

산화성고체 - 조연제 혼합물의 연소에 미치는 영향 및 억제 효과

신효동 · 송영호 · 강민호 · 정국삼

충북대학교 안전공학과

1. 서 론

산화성고체는 우리생활에 아주 유용한 화학물질로서, 표백제, 화약류, 산소발생제, 화공품, 합성원료, 농약등의 여러 방면에 사용되고 있다. 한편, 반응성이 큰 것이 많고, 단독으로 또는 가연물과의 혼합에 의해서 폭발성 또는 폭발적 연소성을 가지는 경우가 있다. 이러한 위험성을 바르게 인식하고 안전한 취급을 하는 것이 산화제로 인한 사고를 예방하는데 중요한 요인이 된다.

산화성고체의 잠재적인 산화력의 위험성 평가는 연소시험법에 의하여 행하여져 왔다. 연소시험은 산화성물질에 목분 또는 Cellulose 분말을 혼합하여, 여기에 점화원으로 착화하고, 연소의 속도로 부터 위험성을 평가하는 것이다. 이러한 연소시험법으로는 UN법과 일본소방법의 위험물확인시험등이 대표적이다.

산화성고체의 연소위험성을 측정, 비교하기 위하여 영향인자 변화에 따른 연소시험법에 의한 연소속도를 측정하였다.

또한 산화성고체-조연제 혼합물의 연소위험성 억제 효과를 부여할 수 있는 첨가제를 함침시켜 이의 난연성을 규명하여 봄으로써 산화성고체의 연소위험성에 대한 체계적인 정립 및 합리적인 소방관리방안을 강구하여 보고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 시료

시료는 산화성고체와 가연성물질과 혼합물로서, 산화성고체로는 소방법상의 위험물 제1류인 지정수량이 50kg으로 가장 위험한 아염소산염류, 염소산염류, 과염소산염류와 지정수량 100kg의 브롬산염류 및 소방법규제대상이 아닌 비위험물이나 산화성이 강하여 제1류위험물과 유사한 위험성이 있는 아질산염류 등을 선정하였다. 가연성 물질은 분말형의 셀룰로오스와 -10~+100mesh의 입자크기의 목분을 사용하였으며, 산화성고체의 물질특성은 표1에서와 같다.

Table 1. Characteristics of oxidizer

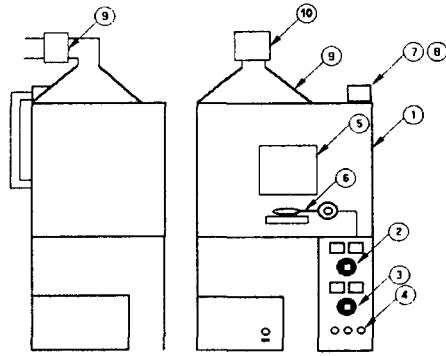
Oxidizer	MW	MP	BP	Decomp. Temp	Density	IMO Class	Pack Group
NaClO ₂	90.44	190	·	·	1.25	·	·
KClO ₃	122.55	356	400	204	2.32	5.1	2
NaClO ₃	106.45	248	300	248	2.49	5.1	2
KClO ₄	138.55	400	653(dec)	·	2.52	5.1	2
NaClO ₄	122.44	482	·	·	·	5.1	2
KBrO ₃	167	350	370(dec)	434	3.27	5.1	2
NaBrO ₃	150.89	381	1390	·	3.339	5.1	2
KNO ₂	85	441	538	·	1.915	5.1	2
NaNO ₂	69	271	320(dec)	·	2.168	5.1	3

2-2. 실험장치 및 방법

연소시험장치는 그림 1과 같이 연소실의 크기가 80×80×80cm이며, 전면중앙부는 점화시의 착화 확인과 연소시의 연소형태 및 연소시간측정을 위하여 지름 20cm의 투명한 내열창을 설치하였다.

그리고, 분위기온도의 조절을 위하여 전면을 제외한 3면에 각각 3Kw 용량의 열선을 설치하여, Cr-Al thermocouple에 의한 온도측정으로 분위기온도를 600℃까지 PID controller에 의해 조절할 수 있도록 하였으며, 연소시의 연소실 내부의 공기 유속 및 상대습도 측정장치를 설치하였다. 또한, 연소실의 상부에는 damper 및 fan에 연결된 duct에 의하여 연소후의 신속한 배기가스 배출을 기하도록 하였다.

산화성고체와 조연제를 일정혼합비로 조제하여 원추형 cap에 의하여 성형한 시료 및 동 시료의 연소억제 첨가제를 함침시킨 시료를 내열판위에 정치시키고, 이를 연소실내의 중앙부에서 점화용 니크롬선에 의하여 착화시킨다. 이때 착화위치는 원추형시료 바닥면 지름의 1/4의 값을 가지는 원추형높이의 시료표면 둘레에 800~900℃의 니크롬열선을 접촉하여 착화시켜 시료가 완전연소될 때까지의 연소시간을 측정한다. 혼합한 30g의 시료를 제조하여, 성형cap을 이용하여 내열판위에 올려놓는다. 내열판을 연소실내의 중앙에 올려놓고 점화용 니크롬선을 이용하여 점화시킨후에 연소시간을 측정한다. 그리고 연소억제 첨가제를 함침시킨 시료의 경우는 동 첨가제가 수용성염으로써 일정용량의 수용액을 만들어 이를 산화성고체-조연제 혼합시료에 함침시키고 건조기에서 48시간동안 탈수시킨 것을 시료로 취하여 연소속도를 측정하였다.



- | | |
|------------------------------|-----------------------------------|
| ① Combustion chamber | ② Ignition wire voltage regulator |
| ③ PID temperature controller | ④ Power switch |
| ⑤ Opening window | ⑥ Ignition nichrome wire |
| ⑦ Relative humidifier | ⑧ Air velocity meter |
| ⑨ Duct | ⑩ Ventilation fan |

Fig. 1. Schematic view of combustion chamber

3. 실험결과

상온(25℃)에서 6g의 cellulose를 조연제로 하여 이에 정배수 함량비로 혼합한 시료에 대한 연소성을 그림 2에 나타내었는데, 칼륨염의 경우 $KBrO_3$ 및 $KClO_3$ 는 보다 연소성이 좋았으며, 나트륨염의 경우는 $NaClO_2$ 가 연소성이 좋아 cellulose에 대한 함량비가 2~5배의 모든 혼합시료에서 폭발적인 연소현상을 보여 위험성이 큰 물질로 판단된다. 또한 산화성고체(24g) - cellulose(6g) 혼합시료의 연소성이 가장 좋아 연소위험성평가를 위한 시험은 이들 혼합비에서 행하는 것이 좋다고 생각된다. 분위기를온도를 100℃로 하고 5min동안 숙성시킨 후, 착화하여 연소성을 그림 3에 나타내었는데, 그림 2에 나타난 25℃의 분위기를온도에서의 연소성과 거의 같은 경향을 나타내면서 상대적으로 보다 빠른 연소성이었지만 연소상승속도는 완만한 경향이였다. 이는 보다 높은 분위기를온도가 유지됨에 따라서 착화 및 연소반응에 도달되는 시간이 보다 빨라지기 때문인 것이다.

그림 4의 경우는 100℃의 분위기를온도에서의 산화성고체와 cellulose의 함량비가 4 : 1 혼합시료에 대한 것으로서, 숙성시간의 증가에 따라 연소성도 좋아지고 있다.

그림 5와 6은 산화성고체-조연제 혼합시료의 연소성에 대한 억제효과를 검토하여 보기 위하여 wood 및 lignocellulosic에 난연효과를 부여하는 것으로 알려져 있는 금속염을 일정함량의 수용액으로 하여 이를 산화성고체(24g)-cellulose(6g) 혼합시료에 첨가제로 하여 함침시킨 시료에 대한 연소성을 상온(25℃)의 분위기를온도에서 측정하여 보았다. 그림 5에서와 같이 수용성의 암모늄염, 나트륨염 및 칼륨염을 연소성이 좋은 것으로 측정된 $NaBrO_3$ (24g)-cellulose(6g)의 혼합시료에 첨가제로 함침시켜 이의 연소효과

를 검토한 결과, 암모늄염의 첨가제는 그림 5(a)에서와 같이 전반적으로 연소억제효과를 부여하고 있으며, 그 중 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 및 $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$ 와 같은 인산염은 보다 난연성을 나타내고 있었고, 나트륨염의 첨가제인 경우, 그림 5(b)에서와 같이 Na_2CO_3 및 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 등이 보다 연소억제효과가 있었다. 다만, 이들 첨가제에 의한 혼합시료의 연소시간 측정에 있어서는 난연효과를 나타냄에 따른 간헐적인 연소와 연기의 발생 등으로 연소시간 측정에 어려움이 있어, 연소시간에 재현성을 부여하기 위하여 수 차례 반복 측정실험을 기하여 평균연소시간을 구하였다.

$\text{NaClO}_3(24\text{g})$ -cellulose(6g) 혼합시료의 첨가제에 의한 연소억제효과를 그림 6에서와 같이 나타내었다. 그 결과, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 첨가시킨 혼합시료의 경우가 가장 좋은 연소억제성을 부여하였으며, 그 다음으로 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 이 그 경향을 나타내었으나, 간헐적인 연소시의 폭발현상을 나타내고 있어, 연소시간의 지연만으로 연소위험성을 정립하는 것은 다소 문제점이 있다고 사료된다.

또한, Na_2CO_3 및 K_3PO_4 를 첨가시킨 혼합시료의 경우는 이들 물질의 첨가량에 상관없이 폭발적인 연소로 매우 위험성이 큰 혼합위험을 나타내고 있었다.

따라서, wood 및 lignocellulosic에 연소억제효과를 부여하는 것으로 알려져 있는 이들 금속염의 첨가제들은 산화성고체와의 혼합위험성이 있는 경우도 있어, 이들에 대한 혼합반응위험성의 고찰 및 보다 구체적인 혼합위험 시험방법의 기준을 정립하여야 할 필요성이 있다고 판단된다.

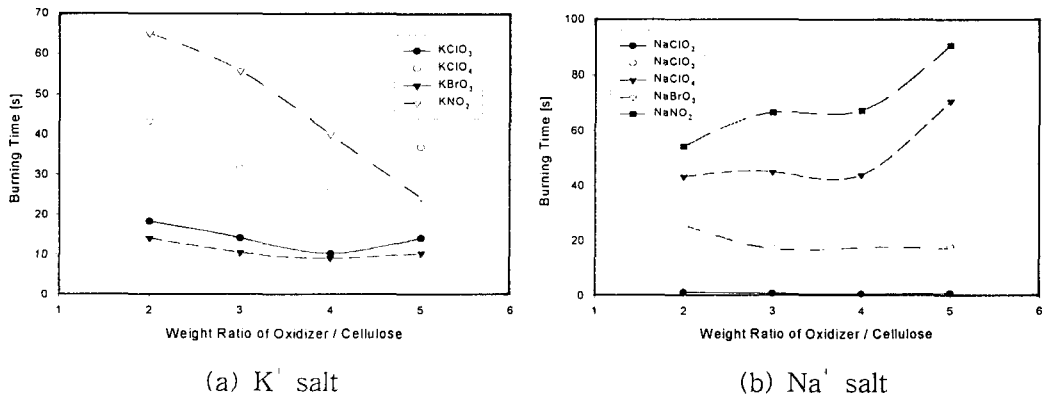
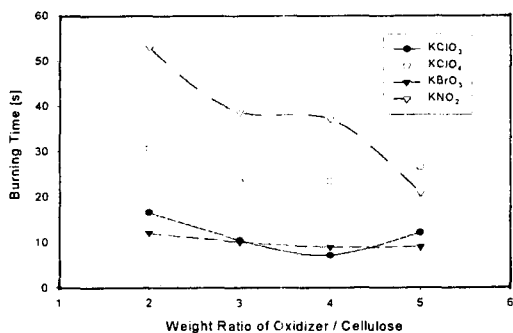
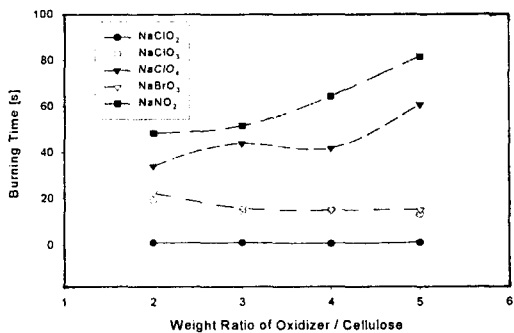


Fig. 2. Effect of weight ratio of oxidizer/cellulose on the burning time of oxidizing solid-cellulose mixtures (Cellulose weight=6g, 25°C, 5min)

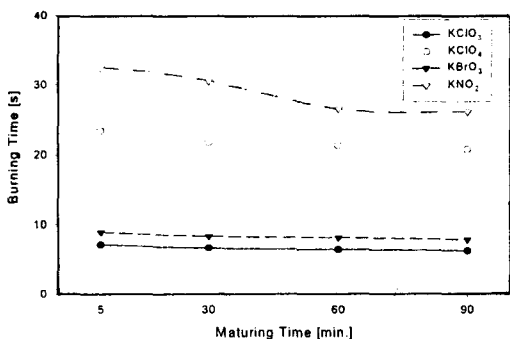


(a) K⁺ salt

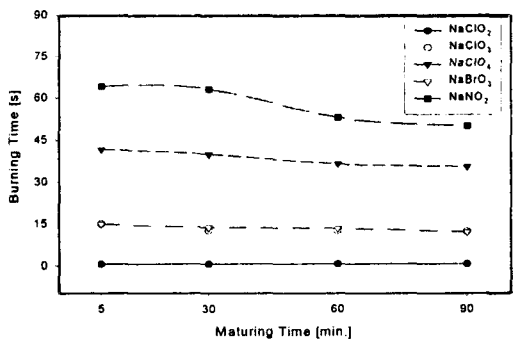


(b) Na⁺ salt

Fig. 3. Effect of weight ratio of oxidizer/cellulose on the burning time of oxidizing solid-cellulose mixtures (Cellulose weight=6g, 100°C, 5min)

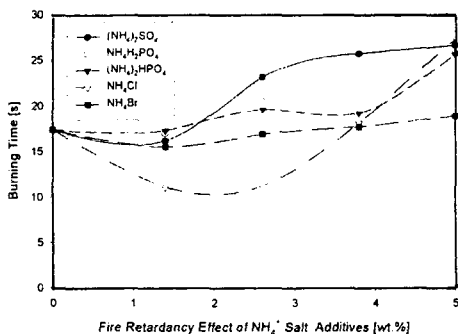


(a) K⁺ salt

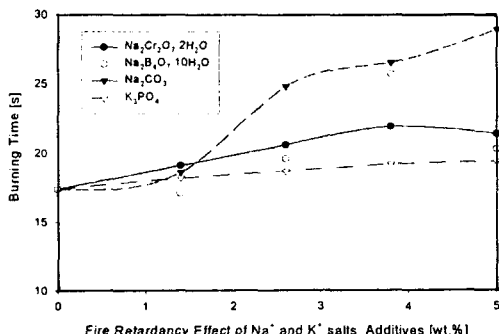


(b) Na⁺ salt

Fig. 4. Effect of maturing time on the burning time of oxidizing solid-cellulose mixtures (Oxidizer:Cellulose=24g:6g, 100°C)



(a) K⁺ salt



(b) Na⁺ salt

Fig. 5. Fire retardancy effect of Na⁺ and K⁺ salts on the burning time of NaBrO₃ - cellulose mixtures ([NaBrO₃/Cellulose]=4, Cellulose weight=6g, 25°C, 5min)

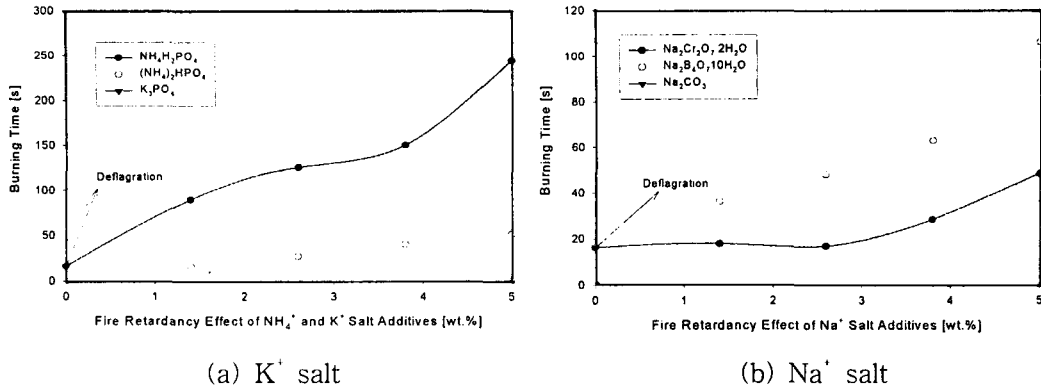


Fig. 6. Fire retardancy effect of Na⁺ and K⁺ salts on the burning time of NaClO₃ - cellulose mixtures ([NaClO₃/Cellulose]=4, Cellulose weight=6g, 25°C, 5min)

4. 결론

산화성고체-조연제 혼합물의 연소시험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 혼합시료 중의 조연제 함량이 약 20[wt%]인 경우에 가장 좋은 연소성을 나타냈다.
- 2) 분위기온도 및 숙성시간의 증가에 따라 착화연소성이 좋아지고 있어, 산화성고체의 방화관리에 이들 인자들의 영향을 고려하여야 한다.
- 3) 연소억제제 첨가에 따라, 인산암모늄계에서 좋은 억제효과를 나타내었으나, Na₂CO₃ 및 K₃PO₄와 같은 경우는 NaClO₃-cellulose 혼합물에서 폭발적인 연소를 일으키는 혼합 위험성을 나타내었다.

참고문헌

1. United Nations, Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Model Regulations, Twelfth revised edition, ST/SG/AC.10/1/Rev.12, 2001.
2. United Nations, Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, ST/SG/AC.10/11/Rev.2, 1995.
3. Ik-Soo Heo, Young-Ho Song, Min-Ho Kang and Kook-Sam Chung, "Burning Risk of Oxidizing Solid-cellulose Mixture(II)", Journal of the KIIS, Vol.16, No.5 pp 86~90, 2001.
4. A.R.Hoorocks, D. Price, Fire retardant materials, Woodhead Publishing, 2001.