

산화성고체의 연소위험성 평가

김승일 · 송영호 · 강민호 · 정국삼

충북대학교 안전공학과

I. 서론

산화성 물질의 위험성 평가는 오랫동안 경험에 의해서 다루어져 왔으나 근래에 들어서 UN의 권고에 의하여 산화성 물질과 가연물을 혼합하여 연소시킬 때에 그 특성을 측정하여 위험성을 평가하는 방법이 발표되고 있다. 국내의 경우, 산화성 물질은 소방법상 위험물 제1류 및 제6류에 속하여 있는 것으로서, 그 위험성은 산화성 물질 단독으로 또는 가연물과의 혼합에 의해서 폭발성 또는 폭발적 연소성을 가지는 경우가 있어 사고의 위험이 매우 높다고 알려져 있다. 그러나 현재 국내의 소방법상에는 법으로 규정하고 있는 위험물 뿐만 아니라 새로운 위험물질과 이의 혼합 또는 화합물에 대한 위험성을 판별하는 기준을 제시하지 못하고 있는 실정이어서 이를 위한 체계적인 시험법의 요구가 필요한 것이다. 따라서, 본 연구는 국내 소방법상 위험물 중 제1류로 구분되고 있는 산화성고체에 대한 연소위험성을 평가하기 위한 보다 체계적이고 재현성 있는 판별 기준을 제시하여 보고자 하였으며, 이를 통하여 기준 시험법의 정립을 기하기 위한 기술자료로서 활용하여 보고자 하였다.

II. 실험

II-1 혼합시료의 조제

본 실험에 사용된 혼합시료는 산화성고체와 조연제(助燃劑)의 일정 혼합물로서, 산화성고체로는 국내 소방법상 제1류 위험물이며, UN의 위험물 수송 전문가 위원회가 산화성 물질로서 분류하고 있는 것¹⁾ 중에 Table 1.에서와 같은 11종의 산화성고체의 시약용 물질을 취하였고, 또한 조연제로는 α 형의 cellulose 분말을 사용하였는 바, 이들 시료와 조연제는 혼합사용 전에 수분의 영향을 배제하고자 건조기에서 각각 일정시간 건조시키고 desiccator내에 보관한 것을 혼합시료용으로 취하여 사용하였다. 또한 이들 산화성고체와 cellulose는 일정혼합비로 조제하여 충분히 혼합시킨 것이며 원추형 cap (D:H=7:4)에서 성형한 것을 혼합시료로 사용한 것이다.

Table 1. Classification of used oxidizing solids

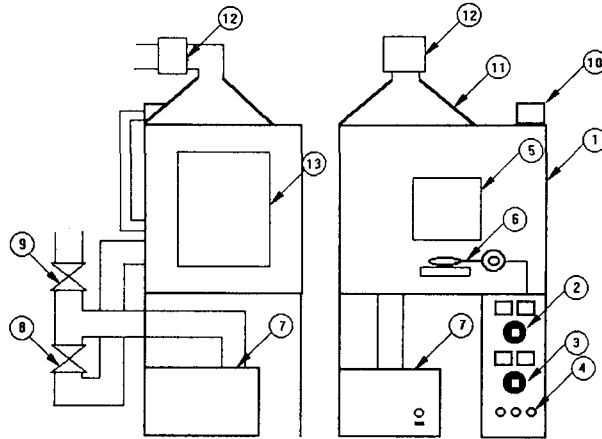
cation	anion
Na ⁺	bromate chlorate perchlorate nitrite
K ⁺	nitrite bromate perchlorate permanganate
Li ⁺	nitrate
Ca ²⁺	hypochlorite
Ba ²⁺	peroxide

II-2 실험 장치 및 방법

본 실험에서 사용한 연소시험 장치는 Fig. 1과 같으며 연소실(80×80×80cm)의 내면은 내열성 재료를 사용하였고, 연소실내의 연소상황을 관찰할 수 있도록 내열 유리창을 부착하였으며 유독성가스의 배출을 위해 강제배기용 fan을 연소실 상부의 후드에 설치하였다. 또 실내의 분위기 온도를 위해서 니크롬선 발열체(9kW)에 의해 상온~약 600℃까지의 범위로 제어할 수 있는 programmable temperature controller(PID型)를 설치하였으며 상대습도는 spot型 공기조절기로, 공기 유속은 oxygen indexer 및 air compressor에 의해 조절되도록 하였다.

II-3 실험 방법

산화성 고체와 cellulose를 일정 mole fraction으로 혼합한 시료를 담은 원추형(D:H=7:4) 성형cap을 내열판 위에 얹어놓아 퇴적체로 만든 것을 정치시켜 연소실내의 중앙부에 위치시킨다. 착화원은 두께 약 1mm의 점화용 니크롬 열선으로, 퇴적시료의 밑면으로부터 원추높이의 1/5 지점의 시료 둘레 표면에 약 900℃로 가열된 니크롬 열선을 착화될 때까지 접촉시켰다. 이 때, 연소실 내의 분위기 온도는 상온(18℃)에서 180℃까지의 일정 온도 하에서 각 시료별로 3회의 착화 연소실험을 통해 측정된 측정치를 산술평균한 값을 연소시간으로 정하였다. 또한 분위기 온도를 일정 온도 하에서 숙성시간을 변화시켜 숙성시간에 따른 연소시간을 측정하여 보았다.



- | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| ① Combustion chamber | ② Ignition coil voltage regulator |
| ③ Heating coil voltage regulator | ④ Power switch |
| ⑤ Opening window | ⑥ Ignition coil |
| ⑦ Spot air conditioner | ⑧ Velocity valve of wind I |
| ⑨ Velocity valve of wind II | ⑩ Supersonic waves humidifier |
| ⑪ Duct | ⑫ Ventilation fan |
| ⑬ Door | |

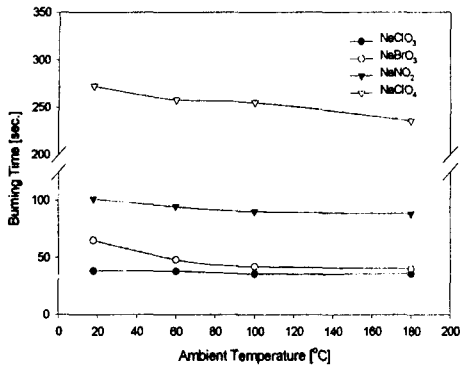
Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

III. 실험 결과

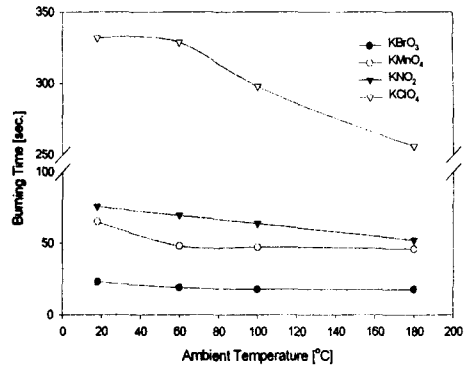
III-1. 분위기 온도변화에 따른 연소시간의 변화

Fig. 2의 (a) ~ (c)에 나타낸 측정치는 11종의 산화성 고체를 cellulose와 0.12M씩 1:1의 mole fraction으로 혼합한 시료를 연소실 내에서 5분 동안 숙성시키고, 분위기온도를 18 ~ 180℃로 변화시켰을 때의 연소시간의 경향을 나타낸 것이다. 이에 의하면, 전체적으로 분위기 온도가 증가할수록 연소시간은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 연소성은 일반적으로, $KBrO_3 > NaClO_3 > NaBrO_3 > KMnO_4 > KNO_2 > NaNO_2 > BaO_2 > Ca(ClO)_2 \cdot 3H_2O > LiNO_3 > NaClO_4 > KClO_4$ 순으로써 브롬산염이나 염소산염 및 과망간산염은 상대적으로 연소속도가 비교적 빠른 반면에 과염소산염은 보다 낮은 연소속도를 나타내며 잘 타지 않는 간헐연소의 현상을 보였다. 참고로, 분위기온도가

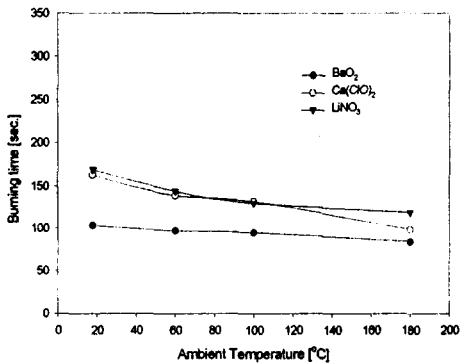
18°C에서 180°C까지 상승시의 상대습도는 37[%]에서 5[%]까지 낮은 값으로 측정되었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Effect of ambient temperature on the burning time of oxidizing solid-cellulose mixtures

(air velocity : 0.08m/s, maturing time : 5min.)

(a) oxidizing solids : Na⁺ salts

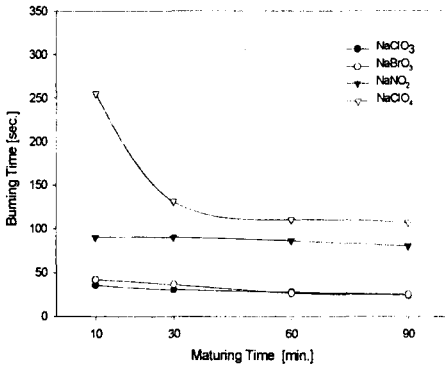
(b) oxidizing solids : K⁺ salts

(c) oxidizing solids : others

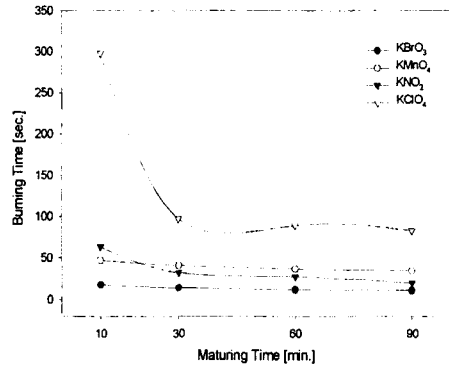
III-2. 숙성시간 변화에 따른 연소시간의 변화

Fig. 3에서는 11종의 산화성 고체 - cellulose 혼합(0.12M씩 1:1의 mole fraction) 시료의 100°C 분위기온도 하에서 숙성시간 변화에 따른 연소시간의 경향을 나타낸 것인데, 전체적으로 숙성시간의 증가에 따라 연소성이 좋아 연소시간이 단축되고 있음을 알 수 있다. 특히, NaClO₄와 KClO₄의 경우는 숙성시간을 30분 유지시키면 보다 연소가 촉진되어 연소시간을 단축시켜, 5분의 숙성시간에서 간헐연소를 일으켜 가장 연소가 느린

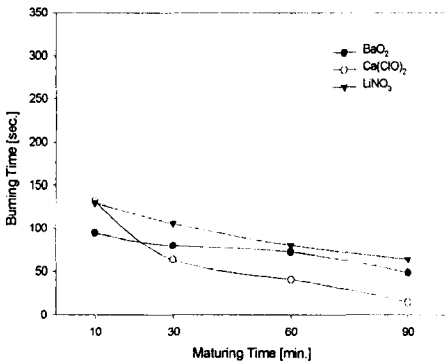
것으로 측정되었던 경우와는 달리 연소가 연속적으로 이루어지고 있음을 나타내고 있었다. 그리고, $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 경우는 숙성시간을 증가시킴에 따라 연소성이 좋아 보다 빠른 연소속도를 나타내고 있었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Effect of maturing time on the burning time of oxidizing solid - cellulose mixtures

(ambient temp. : 100°C, RH : 15%, air velocity : 0.08m/s)

(a) oxidizing solids : Na⁺ salts

(b) oxidizing solids : K⁺ salts

(c) oxidizing solids : others

이와 같이, 분위기온도를 일정하게 하고 같은 조건하에서 숙성시간을 증가시켰을 때, 역시 연소시간이 감소하는 것을 나타내고 있고, 이는 퇴적체 내부로의 열전달이 숙성시간이 오래될수록 원활하게 이루어져 연소에 소요되는 시간이 감소한다는 것을 알 수 있었다.

IV. 결론 및 고찰

산화성고체의 연소위험성 평가를 위하여 산화성고체 - cellulose의 원추상 퇴적 혼합 시료를 착화시켜 연소성을 비교 검토하여 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 연소를 위한 분위기온도의 상승 변화에 따라 연소속도도 전반적으로 빨라지고 있는데, 가장 연소성이 좋은 것으로는 KBrO_3 , 그 다음으로는 NaClO_3 및 NaBrO_3 와 같은 염소산염과 브롬산염이었으며, 가장 연소성이 좋지 않은 것은 NaClO_4 및 KClO_4 와 같은 과염소산염이었다.
2. 100°C 의 연소 분위기 하에서 숙성시간의 변화에 따른 연소속도는 숙성시간을 증가시킬수록 보다 연소성이 좋아지고 있었다. 가장 연소성이 좋은 것은 KBrO_3 이었으며, 특히, $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 의 경우는 숙성시간이 증가할수록 연소속도가 보다 빠른 경향을 나타내었다.
3. 산화성고체와 같은 위험성 물질의 경우, 분위기온도와 숙성시간 및 상대습도, 공기 유속 등에 따라 연소성이 달라지고 있어, 이들 물질들을 저장·취급하는 장소에서는 이들 인자들을 고려한 상태 조건별로 연소위험성을 판정하는 기준을 각각 정립하여야 할 것이다.

V. 참고문헌

- 1) United Nations, Committee of Experts on the Transport Dangerous Goods, ST/SG/AC/CPR. 13/Add. 10, Annex to the Draft Report Addendum 10, Tests Adopted by the Committee, Annex, Chapter 11-Special Recommendation Relating to Class 5, 10 December 1986.
- 2) Y.Uehara and T. Nakajima: Proposal of a New Test Method for the Classification of Oxidizing Substances, J. Hazardous Materials, pp. 10, 89 (1985)
- 3) 吉田忠雄: 化工品組成物の危険性に関する単一値による評価法, 工業火薬協会誌, 39, p.149(1978)
- 4) 吉田忠雄: 反応性化学物質と化工品の安全, 大成出版社, p.277~291 (1988)
- 5) 上原陽一: 危険物第1類および第6類試験法, 安全工学, Vol.27, No.4 (1988)
- 6) 鄭国三, “酸化性物質의 燃燒危險性 評價”, 忠北大学校 産業科学技術研究所 論文集, pp.4, 55 (1990)