

석탄은 주성분 외에 많은 잡물이 포함되어 있기 때문에 석탄의 자연발열은 산소함유량이 적은 저급탄이 많고, 채굴 후 단시간에 일어나는 일이 많다.

수분은 석탄의 자연발화에 영향을 미치는 것으로 알려져 있고, 특히 황화철(FeS, FeS₂)이 산화될 때의 발열도 문제가 되는데 황화철 중 백철광(FeS₂인 사방정계 광물)은 특히 산화되기 쉽도록 석탄의 온도상승을 촉진한다.

고무의 주성분은 불포화 결합을 갖는 것이 대부분으로 공기 중에서 과산화물을 연속적으로 생성하므로 고온에 가열된 재생고무를 냉각시키지 않고, 계속 쌓아두면 발화하게 된다. 또 고무의 산화는 자외선, 중금속의 염이 촉진효과를 나타낸다. 에보나이트(경질고무) 분말도 자연발화하는 것으로 알려져 있다.

황린은 무색 또는 담황색 반투명의 결정으로 활성이 강하고 산소와의 화학력이 강해서 건조한 공기 중에서는 60°C가 되면 자연발화하고 습기를 함유한 보통의 대기상태에서는 50~55°C, 어떤 때에는 45°C에서도 발화한다.

유기금속화합물 특히 저급 알킬화합물은 일반적으로 아주 반응성이 높아 열에도 불안정하고 공기 중에서 자연발화하는 것도 적지 않다. 특히

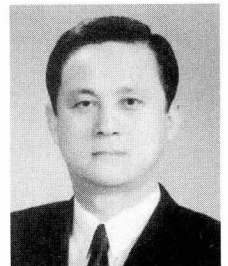
Ⅲ족(붕소 B, 알루미늄 Al, 갈륨 Ga, 인듐 In) Ⅱ족(베릴륨 Be, 마그네슘 Mg, 아연 Zn, 카드뮴 Cd)의 저급 알킬화합물 및 알칼리금속(리튬 Li, 나트륨 Na, 칼륨 K, 루비듐 Rb, 세슘 Cs) 알칼리토금속(칼슘 Ca, 스트론튬 Sr, 바륨 Ba)의 알킬화합물 등이 그러하다. 또 V족(인 P, 비소 As, 안티몬 Sb, 비스무트 Bi)의 전자 결합체 원소의 화합물에도 이 성질이 있다.

고급 알킬 또는 알킬화합물류는 자연발화성이 떨어진다. 마그네슘, 알루미늄, 아연, 안티몬, 비스무트 등의 금속이 각각 메틸, 에틸, 프로필 등의 알킬기와 결합한 화합물은 어느 때고 공기 중에 노출되면 즉시 발화한다. 특히 알킬 알루미늄은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 중합의 촉매나 고급 알코올의 합성원료로서 또는 환원제로서 알킬화제 연료의 점화제 등 유기합성 화학공업에 널리 사용되고 있고 또 열분해반응을 이용하여 순금속 알루미늄의 제조 및 알루미늄 도금 등 용도가 넓다. 기여바히서 유기그소이 최극사 가자 주오하 것은 공기나 물에 접촉시키지 않는 것이다. 저장 탱크에 부속(附屬)된 플렉시블 파이프에서 디에틸 알루미늄 클로라이드가 누설되어 발화한 예도 있다.

인의 수소화합물에는 기상(氣狀) 인화수소

화재원인 조사실무

화학반응에 의한 火源의 종류(3)



송 제 철

국립과학수사연구소 중무과장

(PH₃ ; Phosphine)와 액상 인화수소(P₂H₄ ; diphosphine)가 있어 PH₃ 발화점은 100℃이나 P₂H₄는 상온에서 발화한다. 인에 가성(苛性) 알카리액을 첨가하고 가열하여 얻은 기상 인화수소도 일반적으로 공기와 접하게 되면 자연발화한다. 카바이드로부터 아세틸렌을 제조하는 경우, 부산물로 생성되어 간혹 폭발의 원인이 되기도 한다.

일반적으로 규화수소류(트리시란 ; Si₃H₈, 테트라시란 Si₄H₁₀) 중 사린(SiH₄)은 비교적 안정되지만 고급 규화수소(硅化水素, cerraam, ceramics)류는 공기 중에서 매우 산화되기 쉬워 자연발화성이 된다.

셋째, 흡착열에 의한 발화현상으로 활성탄(성분의 대부분이 탄소로서 특히 큰 흡착활성을 갖는 탄으로 소뼈, 피, 고기와 같은 동물성도 있으나 목재, 목탄, 갈탄 등)을 색소있는 용액 속에 넣으면 색소가 탄소의 표면에 붙어 용액의 색이 흡수되는 것을 흡착이라 하며 흡착열에 의한 발열 물질은 흡착열에 의해 초기에는 약간 발연하고 내부온도가 상승한다. 급히 타지는 않고 퇴적하면 내부에서 연기와 불완전연소에 의한 탄산가스가 발생한다.

활성탄, 목탄, 석탄 등은 다공성이고 비(比)표면적이 커서 제조직후나 분쇄직후는 아직 기체를 흡착하여 안정되지 않은 상태로 주위의 기체를 흡착하여 발열, 발화하는 일이 있다.

이와 같은 흡착열은 시간의 경과로 감소하는데 이것은 불안정한 상태에 있는 표면 탄소의 안정화나 흡착탄소와의 사이에 생성된 탄산가스의 표면막이 탄소의 산화를 막는 것으로 생각되어진다.

마그네슘, 알루미늄, 아연, 안티몬, 비스무트 등의 금속이 각각 메틸, 에틸, 프로필 등의 알킬기와 결합한 화합물은 어느 때고 공기 중에 노출되면 즉시 발화한다.

자연발화성 유기금속의 취급상 가장 중요한 것은 공기나 물에 접촉시키지 않는 것이다.

이같이 오래된 것(낡은 것)은 위험성이 감소해가나 분쇄된 것에 의해 새로이 다공성 부분이 증가하여 활성화하면 다시 가스 흡착능력이 회복된다. 이들의 저장에 있어서는 환기가 양호한 상태로 보존하고 대량으로 퇴적하지 않을 것이며, 제조, 분쇄직후 충분히 냉각 후 퇴적하는 것이 필요하다. 유지와의 친화력이 강해 건성유 등에 닿으면 특히 위험하다.

넷째, 발효열에 의한 발열로서, 마류(麻類), 건조초, 퇴비, 먼지 등이 이 부류에 속하며 연소가 급격하지는 않으나 발연이 심하다.

건초의 경우는 대량 집적시 적당한 수분이 있는 상태에서 열의 축적과 또 부패로 생성되는 박테리아의 발효작용의 중첩으로 자연발열하게 되는데 퇴적한 1~2주까지는 발열이 심하지 않으나 2~6주까지는 발열의 위험도가 아주 높다.

우리에게는 근간 대형목장의 사료저장 사일로에서 발열, 발연된 사례가 있긴 하나 발화에까지 이른 일은 없다.

즉, 숙성중 발효로 내부온도가 꽤 고온으로까지 상승하게 되는데 사일로의 경우 습도 19~33%를 유지한 채 환기를 억제한 상태에서 실험한 결과에 따르면 3개월 후까지 내부온도가 190~195℃달하였고 발화직전의 이 건초는 효소와의 결합이 극히 강하다는 것을 알 수 있다.

건초류의 자연발화 메커니즘에 대하여는 정설이 없으나 우선 미생물이나 효소작용에 의한 발효 등으로 발연하고 이 때 불안정 분해 생성물이 생성되고 산화와 축열의 상승효과로 온도가 상승하면서 발연하게 되고 따라서 주변 접촉 가연물의 발화 위험을 제고시키게 된다.