

# 산화성고체-셀룰로오즈의 연소위험성(II)

허익수 · 송영호 · 강민호 · 정국삼

충북대학교 안전공학과

## 1. 서론

산화성 물질은 소방법상 위험물 제1류 및 제6류에 속하여 있는 것으로서, 그 위험성은 산화성 물질 단독으로 또는 가연물과 혼합에 의해서 폭발성 또는 폭발적 연소성을 갖는 물질로서, 이를 위한 위험성 평가는 현재 국내의 소방법으로 규정하고 있는 위험물에 대한 연소 및 반응위험성과 같은 제반 위험성을 판별하는 기준이 없어 이를 위한 체계적인 시험법의 요구가 필요한 것이다. 따라서, 본 연구는 국내 소방법 중 위험물 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.

## 2. 실험

### 2-1 혼합시료의 조제

본 실험에 사용된 혼합시료는 산화성고체와 조연제의 일정 혼합물로서, 산화성고체로는 국내 소방법상 제 1류 위험물이며, 국제해상기구에서 산화성 물질로서 분류하고 있는 것중에 Table 1.에서와 같은 Na염과 K염의 시약용 물질을 취하였고, 또한 조연제로는  $\alpha$ 형의 cellulose 분말을 사용하였다. 이들 산화성고체와 조연제는 혼합사용 전에 수분의 영향을 배제하고자 건조기에서 각각 일정시간 건조시켰으며, 혼합시료는 선정된 산화성고체와 cellulose를 일정비로 조제한 30g을 충분히 혼합시킨 후, 원추형 cap(D : H = 7 : 4)에서 성형한 것을 혼합시료로 사용하였다.

Table 1. Classification of used oxidizing solids

cation	anion	
Natorium(Na <sup>+</sup> )	bromate(BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	
Kalium(K <sup>+</sup> )	chlorate(ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	perchlorate(ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
	nitrite(NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	nitrate(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )

### 2-2 실험장치

본 실험에서 사용한 연소시험 장치는 그림.1 과 같으며 연소실(80 × 80 × 80cm)의 내면은 내열성 재료를 사용하였고, 유독성가스의 배출을 위해 강제배기용

fan을 연소실 상부의 후드에 설치하였다. 또 실내의 분위기 온도를 위해서 니크롬 선 발열체(9kw)에 의해 상온 약 600℃까지의 범위로 제어할 수 있는 PID온도조절기를 설치하였으며 상대습도는 spot型 공기조절기로, 공기 유속은 air compressor에 의해 relacity valve로 조절되도록 하였다.

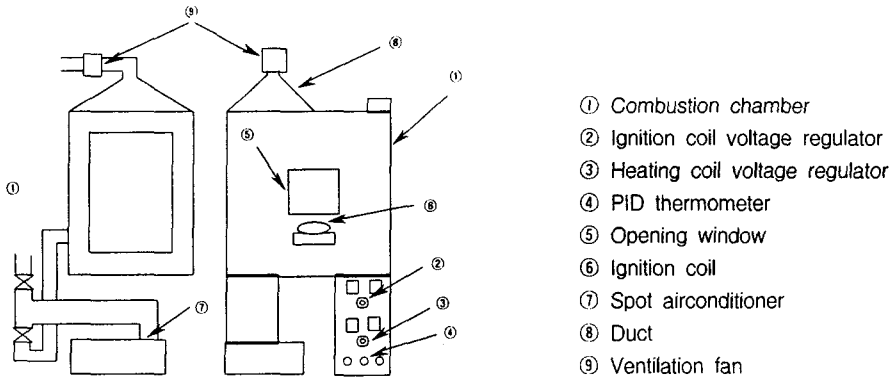


그림.1 Schematic diagram of experimental apparatus

### 2-3 실험방법

산화성 고체와  $\alpha$ -cellulose를 일정 mole비로 혼합한 시료를 원추형 cap으로 성형시킨 퇴적체를 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 원형열선을 착화될 때까지 접촉시켰다. 이 때, 연소실 내의 분위기 온도는 200℃이내에서, 숙성시간은 60min 이내, 각각 변화시킨 일정조건하에서 착화실험을 행하였다.

각 시료별로 3회의 착화 연소실험으로 산술 평균하여 실험 값으로 정하였다.

## 3. 실험결과

### 3-1. mol비 변화에 따른 연소시간의 변화

그림 2의 (a), (b)에 나타낸 측정치는 Na염과 K염의 산화성고체와 조연제인  $\alpha$ -cellulose의 혼합비를 0.3:0.7에서 0.9:0.1의 mole fraction으로 변환시킨 30g의 혼합시료에 대한 것이다. 이 경우, 혼합시료의 착화는 연소실 내의 분위기온도를 상온에서 5[℃/min]의 속도로 승온시켜 100[℃]에 도달하였을 때 측정하였다.

측정 결과에 의하면, 혼합시료중의 조연제인  $\alpha$ -cellulose의 함량이 10~20[mole %]인 경우가 연소가 잘 이루어졌다. 따라서, 전반적으로 볼 때, 가장 연소성이 좋은 조건은  $\alpha$ -cellulose의 함량이 15[mole %]인 경우로서, 이 경우의 연소성을 비교하여 볼 때, 산화성고체가  $KBrO_3 \approx NaBrO_3 > NaClO_3 \approx KClO_3 > KNO_2 > NaNO_2 > NaClO_4 > KClO_4$  순이었다. 즉 브롬산염이나 염소산염의 혼합시료는 화염이나 섬광을 일으키면서 상대적으로 연소가 빠르게 진행된 것에 비하여 과염

소산염의 경우는 보다 낮은 연소성으로, 간헐연소의 현상을 보이기로 하였다.

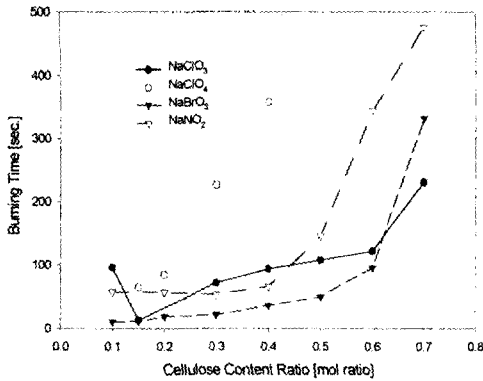


그림 2(a)  $\text{Na}^+$  salts

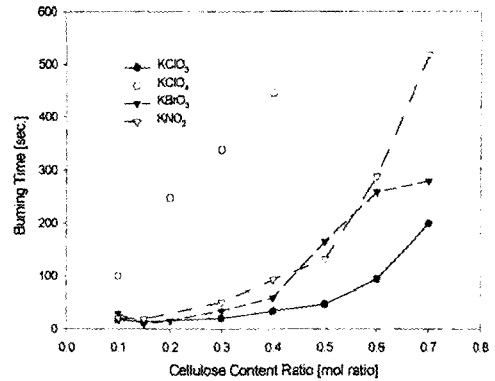


그림 2(b)  $\text{K}^+$  salts

그림 2. Effect of Cellulose Content Ratio on the Burning Time of Oxidizing solid-Cellulose Mixtures

### 3-2 분위기 온도 변화에 따른 연소성

그림 3에서는 산화성 고체-cellulose(0.85 : 0.15의 mole비) 혼합시료를 50~200 [°C]의 분위기에서 10[min] 동안 숙성시켰을 경우의 연소시간 측정값을 나타낸 것이다.

분위기 온도의 상승에 따라 연소성을 증가하였는데, 전반적으로 연소성은 브롬산염 > 염소산염 > 아질산염 > 질산염 > 과염소산염의 순서를 보였으며, 특히 산화성고체가  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{KNO}_2$  및  $\text{KNO}_3$ 인 경우의 혼합시료는 200[°C]이내의 분위기온도에서 자연발화 되었다. 참고로, 분위기 온도가 50[°C]에서 200[°C]까지 상승시의 상대습도는 18[%]에서 4[%]까지 낮은 값으로 측정되었다.

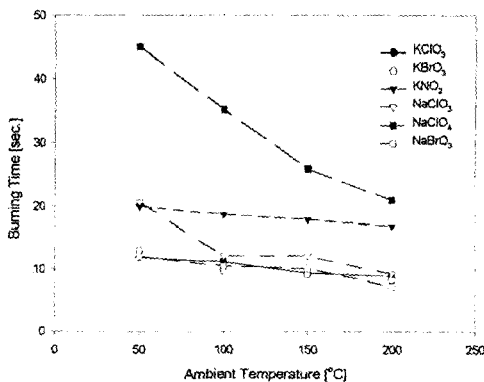


그림 3. Effect of ambient temperature on the burning time of oxidizing solid-cellulose mixtures

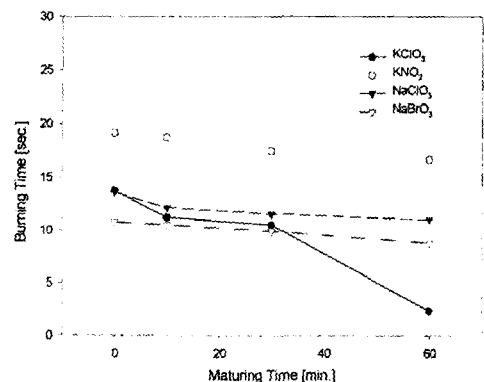


그림 4. Effect of maturing time on the burning time of oxidizing solid-cellulose mixtures

그림4에는 산화성고체-cellulose(0.85 : 0.15)의 mole비) 혼합시료의 100[℃]의 분위기 온도하에서 숙성시간을 0 ~ 60[min]으로 변화시킨 경우의 연소시간의 경향을 나타낸 것이다. 전반적으로, 숙성시간의 증가에 따라 시료내의 온도 상승으로 연소성이 좋은 것을 알 수 있다. 특히, 산화성고체가 KClO<sub>3</sub>인 경우의 혼합시료는 60[min]의 숙성에서 2.32[sec]의 매우 짧은 연소시간을 나타내었다. 그리고, 연소성이 다른 염에 비해 상대적으로 좋은 않았던 과염소산염의 경우는 숙성시간을 증가시키면서 보다 연소성이 좋아 연소시간을 단축시키고 있다. 따라서 위험성의 측면에서 볼 때, 일정 분위기 온도 이상에서 장시간 숙성시킬 때 연소위험이 증가된다고 할 수 있다.

이와 같이 분위기 온도를 일정하게 유지된 조건하에서 숙성시간을 증가시키면, 혼합시료 퇴적체 내부로의 열전달 및 열 축적이 이루어져 보다 연소성이 좋아지는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

산화성고체의 연소위험성 평가를 위하여 Na염과 K염의 산화성고체와 cellulose와의 원추상 퇴적 혼합시료 30g을 착화시켜 연소성을 비교하여 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 산화성고체를 연소시키는데 가장 적합한 조연제 cellulose의 혼합비는 전반적으로 15 mole% 이었다.
2. 산화성고체의 연소성을 비교하여 볼 때, 가장 연소성이 좋은 것은 브롬산염이었고, 그 다음으로는 염소산염이었고, 가장 연소성이 좋지 않은 것은 과염소산염이었다.
3. 연소를 위한 분위기온도 및 숙성시간을 증가시킬수록 혼합시료내의 열축적 및 온도상승으로 연소속도가 보다 빠른 경향을 나타내었다.

#### 참고문헌

- 1) United Nations, Recommendation on the Transport of Dangerous Goods. Fifth Revised Edition, 1988
- 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) 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, 1986
- 4) 鄭國三, “酸化性物質이 燃燒危險性 評價”, 忠北大學校 産業科學技術研究所 論文集, pp.4, 55(1990)