

산화성물질의 화학적 위험성 평가

Chemical Risk Assessment of Oxidizing Substances

정 국 삼*
Kook-Sam Chung

ABSTRACT

This paper was concerned with the risk assessment about oxidizing substances as dangerous goods by burning test method.

The sample, which was formed with the heaped cone-shape, was composed of solid oxidant and sawdust. The burning time of each sample was measured under the following various conditions: circumstance temperature, mixing ratio of oxidizing substance and sawdust, particle size of sawdust and kinds of sawdust.

As a results, the effective combustibility was gained when the sawdust content was 20~30 wt.% in the sample and the lauan with -30+50 mesh was used. But, although the circumstance temperature increased, burning efficiency of the samples were not affect by it.

Finally, the average burning times were obtained by considering the weighting factors related on the mixing ratio and the circumstance temperature. And then, it were compared with the combustion risk level and the effects of cation and anion of oxidizing substances as dangerous goods.

1. 서 론

화학물질 중에 위험물로서 취급, 사용하고 있는 산화성물질의 화학적 위험성에 대한 평가는 그 성질에 따라 크게 두가지 시험방법으로 행하여지고 있다.

하나는, 연소시험에 의한 것으로, 산화성물질에 木

粉이나 셀룰로오즈 분말 등의 조연제를 혼합하여 이를 착화시켜 연소되는 속도에 의해 위험성을 평가하는 방법이고, ^{(1), (2), (3), (6)} 또 하나는 폭발시험에 의한 기폭성(起爆性), 전폭성(傳爆性) 등에 의해 위험성을 평가하는 것으로 井上⁽¹³⁾에 의한 산화성물질과 적린과의 접촉혼합물의 타격감도시험 등이 알려져 있다.

* 충북대학교 산업안전공학과

그러나, 이와 같은 여러 시험방법 등이 제안되고 있지만, 화학물질의 제반 성질 및 특성의 복잡성 등으로 합리적인 정량 평가를 기하기 어려운 문제점이 있어, 아직까지 국제적으로 인정하는 평가법으로 정립되어 있지 못하고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구는 이의 해결을 모색하여 보고, 동 물질의 위험 등급 기준을 설정하여 보기 위한 연구의 일환으로서, 국내 소방법상 위험물 제1류로 분류, 취급되고 있는 산화성 고체의 연소위험성을 연소시험에 의해 평가하여 보고자 하였다.

이를 위해, 국내적으로 취급, 사용되고 있는 주요 산화성고체에 목분을 혼합시킨 시료를 상온 하에서 착화시켜 이의 연소속도를 고찰한 제1보에 이어, 고온 분위기 하의 연소성을 고찰하여 동 위험성의 등급 분류를 기하여 현행 외국의 분류 기준과의 비교 및 문제점을 제시하여 봄으로서, 산화성물질의 연소위험성에 대한 합리적인 평가와 시험법의 정립을 기할 수 있는 기술자료로 활용하여 보고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 실험에서 사용된 연소시험 장치의 개요도는 Fig. 1과 같다.

즉, 동 장치 중에서 연소실은, 내용적이 80×80×80(cm)이고 내면은 내화재료로 하였고, 전면에는 내

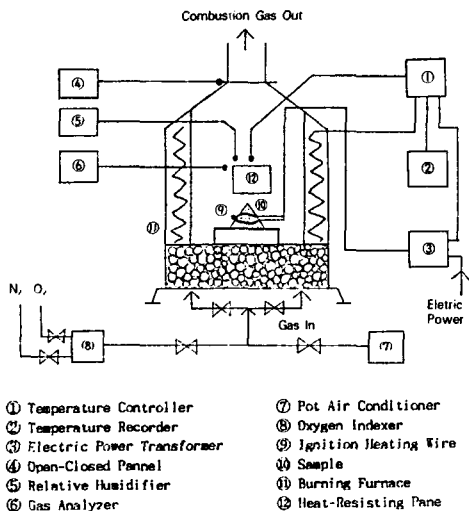


Fig. 1 Schematic diagram of burning test Apparatus

열 유리창(d=20cm)을 부착시켜 착화 및 연소 상황을 관찰할 수 있도록 하였다.

그리고 시료의 분위기 조건을 조절하기 위하여, 연소실 내의 온도는 니크롬선 발연체에 의해 상온~600[°C] 범위를 온도조절기(PID형)에 의해 ±2[°C]로 조절될 수 있도록 하였고, 상대습도는 공기조절기에 의해 60±10[%]를 유지하도록 하였다. 또한, 시료의 연소에 필요한 공간분위기를 유지하기 위하여, 소결(燒結) alumina ball(d=5mm)로 적층시킨 연소실 하단부로 부터 oxygen indexer 및 air compressor에 의해 공기를 공급하고 open-closed pannel에 의해 풍속을 0.3[m/s]정도가 되도록 하였다. 그리고 이러한 조건 하에서 시료를 연소시켜 발생하는 연소가스의 성분은 가스분석기(IMR-3000P)를 연결, 설치하여 측정하였다.

2.2 시료

시료로 사용된 물질은, 일정한 입도를 갖는 산화성 고체에 조연제를 일정 중량비로 혼합시킨 것으로, 다음과 같이 선정하여 사용하였다.

2.2.1 산화성고체

국내 소방법상 제1류 위험물로 분류되는 있는 산화성고체로서, 국제해상자문기구(IMCO, Inter-Governmental Maritime Consultive Organization)의 위험물 규약상 Class 5.1의 산화성고체로 분류되어 있는 물질⁽²⁾ 중에서, 사용 및 취급량이 많은 24종의 알카리 금속염 및 알카리 토금속염을 선정하여 실험에 사용하였는데, 이를 Table 1에 서와 같이 이온 별로 구분하여 보았다.

Table 1 Classification of tested oxidizing substances

Anion	Cation
ClO ₃ ⁻ (Chlorate)	Na ⁺ , K ⁺
ClO ₄ ⁻ (Perchlorate)	Na ⁺ , K ⁺ , Ba ⁺²
O ₂ ⁻² (Peroxide)	Ba ⁺²
S ₂ O ₈ ⁻² (Persulfate)	NH ₄ ⁺ , K ⁺
NO ₂ ⁻ (Nitrate)	NH ₄ ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Sr ⁺² , Ba ⁺² , Pb ⁺² *
MnO ₄ ⁻ (Permanganate)	K ⁺
ClO ₂ ⁻ (Chlorite)	Na ⁺
BrO ₂ ⁻ (Bromate)	Na ⁺ , K ⁺
IO ₃ ⁻ (Iodate)	K ⁺
Cr ₂ O ₇ ⁻² (Dichromate)	NH ₄ ⁺ , Na ⁺
ClO ⁻ (Hypochlorite)	Ca ⁺²
NO ₂ ⁻ (Nitrate)	Na ⁺ , K ⁺

* : typical elements

2.2.2 조연제

시료의 연소시험에 사용된 조연제(助燃劑)로는 -6+200[mesh]의 입도를 갖는 목분(木粉)으로서, 나황, 단풍 및 가문비의 수종(樹種)을 선정하여 이를 일정한 입도 범위의 것으로 각각 구분하여 취하였다.

2.2.3 시료의 조제

시약용으로 시판되고 있는 산화성고체 분말에 목분을 혼합시킨 시료의 조제는 전보(前報)¹⁶⁾의 경우와 같이, 목분이 함유량을 10~40[wt.%]의 범위에서 일정 혼합비로 하여 균일히 혼합시킨 후 일정 용량의 동 혼합물을 연소시험의 시료로 취하여 사용하였다. 이 경우, 목분과 산화성고체 별의 겉보기 밀도의 차이와 동 혼합비 변화로 인한 퇴적 시료의 부피 변화를 감안하여 목분의 함량은 기본적으로 일정량(3g)을 취하여 각 시료의 양을 Table 2에서와 같이 7.5~30.0[g]으로 변화시켜, 이에 적합한 용적의 원추형 용기에 의해 퇴적, 성형하였다. 다만, 산화성고체의 함량이 90[wt.%]에서와 같이 시료 함량이 상대적으로 큰 경우에는, 시료 함량을 20[g]에 대한 것도 병행하여 취하여 보았다.

Table 2 Composition ratio of testing materials

Mixing Ratio Raw Materials	6:4	7:3	8:2	9:1
Oxidizing Substances	4.5g	7.0g	12.0g	27.0[18.0]g
Sawdust	3.0	3.0	3.0	3.0(2.0)
Wt. of Testing Mat'ls	7.5g	10.0g	15.0g	30.0[20.0]g

그리고, 이들 시료의 조제 및 연소성 측정에 있어, 수분의 함유는 연소시험에 영향을 주기 때문에, 산화성고체는 시약 용기 내에 밀봉, 보존하고, 목분은 105[°C]에서 4시간 건조시켰으며, 시료의 조제는 건조제가 들어 있는 block box내에서 이들을 침량, 혼합 및 퇴적 성형을 행한 후, 이를 연소시험의 시료로 사용하였다.

2.3 실험방법

산화성물질을 목분과 일정 중량비로 혼합시킨 분말 시료는 그 용적에 대응하는 원추상(D:H=7:4)의 퇴적체로 하여, 이를 연소시험 장치 내의 연소실 중앙부의 내열판 위에 정치(靜置)시킨다.

그리고, 일정한 분위기 온도와 상대습도 및 풍속을

유지시킨 조건하에서 발열체에 의해 원추형의 시료 둘레 표면을 착화시킨다. 이때, 착화는 약 800~900[°C]로 적열시킨 원둘레상(圓輪狀)의 니크롬 열선을 원추형 퇴적 시료의 바닥면(底面)에서 부터 원추 높이의 0.2배가 되는 원둘레 시료 표면에 접촉시켜 행한다.

착화에 따른 연소기간은 유염(有炎)연소의 시료인 경우에는, 착화하면서 부터 시료 전체가 소염(消炎)될 때 까지를, 무염(無炎)연소의 시료의 경우에는 착화 후 시료 전체가 빛이나 연기가 발생하지 않을 때까지의 경과시간으로 하였다. 그리고 유염 및 무염연소가 병행하는 경우에는, 이들을 합산한 경과시간으로 하였다. 또한 지속적인 연소를 이루지 못하고 도중에 불연(不燃)되거나, 간헐적인 연소를 하는 부분 연소의 경우에는 재차 착화시켜 합산한 연소지속시간을 구하였다. 이와 같은 조작에 의해 동일한 3개의 시료에 대한 연소지속시간을 각각 측정하여, 이중에 최소값의 경우의 것을 연소지속시간으로 취하였다. 그리고, 시료의 양이나 조연제의 혼합비 및 분위기 온도 등의 연소성에 영향을 주는 인자간의 상관도의 해석이나 위험성의 등급 구분의 고찰에 있어서는, 이의 최소값에 의해 연소속도 및 단위 중량당의 연소시간 등으로 환산하여 행하였다.

3. 실험 결과

3.1 열안정성시험

본 실험에서 사용하는 시료 성분에 대한 열안정성

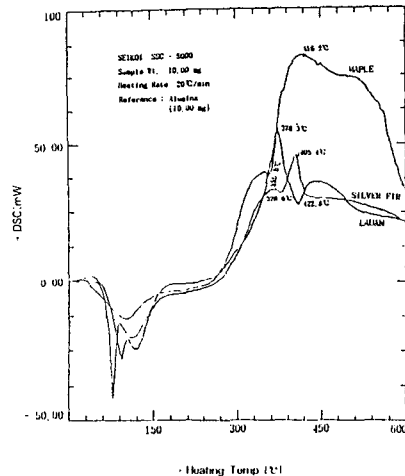


Fig. 2 DSC curve of sawdust

을 검토하여 보기 위하여, 조연제로서의 목분에 대한 발열성을 상압(常壓) 시차주사열량계(DSC 210형)에 의해 측정하여 보았다. 즉, Fig.2의 closed cell DSC 곡선과 같이, -30+50(mesh)의 목분의 수종(樹種) 중에서 나왕(373℃)이 단풍(416℃)이나 가문비(405℃)의 경우보다 상대적으로 낮은 온도에서 발열 peak가 형성되고 있으나, 발열량의 경우에서 있어서는, 단풍이 보다 큰 값을 나타내고 있었다.

이러한 관점에서, 보다 낮은 온도에서 발열을 일으키고 발열량이 큰 경우가 조연제로서 적합한 요건이라고 사료될 때, 이들 목분 중에서는 나왕 및 단풍의 경우가 적합한 수종이라고 여겨진다.

3.2 연소시험

산화성물질에 목분을 일정 중량비로 혼합시킨 시료들에 대한 연소성의 시험을 목분의 수종 및 입도, 분위기 온도, 혼합비 및 시료량 등을 변화시켜 행하여 보았다.

즉, 목분은, -16+200(mesh)의 입도를 갖는 3종의 수종을 일정 입도 범위로 구분, 사용하였고, 연소분위기 온도는 50~200(℃)의 범위에서 행하였으며, 또한, 시료 중의 목분의 함량을 3(g)기준으로 10~50(wt.%)의 함유비로 변화시켜, 이들에 의한 연소시간의 영향을 검토하여 보고자 하였다. 그리고, 이에 의해 측정된 연소시험치를 계산하여 이하의 실험에서 연소성을 비교·고찰하였다.

3.2.1 목분의 수종

현재까지 제안되고 있는 연소시험법 중에서 조연제로 사용하고 있는 목분에 대한 수종의 선정 과정이 제시되어 있지 않으므로, 본 시험에서는 국내에서 많이 사용되고 있는 나왕(lauan), 단풍(maple), 가문비(silver fir)의 3가지 수종의 목분을 일정한 입도(-16+30 mesh 와 -30+50 mesh)로 취하여 sodium 및 kalium염의 산화물에 대하여 산화성 고체:목분=7g:3g로 혼합한 시료에 대하여 연소시험을 행하여 보았다. Table 3에 이의 측정치를 나타내었는 바, 이들 값은 시료 중의 산화성고체의 함량을 단위 g당의 연소시간으로 환산한 것으로서, 이하의 경우의 값도 이에 따라 구하였다. 전반적으로 단풍의 수종이 산화성고체의 연소 반응에 있어 보다 좋은 조연성을 보여 주고 있었다. 그러나, 산화성고체와의 혼합에 따른 퇴적형 시료의 조제에 있어, 단풍의 경우는 다른 수종과는 달리, grain형태의 입도를 나타

내고 있을 뿐만 아니라 겉보기 밀도가 커서, 균일한 혼합성이 떨어져, 측정치의 재현성을 기하는데 다소 문제점을 나타내고 있었다. 따라서, DSC분석에서와 같이 보다 낮은 온도(약 378℃)에서 발열 peak를 나타내고 산화성고체와의 혼합성이 보다 좋은 나왕의 경우가 조연제로서 적합하다고 생각되며, 이하의 시험에 사용되는 목분은 나왕을 선정, 사용하였다.

Table 3 Effect of sawdust in the burning time (weight and sawdust content of sample: 10 g, 30wt.%, circumstance temp.: 105℃) (unit: s/g)

oxidant sawdust		NaClO ₂	NaClO ₃	NaClO ₄	KClO ₃	KClO ₄
-16+30 (mesh)	maple	0.37	2.21	2.08	5.86	5.19
	lauan	0.24	2.77	2.24	-	-
	silver	0.43	2.83	1.94	5.36	7.8
-30+50 (mesh)	maple	0.47	2.23	1.71	8.57	6.47
	lauan	0.26	2.73	2.43	-	-
	silver	0.59	2.86	2.54	4.97	6.05

3.2.1 목분의 입도

조연제로서의 목분의 적절한 입도 범위를 선정하여 보기 위하여 -16+200mesh의 입도 분포를 갖는 나왕 목분을 Table 4에서와 같이 일정한 범위로 구분하여, 이에 대한 연소성을 sodium chlorite, sodi-

Table 4 Effect of particle size of sawdust in the burning time(circumstance temp: 105℃) (unit: s/g)

oxidant sawdust		NaClO ₂	NaClO ₃	NaClO ₄
-16+30 (mesh)	10(wt.%)	0.18	3.86	1.55
	20	0.21	2.35	0.87
	30	0.24	2.77	2.24
	40	0.38	2.75	3.06
	50	1.25	5.57	6.93
-30+50 (mesh)	10(wt.%)	0.20	3.95	1.79
	20	0.24	2.73	2.43
	30	0.26	1.64	1.17
	40	0.77	3.06	3.30
	50	1.80	5.30	8.30
-50+100 (mesh)	10(wt.%)	0.21	3.79	2.12
	20	0.28	1.50	1.57
	30	0.54	1.47	2.67
	40	0.95	2.95	4.18
	50	4.36	7.30	9.30
-100+200 (mesh)	10(wt.%)	0.22	2.39	2.09
	20	0.34	1.26	1.96
	30	0.95	2.07	3.46
	40	1.24	2.97	4.45
	50	5.07	9.50	10.00

um chlorate 및 sodium perchlorate의 시료에 대하여 비교하여 보았다.

그 결과, 목분의 입도가 커질 수록 전반적으로 보다 조연성이 양호하여져, -16+30 mesh의 경우가 가장 빠른 연소속도를 보여 주고 있었다. 이는 목분이 산화성고체와의 혼합에 따른 연소를 행하는데 있어, 입도의 조쇄(粗碎)에 따른 기공성(氣孔性)이 커짐에 따라 산화물 자체의 결합 산소보다는 연소실 내의 분위기 산소와의 연소반응이 보다 큰 역할을 하고 있기 때문이라고 사료된다. 다만, 사료의 조제에 사용하고 있는 grain입자형의 시약용 산화성고체의 경우, 조해성 등을 고려하여 분쇄 등에 의한 별도의 입도 변화를 기하지 않고 그대로 목분과 혼합시켜 조제하고 있다. 따라서, 목분과의 혼합에 따른 균일화와 퇴적형 시료 성형의 용이성 등이 고려되어야 하므로, 이에 대한 예비실험을 행하여 본 결과, -30+50(mesh)의 경우가 보다 양호함을 나타내고 있어, 이하의 본 시험에서는 목분의 입도를 -30+50(mesh)의 것을 취하여 사용하였다.

3.2.3 혼합비

산화성고체와 목분의 혼합비에 의한 연소성의 영향을 검토하여 보기 위하여, 앞의 3.2.2절에서 언급한 바와 같이, 먼저 목분을 일정량 3g으로 조제한 시료들에 대하여 200(°C)의 고온 분위기 온도 하에서 연소시간을 측정하여 보았다. 즉, 염류별로 구분하여

그림 3의 (a)~(d)에 나타내었는데, 전반적으로 비교하여 볼 때, 목분의 함량에 있어, 20 및 30 [wt.%)인 시료의 경우가 보다 연소성이 좋아 상대적으로 빠른 연소속도를 보여주고 있었다. 그리고 연소 반응성이 좋은 산화성고체인 경우에는 barium 염류(鹽類)에서와 같이 조연제의 양이 적어질 수록

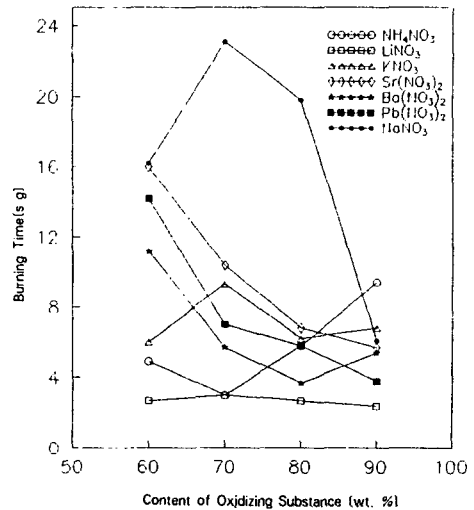


Fig. 3(b) Effect on the content of oxidizing substance in the burning time (circumstance temperature : 200°C)

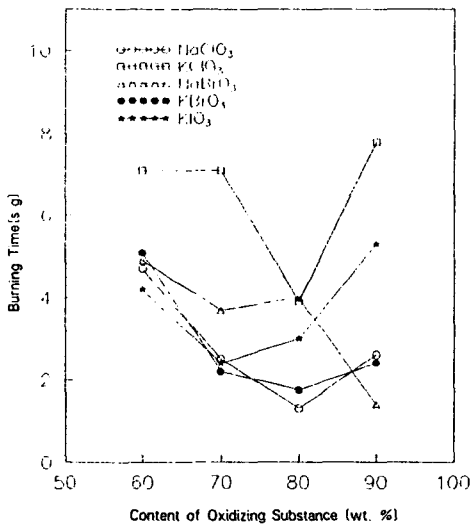


Fig. 3(a) Effect on the content of oxidizing substance in the burning time (circumstance temperature:200°C)

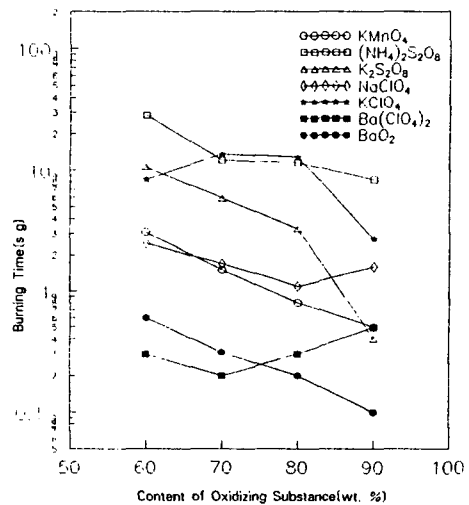


Fig. 3(c) Effect on the content of oxidizing substance in the burning time (circumstance temperature : 200°C)

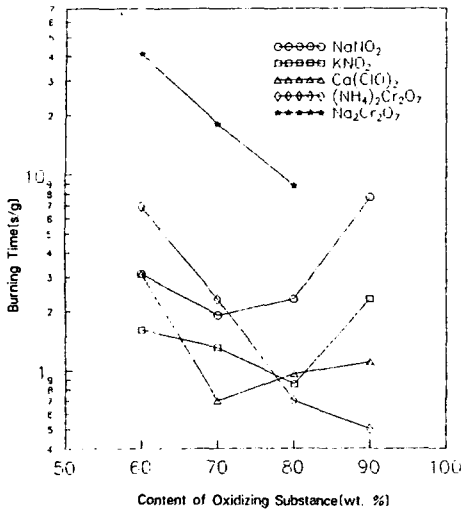


Fig. 3(d) Effect on the content of oxidizing substance in the burning time (circumstance temperature : 200°C)

다른 산화성고체에 비하여 매우 빠른 연소속도를 나타내고 있었다.

반면에, nitrate염류(鹽類)에서는 10(wt.%)의 적은 목분의 함량에서, 상온에서의 경우와 마찬가지로 분위기 온도의 상승에도 불구하고 연소성이 좋지 않아, 모두 무염 또는 부분연소를 일으키고 있었다. 따라서 재착화 등으로 인한 연소시간 측정의 부정확성으로 목분의 함량이 많은 경우보다 오히려 연소시간이 빠른 수치를 나타내는 등의 오차가 일어나기도 하였다. 그러나, 목분의 함량이 이 보다 많아지는 경우에는 다소 느린 연소속도를 보여 주고는 있지만 완전연소반응을 하고 있어, 조연체의 함량 여하에 따라 연소반응 현상이 달라지는 염류임을 알 수 있었다.

이와 같이, 고온 분위기 하에서도 조연체의 함량이 일정 혼합비보다 많거나 적어짐에 따라 연소속도가 떨어지거나 부분연소로 일으키기도 한다. 따라서, 이러한 관점에서 볼 때, 산화성고체의 연소성이 양호하여 상대적인 평가를 기할 수 있는 목분의 함량은 상온의 경우에서와 같이 20~30(wt.%)인 시료가 적합하다고 생각된다. 이의 함량비는 영국의 IMO방식²⁾에 의한 연소시험에서 상온에서의 산화성물질에 양호한 연소속도를 나타내는 것으로 알려진 50(wt.%)의 함량인 경우와는, 시험방법의 차이는 있기는 하지만 측정 결과에 차이를 나타내고 있었다.

3.2.4 분위기 온도

산화성고체를 옥내에 퇴적하거나 포장하여 보관, 저장 및 수송 등의 취급과정에서 주위의 온도 상승으로 인한 열의 축적이 발화의 위험성을 갖게 될 것이다. 이러한 관점에서, 시료에 주위 온도를 상승시켜 이의 연소성을 고찰하여 보고자, 적정의 목분 함량으로 검토된 20 및 30(wt.%)의 혼합비의 시료에 대하여 분위기 온도를 105 및 200(°C)로 상승시켜 연소시간을 비교하여 보았다.

이 때, 사용된 목분은 앞에서 검토된 바와 같이 -30+50(mesh)의 나왕 수종(樹種)을 취하였으며, 분위기 온도에 의한 시료 전체의 균일한 온도 분포를 갖게 하기 위하여, 연소실 내의 시료를 일정 분위기 온도로 약 20분간 정지시킨 후, 연소시험에 임하였다. 다만, ammonium persulfate의 경우는, 낮은 온도(약 128°C)에서 분해 발열을 일으키기 때문에, 동 시료의 200(°C)의 분위기 하에서의 시험은 관찰창을 통하여, 시료의 정지를 행한 후 분해 연소가 시작되는 시점에서 착화시켜 이의 연소시간을 측정하였다.

이와 같은 조작조건에 의해 측정된 연소시간을 Fig.4의 (a)~(d) 및 Fig.5(a)~(d)에서와 같이 나타내었는데, 여기에서 상온(25°C)에서의 경우는 전보(前報)¹⁶⁾에서의 측정치를 인용하였다. 여기에서,

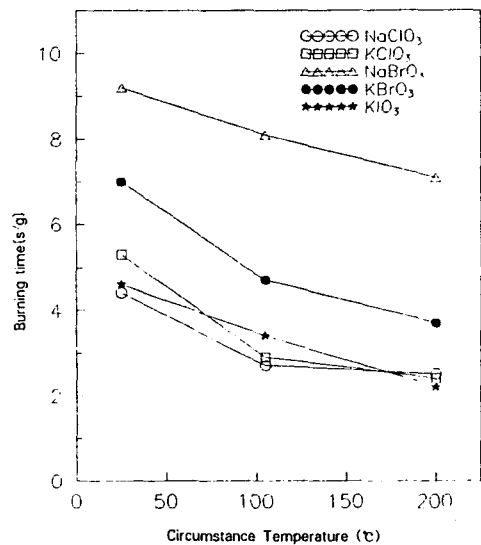


Fig. 4(a) Effect on the circumstance temperature in the burning time (content of oxidizing substance : 70 wt.%)

목분비에 의한 연소성에 대하여 전반적으로 비교하여 볼 때, nitrate염류의 시료에 있어서 20(wt.%)의 목분 함량이 30(wt.%)의 경우보다 연소시간이 빠른 경향을 나타내고 있었지만, 그 외의 시료에 대해서는

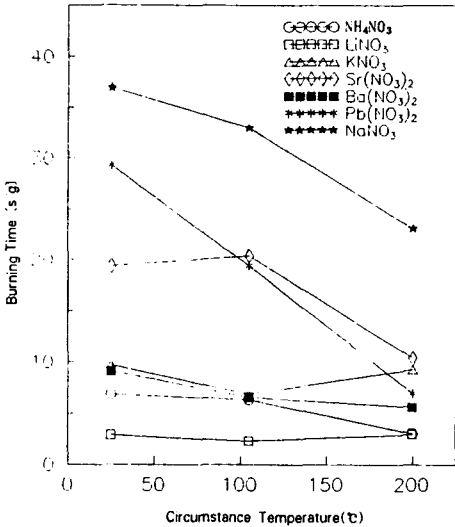


Fig. 4(b) Effect on the circumstance temperature in the burning time(content of oxidizing substance : 70 wt.%)

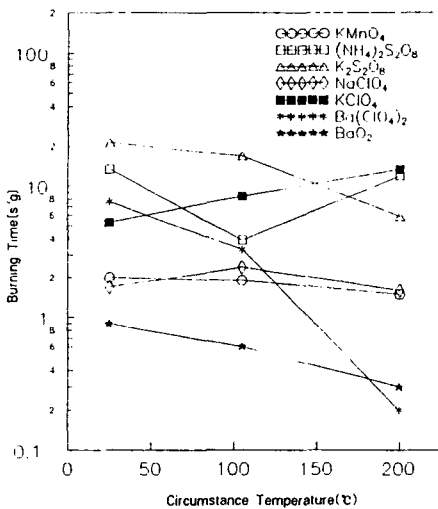


Fig. 4(c) Effect on the circumstance temperature in the burning time(content of oxidizing substance : 70 wt.%)

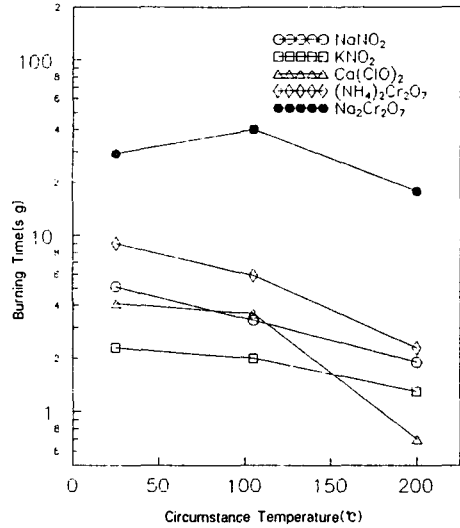


Fig. 4(d) Effect on the circumstance temperature in the burning time(content of oxidizing substance : 70 wt.%)

단정적으로 연소성의 상대적 비교를 하기 어렵다고 판단된다.

그리고, 분위기 온도에 의한 영향에 있어서는, 30(wt.%)의 목분 함량의 경우, Fig.4의 (a)~(d)에서와 같이 온도 상승에 따라 연소속도는 빨라지고 있었다. 특히, barium peroxide의 경우, 분위기 온도에 관계없이 격렬한 赤炎을 발생하면서 빠른 연소성을 나타내었다. 반면에 연소성이 좋지 않은 sodium dichromate나 일부 nitrate염류 등은 온도 상승에 의해서도 연소시간에 큰 영향을 주지 못하는데, 특히, sodium dichromate의 경우, 100[°C]에서 40.3[s/g]으로 본 실험 하에서 가장 낮은 연소성을 보여주었다. 다만, 상온에서 부분연소를 나타내고 이는 이들 시료와 potassium persulfate 및 ammonium persulfate 등과 같이 일부의 시료에 있어, 온도 상승에도 오히려 연소시간이 길어지는 경향이 있는데, 이는 시료의 소량 취급 및 시험 조작의 난점 등으로 인한 실험 오차에 의한 것이라고 사료된다.

이와 같은 경향은 Fig.5의 20(wt.%)의 목분 함량의 경우에서도 비슷하게 나타내고 있었다. 이와는 달리, barium염류는 섬광이나 적염을 일으키면서 격렬한 연소성을 나타내고 있어, 연소시간의 측정에 정확성을 기하여야만 되었다. 특히, barium

peroxide의 경우, 200[°C]에서 본 실험 하에서 가장 빠른 연소속도인 0.17(s/g)으로 측정되었는데, 이는 앞의 Fig.3(c)에서 보여 준것과 같이, 목분의 함유량이 적어질 수록, 바꾸어 말하면 산화성고체의 함유량이 많아질 수록 빠른 연소성을 나타내고 있

어. 결과적으로 볼 때, barium peroxide는 조연제의 첨가없이도 착화가 용이할 뿐만 아니라 격렬히 연소 반응을 일으키는 위험성이 큰 물질이라고 판단되어진다.

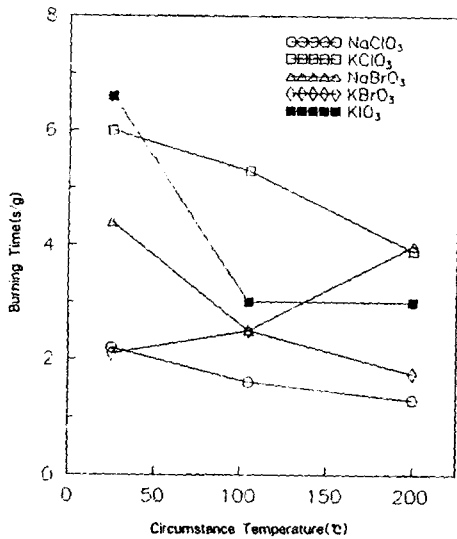


Fig. 5(a) Effect on the circumstance temperature in the burning time(content of oxidizing substance:80wt.%)

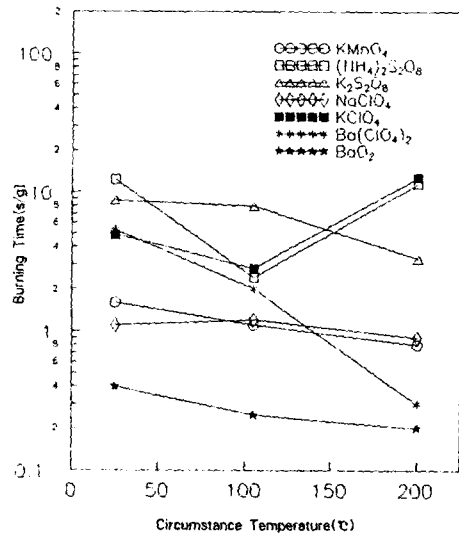


Fig. 5(c) Effect on the circumstance temperature in the burning time(content of oxidizing substance:80wt.%)

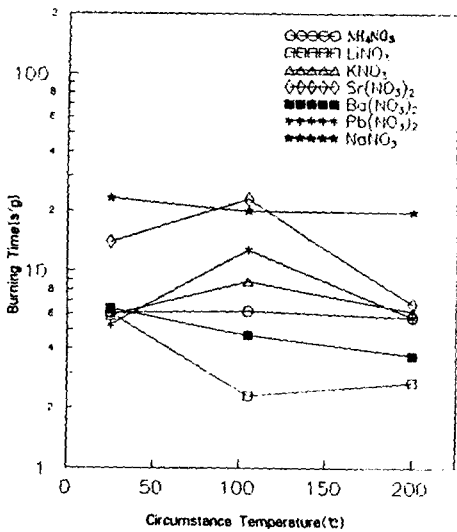


Fig. 5(b) Effect on the circumstance temperature in the burning time(content of oxidizing substance:80wt.%)

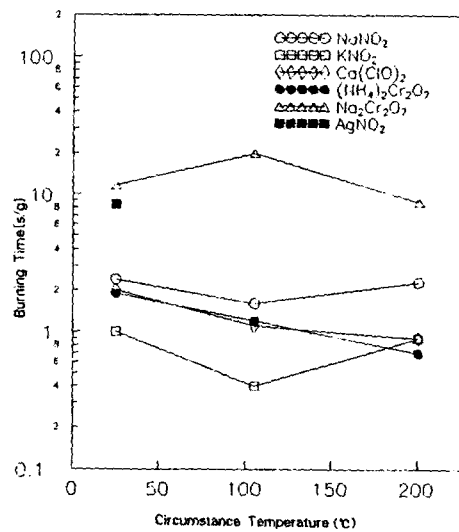


Fig. 5(d) Effect on the circumstance temperature in the burning time(content of oxidizing substance:80wt.%)

4. 고찰 및 검토

먼저, 시료 중의 산화성고체:목분의 적정 혼합비로 측정된 7:3 및 8:2에 있어서 이들 혼합비의 상대적인 변화에 따른 연소시간의 상관성을 고찰하여 보고자 하였다. 즉, Fig. 6에 목분의 함량이 20 및 30(wt.%)인 24종의 시료 간의 105(°C)의 분위기 온도 하에서의 측정된 연소시간을 양 대수(兩對數) 좌표에 의해 나타내었던 바, 이의 상관계수는 0.8412로서, 이들 함량 별 시료 간에 양호한 대응을 하지 못하는 연소시간의 차이를 보여주고 있었으며, 20(wt.%)의 경우가 30(wt.%)의 경우보다 연소성이 좋은 것을 나타내고 있었다.

그러나, 보다 높은 분위기 온도인 200(°C)의 경우에 있어서는 Fig. 7에서와 같이, 20(wt.%)와 30(wt.%)의 목분 함량 시료 간의 경우에는, 상관계수가 0.9198로서, 이는 상온(25°C)에서의 상관계수가 0.8743인 경우와 앞의 경우에 비하여 상대적으로 상관성이 증가하여, 연소시간이 서로 근사적인 경향을 나타내고 있었다.

이는 적정 혼합비로 고찰되고 있는 동 혼합비의 시

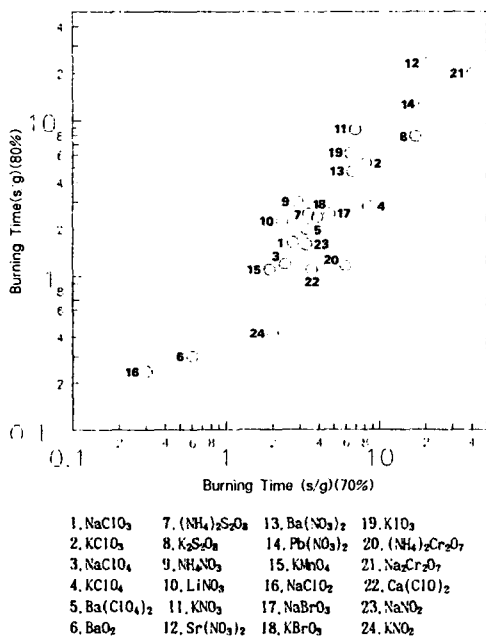


Fig. 6 Correlation of burning time on the content of oxidizing substance 70 and 80 wt. % respectively (circumstance temp : 105 °C)

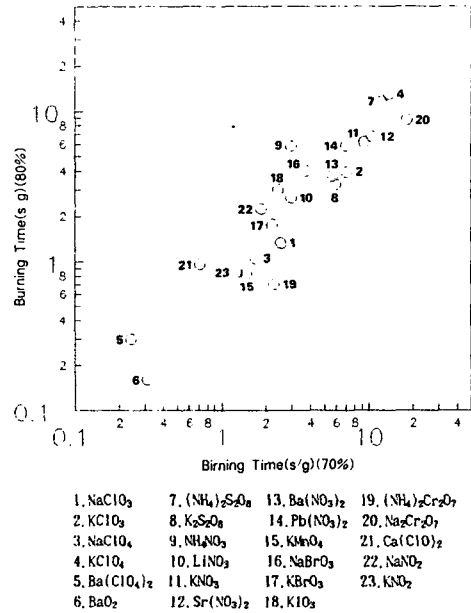


Fig. 7 Correlation of burning time on the content of oxidizing substance 70 and 80 wt. % respectively (circumstance temp : 200°C)

료간에, 분위기 온도의 변화에 따른 연소시간의 상대적인 차이를 보이고 있는 것과 같이, 동일한 분위기 온도 하에서의 조연체의 혼합비 변화도 이의 차이를 나타내고 있음을 의미하고 있었다.

즉, 혼합비의 변화는 산화성고체와 조연체 간의 상대적인 연소시간의 차이에 의해, 분위기 온도의 변화는 이들 간의 연소 반응의 차이에 의해 달라지고 있다고 시료되고 있어, 이들 영향 인자들을 종합적으로 고려하여 연소성을 검토하여야 할 것이다.

그리고, 각 산화성고체 별의 연소성을 anion 및 cation 별로 고찰하여 보았는데, anion의 경우는 Na⁺ 및 K⁺의 염이, cation에서는 NO₃⁻의 염이 주요 염으로서, 이를 기준으로 일정온도(105 및 200°C) 분위기 및 목분의 적정 혼합비(20 및 30 wt.%)하에서, 이의 연소속도를 빠른 순서로 대비하여 보았다. 즉, Na⁺ 염에서는 perchlorate>chlorate>nitrite>bromate>nitrate>dichromate의 순이었고, K⁺염에서는 nitrite>permanganate>bromate>iodate>chlorate>perchlorate≅persulfate>nitrate의 순서를 나타

내었다.

여기에서, 이들 이온간의 일괄적인 연소성에 대한 비교는 할 수가 없었으나, chlorate와 perchlorate는 Na⁺염이, nitrite와 permanganate는 K⁺염이 보다 빠른 연소속도를 보여 주고 있었다.

또한, 본 실험 조건 하에서 시험한 시료 중에 barium peroxide의 경우, 200(°C)의 분위기 온도 하에서 10(wt.%)의 목분 함량인 20g의 시료에서, 격렬한 적염을 발생시키면서 0.12[s/g]의 연소속도를 나타내어, 연소위험성이 가장 큰 산화성고체 임을 알 수 있었으나, 상온에서와 달리 고온의 분위기에서는 부분연소를 일으키는 경향이 없었다.

이와 같이 이온 별의 영향을 고찰하여 보았으나, 산화성고체로 분류된 모든 염류에 대하여 측정된 것이 아니고, 일부 선정 물질에 대하여 비교하였기에 정확한 규칙성은 확인할 수가 없었다.

지금까지 제시된 산화성물질의 연소시험에 의한 위험성을 평가한 연구들은, 조연제와 일정한 혼합비와 혼합량을 변화시킨 조건에서 각각의 시험법에 따라 상온의 분위기 하에서 연소시간을 구하여, 이를 국제 연합⁽¹⁾과 IMO⁽²⁾등에서 제안하는 측정치와 비교하여 단일적으로 위험 등급을 분류하고 있다.

그러나, 동 물질의 분위기 온도 및 습도와 상태 조건 등을 감안한 평가 기준의 미정립과 시험 방법 및 조건의 차이 등으로 측정 결과치가 각각 달라지게 되므로, 체계적인 등급 분류 및 평가를 기하지 못하고 있는 것이다.

이는 본 실험 조건 하에서 행하여진 연소 시험에 있어서도, 시료의 조제 조건 및 분위기 온도 등의 변화에 따라, 연소성이 각각 다르게 되고 산화성고체 함량의 단위 중량 당으로 나타낸 것에 대한 타당성 등, 이러한 인자들을 감안한 종합적인 검토가 이루어져야 합리적인 평가 방법이 정립될 수 있을 것이다.

따라서 이와 같은 관점에서, 본 실험에서의 각 설정 조건 하에서 측정된 연소시간에 의해 연소 위험 등급을 분류하는데 있어, 다음과 같은 사항이 고려되어야 할 것이다.

즉, 시료 별로 측정되는 연소시간은, 산화성고체의 단위 중량 당 이외에, 동 물질의 연소 반응속도 및 생성열 등과의 상관성을 해석하여 보는 관점에서, 단위 mole당의 연소시간으로 환산하여 다루는 것도 검토가 있어야 할 것이다. 그리고, 시료의 산화성고체와 목분의 혼합비 및 혼합량의 변화에 따른 연소시간의 측정치는, 전보(前報)⁽¹⁶⁾에서 제시한 기준에 의거하

여 계산하여 구한다. 다만, 혼합비에 있어서는 조연성이 양호한 20 및 30(wt.%)의 목분 함량비 시료에 대하여 구하는 것이 바람직 하되, 이들 함량비에서의 측정 연소시간에 Fig.6 및 Fig.7에서와 같이 분위기 온도 별로 해석되는 영향인자 별의 상관도를 가중치로 적용하여 적산하여 구한 평균 연소시간을 취하는 것이 타당하다고 생각된다.

따라서, 이러한 기준에 의거하여, 각 시료 별로 평균연소시간을 구하여 연소 위험 등급을 분류하여 보았다. 즉, Table 5에서와 같이, 위험성의 정도를 분류(I~III)의 경우, 기준 물질의 연소시간의 상대 비교에 의해 행하였고, 소분류(a~b)는 동일 등급 내에서 위험성의 대소로 구분하여 보다 위험성을 세분하여 보고자 하였다. 특히, III등급 기준 물질의 연소시간 보다 큰 값으로 계산되고 있으나 그 정도가 일정 범위 내에 있는 경우에는 III * 등급으로 나타내었는 바, 이는 위험성의 차원 및 실험상의 오차 등을 감안하여 본 것이다. 또한 동 등급 분류를 30g의 시료에 대하여 평가된 UN기준⁽¹⁾과 상온에서 행하여진 전보(前報)⁽¹⁶⁾의 경우와 비교하여 보았는데, UN기준과의 대비에서는, 시험법에 차이가 있기는 하지만 등급 분류가 상이한 경우를 나타내는 것도 있다.

따라서, 동 기준의 수정, 보완을 기하여야 할 필요성도 검토되고, 보다 세부적인 시험 기준 및 실험조건을 감안한 정립된 시험법과 이에 따른 위험 등급 분류가 강구되어질 수 있는 지속적인 연구가 진행되어야 할 것이다.

Table 5 Classification of burning risk level in the oxidizing substances

Oxidizing Substance	Average Burning Time [s/g]	Classification of Burning Risk Level		
		CHUNG ⁽¹⁶⁾	UN standard ⁽¹⁾	CHUNG
Sodium chlorate	2.41	II-a	II	I-b
Potassium chlorate	6.50	III-a	II	II-b
Sodium perchlorate	1.50	II-b	II	I-a
Potassium-perchlorate	7.90	II	II	II
Barium perchlorate	3.07	III-a	II	I-b
Barium peroxide	0.24	I-a	II	I-a
Ammonium nitrate	5.74	III-a	III	II-b
Lithium nitrate	3.24	II-b	III	II-a
Potassium nitrate	7.75	III-a	III	II-b
Strontium nitrate	15.64	-	III	-
Barium nitrate	5.96	III-b	II	II-b
Lead nitrate	12.89	-	II	-
Sodium nitrate	25.51	-	III	-
Potassium-permanganate	1.45	I-a	II	I-a
Sodium bromate	4.33	II-b	II	II-a
Potassium bromate	3.14	I	II	I
Potassium iodate	3.88	III-a	-	II-a

Oxidizing Substance	Average Burning Time (s/g)	Classification of Burning Risk Level		
		CHUNG ¹⁶⁾	UN standard ¹⁾	CHUNG
Ammonium chromate	3.33	III -a	II	II -a
Sodium dichromate	20.77	-	--	-
Calcium hypochlorite	2.01	I -b	II or III	I -b
Sodium nitrite	2.71	II -b	III	I -b
Potassium nitrite	1.27	I -b	II	I -a
Ammonium-persulfate	9.25	III	III	III
Potassium persulfate	10.43	III *	III	III *

감 사

본 연구는 1992년도 한국과학재단의 일반목적기초 연구비(과제번호:921-1000-024-1)지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) United Nations. Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods. ST/SG/AC.10/CPR. 13/Add.10. Annex to the Draft Report Addendum 10. Texts Adopted by the Committee. Annex. Chapter 11-Special Recommendation Relating to Class 5. 10. December 1986.
- 2) IMCO Subcommittee on the Carriage of Dangerous Goods. Status Report on the Formulation of Criteria for Class 4 and 5.1. Submitted by the United Kingdom. CDG XXX II /INF.4. 11 November 1980.
- 3) United Nations. Recommendation on the Transport of Dangerous Goods. Fourth Revised Edition. pp.5. 1986.
- 4) Y.Uehara and T. Nakajima, Proposal of a New Test Method for the Classification of Oxidizing Substances. J.Hazard. Materials. pp.10. 89. 1985.
- 5) 吉田忠雄ら. 固體酸化劑の火災. 爆發危險性との評價方法. 災害の研究. pp. 16. 218. 1986.
- 6) 吉田忠雄ら. “不安定物質の燃速試驗の研究. IMCO法とTNO法”. 災害の研究. pp.14. 222. 1983.
- 7) 吉田忠雄編. 大成出版社. pp.17. 206. 1982.
- 8) 吉田忠雄. 田村昌三. “反應性化學物質と火工品の安全”. 大成出版社. pp.277~291. 1988.
- 9) 難波柱芳. “危險物質總論”. 第6回安全工學セミナー. 日本安全工學協會. pp.35. 1987.
- 10) 上原陽一. “危險物 第1類 および第6類試驗法”. 安全工學. pp.27. 219. 1988.
- 11) 上原陽一. “燃燒法による酸化性物質の危險性評價”. 災害科學研究會. pp. 1. 1987.
- 12) 日本消防試驗研究センター. “危險物の試驗方法に係る問題點”. 第13回危險物委員會 會議資料. 1988.

5. 결 론

산화성고체에 목분에 혼합시켜 조제한 시료를 일정한 시험조건 하에서 착화 연소시간을 측정하여 연소 위험성을 평가한 본 실험 내에서, 다음과 같은 결과의 개요를 정리할 수 있었다.

- 1) 산화성고체의 연소시험에서 조연제로 사용할 목분의 경우, 이들의 혼합성 및 착화의 용이성 등을 고려할 때, 입도가 -30+50(mesh)의 나왕 수중(樹種)이 적합하였다.
- 2) 분위기 온도에 의한 영향에 있어, 상온에서 부분 연소가 일어나는 경우, 온도의 상승에 따라 완전 연소를 행하는 등의 연소성의 향상을 나타내고 있으나, 전반적으로 연소시간의 단축에 큰 영향을 주지 못하고 있었다.
- 3) 산화성고체의 연소성에 있어, barium oxide의 경우, 200(℃)의 분위기 온도 하에서 목분 함량이 10(wt.%)인 20(g)의 시료에서 0.12(s/g)의 가장 빠른 연소속도를 나타내었다.
- 4) 목분 함량의 분위기 온도에 따른 영향에 있어 전반적으로 20(wt.%)의 경우가 보다 연소성이 양호하였다. 그러나 30(wt.%)인 경우도 고온(200℃)의 분위기 하에서는 20(wt.%)인 경우와의 상관계수가 0.9198로서, 상온 하에서의 경우에 비해 보다 좋은 상관성을 나타내고 있었다.
- 5) 산화성고체와 목분의 시료의 연소시험에 있어, 혼합비 및 혼합량 등의 시료 조제 조건 및 분위기 조건 등의 연소시간에 영향을 주는 인자들의 상관도를 해석하고, 이들 인자 간의 가중치에 따른 계산된 연소시간 등에 의해 위험 등급을 합리적이고 세부적인 분류를 기하는데 적용할 수 있었다.

- 13) 井上吉勝ら, “酸化劑の反應性と危險性の評價 (I), 安全工學, pp. 26, 91, 1987.
 - 14) 鄭國三, “酸化性物質의 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.
 - 15) 姜敏鎬, “酸化性物質의 燃燒時間에 따른 危險性 評價”, 忠北大學校 大學院 碩士學位論文, pp. 19, 1991.
 - 16) 鄭國三, “燃燒試驗法에 의한 酸化性物質의 危險性 評價”, 韓國産業安全學會誌, pp. 7, 73, 1992.
-