

산화성고체 - 조연제 혼합물의 연소성에 관한 연구

송영호 · 강민호[†] · 정국삼

충북대학교 안전공학과

(2003. 1. 10. 접수 / 2003. 3. 4. 채택)

A Study on Combustion Property of Oxidizing Solid-Combustible Support Mixtures

Young-Ho Song · Min-Ho Kang[†] · Kook-Sam Chung

Department of Safety Engineering, Chungbuk National University

(Received January 10, 2003 / Accepted March 4, 2003)

Abstract : The purpose of this study was to review the factors that influence on the combustion experiment of oxidizing solid such as mixing ratio of oxidizing solid and combustible support, content ratio of oxidizing solid, ambient temperature, maturing time, combustible support, and additives. The 30g mixing compound samples of oxidizing solid and combustible support were tested with different mixing ratios. As a result, the fastest burning time was measured when mixing ratio was 4 (oxidizing solid) : 1 (combustible support). And the burning time was decreasing as the ambient temperature and maturing time were increasing.

Key Words : burning time, oxidizing solid, combustion

1. 서 론

국제적으로 약 10만여 종이 유통되고 있는 화학물질은 매년 1천~2천 종류가 증가하고 있으며, 국내적으로는 1996년 현재 35,661종이 유통되고 매년 300여종의 새로운 화학물질이 신규 사용을 위해 신고되고 있다¹⁾.

이러한 화학물질을 사용하면서 긴 시간동안 다양한 경험을 통하여 물질을 분류하여 사용하였고, 그 중에서 화재, 폭발, 부식, 유해성 등의 유해위험성을 가지는 물질류를 통틀어서 위험물로 분류하고 있다. 국제적으로는 UN (United Nations) 및 IMO(International Maritime Organization)²⁾ 등에서 위험물을 분류하고 있으며, 국내에서는 소방법, 산업안전보건법, 유해화학물질관리법, 선박안전법 등에서 각각 다른 형태로 위험물을 분류하였다. 이들 위험물의 분류 및 포장은 위험물의 저장, 운송을 위한 것으로서, 이와 관련된 국제 법규, 기준 등이 점차 강화되고 있어 안전성 확보에 기여하고 있는 실정이다.

이와 같이 분류되고 있는 위험물 중에서 가열시, 쉽게 분해하고 산소를 방출함에 따라 인화와 연소를 촉진시키는 것으로 알려져 있는 산화성물질³⁾은 우리 생활에 아주 유용한 화학물질로서, 특히 산화성의 고체물질은 표백제, 화약류, 산소발생제, 화공품, 합성원료, 농약 등의 여러 방면에 사용되고 있다. 그러나, 반응성이 큰 것이 많고, 단독으로 또는 조연제와의 혼합에 의해서 폭발성 또는 폭발적 연소성을 가지는 경우가 있다⁴⁾. 이러한 위험성을 바르게 인식하고 안전한 취급을 하는 것이 산화제로 인한 사고를 예방하는데 중요한 요인이 된다.

본 연구는 현재 소방법상의 제1류위험물인 산화성고체 중에서 지정수량이 50kg으로 가장 위험한 아염소산염류, 염소산염류, 과염소산염류와 지정수량 100kg의 브롬산염류 및 소방법 규제대상이 아닌 비위험물이나 산화성이 강하여 제1류위험물과 유사한 위험성이 있는 아질산염류 등을 산화성고체군으로 선정하여 이의 연소위험성을 측정, 비교하기 위하여 제반 연소시험법에 의한 연소속도를 측정하였으며, 아울러 첨가제에 의한 이들의 연소억제효과를 측정함으로써 산화성고체군의 연소위험성의 평가를

[†]To whom correspondence should be addressed.
kminho@chungbuk.ac.kr

정립하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료

실험에 사용된 산화성고체로는 소방법상의 제1류 위험물인 산화성고체 중에서 지정수량이 50kg으로 가장 위험한 아염소산염류, 염소산염류, 과염소산염류, 지정수량 100kg의 브롬산염류와 소방법규 제대상이 아닌 비위험물이나 산화성이 강하여 제1류 위험물과 유사한 위험성이 있는 아질산염류에서 NaClO_2 , KClO_3 , NaClO_3 , KClO_4 , NaClO_4 , KBrO_3 , NaBrO_3 , KNO_2 , NaNO_2 를 선정하였으며, 그리고 조연제는 시약용의 셀룰로오스 및 제재과정에서 생성된 국내산의 -10~+100mesh의 입자크기의 목분을 사용하였으며, 비표면적 및 기공분석장치 (Surface Area and Pore Characterization System)에 의해 측정된 셀룰로오스 및 목분의 비표면적 및 기공부피는 셀룰로오스의 경우 1.1771[m²/g], 0.004257[cc/g]이었고, 목분의 경우 0.3583[m²/g], 0.001523[cc/g]의 측정값을 나타내었다.

2.2. 실험장치

본 연구에 사용된 연소시험장치는 Fig. 1과 같다. 연소실의 크기는 80×80×80cm이며, 연소실 내부는 불연성의 내장재를 사용하였고, 압력발생에 대비하여 각 모서리 부분은 철제 앵글을 사용하여 단단하게 고정하였으며, 전면중앙부는 점화시의 착화 확인과 연소시의 연소형태 및 연소시간측정을 위하여 지름 20cm의 투명한 내열창을 설치하였다.

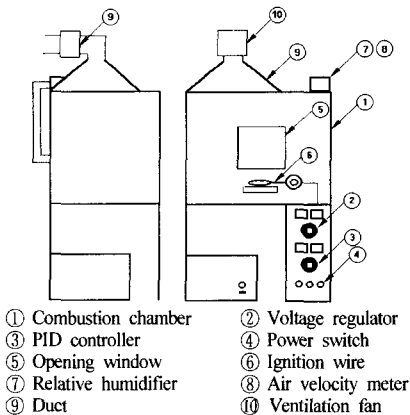


Fig. 1. Schematic diagram of combustion chamber

연소실 내부의 중앙에 성형된 혼합시료를 정치시켜 착화시키기 위하여 두께가 6mm이고, 가로×세로가 150×150mm인 무기질 내열판을 각 시료별로 교체하여 사용하였다.

혼합시료를 무기질 내열판 위에 정치시키기 위해서 알루미늄 재질의 원추형의 깔때기를 사용하였고, 원추높이와 밑면 직경의 길이의 비가 1:1.75가 되게 하고, 각 혼합시료의 상태에 따라서 각기 다른 크기의 깔때기를 사용하여 혼합시료를 성형하였다.

그리고, 분위기온도의 조절을 위하여 전면을 제외한 3면에 각각 3kW 용량의 열선을 설치하여, Cr-Al 열전대에 의한 온도측정으로 분위기온도를 600℃까지 PID 컨트롤러에 의해 조절할 수 있도록 하였으며, 연소시의 연소실 내부의 공기유속 및 상대습도 측정장치를 설치하였다. 또한, 연소실의 상부에는 댐퍼 및 팬에 연결된 덕트에 의하여 연소후의 신속한 배기가스 배출을 기하도록 하였다.

2.3. 실험방법

산화성고체와 조연제를 일정혼합비로 조제하여 원추형 깔때기에 의하여 성형한 시료 및 동 시료의 연소억제 첨가제를 함침시킨 시료를 내열판 위에 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, 성형 깔때기를 이용하여 내열판 위에 올려놓는다. 내열판을 연소실내의 중앙에 올려놓고 점화용 니크롬선을 이용하여 점화시킨 후에 연소시간을 측정한다. 그리고 연소억제 첨가제를 함침시킨 시료의 경우는 동 첨가제가 수용성염으로써 일정용량의 수용액을 만들어 이를 산화성고체-조연제 혼합시료에 함침시키고 건조기에서 48시간 동안 탈수시킨 것을 시료로 취하여 연소속도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 혼합비의 영향

산화성고체가 칼륨염의 경우, Fig. 2에서와 같이 셀룰로오스와 함량비가 4:1인 경우가 가장 연소성이 좋았으며, 특히 KBrO_3 의 혼합시료의 경우가 가장 빠른 연소시간인 9.1초 및 KClO_3 의 혼합시료의 경우는 10.5초를 나타내었다.

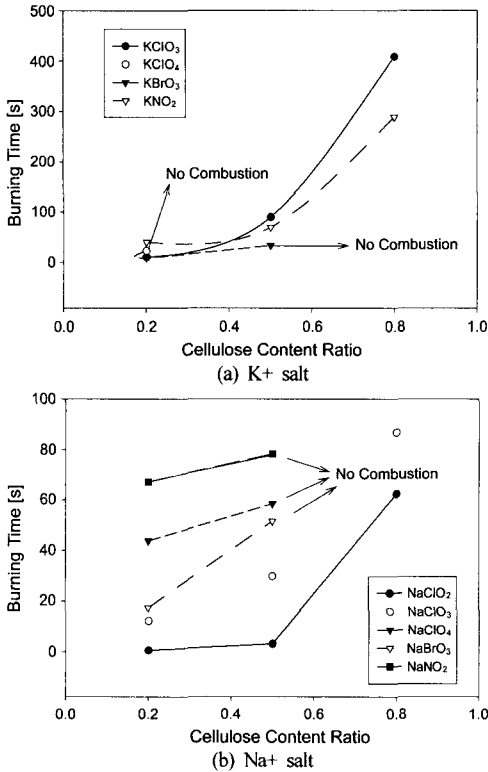


Fig. 2. Effect of cellulose content ratio on the burning time of oxidizing solid-cellulose mixtures

그러나 셀룰로오스의 함량비가 증가할수록 연소 시간이 길어졌으며 KClO₄의 혼합시료의 경우는 KClO₄:셀룰로오스=1:1, KBrO₃의 혼합시료의 경우는 KBrO₃:셀룰로오스=1:4의 함량비에서는 연소가 이루어지지 못하였다. 이러한 경향으로 볼 때 산화성고체의 연소성은 조연제의 함량이 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 마찬가지로 산화성고체가 나트륨염의 경우, Fig. 2에 나타내었다. NaClO₂의 혼합시료의 경우 매우 연소성이 좋아서 셀룰로오스와의 함량비가 4:1인 경우에는 순간적으로 폭발적인 연소를 일으켰다.

3.2. 산화성고체 함량비의 영향

분위기온도를 25℃에서 6g의 셀룰로오스를 조연제로 하여 이에 정배수 함량비로 산화성고체를 혼합한 시료에 대한 연소성을 Fig. 3에 나타내었는데, Fig. 3(a)~(b)의 칼륨염의 산화성고체 혼합시료의 경우 KBrO₃ 및 KClO₃는 보다 연소성이 좋았으며, 셀룰로오스와의 함량비가 4:1에서 가장 짧은 연소

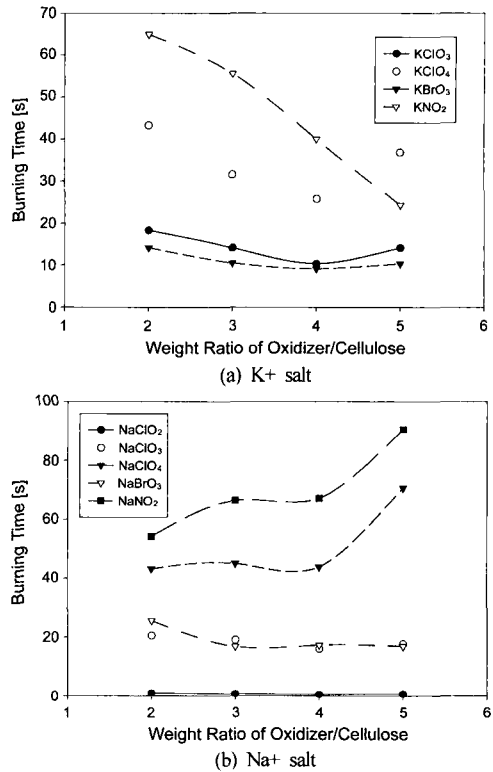


Fig. 3. Effect of weight ratio of oxidizer/cellulose on the burning time (25°C, 5 min.)

시간을 나타내었다. 한편, 나트륨염의 혼합시료의 경우는 NaClO₂가 보다 연소성이 좋아 셀룰로오스에 대한 함량비가 2~5배의 모든 혼합시료에서 폭발적인 연소현상을 보여 위험성이 큰 물질로 판단되며, NaNO₂의 혼합시료의 경우도 원만한 연소를 나타내는 물질로 측정되었다. 또한 산화성고체(24g)-셀룰로오스(6g) 혼합시료의 연소성이 전반적으로 가장 좋아 산화성고체의 조연제와의 혼합시료의 연소위험성평가를 위한 시험은 가장 연소성이 좋은 이들 혼합비에서 행하는 것이 좋다고 사료된다.

또, 혼합시료의 분위기온도를 65℃로 하고 5분 동안 숙성시킨 후, 착화하여 연소성을 Fig. 4에 나타내었는데, Fig. 2에 나타낸 25℃의 분위기온도에서의 연소성과 거의 같은 경향을 나타내면서 상대적으로 보다 빠른 연소성이었지만 연소상승속도는 완만한 경향이었다. 이는 보다 높은 분위기온도가 유지됨에 따라서 착화 및 연소반응에 도달되는 시간이 보다 빨라지기 때문인 것이다.

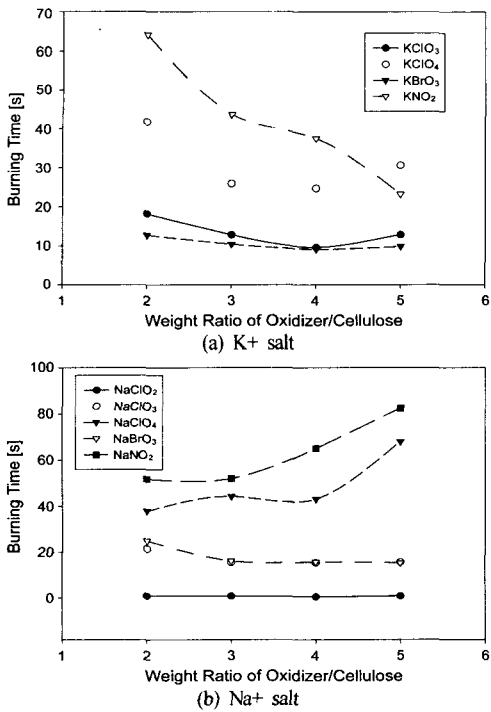


Fig. 4. Effect of weight ratio of oxidizer/cellulose on the burning time (65°C, 5 min.)

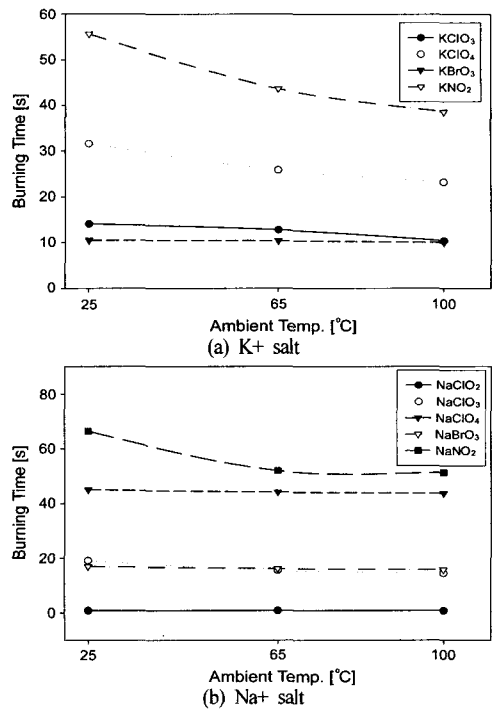


Fig. 6. Effect of ambient temperature on the burning time ([Oxidizer/Cellulose]=3, 5min.)

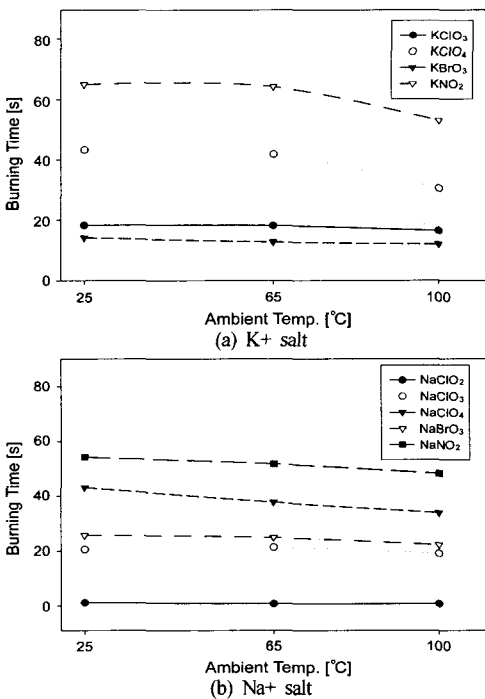


Fig. 5. Effect of ambient temperature on the burning time ([Oxidizer/Cellulose]=2, 5min.)

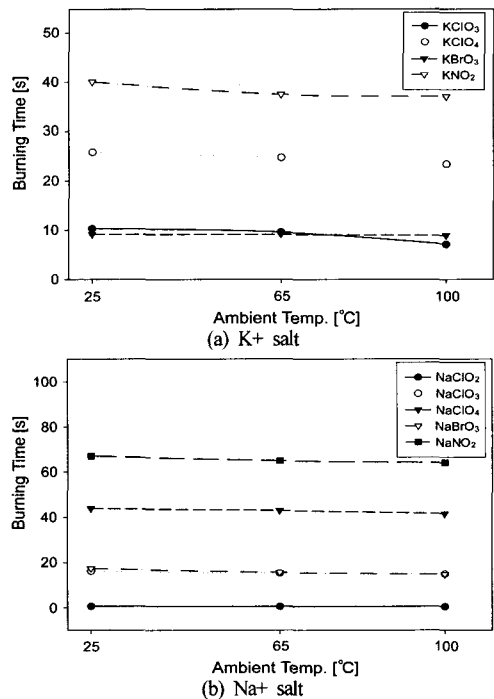


Fig. 7. Effect of ambient temperature on the burning time ([Oxidizer/Cellulose]=4, 5min.)

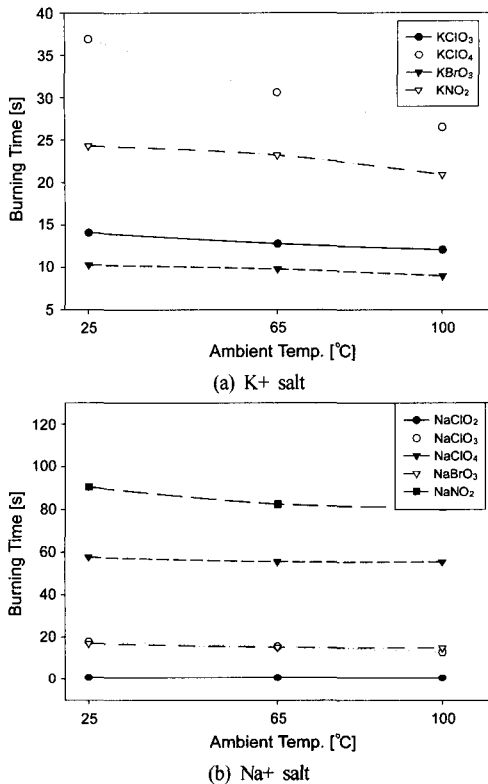


Fig. 8. Effect of ambient temperature on the burning time ([Oxidizer/Cellulose]=5, 5min.)

그리고, Fig. 5~Fig. 8에는 산화성고체-셀룰로오스 함량의 혼합시료의 분위기온도변화에 따른 연소 경향을 나타내었다. Fig. 5는 셀룰로오스의 함량 6g에 산화성고체 12g을 혼합시킨 시료의 분위기 온도 변화에 따른 연소성에 대한 영향을 비교하였는데, 산화성고체의 함량비가 상대적으로 낮은 혼합시료임에도 분위기온도가 높아질수록 연소성도 상대적으로 좋았으며, 특히 NaClO₂는 65°C이상의 분위기 온도에서는 폭발적인 연소성을 나타내었으며, 소방법상의 위험물로 지정되어 있지 않은 아질산염인 NaNO₂도 일정한 연소속도를 유지하면서 연소하고 있었다.

또한, Fig. 6~Fig. 8은 셀룰로오스 6g에 대한 산화성고체 함량이 상대적으로 높은 18~30g으로 혼합한 시료에 대한 연소성을 비교하여 본 것으로, 분

위기온도가 높아지는 경우에는 셀룰로오스의 함량에 대한 산화성고체의 함량이 4배인 경우가 연소성이 우수함을 알 수 있었다.

4. 결 론

산화성고체의 연소에 따른 위험성을 평가하기 위하여 산화성고체-조연제 혼합시료의 착화에 따른 연소시간을 측정·비교하였으며, 연소성에 영향을 미치는 인자를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 산화성고체의 양이온 및 음이온 별 연소성은 potassium > sodium 및 chlorite > chlorate > bromate > perchlorate > nitrite의 순서를 나타내었다.
- 2) 산화성고체의 조연제로는 톱밥에 비하여 비표면적과 기공부피가 큰 미세 분말형 셀룰로오스가 우수하였다. 그리고, 산화성고체-조연제 혼합시료의 경우, 전반적으로 조연제 함량이 20[wt.%]에서 가장 짧은 연소시간을 나타내었다
- 3) 산화성고체-조연제 혼합시료의 착화에 있어서, 분위기온도 및 숙성시간이 증가함에 따라 연소시간이 짧아졌다. 따라서, 산화성물질의 저장, 운반 및 사용시에 이들 인자들의 영향을 고려하여야 할 것이다.

참고문헌

- 1) 한국산업안전공단, 화학물질의 분류와 표시제도 발전방향에 관한 연구 (II), 2001.
- 2) United Nations, Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Model Regulations, Twelfth revised edition, ST/SG/AC.10/1/Rev.12, 2001.
- 3) Y. Uehara, T. Nakajima, "Proposal of a New Test Method for the Classification of Oxidizing Substances," J. of Hazardous Materials, 10, pp. 89-106, 1985.
- 4) 정국삼, 강민호, 송영호, 김승일, "산화성고체의 연소위험성평가," 한국산업안전학회 추계학술발표회 논문집, 2000.