自然發火하는 메카니즘과 그 豫防法에 關한 考察

朴 寅 秀
<大邱支部 點檢課>

多節期의 本格的인 火災철과 並行하여 防火 캠페인이 한창이다. 겨울이면 酷寒속에 늘어나는 각종 火熱 때문에 으레껏 魔火의 氣勝이 따른다. 생각하면 必然的인 하나의 狀況이자 災難이지만 問題는 점차 늘어나는 火災의 原因이 大部分이 人間의 無知내지는 失手에서 起因한다는 事實이다. 그러므로 불난리는 사람이 自招한 것이나 조금도 다를바 없다. 그러나 이 章에서는 人間의 失手는 且置하고 어느 程度 不可抗力的인 自然發火에 焦點을 맞추어 그 內部를 解部해서 人間이 할수 있는 最大의 豫防을 강구해 보고자 하는데 目的을 두고 있다.

Ⅰ. 自然發火

1. 槪 說

①. 自然發火의 定義

酸化反應等의 反應이 發火溫度에 해서 낮은 溫度에서 이루어지는 경우 反應의 速度는 아주 빠르지 않으나 그 反應速度에 相當하는 反應熱을 發生한다.

만약 單位反應의 反應熱이 어느 정도 높고 또한 熱의 放散狀況이 나쁜 경우에는 처음의 溫度는 낮더라도 長時間後에는 反應熱의 蓄積에 의해서 溫度는 올라가고 反應速度도 빨라질것이라고 생각할 수 있다. 그리고 一般的인 反應 速度度의 變化는 指數函數的이기 때문에 溫度의 上昇에 따라 速度의 增加는 顯著해지고 마침내는 熱의 發生速度가 擴散速度를 上回하며 따라서 發火가 될 可能性이 생기는 것이다.

이와같이 反應系의 始作이 溫度는 낮은데도 不拘하고 反應熱의 蓄積에 의해 發火하는 경우 이 現象을 自然發火라 하고 特히 發火까지는 이르지 않으나 系의 溫度가 상당히 높게 되는 경우 이것을 自然發熱이라 한다.

(註) 一般的인 發火現象이라고 하는 것은 크건 작건 反應熱의 蓄積에 의한 系의 溫度를 올려가는 것이기 때문에 모든 發火現象이 自然發火라고 부르는 理由이나 보통은 이것을 狹義에 의한 解釋이고 特히 처음의 溫度가 常溫附近에 있고 人工的으로 加熱하지 않는 경우를 自然發火라고 말하고 있다.

②. 自然發火에 影響을 주는 因子

(1) 反應熱과 熱의 蓄積

自然發火가 일어나는 理由에는 우선 첫째가 酸化, 分解등이 일어날때에 發生하는 反應熱이 상당히 크게 작용하고 또한 熱의 蓄積에 良好한 狀況에 놓여 있을때가 좋은 理由가 된다. 이중에 前者는 物質固有의 特性이며 後者는 反應系自身 및 그 주위의 物質의 熱傳導率이 적은 것이 要求된다.

즉 反應物質이 靜止한 空氣에 둘러싸여 있는 경우, 通風이 전혀없는 室內의 堆積物 혹은 粉末狀物質等, 特히 斷熱材料로 둘러싸여 있는 경우 대량 集積物의 中心部等 등은 自然發火에 좋은 狀況인 것이다.

(2) 酸素의 供給과 比表面積

一般的인 酸化反應의 反應速度는 酸素의 量에 比例하기 때문에 酸素含有物質(自己燃燒性物質)을 除外 熱量이 低下된다. 또 石炭은 熱傳導度가 작기 때문에 堆炭中 積酸에

나지 않는다.

酸素의 供給과 熱의 蓄積과는 逆의 關係가 있는고로 結局 粉末狀 혹은 纖維狀과 같이 內部에 多量의 空氣를 包含하는 경우가 가장 自然發火가 일어날 可能性이 크다.

反應系에 固體 내지는 液體가 들어 있는 경우에는 反應速度는 兩相의 界面 즉 表面積에 比例하기 때문에 比表面積이 크면 클수록 自然發火에 有利하고 粉末 또는 液體가 布紙등에 附着된 狀態는 自然發火하기쉽다.

(3) 溫度

反應速度가 溫度에 크게 좌우되는 이상 系의 始作溫度도 重要한 것은 당연하며 比較的 낮은 溫度에서는 自然發火는 일어날 수는 없다. 一般的으로 常溫보다 어느정도 높은 溫度(50~60°C)가 아니면 自然發火는 일어나기 어렵다는 것이 經驗的으로 알려져 있으나 그 정도 높은 溫度라면 한 여름의 倉庫, 지는 햇살이 비치는 벽장, 煙突이 가까운 곳 등에는 쉽게 그 溫度에 도달할 수가 있다.

(4) 觸媒効果

自然發火의 初期過程에 있어서는 여러가지 物質의 觸媒作用에 依한다는 것이 確認되어 있다. 즉 黃燐 乾性油等의 酸化에 대해서는 水分 셀루로이드 加水分解에 있어서는 水素 ion, 水酸 ion 등이 그것이고 觸媒作用이 있는 物質이 自然發火의 過程에 있어서 생기기도 하고 또 처음부터 생기기도 한즉 反應速度는 溫度効果以外에 이들 物質의 觸媒效果에 의해서 促進되기도 한다.

이와같은 경우에는 溫度만을 생각한 경우에 있어서도 전혀 不可能하다고 생각되는 낮은 溫度로부터 反應이 始作하는 경우도 있으나 特히 水分은 濕氣로서 空中에 恒常存在하며 이것이 觸媒로서 作用하는 경우는 그외에도 상당히 많으므로 높은 濕度는 自然發火를 막기 위해서는 避하지 않으면 안되는 條件이 된다.

③. 自然發火性物質

自然發火가 될 可能性이 있는 物質은 酸化(分解) 되기쉽고 게다가 酸化(分解)할때 생기는 反應熱이 꽤 크다고 말할 수 있겠으나 前記한 바와같이 自然發火는 그 物質이 놓여진 狀況에 따라 決定된다고 생각할 수가 있다.

따라서 便宜上 종종 自然發火를 일으키는 物質들을 列擧하여 보면 대체로 다음과 같은 것이 있다.

乾性油類, 石炭, 「셀루로이드」, 化學藥品, 金屬類(鐵粉, 還元닉켈, 白金, 나토륨, 카륨), 綿등.

2. 自然發火의 豫防法

自然發火의 豫防法으로서는 (1) 通風 또는 堆積法, 收容法을 생각하여 熱이 蓄積되지 않도록 한다. (2) 貯藏室의 溫度를 낮게한다. (3) 濕度가 높은 場所를 避하는등 一般的 事項이 있으나 上記의 自然發火를 일으키기 쉬운 物質은 極히 復雜한 物質이고 그 用途性質등도 대개 다르기 때문에 個個의 物質에 있어서 . 特殊한 注意가 必要하다.

Ⅱ. 油類의 自然發火

여기에서 問題가 되는 기름의 種類는 主로 動植物性油脂 및 그 製品이며 油脂의 不飽和性이 發火의 主原因이 된다.

이들 油脂가 實際로 自然發火하는 것은 纖維狀物質이라던가 多孔性物質등을 集合體로 하는 것에 의해서 空氣와의 接觸面積增加에 의한 酸化發熱速度의 增大와 酸化發生熱의 蓄積의 條件은 同時에 滿足시켜주는 일이 必要하다.

⊙ 油類의 自然發火 豫防法

(1) 油紙, 油布의 種類는 乾燥不充分한 곳에 貯藏하지 않게 한다.

(2) 油類를 可能한 限大量으로 集積하거나 높게 쌓지 않도록 한다.

(3) 可能한 貯藏期間을 短縮하고 뚜껑이 붙은 不燃性 容器에 넣어 貯藏한다.

(4) 넓은 場所에 空氣가 잘 流通되도록 조치한다. 그러나 그것이 場所등의 關係로 不可能할 때 逆으로 通氣를 抑制한다.

(5) 高溫, 多濕한 場所를 避하고 여름은 特히 冷所를 擇할 것

(6) 日光의 直射는 完全히 遮斷한다.

(7) 自然發火하기 쉬운 油類를 取扱할 때는 漏洩하지 않게 充分히 注意하고 또 附近에 纖維狀物質이라던지 粉末類를 놓아두지 않도록 한다.

Ⅲ. 石灰의 自然發火

石灰은 常溫에 있어서도 空氣中의 酸素를 吸收하여 이것과 化合하여 緩慢한 燃燒現象을 일으켜서 發火하는 傾向이 있고 이것 때문에 外觀的으로는 粉炭化를 가져와서 光澤을 잃게되고 本質的으로는 發熱量이 低下된다. 또 石炭은 熱傳導度가 작기 때문에 堆炭中 積酸에

化熱이 蓄積하기 쉽고 炭質, 貯藏條件등에 의해서는 溫度上昇을 가져오고 점점 酸化速度가 促進되어 自然發火에 까지 이르는 것이다 石炭의 自然發火에 있어서는 炭坑坑內와 貯炭場의 兩者의 경우를 생각해볼 필요가 있다.

Ⅳ. 셀루로이드 및 硝化綿의 自然發火

셀루로이드는 硝化綿을 樟腦 알콜 溶液에서 溶解한 후 溶劑를 없앤 것이기 때문에 그 主成分은 硝化綿이고 셀루로이드의 發火性은 이 硝化綿에 달려있다고 생각하면 될것이다.

Ⅴ. 化學藥品의 自然發火

化學藥品中 自然發火性을 가진것은 여러가지로 分類할 수 있으나 여기에서는 省略하고 一般的인 豫防法만을 취급한다.

⊙ 豫防法

(1) 容器는 堅固한 것을 使用하고 腐蝕, 損傷하지 않도록 하고 혹은 때때로 點檢한다.

(2) 液狀의 것으로서 유리瓶과 陶製瓶을 容器로 하는 경우에는 이것을 다시 木箱子등에 넣어서 보관하고 運搬時에는 特히 取扱을 注意한다.

(3) 收容場所로서는 容器가 損傷을 받기 쉬운 多濕한 곳, 또는 腐蝕性 가스가 發生하는 곳을 避한다. 지붕이나 開口部의 欠陷등에 의해서 비가 샌다든가 하는등에 대해서도 注意를 기울인다.

(4) 溫度가 上昇하기 쉬운 場所, 太陽光線이 直射하는 場所를 避한다.

(5) 地盤面과 같은 程度의 높이에 있는 바닥에 直接놓은 것을 避한다.

(6) 容器自體의 落下轉倒 및 他物의 落下轉倒에 의해서 破損의 위험성이 있는 場所는 避한다.

(7) 異種危險性의 藥品내지는 混合危險을 構成하는 藥品의 混藏을 避한다. 特히 不必要한 종이, 纖維類의 包裝材料등은 가까운 곳에 放置하지 않도록 注意한다.

Ⅵ. 金屬類의 自然發火

金屬은 燃燒熱이 크고 可燃物로 變하는 性質을 充分히 갖고 있으며 어느 條件에 있어서도 自然發火의 危險性을 內包하고 있다.

金屬의 燃燒性의 程度는 각각 金屬의 化學的活性의 程度 즉 電化列의 順序에 따르며 金屬의 物理的狀態에 크게 左右된다.

주요한 金屬의 燃燒熱을 電化列에 따라 열거해 보면 表 1과 같다.

燃燒의 難易를 左右하는 物理的 要素로서는 熱傳導度가 있다. 金屬은 熱傳導度가 큰 物質이기 때문에 塊狀으로서 燃燒을 일으키는 것은 電化列中 카륨, 나트륨, 마그네슘 정도까지의 活性이 큰 金屬에 이르기까지 그리고 이것보다 漸次 活性이 작아지는 알루미늄, 鐵등의 金屬은 어느 것이든 熱傳導度에 依한 放熱이 反應熱을 능가하여 溫度 上昇을 가져오는 일이 없으며 燃燒現象은 일어나기 어렵다.

이들 金屬도 細粉狀態에 있는 경우에는 週邊이 空氣로 둘러싸여서 熱傳導度가 顯著하게 減少하고(즉 銅의 경우 0.1~0.7m/m 程度 크기의 粉末이면 熱傳導度는 1/1000程度가 된다) 동시에 酸素와의 接觸面積을 增加하여 單位質量當의 反應速度가 아주 크게 되며 容易하게 燃燒한다(金屬의 粉塵이 空氣中에 浮遊하면 爆發性混合가스와 같은 모양의 粉塵爆發을 일으킬 可能이 있다)

다음 에는 活性이 弱한 즉 安定

金屬의 原子熱 (表 1)

金屬의電化列	酸化生成物	燃燒熱 (Kcal/gatm)	金屬의電化列	酸化生成物	燃燒熱 (kal/g·atm)
CS	CS_2C	41.4	Cd	CdO	62.3
Rb	Rb_2O	41.8	Fe	Fe_2O_3	97.6
K	K_2O	43.4	CO	CoO	57.5
Na	Na_2O	50.4	Ni	NiO	58.4
Li	Li_2O	31.4	Sn	SnO_2	138.0
Ba	BaO	133.4	Pb	PbO	52.7
Sr	SrO	142.2	Sb	Sb_2O_3	81.5
Ca	CaO	152.1	AS	AS_2O_3	77.4
Mg	MgO	145.8	Cu	CuO	33.0
Al	Al_2O_3	196.7	Hg	HgO	21.5
Cr	Cr_2O_3	144.5	Ag	Ag_2O	3.3
Mn	MnO_2	123	Pd	PdO	20.4
Zn	ZnO	83.0	Au	Au_2O_3	−6.2

한 水銀, 銀 및 多數의 白金族 元素은 燃燒性을 가지지 않는다.

以上과 같은 可燃性의 金屬내지는 可燃狀態에 놓인 金屬의 自燃發火性을 促進하는 것은 水分 혹은 空氣中의 濕氣와 炭酸가스의 接觸이다. 즉 水分이 接觸하면 이것을 分解하여 水素가스가 發生하고 이때 多量의 熱의 發生을 同伴하기 때문에 드디어는 發生하는 水素가스가 發火하고 때에 따라서는 爆發을 일으키는 예가 적지 않다.

이 水分接觸에 依한 危險性의 大小도 대개는 前記電化列의 順序에 따라 變化한다.

接觸水分으로서 危險한 것은 空氣中의 濕氣, 비(雨), 그外의 水溶液, 含濕物, 吸濕性物質, 結晶水를 가지는 鹽類등도 같으며 또 水分 대신에 酸類가 接觸하는 경우에 있어서도 危險性을 나타내며 그 程度도 激하다.

(a) 自然發火의 豫防法

(1) 나트륨, 카륨등의 알카리 金屬은 保護液中에 넣어서 完全 밀폐하여 液의 蒸發에 依한 減失을 막고 또 保護液中에는 水分이 절대로 함유되어 있지 않도록 注意한다.

(2) 一般的으로 容器는 金屬罐을 사용하여 腐蝕, 균열등의 有無를 종종 點檢한다.

(3) 場所에 있어서는 容器를 腐蝕시키기 쉬운 가스를 發生한다든지 高濕의 곳을 避하여 비가 샌다든지 낮은 곳에는 보관하지 않도록 한다.

(4) 一般 危險物은 물론 水溶液 含濕物내지 吸濕性物質, 結晶水를 가진 鹽類등의 混藏을 避한다.

(5) 收容場所에 注水嚴禁의 標識를 하고 消火劑로서는 充分히 乾燥한 모래를 준비해 둔다.

以上에서 論한 바와같이 지금까지는 거의 無知狀態였던 自然發火의 메카니즘과 그 豫防法도 人間의 섬세한 注意力과 技術的인 充分한 配慮가 이루어진다면 무서운 災禍로 인한 人命被害는 勿論 財産上의 被害가 極少로 줄일 수 있는 主要한 方便이 될 줄 믿어마지 않는다.

≪參考文献≫

(1) 日本火災學會 : 火災便覽拔萃

우 리 의 公 敵

火 災 를 豫 防 하 자