



불씨가 없는데 화재가 일어나는 자연발화의 위험성



산업안전보건연구원
화학물질독성연구실
위험성연구부장 한우섭

물질이 연소하기 위해서는, 대학에서 화학공학이나 연소학을 배운 적이 있다면 연소의 3요소에 대해서 들어 보았을 것이다. 즉 물질이 불에 타기 위해서는 3가지 요소가 반드시 필요하다는 내용이다.

먼저 연소가 일어나기 위해서는 가연물이 있어야 하며, 공기나 산소와 같은 산화제, 그리고 착화에너지의 3가지 요소가 필요하다. 이러한 3가지 요소가 모두 갖추어지면 연소가 일어나며, 이 중에서 어느 하나라도 빠지면 불이 일어나지 않는다.

불을 끄기 위해 사용하는 소화제는 연소의 3요소에 대한 원리를 활용하여 냉각, 질식, 가연물 제거의 방법으로 화재를 진압하는데 사용되고 있다. 그러나 실제로 엄밀하게 말하면 연소의 3요소만으로는 불이 일어나지는 않는다.

연소의 3요소에 2가지 조건을 추가 할 필요가 있다. 2가지 조건이란 가연물과 공기(산소)의 비율이 일정 범위내에서 혼합기를 형성해야 하며, 점화에너지가 일정 크기 이상이어야 한다. 이러한 2가지 조건을 나타내는 화재폭발특성값이 전자의 경우가 폭발하한농도와 폭발상한농도이며, 후자의 경우가 인화점, 최소점화에너지, 발화온도이다.

이러한 화재폭발특성값에 관심이 있거나 데이터를 사용하기 위해서 조사해본 경험이 있다면 이에 대한 자료를 문헌이나 논문 등에서 접해 보았을 것이다. 이러한 데이터를 보고 위험의 크기가 어느 정도인지를 알 수가 있다. A물질과 B물질을 비교하여 “폭발하한농도는 A물질보다 B물질이 낮기 때문에 B물질이 공기중에 누출되면 더 위험하다”라든지, “발화온도는 A물질이 150 ℃이고 B물질이 30 ℃이므로 B물질이 더 위험하고 화기 등에 주의해야 한다”라고 말 할 수 있다.

이러한 화재폭발특성값은 테이블의 형태로 문헌 등에 제시되어 있으며 물질이 정해지면 언제나 같은 값을 가질 것이라 생각하기 쉽지만 이러한 데이터에 주석과 같은 설명이 없으면 상온상압의 공기 중에서의 데이터라고 보아야 한다. 데이터를 사용하기 위한 공정조건이 만일 산소 중이거나 압력이 높거나 한 경우에는 보다 착화하기 쉬워지고 데이터 값이 변하기 때문에 상온상압의 공기 중에서 얻어진 데이터는 사용할 수가 없다는 점에 주의해야 한다.

자연발화는 무엇인가

자연발화를 이해하기 위해서는 인화와 발화의 차이점을 구분하는 것이 필요하다. 인화와 발화의 차이는 점화원의 유무로서 인화는 점화원이 있는 경우이고 발화는 점화원 없이 자연적으로 불이 붙는 경우를 나타낸다. 성냥불로 종이를 태우는 것은 인화이며, 난로의 복사열이나 태양열에 의해 가열되어 불이 붙는 것을 발화라고 한다. 인화와 발화를 전기스파크나 불꽃과 같이 직접 보이는 점화원 인지, 아니면 열이나 빛처럼 직접 눈에 보이지 않는 점화원인가에 의해 구분해도 좋을 것이다.

이와 같이 발화의 한 종류이지만 점화원을 가까이 대는 것이 아닌 불씨가 없는 데도 갑자기 불이 나며 타 버리는 현상을 자연발화라고 한다. 이러한 자연발화가 일어나는 온도를 발화온도 또는 발화점이라고 부르는 경우도 있지만, 문헌에 표의 형태로 기재되어 있는 발화온도와는 의미가 다르다.

문헌의 목록에 있는 발화점은 실제로 발화가 즉시 일어나 연소의 시작 온도를 가리키기 때문에 순간발화온도라고 부르기로 한다. 그러나 일정 온도의 환경 중에 보관하고 있어 지금 당장에는 발화하

지 않지만 30분 뒤가 될 수도 있고 내일이나 한 달 뒤가 될 수 있지만 언젠가는 발화가 일어나는 환경 온도를 자연발화온도라고 부른다.

먼저 순간발화온도는 가연물을 적극적으로 연소시키려는 상황을 잘 표현하고 있다. 구체적으로는 열에너지를 외부에서 가하여 가연성 물질의 온도를 어디까지 올리면 불이 붙을 것인가 또는 몇 °C 정도의 물체와 접촉시키면 불이 붙는가 등이 문제가 될 수 있기 때문에 가연성 물질의 온도가 필요한 온도까지 올라가는 것을 전제로 한다. 즉 외부로부터 가한 열에너지에 의한 온도상승의 효율은 고려하지 않으며 만약 효율이 나쁘다면 그 만큼 여분의 열에너지를 주면 된다는 개념이다. 반면에 자연발화를 일으키는 물질로 잘 알려져 있는 것은 기름이 스며든 헝겊, 튀김 찌꺼기, 석탄이나 목재의 분진, 니트로셀룰로오스와 같은 일부 화학약품류에서 문제가 될 수 있다.

자연발화온도 자료에 대한 주의 사항

물질이 자연발화하는 기본적인 메커니즘은 화학반응 등에 의해 발열이 생기고, 발열에 의해 자신의 온도가 상승하며, 온도가 상승하면 화학반응속도가 증가하고, 그러면 화학반응에 의해 발생하는 단위 시간당 발열이 늘어나며, 발열에 의한 자기 자신의 온도 상승이 늘어나서, 이런 현상이 반복되어 마침내는 순간발화온도에 도달하여 발화한다. 이러한 자연 발화는 불씨가 없었으며 눈에 보이는 어떠한 점화원이 없었는데 일어나기 때문에 표면적으로는 외부로부터의 열에너지의 공급이 없다. 만일 돌가루와 같은 분진은 불연성물질로, 전혀 발열을 일으키지 않는 안정한 물질이므로 화학반응 등에 의해 발열이 일어나지 않기 때문에 발화메커니즘도 작동하지 않는다.

참고로 최초의 발열원인이 화학반응이 아니라 미생물발효 등의 다른 원인에 의한 경우도 있다. 다음에 자신의 화학반응 등에 의한 발열로 자기 자신을 가열하지 않으면 안 되므로 발열이 있는 경우에도 화학반응에 의해 발생한 열이 외부로 빠져 나가서 자기 자신을 가열 할 수 없는 경우에도 발화 메커니즘이 반복되지 않기 때문에 자연발화는 일어나지 않는다. 반대의 경우로서 발생한 열이 외부로 도망가지 않고 가연물 자신을 가열하는데에 효율적으로 사용되면 반복이 촉진되어 자연발화가 발생하기 쉽다. 또한 물질 자체가 발열하기 쉬운 것일수록 자연발화가 일어나기 쉽다는 것을 바로 알 수 있다.

자연발화는 “물질이 발열하기 쉬운 정도”와 “외부로 열이 빠져 나가기 쉬운 정도”의 균형이 자연발화가 일어날 지 여부를 결정한다. “물질이 발열하기 쉬운 정도”라는 것은 물질이 정해지면 대략적으로 결정되지만, “외부로 열이 빠져 나가기 쉬운 정도”는 그 물질의 열전도율뿐만 아니라 물질의 양과 형상, 환기 상태, 분진인 경우에는 입자크기와 충진율 등과 같은 물리적 요소에도 영향을 받으며 일정한 값이 되지 않는다.

따라서 문헌 등에 데이터로 게재되는 것은 드문 경우이며 만일 게재되어 있다 하더라도 그 데이터는 정해진 시험조건에서 측정된 참고값에 지나지 않으며 실제 물질의 자연발화온도를 나타내고 있는 것은 아니다.

이와 같이 취급방법이 쉽지 않는 자연발화온도이지만 어떤 종류의 열분석 장치에서는 환경의 온도를 제어함으로써 간접적으로 외부로의 열 방출이 없도록 하는 단열상태로 할 수 있으며, 사용하는 시료를 소량 사용하여 대량 저장을 모사한 시험을 할 수 있다.

장치 및 측정상의 문제로부터 적용할 수 있는 물질은 한정되지만, 자연발화는 화재폭발사고의 발생 원인의 하나로 중요하므로 이러한 열분석장치를 이용하여 자연발화의 발생하기 쉬운 정도를 측정하거나 분석을 할 수 있으며 유용한 정보를 제공해 준다. ☺