페타이어 분쇄물의 자연발화현상에 대한 재연실험 및 열분석에 관한 연구

고재선[†] · 장만준*

호원대학교 소방행정학과, *전북소방본부

A Study on Replay Experiments and Thermal Analysis for Autoignition Phenomenon of Shredded Waste Tires

Jae Sun Koh[†] · Man Joon Jang*

Dept. of Fire Service Administration, Howon Univ.

*Jeon Buk Fire Safety Headquarters

(Received October 24, 2012; Revised December 7, 2012; Accepted December 7, 2012)

요 약

본 연구에서는 최근 빈번히 발생하고 있는 페타이어의 가공 및 저장상황에서의 산화열에 의한 자연발화현상을 규명하기 위해 페타이어 분쇄물에 대한 화재 재연실험과 가공 및 저장장소에서 수거한 화재 잔존물에 대한 면밀한 성분 분석 및 발화개시온도, 무게감량, 반응열 등을 분석하였다. 이를 위해 열촉각이 용이한 페타이어 분쇄물 2.5~15 mm 범위의 파쇄된 분쇄물을 대상으로 재연실험 및 DSC 및 TGA, DTA, DTG, GC/MS를 통한 열분석을 시행하여 자연발화의 가능성에 대한 과학적인 개연성을 부여하고자 하였다. 연구결과를 살펴보면 재연실험을 통하여 관찰한 결과 48시간 저장 시에 온도의 급상승(178 °C) 및 탄화현상, 연기발생이 관찰되었다. 또한 DTA, DTG 분석한 결과 166.15 °C에서 최초 중량감소가 일어나는 것으로 분석되었다. 아울러 DSC 및 TGA를 이용한 페타이어 분쇄물 1(Unburnt)의 실험결과 180 °C 부근에서 열분해를 시작하는 것으로 나타나 페타이어의 발화 개시온도는 160~180 °C라고 말할 수 있다. 그리고 305 °C에서 최초 원료 무게의 10 % 중량감소가 있었고, 원료 무게의 50 % 중량감소는 416 °C로 분석되었다. 또한 GC/MS와 DSC를 이용한 산화성 및 자기반응성시험에 있어서는 1,3 cyclopentadiene 등 산화성성분이 다량 검출되었지만 표준물질과 페타이어 분쇄물과의 열분석실험결과 기준치 이하로 분석되어 자기반응성은 없는 것으로 분석되었다. 따라서 페타이어의 산화열에 의한 자연발화현상을 방지하기 위해서는 분쇄시 열촉각이 적거나 없는 냉동파쇄방식 등의 가공 공정으로 전환유도를 고려해야하며 현재 파쇄·분쇄물을 대형 마대(500 kg)로 저장하는 방식에서, 마대를 소형화하여 분쇄물을 분산 저장하는 등의 방법으로 열촉각을 방지해야한다.

ABSTRACT

These days, spontaneous ignition phenomena by oxidizing heat frequently occur in the circumstances of processing and storing waste tires. Therefore, to examine the phenomena, in this work, this researcher conducted the tests of fires of fragmented waste tires (shredded tire), closely investigated components of the fire residual materials collected in the processing and storing place, and analyzed the temperature of the starting of the ignition, weight loss, and heat of reaction. For the study, this researcher conducted fire tests with fragmented waste tires in the range of 2.5 mm to 15 mm, whose heat could be easily accumulated, and performed heat analysis through DSC and TGA, DTA, DTG and GC/MS to give scientific probability to the possibility of spontaneous ignition. According to the tests, at the 48-hour storage, rapid increase in temperature (178 °C), Graphite phenomenon, smoking were observed. And the result from the DTA and DTG analysis showed that at 166.15 °C, the minimum weight loss occurred. And, the result from the test on the waste tire analysis material 1 (Unburnt) through DSC and TGA analysis revealed that at 180 °C or so, thermal decomposition started. As a result, the starting temperature of ignition was considered to be 160 °C to 180 °C. And, at 305 °C, 10 % of the initial weight of the material reduced, and at 416.12 °C, 50 % of the initial weight of the material decreased. The result from the test on oxidation and self-reaction through GC/MS and DSC analysis presented that oxidized components like 1,3 cyclopentadiene were detected a lot. But according to the result from the heat analysis test on standard materials and fragmented waste tires, their heat value was lower than the basis value so that self-reaction was not found. Therefore, to prevent spontaneous ignition by oxidizing heat of waste tires, it is necessary to convert the conventional process into Cryogenic Process that has no or few heat accumulation at the time of fragmentation. And the current storing method in which broken and fragmented materials are stored into large burlap bags (500 kg) should be changed to the method in which they are stored into small burlap bags in order to prevent heat accumulation.

[†]Corresponding Author, E-Mail: 119kjs@howon.ac.kr
TEL: +82-63-450-7284, FAX: +82-63-450-7282

ISSN: 1738-7167
DOI: <http://dx.doi.org/10.7731/KIFSE.2012.26.6.099>

Keywords : Auto ignition, Oxidation reaction, Replay experiment, Calorific value, DSC (Differential Scanning Calorimeter), TGA (Thermogravimetric Analysis), DTA (Differential Thermal Analysis), DTG (Differential Thermogravimetry), GC (gas chromatography)/MS (Mass Spectrograph)

1. 서 론

1.1 연구목적 및 필요성

자동차산업의 급격한 발달로 인해 자동차의 보급이 확대됨에 따라 타이어의 생산량과 더불어 페타이어 발생량도 매년 200만개씩 꾸준히 증가하고 있으며, 이에 따라 페타이어 가공 또는 저장하는 장소에서 화재가 자주 발생하는 등 화재위험에 노출되어 있다. 현재 페타이어의 처리를 위한 각종 재활용 방법이 개발되어 활용되는데, 그 중 20% 이상을 점유하는 가공이용 방법으로 처리하는 페타이어 파쇄·분쇄 공장에서의 화재가 빈번히 발생하고 있으며 일부는 페타이어 분쇄물을 저장한 장소에서 화학적 발화요인에 의해 발화가 일어나고 있다. 그러나 고무류의 특성상 화재가 발생하면 대부분 대형화재로 이어지므로 현장감식에 필요한 잔유물이 사라지거나 전소되어 발화가능성을 입증하는데 어려움이 있어 발화원인을 오판하기 쉽고, 화학적인 발화요인에 대해서도 대부분 배제되어 미상 또는 기타의 원인으로 오판 처리될 가능성이 있는 바, 화학적 발화 가능성이 존재하는 현장에서의 화재감식 및 페타이어가공공정에서의 화재안전관리 시에 본 연구를 참고하여 과학적이고 체계적인 조사로 발화요인을 오판하지 않고 정확한 원인규명을 할 수 있는 방법 및 화재안전관리대책을 마련하고자 한다.

1.2 연구의 범위 및 방법

페타이어의 처리 과정은 일반적으로 가공이용, 열이용, 원형이용으로 나누어지는데, 본 연구에서는 자연발화 가능성이 존재하는 기계식 상온 가공이용 처리과정으로 생산

된 파쇄·분쇄물(고무조각 등) 중, 열축적이 가장 용이한 2.5~15 mm 범위의 파쇄된 분쇄물이 공기중 산화하여 그 산화열이 축적되어 자연발화가 발생하는 가능성을 고찰하는 것으로 범위를 한정 하였다. 또한 페타이어 분석대상물은 3가지로 분류하여 실험을 수행하였다. 페타이어 분석물 1(Unburnt)은 전혀 타지 않은 것, 페타이어 분석물 2는 거의 타지 않은 것(Almost Unburnt), 페타이어 분석물 3은 탄 것(Burnt)으로 구별하여 열분석실험을 수행하였다. 연구방법으로는 Figure 1에서 보는바와 같이 1단계인 Screen 단계로서 각종 국내, 외 연구자료 및 동향을 파악 분석하였고 아울러 국내에서의 화재통계 중 자연발화에 관한 화재사례를 모아서 분석하였다. 아울러 각종 취득된 자료를 정밀 분석하여 Cleanup 하였으며 2단계인 Scooping 단계로서 현장에서의 저장된 가공 및 저장상황에서의 재연실험과, 화재현장에서 수거한 화재 잔존물에 대한 면밀한 성분 분석 및 발화시작점, 최초발화온도, 무게감량, 발열량 등을 DSC(Differential Scanning Calorimeter), TGA (Thermogravimetric Analysis), DTA(Differential Thermal Analysis), DTG(Differential Thermogravimetry), GC(gas chromatography)/MS(Mass Spectrograph)를 활용하여 분석하였다. 3단계로서는 앞서의 단계에서 취득된 자료를 분석비교 고찰하였으며 마지막 결론으로서 향후 자연발화 가능성에 대한 개연성 및 방지법에 대해 기술하고자하였다.

2. 본 론

2.1 자연발화에 의한 화재사고통계 분석⁽¹⁾

Figure 2의 통계를 보면 화학적 발화요인에 의한 최근 3년간 화재발생건수는 총 299건 발생하였고 전국적으로 매년 증가하고 있는 추세다. 그 중 자연발화가 차지하는 비율은 158건으로 약 50% 이상으로 높은 비중을 차지하는 것을 볼 수 있다. 또한 Figure 3은 전북지역에서의 최근 3

Figure 1. Research scheme.

Figure 2. Chemical fire statistics for the most recent three years.

Figure 3. Fire statistics of chemical ignition sources for the last three years of in jeonbuk area.

Figure 4. Monthly statistics of nationwide chemical igniting factors in last three years.

년간 화학적 발화원인에 의한 화재로서 총 11건이 발생하였고 이 중 자연발화 6건 화학적 발화 4건 등으로 추정되는 사건을 볼 수 있다.

또한 최근 3년간 Figure 4의 월별통계를 보면, 일반적으로 화재는 겨울에 많이 발생하는데 반하여 화학적 발화요인은 계절적으로 습하고 기온이 높은 여름철을 중심으로 발생빈도가 높은 것을 알 수 있다.

2.2 페타이어 처리과정⁽²⁾

페타이어 가공이용방식을 분류하면 현재 가장 많이 사

Figure 5. Waste tire crushing grinding by mechanical crushing manner at room temperature.

(a) Primary crushing process (b) Secondary crushing process (c) Tertiary crushing process

Figure 6. Processed using crushing method of waste tire.

용되는 방식으로 상온에서 페타이어를 Chipping하여 갈거나 커팅하여 고무분말을 생산하는 기계식 상온 파쇄방식과 액체질소로 냉각시켜, 분쇄하여 미세 고무분말 생산하는 냉동 파쇄방식, 파쇄 Media를 물로 하여 맷돌식으로 파쇄하는 상온수 파쇄방식 등으로 분류할 수 있다. 본 연구에서는 실제 화재발생통계에서 일 수 있듯이 자연발화가능성이 가장 높게 존재하는 Figure 5 및 Figure 6과 같이 기계식 상온 파쇄방식에 한정하여 집중적으로 분석하였다.

2.3 페타이어 파쇄 · 분쇄가공 공장 화재사례⁽¹⁾

페타이어와 관련된 공장에서의 자연발화원인으로 인한 화재발생건수는 지난 3개년 동안 전국에서 158건 발생하였고, 대부분의 화재사례에서 특이하게 관찰된 점은 기계식 상온 파쇄방식을 사용하는 곳에서 화재가 빈발하였고, 발화지점으로 추정되는 장소는 대부분 분쇄물을 저장 · 보관한 장소이며, 습도가 매우 높은 일시에 화재가 발생하였다는 것이다. Figure 7은 페타이어분쇄물을 일반적으로 저장하는 실내, 외 장소이다. 몇 가지 자연발화 사례를 보면 첫 번째로 페타이어를 분쇄하여 건물 외벽에 즉 실외에 적재한 상태에서 연기와 불꽃이 보였고, 현장을 조사한바 페타이어 분쇄 중 발생한 열의 축적과 외부 열에 의해 페타이어에서 발생한 유증기에 착화된 것으로 추정되는 자연발화가 있었고(온도 20 °C, 습도 82 %), 두 번째로는 최초 발화지점은 실내의 1차 파쇄기 주변으로 추정되나 화염으로 심하게 소훼되어 발화원을 규명할 수 없는 미상의 원인에 의해 발화하여 페타이어 분말(생산품) 및 공장 전체로 연소 확대된 화재와(온도 0 °C, 습도 95.9 %) 세 번째는 최초 원자재를 보관하는 실내에서 화재가 출화한 형태이나

(a) Indoor storage (b) Outdoor storage

Figure 7. The stored of shredded waste tires on indoor and outdoor.

발화요인, 발화열원 및 최초 착화물은 알 수 없는 원인미상의 화재(온도 5.8 °C, 습도 96.1 %) 등을 들 수 있다.

3. 페타이어 분쇄물의 재연실험 및 열분석 결과

3.1 재연실험

조립식 샌드위치 판넬(3.3 m²) 구조로 재연시험실을 Figure 8과 같이 제작하여 실내에서 재연실험을 실시하였으며, 그 결과는 Figure 9와 같다. 실험도구로는 탐침 디지털온도계, BLL온도계, 열화상카메라, 디지털카메라, 온도·습도계, 위생통, 가열기, 열풍기 등을 사용하였고, 실험대상은 페타이어 분석물 1(Unburnt)로서 실험방법은 분쇄물을 분쇄 생산 시의 온도내외로 간접 가열한 뒤, 실내 온도를 32~35 °C 유지시킨 후, 온도변화 및 자연발화의 초기 형태인 탄화현상^(3,4)을 고찰하였다.

실험결과로는 Figure 9와 Table 1에 나타난 것과 같이 분쇄물 저장 후, 1일째 일시적인 온도하락이 있었으나, 2일째 저장시에 온도의 급상승(178 °C) 현상이 관찰되었으며, 이에 비례하여 온도 급상승이 관찰된 일시의 기상상태

Figure 8. Replay experiment.

Figure 9. Temperature changes measurement of shredded waste tires stored in the room.

Table 1. Temperature and Humidity in Accordance with Time Change of Shredded Waste Tire in Indoor Storage

Hours (h)	0	24	36	48	60	60	72	84	96
Temperatures (°C)	111.2	88.5	92.8	178.2	108.1	89.7	75.7	60.3	56.7
Humidity (%)	15	17	68	97	91	86	21	20	22

는 기상청 일기 데이터를 검색한 결과 비가 내리고 습도가 100 %에 근접한 매우 높은 상태였다. 또한 Figure 11(c)에서 나타난 결과 측정 시간대에 탄화현상 및 미소한 연기발생이 관찰되었다. 또한 Figure 9와 Table 1에서 보는바와 같이 4일 저장 후 분쇄물의 온도가 급락하여 더 이상의 열축적 등이 일어나지 않는 것으로 판단되어 Figure 11(a, b)에서 보는바와 같이 500 kg 마대의 분쇄물을 발굴한 결과, 앞서 언급한 것처럼 중앙부위에서 부분적으로 탄화된 흔적이 관찰되는 바, 열축적된 분쇄물이 산화과정을 거치면서 분쇄물 일부에 탄화가 진행되었지만 자연발화에 이르게 하는 조건은 미달되어 자체 진화된 것으로 판단된다.

그리고 온도상승이 가장 높았던 실험 2일째(48 hours) 날씨는 기상상태가 흐림, 25일에는 비가 내림으로 인하여 실험실 내부의 습도가 높았던 점으로 보아, 습도가 일정부분 분쇄물의 열축적 과정에 촉매 역할을 하였을 것으로 판단이 된다.

3.2 페타이어 분쇄물 구성성분 분석

다음 Figure 12는 열분해 장비 JCL-22 및 성분분석 장비 GC/MS를 이용하여 분석물 1(Unburnt)의 화학적 구성성분을 분석한 것으로 고무가 62 %, 카본블랙이 31 %, 산화아연이 2 %, 황 및 아세틸렌이 각각 1 % 함유되어 있는데 반해 Figure 13은 분석물 3(Burnt)으로서 강열시에 페타이어 분쇄물의 구성성분의 변화이다. 살펴보면 무게감량

Figure 10. Temperature measurement in replay experiment according to the time elapsed.

Figure 11. Carbide excavation.

Figure 12. Chemical composition of waste tire particle (unburnt, %).

Figure 13. Chemical composition of waste tire particles (burnt, %).

Figure 14. Analysis of waste tire Particle elemental composition (almost unburnt, %).

이 88%가 되고 유기물 8%, 폴리머 2%, 카본블랙이 2%, 재(ash)가 없는 것으로 분석되었다.

또한 Figure 14는 분석물 2(Almost Unburnt)의 구성성분을 분석한 것으로 즉 연소초기의 진화된 잔재물로서 카본 83%, 수소, 7%, 황 1%, 산소 3%, 질소 0%, 재(ash)가 6%로 분석되었다. 이상의 분석에서 알 수 있듯이 페타이어에 강열시에는 카본블랙이 거의 2.5배 정도로 급격히 증가하는 구성성분을 보이고 있다.

3.3 TGA, DTA, DTG 비교분석^(6,7)

Figure 15는 페타이어분쇄물의 TGA, DTA, DTG 분석

Figure 15. Analysis of TGA-DTA, DTG thermogram.

자료로서 자세히 살펴보면 우선 TGA분석은 왼쪽 좌표를 이용한 유연한 곡선으로 온도가 약 200 °C에서 300 °C 사이부터 중량손실이 나타나고 있다.

또한 500 °C 이상에서는 중량손실이 없는 것으로 보아 ash라고 말할 수 있다. DTA 그래프는 열흡수와 방출량을 알아볼 수 있는 그래프로서 TGA와 더불어 실시할 수 있는 실험으로 DSC데이터라고 말할 수 있다. Figure 15에서 보면 시료의 녹는점은 166.15 °C이고, 여러 부분에서 변곡선의 그래프가 나오는데 이것은 시료가 한 물질이 아니라 다른 물질들이 함께 섞여 있어서 이것들의 녹는점이라고 말할 수 있다. 아울러 166.15 °C에서 질량감소가 일어나고 있는 점에서의 물질은 polypropylene 정도의 고분자 물질이라고 말할 수 있고, 400 °C 및 500 °C 부분 및 1000 °C 이상에서 다른 물질이 또있다고 말할 수 있다. 마지막으로 Figure 15에서 DTG값은 점선으로 나타낸 것으로 이것은 미분화 된 반응률을 나타낸 것으로 즉 시료의 분해속도를 알려주는 것인데 475 °C에서 가장 이 시료가 열에 의해 분해되어 중량이 감소하는 최대 온도라는 것을 알 수 있다. 아울러 peak수, 모양, 위치로부터 시료의 종류나 성질을 Figure 18 처럼 정성적으로 파악할 수 있고, peak의 넓이는 엔탈피의 변화에 해당하므로 반응열의 정량적측정이 가능한데 이에 따른 반응열의 데이터(값)은 아래와 같은 kerr과 kulp⁽⁵⁾에 의한 반응열 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$dH = qk/m \int_{\beta}^{\alpha} dTdt$$

여기서 dH는 반응열, m은 시료의 질량, q는 기기의 기하학적구조에 따른 정수, k는 시료의 열전도도, dTdt는 기록계에 기록된 peak의 넓이이다. 또한 여기서의 α , β 는 $T_s - T_r = \Delta T$ 의 온도 차이에 의한 그래프를 위해 사용되는 변수로서 즉 온도의 함수라고 말할 수 있다. 이 함수의 면적을 구하는 것이 반응열을 구하는 기본 식이 되는 것이고 따라서 T_{α} 는 그래프에서 곡선이 시작되는 부분이고, T_{β} 는 곡선이 끝나는 부분으로서 그래프의 면적을 구하는 적분공식이다. 따라서 α 는 ΔT 의 끝, β 는 ΔT 는 시작을 의미한다.

Table 2와 3은 열분석시험기(DSC)를 이용하여 페타이어

Table 2. The Test Results of the Standard Substance

Material	Benzoyl peroxide (BPO)		2,4-Dinitrotoluene (DNT)	
Purity	97 %		99.4 %	
No. of Test	Exothermic onset temperature (°C)	Calorific value (cal/g)	Exothermic onset temperature (°C)	Calorific value (cal/g)
1	109.6	288.7	321.9	499.8
2	108.9	283.3	289.6	496.4
3	108.7	283.7	315.8	491.1
4	109.9	284.2	310.0	491.9
5	109.1	282.5	316.9	532.8
Average	109.2	284.5	312.7	502.4

Table 3. The Test Results of the Shredded Waste Tires

No. of Test	Exothermic onset temperature (°C)	Decomposition temperature (°C)	Calorific value (cal/g)
1	44.48	49.27	73.26
2	41.94	47.77	78.91
3	44.37	49.15	73.40
4	44.35	49.21	74.34
5	44.26	49.08	73.51
Average	43.73	48.90	74.68

분쇄물(Unburnt)의 발열량을 계산함으로써 자기반응성의 유무를 검토해보기로 한 결과 표준물질과의 값보다도 낮게 결과치가 나와 자기반응성은 없는 것으로 분석되었다.

살펴보면 표준물질인 과산화벤조일(BPO)의 평균 발열개시온도와 발열량은 109.2 °C, 284.5 cal/g로 분석되어 폐

Figure 17. The result of the calculation of the shredded waste tire using DSC. **Figure 17.** The result of the calculation of the shredded waste tire using DSC.

타이어분쇄물의 평균 발열개시온도 및 발열량인 43.73 °C, 74.68 cal/g이 아주 낮은 영역에 존재함을 Figure 17에서 볼 수 있다. 아울러 ASTM E 659-78⁽⁷⁾을 이용한 페타이어 분쇄물의 탄화 시작점 등 분석한 결과 탄화시작점 176.9~196.9 °C 사이였으며, 측정결과에서 알 수 있듯이, 탄화시작점은 분쇄물의 탄화가 매우 낮은 온도(176.9 °C)에서도 시작되는 것으로 분석되었으며, 각종 연구 자료에서 분석된 열분해가 발생하는 온도(166.5 °C)와 비슷한 온도대에서 탄화가 시작되는 것으로 보아, 분쇄과정에서 높은 열이 축적된 분쇄물이 산화반응이 진행되어, 저장된 분쇄물이 탄화되는 온도까지 쉽게 접근이 가능할 것으로 보이며, 탄화시 발생하는 각종 유증기 등에 의해 발화될 가능성이 높을 것으로 판단된다. Figure 16, 18은 열분해 장비 JCL-22 및 성분분석 장비 GC/MS를 이용하여 시간경과에 따라 찾아낸 페타이어 분쇄물에 포함된 산화성물질 및 발화성 물질의 구조식이다. 이것은 MSDS(Materials Safety Data Sheet)를 참조한 분석결과로는 3.89분 경과시 p-xylene, 4.35분 경과시 cyclohexanone, 5.85분 경과시 aniline, 6.86분 경과시 D-limonene 등 산화 발화가능성이 큰 물질 등이 검출되었다.

Figure 16. Oxidizing & self-reactive substances detected by GC.

Major occurring substance			
6.86 min: D-Limonene
Flash point : 34 °C, Ignition point : 237 °C			
Oxidation possibility greater, Storage Caution			
10.08 min: Benzothiazole
Flash point : 113 °C, Ignition point : 565 °C			
Oxidation possibility littleness			
13.08 min: Dodecanoic acid
Flash point : 395 °C, Ignition point : Not known			
Oxidation possibility littleness			
22.63 min:
N-(1,3-dimethylbutyl)-N'-Phenyl-1,4-Benzenediam			
Flash point, Ignition point : Not known			
Substance that occurs within 0.9 ~ 1 minute			
n-methyltaurine		2-chloro-hexane Ignition possibility
Sulfur dioxide		Cyclopentene Oxidation, Ignition possibility
Methylene cyclobutane		1,3-cyclopentadiene
1,3-pentadiene
Oxidation, Ignition possibility			
Others			
1.56 min : cyclohexene		7.89 min: 1-methyl-(1-methyl ethenyl)-benzene Flash point: 59.4 °C
Flash point : 43 °C			
3.89 min: p-xylene		8.53 min: 2-ethyl hexanoic acid Flash point : 114°C
Flash point : 21~27 °C, Oxidation possibility			
4.35 min: cyclohexanone		12.86 min: N-cyclohexyl cyclohexanamine Flash point : 96 °C
Flash point : 46 °C			
Ignition point : 420°C			
Oxidation possibility			
5.85 min: aniline		13.42 min : phthalimide
Flash point : 70°C			
Ignition point : 615 °C			
Oxidation possibility			

Figure 18. Analysis substance of TGA, DTA, DTG Thermogram.

3.4 DSC, TGA 열분석 결과

앞서 언급한대로 페타이어 분석대상물을 3가지로 분류하여 실험을 수행하였다. 페타이어 분석물 1(Unburnt)은 전혀 타지 않은 것, 페타이어 분석물 2는 거의 타지 않은 것(Almost Unburnt), 페타이어 분석물 3은 탄 것(Burnt)으로 구별하여 열분석실험을 수행하였다. 그 결과 Figure 19에서 페타이어 분석물 1(Unburnt)은 180 °C 부근에서 열분해를 시작하는 것으로 나타났으며, 중량감소가 소폭 떨어지는 부분은 열분해가 일어나거나 다른 이물질(타이어에 들어간 섬유)이 타는 것일 수도 있다고 판단된다. 그리

Figure 19. Results of TGA change when the shredded waste tires quantity extends (unburnt).

Table 4. The Weight Loss Due to Changes of Temperature in Unburned Shredded Waste Tires

Temperature (°C)	Weight Loss (%)	Temperature (°C)	Weight Loss (%)
413.53	50.99	50.48	414.87
413.61	50.96	50.45	414.95
413.07	50.93	50.42	415.03
413.78	50.9	50.38	415.12
413.87	50.86	50.35	415.2
413.95	50.83	50.32	415.29
414.03	50.8	50.29	415.37
414.12	50.77	50.25	415.45
414.2	50.74	50.22	415.53
414.28	50.7	50.19	415.62
414.36	50.67	50.16	415.7
414.45	50.64	50.13	415.78
414.53	50.61	50.09	415.87
414.61	50.58	50.06	415.95
414.7	50.55	50.03	416.03
414.79	50.51	50	416.12

고 최초 무게의 10 % 무게 감소는 Table 5와 같이 데이터를 통해서 알 수 있는데 304.49 °C에서 최초 원료 무게의 10 % 중량감소가 있었고, Table 4에서 원료 무게의 50 % 중량감소는 416.12 °C로 분석되었다.

이는 중량감소(%)가 열에 의한 분해가 어느 정도 안정한지를 판단할 때 비교할 수 있는 데이터이기도 하는데 Figure 20은 Figure 19를 미분한 것으로 중량감소를 시간에 따라 미분한 값이다. 이 그림에서 두 개의 변곡점인 peak가 나타나고 있는데 670.26 °C에서 가장 급격하게 열분해가 일어나며, 또 다른 467.64 °C에서 열분해가 급격히 일어난다고 할 수 있다. 아마도 타이어 특성상 여러 가지 물질이 혼합되어 있기에 서로 다른 물질의 열분해 특성을 보여주는 것으로 판단된다. 다음으로 Figure 21은 페타이

Table 5. The Weight Loss Due to Changes in Temperature in Almost Unburned Shredded Waste Tires

Temperature (°C)	Weight Loss (%)	Temperature (°C)	Weight Loss (%)
304.49	90.1	431.93	50.48
304.57	90.09	432.01	50.43
304.66	90.08	432.1	50.39
304.74	90.07	432.18	50.34
304.82	90.06	432.26	50.3
304.91	90.05	432.35	50.25
304.99	90.04	432.43	50.21
305.07	90.04	432.51	50.16
305.16	90.03	432.6	50.12
305.24	90.02	432.68	50.07
305.32	90.01	432.76	50.03
305.4	90	432.84	49.98

Figure 20. Results of DTp change when the shredded waste tires quantity extends (Figure 19 derivative). **Figure 21.** Results of TGA change when the shredded waste tires quantity extends (almost unburnt).

어 분석물 2(Almost Unburnt)를 열분해 한 것으로서 페타이어 분석물 2(Almost Unburnt)도 페타이어 분석물 1(Unburnt)과 같은 거동을 보이는 것으로 분석되었다. 살펴보면 180 °C 부근에서 소량의 중량감소를 보이므로 열분해 시작온도로 판단할 수 있고, Table 5에서 나타난바와

Table 6. The Weight Loss Due to Changes in Temperature in Burnt Shredded Waste Tires

Temperature (°C)	Weight Loss (%)	Temperature (°C)	Weight Loss (%)
430.94	51.01	431.85	50.52
431.02	50.96	431.93	50.48
431.01	50.92	432.01	50.43
431.19	50.88	432.1	50.39
431.27	50.83	432.18	50.34
431.35	50.79	432.26	50.3
431.44	50.74	432.35	50.25
431.52	50.7	432.43	50.21
431.6	50.66	432.51	50.16
431.68	50.61	432.6	50.12
431.77	50.57	432.68	50.07

Figure 22. Results of DTp change when the retread quantity extends (Figure 21 derivative).

같이 10 % 중량감소 때의 온도는 305.4 °C, 50 % 중량감소 때의 온도는 432.76 °C에서 나타났다.

또한 Figure 22는 페타이어 분석물 3(Almost Unburnt)를 미분한 값으로서 페타이어 분석물 1(Unburnt)과 거의 비슷한 온도에서 두개의 피크가 나타나는데 441.69 °C와 670.20 °C에서 나타나는데 페타이어 분석물 1과 비교를 한다면 아주 미미하게 열분해 온도가 뒤쪽으로 움직인 것을 알 수 있고 이는 어느 정도 열에 의해 페타이어 분석물 2(Almost Unburnt)가 영향을 받은 것으로 판단된다. 그러나 두 개의 페타이어 분석물 모두 거의 동일한 상태라고 볼 수 있다. 페타이어 분석물 1과 페타이어 분석물 2를 비교하였을 때 Figure 23을 참고하면, 열분석 결과가 거의 동일하다고 볼 수 있다.

살펴보면 470 °C 부근에서 중량 감소가 거의 일어나지 않는데, 이는 ash로 판단되고, 두 가지 페타이어 분석물 모두 같은 ash가 남는 것으로 보아 두 물질은 모두 타지 않은 것으로 판단된다. 또한 샘플 채취에 따라 결과가 다를 수 있어서 다른 페타이어 분석물 3을 열분석 한 결과를 페타이어 분석물 1과 비교한 Figure 24를 먼저 보면 ash로

Figure 23. Results of TGA change when the shredded waste tires quantity extends (Comparison of 1 and 2 waste tires).

Figure 24. Results of TGA change when the shredded waste tires quantity extends (Comparison of 1 and 3 waste tires).

Figure 25. Results of DTP change when the shredded waste tires quantity extends (Figure 24 derivative).

남는 중량 가 다른 것을 알 수 있고, 이는 곧 페타이어 분석물 3(Burnt)이 이미 타서 재를 가지고 있다고 볼 수 있다. 여기서는 중량감소가 처음부터 나타나는데, 수분의 영향이 미치는 것으로 판단되어진다. 그리고 Figure 25는 페타이어 분석물 3의 미분값인 DTP를 나타낸 것으로 처음 페타이어 분석물 1과 페타이어 분석물 2와는 다르게 94.98°C 부근과 413.07°C에서 가장 급격하게 중량감소가 일어나는데 처음 94.98°C는 수분을 나타낸 것으로 판단되어지고 413.07°C에서는 기존 타지 않은 페타이어에서 나타나는 두 번째 픽의 온도보다는 이른 값에서 열분해가 급

격하게 일어나는 물질이라고 판단된다. 이것은 아마도 이미 한번 탄 타이어로 분자구조의 열분해가 일어나서 약해진 동일 물질(페타이어1과 페타이어2의 두 번째 peak의 물질로 판단된다. 위의 열분해 결과를 종합해 보면 성분이 불분명하고, 원료의 혼합과, 탄 것과 타지 않은 페타이어의 비교는 소결부분이 샘플 채취할 때 마다 다르기 때문에 정확한 분석은 쉽지 않지만 그래도 열분해 시 거동은 위의 Figure 19~25와 비슷할 것으로 판단된다.

4. 실험결과 고찰

이상의 실험결과를 요약해 보면 재연실험을 통하여 관찰한 결과 2일째 저장시에 온도의 급상승(178°C) 현상이 관찰되었으며, 열분석시험인 DTA 분석 결과도 166.15°C에서도 중량감소가 일어나는 것으로 분석되었다. 아울러 DSC, TGA이용한 페타이어 분석물 1(Unburnt)의 DSC, TGA 실험결과도 180°C 부근에서 열분해를 시작하는 것으로 나타나 페타이어의 발화 시작점은 160~180°C라고 말할 수 있다. 또한 페타이어 시료를 1일~4일 간 실내저장한 뒤, 온도·습도 등의 조건을 여름철과 가까운 환경으로 조성하여 실험한 결과, 2일경과 시에 분쇄물의 온도가 급상승하고, 분쇄물 내부에서 부분적으로 탄화된 흔적을 볼 수 있었다. 결국 DSC, TGA실험의 반응결과를 볼 때, 냉각된 상태의 분쇄물에서는 자연발화의 가능성이 낮은 반면에, 과쇄·분쇄시에 발생된 100°C 내·외 고열이 축적된 분쇄물을 저장·보관 시에는 분쇄물에 포함된 화학적물질의 산화반응으로 열이 상승되고 그 영향으로 온도가 지속적으로 상승함에 따라 열분해를 촉진시키고 열상승이 가속화되어 마침내 발화에까지 이르게 하는 실험 결과를 도출하였다. 또한 분쇄공장에서 발생한 화재사례와 실험 결과에서 알 수 있듯이 각 공장에서 화재가 발생한 일시의 기상상태를 살펴보면, 눈 또는 비가 내리거나 습도가 매우 높은 일시에 대부분의 화재가 발생하였으며, 재연실험에서도 온도가 급상승한 시간대에는 비가 내려 습도가 매우 높았던 점을 보면, 습도가 발화에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있었다. 아울러 GC/MS를 이용하여 불에 타지 않은 것과 불에 탄것의 타이어 분쇄물의 화학적 구성성분을 분석한 결과 불에 타지 않은 것의 카본블랙은 31%였고, 불에 탄 것은 카본블랙이 31%로 분석되어 페타이어에 강열시에는 카본블랙이 거의 2.5배 정도로 급격히 증가하는 구성성분을 보이고 있다. 또한 자기반응성실험에서는 표준물질인 과산화벤조일(BPO)과 비교시에 낮은 영역에 위치하고 있어 페타이어 분쇄물의 자기반응성은 없는 것으로 분석되었다. 이상의 분석에서 나타난 것처럼 페타이어분쇄물의 화재발생현상은 산화반응으로 온도가 상승됨에 따라 미세한 열분해가 진행되는 과정에서 생성된 가스, 석유류 등 화학물질이 화학적 반응으로 열상승의 가속화를 촉진시키고, 외적요인으로 저장된 장소의 태양열, 산소

공급, 습도 등의 환경적 요인과 함께 산화반응의 가속화로 이어져 자체적으로 발화되는 것으로 분석되었다.

5. 결 론

현재까지의 실험결과를 토대로 페타이어 분쇄물의 자연 발화요인 및 과정을 요약하면, 열축적 된 분쇄물을 대형 마대(500 kg)에 단층 또는 복층으로 다량 저장하여 축적된 열이 외부로 배출되지 못하고 지속적인 열축적 진행되고, 열축적 된 분쇄물의 각종 산화성 물질의 산소와 접촉하여 산화반응이 진행되는 것으로 분석되었다. 따라서 현장에서의 화학적 요인에 의한 자연발화가능성 및 페타이어 분쇄물의 자연발화 방지대책 방안으로 다음과 같이 제안하고자 한다. 먼저 자연발화 위험성에 대한 화재예방 대책으로는 특수가연물에 대한 저장·취급 기준 등 관련법규 강화해야한다. 고무조각 등은 소방법 상, 3000 kg 이상 취급시 특수가연물의 저장·취급기준에 의해 저장·취급하도록 하고 있으나, 대부분의 공장은 공간부족 등의 사유로 저장·취급기준이 지켜지지 않고 있으므로, 특수가연물의 저장·취급에 대하여, 위험물에 준하는 시설적용으로 허가 또는 신고를 의무화하도록 법 개정의 필요성이 있다. 아울러 파쇄·분쇄기에 대한 제작기준도 강화해야한다. 분쇄기 제작시 파쇄·분쇄기에 일정온도 상승시 자동차단장치를 설치토록 하여 분쇄기 과열 및 분쇄물의 열축적을 사전방지토록 제작기준을 강화해야한다. 둘째로는 관계자에 대한 교육 및 지도점검 강화측면으로 분쇄시 열축적이 적거나 없는 냉동파쇄방식 등의 가공공정으로 전환유도를 고려해야 하며 현재 파쇄·분쇄물을 대형 마대(500 kg)로 저장하는 방식에서, 마대를 소형화하여 분쇄물을 분산 저장하는 등의 방법으로 열축적을 방지해야한다. 또한 분쇄물 저장시 분쇄물 간의 이격을 두어 열축적을 방지하고 화재시 초기 진화를 위하여 자체 소방대를 이용한 방화순찰을 강화해야한다. 이상의 연구결과에 있어서 본 실험에서 취득된 자료가 페타이어 분쇄물의 자연발화를 포함한 각종 화학화

재 등의 현장감식과 관련업체 관계자들의 화재안전관리에 있어서 작은 도움이 되기를 기대한다.

감사의 글

본 논문은 2012년도 호원대학교 교내학술연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. MEMA, 2011 Statistics of Fire Yearbook in Korea, National Emergency Management Agency (2011).
2. G. A. Lee, "Industrial Waste Recycling R&D Program; Pyrolysis Burner Development by Water Drop Expansion", Ministry of Education, Science and Technology (2003).
3. J. W. Choi, Y. S. Mok and S. L. Kim, "A Study on Spontaneous Ignition Estimation of Granulated Activated Carbon", The Korean Society and Safety, Vol. 6, No. 4, pp. 66-72 (2005).
4. J. W. Choi and Y. S. Mok, "A Study on the Autoignition of Granulated Activated Carbon with Change of Oxygen Concentration", The Korean Society and Safety, Vol. 10, No. 2, pp. 84-91 (1995).
5. J. K. Ryu, "Recover Useful Components of Waste Tires by Pyrolysis", Korean Society of Waste Management, Vol. 13, No. 4, pp. 522-532 (1995).
6. J. W. Choi, Y. S. Mok and D. M. Ha, "A Study on Spontaneous Ignition of Hydroxy Propyl Methyl Cellulose", The Korean Society and Safety, Vol. 7, No. 1, pp. 34-40 (2001).
7. J. W. Choi, Y. S. Mok, K. Ohk and S. H. Sakon, "A Study on Spontaneous Ignition of Painting Waste", The Korean Society and Safety, Vol. 14, No. 2, pp. 90-96 (1999).