식으로 곡물을 취급해야하는 제분공정이나 이것을 수송하는 공정에서 널리 쓰이고 있다. 그러나 경 금속류는 이산화탄소 가스와 반응으로 인하여 산화물을 생성하는 것이 있기 때문에 질소의 첨가방법을 사용하여야 하며, 유기물질의 분진에는 이산화탄소가

질소를 첨가하는 것보다는 더욱 효과적인 측면이 있다는 것에 유의할 필요가 있다.

또한 불활성가스를 첨가하는 경우에는 충분히 기밀된 밀폐식 회분장치 또는 밀폐식 순환계의 경우에만 사용될 수 있으며, 전자의 경우에는 불활성가스를 첨가하는 경우에는 내부의 산소와 충분한 혼합이 이루어져야 하며, 불활성가스의 도입이 정지되었을 경우에는 외부와 흐름이 완전히 차단되어야 유효하다.

실제 화재나 폭발방지에 있어서 산소의 농도를 0 %로 할 필요는 없으며 CO₂의 경우는 대개 8 - 15 %, N₂의 경우는 대개 6 - 13 % 정도로 산소의 농도를 낮추어 주게 되면 충분히 예방되어질 수 있지만, 더욱 강력한 착화원, 즉 고온의 표면, 폭발물 및 용접버너 등에 대하여는 한계산소농도를 훨씬 더 낮게 유지해 주어야만 한다는 것에 유의해야 한다.

2. 3. 고흡수성 중합 물질

2. 3. 1. 고흡수성 중합 물질의 개념

고분자(高分子, High Molecule, Macromolecule)에 대해서는 명확한 정의는 존재하지 않으나 일반적으로 수많은 작은 분자들로 이루어진 분자량이 1만 이상으로 큰 분자를 말한다. 즉 단위체가 반복되어 연결된 중합체(Polymer)인 것이다.

그러나 고흡수성 중합 물질과 같은 의미로 쓰이고 있는 고흡수성(高吸收性) 수지는 네이버 지식백과³³⁾에 의하면 “3차원 망상구조를 가지면서 다량의 친수기를 갖는 고분자로 물에 녹지는 않고 다량의 물을 흡수할 수 있는 물질”로 정의하고 있다.

망상구조를 만드는 방식은 고분자의 중합(Polymerization)이라는 화학 반응을 이용하게 된다. 분자들을 연결하여 실과 같은 긴 분자사슬을 만들게 되는 것이다. 여기에 추가하여 이 분자사슬의 중간 중간에 Fig. 4에서 보는 바와 같이 다리 역할을 하게 되는 적당한 크기의 분자사슬을 연결하여 줌으로써 마치 그물 모양과 같은 구조가 형성되는 것이다.

그물을 아주 단단하게 설계한다면 어느 정도 압력 아래에서도 흡수한 물을 잃지 않고 그대로 보유할 수 있게 된다.



Fig. 4. Design model of super absorbent polymer.

고분자의 결합은 긴 사슬로 이루어져 있으며 다음과 같은 종류가 있다.

먼저 보통의 용매에는 녹고, 일반적인 온도하의 고체 상태에서는 고무상이나 유연한 물질 그리고 유리상의 열가소성 플라스틱으로 존재하는 선형고분자(Linear Polymer)가 있으며, 선형고분자에 가지가 붙어 있는 구조로써, 그 가지는 주 사슬과 동일한 기본구조를 갖고 있다.

다음으로 선형고분자의 용매와 같은 용매에 녹고, 가지가 많은 고분자의 경우 특정 액체에서 팽윤되기도 하는 가지고분자(Branched Polymer)가 있다.

그리고 사슬 사이에 1차적인 결합이 존재하며, 용매에 의해 용해되지 않고 팽윤되며, 액체에 의하여 팽윤되는 양은 가교밀도에 따라 다르게 되고, 또한 가교도가 높으면 다이아몬드와 같이 단단하고 팽윤이 잘 되지 않는 물질이 되는 가교고분자(망상고분자)(Network Polymer) 등이 있다.³⁴⁾

고흡수성 중합 물질(SAP: Super Absorbent Polymer)은 20세기 후반 미국에서 개발된 소재로써, 스스로 무게의 수백 배에 달하는 정도의 물을 흡수할 수 있는 능력을 가진, Photo. 1과 같은 분말 상

또는 구상의 고분자물질로서, 빠르게 많은 양의 수분을 흡수하고 다소의 압력을 가하여도 수분이 새어나오지 않기 때문에 일회용의 종이저귀나 생리용품의 핵심 소재로 사용되어 오고 있으며, 생산업체에 따라 고흡수성 수지, 고흡수성 중합체, 고흡수성 고분자, 고흡수성 폴리머, SAM, AGM 또는 SAP 등으로 불리어지고 있다.





Photo 1. Sodium polyacrylate powder(above), Potassium polyacrylate powder(below)

2. 3. 2. 고흡수성 중합 물질의 제조

고흡수성 중합 물질이 최초로 세간의 주목을 끈 시기는 1974년에 이르러 미국 농무성의 북부 연구소가 “폴리아크릴로니트릴을 그래프트 중합한 다음, 이것을 가수분해하여 얻어진 수지가 자기 중량의 수백 배의 물을 흡수함을 발견하였다”고 Chemical Week지에 발표한 때부터였다.³⁵⁾

당시 그 경이적인 흡수력이 주목되었지만, 실제로는 이런 발표가 있기 이전에도 이미 고도로 팽윤하게 되는 겔은 1950년 초에 보고되었으나, 용도가 개발되지 못한 채로 20년 이상이나 방치되어 있었다. 미국 농무성은 약 40개사의 기업에 고흡수성 중합 물질의 제조에 관한 기술을 제공하였다.

이에 대하여 라이선스를 취득하지 못한 미국, 유럽 및 일본의 기업들은 전분, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 아크릴산 그리고 폴리비닐 알콜 등을 이용해 독자적으로 연구개발을 추진하여 1970년대 말 무렵에 많은 기업이 개발에 성공하였다. 고흡수성 중합 물질이 최초로 실용화된 것은 1978년이고, 미국과 일본의 위생메이커가 생리용 냅킨, 패드에 채용하였다. 이를 계기로 일본의 회사가 기업화에 착수하였으며, 이후 계속하여 수지메이커의 참여에 의해 급격히 성

장하기 시작하였다.³⁶⁾

수분을 흡수하는 재료로서 옛날부터 탈지면이나 또는 헝겊이 많이 사용되어 왔는데, 이런 소재는 섬유 사이의 모세관현상에 의해 수분을 흡수하므로 흡수량도 적고, 압력을 가하면 간단히 물이 빠져 나가버린다. 이에 비해 고흡수성 중합 물질은 흡수량이 크고 재료 그 스스로가 물을 빨아들이기 때문에 어느 정도의 압력을 가해도 물을 방출하지 않는다. 즉 물에 대하여 친화력(친수성)이 있으면서도 수분에 용해되지 않는 특성이 있어야 한다는 것이다. 다시 말해, 수분을 잘 흡수하되 물에는 녹지 않아야 하는 것이다

고흡수성 중합 물질은 미국의 농무성 북부 연구소가 옥수수 녹말을 활용할 분야에 대하여 연구하던 중 녹말에다가 폴리아크릴로니트릴 사슬을 길게 접합시켜 복합구조를 만들 수 있게 되면서, 이 재료가 자체무게에 대해 수분을 수백 배에서 수천 배를 흡수할 수 있는 새로운 기능을 갖고 있음을 알게 되었다.

제조법을 간략히 살펴보면, 화석 기반 오일을 기초 원료로 한 물질인 고흡수성 중합 물질은 원유를 증류할 때, 35~220 °C의 끓는점 범위에서 나프타를 얻고, 나프타를 열분해하여 석유화학의 여러 기초 원료를 얻을 수 있는데, 그 중 얻어진 프로필렌을 고온에서 산

소와 결합해 ‘아크릴산’이라는 액상제품을 만들 수 있고, 이 ‘아크릴산’에 ‘수산화나트륨’을 배합해 최종적으로 고흡수성 중합 물질이 만들어진다.³⁷⁾

기존의 고분자 합성 물질들의 경우에는 대개 친유성 물질들로써, 이것을 이용할 때의 최대 단점인 수분과의 친화력이 부족하여 그 응용분야가 한정되게 되었다. 이러한 단점 때문에 수분과의 친화력이 강화된 고분자물질 개발의 노력이 경주되어 왔고, 그러한 성과의 하나로 고흡수성 고분자가 개발이 된 것이다. 실리콘 수지는 소수성이 더 강한 고분자이기 때문에 물을 흡수하는 기능이 전혀 없다. 하지만 고흡수성 중합 물질(Super Absorbent Polymer)을 첨가제로 사용하면 기존의 실리콘에 비해 월등한 흡수성을 갖게 된다.

고흡수성 중합 물질은 탄소 원자로 이루어진 고분자 주쇄(Main Chain)에 물을 좋아하게 되는 이온 분자를 붙여서 만든다. 단순히 이온 분자의 도입으로는 물에 대한 흡수성 기능이 약하기 때문에 탄소 사슬을 교차시켜서 그물 구조를 만들고 여기에 수분을 좋아하는 이온이 있어서 수분을 흡수하게 되고 내부에 수분을 가둘 수 있게 된 것이다.

물질은 크게 수분과 친한 성질인 친수성과 수분을 멀리하는 성질

인 소수성으로 나누어질 수 있는데, 망상구조를 만드는데 사용되어 지는 분자들은 친수성 작용기를 가지는 것들을 사용하여야 한다. 주로 히드록시기(-OH) 또는 카르복시기(-COOH)와 같은 이온화가 쉽거나 물과의 소수결합이 가능한 작용기를 갖추고 있는 분자들을 중합하는 방법을 써서 망상구조를 만든다.

그리고 친수성을 띠는 작용기들은 그물결합 내에서 서로가 전기적 반발력이 있는데, 이것으로 인해 결합 내의 공간이 확대되게 되어 많은 양의 물을 흡수하게 된다. 이런 과정으로 고흡수성 중합 물질은 자기 무게의 1,000배 이상으로 흡수를 할 수 있다.

결국 실리콘 자체는 물을 흡수할 수 있는 기능이 전혀 없는데 반해, 고흡수성 중합 물질이 적용되면 기계적 물성은 저하되게 되지만 흡수성은 입자의 사이즈가 크면 클수록 더 높게 나타나는 것을 알 수 있다.³⁸⁾

2. 3. 3. 고흡수성 중합 물질의 종류 및 특성

고흡수성 중합 물질의 종류에는 원료 고분자에 따라서 크게 전분계, 셀룰로오스계 및 단백질 등을 포함하는 천연고분자류와 폴리비닐알콜계, 아크릴계 및 폴리에테르계 등을 포함한 합성고분자류가 있다.

천연고분자를 원료로 한 고흡수성 중합 물질은 흡수속도가 빠른 점은 우수하지만, 흡수 겔 상태에서의 기계적인 강도나 화학적 안정성 등은 폴리 아크릴산 나트륨계와 같은 합성고분자를 원료로 한 경우가 훨씬 뛰어나다.

한편 그 성분에 따른 종류로는 크게 전분계, 셀룰로오스계 및 합성수지계로 나누어지며, 그 중 합성수지계는 다시 단량체의 종류 중 아크릴계, 비닐알코올계, 아크릴아미드계 및 폴리에틸렌 옥사이드계 등으로 나누어진다. 이외에도 경제성 및 물성, 반응조건 등에 대한 우수성에 의하여 상업적인 응용성이 큰 고흡수성 중합 물질로는 흡수력 향상을 목적으로 폴리아크릴산의 수소 이온기를 금속의 이온기로 치환한 폴리아크릴레이트류 그리고 폴리아크릴아마이드를 대표적으로 들 수가 있다.³⁹⁾

고흡수성 중합 물질의 물리·화학적 특성으로, 먼저 분자량이 일

정하지 않아 녹는점과 비점이 일정하지 않으며, 상온에서 액체 또는 고체로 존재한다. 또한 반응을 잘 하지 않아 안정적인 특성이 있으며, 높은 흡수력(자기중량의 몇 백배를 넘는 흡수력) 및 보수력을 가지는 가교 구조의 친수성 수지이다.

기타 고흡수성 중합 물질의 특징으로는, 일반적으로 카르복실기 (COO^-) 등과 같은 친수성기를 다량으로 지니고 있는 고분자는 수용성 고분자가 되지만, 이를 적당한 가교제로 가교하면 불용성으로 변해, 이온교환수지가 만들어진다. 만약 분자와 분자 사이에 가교에 의한 3차원의 망목구조가 없으면 고분자의 분자사슬은 막대모양으로 유지되어 무한대로 확장하여 물속에서 용해되어 버리는 소위 수용성 고분자가 된다. 이렇기 때문에 고흡수성 중합 물질은 구조적으로는 수용성인 고분자를 약간 가교하여 물에 불용화 시킨 것으로서, 자기중량의 수백 배의 수분을 재빨리 흡수하여 하이드로 겔을 형성하는 특성을 지닌다.

한편 가교제의 첨가량과 흡수력과의 관계에서, 가교제의 첨가에 의해 흡수력이 향상되지만, 일정수준 이상이 되면 망목의 탄성률이 증대되어 역으로 팽윤을 억제하게 되어 흡수력이 저하되는 특성을 나타낸다. 아크릴산나트륨-비닐 알콜 공중합체는 공중합체구조이기

때문에 아크릴산 나트륨의 단일중합체로 이루어져 있는 폴리 아크릴산 나트륨계 고흡수성 수지와는 다르게 폴리염화비닐, 에틸렌-초산비닐 공중합체 그리고 우레탄고무 등의 연질수지와는 폴리에틸렌 브랜드가 용이하여 복합재료로 가공하기가 쉽다. 따라서 토목용 지수재료 등의 응용 면에 강한 특징이 있다.

고흡수성 중합 물질의 수많은 특성들을 이용하여 폭넓은 분야에서의 응용이 고려되고 있다. ‘아기 귀저기로부터 사막의 녹화까지’라는 구호 아래, 기계, 화학재료, 전자재료, 의료기재, 건축·토목자재, 충격흡수재 그리고 특히 외부 자극에 즉각 응답하는 자극응답성재료 등의 지능재료나 혈액 중의 수분성분을 조절하는 인공신장용 필터재료 등에도 고려되고 있다.

2. 3. 3. 1. 「소듐 폴리아크릴레이트」 (Sodium Polyacrylate)⁴⁰⁾

워터록(Waterlock)으로도 알려진 소듐 폴리아크릴레이트는 “[$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2 \text{ Na})-\text{N}$]”이라는 화학식을 가지며, 소비자 제품에 광범위하게 응용된다. 이 고흡수성 중합 물질(Super Absorbent Polymer)은 자체 질량의 100~1000배의 물을 흡수하는 능력이 있다. 따라서 소듐 폴리아크릴레이트(Sodium Polyacrylate)는 주로 위생 용품(기저귀, 생리대 및 위생 수건 등)에 사용된다.

소듐 폴리아크릴레이트는 백본에 음전하를 띤 카르복실기를 가진 음이온성 고분자 전해질이며, 아크릴레이트 화합물 사슬로 구성된 화학 중합체이다. 또한 나트륨이 포함되어 있기 때문에 수분을 많이 흡수할 수가 있고, 많은 유리한 기계적인 특성을 가지고 있다. 이러한 장점으로는 우수한 기계적 안정성, 높은 내열성 그리고 강한 수화성 등이 있으며, 나트륨 중화 폴리아크릴산은 산업계에서 가장 일반적으로 사용되지만 칼륨, 리튬 및 암모늄과 같은 다른 염도 사용할 수 있다.

소듐 폴리아크릴레이트는 역 에멀전 중합, 수분속의 용액 중합, 역 서스펜션 중합이나 플라즈마 중합 그리고 압력 유도 중합과 같은 다양한 폴리 아크릴레이트를 합성하는 방법이 있다.

먼저 용액 중합 중에서는 중합유도 촉매를 함유한 용매에는 모노머가 용해된다. 물의 용액 중합은 수분을 용매로 활용하는데, 이 경우는 반응으로 형성된 최종적인 제품이 물에 용해된다는 것을 의미한다. 그리고 역 에멀전 중합은 수분, 단량체 및 계면활성제를 필요로 한다. 이어서 역 에멀전 중합의 경우는 친수성 단조체를 중합시키는 데 사용하게 된다.

소수성 단층기는 수성 단계를 통하여 유화된다. 유리기는 수분 또는 오일 수용성 이니시에이터로 폴리머 생성을 위하여 생성된다. 역 서스펜션 중합은 모노머나 교차 링크제 및 이니시에이터의 수용액을 사용해 수행되며, 이 용액은 계면활성제에 의하여 안정화된 유기 단계에 추가하게 된다.

플라즈마 중합의 경우는 전자 빔, 자외선 방사 그리고 광 방출과 같이 다양한 기술을 활용해 단조기로 만들어진 증기로부터 폴리머를 형성하게 된다. 이 과정을 통하여 제공되는 가스의 방전은 모노머그룹에 대한 중합작용을 개시한다.

끝으로 압력 유도 중합체는 중합 과정을 거쳐 중합체를 생성하는 단위를 만들기 위하여 단량체의 용액에 압력 내지는 압축력을 가하는 것이다.

소듐 폴리아크릴레이트를 생산하기 위한 또 다른 방법으로는 부틸 아크릴레이트-아크릴산 복합체 그리고 폴리 부틸 아크릴산에서 시작 되게 되었는데, 부틸 아크릴산을 주 모노머로 하고, 아크릴산을 2차 모노머로 사용한 서스펜션 중합에 의해 합성되었다. 서스펜션 중합은 단위체를 혼합하여 폴리머를 형성하기 위하여 물리적 및 기계적인 힘을 이용한다.

이 프로세스에서는 분산형 매체, 모노머, 안정화제 그리고 개시자가 필요하며 중합체는 에탄올에 부으면 수산화나트륨 수용액에서 가수분해 된다. 마지막으로, 수용성 소듐 폴리아크릴레이트는 가수분해된 결과물을 세척하고 건조하여 얻는다.

이는 기존에 활용했었던 제조공정과는 다른 방법이지만 소듐 폴리아크릴레이트를 구체적으로 제조할 수가 있는 잠재적 방법이 될 수 있는 것이다.

소듐 폴리아크릴레이트의 안전성은 고용노동부 물질안전보건자료⁴¹⁾에 잘 나타나 있다. 최근 개정(2021. 12. 17.)된 내용에 의하면, 물질명은 「아크릴산 중합체, 나트륨 염」(CAS No : 9003-04-7)으로 인화점은 288 °C, 비중은 1.1, 피해야 할 조건으로는 열, 스파크 및 화염 등 점화원이 명시되어 있으며, 기타 유해·위험성으로 분진폭발

위험성을 언급하고 있다. 또한 화학물질로부터 생기는 특정 유해성으로는 가열시 용기가 폭발할 수 있으며, 물질의 흡입은 유해할 수 있고, 열, 스파크 및 화염에 의해 점화할 수 있으며, 일부 액체는 현기증이나 질식을 유발하는 증기가 발생할 수 있고, 일부는 탈 수 있지만 쉽게 점화하지 않으며, 화재 시 자극성이나 독성가스를 발생시킬 수도 있다고 한다. 2023년 6월 9일 경상북도 포항시의 한 공장에서 화재로 고흡수성 수지 30톤이 탔다. 창고에 쌓여있던 고흡수성 수지의 심부화재를 진압하느라 굴착기 등 장비를 동원해 7시간 동안 화재를 진압한 경우도 있었다.⁴²⁾

한편 폭발·화재 시 대처방법을 규정하고 있는데, 적절한 소화방법(소화제)으로 대형 화재 시에는 물분무 형태의 방수나 미분무(안개)에 의하고, 일반포말도 적절한 소화제로 규정하고 있다. 소형 화재 시에는 건조모래, 건조화학제, 내알콜포말, 물분무 형태의 방수, 일반포말 그리고 이산화탄소 소화약제가 적절하다고 규정하고 있다. 하지만 주로 분말상인 고흡수성 중합 물질의 제품형태를 감안하여 대형화재이든 소형화재이든 고압주수는 부적절한 소화제라고 규정되어 있다.

화재진압 시 착용할 보호구 및 예방조치로, 누출 물은 오염을 유발

할 수 있고, 소화수의 처분을 위해 도랑을 파고 그곳에 가두는 등 물질이 흩어지지 않게 해야 하며, 위험하지 않다면 화재지역에서 용기를 옮겨야 하고, 일부는 고온으로 운송될 수 있으며, 접촉 시 피부와 눈에 화상을 입힐 수도 있고, 탱크 화재 시 소화가 된 다음에도 다량의 물로 용기를 식혀 주고, 탱크의 압력 방출장치에서 고음이 있거나 변색할 경우 즉시 물러나야 하며, 탱크 화재 시 화염에 휩싸인 탱크에서 물러나라고 규정하고 있다.

누출사고 시 대처방법 중 인체를 보호하기 위하여 필요한 조치사항 및 보호구로는 누출 물을 만지지 말고, 모든 점화원을 제거해야 하며, 분진 형성을 방지하고, 오염지역은 환기를 하여야 하며, 적절한 공기(O₂ 의 농도 18~23.5 %)의 확보 시까지 공기호흡기나 송기 마스크 등의 적절한 보호구가 준비되지 않은 상태에서는 해당 공간으로 진입하는 것을 금지하고 있다.

2. 3. 3. 2. 「포타슘 폴리아크릴레이트」 (Potassium Polyacrylate)⁴³⁾

이 고흡수성 중합 물질은 “[-CH₂ -CH(CO₂ K)-]N”이라는 화학식을 갖는 포타슘 폴리아크릴레이트이다. 정제수에서 원래 무게의 수백 배를 흡수할 수 있는 고흡수성 중합 물질의 일종으로 소듐 폴리아크릴레이트와 달리 포타슘 폴리아크릴레이트는 토양 염류화를 일으키지 않아 농업에서 보수제로 사용할 수 있다.

포타슘 폴리아크릴레이트는 식물용 고흡수성 중합 물질의 일종으로 식물의 수분 가용성을 높일 수 있다. 흙과 섞이면 흙의 수분 보유 능력이 증가하고(물은 겔 형태로 몇 달 동안 흙에 머문다) 식물이 사용할 수 있게 한다.

이렇게 개선된 토양은 필요에 따라 수용성 영양분과 함께 물을 식물 뿌리로 쉽게 방출하며, 포타슘 폴리아크릴레이트의 특정 유지력은 대부분의 식물 뿌리보다 약하다. 종자 코팅, 묘목 재배, 작물 심기, 작물 상부 비료, 심기 및 이식 그리고 꽃 운반 등에 사용될 수 있다.

포타슘 폴리아크릴레이트는 토양 표면 아래에서 스펀지처럼 작용하며, 수소 분자를 부드럽게 끌어당기고 보유하는 수불용성 매트릭스에 화학적으로 결합된 일련의 폴리머 사슬로 구성된다.

분자 구조의 엄청난 크기와 무게로 인하여 각각의 포타슘 폴리아크릴레이트 과립은 건조된 중량 500배 이상의 정제수를 흡수할 수 있다.

폴리 아크릴레이트 구조는 물에 강하게 결합하지 않아, 식물 뿌리에서 흡입하면 필요한 양만 방출하기에 충분하다. 포타슘 폴리아크릴레이트는 물과 같은 방식으로 토양 영양분, 수용성 비료 및 화학물질을 흡수하고 방출하며, 식물 뿌리 영역에 건강한 미세 환경을 만들고 식물 스트레스를 줄이고 식물 성장을 최대화하여 더 빠른 발아, 더 빠른 종자 출현 및 일관된 성장을 가져온다.

포타슘 폴리아크릴레이트의 안전성은 옅지르거나 환경으로 방출하는 경우 당국에 봉쇄 및 통지를 포함하여 광범위한 조치를 취해야 하고, 응급 처치에는 오염된 의복과 신발을 벗어야 하고, 피부 접촉 시 의사의 진료를 받는 것이 포함된다.

일상생활의 유용성을 위해 개발 및 생산되는 고흡수성 중합 물질들로 인해 인명 및 재산의 피해가 발생해서는 안 되며, 이들 물질의 폭발이나 화재(자연발화 등)로부터 안전해지려면 철저한 예방대책이 실행되어야 한다.

고흡수성 중합 물질의 공정안전은 자동화되어야 하며, 이를 이루

기 위해 해당물질의 위험 특성치들은 이론보다는 실험에 의해 구해져야 한다.

그 이유는 앞에서 살펴보았듯이 합성고분자인 소듐 폴리아크릴레이트와 포타슘 폴리아크릴레이트는 가연성 분말이며, 소듐 폴리아크릴레이트의 물질안전보건자료에서도 모든 점화원의 제거 및 분진 형성의 방지를 규정하고 있기 때문이기도 하다.



3. 자연발화 실험 장치 및 실험방법

3. 1. 자연발화 실험 장치

고흡수성 중합 물질에 대한 자연발화온도 및 활성화 에너지 측정을 위하여 실험에 사용한 장치의 개략도는 Fig. 5와 같다. 장치는 항온조, 열전대, 온도제어장치, 기록계 그리고 시료의 용기로 구성되어 있다.

먼저 항온조의 내부 용적은 27 ℓ (0.3 m × 0.3 m × 0.3 m) 부피의 열풍 순환식 항온조로서, 내부의 온도분포를 일정하게 유지시키기 위해 Sirocco Fan (φ10 cm)을 부착해 내부의 공기를 강제 순환시켰으며, 항온조 내부를 가열시키는 히터는 1,200 °C까지 온도를 올릴 수 있는 1.5 kw 용량의 히터 5개를 설치하고 가열하였다.

항온조 상부에 배치한 배기구에는 팬을 설치한 다음 설정한 온도보다 내부온도가 높을 때에는 릴레이 스위치에 의하여 팬이 자동으로 작동되게 하였다.

다음은 온도측정용인 열전대로 그 중 하나는 항온조 내부 주위온도의 제어 및 측정용으로 설치하고, 그리고 다른 하나는 시료의 중심온도 측정용으로 설치하는 등 Chromel-Alumel 열전대 2개를 설치

하였으며, 직경은 0.35 mm이며, 주위온도의 제어 및 측정용과 시료의 중심부 온도 측정용으로 각각 사용하였고, 전자는 시료의 용기와 항온조의 벽면중심에 설치하였고, 후자는 시료용기의 중심부에 설치하였다.

온도제어장치(제조업체: Konics, EC - 5600)는 준비된 프로그램의 설정에 의하여 주위온도를 제어하는 방식으로서 냉 점점을 거친 보정이 된 온도를 제어할 수 있도록 하였고, 이를 설정온도와 비교하고 그 차이에 의하여 1.5 kw 용량의 히터 5개의 전류치를 제어해 릴레이 스위치로서 상부의 팬 작동을 On-Off로 제어를 할 수 있도록 하였다.

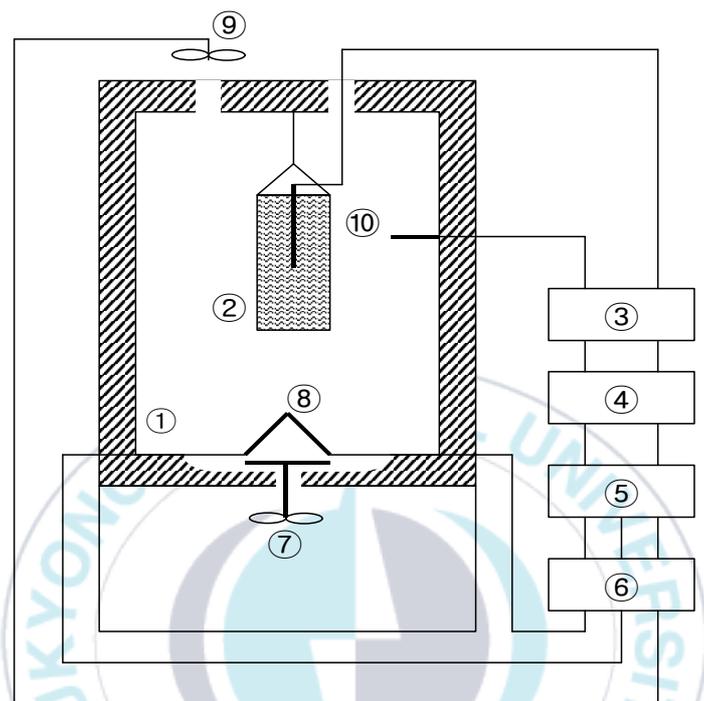
온도기록장치(제조업체: Yokogawa, model 4151)는 펜의 형태로 된 기록계로서 설정된 온도 및 시료의 중심온도를 연속적으로 기록하도록 되어 있다.

자연발화의 실험에 사용한 장치는 Photo. 2와 같으며, 실험 장치 시료용기의 구성도는 Fig. 6과 같다.⁴⁴⁾

한편 시료용기는 가로로 20 cm이고, 세로도 20 cm이며, 폭을 각각 달리하여 3 cm, 5 cm 및 7 cm 그리고 가장 큰 것은 14 cm의 크기로 하였다.

그리고 형상을 입방체로 해 무한평판에 근접하도록 하였으며, 특히 이 시료용기는 300 mesh의 스테인리스 망으로 되어있고, 앞면과 뒷면은 일차원 방향으로 열이 전달되게 하였으며, 다른 부분은 약 1 cm 두께의 석고판으로 단열시켰다. 고흡수성 중합 물질의 입자는 90 wt% 이상이 150 내지 850 μm 의 입경을 가지고 있다.⁴⁵⁾

시료는 우리 삶의 질을 향상시키기 위한 편의성 제품으로⁴⁶⁾ 고체 분말 형태이며, 합성고분자인 「소듐 폴리아크릴레이트」와 「포타슘 폴리아크릴레이트」이다. 비중은 1.11이고, 인화점은 288 °C로 열, 스파크 또는 화염에 의해 인화할 수 있으며, 가열할 경우에는 용기가 폭발할 수 있다. 또한 화재 시 자극성 또는 독성 가스를 발생할 수도 있는 물질로 알려져 있다.⁴⁷⁾



- | | |
|---------------------------|-------------------------------|
| ① electric furnace | ⑥ relay switch |
| ② powder sample | ⑦ sirocco fan |
| ③ cold junction | ⑧ heating devices |
| ④ program controller | ⑨ fan |
| ⑤ recorder of temperature | ⑩ chromel-alumel thermocouple |

Fig. 5. Schematic diagram of experimental apparatus for spontaneous ignition.



Photo 2. Experimental apparatus for spontaneous ignition temperature measurement.

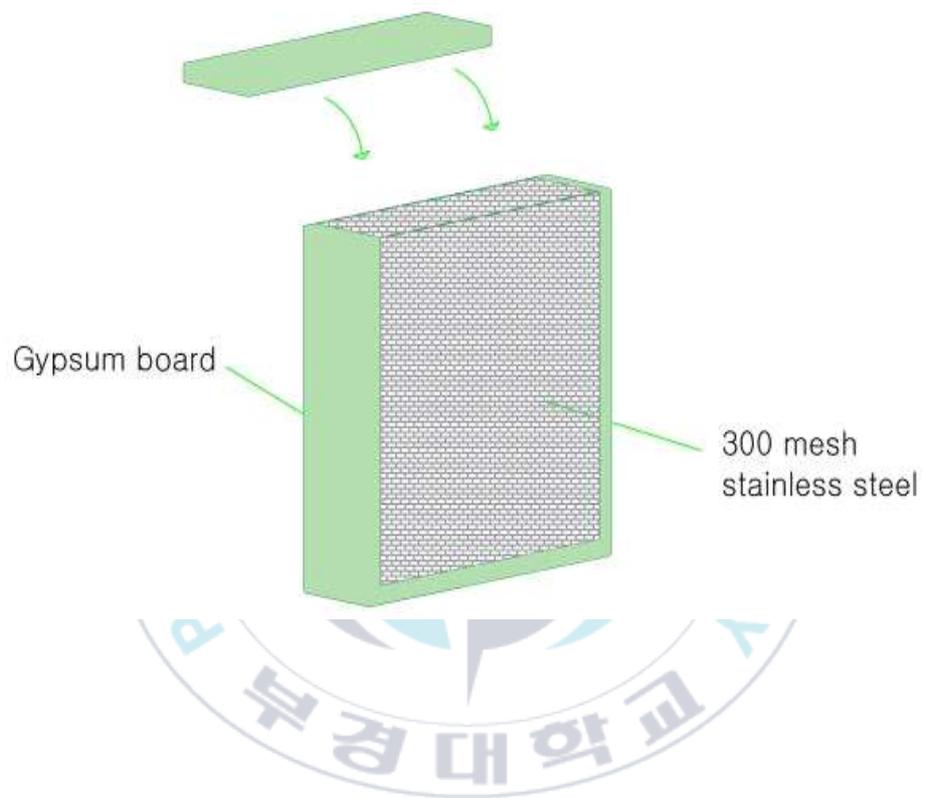


Fig. 6. Appearance of sample vessel.

3. 2. 실험방법

실험은 장치에 온도를 제어하는 프로그램을 미리 설정한 후 소정의 온도로 가열된 항온조의 중심부에 시료용기를 걸고 열전대를, 하나는 시료의 용기 중심부에, 다른 하나는 시료용기와 벽면과의 공간 중앙에 높이가 같이 되도록 각각 설치하였다.

시료용기를 실험 장치에 넣은 다음 시료의 중심온도 변화를 관찰해 중심온도가 설정온도보다 20 °C 이상 상승하였을 때를 「발화」한 것으로 판정하였으며, 시료의 중심온도 최대치를 확인한 다음 실험을 중지하였고, 시료의 중심부 온도가 설정한 내부 온도와 유사하게 유지되었을 경우에는 「비발화」로 판정하고 실험을 중지하였다.

상기한 발화와 비발화를 기준으로 하여 같은 조건으로 소듐 폴리아크릴레이트 및 포타슘 폴리아크릴레이트의 실험을 반복하여 발화가 된 시료의 최저의 온도와 발화하지 않은 시료의 최고온도와의 차이가 5 °C일 경우에 실험을 종료하고, 측정된 양자의 평균온도를 발화한계온도로 하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4. 1. 「소듐 폴리아크릴레이트」 시료의 자연발화

고흡수성 중합 물질인 소듐 폴리아크릴레이트의 자연발화온도를 구하기 위하여 용기의 시료 충전상태를 변형하여 발화한계온도를 구하였다.

실험에 사용한 시료의 용기크기는 가로 및 세로의 길이를 각각 20 cm × 20 cm로 하였고, 그 두께는 각각 달리하여 3 cm, 5 cm 및 7 cm 그리고 가장 큰 것은 14 cm로 하였으며, 시료의 충전상태에 따른 내부의 온도변화를 관찰하였고, 자연발화한계온도의 결과는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Comparison for AIT of sodium polyacrylate for each sample vessel

Vessel	Size [cm]	AIT [°C]
Smallest	20 x 20 x 3	217.5
Intermediate	20 x 20 x 5	212.5
Large	20 x 20 x 7	202.5
Extra large	20 x 20 x 14	187.5

4. 1. 1. 시료의 두께가 3 cm일 경우

일반적으로 자연발화는 열이 축적되는 과정에서 생기는 발화현상으로서 직접적인 착화 발화원이 없다는 것이 큰 특징이다.

여러 가지 고체물질의 경우에는 실제 생산현장에서 시료를 저장하는 공정 중에 있는 저장탱크에서 분체가 발화하여 화재를 일으키는 사고가 있었고, 이러한 사고를 미리 예방하기 위해서는 직접적인 실험을 실시하여 분체가 얼마의 적층두께에서 발화하는가를 알아야 한다.

따라서 이 연구에서는 무한평판이라고 가정할 수 있는 직육면체의 시료 용기를 제작하여 시료를 퇴적된 상태로 만들었으며, 총 육면체에서 4면을 단열시키고 마주보는 두면에 대해 스테인리스 망을 설치하여 열이 자유롭게 이동될 수 있도록 하였다.

이 장치는 외부의 온도에 대한 열의 이동으로 축적된 현상을 관찰하기 위하여 고안된 것이다. 물론 이런 실험을 위한 장치는 이론과 실험의 장치에서 소개되어진 바와 같은 많은 이론적인 근거를 바탕으로 제작된 것이다.

Fig. 7과 Fig. 8은 실험을 실시한 시료의 두께가 3 cm일 경우의 비발화 및 발화에 대한 결과를 각각 나타낸 것이다.

먼저 Fig. 7은 설정온도 215 °C에서 실험을 실시한 것으로서 시간이 경과됨에 따라서 온도가 서서히 상승하여 주위의 온도와 동일한 온도로 유지되어 100시간이 지나도 발화가 되지 않았다.

Fig. 8은 설정온도를 220 °C로 일정하게 유지하고 시료용기를 실험할 장치에 넣은 다음, 실험을 개시한 시간부터 온도는 서서히 상승하다가 4시간 40분이 지나는 시점에서 설정온도보다 시료용기 내부의 온도가 높게 나타났으며, 약 26시간 정도 경과하였을 때 발화가 일어나고 34시간 30분이 지나는 시점에서 281 °C의 최고발화 온도를 나타내었다. 따라서 비발화된 온도 215 °C와 발화로 판정되는 220 °C의 평균온도인 발화한계온도 217.5 °C를 구하였다.

어떤 물질이 자연발화를 하여 화재가 발생하는 온도를 산출하는 것은 대단히 어렵지만, 임의의 온도를 정해 실험을 행하여 발화의 유무를 확인한 다음, 발화가 된다면 온도를 낮추고, 발화가 되지 않는다면 온도를 상승시켜 발화가 되는 온도와 발화가 되지 않는 경계의 온도를 구함으로써 시료의 저장량에 대해 열이 축적되는 현상을 파악할 수 있다.

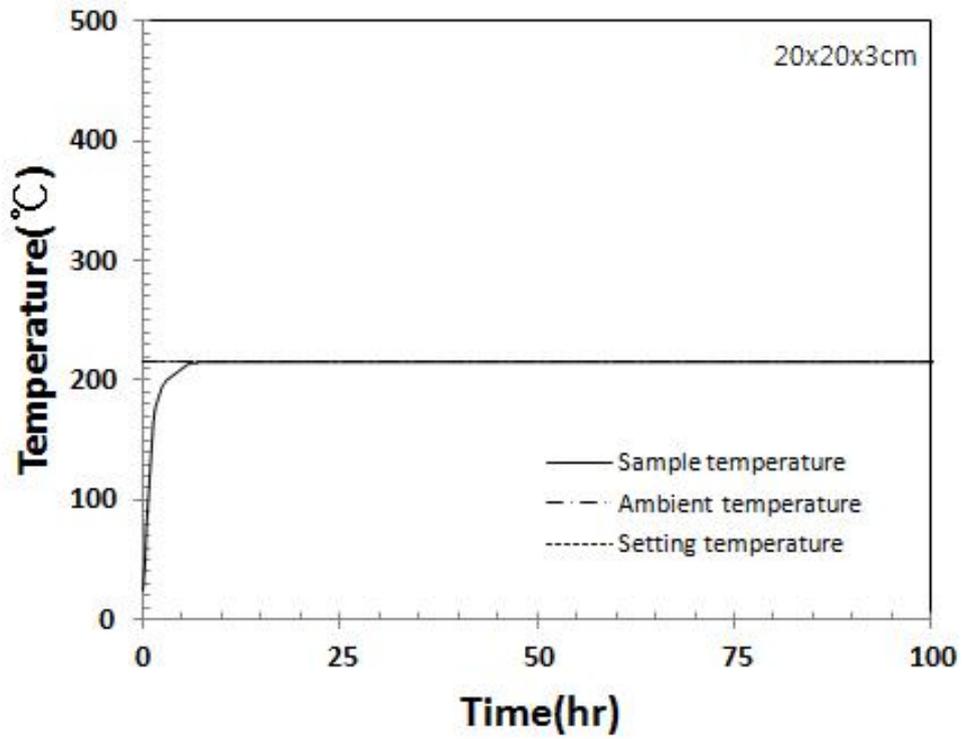


Fig. 7. Variation of temperature with time for powder sample thickness 3 cm, ambient temperature 215 °C.

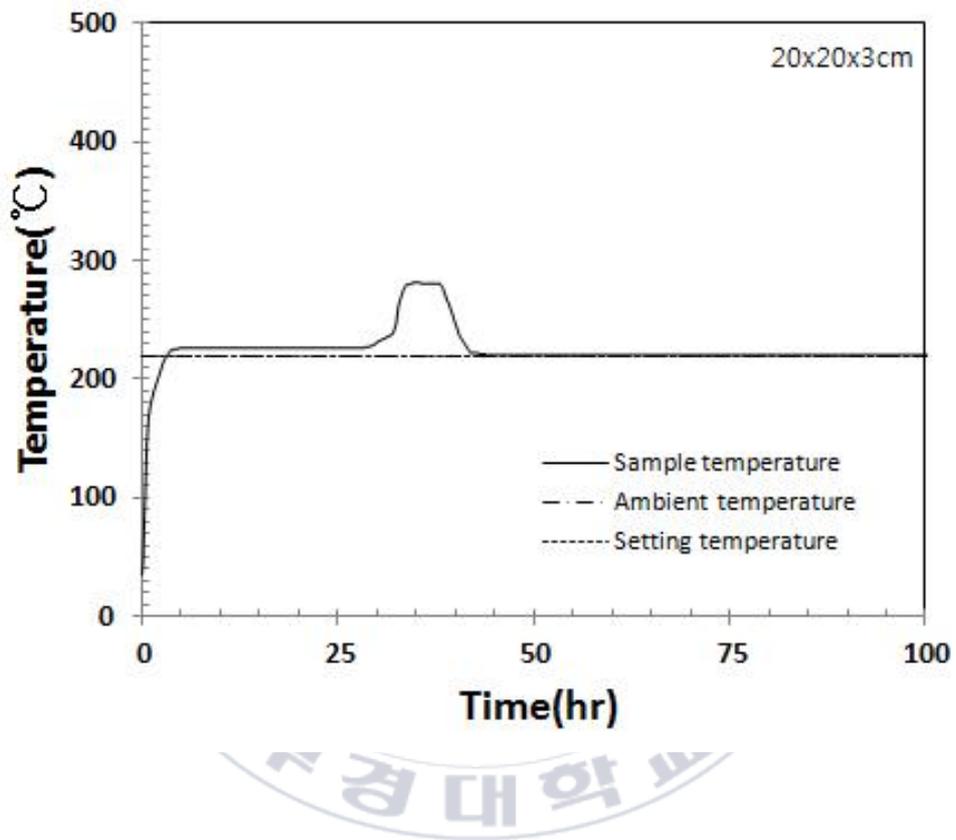


Fig. 8. Variation of temperature with time for powder sample thickness 3 cm, ambient temperature 220 °C.

4. 1. 2. 시료의 두께가 5 cm일 경우

Fig. 9 그리고 Fig. 10은 시료의 두께가 5 cm일 경우의 비발화와 발화를 나타낸 것이다.

먼저 Fig. 9는 항온조내부의 설정온도를 210 °C로 유지한 다음에 시료용기를 실험할 장치에 넣고 시료의 온도가 올라가 설정한 온도에 도달한 후 200시간이 경과한 뒤에도 발화하는 현상은 일어나지 않았다는 것을 나타내고 있다.

Fig. 10은 Fig. 9의 온도보다 5 °C가 높은 215 °C로 설정해 실험을 행한 결과 약 37시간이 될 때까지는 주위온도보다 시료의 온도가 약간 상승한 상태에서 평형하게 진행되었지만, 이후 시간이 지나며 서서히 시료용기의 내부에 열이 축적되며 온도가 상승하고, 42시간이 지난 시점에서 시료내부의 온도가 급격하게 올라 발화가 일어났으며, 이후 약 76시간이 지나는 시점에서 최대의 온도 417 °C를 나타내었다.

결국 시료의 두께가 5 cm일 경우에는 발화온도와 비발화 온도의 평균값인 발화한계온도는 212.5 °C임을 알 수 있다.

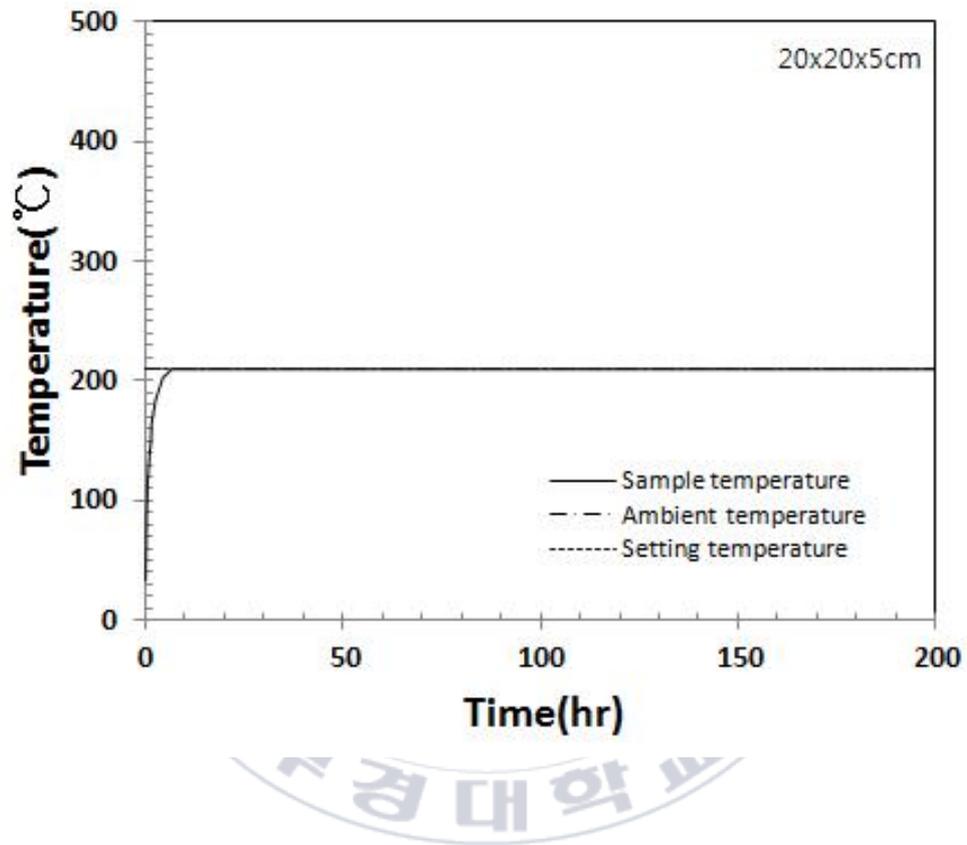


Fig. 9. Variation of temperature with time for powder sample thickness 5 cm, ambient temperature 210 °C.

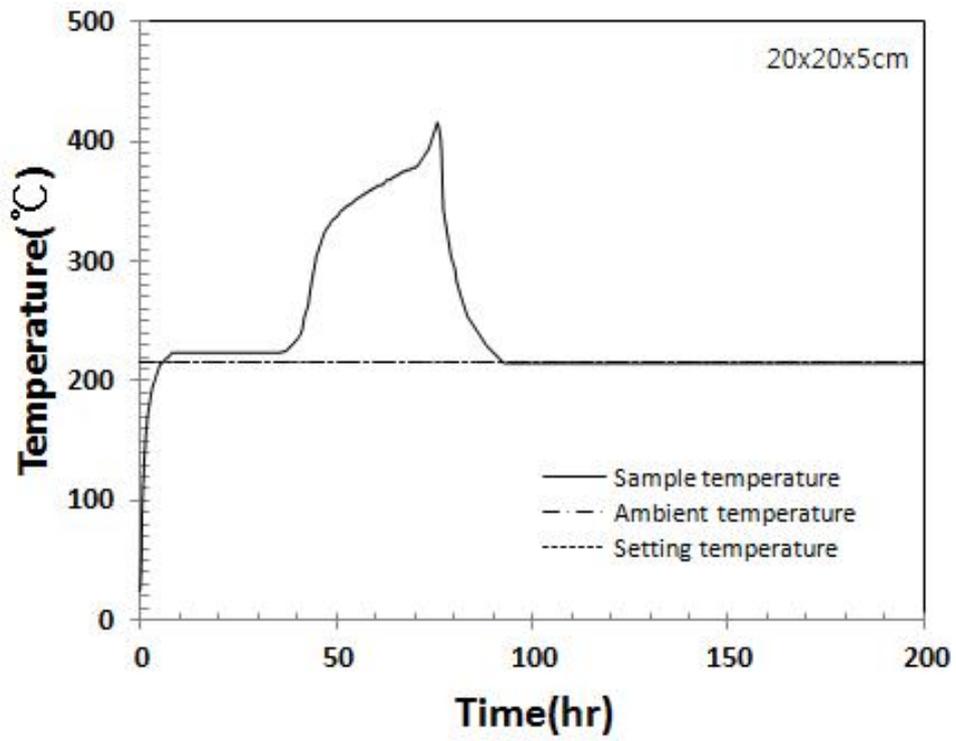


Fig. 10. Variation of temperature with time for powder sample thickness 5 cm, ambient temperature 215 °C.

4. 1. 3. 시료의 두께가 7 cm일 경우

아래의 Fig. 11과 Fig. 12는 시료두께의 폭이 7 cm인 경우 소듐 폴리아크릴레이트의 비발화와 발화의 실험결과를 나타낸 것이다.

먼저 Fig. 11은 시료의 온도가 상승하여 200 °C, 즉 설정온도에 도달한 후 특별한 변화없이 온도가 지속되는 것을 볼 수 있다. 300시간이 경과하여도 발화는 일어나지 않았다. 따라서 비발화로 판단하였다.

다음으로 Fig. 12는 시료의 온도가 상승하여 약 15시간 후 215 °C 까지 도달하였고, 그 온도를 지속하다가 80시간이 되었을 때 시료의 내부온도가 급격히 상승되어 발화가 일어났고, 143시간 30분 시점에서 최고의 온도는 424 °C이었으며, 연소현상의 지속시간도 80시간 이상이 소요되었다. 따라서 시료를 담은 대용기(7 cm)의 발화한계온도는 202.5 °C임을 알 수가 있다.

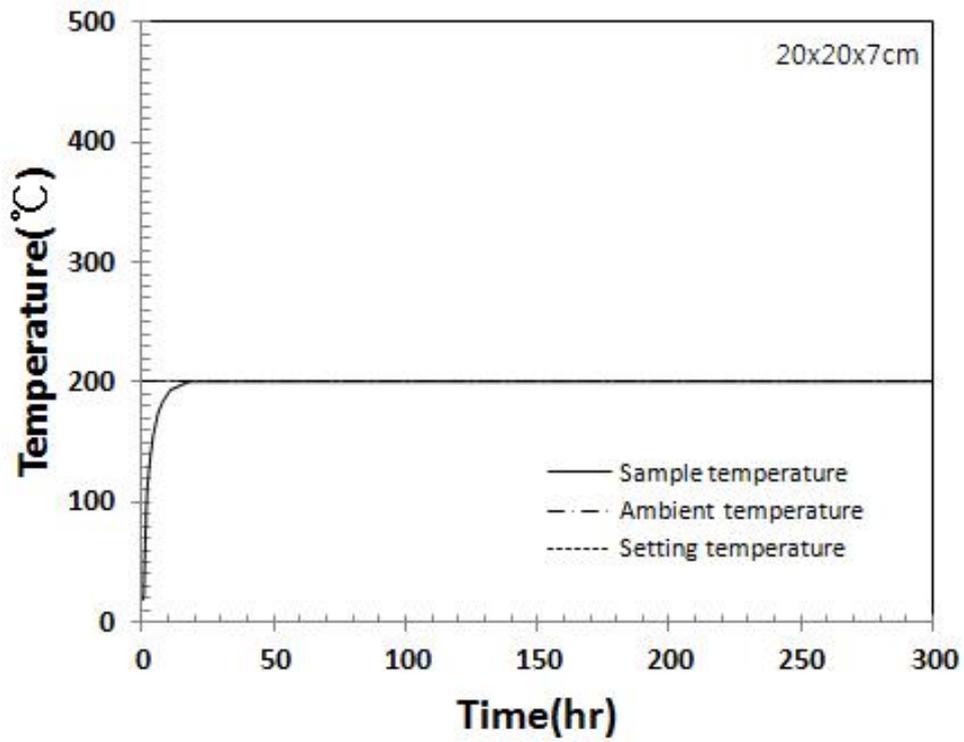


Fig. 11. Variation of temperature with time for powder sample thickness 7 cm, ambient temperature 200 °C.

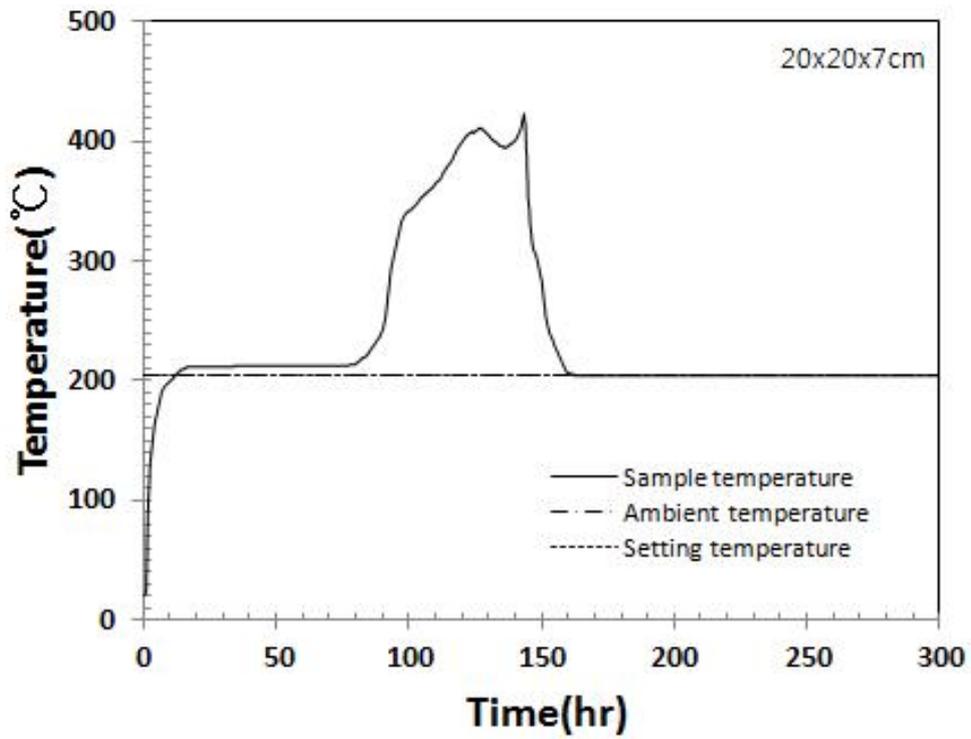


Fig. 12. Variation of temperature with time for powder sample thickness 7 cm, ambient temperature 205 °C.

4. 1. 4. 시료의 두께가 14 cm일 경우

Fig. 13과 Fig. 14는 시료의 두께가 14 cm일 때의 소듐 폴리아크릴레이트의 발화와 비발화에 대한 실험결과를 나타낸 것이다.

Fig. 13은 185 °C에서 시간이 경과됨에 따라서 온도가 서서히 올라가 주위온도와 동일한 온도로 유지되었지만, 500시간(약 20일)이 지났음에도 불구하고 발화는 일어나지 않았다.

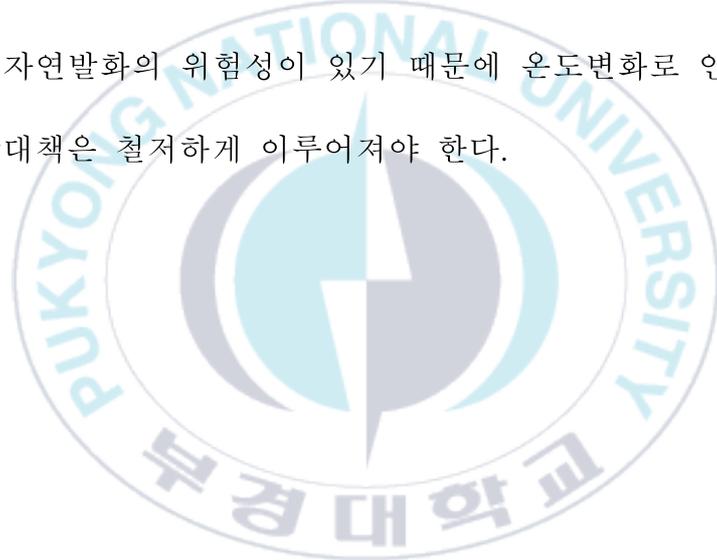
그러나 Fig. 14는 설정온도를 190 °C로 하였고 시료용기를 실험할 장치에 넣은 다음 실험을 시작한 시점부터 온도는 서서히 올라가다가 160시간이 지나는 시점에서 온도가 상승하여 발화는 일어났고, 318시간 40분 정도 지나는 시점에서 425 °C의 최고발화온도를 기록하였다. 최고발화온도 이후부터는 시료내부의 온도가 빠르게 떨어지다가 다시 상승과 하락을 반복하는 현상을 볼 수 있다.

이 경우는 시료용기 내의 중심부에 삽입된 열전대 부근의 시료가 연소된 다음 온도가 하강하다가 주변의 시료가 다시 연소하는 현상에 의해 발생하는 것으로 생각된다. 따라서 시료의 두께가 14 cm일 경우 발화한 온도와 비발화 온도의 평균값인 발화한계온도는 187.5 °C임을 알 수 있다.

Fig. 8, Fig. 10, Fig. 12 및 Fig. 14의 발화된 그림에서 알 수 있는

것과 같이 시료용기의 크기가 커짐에 따라서 발화유도 시간과 시료 중심부의 최고온도에 도달하는 시간은 길어지고 있다. 이것은 시료 물질의 적층 두께가 두꺼울수록 내부로의 열전달이 느려지기 때문에 발생하는 현상이다.

또한 시료의 용기가 클수록 열의 축적이 쉬워져 발화한계온도가 낮아지기 때문에 많은 양의 시료를 제조하여 저장이나 수송을 하는 경우에는 자연발화의 위험성이 있기 때문에 온도변화로 인한 자연발화의 예방대책은 철저하게 이루어져야 한다.



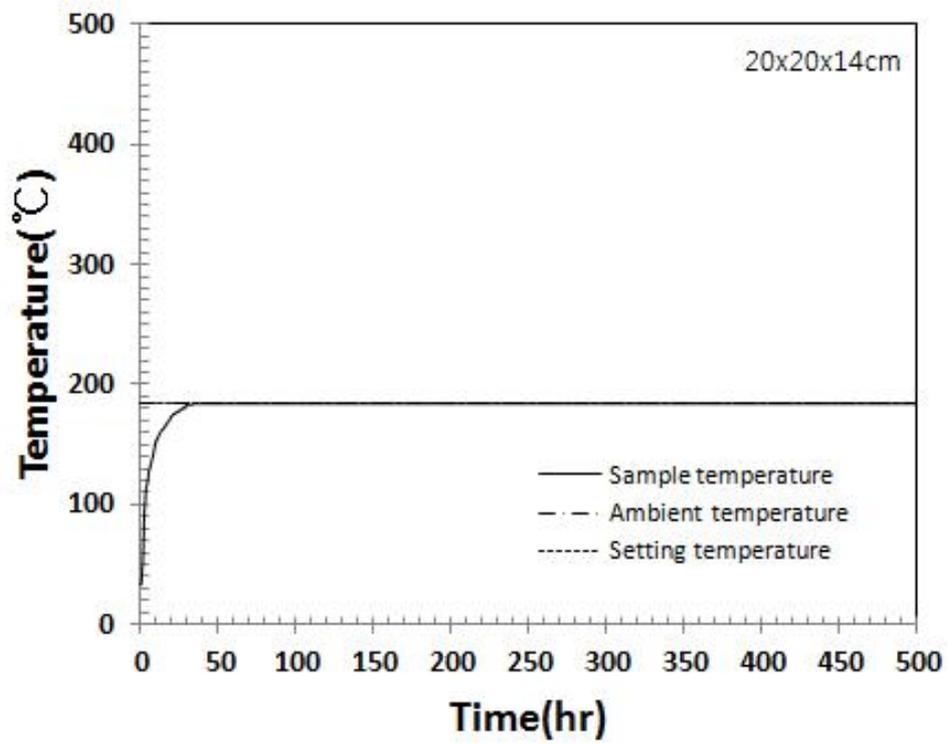


Fig. 13. Variation of temperature with time for powder sample thickness 14 cm, ambient temperature 185 °C.

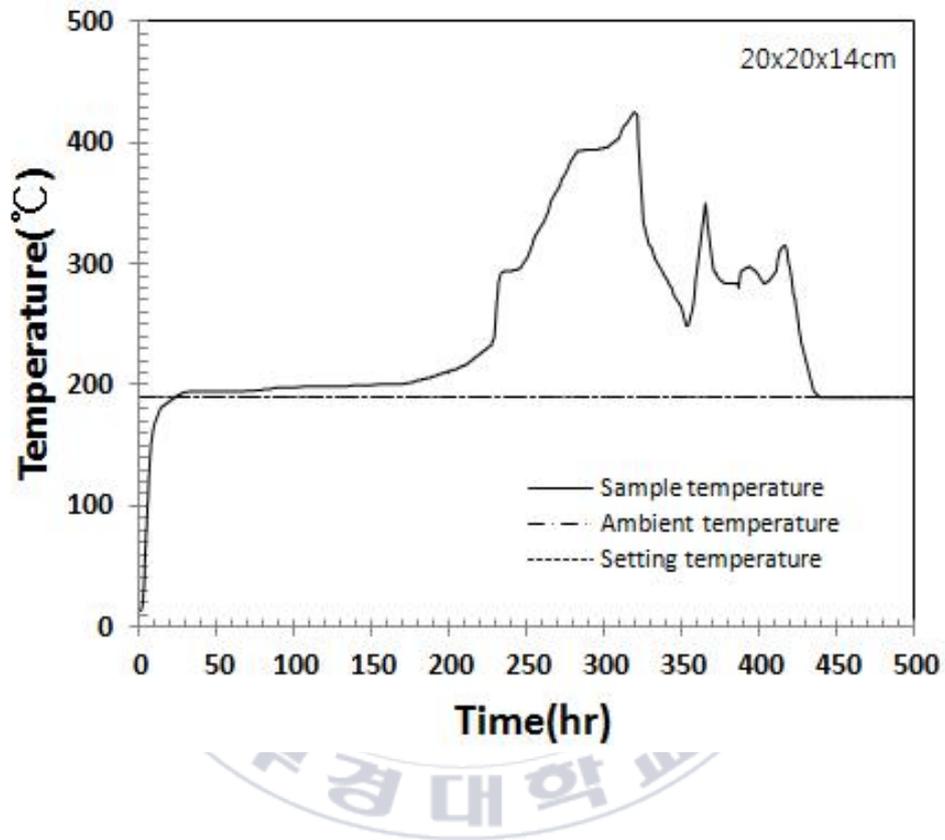


Fig. 14. Variation of temperature with time for powder sample thickness 14 cm, ambient temperature 190 °C.

4. 1. 5. 용기별 시료의 최고온도와 발화유도 시간

Fig. 15에는 소듐 폴리아크릴레이트 시료의 용기크기에 따른 각 용기의 중심에서 측정된 최고온도를 나타낸 것이다.

시료용기의 크기가 3 cm인 경우에는 281 °C의 온도를 나타내고 있지만, 용기의 크기가 5 cm, 7 cm 그리고 14 cm인 경우에는 용기의 크기가 증가하여도 용기 중심부의 온도는 400 °C부근의 온도에서 큰 변화를 나타내지 않는 것을 볼 수가 있다. 이것은 소듐 폴리아크릴레이트의 물리적 특성과 시료 내부에서 생성되는 화염의 방열현상인 것으로 사료된다.

Fig. 16에는 용기의 크기에 따라서 용기의 중심온도가 최고로 높았을 경우에 걸리는 발화유도의 시간을 나타내었다. 시료용기의 크기가 증가할수록 최고온도에 도달하는 발화유도 시간이 크게 증가되고 있는 것을 알 수 있다. 이 경우는 시료의 두께가 두꺼워질수록 내부로의 열전달이 느려지기 때문에 발생하는 현상이다.

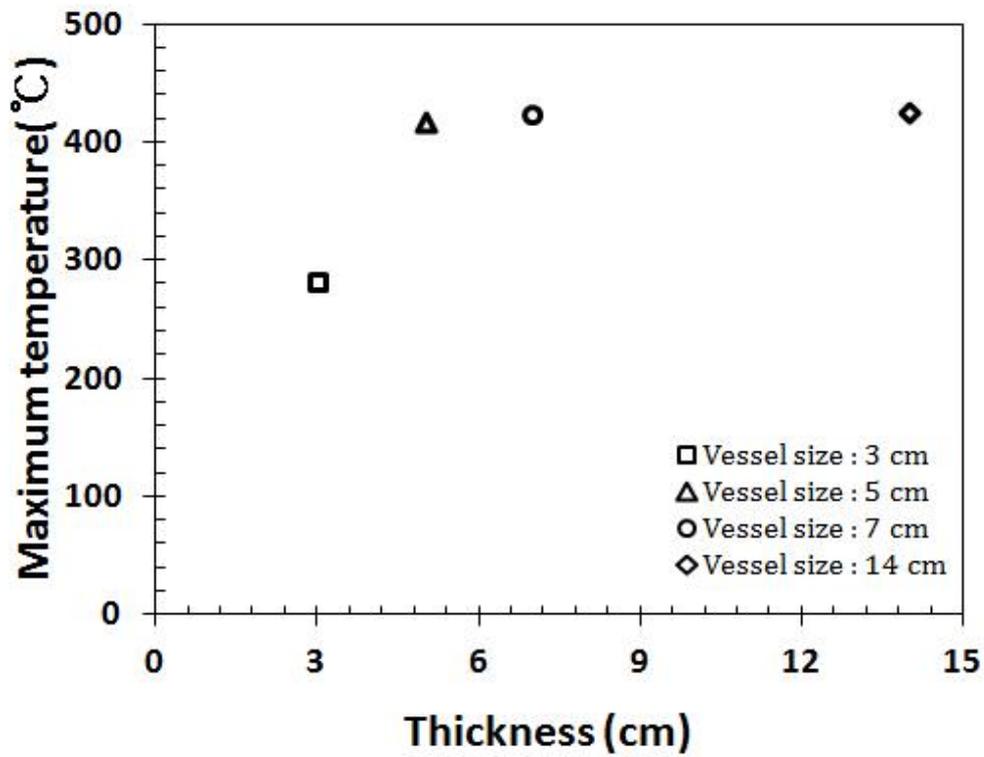


Fig. 15. Relation between thickness and maximum temperature.

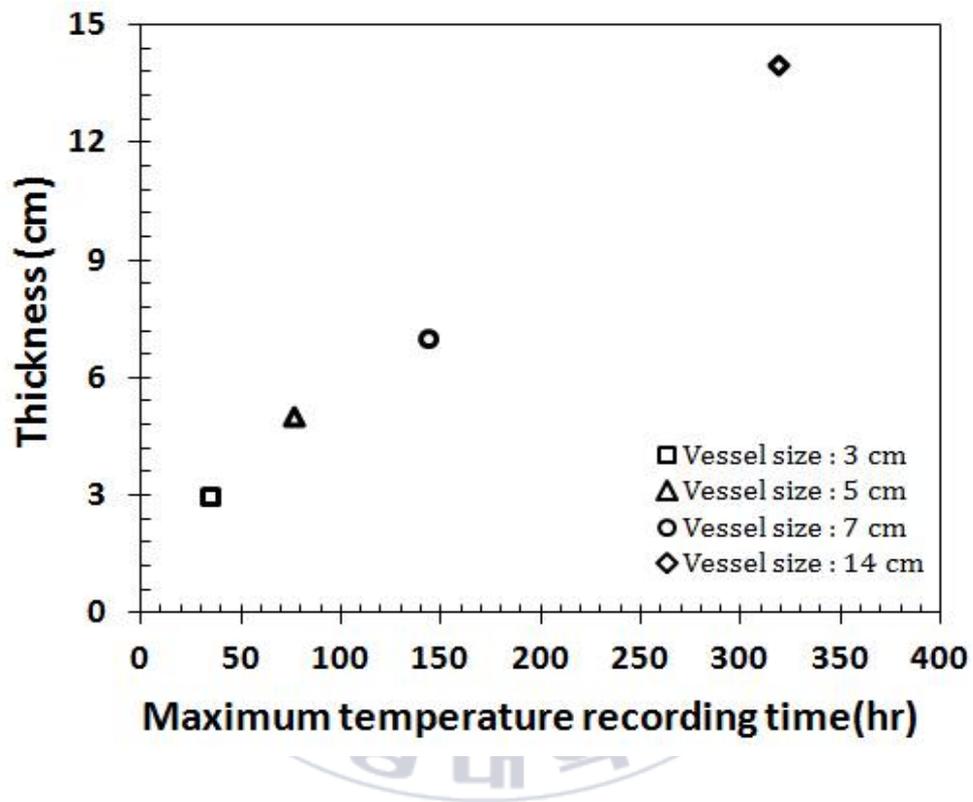


Fig. 16. Relation between maximum temperature recording time and vessel thickness.

4. 1. 6. 「소듐 폴리아크릴레이트」의 겔보기 활성화 에너지

각각의 크기가 다른 시료용기에서의 실험실시 결과로부터 구한 발화한계온도를 시료의 크기별로 Table 2에 나타내었다.

소듐 폴리아크릴레이트의 겔보기 활성화 에너지를 구하기 위해 식

(13)에서 $\ln \frac{QA_0E}{KR}$ 그리고 $\frac{E}{R}$ 는 언제나 상수가 되기 때문에, $\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$

을 $\frac{1}{T_c}$ 에 대하여 도시화하면 Fig. 17과 같이 직선이 얻어진다. 또한

발화 그리고 비발화를 나타내는 실험의 결과 값을 동시에 나타내었

으며, 이 결과에 대해 최소자승법으로 정리하면 아래의 식 (14)를 얻

을 수가 있다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = 66.486 - 22.616 \times 10^3 \times \frac{1}{T_c} \quad (14)$$

식 (14)로부터 겔보기 활성화 에너지(Apparent Activation Energy)를 구하면

$$\frac{E}{R} = 22.616 \times 10^3 \text{ [K]} \quad (15)$$

식 (15)가 얻어지고, 겉보기 활성화 에너지를 식 (16)과 같이 44.92 [kcal/mol]을 산출하였으며, 상관도는 96.93 %이다.

$$E = 44.92 \text{ [kcal/mol]} \quad (16)$$



Table 2. Relation between critical spontaneous ignition temperature and thickness in each sample vessel for sodium polyacrylate

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}	490.66	0.878	20.6608	2.0381
2.5×10^{-2}	485.66		19.6187	2.0591
3.5×10^{-2}	475.66		18.9041	2.1023
7.0×10^{-2}	460.66		17.4537	2.1708

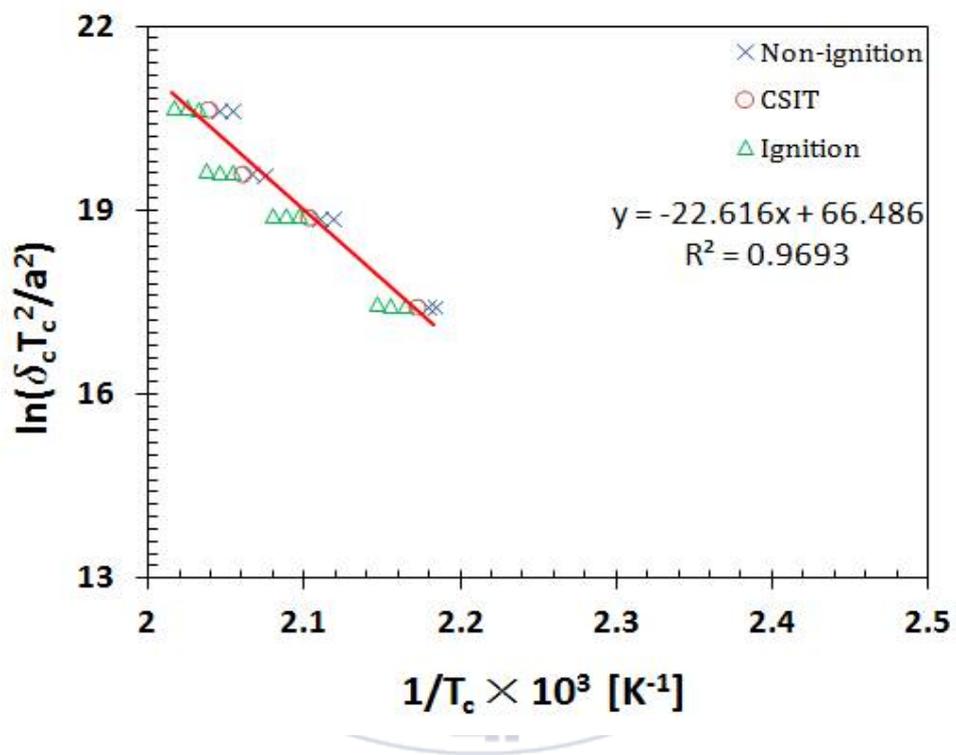


Fig. 17. Ditermination of activation energy for sodium polyacrylate.

4. 2. 「포타슘 폴리아크릴레이트」 시료의 자연발화

고흡수성 중합 물질인 포타슘 폴리아크릴레이트의 자연발화온도를 구하기 위하여 소듐 폴리아크릴레이트의 실험과 동일한 방법으로 용기의 충전상태에 따른 발화한계온도를 구하였다.

실험에 사용한 시료용기의 크기는 가로와 세로의 길이를 각각 20 cm × 20 cm가 되게 하고 그 두께를 다르게 3 cm, 5 cm 및 7 cm 그리고 가장 큰 것은 14 cm로 하여 시료의 충전상태에 따라 온도의 변화를 관찰하였으며, 자연발화한계온도의 결과를 아래의 Table 3에 나타내었다.

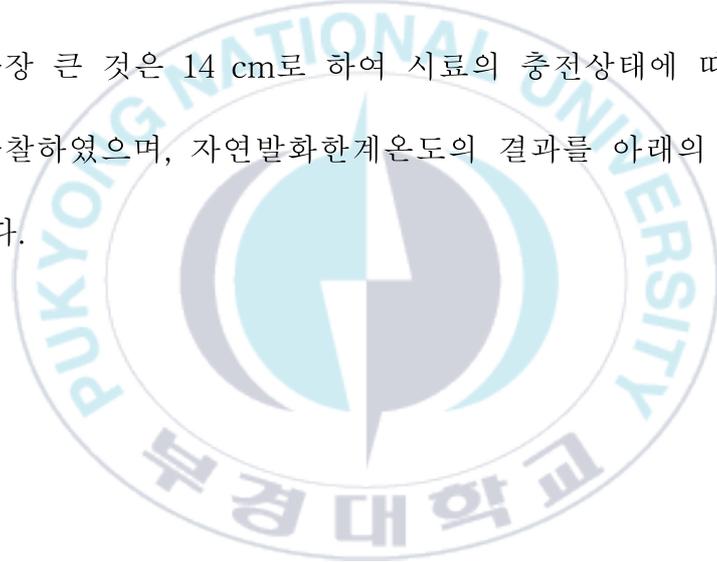


Table 3. Comparison for AIT of potassium polyacrylate for each powder sample vessel

Vessel	Size [cm]	AIT [°C]
Smallest	20 x 20 x 3	212.5
Intermediate	20 x 20 x 5	202.5
Large	20 x 20 x 7	192.5
Extra large	20 x 20 x 14	177.5

4. 2. 1. 시료의 두께가 3 cm일 경우

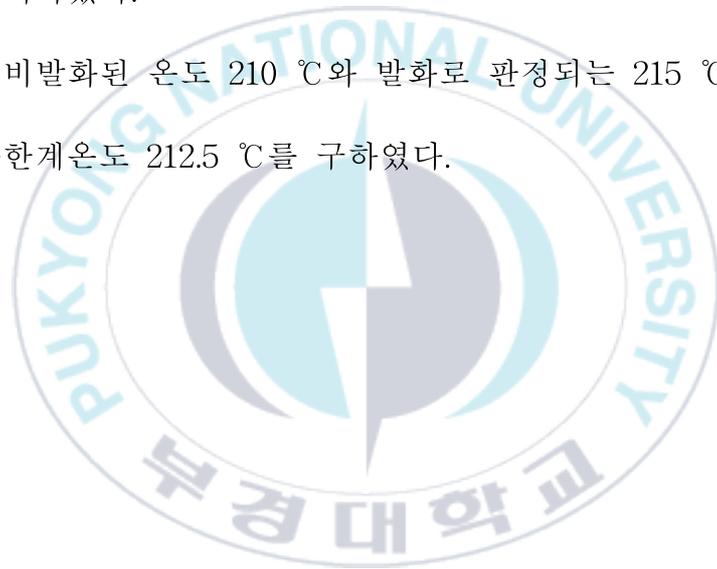
고체물질의 자연발화는 열의 축적과정에서 나타나는 발화현상으로 직접적인 착화원을 필요로 하지 않는다는 것이 큰 특징이다.

따라서 포타슘 폴리아크릴레이트의 시료도 소듐 폴리아크릴레이트의 실험과 동일하게 무한평판이라고 가정할 수 있는 퇴적된 상태로 만들기 위해 스테인리스 망 등으로 직육면체의 시료 용기를 제작하였고, 육면체 중에서 4면을 단열시켰으며, 마주보는 두 면에 스테인리스 망을 설치해 열이 자유롭게 이동할 수 있게 하였다. 이것은 외부의 온도에 대한 열에너지의 이동으로 축적현상을 관찰하기 위하여 고안된 것이다. 물론 이러한 실험의 장치는 이론과 실험 장치에서 소개되어진 것과 같은 많은 이론적인 근거를 바탕으로 제작되어진 것이다.

Fig. 18 그리고 Fig. 19는 실험을 시행한 시료의 두께가 3 cm일 경우의 비발화와 발화에 대한 결과를 나타내었으며, 먼저 Fig. 18은 210 °C에서 실험을 행한 것으로서 시간이 지남에 따라 온도가 서서히 상승하여 주위의 온도와 동일한 온도로 유지되었으며, 소듐 폴리아크릴레이트와 동일하게 100시간이 경과되어도 발화는 일어나지 않았다.

Fig. 19는 설정온도를 215 °C로 일정하게 유지하고 시료를 담은 용기를 실험할 장치에 넣은 다음 실험을 개시한 시간으로부터 약 15시간이 경과하는 시점에서 시료용기 내부의 온도가 서서히 상승하여 발화가 일어났고 42시간 정도에서 258 °C의 최고의 발화온도를 기록하였으며, 약 80시간을 지나는 시점에서 설정온도 동일하게 평형 상태를 유지하였다.

따라서 비발화된 온도 210 °C와 발화로 판정되는 215 °C의 평균온도인 발화한계온도 212.5 °C를 구하였다.



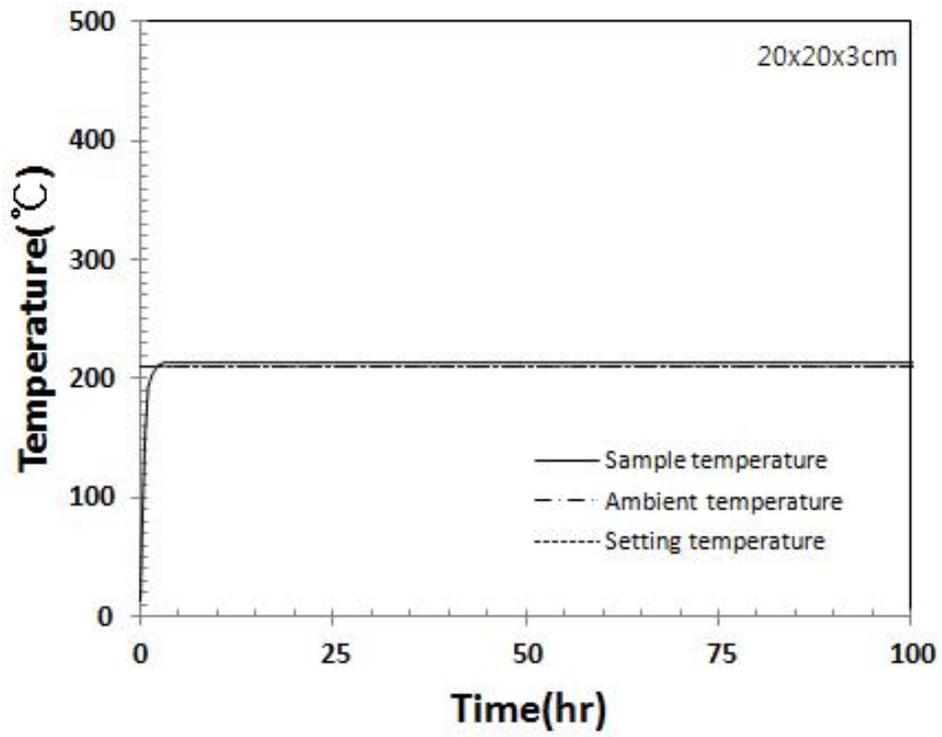


Fig. 18. Variation of temperature with time for powder sample thickness 3 cm, ambient temperature 210 °C.

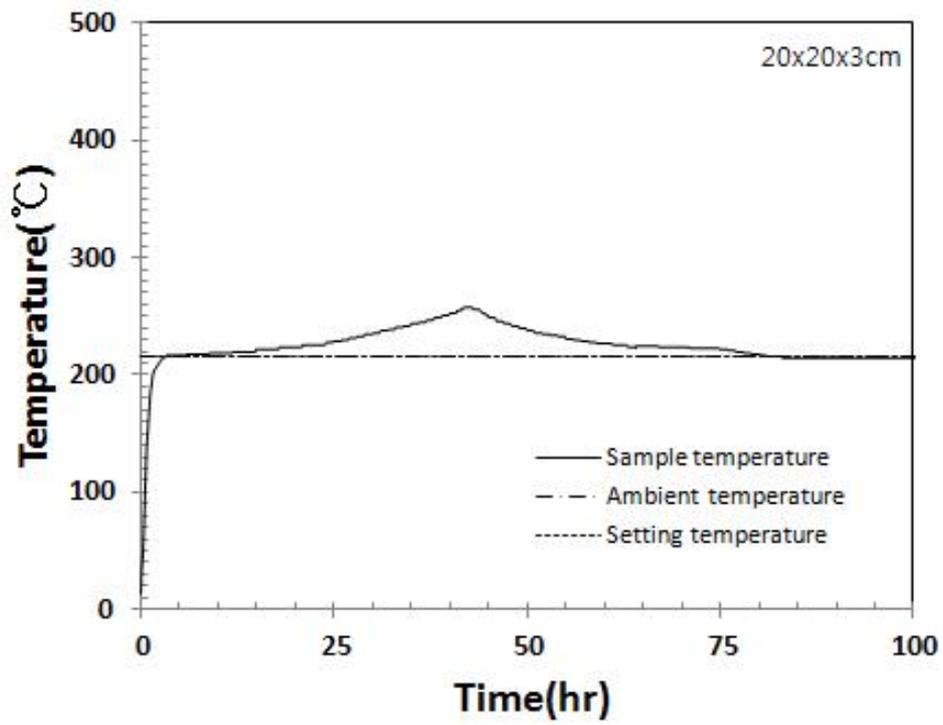


Fig. 19. Variation of temperature with time for powder sample thickness 3 cm, ambient temperature 215 °C.

4. 2. 2. 시료의 두께가 5 cm일 경우

아래의 Fig. 20과 Fig. 21은 포타슘 폴리아크릴레이트 시료의 두께가 5 cm일 경우의 비발화와 발화를 나타낸 것이다.

먼저 Fig. 20은 항온조내의 설정온도를 200 °C로 유지한 다음, 시료를 담은 용기를 실험할 장치에 넣은 후 분말시료의 온도가 서서히 상승하여 설정해 놓은 온도에 도달한 후 200시간이 흐른 뒤에도 발화는 일어나지 않았음을 나타내고 있다.

Fig. 21은 Fig. 20의 설정한 온도보다 5 °C가 더 높은 205 °C로 설정한 후 실험을 행한 결과 60시간까지는 주위온도보다 시료 내부의 온도가 약간 높은 상태에서 진행되었지만, 60시간 30분이 지나는 시점에서 서서히 시료용기 내부에 축적된 열의 온도는 상승하여 발화가 일어났으며, 약 91시간 30분에서 최고의 온도는 336 °C를 나타내었다.

따라서 시료의 적층 두께가 5 cm일 때에는 발화온도와 발화하지 않은 온도의 평균값인 발화한계온도는 202.5 °C임을 알 수 있다.

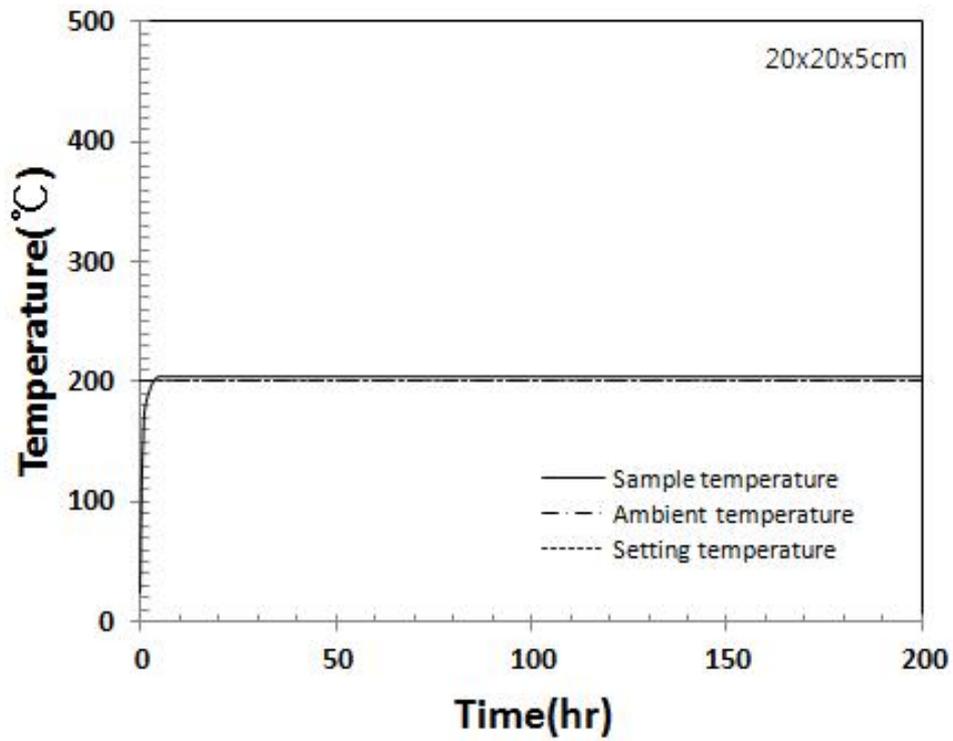


Fig. 20. Variation of temperature with time for powder sample thickness 5 cm, ambient temperature 200 °C.

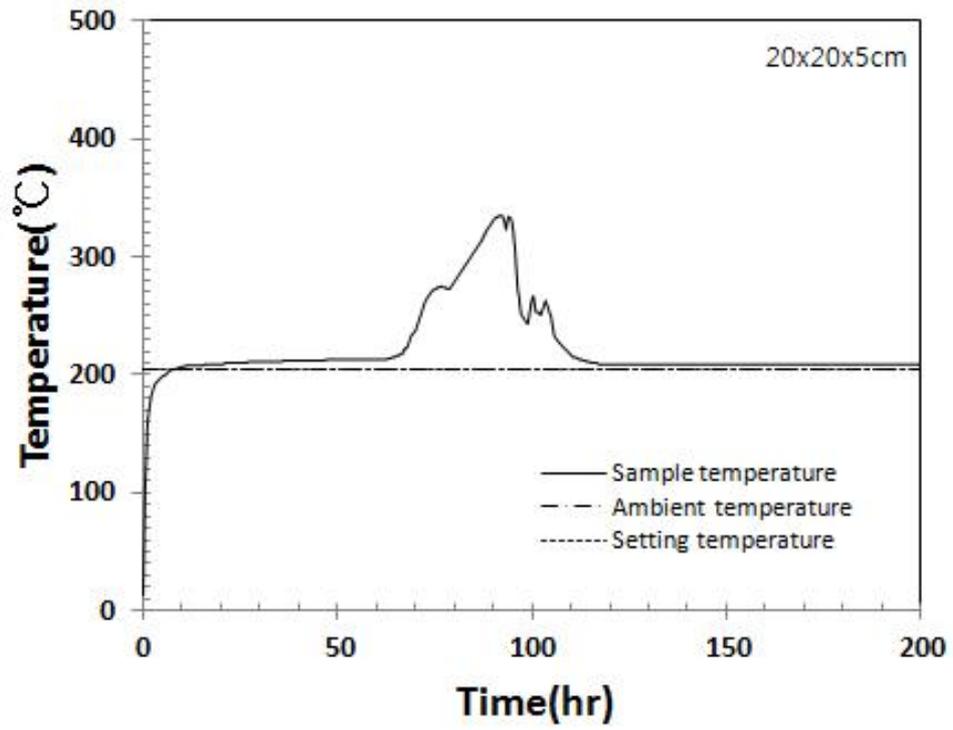


Fig. 21. Variation of temperature with time for powder sample thickness 5 cm, ambient temperature 205 °C.

4. 2. 3. 시료의 두께가 7 cm일 경우

아래의 Fig. 22와 Fig. 23은 포타슘 폴리아크릴레이트 시료 두께가 7 cm인 경우의 결과를 나타낸 것이다.

먼저 Fig. 22는 설정온도 190 °C에서, 시료의 온도가 상승하여 설정온도보다 약간 더 상승한 193 °C 정도에 도달한 후 300시간이 지날 때까지 특이한 온도변화가 없었다. 따라서 비발화로 판단되었다.

Fig. 23은 195 °C에서 약 70시간을 지나는 시점에서 시료내부의 온도가 서서히 올라가 발화는 일어났으나, 소듐 폴리아크릴레이트의 시료와 다르게 시료 내부의 온도는 그렇게 높게 나타나지는 않았으며, 151시간에서의 최고온도는 239 °C이었으며, 연소의 지속시간도 180시간 이상이 소요되었다. 따라서 대용기의 발화한계온도는 192.5 °C임을 알 수 있다.

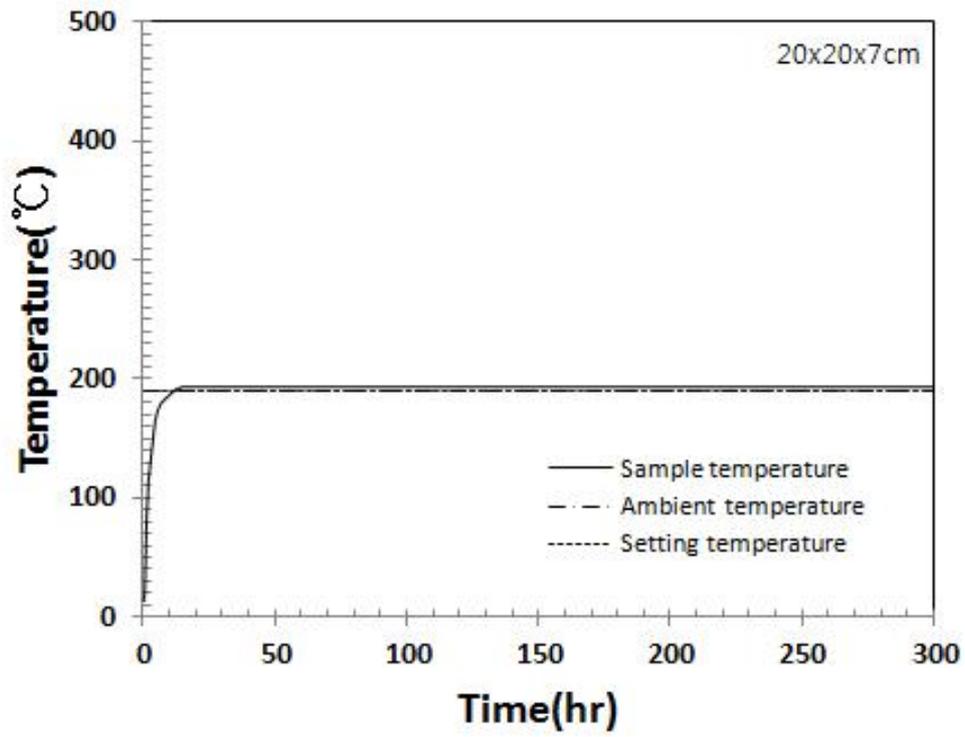


Fig. 22. Variation of temperature with time for powder sample thickness 7 cm, ambient temperature 190 °C.

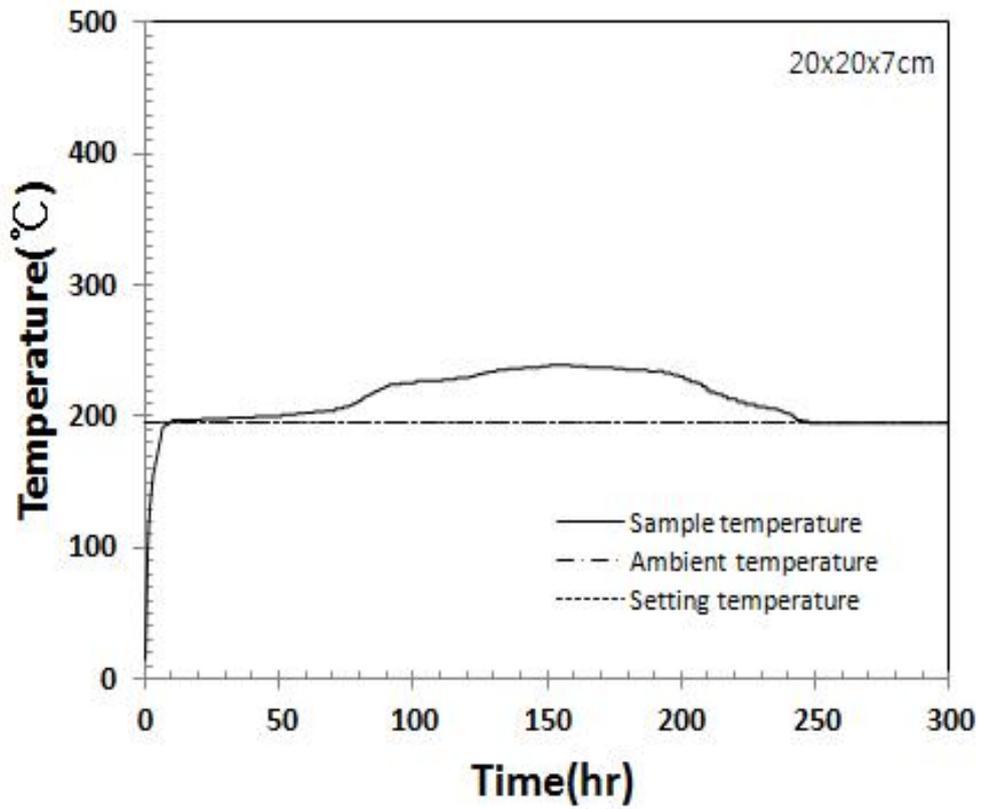


Fig. 23. Variation of temperature with time for powder sample thickness 7 cm, ambient temperature 195 °C.

4. 2. 4. 시료의 두께가 14 cm일 경우

Fig. 24와 Fig. 25는 시료의 두께가 14 cm일 때의 포타슘 폴리아크릴레이트의 비발화와 발화에 대한 실험결과를 나타낸 것이다.

Fig. 24는 설정된 175 °C에서 시간이 지남에 따라 온도는 서서히 상승하여 주위의 온도보다 약간 더 높은 온도로 유지되었지만, 500시간이 경과하여도 발화현상은 나타나지 않았다.

그러나 Fig. 25는 설정온도를 180 °C로 하였고 시료를 담은 용기를 실험할 장치에 넣은 다음, 실험을 개시한 시간부터 온도는 서서히 상승하다가 약 100시간이 경과함에 따라 온도가 상승하여 발화는 일어났고, 300시간 30분 정도가 지나는 시점에서 220 °C의 최고발화 온도를 기록하였다.

결국 시료의 두께가 14 cm인 경우 발화온도와 비발화 온도를 평균한 값인 발화한계온도는 177.5 °C임을 알 수가 있다.

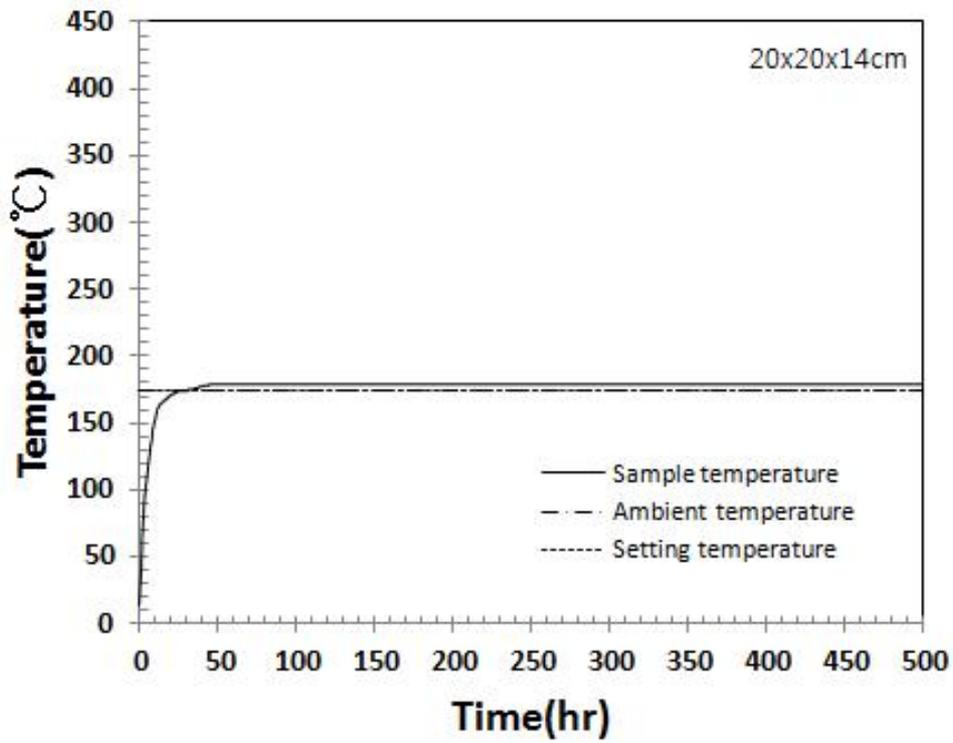


Fig. 24. Variation of temperature with time for powder sample thickness 14 cm, ambient temperature 175 °C.

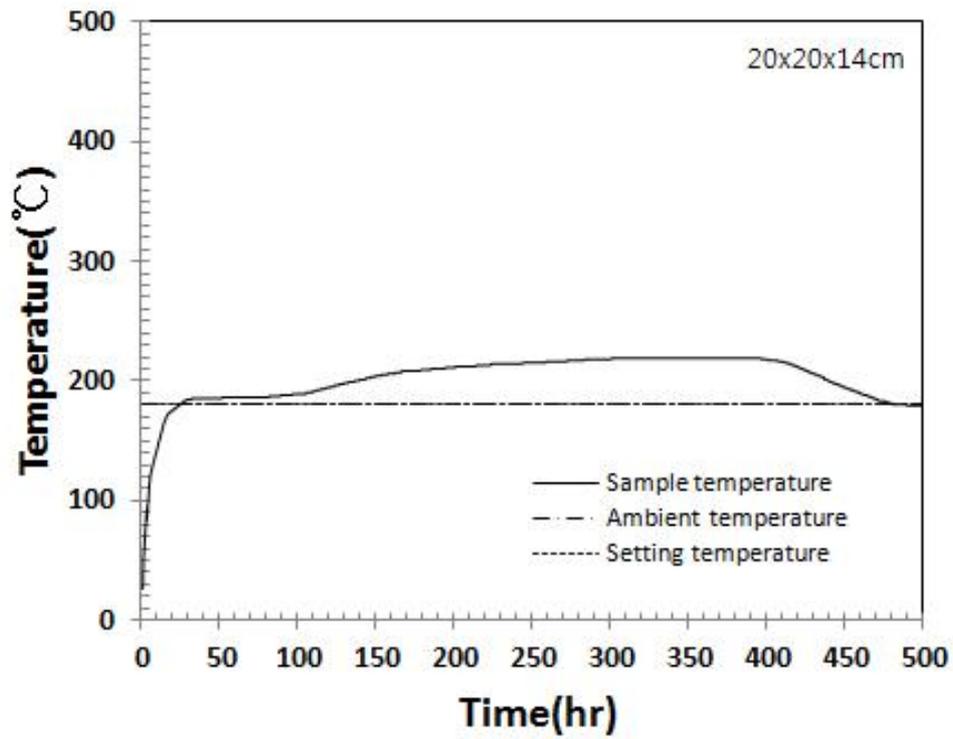


Fig. 25. Variation of temperature with time for powder sample thickness 14 cm, ambient temperature 180 °C.

4. 2. 5. 용기별 시료의 최고온도와 발화유도 시간

Fig. 26에는 포타슘 폴리아크릴레이트 시료용기의 크기에 따른 용기의 중심부에서 측정된 최고온도를 나타내었다.

시료용기의 크기가 3 cm인 경우에는 258 °C의 온도를 나타내고 있고, 용기의 크기가 5 cm일 경우에는 336 °C로 증가하였으나, 7 cm 및 14 cm에서는 용기의 크기가 증가함에도 3 cm와 유사하게 용기의 중심온도는 큰 변화가 나타나지 않는 것을 볼 수가 있다. 또한 소듐 폴리아크릴레이트의 시료보다 용기의 중심온도가 낮게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다.

이것은 발화온도의 낮은 값에 가깝고, 소듐 폴리아크릴레이트보다 발화되었을 때 물리적 특성인 시료의 화염의 발생온도가 낮기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 27에는 용기의 크기에 따른 용기의 중심부 온도가 최고 높았을 경우에 걸리게 되는 발화의 유도시간을 나타내었다. 시료용기의 크기가 증가할수록 최고온도에 도달하게 되는 발화유도 시간이 증가하는 것을 알 수 있다. 이 경우는 시료의 두께가 두꺼울수록 내부로의 열의 전달이 느리기 때문에 발생하는 현상이다.

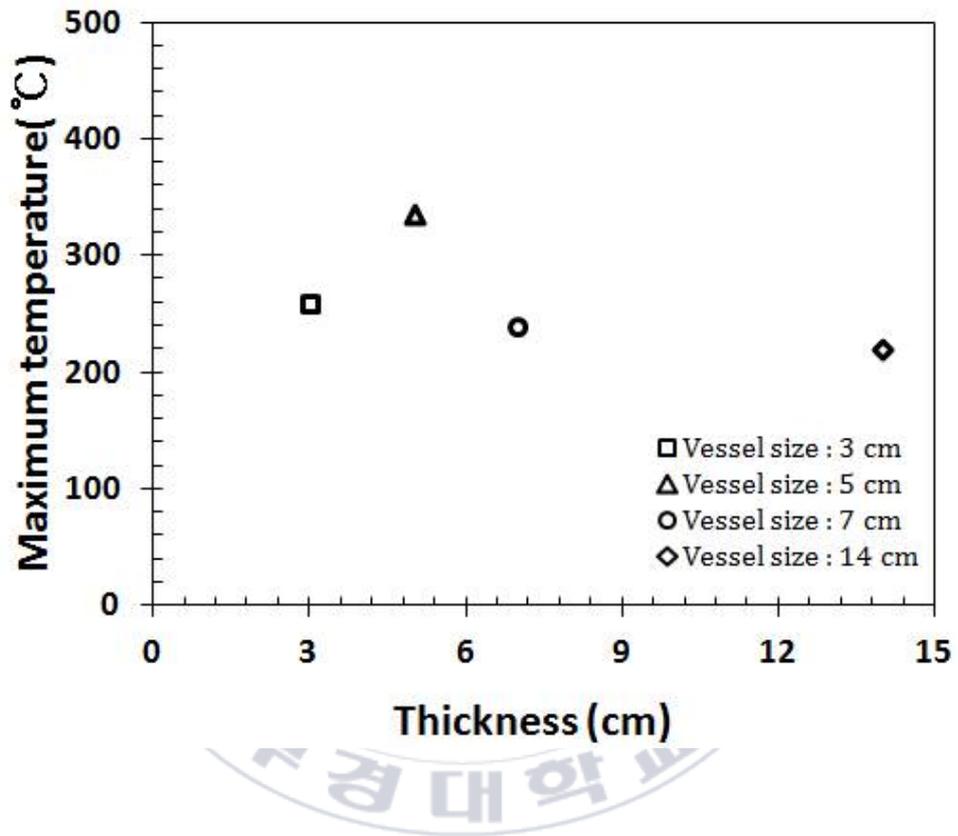


Fig. 26. Relation between thickness and maximum temperature.

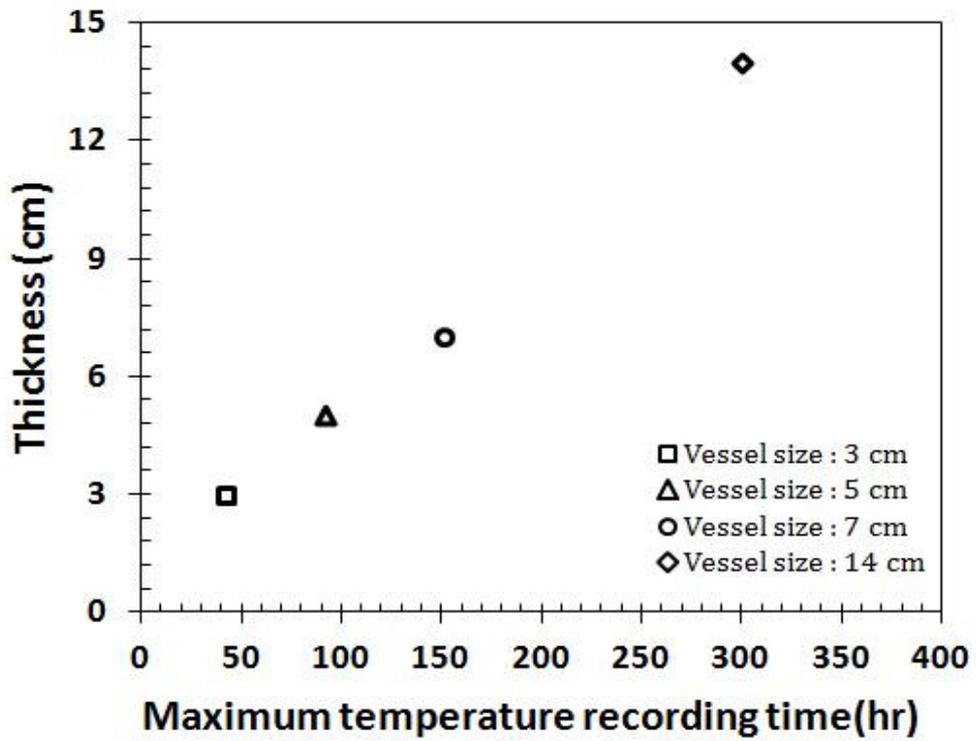


Fig. 27. Relation between maximum temperature recording time and vessel thickness.

4. 2. 6. 「포타슘 폴리아크릴레이트」의 겔보기 활성화 에너지

각각의 크기가 다른 시료용기에서의 실험실시 결과로부터 산출한 발화한계온도를 Table 4에 나타내었다.

포타슘 폴리아크릴레이트의 겔보기 활성화 에너지를 구해내기 위하여 식 (13)에서 $\ln \frac{QA_0E}{KR}$ 그리고 $\frac{E}{R}$ 는 언제나 상수가 되기 때문에,

$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$ 을 $\frac{1}{T_c}$ 에 대하여 도시화하게 되면 Fig. 28과 같이 직선이 얻어진다.

또한 발화나 비발화를 나타내는 실험결과를 동시에 나타내었고, 이 결과를 최소자승법으로 정리하게 되면 다음의 식 (17)을 얻을 수 있다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = 61.320 - 19.79 \times 10^3 \times \frac{1}{T_c} \quad (17)$$

식 (17)로부터 겔보기 활성화 에너지를 산출하면

$$\frac{E}{R} = 19.79 \times 10^3 \text{ [K]} \quad (18)$$

식 (18)이 얻어지고 겉보기 활성화 에너지는 식 (19)와 같이 39.30 [kcal/mol]로 산출되며, 상관도는 99.5 %이다.

$$E = 39.30 \text{ [kcal/mol]} \quad (19)$$

따라서 소듐 폴리아크릴레이트의 시료와 포타슘 폴리아크릴레이트의 겉보기 활성화 에너지를 비교하면 포타슘 폴리아크릴레이트의 시료가 자연발화의 위험성이 약간 높은 것을 알 수 있다.

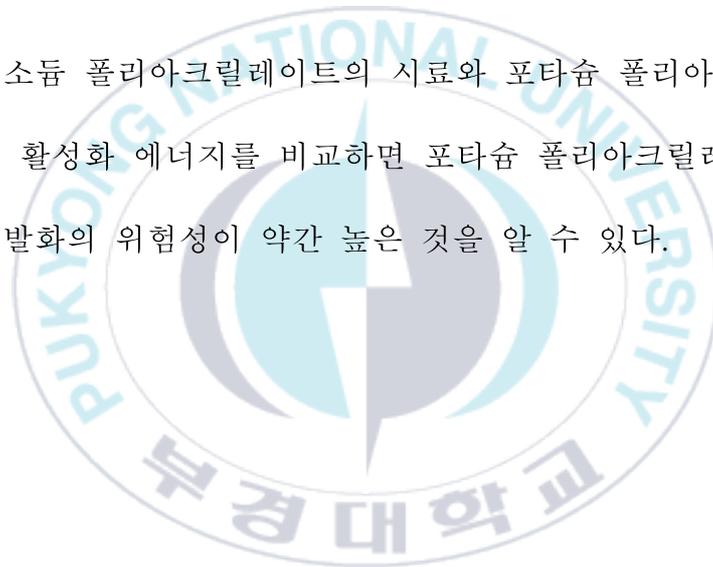


Table 4. Relation between critical spontaneous ignition temperature and thickness in each sample vessel for potassium polyacrylate

a [m]	T_c [K]	δ_c	$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2}$	$\frac{1}{T_c} \times 10^3 [K^{-1}]$
1.50×10^{-2}	485.66	0.878	20.6403	2.0591
2.50×10^{-2}	475.66		19.5771	2.1023
3.50×10^{-2}	465.66		18.8612	2.1475
7.00×10^{-2}	450.66		17.4098	2.2190

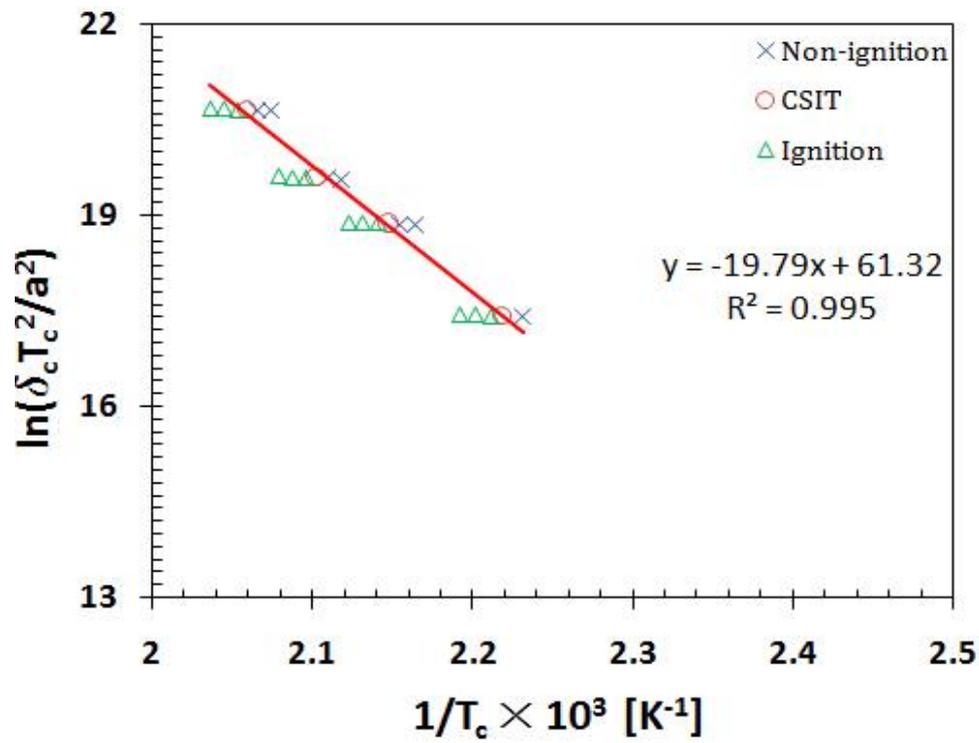


Fig. 28. Ditermination of activation energy for potassium polyacrylate.

4. 3. 고찰

고흡수성 중합 물질의 생산 및 저장 시 화재 또는 폭발사고 발생에 대한 예방대책 수립을 위한 실험적 기초자료의 확보를 위해 실험을 실시하였다. 여러 종류의 고흡수성 중합 물질 중 수요가 많아 생산의 주류를 이루는 소듐 폴리아크릴레이트와 포타슘 폴리아크릴레이트에 대한 자연발화온도, 겔보기 활성화 에너지 및 상관도를 알아보기 위해 분말상태인 시료들에 대하여 적층두께를 달리하여 실험한 결과는 아래와 같다.

1) 소듐 폴리아크릴레이트(Sodium Polyacrylate)의 자연발화온도

- 시료 두께 3 cm일 경우 : 217.5 °C
- 시료 두께 5 cm일 경우 : 212.5 °C
- 시료 두께 7 cm일 경우 : 202.5 °C
- 시료 두께 14 cm일 경우 : 187.5 °C

2) 포타슘 폴리아크릴레이트(Potassium Polyacrylate)의 자연발화온도

- 시료 두께 3 cm일 경우 : 212.5 °C
- 시료 두께 5 cm일 경우 : 202.5 °C
- 시료 두께 7 cm일 경우 : 192.5 °C
- 시료 두께 14 cm일 경우 : 177.5 °C

상기의 실험결과를 보면 소듐 폴리아크릴레이트 및 포타슘 폴리아크릴레이트의 경우 공히 시료의 두께가 두꺼워질수록 자연발화온도는 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 시료의 적층 두께가 두꺼울수록 내부의 열 축적을 용이하게 하는 결과로 판단된다.

이 경우, 시료 두께 3 cm일 때에는, 시료 두께 14 cm에 비해 발화온도에 도달하기까지 열 축적이 되려면 시료의 방열보다 열 축적량이 더 많아야 한다. 반대로 시료 두께 14 cm의 경우에 시료 중심부의 온도는, 시료 두께가 3 cm일 경우의 방열 속도보다 시료의 방열이 훨씬 줄어드는 결과로 인해 열 축적은 빨라지고 발화온도는 낮아지는 것이다

한편 포타슘 폴리아크릴레이트는 소듐 폴리아크릴레이트의 자연발화온도보다 약 10 °C 정도 낮게 나타났다. 위험 특성치인 자연발화온도는 낮아질수록 그 위험성은 높아지기 때문에, 소듐 폴리아크릴레이트에 비해 포타슘 폴리아크릴레이트의 시료가 자연발화에 대해 위험성이 높은 것으로 판단된다.

3) 소듐 폴리아크릴레이트(Sodium Polyacrylate)의 최고온도 및 발화유도 시간

- 시료 두께 3 cm일 경우 : 281 °C / 약 34시간

- 시료 두께 5 cm일 경우 : 417 °C / 약 76시간
- 시료 두께 7 cm일 경우 : 424 °C / 약 143시간
- 시료 두께 14 cm일 경우 : 425 °C / 약 318시간

4) 포타슘 폴리아크릴레이트(Potassium Polyacrylate)의 최고온도 및 발화유도 시간

- 시료 두께 3 cm일 경우 : 258 °C / 약 42시간
- 시료 두께 5 cm일 경우 : 336 °C / 약 91시간
- 시료 두께 7 cm일 경우 : 239 °C / 약 151시간
- 시료 두께 14 cm일 경우 : 220 °C / 약 300시간

위의 실험 결과에 나타난 바와 같이 소듐 폴리아크릴레이트(Sodium Polyacrylate)의 최고온도 및 발화유도 시간의 경우, 시료의 두께가 3 cm일 경우에는 281 °C의 온도를 나타내고 있으나, 시료의 두께가 5 cm 및 7 cm 그리고 가장 큰 14 cm에서는 시료의 두께가 증가함에도 용기의 중심온도는 400 °C부근에서 큰 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 이것은 소듐 폴리아크릴레이트의 물리적 특성과 내부에서 발생된 화염의 방열현상인 것으로 사료된다.

또한 포타슘 폴리아크릴레이트(Potassium Polyacrylate)의 최고온도 및 발화유도 시간의 경우, 시료의 두께가 3 cm일 경우에는 258

℃의 온도를 나타내고 있으며, 시료의 두께가 5 cm일 경우 336 ℃로 증가하였으나, 7 cm 및 14 cm에서는 시료의 두께가 증가하여도 3 cm와 유사하게 용기의 중심온도는 큰 변화가 나타나지 않는 것을 볼 수가 있다. 또한 소듐 폴리아크릴레이트의 시료보다 용기의 중심 온도가 낮게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다.

이것은 발화온도의 낮은 값에 가깝고, 소듐 폴리아크릴레이트보다 발화되었을 때 물리적 특성인 시료화염의 온도가 낮기 때문인 것으로 사료된다.

한편, 소듐 폴리아크릴레이트(Sodium Polyacrylate) 및 포타슘 폴리아크릴레이트(Potassium Polyacrylate)의 발화유도 시간의 경우, 시료의 두께가 두꺼워질수록 최고온도에 도달되는 발화유도 시간이 오래 걸리는 것을 알 수 있다.

이것은 시료의 두께가 두꺼워질수록 내부로의 열의 전달이 느리기 때문에 발생하는 현상이다.

5) 소듐 폴리아크릴레이트(Sodium Polyacrylate)의 걸보기 활성화 에너지 및 상관도

- 걸보기 활성화 에너지 : 44.92 [kcal/mol]
- 상관도 : 96.93 %

6) 포타슘 폴리아크릴레이트(Potassium Polyacrylate)의 겔보기 활성화 에너지
및 상관도

- 겔보기 활성화 에너지 : 39.30 [kcal/mol]

- 상관도 : 99.5 %

산출된 결과에 따라 소듐 폴리아크릴레이트의 시료와 포타슘 폴리아크릴레이트 시료의 겔보기 활성화 에너지를 비교하여 보면, 포타슘 폴리아크릴레이트의 시료가 자연말화의 위험성이 더 높다는 것을 알 수 있다.



5. 결 론

일상생활의 편의를 위해 개발된 고흡수성 중합 물질(소듐 폴리아크릴레이트와 포타슘 폴리아크릴레이트 등)의 생산 및 저장시설에서 크고 작은 발화사고가 발생하고 있어, 이에 대한 화재사고의 예방대책 수립을 위하여 실험적인 기초자료를 확보하기 위해 이 연구를 수행하였다.

실험은 여러 종류의 고흡수성 중합 물질 중 흡수 능력이 뛰어나, 수요 및 생산의 주류를 이루고 있는 「소듐 폴리아크릴레이트」와 「포타슘 폴리아크릴레이트」를 대상으로 하였으며, 이 물질들의 자연발화온도, 걸보기 활성화 에너지 및 상관도 등을 알아보기 위해 분말상태인 각 물질들에 대하여 적층두께를 달리하여 실험을 실시하였고, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소듐 폴리아크릴레이트의 경우 시료의 두께를 3 cm로 하였을 때 자연발화온도는 217.5 °C이었고, 시료의 두께를 5 cm로 하였을 경우 자연발화온도는 212.5 °C이었으며, 시료의 두께가 7 cm일 경우 자연발화온도는 202.5 °C이었고, 시료의 두께가 14 cm일 경우의 자

연발화온도는 187.5 °C이었다

2) 포타슘 폴리아크릴레이트의 경우는 시료의 두께를 3 cm로 하였을 때 자연발화온도는 212.5 °C이었고, 시료의 두께를 5 cm로 하였을 경우 자연발화온도는 202.5 °C이었으며, 시료의 두께가 7 cm일 경우 자연발화온도는 192.5 °C이었고, 시료의 두께가 14 cm일 경우의 자연발화온도는 177.5 °C이었다

3) 소듐 폴리아크릴레이트의 경우, 시료의 두께가 두꺼워질수록 자연발화온도는 낮아지는 것으로 나타났고, 포타슘 폴리아크릴레이트의 경우도 시료의 두께가 두꺼워질수록 자연발화온도는 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 시료의 적층 두께가 두꺼울수록 내부의 열 축적을 용이하게 하는 결과로 판단된다.

4) 포타슘 폴리아크릴레이트의 자연발화온도는 소듐 폴리아크릴레이트보다 약 10 °C 정도 낮게 나타났다. 자연발화온도는 낮을수록 위험성은 높아지므로 포타슘 폴리아크릴레이트가 소듐 폴리아크릴레이트에 비해 시료의 위험성이 더 높은 것으로 판단된다.

5) 소듐 폴리아크릴레이트 시료의 경우, 최고온도에 도달하는 발화유도 시간은 3 cm일 경우 약 34시간, 5 cm일 경우 약 76시간, 7 cm일 경우 약 143시간 그리고 14 cm일 경우 약 318시간으로 나타났다

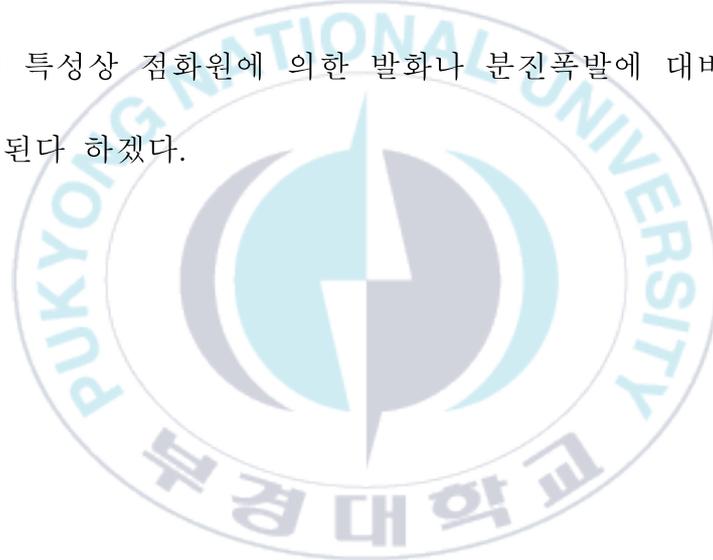
6) 포타슘 폴리아크릴레이트 시료의 경우, 최고온도에 도달하는 발화유도 시간은 3 cm일 경우 약 42시간, 5 cm일 경우 약 91시간, 7 cm일 경우 약 151시간 그리고 14 cm일 경우 약 300시간으로 나타났다.

7) 두 물질의 발화유도 시간은 시료의 두께가 두꺼워질수록 길어지는 것으로 나타나고 있다. 이것은 시료의 두께가 두꺼울수록 시료내 부로의 열전달이 느리기 때문에 발생하는 현상이다.

8) 소듐 폴리아크릴레이트의 결보기 활성화 에너지 값은 44.92 [kcal/mol]로 산출되었고, 상관도는 96.93 %이었다. 포타슘 폴리아크릴레이트의 결보기 활성화 에너지의 값은 39.30 [kcal/mol]로 산출되었으며, 상관도는 99.5 %이었다. 두 시료를 비교하면 소듐 폴리아크

릴레이트보다 포타슘 폴리아크릴레이트의 시료가 자연발화의 위험성이 더 높다는 것을 알 수 있다.

실험결과, 고흡수성 중합 물질은 일정온도이상에서 자연발화는 일어날 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 제품의 축열 방지 및 방열을 고려한 저장시설의 설치가 필요하며, 건조한 상태로 취급되어야 하는 제품의 특성상 점화원에 의한 발화나 분진폭발에 대비한 안전대책이 요구된다 하겠다.



참 고 문 헌

- 1) THE FACT, “Fire at Japanese Super absorbent Polymer(SAP) Plant”(Hymeji Workshop), 2012.
- 2) Korea Occupational Safety and Health Agency, “Fire and Explosion Risk Assessment of PVC and SAP Dust“, Risk Assessment Report. 2013.
- 3) K. Shinjiro, “The Technology Development of the Super Absorbent Polymer”, Japan Energy and Technology Intelligence, Vol. 58, No. 4, pp. 76-80, 2010.
- 4) Y. Matsumoto, “Applications of Super absorbent Polymers”, Japan Energy and Technology Intelligence, Vol. 60, No. 8, pp. 47-51, 2012.
- 5) United National, “Recommendations on the Transport of Dangerous Goods”, 11th Revised Edition, New York and Geneva, 1999.
- 6) American Society for Testing and Materials (ASTM), “Standard Test Method for Minimum Explosible Combustible Dusts“, ASTM E 1515-98, ASTM, West Conshohocken, PA, 1998.
- 7) International Electrotechnica Commission (IEC), “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.

- 8) International Standard Organization (ISO), "Explosion Protection Systems-Part1: Determination of Explosion Indices of Combustible Dusts in Air", ISO 6184/1, 1985.
- 9) N. V. Chawla, K. W. Bowyer, L. O. Hall and W. P. Kegelmeyer, "Smote: Synthetic Minority Over-Sampling Technique", Journal of Artificial Intelligence Research, 16:321 - 357, 2002.
- 10) R. Pilao, E. Ramalho and C. Pinho, "Influence of Initial Pressure on the Explosibility of Cork Dust/Air Mixtures", Vol. 17, pp. 87-96, 2004.
- 11) 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.
- 12) I. G. Choi, I. K. Cho, Y. S. Mok, D. H. Lee, J. W. Choi and D. M. Ha, "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, 1998.
- 13) Y. S. Mok and J. W. Choi, "A Study on Autoignition Characteristics of Methylmethacrylate - Butadiene-Styrene Copolymer", Journal of the Korean Society of Safety, Vol. 16, No. 3, pp. 83-88, 2001.
- 14) J. W. Choi, Y. S. Mok and D. M. Ha, "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, 2001.

- 15) 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.
- 16) K. Lebecki, Z. Dyduch, A. Fibich and J. Sliz, “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, 2003.
- 17) Y. S. Mok and J. W. Choi, “A Study on Autoignition of Granulated Activated Carbon with Change of Ambient Temperature”, *Journal of the Korean Society of Safety*, Vol. 7, No. 4, pp. 45-53, 1992.
- 18) Y. J. Choi, J. H. Kim and J. W. Choi, “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, 2017.
- 19) Y. S. Mok and J. W. Choi, “A Study on Autoignition Characteristics of Methylmethacrylate - Butadiene-Styrene Copolymer”, *Journal of the Korean Society of Safety*, Vol. 16, No. 3, pp. 83-88, 2001.
- 20) J. W. Choi, Y. S. Mok, G. Ok and S. H. Sagong, “A Study on the Spontaneous Ignition of Painting Waste”, *The Korean Society of Safety*, Vol. 14, No. 2, pp. 90-96, 1999.
- 21) 김정훈, “Ethylene Glycol과 Diethylene Glycol 및 물의 혼합비에 따른 자연발화 특성에 관한 연구”, *부경대학교 대학원 박사학위논문*, pp. 3-4, 2016.

- 22) D. K. Jung, J. W. Choi, I. S. Lee, W. S. Lim and D. K. Kim, "A Study of Characteristics such as Spontaneous Ignition, Flash Point and Explosion Behavior of Methyl Ethyl Ketone Peroxide in Order to Determine its Hazardousness", Journal of the KOSOS, Vol. 20, No. 3, pp. 78-83, 2005.
- 23) 박상범, "고흡수성 수지의 특성과 연구개발동향", 목재공학(Mokchae Konghak), Vol. 22, No. 1, pp. 91-112, 1994.
- 24) 고용노동부, "아크릴산 중합체, 나트륨 염", 안전보건공단 물질안전 보건자료, (<https://www.moel.go.kr/index.do>), 2021.
- 25) N. N. Semenov, "Chemical Kinetics and Chain Reactions". Oxford University Press, Oxford Oxfordshire, 1935.
- 26) D. A. Frank-Kamenetskii, "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics. 2nd", Trans by Appleton, Pleum Press, Princeton, New Jersey, pp. 5-36, 1969.
- 27) 정두균, "황산과 금속의 첨가에 따른 Methyl Ethyl Ketone Peroxide 의 위험성 평가에 관한 연구" 부경대학교 대학원 박사학위논문, pp. 15-16, 2006.
- 28) H. Takeda, "Theory of Thermal Ignition", Industrial Pyrotechnics Association, Vol. 38, No. 5, pp. 15-20, 1976.
- 29) ILO, (<https://www.ilo.org/global/lang--en/index.htm>), 1993.
- 30) 한국산업안전보건공단, ([https://kosha.or.kr/kosha/data/terminology Dictionary.do?mode=view&articleNo=394784&article.offset=3560&article Limit=10](https://kosha.or.kr/kosha/data/terminologyDictionary.do?mode=view&articleNo=394784&article.offset=3560&articleLimit=10)), 2016.

- 31) 石浜涉, 東猛, 榎本兵治, 梅律實 & 荷福正治, “粉じん雲の着火エネルギーに関する研究”, 安全工学, Vol. 21, No. 3, pp. 273-279, 1982.
- 32) 미국 NFPA, (<https://www.nfpa.org/codes-and-standards/all-codes-and-standards/list-of-codes-and-standards/detail?code=654>), 2020.
- 33) 네이버 지식백과, (<https://terms.naver.com/search.naver?query=%EA%B3%A0%ED%9D%A1%EC%88%98%EC%84%B1+%EC%88%98%EC%A7%80&searchType=&dicType=&subject=>), 2012.
- 34) 위키백과, (<https://ko.wikipedia.org/wiki/%EA%B3%A0%EB%B6%84%EC%9E%90>), 2023.
- 35) Chemical Week, July 24: 21, 1974.
- 36) 박상범, “고흡수성 수지의 특성과 연구개발동향“, 목재공학(Mokchae Konghak), Vol. 22, No. 1, pp. 91-112, 1994.
- 37) LG화학 “Development of Bio-Balanced SAP for Bio Circular Economy” <https://www.lgchem.com/product/PD00000023>), 2023.
- 38) 차국찬, 송점식, 이석민, “고흡수성 수지를 이용한 흡수성 실리콘의 특성 연구”, Elastomers and Composites, Vol. 47, No. 2, pp. 141-147, 2012.
- 39) 손오건, 심상준, 이동현, 이영관, 김지홍, 김덕준, “폴리(아크릴산 포타슘 - co - 아크릴아마이드) 고흡수성 입자의 제조 및 팽윤 특성”, Polymer(Korea), vol. 28, No. 1, pp 18-23, 2004.
- 40) 최신백과사전, (<https://academic-accelerator.com/encyclopedia/>

- kr/sodium-polyacrylate), 2023.
- 41) 고용노동부, (<https://www.moel.go.kr/index.do>), 2012.
 - 42) Yeongnamilbo, (<https://www.yeongnam.com/web/view.php?key=20230610010001157>), 2023.
 - 43) 최신백과사전, (<https://academic-accelerator.com/encyclopedia/kr/potassium-polyacrylate>), 2023.
 - 44) 변성호, “참깨묵의 자연발화온도와 활성화 에너지를 통한 화재 및 폭발의 위험성 평가에 관한 연구”, 부경대학교 대학원 박사학위논문, pp. 41-42, 2021.
 - 45) LG화학, “흡수체 및 위생용품(등록특허 10-1657258)”, 대한민국 특허청 등록특허공보, pp. 2-7, 2016.
 - 46) K. J. Lee, “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, 2020.
 - 47) KOSHA, “Material Safety Data Sheet of Acrylic Acid Polymer”, Sodium Salt, (<http://msds.kosha.or.kr>), 2021.

A Study on the Measurement of Autoignition and Activation Energy of Super Absorbent Polymer

Jong-Man Heo

*Dept. of Fire Protection Engineering Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

This study was conducted to obtain experimental data for the establishment of preventive measures against fire accidents in the production and storage facilities of super absorbent polymers (sodium polyacrylate and potassium polyacrylate) developed for the convenience of daily life.

Experiments were conducted on sodium polyacrylate and potassium polyacrylate, which are the main products of demand and production due to their excellent absorption capacity among various types of superabsorbent polymers. In order to investigate

the spontaneous ignition temperature, apparent activation energy and correlation of these materials, experiments were carried out on each powdered material with different layer thickness. As a result, the following conclusions were obtained.

1) For sodium polyacrylate, the spontaneous ignition temperature varied depending on the thickness of the sample, 217.5 °C at a 3 cm thickness, 212.5 °C at a 5 cm thickness, 202.5 °C at a 7 cm thickness, and 187.5 °C at a 14 cm thickness.

2) For potassium polyacrylate, the spontaneous ignition temperature were 212.5 °C at a 3 cm thickness of the sample, 202.5 °C at a 5 cm thickness, 192.5 °C at a 7 cm thickness, and 177.5 °C at a 14 cm thickness.

3) For sodium polyacrylate, as the sample thickness increased, the spontaneous ignition temperature decreased. Similarly, for potassium polyacrylate, the spontaneous ignition temperature decreased with an increase in sample thickness. This is likely attributed to the thicker sample layers promoting the accumulation of heat inside.

4) The spontaneous ignition temperature of potassium polyacrylate is approximately 10 °C lower than that of sodium polyacrylate. Since a lower spontaneous ignition temperature indicates a higher hazard level, potassium polyacrylate is regarded as slightly more hazardous than sodium polyacrylate.

5) In case of sodium polyacrylate, the ignition induction time to reach the peak temperature was approximately 34 hours at a thickness of 3 cm, 76 hours at 5 cm, 143 hours at 7 cm, and 318 hours at 14 cm.

6) In the case of potassium polyacrylate, the ignition induction time to reach the peak temperature was approximately 42 hours at a thickness of 3 cm, 91 hours at 5 cm, 151 hours at 7 cm, and 300 hours at 14 cm.

7) The ignition induction time for both materials was observed to rise as the sample thickness increased. This is attributed to the slower transfer of heat to the interior of a thicker sample.

8) The calculated apparent activation energy for sodium

polyacrylate was 44.92 kcal/mol with a correlation of 96.93 % while the apparent activation energy for potassium polyacrylate was 39.30 kcal/mol with a correlation of 99.5%. From comparison between the two samples, it is evident that potassium polyacrylate poses a higher risk of spontaneous ignition than sodium polyacrylate.

Experiments have shown that super absorbent polymers can start spontaneous ignition above a certain temperature. Therefore, it is necessary to install storage facilities that consider heat dissipation and prevention of heat accumulation. In addition, due to the nature of the product, which must be handled in a dry state, safety measures are required to prevent ignition or dust explosion caused by an ignition source.

감사의 글

세계적인 첼리스트 파블로 카잘스(1876~1973)가 95세 때, 어느 자가 “역사상 가장 위대한 첼리스트이신 선생님께서 아직도 하루에 6시간씩 연습을 하시는 이유가 무엇입니까?”라고 물었을 때, 카잘스는 “내 연주 실력이 아직도 조금씩 향상되고 있기 때문이요.”라고 하었다고 합니다.

더 넓고, 더 깊은 전문성을 위해 시작한 박사과정의 졸업이라는 결과가 있기까지 도움을 주신 분들을 새겨봅니다. 시종일관 박사과정을 이끌어주신 지도교수 최재욱 부총장님께 한없는 감사를 드립니다. 아울러 많은 가르침을 주신 부경대학교 교수 박한석 위원장님, 정두균 교수님, 김정훈 교수님 그리고 강호정 서장님께도 깊은 감사를 드립니다. 구민성 학과장님과 최준호 교수님의 지도에 감사드리며, 많은 도움을 준 최유정 박사님에게도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 GLS회원님들을 비롯하여, 잘 살고 있는 동생 허하순과 허종배 센터장님, 그리고 매제 이상경 사장님과 제수 정점미 부점장님에게도 감사드리며, 늘 좋은 말씀해주신 설영달님, 손복자님, 전성규님 그리고 손이진님께도 감사의 말씀 드립니다.

한편, 이날이 오기까지 위라벨에 충실하고, 기쁨과 슬픔을 함께해 준 아내 서기관 손윤미 여사님, 아빠의 부족함을 채워 준 아들 허준도 과장님, 그리고 우리 귀한 딸 허예은 사장님 등 모두에게 감사드

립니다.

열심히 산다는 명분으로 잘 돌보지 못한 우리가족에게 많은 힘이 되어주신 김남주 장모님께도 고맙다는 말씀을 올립니다. 살아계실 때 며느리를 보고 싶어 하셨는데, 그 뜻을 채워주지 못해 항상 죄송한 마음으로 삽니다 아버지!, 그리고 7년을 몸과 마음을 함께하지 못하셨던, 평소 늘 밝고 웃음 많으셨던 어머니님, 두 분께 부족했던 제가 여기까지 왔다고 말씀 올리며 이 논문을 바칩니다.



2024년 2월

허종만 올림