

입상활성탄의 자연발화 예측에 관한 연구

최재욱 · 목연수 · 김상렬*

부산공업대학교 산업안전공학과

*동아대학교 공과대학 화학공학과

(1992년 12월 1일 접수, 1993년 5월 26일 채택)

A Study on Spontaneous Ignition Estimation of Granulated Activated Carbon

Jae Wook Choi, Yun Soo Mok and Sang Yeul Kim*

Department of Industrial Safety Engineering, Pusan National University of Technology

**Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dong-A University*

(Received 1 December 1992; accepted 26 May 1993)

요 약

입상활성탄을 시료로하여 주위온도를 일정하게 한 경우와 주위온도를 정현곡선상으로 변화시켰을 때의 발화한계 특성을 연구하였다. 그 결과 주위온도를 일정하게 했을 때의 발화한계온도는 용기의 크기가 클수록 낮아지는 경향을 나타내었으며, Frank-Kamenskii의 열발화 방정식으로부터 구한 겉보기 활성화에너지는 38.82 (kcal/mol)을 얻었다. 주위온도를 정현곡선상으로 변화시켰을 때의 발화한계온도는 일반적으로 주위온도를 일정하게 한 경우보다 낮게 나타났으며, 진폭 5°C 및 10°C에서는 주기가 1.0시간일 때 발화한계온도의 최저치를 나타내었고, 진폭 15°C의 경우는 주기가 2.0시간일 때 최저치를 나타내었다. 본 실험에서 얻은 결과로부터 Frank-Kamenskii의 parameter $\delta_c(\epsilon, \omega)$ 의 근사식을 구하였다.

Abstract—The characteristics of critical spontaneous ignition of granulated activated carbon were investigated at a constant ambient temperature and sinusoidally varying ambient temperatures. At a constant ambient temperature, the larger vessels yielded the lower critical spontaneous ignition temperature. The apparent activation energy calculated by the Frank-Kamenetskii's thermal ignition theory was 38.82(kcal/mol). At sinusoidally varying ambient temperatures, the critical spontaneous ignition temperature was generally lower than that measured at the constant ambient temperature. For the amplitudes 5°C and 10°C, a period of 1 hour showed the minimum value of the critical spontaneous ignition temperature, and for the amplitude of 15°C, a period of 2 hours showed the minimum value of the critical spontaneous ignition temperature. The Frank-Kamenetskii's parameter $\delta_c(\epsilon, \omega)$ was determined from the results.

1. 서 론

오늘날의 산업사회는 새로운 화학물질의 개발과 합성 등으로 화학공업도 대형화, 다양화 되어가고 있으며, 모

든 부분에서의 에너지 사용량이 증대하여 가연성 물질을 대량으로 수송, 저장하는 기회가 많아짐에 따라 착화원이 존재하지 않음에도 자연발화가 원인이 되어 화재, 폭발을 일으키는 사고가 발생하고 있다. 또한 위험성이 잠재적

이기 때문에 소홀하게 다루기 쉬워 큰 피해를 초래하는 경우가 있다.

자연발화는 외부에서 아무런 착화원이 없는 상태에서 물질이 공기중의 상온에서 자연적으로 발열하고, 그 열이 장기간 축적되어 마침내 발화점에 도달하여 연소를 일으키는 현상이다[1]. 또한 외부에서 화염·전기불꽃 등의 착화원을 주지 않고 물질을 공기중에서 가열을 행한 경우에도 발화점에 도달하는 과정이 주로 반응열의 축적에 의한 경우에는 자연발화에 포함시키는 것이 보통이다. 자연발화는 물질 고유의 성질, 양 및 물질이 놓여있는 환경조건의 지배를 받는 경우가 많다. 즉, 방열되기 쉬운 상태에 있으면 열의 발생량이 많아도 열이 축적되기 어렵고, 반면에 방열되기 어려운 상태에 있으면 발열량이 적어도 충분히 열이 축적될 수 있기 때문이다. 따라서 자연발화의 특징은 열의 축적과정에 있으며, 자연발화 현상은 환경 조건에 깊은 관계를 가지는 현상이라고 할 수 있다.

활성탄은 다공성이 풍부하고 비표면적이 크므로서 제조직후 또는 분쇄직후에 기체를 흡착하여 평형에 도달하지 않은 경우에 주위의 기체를 흡수하여 발열함과 동시에 산화발열이 가해져서 발화하는 경우가 많다. 오늘날 산업사회에서 유기용제를 많이 사용하는 사업장에서는 작업장의 쾌적한 환경과 화재, 폭발 예방을 위하여 발산되는 유기용제 증기의 제거를 위하여 흡착탑내에 입상활성탄이 많이 사용되고 있는 실정이다.

활성탄의 자연발화에 관하여는 Boden 등[2]은 활성탄의 자연발화에 미치는 산소농도의 영향을 연구하였고, Takeda와 Akita[3]는 주위온도를 일정하게 했을 때 활성탄의 자연발화에 미치는 산소농도의 영향에 관한 연구를 행하였으며, Sagaguchi와 Uehara[4]는 주위온도 변화에 의한 분말활성탄의 자연발화에 대하여 연구를 행하였다. 또한 Adler 등[5, 6]은 Frank-Kamenetskii의 이론을 응용한 주기적인 온도변화를 정현곡선상으로 변화했을 때의 온도변화가 발화한계 온도를 저하시키는 것을 이론적으로 도입하였고, Thomas 등[7]은 셀룰로오스 물질의 반응열에 의한 자연발화에 있어서의 모델에 대한 연구를 행하였으며, Bowes와 Cameron[8]은 활성탄에 관하여 일기온도 변화에 따른 자연발화의 영향을 연구하였고, Bowes[9]는 Adler 등의 주기적인 온도변화에 따른 연구를 바탕으로 발화한계온도에 대한 근사식을 전개하였다. 그러나 입상활성탄에 관한 실험적 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 입상활성탄(8×12 mesh)을 시료로 사용하여 항온조내의 주위온도를 일정하게 했을 때의 발화한계온도를 실험적으로 구하고, 겉보기 활성화에너지를 구함과 동시에 주위온도를 정현곡선상으로

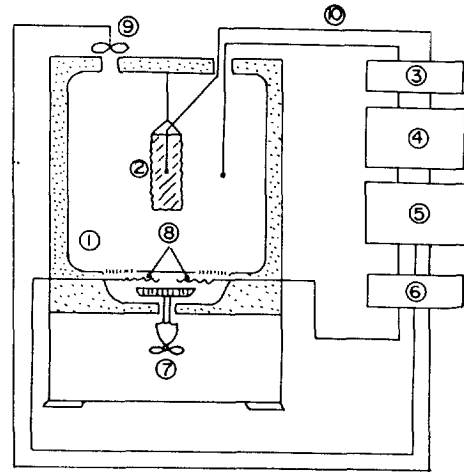


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-------------------------|---------------------------------|
| 1. Electric furnace | 7. Sirocco fan |
| 2. Sample | 8. Heater |
| 3. Cold junction | 9. Fan |
| 4. Program controller | 10. Chromel-Alumel thermocouple |
| 5. Temperature recorder | |
| 6. Relay switch | |

변화시켰을 때 발화한계온도의 실험치와 근사식으로부터 얻은 예측치를 비교 검토하여 입상활성탄의 자연발화 특성을 파악함으로써 자연발화 현상에 미치는 영향을 비교 분석하여 자연발화에 의한 화재·폭발 예방의 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험장치 및 실험방법

2-1. 실험장치

본 연구에 사용한 실험장치의 개요는 Fig. 1과 같으며, 항온조, 열전대, 온도제어장치, 기록계와 시료용기로 구성되어 있다.

항온조는 시판의 항온조를 개량한 내용적 90 L(45 cm×45 cm×45 cm)의 열풍순환식 항온조(신한공업제작소에서 제작)로서 내부의 온도분포를 일정하게 유지하기 위하여 Sirocco fan을 부착하여 내부공기를 강제 순환시켰으며, 이 항온조의 가열에는 1000 W의 히터 2개를 사용하였다. 항온조 상부의 배기구에는 팬을 설치하여 설정온도보다 내부온도가 높을 때는 릴레이 스위치에 의해 팬이 작동하게 하였다. 열전대는 2조의 Chromel-Alumel 열전대로서 직경은 0.35 mm이고, 주위온도의 제어 및 측정용과 시료의 중심온도 측정용으로 사용하였으며, 전자는 시료용기와 항온조의 벽면중심에 설치하고, 후자는 시료용기의 중심에 설치하였다. 온도제

Table 1. Composition of the used granulated activated carbon

Ash	Fixed carbon	Volatile material	Iodine value
1.94%	83.43%	14.63%	216.00 mg/g

Table 2. Physical properties of the used granulated activated carbon

Heat conductivity K	3.9×10 ⁻⁵	Kcal/m·s·K
Specific heat C _p	0.25	Kcal/kg·K
Packing density ρ	5.2×10 ²	Kg/m ³
Thermal diffusivity κ	3.0×10 ⁻⁷	m ² /s

Where, $\kappa = K/C_p \cdot \rho$

어장치(Konics제 EC-5600)는 프로그램의 설정에 의해 주위온도를 제어하는 방식으로 냉접점을 거친 보정된 온도를 제어할 수 있도록 하여 설정온도와 비교하고, 그 차이에 의해 1000 W의 히터 2개의 전류치를 제어하고 릴레이 스위치로서 상부 팬의 작동을 on-off로 제어한다. 온도기록 장치는 Yokogawa제 Pen type기록계(Model 4151)로 설정온도 및 시료 중심온도를 기록한다. 시료 용기는 형상을 입방체로 하여 무한평판에 접근하도록 하였으며, 이 용기는 300 mesh의 stainless제 금망으로 만들어, 일차원 방향 이외의 면은 약 1 cm의 석면판으로 단열시켰다.

2-2. 실험재료

산업체의 유기용제 흡착용으로 많이 사용되고 있는 입상활성탄은 그 종류가 상당히 많으나, 본 실험에서는 식물계 원료로 부활도가 낮은 입상활성탄(8×12 mesh)을 사용하였으며 성분표를 Table 1에 나타내었고, 물리적 성질을 Table 2에 나타내었으며, 이들은 신광화학공업(주)의 data를 그대로 사용하였다[10].

2-3. 실험방법

실험은 온도제어 장치의 프로그램을 미리 설정하여 소정의 온도로 가열된 항온조의 중심에 활성탄을 충전한 시료용기를 장치내에 걸고, 열전대를 시료용기의 중심부 및 시료용기와 벽면과의 공간 중앙부에 같은 높이가 되도록 설치한다. 시료용기를 실험장치에 넣은 후 시료의 중심온도 변화를 관찰하여 중심온도가 200℃ 이상으로 되었을 때를 「발화」로 판정하고, 중심온도의 최대치를 확인한 후 실험을 중지하고 중심온도가 200℃를 넘지 않으면 「비발화」로 판정하고 실험을 중지한다. 200℃를 발화 기준으로 선정한 것은 많은 실험을 행한 경험에서 200℃를 초과했을 때는 단시간에 400℃ 이상의 고온으로 되어 발화에 이르게 되는 것이 확인되었고, 200℃를 넘지

Table 3. Relation between critical spontaneous ignition temperature and thickness in each sample vessel

a(m)	T _c (K)	δ _c	$\ln\left(\frac{\delta_c T_c^2}{a^2}\right)$	$\frac{1}{T_c} \times 10^3 (K^{-1})$
1.5×10 ⁻²	456.66		20.5172	2.1898
2.5×10 ⁻²	444.66	0.878	19.4423	2.2489
3.5×10 ⁻²	438.66		18.7422	2.2797

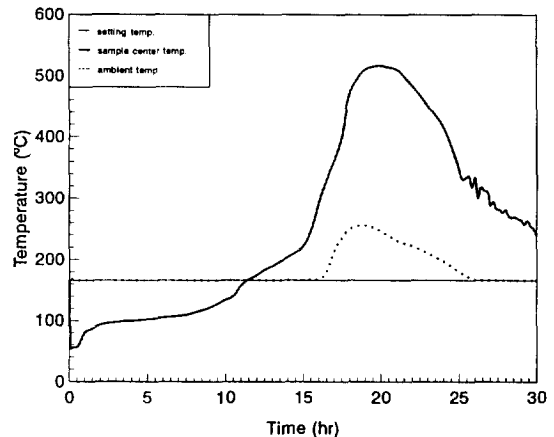


Fig. 2. Temperature records for autoignition of activated carbon.
(sample vessel size: 20 cm×20 cm×7 cm)

않은 것은 모두 설정온도 부근으로 온도가 접근하는 것에 근거하였다.

동일한 조건으로 실험을 반복하여 시료가 발화한 최저온도와 발화하지 않았던 최고온도와의 차이가 1℃ 이하로 되는 곳에서 실험을 종료하고, 양자의 평균온도를 발화한계온도로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 주위온도를 일정하게 하였을 때의 발화한계온도

시료내부 온도의 변화 형태를 알기 위하여 Chromel-Alumel열전대로서 시료중심의 온도를 기록계에 기록하였다. 실험을 행하였던 각 시료용기에 있어서의 실험결과로부터 구한 발화한계온도를 Table 3에 나타내었으며, 용기의 크기가 커짐에 따라 발화한계온도는 낮아지는 경향을 나타내었다. 이것은 시료의 두께가 두꺼울수록 열의 축적이 용이하여 방열이 나쁘기 때문이라고 생각된다.

또한 Fig. 2와 3에는 실험을 행하였던 시료용기중에서 용기의 크기가 대용기(20 cm×20 cm×7 cm)일 때 발화와 비발화에 대한 것을 나타내었다.

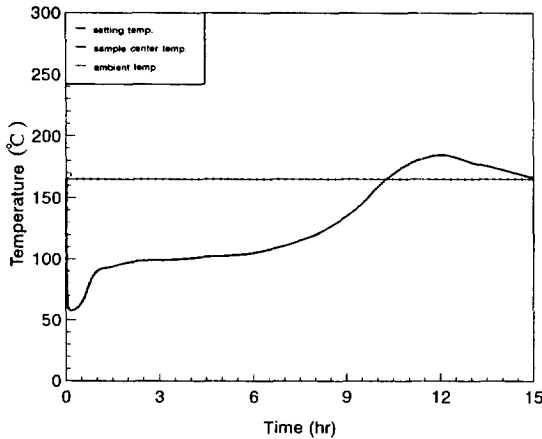


Fig. 3. Temperature records for non-ignition of activated carbon.
(sample vessel size: 20 cm×20 cm×7 cm)

Fig. 2는 설정온도를 166°C로 일정하게 하고 시료용기를 실험장치에 넣은 후 실험을 시작한 시간부터 온도가 서서히 상승하다가 12시간이 지남에 따라 급격하게 상승하여 발화가 일어나고 19시간 정도에서 최고발화 온도를 기록하였으며, 주위온도도 16시간이 지남에 따라 설정온도 보다 높게 나타났다. 이것은 발화의 영향으로 시료용기내의 온도가 높기 때문에 항온조의 주위온도가 상승하고 있다.

Fig. 3에서는 165°C에서 실험을 행한 것으로서 시간이 경과됨에 따라 온도가 서서히 상승하여 설정온도 보다 약간 상회하는 했지만 결국 주위온도 부근에 이르게 되어 발화가 되지 않았다. Fig. 2와 3으로부터 구한 발화한계 온도는 165.5°C였다.

3-2. 겔보기 활성화에너지

각 시료 용기에 있어서 구한 발화한계온도와 Frank-Kamenetskii parameter의 식으로부터 얻어지는 (2)식에서 겔보기 활성화에너지를 구하였다[11, 12].

$$\delta_c \equiv \frac{E Q a^2 A_0 \exp^{-E/RT_0}}{K R T_0^2} \quad (1)$$

(1)식을 정리하면 (2)식으로 된다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = -\frac{E}{R} \frac{1}{T_c} + \ln \frac{Q A_0 E}{K R} \quad (2)$$

(2)식에서 $\ln(QA_0E/KR)$ 와 E/R 는 언제나 상수가 되므로, $\ln(\delta_c T_c^2/a^2)$ 을 $1/T_c$ 에 대하여 도시하면 Fig. 4에서와 같이 직선이 얻어진다. 또한 Fig. 4에는 발화와 비발화를 나타내는 실험결과도 동시에 나타내었으며, 이

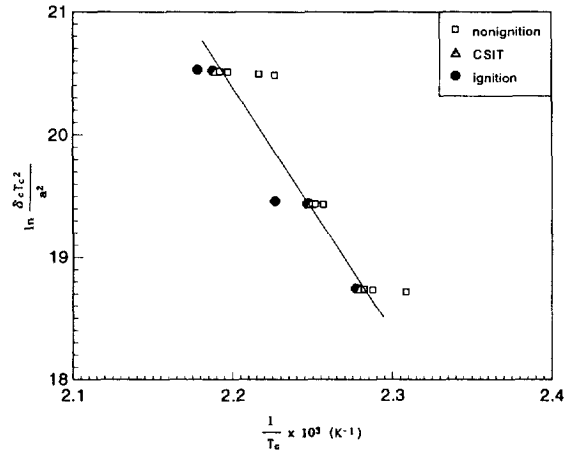


Fig. 4. Determination of activation energy.

결과를 최소자승법으로 정리하면 다음의 식을 얻을 수 있고, 이 때의 상관계수는 -0.9590이 되었다.

$$\ln \frac{\delta_c T_c^2}{a^2} = 63.32 - 19.5363 \times 10^3 \times \frac{1}{T_c} \quad (3)$$

(3)식으로부터

$$\frac{E}{R} = 19.5363 \times 10^3 [K] \quad (4)$$

가 얻어지고 겔보기 활성화에너지

$$E = 38.82 (Kcal/mol) \quad (5)$$

가 된다.

3-3. 주위온도를 정현곡선상으로 변화시켰을 때의 발화한계온도

주위온도를 정현곡선상으로 변화시켜 행한 실험은 대용기(20 cm×20 cm×7 cm)만을 사용하여 진폭을 5°C, 10°C, 15°C에서의 주기변화에 대한 발화한계온도를 구하였다.

진폭을 5°C로 하고 주기를 0.5시간, 1.0시간, 1.5시간, 2.0시간, 2.5시간, 3.0시간으로 변화시켰을 때의 실험결과 및 발화한계온도를 Table 4에 나타내었으며, 진폭을 10°C로 하고 주기를 1.0시간, 1.5시간, 2.0시간, 2.5시간, 3.0시간으로 변화시킨 결과는 Table 5에 나타내었다. 또한 15°C의 진폭에서 주기를 1.5시간, 2.0시간, 3.0시간으로 변화시켜 실험을 행한 결과를 Table 6에 나타내었으며, 이 중에서 진폭 10°C에서 주기를 3.0시간으로 했을 때의 발화와 비발화에 관한 시간, 온도곡선을 Fig. 5와 6에 나타내었다.

Table 4. Experimental results at amplitude 5°C

Exp. No.	Period (hr)	Period average temp.(°C)	Ignition distinction	Sample center temp.(°C)	Max. temperature recording time(min)	Ignition induction time(min)	CSIT(°C)
1	0.5	150	*	156	821	-	157.5
2		154	*	165	719	-	
3		156	*	176	768	-	
4		157	*	188	805	-	
5		158	0	513	995	750	
6	1.0	156	*	171	769	-	156.5
7		157	0	534	1,020	690	
8		158	0	518	941	694	
9	1.5	156	*	172	760	-	158.5
10		157	*	176	740	-	
11		158	*	180	734	-	
12		159	0	513	903	663	
13		160	0	515	931	687	
14	2.0	158	*	171	838	-	163.5
15		160	*	177	837	-	
16		162	*	186	833	-	
17		163	*	199	917	-	
18		164	0	521	1,060	760	
19	2.5	164	*	186	748	-	164.5
20		165	0	513	970	691	
21		166	0	515	1,009	703	
22	3.0	164	*	186	708	-	165.5
23		165	*	191	780	-	
24		166	0	510	923	656	

Table 5. Experimental results at amplitude 10°C

Exp. No.	Period (hr)	Period average temp.(°C)	Ignition distinction	Sample center temp.(°C)	Max. temperature recording time(min)	Ignition induction time(min)	CSIT(°C)
1	1.0	158	*	171	827	-	160.5
2		160	*	192	842	-	
3		161	0	516	1,053	792	
4		162	0	518	1,080	816	
5	1.5	160	*	182	801	-	161.5
6		161	*	165	777	-	
7		162	0	513	1,032	768	
8	2.0	162	*	177	743	-	166.5
9		164	*	182	738	-	
10		166	*	191	735	-	
11		167	0	521	968	674	
12		168	0	515	1,043	743	
13	2.5	164	*	177	838	-	165.5
14		165	*	182	805	-	
15		166	0	518	1,000	691	
16	3.0	162	*	178	778	-	163.5
17		163	*	188	738	-	
18		164	0	507	1,022	714	
19		166	0	515	1,133	773	

Table 6. Experimental results at amplitude 15°C

Exp. No.	Period (hr)	Period average temp.(°C)	Ignition distinction	Sample center temp.(°C)	Max. temperature recording time(min)	Ignition induction time(min)	CSIT(°C)
1	1.5	164	*	186	808	-	165.5
2		165	*	199	829	-	
3		166	0	515	1,020	706	
4	2.0	162	*	191	736	-	162.5
5		163	0	519	926	667	
6		164	0	503	930	637	
7		166	0	507	916	605	
8	2.5	162	*	183	704	-	162.5
9		163	0	515	908	655	
10		164	0	524	979	705	
11	3.0	162	*	179	847	-	164.5
12		164	*	188	763	-	
13		165	0	521	1,016	722	
14		166	0	519	987	720	
15		170	0	518	797	555	

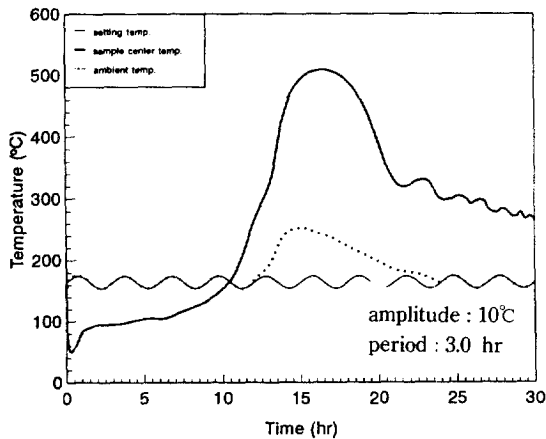


Fig. 5. Temperature records for autoignition of activated carbon.

(sample vessel size: 20 cm×20 cm×7 cm)

Fig. 5는 1주기의 평균온도가 164°C 인 경우의 결과로서 실험을 개시한 후 12시간이 경과했을 때 시료의 발열로 인하여 주위온도를 제어할 수 없게 되고 시료중심의 온도가 200°C 를 상회하여 순식간에 급상승함으로써 발화가 일어나고 있으며, Fig. 6은 1주기의 평균온도가 163°C 일 때 시료의 중심온도가 설정온도보다 약간 상회는 했지만 결국 주위온도 부근에 이르는 것으로 되어 발화가 일어나지 않았다.

3-4. 발화한계온도의 실험치와 예측치 비교

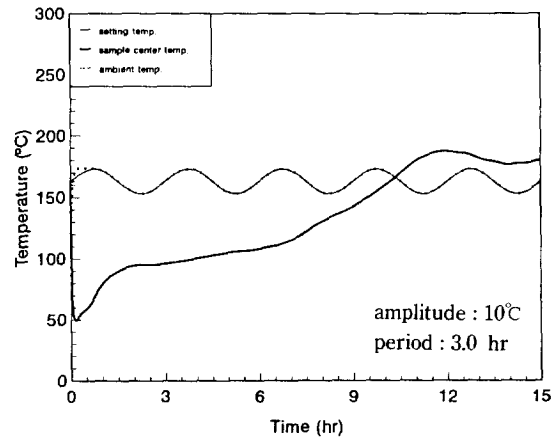


Fig. 6. Temperature records for non-ignition of activated carbon.

(sample vessel size: 20 cm×20 cm×7 cm)

Frank-Kamenetskii의 열발화 이론[11-13]에서 무차원 온도를 θ , 무차원 좌표를 ξ , 무차원 시간을 τ , 무차원 반응속도를 δ 로 하면 무차원 열수지식은 (6)식으로 된다.

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + \delta \exp(\theta) \quad (6)$$

또한 경계조건은 대칭으로 가열한 경우를 생각할 때 무한평판의 중심에서는 (7)식과 같이 되고, 표면에서의 온도는 정현곡선으로 변화하는 시간의 함수로 되므로서

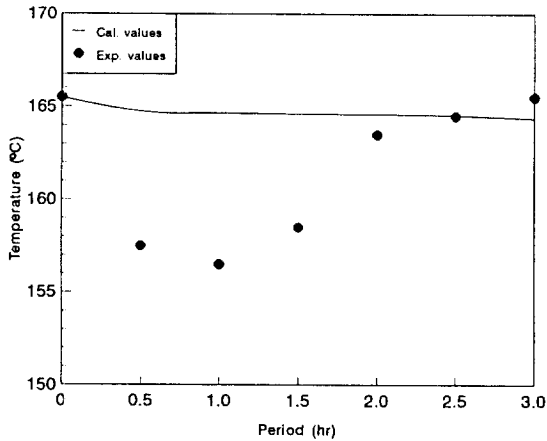


Fig. 7. Relation between period and critical temperature at amplitude 5°C.

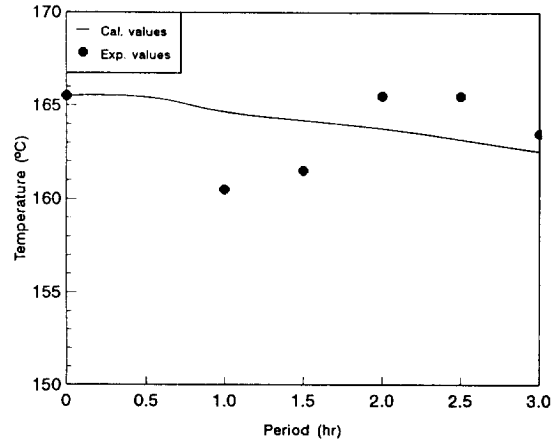


Fig. 8. Relation between period and critical temperature at amplitude 10°C.

$\xi=1$ 에서의 경계조건은 (8)식과 같이 된다.

$$\xi=0 \text{에서 } \frac{\partial \theta}{\partial \xi} = 0 \quad (7)$$

$$\xi=1 \text{에서 } \theta(1, \tau) = \varepsilon \sin \omega \tau \quad (8)$$

(8)식중의 ε 는 무차원 진폭으로서 온도상승에 해당하므로 (9)식으로 나타내어지고, 주기는 $2\pi/\omega$ 이므로 무차원 각속도 ω 는 (10)식과 같이 된다.

$$\varepsilon = \frac{E}{RT_o^2} (T_1 - T_o) \quad (9)$$

$$\omega = \frac{a^2}{\kappa} \cdot \frac{2\pi}{P} \quad (10)$$

Adler 등[5]은 (6)식으로부터 주기적 온도 변화에 의한 열발화 이론을 전개하여 한계 Frank-Kamenetskii parameter $\delta_c(\varepsilon, \omega)$ 를 진폭 ε 과 각속도 ω 의 함수로서 구하였고, 또한 Adler와 Herbert[6]는 $\delta_c(\varepsilon, \omega)$ 와 온도 변화가 없는 경우의 Frank-Kamenetskii parameter δ_c 의 관계식을 유도하여 ε 과 ω 의 함수로 나타내어 $\varepsilon \ll 1, \omega \gg 1$ 의 경우에 있어서 근사식을 (11)식과 같이 구하였다.

$$\begin{aligned} \frac{\delta_c(\varepsilon, \omega)}{\delta_c} = & 1 - \left(\frac{1}{4} + \frac{\sigma_c^6}{2\omega^2} \right) \left\{ \sinh^2 \left(\frac{1}{2} \omega \right)^{1/2} \right. \\ & + \cos^2 \left(\frac{1}{2} \omega \right)^{1/2} \left. \right\}^{-1} \varepsilon^2 + \frac{1}{32} \left(1 + \frac{31\sigma_c^6}{4\omega^2} \right. \\ & + \frac{13\sigma_c^{12}}{\omega^4} + \frac{7\sigma_c^{18}}{\omega^6} \left. \right) \left\{ \sinh^2 \left(\frac{1}{2} \omega \right)^{1/2} \right. \\ & + \cos^2 \left(\frac{1}{2} \omega \right)^{1/2} \left. \right\}^{-2} \varepsilon^4 + \dots \quad (11) \end{aligned}$$

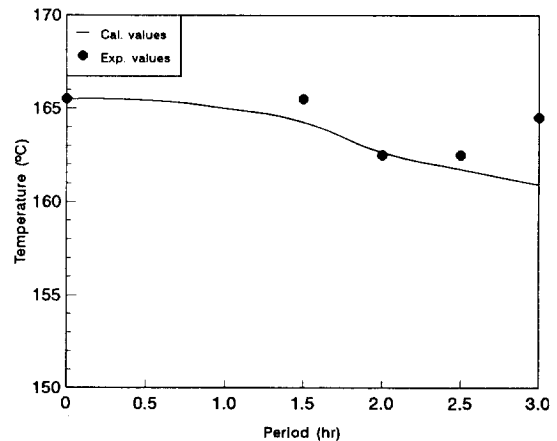


Fig. 9. Relation between period and critical temperature at amplitude 15°C.

여기서 $\delta_c = 0.878$ 이며, 이 때의 발화한계온도 상승 $\sigma_c = 1.2$ 이다.

식 (11)을 본 연구에 적용하기 위하여 Bowes[9]의 근사식을 기초로 하면 (12), (13)식으로 된다.

$$\delta_c(\varepsilon, \omega) = \delta_c \{ 1 - \chi \exp(-A \cdot \omega^B) \} \quad (12)$$

$$\chi = 1 - \exp(-\varepsilon) \quad (13)$$

윗 식으로부터 진폭을 5°C, 10°C, 15°C로 행한 실험에 있어서 χ , A 및 B를 구하고 각각의 조건에 대하여 근사식을 구하면 각각 다음과 같다.

$$\delta_c(\varepsilon, \omega) = \delta_c \{ 1 - 0.405 \exp(-0.849 \cdot \omega^{0.840}) \} \quad (14)$$

$$\delta_c(\varepsilon, \omega) = \delta_c \{ 1 - 0.654 \exp(-0.436 \cdot \omega^{1.041}) \} \quad (15)$$

$$\delta_c(\varepsilon, \omega) = \delta_c \{1 - 0.804 \exp(-0.324 \cdot \omega^{1.113})\} \quad (16)$$

(14)-(16)식에서 구한 발화한계온도 T_c 의 예측치와 실험치의 관계를 Fig. 7-9에 나타냈다.

Fig. 7은 진폭 5°C에서의 결과를 나타낸 것으로서 주기가 1.5시간 이하에서는 실험치가 예측치보다 6-9°C 낮은 온도에서 발화가 일어나고 있으며, 2.0시간 이후부터는 거의 일치하고 있다. 이것은 본 실험조건에서 주기 1.5시간 이하에서는 주위온도의 정현곡선상 최고 온도 상에서 열이 완전히 방산되지 못하고 열의 축적이 보다 용이하게 되므로서 발화한계온도가 낮아지는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 진폭 10°C의 경우로서 주기 1.5 이하에서는 실험치가 예측치보다 4°C 정도 낮게 나타나고, 2.0시간 이후에서는 2.5°C 정도 높게 나타났다. 이것은 주기 1.5 이하에서는 진폭 5°C의 경우와 같은 영향으로 생각되며, 주기가 2.0시간 이상에서는 주위온도의 최저온도 상태에서 열이 많이 방산되게 되어 최고온도까지 도달하여도 열의 축적이 적기 때문에 발화한계온도가 높아지는 것으로 생각된다.

Fig. 9는 진폭 15°C의 경우로서 주기가 2.5시간 이하에서는 거의 일치하고 있으며, 주기가 3.0에서는 실험치가 4.5°C 정도 높게 나타났다. 이것은 주기 3.0에서 진폭 10°C의 경우와 같이 최저온도 상태에서 열의 방산이 많기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 앞으로 시료 용기의 크기 변화에 따른 이론치와 실험치의 비교 연구가 더욱 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

입상활성탄을 시료로 하여 주위온도를 일정하게 유지했을 때의 발화한계 특성 및 주위온도를 정현곡선상으로 변화시켰을 때의 발화한계 특성으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 주위온도를 일정하게 유지했을 때 시료 용기의 크기가 클수록 발화한계온도는 낮아지는 경향을 나타내었다.

(2) Frank-Kamenetskii의 열발화 방정식으로부터 절보기 활성화에너지를 구한 결과 38.82(Kcal/mol)을 얻었다.

(3) 주위온도를 정현곡선상으로 변화시킨 경우의 발화한계온도는 주위온도를 일정하게 유지시킨 경우보다 낮게 나타나는 경향을 보였다.

(4) 진폭 5°C 및 10°C에서는 주기가 1.0시간일 때 발화한계온도의 최저치를 나타내었으며, 진폭 15°C에서는 주기 2.0시간에서 최저치를 나타내었다.

(5) 진폭 5°C, 10°C, 15°C에서의 발화한계온도의 근사식을 다음과 같이 구하였다.

$$\delta_c(\varepsilon, \omega) = \delta_c \{1 - 0.405 \exp(-0.849 \cdot \omega^{0.840})\}$$

$$\delta_c(\varepsilon, \omega) = \delta_c \{1 - 0.654 \exp(-0.436 \cdot \omega^{1.041})\}$$

$$\delta_c(\varepsilon, \omega) = \delta_c \{1 - 0.804 \exp(-0.324 \cdot \omega^{1.113})\}$$

사용기호

- A : constant obtained from experimental value [-]
- A_0 : pre-exponential factor of Arrhenius equation [-]
- a : half thickness of sample vessel [cm]
- B : constant obtained from experimental value [-]
- C_p : specific heat [cal/g·k]
- E : activation energy of reaction [cal/mol]
- K : heat conductivity of body [cal/cm·s·k]
- P : period [hr]
- Q : heat of reaction per unit mass [cal/g]
- R : universal gas constant [cal/g·mol]
- T_0 : ambient average temperature [k]
- T_1 : ambient high temperature [k]
- T_c : critical spontaneous ignition temperature [k]
- δ : dimensionless reaction rate [-]
- δ_c : critical Frank-Kamenetskii parameter for constant ambient temperature [-]
- $\delta_c(\varepsilon, \omega)$: critical Frank-Kamenetskii parameter for ambient temperature variation [-]
- ε : dimensionless amplitude [-]
- θ : dimensionless temperature [-]
- κ : thermal diffusivity [cm²/s]
- ξ : dimensionless distance [-]
- ρ : packing density [g/cm³]
- σ_c : critical ignition temperature rise [-]
- τ : dimensionless time [-]
- χ : values obtained from [eq. (13)] [-]
- ω : dimensionless angular velocity [-]

참고문헌

1. 北川徹三: 化學安全工學, 日刊工業新聞社 (1971).
2. Boden, N., Cullis, C. F. and Fish, A.: *J. Appl. Chem. Lond.*, **12**, 145(1962).
3. 武田久弘, 秋田一雄: 安全工學, **14**(3), 131(1975).
4. 坂口義孝, 上原陽一: 安全工學, **27**(2), 70(1988).
5. Adler, J., Barry, P. A. and Bernal M. J. M.: *Proc. Roy. Soc.*, **A370**, 73(1980).
6. Adler, J. and Herbert, D. M.: *Ibid.*, **A384**, 455 (1982).

7. Thomas, P. H. and Bowes, P. C.: *Br. J. Appl. Phys.*, **12**, 222(1961).
8. Bowes, P. C. and Cameron, A.: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **21**, 244(1971).
9. Bowes, P. C.: Self-Heating, Chapter 10, Elsevier (1984).
10. 信光化學工業(株) 資料.
11. 安全工學協會編: 火災, 海文堂, **1**, 26(1983).
12. Frank-Kamenetskii, D. A.: Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics Translated by Appleton, J. P., 2nd Edn.(1969).
13. 武田久弘: 工業火藥協會誌, **38**(5), 244(1976).