

연구자료
화학연 94-6-19

自然發火防止에 關한 技術指針

1994. 12. 31



한국산업안전공단
KOREA INDUSTRIAL SAFETY CORPORATION

산업안전연구원
INDUSTRIAL SAFETY RESEARCH INSTITUTE

머 리 말

自然發火로 인한 災害는 引火性物質이나 可燃性가스類에 의한 災害에 비하여 그 發生頻度는 작으나 일단 發生되면 대형사고로 이어지게 되어 대규모의 설비 파괴와 人命被害가 따르게 되는 重大災害를 초래할 수 있는 危險性이 매우 큰 특징이 있다. 또한 自然發火는 낮동안에 太陽光線이나 복사열 등에서 얻은 熱을 蓄積하여 주로 夜間에 發火하는 경우가 많고, 蓄熱過程이 長期間에 걸쳐서 進行되기 때문에 事前에 感知하는 것이 매우 어렵고 夜間에 많이 發生되기 때문에 自然發火에 의한 事故가 단순한 火災事故나 原因不明의 火災事故로 처리되는 경우가 많다.

이와같은 自然發火를 防止하기 위해서 産業安全基準에 관한 規則(安全規則) 第263條에서 “事業主는 질화면, 알킬알루미늄 등 自然發火의 危險이 있는 物質을 쌓아두는 때에는 危險한 溫度로 上昇하지 못하도록 火災豫防을 위한 措置를 취하여야 한다”고 規定하고 있으나 이에대한 적절한 對策이나 技術基準이 없어 自然發火 防止對策 수립에 어려움이 많았다.

따라서 당 研究院 化學研究室에서는 自然發火로 인한 重大産業事故를 豫防함으로서 근로자의 安全을 도모하고 事業場에서 自然發火에 對한 安全對策을 수립하는데 參考資料로서 活用할뿐만 아니라 自然發火에 대한 技術基準(案) 制定時

에도 活用할 수 있도록 하고자 본 指針書를 發刊하게 되었다.

본 指針書가 自然發火性物質을 取扱하는 事業場에 종사하는 실무자들에게 많은 도움이 되길 바란다.

1994. 12. .

産業安全研究院長

목 차

第 1 章 序 論	5
1. 研究目的	5
2. 研究期間	6
3. 研究內容	6
第 2 章 自然發火의 原理	7
1. 自然發火의 定義 및 特性	7
2. 自然發火의 原因	11
3. 自然發火의 條件	15
4. 自然發火 發生事例	17
第 3 章 自然發火 溫度 測定法	21
1. 發火溫度 測定 理論	21
2. 發火溫度 測定法	29
第 4 章 自然發火性 物質	36
1. 發火溫度가 낮은 物質	36
2. 空氣와 接觸에 의해 發熱하는 物質	42
3. 水分吸收에 의해 發熱하는 物質	56

4. 自然分解에 의해 發熱하는 物質	62
5. 重合에 의해 發熱하는 物質	65
6. 醱酵에 의해 發熱하는 物質	66
第 5 章 自然發火性 物質의 危險性 評價 試驗法	67
1. 自然發熱分解에 의한 分解의 격렬함	68
가. 美國 自己加速分解溫度(SADT) 試驗(18)	68
나. BAM 蓄熱貯藏試驗(18)	70
2. 空氣와의 接觸.혼합에 의한 發火危險性	74
가. 日本 消防法에 있는 自然發火性 試驗(5)	74
나. UN 勸告에 의한 自然發火性 試驗(5)	75
第 6 章 自然發火性 物質로 인한 自然發火 豫防對策	79
1. 一般的 注意事項	79
2. 發熱原因別 豫防對策	80
3. 自然發火性 物質別 安全對策	82
가. 發火溫도가 낮은 物質	82
나. 空氣와 接觸에 의해 發熱하는 物質	83
다. 水分吸收에 의해 發熱하는 物質	83
라. 自然分解에 의해 發熱하는 物質	84
4. 金屬火災 消火	84
가. 可燃性 物質의 火災時 消火方法	85

나. 金屬 火災時 消化劑	85
5. 火災感知 및 消火設備	89
가. 관련법규	89
나. 消火設備	90
 □ 결 론	94
 □ 참 고 문 헌	95
 □ 부 록	101
I. L.Bretherick의 “危險物 Handbook”에 記載되어 있는 自然發火性 物質	103
II. UN 勸告에 掲載되어 있는 自然發火性 物質中 重要な 것	119

여 백

第 1 章 序 論

1. 研究目的

自然發火라 함은 物質이 空氣中에서 인위적인 加熱없이 自然的으로 發生된 熱에 의해서 反應이 점차적으로 進行되어져 熱을 蓄積, 發火燃焼에 이르는 現象을 말한다.

自然發火의 結果 發生되는 火焰이나 可燃性氣體 등으로 인하여 火災·爆發을 수반하게 됨으로서 막대한 財産上의 손실 및 인명피해를 야기시킬 危險性이 매우 크다. 실제로 인천 D보세창고에서 引火性物質에 의한 事故('79. 8)와 서울 공항동 공항창고의 위험물에 의한 事故('87. 8)는 모두 自然發火에 의한 火災·爆發 事故로서 많은 인명피해와 財産上의 손실을 입은 國內 自然發火로 인한 事故中 代表的인 것이다.

일반적으로 自然發火에 의한 사고는 發生건수나 피해정도는 적지만 自然發火를 일으키는 物質이 매우 다양하다는 특징이 있다. 열, 빛에 不安定한 物質은 물론이고 金屬粉末, 도료, 셀룰로이드 및 발포용 수지 등이 自然發火를 일으키기 용이한 物質로 플라스틱공업, 유기합성공업, 합성섬유공업, 분말금속공업 등에서 다양하게 取扱되고 있어 危險性이 증가되고 있는 실정이다.

특히 自然發火는 오랜 시간에 걸친 蓄熱과정이 있기 때문에 대개 事故原因을 명확히 파악하기 어려운 실정이며, 外部熱源으로서 直射光線이 作用된 경우 주간의 蓄熱過程을 거쳐 作業者가 없는 夜間에 發火되기 쉽기 때문에 目擊者가 없어 대개 火災原因은 불명으로 처리되는 경우가 많다. 또한 作業者가 없는 야간이나 作業場이외의 倉庫, 野積場 등에서 많이 發生하므로 초기진화가 매우 어려우며

이로 인한 財産上의 被害가 다른 火災에 비해 매우 크고 引火작업시 爆發 등의 事故로 인한 財産 및 人命被害도 큰 편이다.

大部分의 事業場에서 自然發火에 대해서는 그 잠재적 危險性을 충분히 認識하지 못하고 있는 경우가 많아 이에 대한 적절한 對策이 要求되고 있다.

따라서 당研究室에서는 自然發火防止에 관한 技術指針書를 作成하여 事業場에 보급하므로서 重大災害豫防에 기여하고자 한다.

2. 研究期間

1994. 1. 1 ~ 9. 30

3. 研究內容

本 指針書에서는 自然發火로 인한 火災,爆發事故를 防止하기 위해서 自然發火의 原因 및 條件에 대하여 考察하고 自然發火를 일으키기 쉬운 物質을 自然發火의 原因이 되는 自然發熱 發生原因別로 分類하여 정리하였다. 또한 自然發火性 物質의 危險特性 및 取扱法을 記述하였고 國內外 事故事例을 수집하여 이를 竝記例示하여 理解하기 쉽게 하였다.

一般的인 消火方法으로는 消火가 매우 곤란한 金屬火災時 使用可能한 消化劑를 金屬種類別로 수집·정리하는 등 自然發火性物質의 取扱·貯藏時 安全對策을 提示하였다.

또한 事業場에서 自然發火性物質을 손쉽게 찾아볼 수 있게 하기 위해서 L.Bretherick의 危險物 Handbook에 記載되어 있는 自然發火性物質과 UN에서 勸告하고 있는 自然發火性 物質中에서 重要な 것을 附錄으로 정리하여 찾아보기 쉽도록 하였다.

第 2 章 自然發火의 原理

1. 自然發火의 定義 및 特性

가. 定義

(1) 自然發火

自然發火를 廣義로 해석하면 인위적으로 加熱하지 않고 常溫狀態에서 物質이 空氣中에서 自然酸化 또는 自然分解 등에 의하여 發生된 熱에 의해서 反應이 점차적으로 促進되어져 熱을 蓄積하므로써 發火點에 도달하여 부분적으로 發火하는 현상을 말한다. 一般的으로 物質이 空氣中에서 發火溫度보다 낮은 溫度에서 自然히 發熱하여, 그 熱이 長期間 蓄積되어 發火點에 도달하여 마침내 燃燒에 이르는 現象으로 定義되고 있다.^(1~3)

物質이 燃燒하기 위해서는 세 가지 요소, 즉 可燃物, 空氣(酸素), 點火원이 반드시 필요하며 이들 세 가지 요소 중에서 어느것 하나를 제거하면 燃燒作用은 發生하지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나 有機過氧化物과 같은 物質의 경우 化學的 구성이 自體的으로 酸素를 포함하고 있기 때문에 外部로 부터 酸素의 공급이 없어도 燃燒가 可能하며 自然發火의 경우에는 點火원이 없어도 自然發熱(Spontaneous Heating)에 의해 燃燒에 이를수도 있기 때문에 燃燒의 3요소는 어느 경우에나 반드시 적용된다고 할 수는 없다.

(2) 發火溫度(Ignition Temperature)

發火溫度란 裸火, 高溫表面(Hot Surface), 電氣불꽃(Electrical Sparks) 등과 같은 着火源 없이 可燃性物質을 空氣 또는 酸素中에서 加熱하므로써 發火 혹은

爆發을 일으키는 最低溫度를 말한다.

發火溫度는 物質을 加熱하는 容器의 表面狀態나 加熱速度 등에 의해 영향을 받는데, 測定條件에 따라 一般的으로 큰 차이가 있다. 그러므로 發火溫度는 各物質의 特유정수가 아니다.

一般的으로 發火溫度를 測定하는데 混合物의 溫度가 上昇되는 時間부터 燃燒(火災)가 發生되는 시점까지의 경과되는 時間을 發火前的 지체(Time Leg) 혹은 發火에 걸리는 時間이라고 한다. 지연된 時間은 溫度가 上昇하면 감소된다. 이 時間은 어느정도 길어지면 發火溫도와 거의 같게 되는데, 이것을 最低自然發火溫度(Minimum Spontaneous Ignition Temperature) 혹은 自然着火溫度(Autoignition Temperature)라고 말한다. 또한 發火溫度는 壓力에 의하여 큰 영향을 받고 있는데 대체적으로 높은 壓力下에서 發火溫도가 낮아지는 경향이 있다.

(3) 최소着火에너지

可燃性가스나 空氣와의 混合가스에 着火源으로 점화시, 發火하기 위해서 필요한 着火源이 갖는 最低에너지를 최소着火에너지라 한다.

최소着火에너지를 測定하는 方法은 一般的으로 球型의 容器에 可燃性가스와 空氣와의 混合가스를 넣고 容器속에 장치된 전극간에 전기스파크를 發生시켜 發火여부를 조사하여 최소着火에너지를 측정한다. 최소着火에너지를 測定하는 경우에 문제되는 요소는 溫度, 壓力, 조성 등이다. 溫度, 壓力은 통상 20℃, 1atm에서 測定하지만 溫度, 壓力이 높을수록 최소着火에너지가 낮아지므로 危險度는 증가한다. 최소着火에너지는 溫度와 壓力의 영향이 대단히 커서 壓力의 제곱승에 반비례하고 있다.

또한 壓力이 낮아서 어느정도의 着火源에 의해 점화되어도 점화할수 없는 한계

가 있는데 이것을 최소着火壓力이라고 한다. 조성에 있어서는 可燃性가스와 空氣 등이 化學反應式에 의해 당량비로 되는 경우에 최소着火에너지가 最低로 된다고 생각되지만 실제로는 최저치가 아니고 炭素가 증가하므로 可燃性가스의 비율이 증대하는 쪽으로 이동하는 경향이 있다. 또한 可燃性가스와 空氣以外의 제3成分인 不活性가스를 첨가하는 경우, 爆發限界는 同一하지만 安全한 狀態에서 最高着火에너지는 커지는 경향이 있다.

(4) 着火源

可燃條件을 形成하고 있는 物質에 에너지를 부여함으로서 火災, 爆發의 原因이 되는 物質이나 現象을 말한다. 着火源은 一般的으로 裸火, 高溫表面, 열복사, 충격마찰, 전기기기에 의한 불꽃, 정전기불꽃, 단열압축, 자연발화 등으로 나뉘어진다. 특히 裸火에는 화로, 성냥, 화염 이외에 화염을 發生하는 것을 들수 있는데, 이들 着火源은 着火가 용이한 가장 一般的인 것으로서 注意하여 관리하여야 한다.

나. 特性

一般的으로 自然發火는 物質의 自然發熱速度和 熱의 離散速度와의 사이에 平衡을 깨뜨려 熱의 蓄積을 일으켜서 發生하는 것으로 熱의 離散을 방해하는 因子는 당연히 自然發火를 促進하게 된다.

自然發熱 → 熱의蓄積 → 溫度上昇 → 燃燒(發火点)

이때 發熱의 原因으로서의 여러가지가 있지만 化學的인 不安定性 때문에 常溫, 常壓下에서 重合 또는 縮合反應이 일어나 그 反應熱로 인한 發熱, 空氣中の 酸素에 의해 용이하게 酸化되어 그 酸化熱에 의한 發熱, 空氣中の 水分흡수에 의한 發熱 또는 空氣中에 포함되어 있는 가스 흡수에 의한 發熱 등이 있다. 어느 경우

에도 初期의 發生熱은 미약하기 때문에 대부분은 傳熱이나 그 밖의 原因으로 熱이 제거되어 反應이 進行되는 것은 거의 없다.

그러나 發熱性物質에 의한 發熱이 계속해서 일어나며 發生熱이 放散되지 않고 蓄積되는 경우에는 發熱이 進行되면 溫度가 오르고, 溫度가 上昇되면 發熱도는 높은 상태로 되어 加速度的인 反應이 進行되어 결국 發火溫度에 도달되어 燃燒가 시작된다. 이것을 自然發火라고 하는데 이것은 自然發火溫度에서 定義되어 있는 條件과는 별개의 現象이다. 自然發火는 發熱性物質의 溫度라기 보다는 그것과 共存하는 可燃物의 發火성에 관계한다.

따라서 亞麻仁油가 綿, 布, 紙 등에 附着되어 있는 경우에는 亞麻仁油 自身の 自然發火하는 溫度보다는 布나 紙가 놓여있는 狀態나 紙, 布의 性質에 의해 發火溫度는 현저히 다르게 된다.

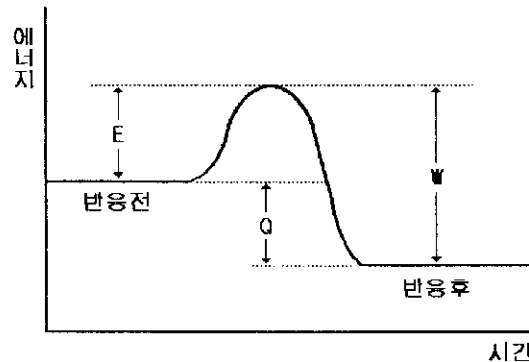
일반적으로 自然發熱은 반드시 危險한 것은 아니다. 初期의 發生熱은 극히 미약하여 自然發火에 도달하기 까지는 數日내지 數週가 걸리는 것도 적지 않다. 더구나, 이 기간 동안에 通風이나 여러 방법에 의해 溫度가 오르면 放熱도 많아지게 된다. 따라서 發熱되어도 發火에 이르지 않는것도 많다. 대개 充填度, 化學的 活性度, 接觸可燃物의 性質, 氣溫, 濕度, 通風 등이 發火에 큰 영향을 준다. 대개 空氣와 接觸이 많은 것이 일어나기 쉽고 粒度가 작은 것은 촘촘하게 充填되므로 酸素의 결핍으로 發熱되지 않게 된다. 그러므로 酸化發熱性 可燃物은 金屬容器에 넣어 보관하는 것이 좋다.

化學活性도가 높은 것은 發熱도 크다. 氣溫은 濕도와 함께 發熱에 큰 관계가 있으며, 특히 貯藏溫度가 높아지면 蒸氣管, 보일러실의 벽면 등의 加熱面に 接觸하는 것은 나쁘다. 또한 少量의 金屬, 半燒의 有機質, 濕氣와 接觸時 發熱을 促進한다.

2. 自然發火의 原因

가. 개요

一般的으로 燃燒란 發熱酸化現象으로서 燃燒가 일어나려면 發熱 酸化反應이 쉽게 일어날 수 있는 可燃性物質, 可燃性物質을 酸化시키는 酸素供給源, 可燃性物質과 酸素供給源을 活性化 시키는데 필요한 에너지인 점화원의 세가지 요소가 반드시 필요하다. 또한 燃燒는 化學反應으로서 酸化反應에 해당되며, 系(System)에 일정한 에너지(E)가 주어져서 活性狀態에 도달하면 反應이 進行되어 에너지(W)를 방출하면서 生成系로 옮겨가는 것으로서 生成系와 反應前系の 에너지차(Q)가 燃燒熱에 해당한다.



[그림 1] 화학 반응시의 에너지 변화

따라서 燃燒는 活性化에너지(E)가 작고 反應前後의 에너지차(Q)가 클수록 進行되기 쉬운 특징이 있다.

그러나 이와같이 火災 發生의 一般的인 特性과는 달리 自然發火는 外部로부터 酸素의 공급이나 점화원이 없어도 發生될 수 있으며, 이때는 반드시 初期發熱의 間接的 要因들이 燃燒에 필요한 活性化에너지(E)를 공급하여 燃燒反應을 自發的

으로 進行시킬 수 있으므로 이들 원인에 따른 特性을 說明하면 다음과 같다.

나. 主要原因

自然發火性을 갖고 있는 物質이 自然發熱을 일으키는 원인으로는 分解熱, 酸化熱, 吸着熱, 重合熱, 醱酵熱 등을 생각할 수 있다.

一般的으로 自然發火는 物質의 自然發熱速度와 熱의 離散速度와의 사이에 平衡을 깨뜨려 熱의 蓄積을 일으켜서 발생하는 것으로 熱의 離散을 방해하는 因子는 당연히 自然發火를 促進하게 된다. 多孔質 粉末狀 또는 섬유상의 物質이 自然發火를 일으키기 쉬운것은 空氣에 接觸하는 面積이 커서 酸化되기가 용이하며 동시에 熱傳導가 적어서 保溫效果가 作用하므로 熱의 蓄積이 이루어지기 쉽기 때문이다.

(1) 分解熱

化學物質은 빛(hν), 水分(H₂O), 酸素(O₂)와의 接觸 등 여러가지 원인으로 인하여 化學적으로 分解되기 쉬운 것들이 많다. 이때 發生되는 分解熱의 蓄積으로 인하여 自然發火가 되는 것으로서 일단 分解가 시작되면 反應이 매우 빠르게 進行되어 溫度가 급격히 上昇되고 이에따라 發火 및 火災, 爆發로 發展된다.

分解熱에 의한 自然發火 可能性이 높은 物質은 대개 가열, 마찰, 충격 또는 다른 化學物質과의 接觸 등으로 인하여 酸素나 酸化劑의 공급이 없어도 爆發과 같은 격렬한 반응을 일으킬 수 있는 物質이다. 이에 속하는 物質로는 니트로셀룰로오스(Nitrocellulose), 셀룰로이드(Celluloid), 니트로글리세린(Nitroglycerin) 등과 같은 窒酸에스테르 제품과 有機過酸化物 제품이다.

니트로셀룰로오스는 塗料原料로서 多量 使用되고 있고, 市場에 出庫되는 것은 니트로셀룰로오스 75%와 에틸알코올 혹은 이소프로필알코올 25% 混合物로 알코

을 濕綿이 된다. 니트로셀룰로오스가 濕綿으로 있는한 自然發熱은 防止된다. 그래서 이 濕綿이 들어있는 드럼통은 屋外에 貯藏하면 直射日光을 받아서 드럼통 속에서 알코올의 蒸溜가 일어나서 一部는 乾燥된 니트로셀룰로오스가 生成되어 自然發火의 危險을 일으킨다.

니트로셀룰로오스나 니트로글리세린과 같은 窒酸에스테르류는 소방법상 危險物 第5類와 産業安全基準에 關한 規則 第254條에서 規定한 爆發性物質에 해당된다.

(2) 酸化熱

酸化性物質이나 不飽和物質을 多量 함유하고 있는 物質이 空氣中 酸素와의 接觸에 의하여 酸化熱을 發生시키고 이의 蓄積으로 發火에 이르는 것을 말한다.

一般的으로 化學的 分解에 의한 發火보다 自然發火에 이르는 時間이 比較的 길게 소요되며, 따라서 대개 사전징후로서 냄새, 연기 등을 發生시키기 때문에 어느정도 예방이 可能하다.

酸化熱을 發生시킬 수 있는 物質은 酸化力이 매우 강하고 가열, 충격 및 다른 化學物質과 接觸 등으로 인하여 分解되거나 反應하는 物質로서 不飽和油를 함유한 형짚, 종이뭉치와 油浸物(脫脂箔, 누에고치 부스러기, 기름정제후의 백토, 濾過布 등), 石炭粉, 황화광석, 황화나트륨, 에보나이트粉, 고무粉, 油煙, 活性炭, 金屬粉末 등이 이에 속한다. 기름찌꺼기, 기름섞인 섬유, 기름섞인 백토 등의 自然發火는 不飽和油에 의한 空氣속의 酸素의 흡수에 원인을 갖은 代表的인 自然發火의 한 예이다.

一般的으로 亞麻仁油, 桐油和 같은 乾性油의 主成分은 不飽和 脂肪酸으로 리놀산(Linol Acid), 리놀레익산(Linoleic Acid), 올레인익산(Oleinic Acid) 등의 글리세린에스테르(Glycerine Ester)로서 二重結合이 空氣속의 酸素에 의해 酸化되면 發熱한다.

(3) 吸收熱

空氣中の 水分이나 그밖의 水分과 接觸하여 化學反應을 일으키며 發熱되거나 可燃性가스를 發生하며 發火에 이르는 것으로서 禁水性物質이 이에 해당한다.

反應이 매우 빠르고 격렬하게 進行되며, 反應時 發生된 可燃性가스에 의한 火災, 爆發의 危險性이 매우 크다.

吸收 또는 吸着熱을 發生시킬 수 있는 物質은 消防法の 危險物 第3類 自然發火性物質 및 禁水性物質 또는 産業安全基準에 關한 規則 第254條에서 規定한 自然發火性 및 禁水性物質이 이에 해당된다.

(4) 醱酵熱

炭化水素物이 미생물에 의해 醱酵될 때 生成되는 醱酵熱로 인하여 炭化되며, 궁극적으로 發火에 이르는 것으로서 다른 경우에 비하여 서서히 溫度가 上昇한다. 미생물 醱酵에 의한 것이므로 溫度는 40℃ 以上 上昇되기 어려우나 醱酵時 生成되는 分解가스(주로 메탄가스)에 의해 發火되는 경우가 많다.

醱酵熱을 發生시킬 수 있는 物質은 乾草, 면화류, 대패밥, 목재 가공품 등 주로 炭化水素物이 대부분으로서 消防法上 特殊可燃物이 이에 해당된다.

(5) 重合熱

화학섬유는 단량체(모노머)의 重合體로 구성되어 있으며, 이들 원료의 中間體인 경우는 잔류 단량체(모노머)에 의한 重合發熱의 可能性이 있는데 이와같이 重合에 의해 發熱하는 物質로는 아크릴로니트릴(Acrylonitrile), 이소프렌(Isoprene), 液化시안화水素, 스티렌(Styrene), 메틸아크릴레이트(Methylacrylate), 비닐아세틸렌(Vinylacetylene) 등이 있다.

(6) 기타

2種類 또는 그 以上の 物質이 混合되거나 相互接觸에 의해서 發熱(混合熱)되어 이로 인한 發火의 危險이 있는 경우도 있다.

3. 自然發火의 條件

가. 熱의 蓄積

物質이 自然發火를 일으키기 위해서는, 우선 酸化, 分解 및 여러가지 原因으로 發生되는 熱이 상당히 크고 同時에 發生된 熱이 蓄積되기 쉬운 狀態에 놓이는 것이 필요하다.

一般的으로 發生된 熱이 物質의 內部에 蓄積되지 않으면 內部溫度가 上昇하지 않으므로 自然發火는 發生되지 않는다. 그러므로 發生된 熱의 蓄積은 가장 重要な 問題이다. 이것에 깊은 關係를 갖는 것으로서 다음과 같은 事項을 들 수 있다.

(1) 熱傳導率

發生된 熱이 蓄積되기 위해서는 熱傳導率이 작은편이 좋다. 保溫效果가 作用하기 위해서는 熱의 蓄積이 행하여지기가 쉬워야 한다. 粉末狀, 섬유狀의 것이 空氣를 많이 함유하므로 斷熱的으로 된다.

(2) 堆積方法

부피가 큰 形의 物質은 熱의 蓄積에 不利하고 얇은 시트 狀態의 것을 겹쳐 쌓은 것 또는 粉末狀이 좋다. 大量의 集積物의 中心部 등은 특히 斷熱的이라 自然發火에는 좋은 狀況이 된다.

(3) 空氣의 流動

이것은 대체로 熱이 흐트러져 퍼지는데 쓸모가 있다. 通風이 良好한 場所에서

自然發火의 發生이 용이하게 된다.

나. 熱의 發生速度

熱의 發生速度는 發熱量과 反應速度의 곱형태로 주어진다. 그러므로 發熱量이 크더라도 反應速度가 느리면 熱發生速度는 작게 된다. 이것들에 영향을 주는 인자로는 다음과 같은 것이 있다.

(1) 溫度

溫度가 높으면 反應速度는 빨라지므로 熱이 發生된다. 이 경우 反應速度 V 는 아레니우스(Arrhenius)식과 같은 형태의 溫度係數를 갖고

$$V \propto \exp(-E/RT)$$

로 주어지므로 溫度의 上昇에 따른 速度의 증가는 현저하다.

(2) 發熱量

發熱量은 많은 편이 좋다. 發熱量이 작으면 熱의 蓄積條件이 나쁘게 된다.

(3) 水分

水分은 自然發火와 관계있는 反應 거의 全部에 촉매적 反作用을 갖고 反應速度도 가속된다. 그러므로 水分이 많으면 熱의 傳導性이 좋다.

(4) 表面積

一般的으로 酸化反應의 反應速度는 酸素의 量에 비례하므로 酸素함유물질이 아닐때는 酸素의 量이 작거나 전혀 없을 때에는 自然發火는 일어나지 않는다.

酸素의 공급과 熱의 蓄積과는 역관계에 있으므로 粉末狀이나 섬유상의 것과 같이 内部에 多量の 空氣를 갖고 있는 경우가 가장 自然發火가 일어날 可能性이

크다.

반응계에 固體내지 液體가 포함되어 있는 경우에 反應速度는 兩相의 界面, 즉 表面積에 比例하므로 表面積의 크기가 클때 自然發火가 용이하고 粉末이나 液體가 布, 紙 등에 付着된 狀態가 自然發火일어나가 가장 용이하다.

(5) 觸媒物質

熱을 發生하는 反應에 觸媒的인 作用을 갖인 物質이 存在하면 反應은 加速된다. 自然發火 初期過程에서 여러가지 物質의 觸媒作用이 알려지고 있다. 예를들면 乾性油의 酸化에 水分, 셀룰로이드(Celluloid)의 加水分解에 酸, 알카리 등이 있다.

4. 自然發火 發生事例

가. 國內 주요 發生事例

自然發火로 인한 火災로서 명확히 원인이 규명된 것은 많지 않은데, 이는 自然發火의 特性上 주로 야간에 火災가 發生하여 목격자가 없어 원인파악이 어려웠기 때문으로 추정된다. 즉 <표 1>의 事例에서 보는 바와 같이 대개의 自然發火에 의한 事故는 야간에 發生하였으며, 특히 창고, 야적장 등 평소 점점이 잘 이루어지지 않는 場所에서 대형화재가 發生한 것으로도 自然發火는 갑자기 發生하는 것이 아니라 오랜시간에 걸친 蓄熱過程을 거치는 것임을 알 수 있다.

또한 自然發火의 특징은 作業者가 없는 야간에 火災가 發生하므로 初期진화가 어려워 다른 火災와는 달리 재산피해는 매우 크지만 인명피해는 比較的 작은 편이다. 그러나, 경우에 따라서는 火災진화작업도중 爆發事故 등으로 인하여 의외로 인명피해가 큰 경우도 있다.

< 표 1 > 國內 主要 自然發火 發生事例

일 시	발 생 장 소	인명피해 (사망/부상)	기 인 물
'70. 4. 1. 04:10	부산 부두보세창고	-	
'74. 8. 9. 09:30	부산 국제화학사상공장	-/54	
'78. 1. 12. 22:00	경기사흥 삼영화학공업(주)	-	발포스폰지
'78. 3. 11. 04:05	경기안양 동일방직 야적장	-/4	
'79. 8. 13. 23:57	인천 대동보세창고	-/130	폭발물, 인화성물질
'81. 3. 8. 14:00	경기부천 한비산업(주)	-	
'81. 7. 9. 14:00	부산 대양산업공업(주)	-/2	
'85. 7. 24. 18:48	부산 북구 S화학	-	발포제 DPT
'87. 8. 14. 07:55	서울공항동 공항창고	9/80	위험물
'88. 8. 19. 19:14	인천북구 D화성공업(주)	-	발포제(PVC,EVA, Rubber)
'91. 4.	부산남구 화물컨테이너	-	활성탄

國內에서의 自然發火로 인한 대형사고 예로서는 1979년 發生한 仁川의 한 保稅倉庫에서의 危險物(爆發物, 引火性物質 등) 火災, 爆發 事故를 들수 있다.

火災당시 지붕이 슬레이트로 된 이 倉庫는 복사열을 防止할 수 있는 斷熱處理나 최소한의 自然換氣設備도 없는 密閉倉庫로서 屋內適正 貯藏用量이 550톤(Ton)인데도 800톤(Ton)이나 貯藏하고 있었으며 酸化性物質인 아염소산나트륨, 질산나트륨과 引火性液體인 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEKPO), 아크릴산메틸을 同一 貯藏所內에서 땅바닥에 그대로 벽면에 붙여 貯藏하였다.

30℃가 넘는 무더운 날씨에 直射日光을 받아 倉庫안은 溫度가 上昇하였고, 이러한 比較的 높은 溫度에서 引火性 液體인 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEKPO)나

아크릴산메틸이 吸濕, 酸化, 分解, 重合 등의 化學反應으로 長時間 熱을 蓄積시켰고 또 여기서 生成된 可燃性蒸氣가 酸化性物質인 아염소산나트륨 및 질산나트륨과 化合하여 自然發火된 것으로 推定된다.

이 爆發火災로 保稅倉庫建物 4개동과 內部에 積載되어 있던 化工藥品이 全燒되고 인근 住民 130여명이 重症상을 입었다.

나. 日本에서의 自然發火 統計資料

日本에서의 自然發火로 인한 대형사고 예로서는 1964년 東京 부근 창고지대에서 發生한 질화면(Nitro Cellulose) 火災, 爆發事故를 들수 있다.

질화면(Nitro Cellulose) 80kg들이 드럼(건조질화면 60kg에 에탄올 20kg을 가한 濕綿)을 노천에서 약 100일간 야적하고 있는 상황에서 自然發火하여 약 2,300여개의 드럼이 發火, 燃燒하고 부근의 有機過酸化物 觸媒 약 1톤(Ton)이 爆發하여 19명이 사망하고 158명이 부상하였다.

이의 원인을 살펴보면 사고당일은 맑은 날씨로서 태양 直射光線으로 인하여 드럼표면이 최고 60~70℃까지 上昇하고, 이로 인하여 질화면(Nitro Cellulose)의 分解가 시작되어 그 分解熱이 蓄積됨으로서 發火溫度에 도달되어 火災가 發生한 것으로 추정된다.

질화면의 경우와 같이 自然發火는 주간의 蓄熱過程을 거쳐 야간에 發生하는 경우가 많으므로 특히 노천에 장기간 야적하는 것을 피하여야 하며 부득이한 경우 차양을 설치하여 직사광선을 차단하여야 한다.

<표 2>는 1962년부터 1966년 사이에 日本에서 發生한 自然發火에 의한 火災件數를 기인물별로 나타낸 것이다.

< 표 2 > 自然發火에 의한 火災發生件數

<日本, 1962~1966>

物 質	發 生 件 數	構 成 比(%)
셀룰로이드	31	21.1
硝化綿	6	4.1
塗料찌꺼기	8	5.4
기름걸레	17	11.6
含油物質	4	2.7
油찌꺼기	5	3.4
동물기름찌꺼기	7	4.8
튀김기름찌꺼기	30	20.4
고무류	4	2.7
금속분	6	4.1
표백분	2	1.4
금속나트륨	11	7.5
황화나트륨	5	3.4
기타	11	7.4
計	147	100

第 3 章 自然發火 溫度 測定法

1. 發火溫度 測定 理論

物質의 發火溫度라고 하는 것은 外部로 부터 화염, 전기불꽃과 같은 着火原을 주지 않고 加熱할때 發火에 이르는 最低溫度를 말한다. 따라서, 發火溫度는 物質을 加熱하는 容器의 表面狀態, 加熱速度 등에 의해 영향을 받는다.

가. 蓄積物의 自然發火

自然發火(Spontaneous Ignition)는 比較的 低溫에서 可燃性物質이 많이 蓄積되어 있는 경우에 發生한다. 蓄積物이 自然發火를 일으키는 것은 空氣中에서 아주 약한 酸化 發熱하고 있는 蓄積物속에서 發熱速度와 주위에로의 熱損失速度의 균형에 의존한다. Frank-Kamenetskii의 發熱火 理論(F-K 理論)에 의거해 다음과 같은 가정을 설정하고 蓄積物의 熱수지를 고려한다.

- (1) 單一化學反應에 의해 熱이 發生되고 여러 溫度에서의 熱發生速度는 時間에 의존하지 않는다. 反應速度는 아레니우스(Arrhenius)式에 의한 溫度 T 의 함수로 주어진다. 즉,

$$\text{反應速度(Rate)} \propto \exp(-E/RT)$$

$$E = \text{활성화에너지(Activation Energy)}$$

- (2) 活性化에너지(E)는 다음式의 狀態가 保存될 때에는 아주 크다. 결국, $RT_R/E \ll 1$ 로 된다. 여기에서 T_R 은 參照溫度로 통상 분위기 온도를 택한다.

- (3) 蓄積된 可燃物속의 熱移動은 傳導에 의한다.
- (4) 對流와 放射에 의한 蓄積物 表面으로 부터의 熱移動은 대단히 크기 때문에 表面溫도와 분위기 溫度는 같게 된다.
- (5) 蓄積物의 物理的 性質은 等方으로 균일해 溫度 依存性은 없다.

以上の 假定을 기초로 해서 蓄積物의 크기, 주위 溫度, 可燃物의 熱物性 및 化學組成 등을 組合시켜 모델(Model)化하여 發火하는가의 判斷을 臨界限界파라메타 δ_c 로 나타내면,

$$\delta = \frac{QA}{K} \cdot r^2 \cdot \left(-\frac{E}{RT^2}\right) \cdot \exp \cdot \left(-\frac{E}{RT}\right) > \delta_c$$

로 된다. $\delta > \delta_c$ 일때 自然發火한다.

Q : 蓄積可燃物의 단위체적당 發熱量

A : 頻度因子

K : 蓄積된 狀態에서의 熱傳導率

R : 氣體常數

T : 加熱溫度(促進化 實驗에서는 保溫溫度)

r : 蓄積物의 代表직경

Q, A, E값은 熱重量分析(예를 들어 TG, DSC 등)에 의해 구하고 K값은 蓄積된 狀態를 實驗적으로 만들어 이것을 써서 熱傳導率을 實測에 의해 구할 필요가 있다.

選別除去된 家畜의 飼料로 蓄積된 食品(Chip상의 乾分)의 自然發火에 대해서 實驗적으로 實證된 例를 들어보면 다음과 같다. 이 試料를 蓄積狀態로 합쳐 充填密度 0.3g/cm³ 및 0.15g/cm³로 設定해서 직경 6~70cm까지 몇개 크기의 球形케이지

에 넣고 30~120℃의 空氣 분위기중에서 保温, 促進化 實驗과 機器 分析的인 Q, A, E 및 K를 구하는 實驗을 한다. 이때 얻어진 物性値는 다음과 같다.

$$Q = 5.3 \times 10^4 \text{ kcal/m}^3$$

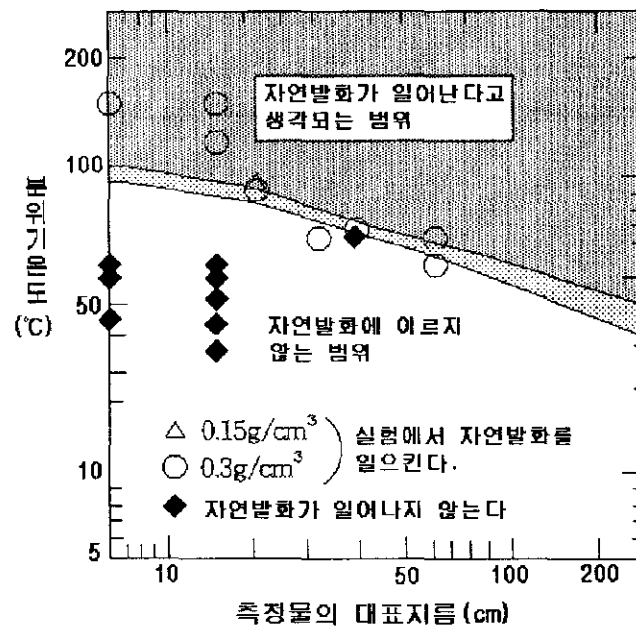
$$A = 4 \sim 5 \times 10^{12} \text{ kcal/sec}$$

$$K = 2.4 \times 10^5 \text{ kcal/m} \cdot \text{sec} \cdot \text{deg}$$

$$E = 30 \text{ kcal/mol}$$

$$R = 1.98 \text{ cal/mol} \cdot \text{deg}$$

이때 蓄積物이 球形의 경우 $\delta c = 3.32$ 이므로, 自然發火가 일어나는 경우의 臨界는 蓄積物의 代表직경과 분위기 空氣溫度의 關係로서 求해진다. 이것을 [그림 2]에 나타내었다.^(4, 16)



[그림 2] Chip 狀의 澱粉을 空氣 분위기중에서 保存시켜 自然發火를 일으켰을 경우의 計算결과와 實驗結果의 比較

또 實驗에서 얻어진 自然發火의 有無도 같은 그림에 기재되어 있다. [그림 2]는 機器分析法을 써서 추정된 自然發火의 可能性을 檢討할 때에 機器分析的 手法은 事前 評價하는데 効果적인 手法이라고 말할 수 있다.

그 밖의 形狀으로 蓄積된 경우의 δc 의 값을 <표 3>에 실어놓았다.

< 표 3 > 蓄積物의 形狀과 δc 값

각각의 形狀	δc 값
半無限의 板狀	0.878
直方體, 3변의 길이 r, ℓ, m	$0.878(1 + \frac{r^2}{\ell^2} + \frac{r^2}{m^2}), r < \ell, m$
立方體	2.52
半無限圓柱	2.00
短圓柱	$2.00 + 0.841 \cdot \frac{r^2}{\ell^2},$ 대표반경 : r , 높이 : ℓ
정확히 양밀면이 같은 圓柱	2.76
球狀	3.32
四面體	2.23 (단, 내접하는 球의 반경을 r 로 할때의 변의 길이 $2\ell = 2\sqrt{6}r$)

나. 自然發熱에 의한 自然發火

自然發火의 狹義의 定義는 “常溫의 空氣中에서 自然히 發熱해서 그 熱이 長期間에 걸쳐 蓄積되어 燃焼에 까지 發展되는 現狀”이다.

이를 기초로 해서 反應次數를 0으로 해서 自然發熱의 式을 써보면

$$Cp\rho\left(\frac{\partial T}{\partial t}\right) = K\nabla^2 T + Q \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$Q = Q_0\rho A\cdot\exp\cdot(-E/RT) \quad \dots\dots\dots (2)$$

여기에서 A : 頻度因子

C : 比熱

E : 活性化에너지

K : 熱傳導率

Q : 單位體積當 反應熱

Q₀ : 單位質量當 反應熱

R : 氣體常數

T : 絶對溫度

ρ : 密度

自然發火가 일어나는가의 限界는

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3)의 조건에서 (1)식을 풀면 된다. 그리고 Frank-Kamenetskii Parameter δ를 다음 式과 같이 定義하면

$$\delta = \left(\frac{Q \rho A}{K} \right) \cdot r^2 \cdot (E/RT) \cdot \exp \cdot (-E/RT) \quad \cdot \cdot (4)$$

試料가 원통형의 경우, 表面溫度가 一定하므로

$$\delta c = 2.00 \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (5)$$

가 發火限界로 된다. 여기에서 r은 試料원통의 반경이 된다. (5)式으로 부터 反應速度論的 parameter가 實驗的으로 주어지면 限界發火溫度가 求해진다. 만약 實驗에 立方體를 쓰게 되면, 위와같은 조건에서의 δc 는 2.52이 된다.

이와같은 檢討例에서는 發火는 모두 試料의 中心部에서 일어난다. 化學反應이 爆走한 結果, 高溫物이 反應槽로부터 噴出되어 火災 爆發을 일으키는 것이 있으나 이것은 熱發生速度가 冷却水에 의한 冷却速度를 웃돌기 때문에 일어난다.

따라서 發熱反應은 모두 爆走反應으로 이어질 可能性이 있다. 爆走反應의 解析은 自然發火에 대한 方法論으로 행하는 것이 可能하다.

다. Frank-Kamenetskii 理論

시스템내의 열수지로부터 限界發火定數(Critical Ignition Parameter) δc 를 定義하고 固體粉塵의 形態에 따라 限界값을 제시하였다.

$$\delta c = \frac{\Delta H \cdot E r^2 A}{\lambda R T_c^2} \exp (-E/RT)$$

여기에서 ΔH : 몰당 反應熱 [J/mol]

E : 活性化에너지 [J/mol]
 r : 크기인자 [cm]
 T : 초기개시온도 [°K]
 T_c : 限界發火溫度 [°K]
 λ : 熱傳導度 [J/cm.min. °K]
 A : 頻度因子 [mol/cm³.min]
 R : 氣體常數

상기 式은 물질의 自然發火溫도를 예측하는데 유효하며 $\delta > \delta_c$ 인 경우에 自然發火가 일어나는데 이때 物質의 形態에 따른 δ_c 값은 <표 3>과 같다.

F-K 理論에서의 限界發火정수 δ_c 값은 다른 여러학자들에 의해 實驗的으로 증명되고 있으며 自然發火溫度 測定에 매우 유용하게 쓰이고 있다. 특정 物質에서의 活性化에너지(E), 몰당 反應熱(ΔH), 頻度因子(A), 熱傳導度(λ) 및 氣體常數(R) 값은 一定하므로 物質의 크기(r)와 주위 溫度(T)만이 δ 값을 決定하는 因子로서 作用함을 알 수 있다.

따라서 上記 式으로 부터 物質의 形態에 따른 限界發火定數 δ_c 값을 고정시키면 크기(r)는 實驗을 통해 測定이 可能하고, 이로부터 예상되는 自然發火溫도를 역으로 산출할 수 있다.

이와같은 方法으로 산출한 自然發火溫度는 다음과 같은 가정하에서 成立하는 制限을 받는다.

(1) 內部溫도의 上昇값이 加熱溫度(外部溫度)에 비하여 작을때

$$T - T_a \ll T_a$$

(2) 外部의 熱源이 없는 斷熱狀態

그러나 이런 제약조건에도 불구하고 F-K理論에서의 δc 값은 自然發火溫度 測定에 매우 정확하고 유용한 자료로 이용되고 있다.

라. Semenov 理論

시스템내의 열수지로 부터 發火가 일어나는 최대의 溫度上昇(ΔT_c)을 구하였다.

$$\left(\frac{dT}{dt}\right) = QCo^nKoV \cdot \exp \cdot (-E/RT) - \alpha S(T - Ta)$$

$$\text{蓄熱量} = \text{發熱量} - \text{放熱量}$$

上記 式으로 부터 發火가 일어나는 최대의 溫度上昇(ΔT_c)은 다음과 같이 表示된다.

$$\Delta T_c = T_c - Ta \doteq (RTa^2/E)$$

이를 利用하여 自然發火溫度를 예측할 수 있다.

마. 열방사에 의한 固體發火 理論

木材나 플라스틱 粉塵의 發火時, 固體物質의 熱分解에 의해서 生成된 可燃性가스가 대기중의 酸素와 混合되어 發火에 이르는 경우가 있으므로 前記된 理論과 같이 固體 自體의 發火溫度의 예측만으로는 說明되지 않는 경우가 있다. 즉, 自然發熱에 의해 固體의 溫度가 上昇하면 固體는 分解되어 可燃性가스를 放出하

고 이 分解가스는 空氣와 混合되어 化學反應을 일으킴으로서 燃燒(發火)가 시작되는 경우가 많다. 이와 같은 發火의 限界値는 방사가열의 面積, 固體表面의 狀態, 空氣의 기류이동 등에 의하여 영향을 받는 것으로서 木材나 플라스틱, 섬유 등의 發火形態를 定量的으로 모델화시켜 수식으로 表示하는 方法으로는 다음과 같은 3가지 방식이 있다.

(1) 단순고상모델

ㄱ. 發火현상을 固體內의 傳熱문제에 한정

ㄴ. 發火는 固體表面의 溫度가 일정치에 도달하였을 때 發生

ㄷ. 分解가스의 放出, 空氣와의 混合 反應단계가 빠르게 진행

(2) 수정고상모델

ㄱ. 固體內의 熱傳達과 기상중의 發火에 이르는 化學反應을 同時에 고려

(3) 일반모델

ㄱ. 上記 2가지 모델에 기상측의 運動量, 에너지 등을 복합적으로 고려

以上과 같은 3가지 열방사에 의한 發火理論으로 부터 發火에 이르는 時間을 예측할 수 있다.

2. 發火溫度 測定法

가. 개요

특정 物質에 대한 自然發火 관련 試驗方法은 物質의 性狀, 주변조건, 보관상태 등에 따라 적절한 것을 선택해야 한다. 代表的인 自然發火 試驗法은 다음과 같은

나 주의할 점은 이들 試驗法에 의한 自然發火溫度가 해당 物質의 고유 정수가 될 수 없는 상태로서 항상 주변조건이나 보관상태 등을 참고하여야 한다.

- 보관, 운송중의 自然發火
 - 蓄熱貯藏試驗에 대한 自己加速分解溫度 測定法 (SADT)
- 空氣存在下の 自然發火
 - 加熱 自然發火性 測定法 (IMO, CFR 등)
- 常溫, 空氣 存在下の 自然發火
 - 自然發火性 物質 試驗法 (日本 消防法)
 - 熱分析에 의한 分解開始溫度 (T_{DSC} , T_{DTA})

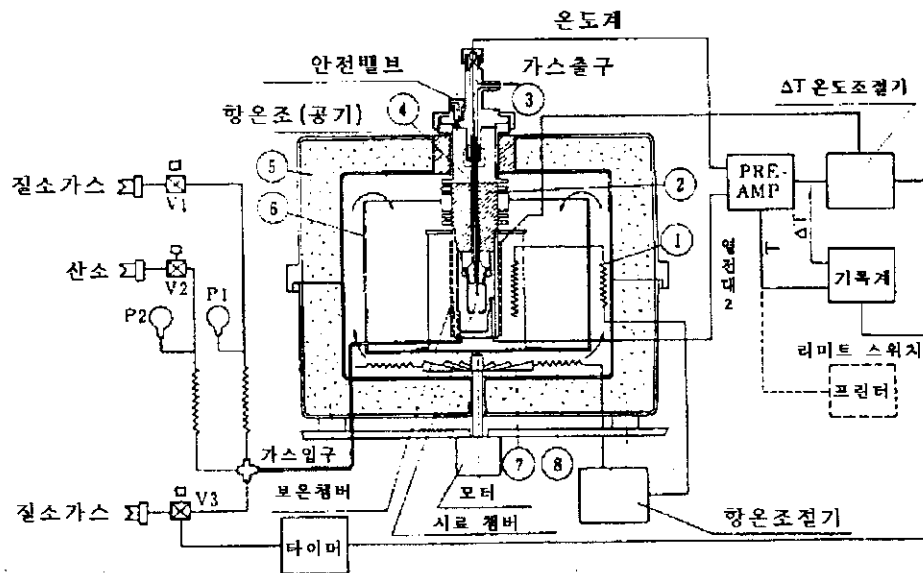
위와 같이 物質의 自然發火와 관련된 試驗方法은 여러가지가 있으나 固體(粉塵)와 可燃性 液體나 氣體에 대해서 많이 사용하고 있는 自然發火溫度 測定法에 대해서 記述하면 다음과 같다.^(8, 9, 10)

나. 固體(粉塵)의 自然發火溫度 測定法

이 方法은 Frank-Kamenetskii 理論을 應用한 것으로서 實驗장치의 구성, 측정 및 평가방법에 대하여 說明하면 다음과 같다.

(1) 장치구성

[그림 3]과 같이 斷熱材를 使用하여 試驗장치를 保溫하고 가스(질소, 산소 및 공기) 주입설비 및 內部溫도를 검지할 수 있도록 한다. 검지되는 內部溫度는 기록계와 프린터로 溫度變化를 測定하고 시험장치 內部는 一定溫度를 유지하기 위한 설비가 구비되어야 한다.



1. 온도계 2. 보온재 3. 시료챔버 4. 실리카겔 5. 보온재 6. 감시창 7. 공기혼합물 8. 가열기

[그림 3] 자연발화 시험장치 구성도

(2) 測定方法

- (가) 測定對象 固體(粉塵)試料를 一定量 시료병에 넣는다.
- (나) 질소가스를 2ml/min의 速度로 공급하고 加熱器를 作動한다.
- (다) 모터를 作動하여 試料챔버내의 溫度를 均일하게(일정온도) 유지시키며 試料를 예열, 건조한다.
- (라) 試料가 完全히 또는 일정조건으로 건조되면 酸素 또는 空氣를 2ml/min 速度로 공급하며 溫度가 一定速度로 上昇하도록 加熱한다.
- (마) 發火 또는 炭化 開始溫度를 測定한다.

(3) 資料分析

F-K 理論에서 유도한 式의 양변에 로그(log)를 취하여 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\ln T_c + \frac{a}{2T_c} = \ln r + \frac{1}{2} \left[\ln \left(\frac{a \Delta T}{\delta c a} \right) - b \right]$$

여기에서 $a = \frac{E}{R}$

$$b = \ln \left(\frac{\Delta T \cdot C_p \cdot \rho}{\Delta H \cdot A} \right)$$

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$$

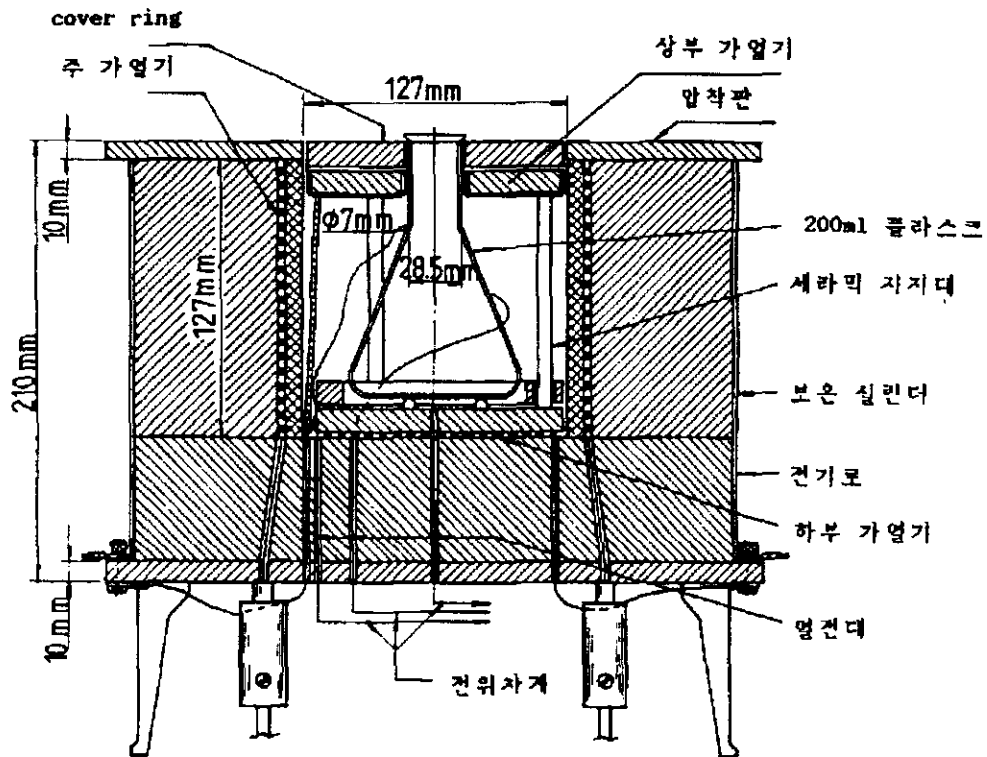
上記 式에서 a, b, λ 에 포함되어 있는 ΔH , E, A, α , C_p 등의 값은 試料의 고유상수이고 試料의 r, T_c 및 ρ 는 測定可能하므로 限界發火定數 δc 의 값을 實驗데이터로 부터 구할 수 있다. 試料의 限界發火定數 δc 는 試料(固體)가 여러 조건에서 自然發火에 소요되는 時間 및 溫度를 예측할 수 있는 資料로 活用할 수 있다.

다. 可燃性 液體 및 氣體의 自然發火溫度 測定法

可燃性 液體나 氣體의 發火溫度를 測定하기 위한 實驗장치는 [그림 4]와 같으며 이 장치는 국제전기기술위원회(IEC 79-4)에서 규정하고 있는 것으로서 内部的 爐(furnace)는 1200W의 電氣加熱線을 耐火性 실린더에 길이 方向에 따라 등글게 그리고 균일하게 감았으며 밑바닥은 300W의 熱線을 부착하였고 3개의 열전대

를 사용하여 필요한 試驗溫度의 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 까지 조절할 수 있도록 하였다.

실험장치, 실험방법에 대하여 說明하면 다음과 같다.



[그림 4] 시험장치

(1) 實驗장치

爐의 外部는 석면이나 유리솜(Glass Wool) 등과 같은 斷熱材로 충전시켜 外部와의 熱傳達을 막고 爐의 內部가 균일하게 加熱되도록 하였다. 爐의 內部에는 200ml 삼각플라스크(Erlenmeyer Flask)를 설치하였으며 試料가스나 液體를 플라스크 內部에 주입하여 發火여부를 測定한다.

(가) 플라스크(flask)

플라스크는 高溫에서 견딜수 있는 붕규산(Borosilicate) 유리로 된 것으로 試料의 發火溫度가 이 플라스크의 融点を 넘거나 熱에 의한 손상이 생길 경우는 석영이나 金屬製 플라스크를 使用해도 된다.

(나) 加熱爐

實驗用 플라스크는 高溫空氣爐에 의해 적절하고 一定한 方法으로 加熱시켜야 하며 加熱爐는 이를 만족시킬 수 있도록 설치되어야 한다.

(다) 열전대

플라스크 溫度를 決定하기 위해서 최대직경 0.8mm의 열전대를 1개이상 使用하여야 한다. 플라스크의 선택한 지점과 플라스크의 外部表面과 바로 接觸하는 지점에 열전대를 부착한다.

(2) 實驗方法

(가) 試料채취

1) 液體試料는 다음 方法中 하나로 플라스크에 注入시킨다.

가) 0.01ml 以下の 單位로 교정되고 최대구경이 0.15mm의 스테인레스 바늘을 장착한 0.25 또는 1ml用 주사기

나) 1ml 用 피펫

2) 氣體試料는 3방 정지코크 및 접속튜브가 부착되고 교정된 200ml用 가스 밀봉유리주사기로 注入한다.

(나) 試料注入

實驗을 하기 위한 適當한 試料量은 液體試料에서는 0.07ml이며 氣體試料에서는 20ml이다.

1) 液體試料

試料를 주사기 또는 피펫을 이용해서 플라스크에 注入시킨다. 注入動作이 2초以內가 되도록 可能한 빨리 試料를 플라스크의 中央에 떨어트려 注入한다. 그런 후 주사기나 피펫을 빨리 빼낸다. 注入하는 동안에 플라스크의 벽을 적시지 않도록 주의한다.

2) 氣體試料

氣體試料는 주입기에 피시험기체가 完全히 채워지도록 吸入, 放出을 反復한후 가스밀봉주사기 및 관련 튜브에 채워 注入한다. 注入比率을 25ml/sec로 유지하면서 플라스크에 注入한다. 注入後, 試料를 담았던 튜브는 플라스크로 부터 빨리 빼낸다.

第 4 章 自然發火性 物質

自然發火할 可能性이 있는 物質로는 一般的으로 酸化 혹은 分解되기 쉽고, 또한 酸化, 分解시에 生成되는 反應熱이 상당히 큰 것이다. 自然發火하기 위해서는 이것이 놓여있는 環境條件에 따라 決定되는 경우가 많은데 重要的 自然發火性 物質을 살펴보면 다음과 같다.^(1, 2, 3, 6, 11)

1. 發火溫度가 낮은 物質

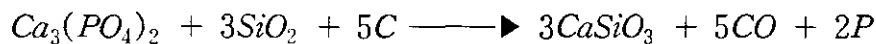
發火溫度가 常溫보다 낮은 物質은 空氣에 접촉되는 대로 곧 發火한다. 여기에 屬하는 것은 有機金屬化合物, 金屬水素化合物, 黃磷, 環元鐵, 環元nickel, 磷化水素, 硅化水素 등이 있다. 重要的 低發火溫度 物質로는 다음과 같은 것이 있다.

가. 黃磷

無色내지 淡黃色 半透明의 結晶性塊로서 부서지기 쉽고 活性이 강하다. 酸素와의 化合力은 매우 강해서 충분히 乾燥한 空氣중에서는 60℃가 되면 자연히 發火하고 空氣가 濕氣를 갖인 보통의 상태일 때는 50~55℃, 空氣中の 濕氣가 보통 이상일 때는 45℃정도에서 연소한다.

(1) 一般的인 物性

黃磷은 인광($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)을 石英砂 및 코크스와 混合하여 電氣爐에서 高溫으로 加熱할때 生成된다.



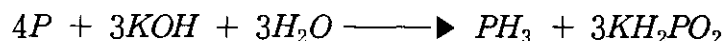
이때 生成된 磷蒸氣를 水中에서 固化시킨 것이다.

比重 1.82/20℃, 融点 44.1℃, 沸点 279.7℃, 蒸氣密度 4.42, 물, 알코올에 不溶, 에테르(ether), 벤젠(benzene), 테르펜(terpene)油에 녹으며 특히 이황화탄소(CS₂), 鹽化黃(S₂Cl₂), 鹽化磷(PCl₃)에 녹는다.

(2) 危險性

(가) 發火点 45℃로서 空氣中에서 發火하고 黃白色의 불꽃을 내면서 탄다. 燃燒가스는 無水磷酸으로 粘膜을 刺戟하여 人體에 極히 유독하다. 磷은 暗所에서 소위 磷光을 放出하는데, 이것은 磷의 蒸氣가 燃燒되고 있는 것이다.

(나) 그러므로 黃磷은 반드시 물속에 저장해야 한다. 그러나 磷은 물에 약간 녹으므로(20℃에서 0.0003%) 물을 酸性으로 한다. pH를 測定해 酸度가 0.3以上인 때에는 石灰水를 利用해서 中和한다. 그러나 알카리성으로 되서는 안되며, 알카리성으로 되면 自然發火性 物質인 磷化水素(PH₃)가 發生되어 매우 危險하다.



(다) 鹽素와는 격렬하게 反應하여 發火하고 硫黃이나 金屬과도 反應해서 發熱하나 이들이 乾燥狀態일 때는 反應하지 않는다.

(라) 極히 有毒하여 이 蒸氣를 吸入하면 회저(懷疽: 인체 일부분의 조직이 생활력을 잃어 죽은 상태로 되는 중세)로 되고 피부접촉시 火傷을 일으킨다. 이런 경우에는 곧 세척용 탄산소다 또는 피크린산액으로 닦는다.

나. 有機金屬化合物

有機金屬化合物, 특히 低級알킬化合物은 一般的으로 特別히 反應性이 큰 物質로서 熱에도 불안정할 뿐만 아니라 同時に 空氣中에서 自然發火하는 것도 적지

않다. 특히 주기율표상에서 IIIB족(붕소 B, 알루미늄 Al, 갈륨 Ga, 인듐 In, 탈륨 Tl), IIA족(베릴륨 Be, 마그네슘 Mg), IIB족(아연 Zn, 카드뮴 Cd)의 低級알킬化合物 및 알칼리金屬 IA족(리튬 Li, 나트륨 Na, 칼륨 K, 루비듐 Rb, 세슘 Cs), 알칼리토金屬 IIA족(칼슘 Ca, 스트론튬 Sr, 바륨 Ba)의 알킬化合物이 反應性이 크다. 또한 V족(인 P, 비소 As, 안티몬 Sb, 비스무스 Bi)의 電子結合體의 여러 化合物에도 이 性質이 있다. 高級알킬 또는 아릴化合物에서는 自然發火性이 低下된다. 마그네슘 Mg, 알루미늄 Al, 아연 Zn, 안티몬 Sb, 비스무스 Bi 등의 金屬이 각각 메틸(Methyl), 에틸(Ethyl), 프로필(Propyl) 등의 알킬기와 結合된 化合物은 어느것이나 空氣中에 露出되면 즉시 發火한다. 특히 알킬알루미늄은 폴리에틸렌(Polyethylene), 폴리프로필렌(Polypropylene) 重合시 지글러(Ziegler) 觸媒($TiCl_4 + AlCl_3$ in Hydrocarbon Solvent)나 高級알코올 合成原料 또는 環元劑, 알킬화劑, 燃料의 点火劑 등 有機合成化學工業에 널리 使用되고 있으며 또한 熱分解反應을 利用해서 純金屬알루미늄 제조 및 알루미늄 도금에 쓰이는 등 용도가 아주 넓다.

(1) 有機亞鉛(Zn)化合物

亞鉛은 할로젠화알킬(RX ; R =알킬기, X =할로젠)과는 直接 結合하여 할로젠화알킬아연(R_2ZnX)으로 된다. 이것을 蒸溜하면 알킬아연(R_2Zn)과 할로젠화아연(ZnX_2)으로 分解된다. 메틸아연 $[(CH_3)_2Zn]$ 은 沸点이 $118^\circ C$ 의 無色液體로서 空氣中에서 自然發火하고 또한 물에 의해 分解한다.

(2) 有機마그네슘(Mg)化合物

有機마그네슘化合物중에서 가장 널리 알려져 있는 것은 Grignard시약($RMgX$)이다. 에테르(Ether)를 溶媒로 하여 쓰이고 있으며 有機合成分野에서 특히 많이 쓰이고 있다. 이 시약은 反應性이 매우 커서 많은 化學藥品과 反應하며 引火性이

있고 특히 디에틸에테르(沸点: 34.6℃)와 같은 低沸点溶媒를 使用하고 있기 때문에 有機마그네슘뿐만 아니라 溶媒에 의한 危險性도 매우 크다.

(3) 有機납(Pb)化合物

有機납化合物로서는 四에틸납[(C₂H₅)₄Pb]이 많이 알려져 있다. 이 物質은 常溫에서는 安定하지만 毒性이 있고, 日光, 熱, 酸이나 硫黃化合物에 의해 分解한다. 이 物質은 가솔린(Gasoline)의 耐爆劑로서 널리 쓰이고 있다.

(4) 有機砒素(As)化合物

代表的인 有機砒素化合物로는 메틸砒素[(CH₃)₂As-As(CH₃)₂ ; Bisdimethyl Arsenel]이 알려져 있다. 惡臭가 있는 液體로 沸點은 170℃이고 空氣中에서 自然發火한다. 에틸砒素化合物[(C₂H₅)₂As-As(C₂H₅)₂]도 메틸砒素化合物과 거의 같은 性質을 갖는다. 메틸砒素酸化物[(CH₃)₂As-O-As(CH₃)₂]은 沸點 120℃, 融點 -25℃의 惡臭가 있는 有毒한 液體로서 물에는 조금 녹으나 알코올, 에테르에 잘 녹는다. 메틸砒素酸化物에 少量의 메틸砒素化合物이 들어 있으면 自然發火하기 쉽다.

(5) 기타

有機水銀(Hg)化合物로서 메틸水銀[(CH₃)₂Hg]과 에틸水銀[(C₂H₅)₂Hg]化合物 등이 알려져 있다. 메틸水銀은 沸點이 93℃, 에틸水銀은 沸點이 159℃로서 比較的 安定한 化合物이나 揮發性이 크고, 또한 이 蒸氣는 猛毒性이 있다. 메틸나트륨(CH₃Na)과 같은 有機알칼리金屬化合物은 극히 不安定하여 물 또는 空氣에 의해 爆發的으로 分解한다.

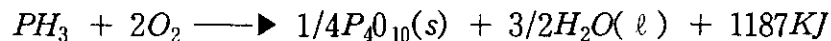
自然發火性 有機金屬의 取扱上 주의할 점은 量의 大小, 濃도의 진하고 묽은 정도에 관계없이 이것을 空氣나 물과 接觸 시켜서는 안된다.

[事故事例]

저장 탱크에 付屬된 Flexible Pipe로 디에틸알루미늄클로라이드 (Diethyl Aluminium Chloride, Et_2AlCl)가 공기중에 누설되어 發火되었다.

다. 磷化水素(Phosphine)

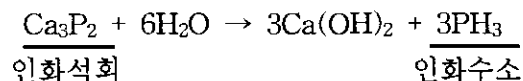
磷의 水素化合物에는 氣狀磷化水素(PH_3)와 液狀磷化水素(P_2H_4)가 있는데, 氣狀磷化水素의 發火點은 100°C 이나 液狀磷化水素는 常溫에서 發火한다. 磷에 鹼성알칼리액을 가하고 加熱하여 얻어지는 氣狀磷化水素에는 항상 液狀磷化水素의 發生이 함께 일어나므로 生成가스가 空氣와 接觸하면 즉시 自然發火한다. 이때 火炎은 赤橙色이며 白色의 연기가 발생한다. 현재 반도체 산업에서 많이 쓰이고 있는 고순도 磷化水素(Phosphine)도 자연발화를 일으킨다. 磷化水素의 燃燒反應은 다음과 같다.



카바이드(Carbide)로 부터 아세틸렌(Acetylene)을 製造하는 경우, 磷化水素가 함께 發生되는 경우가 있어 爆發의 原因이 된다. 磷化水素는 黃磷에 수산화칼륨(KOH)을 作用시킬때 生成되며 無色, 惡臭가 있는 有毒(沸點 -87.4°C)가스이다.

純粹한 磷化水素는 150°C 로 加熱시킬때 初期에 發火하나 보통은 液體磷化水素 P_2H_4 를 少量 含有하여 이것이 自然發火性이 있기 때문에 磷化水素도 常溫, 常壓下에서 自然發火하는 것이 많다.

金屬磷化物(Phosphide) R_3P 는 磷化水素의 金屬鹽으로 이것은 물 또는 酸과 作用시킬 경우 磷化水素를 發生한다. 金屬中에서 알칼리, 알칼리土金屬 및 알루미늄 磷化合物은 물과 격렬하게 反應하여 磷化水素(PH_3)를 發生한다. 이때 生成된 磷化水素는 自然發火하므로 磷化合物을 저장할때 충분히 防濕하여야 한다.

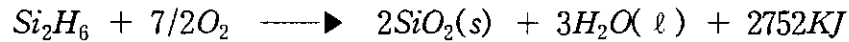
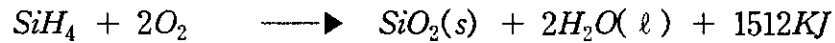


라. 硅化水素

一般的으로 硅化水素類(실란 SiH_4 , 디실란 Si_2H_6 , 트리실란 Si_3H_8 , 테트라실란 Si_4H_{10})는 空氣中에서 酸化되기 쉬운 特徵을 갖고 있어 低級의 실란은 比較的 安定하나, 高級 硅化水素로 됨에 따라 酸化되기 쉽고 自然發火性을 갖게 된다. 密閉되어 있어도 漸次 分解되어 실란, 디실란 등의 低級化合物이나 不飽和重合物로 變化한다. 硅化水素에 鹵素(Halogen)이나 有機化合物의 基가 導入되면 自然發火性은 없어진다.

실란(SiH_4)은 炭化水素化合物의 最小物質이 메탄(Methane, CH_4)인것과 같이 일련의 硅素化合物中에서 最小物質이다. 炭素(Carbon, C)와 硅素(Silane, Si)는 周期律表에서 같은 IV族에 있으나 炭素-水素 結合에 比較해서 硅素-水素 結合은 酸素와 反應을 일으키기 쉽다(Bond Energy, C-H ; 416 KJ/mol, Si-H ; 323 KJ/mol) . 메탄(Methane)의 空氣中の 最低發火溫度는 537°C 이나 실란은 -160°C 에서 低濃度酸素의 空氣와 混合하면 發火하는데 最低發火溫度는 -160°C 以下로 생각된다.

실란의 火炎은 濃도가 진할 경우는 赤橙色의 밝고 빛나는 불꽃이 되고 燃燒生成物은 酸化硅素(실리카)이다. 그러나 경우에 따라서는 실란이 熱分解를 일으켜 褐色의 硅素粉末이 생기는 것도 있다. 低濃도가 되면 火炎의 밝기는 약해지고 火炎溫度도 낮아진다. 디실란(Si_2H_6)과 트리실란(Si_3H_8)도 室溫에서 空氣와 接觸하면 自然發火를 일으키고 격렬하게 燃燒한다.



그 밖에도 半導體産業에서 使用되고 있는 特殊材料가스중에는 디클로로실란(SiH_2Cl_2)이 있는데 이의 發火溫度가 44°C , 디보란(B_2H_6)이 80°C , 수소화게르마늄(GeH_4)이 90°C 로서 이들 物質도 自然發火의 危險성이 있다.

2. 空氣와 接觸에 의해 發熱하는 物質

空氣와 接觸하면 酸素와 反應을 일으켜 그 反應이 특히 빠르고, 또한 酸化反應으로 인해 發熱이 일어나 溫度가 上昇되고 短時間에 發火에 이르는 것이 있다.

그러나 實際로는 酸化反應이 그렇게 빠르지 않아도 空氣中에 比較的 많은 량이 長期間 貯藏되어 있으면 서서히 酸化反應이나 分解反應이 進行되어 그 發熱이 蓄熱되어 다음에 溫度가 上昇되고 마침내 發火에 이르는 경우가 있다.

油布나 기름찌꺼기에 含有되어 있는 油脂의 脂肪酸에 있는 不飽和結合의 酸化反應이 進行되어 自己發熱을 일으키고 發火에 이르는 경우가 있는 것이 알려지고 있다. 또 石炭의 酸化反應이나 不純物로서 混入되어 있는 黃化鐵 등의 酸化反應이 進行된 結果, 自己發熱을 일으켜 發火한 例가 있다.

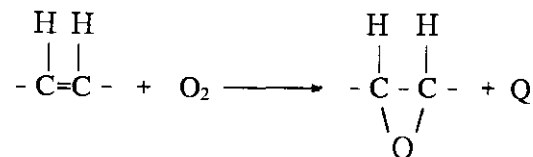
自己發熱性物質도 대량 貯藏하는 경우에는 自然發火의 危險성이 있으므로 空氣와 接觸하면 순간적인 發火를 일으킬뿐만 아니라 이와같은 自己發熱性物質도 포함해서 自然發火性物質이라고 부르고 있다. 또한 自己發熱性物質로서는 셀룰로이드, 魚粉, 活性炭, 우레탄 폼 등이 알려져 있다.

가. 油脂類⁽¹³⁾

油脂는 引火性物質로서 分類되고 있다. 油脂中에도 高級不飽和脂肪酸을 含有한 乾性油脂는 空氣中の 酸素에 의해 쉽게 酸化되어 發熱하므로 發熱性物質에 屬한다. 梅實油와 같은 半乾性油도 종이나 布(헝겂) 등과 같은 可燃物에 附着되어 있고, 空氣接觸이 쉽고 熱의 放散이 방해받는 狀態에 있으면 發熱한다. 실제로 기름헝겂이나 기름찌꺼기 등에 의한 自然發火의 例는 많이 알려져 있다(<표 4> 참고).

自然發火의 대상이 되는 油의 種類는 주로 動植物油脂 및 그 製品으로서 油脂의 不飽和性이 發火의 主要原因으로 되어 있다. 그러나 油脂類가 실제 自然發火하기 위해서는 纖維狀物質이라든가 多孔性物質을 擔體로 하는 것에 의해 空氣와의 接觸面積을 增大하여 酸化發熱速度를 增大하는 것과 함께 酸化發生熱을 蓄積하는 것을 同時에 만족하지 않으면 안된다. 油脂는 不飽和脂肪酸基의 二重結合을 갖고 있는 程度에 따라 常溫에 놓여있어도 서서히 酸素와 結合하여 酸化乾燥가 일어나서, 이것들이 自然發火의 主要原因으로 된다.

예를들어 亞麻仁類, 大麻油, 桐油와 같은 乾性油의 경우 發熱原因은 이것의 主成分인 여러 不飽和脂肪酸에 있는 리놀산, 리놀렌산, 올레인산, 엘레오스테아린산(Eleostearic Acid) 등의 글리세린 에스테르(Glycerine Ester)의 酸化에 기인한 것으로서 一般的으로 이들 物質은 二重結合이 있는 곳에서 酸化되며, 이때 發生되는 發熱量은 상당히 크다.



< 표 4 > 油脂의 自然發火 事故事例⁽¹³⁾

	物質名	概要	工程
1	魚油	魚油의 탈색에 사용된 活性白土가 脫色 12시간 후에 자연발화 했다.	脫色
2	飼料	動物骨肉으로 만들어진 飼料가 자연발화하여 工場이 燒失됨.	-
3	動植物油	청소를 하기 위해 脫臭塔을 개방하였을때 塔內벽의 선반에 부착되어 있던 油脂가 發煉, 發火했다.	清掃
4	大豆油	두부제조업에 종사하는 주부가 의류를 세탁, 건조기로 건조후 그 의류가 발화했다. 의류에 부착되어 있던 大豆油의 발화로 추정된다.	乾燥
5	植物油	튀김용 식물유가 닥트에 퇴적되어 발화했다.	-
6	植物油	튀김용 기름을 폴리에틸렌 용기에 보관중 발화.	保存
7	植物油	18ℓ 들이 통에 가득들어 있던 식용유가 발화.	保存
8	植物油	기름기를 닦기 위해 멜라민수지로 된 용기와 함께 80℃로 가온중에 발화했다.	乾燥
9	大豆油	大豆油가 적셔져 있는 기름걸레를 세탁후 70℃에서 40분 건조후 放冷放置시킨지 12시간후 발화했다.	乾燥
10	動植物油	油脂가 부착되어 있던 의류를 세탁후 40분간 가열건조후 방치할때 발화	乾燥

大豆油, 菜種油, 綿實油 等과 같은 半乾性油도 종이나 布와 같은 可燃物에 附着되어 空氣와의 接觸이 용이하고, 熱의 放散이 방해받는 狀態에 있으면 發熱한다.

油脂의 不飽和性은 보통 요오드(Iode)값으로 해서 130以上이 乾性油로 하고 있다. 요오드價는 油脂가 요오드를 吸收하는 能力으로서 酸素吸收力을 나타낸다고 생각할 수는 있으나 發熱과 가장 밀접한 關係가 있는 吸收速度와는 關係가 없다. 油脂의 自然發熱傾向을 나타내는 것에 Macky 試驗이라는 것이 있다.

蒸發접시에 試驗用油脂 14g을 취하고 여기에 脫脂綿 7g을 넣고 충분히 吸收시킨다. 이것을 規定의 金網의 통에 가득 채우고 中央에 溫度計를 固定시키고, 이것을 100℃의 끓는 물속에 구리용기에 넣어 自然通風에서 溫度의 上昇을 測定한다. 一時間內에 100℃에 오른것은 發火危險이 있는 것으로 150℃에 이르기까지의 時間을 測定한다.

乾性油脂의 發熱은 油脂自身の 性質외에 여러가지의 要因이 關係한다. 또한 發熱이 自然發火로 되는데는 여러 原因이 複雜하게 影響을 끼친다. 즉,

- 乾性油脂의 不飽和度の 크기, 酸化速度의 빠르기 정도와 發熱의 크기, 특히 金屬(乾燥劑, 철녹)이 있거나 酸化油脂가 共存時 酸化速度가 빨라진다.
- 油量和 酸素와 接觸되고 있는 面積의 比, 可燃物(종이나 형료, 틱밥 등)이 얇고 없을 때에는 가장 酸化되기 쉽다.
- 初期 溫度, 濕度 또는 熱의 절연도는 크게 影響을 미친다. 火氣溫度가 높고 濕도가 높고, 蓄熱되기 쉬운 때에는 대부분 自然發火한다.

따라서 亞麻仁油와 같은 油脂가 천이나 종이에 흡수되어 쌓아져 있을 때 아주 危險하다.

나. 金屬類

一般的인 金屬은 空氣中에서 安定하나 그 狀態에 따라서 顯著하게 活性을 나타내는 空氣와 接觸時 發熱하거나 또는 發火하는 것도 있다.

金屬의 發火는 金屬의 化學的 活性程度, 熱전도율 등이 좌우한다. 알루미늄(Al), 철(Fe) 등은 熱전도에 의한 放熱이 反應熱보다 빨라 溫度上昇이 어려우므로 쉽게 燃燒에 이르지 않는다. 그러나 이들 金屬이 粉末狀態에 있으면 周邊이 空氣로 둘러싸여 있어 熱전도율이 減少되고, 同時에 酸素와의 接觸面積이 커지게 되어 單位面積당 反應速度가 커지게 되어 容易하게 燃燒로 移行된다. 可燃性金屬내지 可燃狀態에 있는 金屬의 自然發火性을 促進하는 것은 水分 또는 空氣中の 濕氣와 炭酸가스와의 接觸이다. 自然發火가 일어나기 쉬운 金屬에 대해서 살펴보면 다음과 같다.

(1) 알칼리金屬, 土金屬類

리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 등의 알칼리金屬은 보통의 狀態에서는 空氣中の 酸素, 水蒸氣, 炭酸가스 등과 反應하여 酸化物, 水酸化物, 炭酸鹽 등으로 되어 金屬表面에 被膜을 形成해 空氣와의 接觸을 차단하므로 常溫에서는 急激한 反應은 일어나지 않는다.

바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg)과 같은 알칼리土金屬類는 알칼리金屬과 같은 양상으로 常溫에서 물을 分解하고 水素를 發生하나 反應이 緩慢하게 일어나 發火하는 것은 없다. 그러나 微粉狀의 것이 大量 있을 때에는 常溫에서도 空氣中 濕氣와 接觸에 의해 酸化發熱되고 점차 溫度가 上昇되어 自然發火가 일어나는 것이 있다. 알칼리土金屬類中에서는 마그네슘(Mg)이 가장 用途가 넓고 災害事例 또한 많다.

마그네슘은 比重 1.74, 白色의 연한 金屬으로 融点은 650℃이다. 着火点은 融点에 가까우나 0.2%정도의 不純物을 포함하고 있는 것에서는 400℃정도까지 내려간다. 특히 리본狀 또는 粉末狀의 것은 發火하기 쉽다. 마그네슘은 常溫大氣中에서는 表面에 얇은 酸化被膜을 生成하여 安定하나 空氣中에서 加熱시키면 (例: 성냥불, 스파크 등) 갑자기 發火한다. 마그네슘과 그 合金의 火災에는 보통의 消火劑로는 消火되지 않고 분쇄된 유리분말(저융점 Frit)과 같은 마그네슘用 消火劑를 使用해야 한다. 마그네슘은 酸素와 강한 親和力이 있어 물을 酸素와 水素로 分解하고 이때 마그네슘은 酸素와 反應하여 酸化마그네슘으로 되고 水素는 空氣에서 타게 된다. 또한 炭酸가스도 分解시키고 窒素가스와도 反應해서 窒化物로 된다.

마그네슘 合金의 熔解, 熱處理, 切屑, 研磨 等の 作業에서는 恒시 發火危險이 있다. 熔解 作業中에 亞黃酸가스를 쓰는 것도 있는데, 이것은 亞黃酸가스가 마그네슘 表面에 作用해서 不燃性 被膜을 만드는데 있다.

따라서, 마그네슘은 火災時 消火하는것 보다 發火를 防止하는 努力이 필요하다.

[사고사례]

다이캐스팅(Die-Casting) 제품의 연마 작업중에 濕式집진기의 不調때문에 철분이 회전중의 연마기에 접촉되어 불꽃이 발생, 부유화되어 있던 마그네슘(Mg) 合金粉에 착화, 폭발됐다. 사망 2명, 부상 1명.

(2) 還元金屬類

철(Fe), 구리(Cu), 니켈(Ni), 백금(Pt) 등은 塊狀의 金屬으로서 酸化抵抗力이 아주 크다. 그러나 酸化物을 粉末狀으로 해서 水素氣流中에서 200~300℃로 加

熱,還元되어 純金屬粉으로 된것은 有機化合物의還元用 觸媒로서 쓰이고 있다. 이것은 顯著하게 活性을 나타내어 空氣와 接觸하면 發火한다. 따라서 純金屬粉末狀態의 것은 不活性 가스중에서 取扱하지 않으면 안된다. 이것과 거의 같은 것으로 Raney Nickel이 있는데, 이것은 니켈과 알루미늄 合金을 NaOH에서 處理하여 알루미늄을 熔解, 제거시킨 것으로서 活性이 있는 니켈을 말한다.

[사고사례]

금속촉매인 Raney Nickel을 제조하기 위해 粉碎中 Atomizer가 폭발해 집진기, 닥트 등이 파괴되는 대규모의 폭발이 발생했다. 원인불명으로 사망 1명, 부상 2명이 발생 됐다.

(3) 기타 金屬 및 이들의 合金粉末

이들 金屬도 塊狀에서는 自然發火의 危險은 없으나 粉末狀態내지 細粒狀態에서 大量蓄積시키면 空氣中の 濕氣나 暑熱의 影響을 받아 發熱하는 것이 있다. 油分이 부착되어 있는 金屬조각이나 부스러기는 油의 特性이 上昇되어 發火하는 것이 많다. 또 니켈같은 金屬은 空氣中에서 타지는 않으나 酸化物을 粉末狀態로 하여 水素氣流中에서 加熱還元시켜 純粹한 金屬粉末狀態로 된還元니켈로 되어 이것은 觸媒로 쓰이는 것이 많고 이것이 가스와 함께 放出되어 發火時 事故를 일으키는 것이 있다.

(가) 알루미늄(Al)

알루미늄은 比重 2.70, 融点 658℃, 銀白色의 가벼운 金屬이다. 熱 및 電氣의 良導體로서 展性이 있고 線, 箔 等으로서 널리 쓰이고 있다. 알루미늄은 空氣中에서는 表面이 얇은 酸化被膜으로 덮여져 거의 變化하지 않으나 細粉으로 되면 顯著하게 着火하기 쉽고 현란한 빛(眩光)을 내면서 탄다. 이때 다음과 같이 큰 燃

燒熱을 發生한다.



酸化되기 어려운 金屬酸化物에 알루미늄 粉末을 섞어 点火하면 알루미늄은 酸素를 빼앗아 각각의 金屬을 析出시킨다.

알루미늄은 硫黃, 할로젠(Halogen), 窒素 등과도 높은 溫度에서 직접 反應한다. 알루미늄과 그 合金 등의 조각이나 가루 등의 取扱은 세심한 注意가 필요하며 알루미늄은 油槽材料로서는 不適當하다.

[사고사례]

- ㄱ. 알루미늄 샷시제조 공장에서 알루미늄 샷시재료를 研削中에 분진폭발이 발생됐다. 부상 2명 발생.
- ㄴ. 알루미늄 합금을 이용한 금속재료 제조공장에 있던 Turning 粉이 연소돼 알루미늄 粉에 인화되어 폭발했다. 사망 1명, 부상 3명 발생.
- ㄷ. 알루미늄 다이캐스팅(Die-Casting) 제품의 연마기 부속 집진장치의 내부를 새로운 羽毛제품으로 바꾸고 시운전중, 羽毛로 부터 불꽃(정전기?)이 발생해 알루미늄 분진에 착화 폭발했다. 부상 4명.
- ㄹ. 修理業者가 옥외전선관내의 덕트내에 管取付用 앵글을 아아크 용접기로 取付 작업중, 용접불꽃이 밑에 있던 알루미늄이 들어 있는 드럼에 떨어져 폭발, 용접업자가 그속으로 轉落해서 사망하고 부근에 있던 작업자 2명이 부상했다.

(나) 亞鉛(Zn)

亞鉛塊 및 板은 表面에 酸化被膜을 만들어 酸化가 進行되지 않으나 亞鉛粉末은 극히 酸化되기 쉬워 加熱하면 爆發하는 것도 있다.

(다) 안티몬(Sb)

안티몬은 銀白色의 金屬으로 단단하고 同時에 부스러지기 쉽다.

比重 6.69, 融点 630℃이고 異性體가 存在한다. 黑色안티몬은 空氣中에서 容易하게 酸化되어 때로는 發火한다. 또 電解에 의해 生成된 無定型 안티몬은 극히 不安定하여 약한 刺戟 또는 加熱에 의해 爆發的인 灰色의 結晶性 안티몬으로 變化한다. 이것을 爆發안티몬이라 한다.

안티몬 塊는 常溫에서는 지극히 安定한 金屬이나 融点以上으로 加熱하면 發火하여 燃燒하고 酸化안티몬 Sb_2O_3 으로 된다. 또 鹵素(Halogen)과도 격렬하게 反應하고 鹽素가스중에 안티몬 가루를 넣으면 發火하여 鹽化안티몬으로 된다.

다. 炭素粉末類

活性炭, 木炭, 油煙 등은 多孔性이 많다. 比表面積이 크고 製造직후나 粉碎직 후, 氣體를 吸着하여 平衡에 도달되어 있는 경우 주위 氣體를 吸着하여 發熱하고 同時에 酸化發熱이 가해져 發火하는것이 있다. 이러한 吸着, 酸化性質은 時間이 경과함에 따라 減少한다. 이것은 不安定한 狀態에 있는 表面炭素分子의 安定化 또는 吸着酸素와의 사이에 生成된 炭酸가스 表面膜에 의해 炭素의 酸化를 防止하는 것으로 생각되고 있다. 이렇게 오래된 것은 危險性이 減少되고 있으나 粉碎되는 부분에 새로운 多孔性 部分이 增加하여 加熱, 減壓 處理하여 吸着가스를 追出시켜 活性化되면 다시 가스 吸着能力을 回復한다. 이상으로 부터 이것들을 貯藏할때는 換氣良好한 狀態에 있어야 하고 大量으로 쌓아 놓지말고, 製造 또는 粉碎直後 충분히 冷却 放置시킨 후에 包裝, 堆積 등을 한다.

製造直後, 素炭을 輸送中 發火된 例가 있다. 또 油脂에의 親和力이 강해서 乾性油 등과 接觸되면 특히 危險하다.

(1) 活性炭^(14, 15)

Black類는 광물성탄소로 되어 있는데 대해 活性炭은 주로 植物性 炭素이다. 原料로서는 톱밥(鋸屑), 나무조각(木片), 야자껍질(야자殼) 등 여러가지가 있다. 活性炭은 製造直後の 것은 酸化되기 쉬우므로 필히 密閉용기속에서 완전히 冷却해서 容器에 보관하지 않으면 안된다. 또 粉碎過程에서도 發熱하므로 포대에 넣기 전 완전히 냉각시키는 것을 잊으면 안된다. 다만 被酸化性油脂 또는 重合性有機物과의 混合에서는 發熱하는 것이 있다.

(2) 카본블랙(Carbon Black)

메탄(Methane)가스를 不完全 燃燒시키어 生成된 그을음(煤)으로 극히 미세한 블랙(Black)이다. 空氣中 酸素를 吸收하여 완만한 酸化를 일으켜 發熱한다. 製造後 密閉容器內에서 충분히 冷却한 다음 使用한다.

카본블랙은 酸化되기 쉬운 油類와 混合하면 發熱한다. 또한 粉塵爆發의 危險이 있다.

(3) 램프블랙(Lamp Black)

石油, 타르(Tar) 등의 不完全 燃燒에 의해 生成된 그을음(煤)으로 炭素외에 高重合物 및 가스를 吸收하고 있다. 生成直後の 것은 酸化되기 쉬워 自然發火한다. 또 油脂 親和力이 강하고 乾性油와 接觸하면 發熱한다. 또 分解爆發이 있는데, 이것은 吸着된 油分과 關係가 있으므로 油分이 많이 있는 것은 油分을 제거후 冷却해서 貯藏하는 것이 필요하다.

라. 고무類

고무의 主成分은 不飽和 結合을 갖는 것이 거의 大部分이므로 空氣中の 酸素에 의해 自動酸化를 일으켜 中間體로서 過酸化物을 生成하며 酸化는 連鎖反應의으

로 進行된다. 高溫에서 加熱된 再生고무를 충분히 冷却하지 아니하고 積重하거나 고무製品의 研摩부스러기 등을 大量 쌓아놓는 경우 蓄熱되기 쉬우므로 發火한 例가 發見되고 있다. 고무의 酸化에는 紫外線이나 重金屬의 鹽은 促進效果를 나타낸다.

마. 우레탄 發泡體

우레탄 發泡體의 生成反應은 石油化學製品에 있는 폴리에스테르(Polyester) 또는 폴리에테르(Polyether)와 톨릴렌다이소시아네이트(Tolylene Diisocyanate, TDI), 물, 反應生成物간의 複雜한 反應이 일어나 重合, 泡化, 架橋의 各 反應의 相對速度에 의해 發泡體의 質과 發火성이 決定된다. 이 反應은 어느것이나 發熱反應인데, 이중에서 泡化反應이 가장 신속히 일어나며 發熱量도 크다.

우레탄 發泡體 製造時, 특히 熟成過程에서 異常發熱에 의한 火災危險은 폴리를, TDI의 불균형, 發泡體의 密度를 내리기 위해 물을 많이 添加한 경우, 또는 活性이 큰 觸媒를 增量시킨 경우(酸化防止制가 不足하게 되어 異常反應이 일어나 內部溫度의 異常上昇이 일어난다) 등의 發生이 예상된다.

發泡機의 Mixing Head 관찰 또는 各 原料의 發泡機에 이르는 流量調整 등에 대한 細心한 注意가 必要하다.

原量の 流量은 自己流量計로 測定時 過剩流量에서 作動하는 警報裝置를 부착하는 것이 필요하며, 또 發泡熟成 시킨것은 24시간 放冷시키고 內部溫度, 냄새, 外觀의 變化 등에 注意하는 것이 必要하다.

우레탄 發泡體는 表面積이 큰것, 斷熱성이 좋은것, 連續氣泡의 것은 通氣성이 좋은것 등에 不飽和性 油類 등이 침투하면 酸化熱이 蓄積되어 發火하기 쉬워지므로 注意해야 한다.

바. 化學藥品類

化學藥品中에는 空氣中の 酸素에 의해 常溫이나 高溫에서 酸化되어 自然發火에 이르는 것이 있다.

(1) 赤磷

赤磷은 黃磷을 空氣를 차단하고 260℃에서 加熱하면 生成된다. 赤磷은 單一物質이 아니고 紫磷과 黃磷과의 固溶體이다.

比重 2.20이고 二黃化炭素(CS_2)에 녹지 않으며 할로겐(Halogen)이나 硫黃과도 反應하지 않는다. 化學的으로는 黃磷에 比하여 매우 약하고 毒性도 거의 없다.

空氣中에 放置시켜도 自然發火하지 않는다. 400℃로 加熱하였을 때 비로서 發火한다. 그러나 鹽素酸카리($KClO_3$)와 같은 酸化劑와 混合되어 있을 때에는 매우 낮은 溫度나 또는 摩擦熱 등에 의해 發火한다.

以上과 같이 赤磷은 本質的으로 상당히 安全한 것이나 不良品の 것에는 黃磷이 混在하는 것이 있어 이것이 아주 危險하다. 또 酸化劑와 混合된 것은 貯藏해서는 안되며, 引火性物質, 發火性物質 및 爆發性物質과는 격리하고 冷所에 貯藏할 必要가 있다.

(2) 黃化磷

磷(P)과 硫黃(S)의 化合物에는 三黃化磷(P_4S_3), 五黃化磷(P_2S_5), 七黃化磷(P_4S_7)의 3 種類가 있다. 어느것이나 赤磷과 硫黃을 炭酸가스(CO_2) 氣流中에서 熔融할 때 生成되는 無色내지 黃綠色의 結晶이다.

三黃化磷(P_4S_3)은 吸濕性은 없으나 空氣中에서 100℃로 加熱되면 發火한다. 또 摩擦熱, 火焰에 의해서도 發火하기 때문에 黃磷성냥으로 使用되고 있다.

硫化磷	比 重	融 点	沸 点
P_4S_3	2.03	172.5 °C	407°C
P_2S_5	2.09	290 °C	514°C
P_4S_7	2.19	310 °C	523°C

五黃化磷(P_2S_5), 七黃化磷(P_4S_7)은 空氣中の 濕氣를 吸收하여 分解되면서 黃化水素(H_2S)가스를 放出한다. 七黃化磷(P_4S_7)은 강한 마찰에 의해, 또한 五黃化磷(P_2S_5)은 287°C에서 發火한다. 過酸化物, 과망간산염, 金屬가루(납, 안티몬 등)과 共存時 自然發火의 危險이 있으며 分解할 때 發生되는 黃化水素(H_2S)가스는 引火性이 있으며 매우 有毒하다.

(3) 硫黃(S)

硫黃(S)은 天然産의 것과 黃鐵鑛, 黃銅鑛 등의 化合物로 부터 製造하는 것이 있다. 많은 異性體가 있는데 常溫에서 安定한 斜方晶系의 것을 α 硫黃이라 한다. 比重 2.07, 融点 113°C. 이것을 加熱하면 轉移点 95.5°C에서 β 硫黃으로 된다. 單斜晶系에서 色은 大部分 無色이며 比重 1.96, 融点 112.8°C이다. 加熱하면 褐色내지 黑色으로 不透明하게 되고 200°C에서 가장 粘稠로 되고 250°C가 되면 流動性이 있고 445°C에서는 沸騰하다.

硫黃은 一般的으로 다음과 같은 性質이 있다.

(가) 大部分 二黃化炭素(CS_2)에 녹으나 고무狀硫黃은 녹지 않는다.

(나) 固體硫黃은 空氣中에서 360°C로 加熱되었을 때 타기 시작하여 淡紫色의 불꽃을 낸다. 酸素中에서는 280°C에서 發火한다. 그러나 常溫에서도 서서히 酸化가 일어나는데, 특히 습한 粉末硫黃은 常溫에서도 發熱하여 自然發火하는 것이 있다.

(다) 熔融硫黃은 鹽素, 水素 및 赤熱炭素와 化合하여 S_2Cl_2 , H_2S , CS_2 로 되고 이들은 모두 引火性이 강한 기체로서 引火의 危險이 있다.

(라) 硫黃은 金屬과 강한 親和力이 있다. 大部分의 모든 金屬은 硫黃과 反應하는데, 反應을 開始하기 위해서는 加熱이 必要하지만 일단 反應이 시작되면 酸化熱 때문에 加速度的으로 進行되어 發火되거나 爆發的으로 反應한다.

(마) 鹽素酸鹽類와 混合하면 爆發的으로 反應한다.

(4) 金屬카르본닐(Metal Carbonyl)

金屬카르본닐, $M(CO)_n$ 은 不安定하여 空氣中에서 酸化되어 發火되기 쉽다. 鐵카르본닐(Iron Carbonyl)은 여러 種類가 있으나 $Fe(CO)_5$ 가 一般的인 것이다. 鐵粉을 $150\sim 200^\circ C$ 加壓下에서 一酸化炭素(CO)를 作用시킬때 發生하는 淡黃色 液體로 比重 1.46, 沸点 $102.9^\circ C$, 融点 $-21^\circ C$ 이며 알코올, 벤젠, 가솔린 등에 녹는다. 加熱, 日光 등에 의해 分解되고 燃燒하면 酸化鐵로 된다. 니켈카르본닐, $Ni(CO)_4$ 는 比重 1.31, 融点 $-25^\circ C$, 沸点 $43^\circ C$ 의 揮發性이 있는 無色の 液體로, 이 蒸氣는 有毒하다. 알코올, 에테르, 가솔린 등에 녹으며 空氣에 의해 酸化되며 自然發火하며 또한 강한 黃酸과 混觸時 爆發한다.

3. 水分吸收에 의해 發熱하는 物質

空氣中の 水分을 吸收하여 發熱하고, 이때 發生된 熱이 蓄積되어 自然發火로 이어지는 物質은 다음의 세가지 類型으로 分類할 수 있다.

○ 吸水에 의한 水和熱로 인하여 發熱하는 것

- 알카리金屬, 强酸類(강한 黃酸), 酸無水物(無水磷酸, 無水黃酸), 强알카리(KOH , $NaOH$, CaO 등)

- 水分 存在時 酸化가 促進되는 것
 - 有機物의 腐敗
- 吸水에 의해 分解되어 發熱하는 것
 - 金屬鹽化物(鹽化알루미늄, 鹽化안티몬, 鹽化주석), 酸鹽化物(SO_2Cl_2 , CrO_2Cl_2), 金屬酸化物(酸化소오다, 過酸化소오다), 카바이드(CaC_2), 알칼리金屬(나트륨, 칼륨)

上記에 記述된 物質中에서 代表的인 것에 對해서 說明하면 다음과 같다.

가. 알칼리金屬

알칼리金屬中에서 가장 一般的인 것은 나트륨(Na)와 칼륨(K)이다. 나트륨은 比重 0.97, 融点 98°C , 沸点 880°C 이고, 칼륨은 比重 0.86, 融点 64°C , 沸点 762°C 로 가벼운 銀白色의 金屬이다. 다만, 空氣中에서는 表面이 酸化되어 灰白色으로 된다. 金屬으로서는 比較的 沸点이 낮아 加熱하면 着色된 蒸氣를 발생한다.

(1) 危險性

- (가) 空氣中 水分을 吸收하여 수산화나트륨(가성소다)이나 수산화칼륨으로 되고 同時に 水素를 發生한다. 이때 生成된 수산화나트륨이나 칼륨은 潮解性이 있으며, 水素가스에 의한 火災, 爆發의 危險이 있다.
- (나) 물이나 알코올에 넣으면 격렬하게 反應하여 水素를 放出하고 나트륨은 發熱하나 칼륨은 發火한다.
- (다) 酸素 存在下에서 加熱하면 燃燒되어 酸化物로 되고 (引火点은 濕氣中에서 115°C , 乾氣中에서는 沸点) 다시 過酸化物(Na_2O_2)로 된다.
- (라) 濕氣 存在下에서 腐蝕性이 있어 皮膚火傷을 일으킨다.

(마) 鹽素化合物(四鹽化炭素, CCl_4), 固體炭素와는 격렬하게 反應하므로 알칼리 金屬 火災時 이들을 利用한 消火器는 使用하지 말아야 한다.

(2) 貯藏 및 取扱法

金屬 容器속의 石油에 담가 空氣를 차단하여 貯藏한다. 貯藏中, 表面에 灰白, 黃色의 被膜이 生成되는데, 이것은 石油中の 酸素 또는 硫黃化合物에 의한 것이다. 또 高溫에서는 溶解되어 流出될 危險이 있다.

(3) 消火

火災時에는 물은 물론이고 四鹽化炭素(CCl_4), 炭酸가스(CO_2) 消化劑는 使用해서는 안되고, 乾燥土砂, 黑鉛粉末(Graphite) 등에 의한 消火方法이 좋다.

나. 水素화나트륨(Sodium Hydride, NaH)

나트륨(Na)과 水素의 化合物로서 灰白色 結晶이다. 空氣中の 濕氣를 吸收해 水素氣體를 發生한다. 만약 물이 있거나 濕度가 높으면 爆發的으로 燃燒한다. 完全히 密閉할 수 있는 容器에 넣어 冷所에 貯藏한다. 火災時에는 물이나 할로젠화물(CCl_4)에 의한 消火는 절대해서는 안된다. 乾燥土砂 또는 드라이케미칼(Dry Chemical) 消化劑를 使用하여 消火하는 것이 적당하다.

水素화리튬(Lithium Hydride, LiH)은 水素화나트륨(NaH)보다 훨씬 安定하고 乾燥狀態에서도 比較的 安定하다.

다. 아말감(Amalgam)

아말감은 金屬과 水銀(Hg)의 合金으로, 金屬으로는 나트륨(Na), 칼륨(K), 銀(Ag), 금(Au), 아연(Zn), 카드뮴(Cd), 주석(Sn), 납(Pb), 구리(Cu) 등이 있으나 危險한 것은 나트륨 및 칼륨의 아말감이다. 나트륨이 1% 정도의 것은 液體이고 2%

가되면 固體로 된다. 물에 의해 分解되어 水素와 수산화나트륨(가성소오다)으로 되며, 이때 발생하는 水素기체에 의한 發火危險이 매우 크다. 아말감은 加熱하면 有毒한 水銀蒸氣가 發生되므로 注意해야 한다.

라. 炭化物(Cabide)

金屬과 炭素化合物을 一般的으로 炭化物(Cabide)이라고 한다. 이것에는 2 種類가 있는데, 물이나 酸에 의해 分解되어 引火性가스를 發生하는 것과 또 하나는 극히 安定하여 물이나 酸에 의해 變化하지 않는 것으로 鐵, 珪素, 텅스텐 炭化物이 이에 속한다. 물이나 酸에 의해 分解되어 引火性가스를 發生시키는 것에도 여러가지가 있다. 물이나 酸을 가하면 아세틸렌(Acetylene)가스를 발생시키는 아세틸렌金屬鹽에는 K_2C_2 , CaC_2 , MgC_2 및 Ag_2C_2 등이 있다. 또 물이나 酸을 가하면 메탄가스를 發生시키는 메탄鹽에는 Be_2C , Al_4C_3 등이 있다.

또한 특수한 例로서 LaC_2 는 메탄, 에틸렌, 아세틸렌 및 水素 등을 發生시키고 Mn_3C 는 메탄과 水素, U_2C_2 는 液狀炭化水素를 生成한다. 이들중에서 가장 널리 쓰이고 있는 것은 칼슘카바이드(CaC_2)로서, 이에 대해서 詳述하면 다음과 같다.

칼슘카바이드(CaC_2)는 生石灰(CaO)와 코크스 混合物을 電氣爐中에서 强熱할 때 生成되는 灰白色의 結晶으로 比重 2.22, 融点 $2300^{\circ}C$ 이다. 칼슘카바이드(Calcium Cabide)에 물을 가하면 常溫에서 分解되어 아세틸렌가스를 發生한다. 原料인 石灰의 純度에 따라 아세틸렌가스의 發生量은 달라지나 一般的으로 石灰 kg당 250~300 l 정도 發生된다.

아세틸렌은 극히 引火性이 크고 有毒한 가스이므로 이들 發生시키는 장치는 특별한 注意를 기울여 製作되지 않으면 안된다. 또한 아세틸렌가스는 2기압 이상으로 加壓되면 爆發하므로 壓力調節器, 逆火防止器 등을 설치해야 한다. 아세틸렌

은 銅(구리)과 反應하여 爆發性的 銅아세틸리드(Acetylide)를 만드므로 가스導管으로 銅이나 銅製品을 使用하지 않아야 한다. 아세틸렌 發生器는 반드시 屋外 通風이 良好한 不燃建物에 설치하고 이 부근에 可燃物을 놓지 않아야 한다.

가장 注意해야할 事項은 카바이드 찌꺼기의 處理이다. 찌꺼기에는 未反應物質이 많이 남아있어 이것이 發熱하고 또한 가스가 서서히 發生된다. 그러므로 찌꺼기는 使用後 최소한 一時間은 방치하였다가 開放地에 묻는다. 주위에 可燃物이 있거나 火氣가 있는 場所에 묻으면 안된다. 칼슘카바이드는 특수드럼에 密封해서 運搬, 貯藏한다. 火災時에 물이나 泡沫消化劑의 使用을 禁하며 炭酸가스, 四鹽化炭素, 드라이케미칼 消化劑를 利用해서 消火한다.

마. 酸化칼슘(生石灰, CaO)

알칼리土金屬 酸化物中 BeO, MgO는 물과 大部分 反應하지 않으나 CaO, BaO, SrO은 물에 녹는 즉시 發熱한다. 이중에서 가장 보편적인 것은 生石灰로, 이것은 水分과 만나면 격렬하게 發熱하여 引火性 有機物이 있으면 發火한다. 火災時, 少量이면 물을 使用해서 消火하고, 大量이면 土砂나 炭酸가스 消化劑를 利用해서 消火한다.

바. 磷化物(Phosphide)

金屬과 磷化合物을 磷化物이라고 하는데, 이에는 2가지가 있다. 그중 하나는 磷化水素(Phosphine, PH₃)의 金屬鹽으로 이때의 金屬은 알칼리金屬 및 土金屬, 알루미늄이 있다. 즉, K₃P, Mg₃P₂, Ca₃P₂, AlP 등이다. 이것들은 물 또는 묽은酸에 의해 分解되어 引火성이 매우 큰 磷化水素(PH₃)를 發生한다. 그 밖의 磷化物은 銅(Cu), 銀(Ag), 주석(Su)의 磷化物이 있으나 물 및 묽은酸에 의해 磷化水素

를 발생시키지는 않는다.

磷化石灰(Ca_3P_2)는 赤褐色 無定型的 塊로서 比重은 2.51이고 融点은 지극히 높다. 물 또는 묽은酸에 의해 격렬하게 分解되어 猛毒性的 磷化水素(Phosphine)를 發生한다. 磷化水素는 그 自身도 引火性이 있으나 不純物로서 포함되어 있는 液體의 磷化水素(P_2H_4)는 自然發火性이 있어 結局 發生과 함께 引火爆發하는 것이 많다.

사. 磷鹽化合物

磷의 鹽化合物은 一般的으로 空氣中の 水分에 의해 分解되어 격렬하게 發煙한다.

(1) 三鹽化磷(PCl_3)

比重 1.585/15.5°C, 沸点 75.3°C, 融点 -111.8°C, 空氣中에서 刺戟臭의 白煙을 放出하고 물이나 알코올에 의해 分解되어 鹽酸과 磷酸이 된다. 蒸氣를 吸入하면 肺를 侵害하고 接觸하면 火傷을 입는다. 金屬과 격렬하게 反應하여 水素를 發生시킨다.

(2) 五鹽化磷(PCl_5)

融点 163°C의 綠色을 띠는 固體로서 濕氣를 吸收하면 分解하여 옥시鹽化磷(POCl_3)으로 되고, 大量의 물에 녹으면 鹽酸과 磷酸으로 된다. 危險性은 三鹽化磷(PCl_3)과 비슷하고, 脫水性이 강해서 合成化學에서 널리 쓰이고 있다.

(3) 옥시鹽化磷(POCl_3)

比重 1.685/15.5°C, 沸点 107.2°C, 融点 1.22°C의 液體로서 습한 空氣中에서는 發煙하고 揮發性도 크고, 皮膚나 粘膜을 刺戟하여 接觸時 火傷을 입는다.

니켈, 납 이외의 金屬을 腐蝕시키며 水素를 發生한다. 또한 물에 의해 分解되어

鹽酸과 磷酸으로 된다.

(4) 三臭化磷(PBr_3)

比重 2.85, 沸点 172.9°C , 融点 -40°C 의 無色の 液體로 刺戟臭가 있다. 空氣中에서는 격렬하게 發煙하고 皮膚接觸時 火傷을 일으키며 橙黃色으로 染色된다.

上記에 記述된 磷의 鹽化物은 金屬을 侵害하므로 金屬容器를 使用해서는 안된다. 乾燥된 유리나 납容器를 使用하고 유리容器的 경우에는 마개에 와세린을 바른후 密封한다. 不安全할 때에는 水分에 의해 分解되어 鹽化臭素(HBr)가 發生되어 그 壓力때문에 마개가 열려 내용물이 비산되는 경우가 있으므로 주의해서 密封해야 한다.

4. 自然分解에 의해 發熱하는 物質

가. 漂白粉

漂白粉은 次亞鹽素酸칼슘($[\text{Ca}(\text{ClO}_2)]$)을 主成分으로 하는 不安定한 物質로서 無水狀態에 있으면 安定하나 水分을 吸收하면 分解가 容易하게 일어나 酸素를 放出하여 강한 酸化作用이 있으며 물과 反應하여 鹽化水素가스를 發生한다.

또 150°C 以上으로 加熱하거나 日光에 노출시, 또는 有機物, 酸化되기 쉬운 無機物質, 鐵族金屬과 混觸時 發火하거나 爆發的인 分解가 일어난다.

특히 암모니아 및 그 鹽類와의 混合, 接觸은 爆發의 危險이 있다. 高純度の 漂白粉은 普通의 漂白粉에 비하여 上記한 危險性이 顯著하게 크다. 漂白粉이 들어 있는 재료 貯藏容器를 용접하거나 납땜해서는 안되고 油, 카본, 硫黃 등과 같은 物質이나 還元劑와 接觸되지 않도록 注意해야 한다.

[사고사례]

ㄱ. 漂白粉이 들어있는 드럼통이 腐植에 의하여 吸濕하고 또한 직사일광을 받아 分解 爆發했다.

ㄴ. 漂白粉을 비닐제 상자의 뚜껑에서 조금 유출한 후 원상으로 해두었는데 1 시간후 發火했다. 뚜껑에 부착되어 있던 水分으로 인하여 漂白粉이 分解 하여 發生된 酸素로 인해 可燃物이 發火한 것으로 생각된다.

나. 次亞黃酸나트륨(Sodium Hydrosulphite)

次亞黃酸나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)은 白色 또는 灰白色의 結晶性 粉末로 空氣中에서 특히 濕한 狀態에서는 還元力이 크고, 空氣中の 酸素에 의해 酸化되어 黃酸水素나트륨(Sodium Hydrogen Sulfate, NaHSO_4) 또는 亞黃酸水素나트륨(Sodium Hydrogen Sulphite, NaHSO_3)으로 變化되며 이때 刺戟성이 강한 有毒性的의 亞黃酸가스를 發生한다. 酸化時, 發熱을 同伴하므로 可燃物이 있으면 이것을 燃燒시킨다.

다. 질화면(Nitro Cellulose)

질화면은 纖維素에 黃酸과 질산의 混酸을 處理하여 얻어진 질산에스테르로서 精製時 水洗를 충분히 하지 않아 吸着酸이 남아있거나 또는 黃酸에스테르 등이 生成되면 이것이 특히 不安定한 物質로서 낮은 溫度에서 分解가 일어난다.^(16, 17)

分解는 一般的으로 지극히 늦게 일어나 그다지 問題는 없으나 水素이온(H^+)이나 水酸이온(OH^-)이 存在하면 이들 이온은 分解反應의 觸媒로 作用하여 分解速度는 빨라진다. 이 分解生成物에는 질산이 있으므로 分解가 進行됨에 따라 水素

이온濃도가 增加하므로 放置하면 分解는 自己觸媒的으로 急速히 進行된다.

또한 纖維素는 酸化되므로 發熱하여 이때 熱이 放散되기 어려운 狀態에 놓이면 溫度가 上昇하여 熱分解가 일어나 마침내 自然發火한다.

질화면은 塗料原料로서 多量 使用되고 있으나 普通 질화면 75%와 에틸알코올(C_2H_5OH) 또는 이소프로필알코올(IPA) 25%의 混合物에 알코올 濕綿으로 되어 있으면 自然發熱을 防止할 수 있으나 濕綿이 들어있는 容器를 露天에 貯藏하면 햇빛을 직접 받아 容器內에서 알코올의 蒸溜가 일어나 一部 乾燥된 질화면이 생겨 自然發火의 危險이 생긴다.

질화면의 危險性으로서는 自然發火를 일으키기 쉽다는 것 외에 乾燥한 질화면은 불꽃, 충격, 마찰 등으로 인하여 着火하기 쉽고, 정전기를 띠기 쉽우며 蓄熱이 容易하다는 點 등이 있고 한번 着火하면 아주 빠르게 燃燒하는 특징이 있다.

이런 危險性이 있기 때문에 製造, 乾燥, 貯藏中에 自然發火나 충격, 마찰에 의해 發火된 事故가 많이 있다.

[사고사례]

저장창고의 火災爆發 事故로서 野積되어 있던 질화면이 發火하여 火災로 되었다. 이 火災를 消火하던중 이웃 창고에 貯藏되어 있던 過酸化물 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEKPO)가 爆發하여 19명이 사망하고 158명이 부상하였다.

이와 같은 事故가 일어나지 않게 하기 위해서 보다 安定한 질화면을 製造하기 위해 精製法이 改良되었고 물 또는 알코올을 적셔서 取扱하기도 하였다. 20% 정도의 물이나 알코올에 적신 질화면을 使用하므로써 着火性を 감소시켜 發火危險을 줄인다.

5. 重合에 의해 發熱하는 物質

아크릴산에스테르나 스티렌과 같은 不飽和化合物은 化學적으로 매우 不安定하여 重合反應이 일어나기 쉬운 物質로 알려져 있다. 특히 不飽和結合이 하나 걸려 있는 公액不飽和化合物(Diene 化合物)은 지극히 不安定하여 貯藏中에 重合反應이 일어나기 쉽고 또한 이때 發熱한다. 그 代表的인 物質이 부타디엔(Butadiene), 이소프렌(Isoprene) 등이다. 비닐아세틸렌(Vinyl Acetylene)과 같은 아세틸렌(Acetylene)化合物도 重合성이 강하다.

不飽和結合 隣近에 카르본닐(Carbonyl)기가 있으면, 二重結合은 한층더 活潑하게 된다. 비닐케톤(Vinyl Ketone)이 그 例이다. 不飽和脂肪酸 또는 그 에스테르(Ester)도 비슷해서, 대단히 重合성이 크다. 이와같이 매우 重合하기 쉬운 不飽和化合物은 通常 하이드로퀴논(Hydroquinone)과 같은 重合防止劑를 添加하여 重合을 防止하고 있다. 그렇지만 實際 그것들을 重合反應에 使用하는 때에는 重合防止劑로서 들어있는 하이드로퀴논(Hydroquinone)을 除去하는 것이 必要한데, 重合防止劑가 除去된 메틸아크릴레이트(Methylacrylate)는 室溫에서 容易하게 熱이 發生되면서 重合을 開始해 重合熱로 인해 重合이 加速되어 危險한 狀態로 된다.

液化시안화水素는 耐壓容器에 貯藏中 微量의 水分이나 알카리分の 存在에 의해 이것이 觸媒로서 作用해 시안화水素의 重合反應을 促進하는 自然發熱을 일으켜 殘留시안화水素 蒸氣壓의 上昇과 암모니아 등의 分解가스 發生때문에 여러 期間(不純物, 容器의 材質, 溫度 등에 따라 數日부터 數年の 差가 있다) 後에 容器의 破裂事故를 일으킨 일이 있다. 이런 理由로 液化시안화水素를 貯藏, 輸入, 蒸溜 등을 하는 경우에는 重合에 의한 危險性を 피하기 위해 安定劑가 使用되는

데, 일반적으로 使用되고 있는 것은 黃酸, 磷酸, 초산(Acetic Acid), 二酸化硫黃과 硫黃, 磷酸과 並用, 銅粉, 硅藻土, 鹽化칼슘, 木粉 등이 使用되고 있다. 安定劑는 短期間의 貯藏에서도 必要한데 器壁에서 重合物의 生成을 피하기 위해 壁面에 끊임없이 液이 接觸되든가 蒸氣壓이 큰 安定劑를 使用하는 것이 效果的이다.

6. 醱酵에 의해 發熱하는 物質

發熱性 有機物로서 農産物이 있는데, 이 農産物은 水分과 氣溫이 높을 때 醱酵作用에 의한 發熱이 있다. 農産物의 自然發火는 2단계에 걸쳐서 일어나는데 醱酵에 의한 發熱로 70~80℃정도까지 溫度가 上昇한다. 80℃를 넘으면 微生物은 死滅되고 醱酵는 중지되므로 다음에는 化學反應이 盛하게 된다. 따라서 發熱이 작을 경우에는 數週間 걸리는 것이 있다.

農村에서는 糞에 牛馬糞 등을 섞어 堆肥를 만드는데 이것은 熟成 途中에 醱酵되어 內部가 상당히 高溫에 이르는 것이 있으나 發火에까지 이르지 않는다. 그러나 酪農分野에서 乾草 등의 自然發火는 일어나고 있다. 乾草를 濕度 19~33%로 유지하고 換氣가 억제된 狀態에서 實驗하였을 때, 3個月後에 發煙이 시작되어 內部溫度가 190~195℃에 달해 發火直前에까지 이르렀다. 이와같은 乾草類의 自然發火에 대해 定說은 없으나 우선 微生物이나 酵素의 作用에 의한 醱酵로 인하여 發熱하여 80℃ 程度에 달해, 이때 不安定한 分解生物이 生成되고 계속해서 이것이 酸化하는 것에 의해 溫度가 上昇되어 發火에 이르게 되는 것이다.

그러므로, 乾草와 같이 自然發火가 發生될 수 있는 物質은 水分이 있으면 醱酵해 發熱의 原因이 되므로 이것들을 堆積貯藏하는 경우에는 可能的 水分을 吸收하지 않도록 하거나 또는 發熱을 防止하기 위해 높게 쌓아올리는 것을 피할 필요가 있다.

第 5 章 自然發火性 物質의 危險性 評價 試驗法

自然發火性物質은 輸送이나 貯藏中에 自然分解하여 이때 發生된 熱이 系內에 蓄積되어 自然發火를 일으키는 것이다. 이와같은 危險性은 自然發火性物質이 自然發熱이 용이하고 空氣와 接觸時 發熱發火가 용이하다는 特性으로 부터 起因한다. 危險性을 試驗하는 方法으로 가장 一般的으로 使用되고 있는 것은 다음과 같다.^{5,18,25}

< 표 5 > 自然發火性物質의 代表的 試驗法

危 險 性	試 驗 法
自然發熱分解에 의한 分解의 危険性 ⁽¹⁸⁾	- US 自己加速分解溫度(SADT) - BAM 蓄熱貯藏試驗 - TNO 均一熱爆發試驗 - Mini Autoclave 試驗 - ARC - SIKAREX
空氣와의 接觸, 混合에 의한 發火 危險性 ⁵	- 日本 消防法에 의한 自然發火性 試驗 - UN 勸告에 의한 自然發火性 試驗

上記의 試驗法中에서 SADT와 BAM 蓄熱貯藏試驗 그리고 日本 消防法 및 UN 勸告에 의한 自然發火性 試驗은 다음과 같다.

1. 自然發熱分解에 의한 分解의 격렬함

가. 美國 自己加速分解溫度(SADT) 試驗⁽¹⁸⁾

(1) 目的

有機過氧化物 또는 그 밖의 熱적으로 不安定한 物質의 空氣中(一定溫度)에서의 最低自己加速分解溫도를 조사하는 試驗이다.

(2) 原理

포장된 試驗物質을 試驗室에 넣고 정해진 온도에서 일주일 경과후 自己加速分解가 일어나지 않으면 그다음 높은 溫度에서 試驗을 되풀이 한다. 일주일에 試料가 自己加速分解를 하는 溫度와 分解하지 않는 溫度를 6℃ 以內的 범위로 조사해 分解가 일어나는 溫度를 自己加速分解(SADT)溫度로 한다.

(3) 裝置

裝置 [그림 5]는 7일간 포장된 試驗物質이 一定溫도를 유지될 수 있는 곳으로 다음의 要件이 重要하다.

(가) 試驗室은 충분히 斷熱되어 있는 곳

(나) 溫도를 균일하게 하기 위한 충분한 空氣循環을 할 수 있는 곳

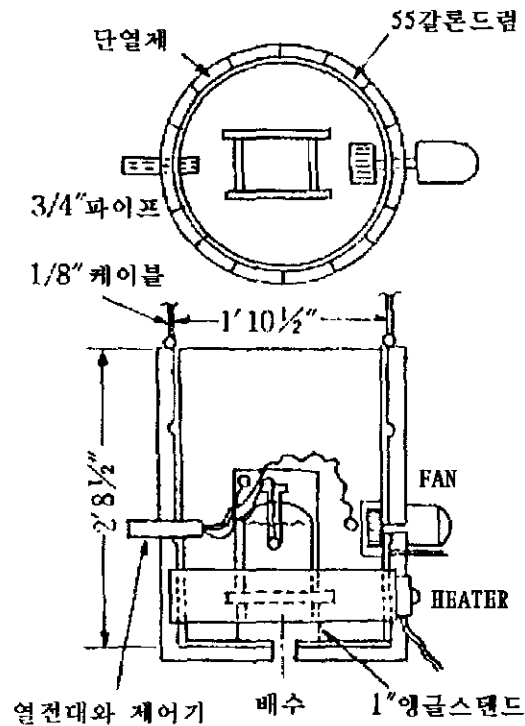
(다) 필요에 따라 試驗室은 加熱, 冷却될 수 있는 곳

(라) 空氣溫度는 $\pm 1.5^{\circ}\text{C}$ 로 制御할 수 있는 곳

(마) 空氣循環이 충분히 될 수 있도록 試驗室은 충분히 큰 곳. 포장된 物質과 壁사이는 100mm 이상의 거리가 있는 곳

(바) 試驗은 火災 爆發危險性으로 부터 保護된 곳

(사) 이 試驗은 많은 危險性이 있으므로 이에 대한 配慮가 필요하다.



[그림 5] 자기가속 분해온도 시험기

(4) 注意事項

試驗物質의 危險物性은 自己加速分解(SADT)를 하기 전에 적당한 小規模 試驗으로 조사해 놓는다. 즉, 實驗者는 試驗하는 物質의 危險性의 크기에 대해서 알고 있을 필요가 있다. 이 試驗은 試驗室이 파괴되는 事態에도 염려 없도록 準備할 필요가 있다. 試驗場所는 2次的인 空氣 燃料 混合物의 爆發이나 有毒한 生成物의 放出에 대해서도 대비하여야 한다. 또한 分解되어진 試料를 處理할 때에는 注意가 必要하다.

(5) 試驗方法

(가) 試驗室을 設定溫度로 유지한다.

(나) 포장된 試驗物質에 熱電對를 부착시킨다.

(다) 試驗室에 포장된 試驗物質을 넣는다.

(라) 試驗室을 닫는다.

(마) 試料의 溫度가 槽의 氣溫에 가까워지면 試料가 自己加速分解를 시작하는 溫度 또는 1주간의 溫度를 기록한다.

(바) 試料가 1주간 分解하지 않을 때에는 冷却시켜 試驗室에서 꺼내어 즉시 폐기한다.

上記의 自己加速分解溫度(SDAT)試驗을 同一物質에 대해 다른 試驗室에서 試驗하였을 때 5℃以內에서 一致하여야 한다.

나. BAM 蓄熱貯藏試驗⁽¹⁸⁾

(1) 目的

熱적으로 不安定한 物質이 危險한 發熱分解를 일으키는 最低溫度를 조사하는 試驗이다.

(2) 原理

被試驗試料를 斷熱瓶(Dewar Vessel)에 넣고 이것을 恒溫槽중에 놓고 적어도 일주일 동안 恒溫槽속의 空氣溫度를 一定하게 유지한다. 만약 일주일동안에 自己加速分解가 일어나지 않으면 溫度를 올려서 實驗을 반복한다. 일주일 동안에 試料가 分解하지 않는 溫度 및 일주일 이내에 試料가 自己加速分解하는 溫度를 몇

회 試驗을 반복해서 決定한다.

둘의 溫度差는 50°C 以下の 경우는 5°C 以內, 50°C 以上の 경우는 10°C 以內로 한다. 自己加速分解溫度(SADT)는 自己加速分解가 일어나는 最低溫度로서 決定한다.

(3) 意義와 效用

이 方法은 安全한 輸送 및 貯藏溫度를 誘導하기 위한 現實的인 分解溫度를 決定하는데 有用하다. 이 試驗의 有用性은 適當한 斷熱瓶의 選擇에 있다. 이것은 包裝容器에서의 熱移動과 類似條件을 얻기 위해 必要한 것이다. 試驗의 第2의 結果로서 包裝된 物質의 分解의 격렬함에 대해서도 여러 程度의 知識이 얻어진다. 標準方法을 쓰면 50kg의 實包裝品の SADT에 相當하는 값이 얻어진다.

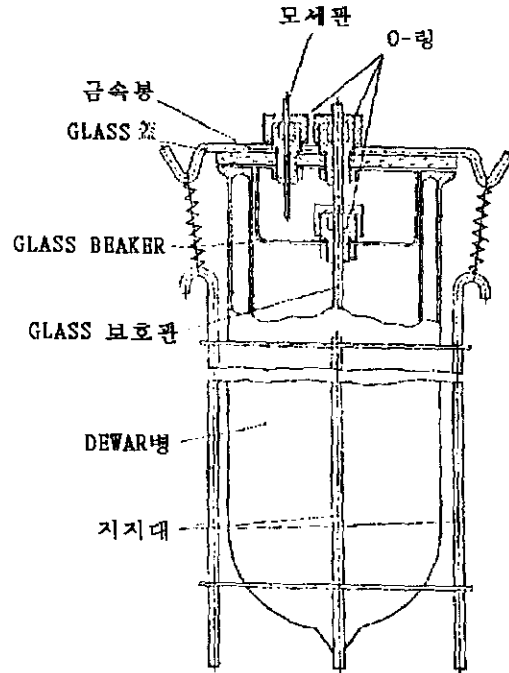
(4) 限界

實際적으로 試驗할 수 있는 試料量은 1kg까지 이다. 試驗溫度에서 揮發性이 높은 試料는 壓力放出판이 구비된 耐壓金屬容器에서 試驗하지 않으면 안된다. 이 壓力容器를 斷熱瓶속에 놓는다. 이 金屬容器의 熱容量의 영향은 計算으로 補正할 必要가 있다.

(5) 裝置

標準試驗法의 裝置는 適當한 試驗室, 適正한 斷熱瓶(Dewar Vessel) 2개의 熱電對, 平衡記錄係 및 溫度調節器이다. 斷熱瓶속의 不活性 液體試料의 溫度變動이 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 로 되는 程度의 溫度制御가 必要하다. 標準的인 方法에서는 0.5 l 斷熱瓶이 쓰이고 있다. 50kg의 包裝品에 對應시키기 위해서는 0.4 l 디메틸프탈레이트(Dimethylphthalate)의 冷却半減期가 5시간 이상인 것이 必要하다. 이것은 熱損失速度 $80 \sim 100 \text{mw/K}$ 에 相當한다.

液體試料의 경우, 斷熱瓶의 構造를 [그림 6]에 나타내었다.



[그림 6] 액체용 Dewar병

(6) 試驗施設 및 安全對策

試驗은 火災나 壓力上昇에 건딜수 있는 特別한 곳에서 행한다. 壓力開放의 開口部가 있는 편이 좋다. 記錄係나 溫度調節機는 별도의 방에 놓는 편이 좋다. 試驗中の 試料溫度를 체크(Check)하기 전에는 試驗室에 넣지 말아야 한다. 폭발할 可能性이 있는 物質은 特別한 配慮를 하지 않으면 안된다.

(7) 標準試驗 順序

(가) 試驗室 溫度를 設定貯藏試驗으로 한다.

(나) 0.5 ℓ 斷熱瓶에 0.4 ℓ 被試驗物質을 넣는다. 固體의 경우에는 적절하게 고정시킨다. 試料의 重量을 記錄한다.

(다) 熱電對를 삽입하고 接点이 斷熱瓶 밑으로 부터 60mm 되도록 한다.

(라) 斷熱瓶을 試驗室에 넣고 溫度記錄係를 접속시키고, 試驗室을 닫는다.

(마) 試料 및 試驗溫度를 記錄한다.

(바) 試料가 貯藏溫度에 도달하는 時間을 記錄한다.

(사) 貯藏溫度 以上으로 溫度上昇이 없으면 7일간 貯藏을 계속한다.

(아) 7일내에 試料溫度가 貯藏溫度를 넘어도 最大分解溫度를 지날때까지 貯藏을 계속해 最大溫度를 記錄한다.

(자) 試料가 貯藏溫度에 도달하고부터 最大分解溫度에 도달될때까지의 時間(誘導期間)을 記錄한다.

(차) 自己加速分解가 일어나는 最低貯藏溫度(SADT) 및 溫度上昇이 일어나지 않는 最高貯藏溫度가 測定될 때까지 새로운 試料로 貯藏試驗을 계속한다.

(카) 다음과 같은 모양의 分解가 觀察된다.

1) 온화한 分解

分解가 서서히 일어나 대부분의 試料가 斷熱瓶 속에 남아있다.

2) 활발한 分解

分解가 빠르게 진행됨. 反應後 남은 찌꺼기는 斷熱瓶속에 남아있지 않거나 아주 조금밖에 남아있지 않다. 종종 試驗室의 문이 内部壓力으로 열린다.

3) 격렬한 分解

斷熱瓶이 破裂한다.

4) 發火

그을음이나 그밖의 發火흔적이 남는다. 높은 試驗室 溫度가 記錄된다.

5) 爆發

試驗室이 損傷을 받거나 파괴되거나 한다.

(타) 試料가 分解되지 않고 남아있는 경우는 식히고, 試料室로 부터 꺼내어 즉시 주의깊게 폐기한다. 重量損失이나 組成變化를 測定할 수 있다.

(8) 評價

不安定한 物質의 輸送中の 컨트롤(Control)溫度는 SADT로 부터 유도된다. 그렇지만 SADT보다 낮은 貯藏溫度에서 3℃이상 分解溫度에 의한 溫度上昇이 測定될 때에는 컨트롤 溫度는 그 貯藏溫度로 부터 유도되는 것이 권장되고 있다.

2. 空氣와의 接觸,混合에 의한 發火危險性

가. 日本 消防法에 있는 自然發火性 試驗⁽⁵⁾

(1) 試驗場所는 溫度 20℃, 濕度 50%, 1氣壓의 바람이 없는 場所로 한다.

(2) 試驗의 實施順序

(가) 固體의 경우

- 1) 300 μ m체를 통과한 10% 以上の 粉末試料 1㎤을 취한 다음, 즉시 직경 70mm의 化學分析用 磁器 컵(Cup)위에 놓인 직경 90mm의 化學分析用

여과지(Filter Paper) 中央에 놓고 10分 以內에 自然發火하는가 여부를 觀察한다.

- 2) 試料가 위의 1)에서 自然發火하지 않을 때에는 試料 2㎤을 斷熱板 위 1m 높이에서 떨어트려, 떨어지는 도중이나 떨어진후 10分 以內에 自然發火하는가 여부를 관찰한다.

(나) 液體試料의 경우

- 1) 試料 0.5㎤을 주사기에 취해, 직경 70mm의 化學分析用 磁器컵(Cup)의 아래에서 20mm 높이로 부터 全量을 30초에 걸쳐서 均一한 速度로 適下해 10分 以內에 自然發火하는가 여부를 觀察한다.
- 2) 試料가 위의 1)에서 自然發火하지 않을 때에는 試料 0.5㎤을 주사기에 취해 직경 70mm의 化學分析用 磁器컵(Cup)위에 놓인 직경 90mm의 化學分析用 여과지(Filter Paper) 위 20mm 높이에서 全量을 30초간 均一한 速度로 適下해 10分 以內에 自然發火하는가의 여부, 또는 여과지를 태우는가의 여부를 觀察한다.

以上과 같은 方法에 의해 發火하거나 또는 여과지를 태운 경우, 試料는 自然發火性이 있다고 判斷한다.

나. UN 勸告에 의한 自然發火性 試驗⁽⁵⁾

UN勸告에서는 自然發火性 物質중에도 高壓가스에 해당하는 것을 등급(Class) 2로 分類하였으나 高壓가스 以外의 液體 및 固體物質은 등급4, 구분(Division) 4.2로 分類하고 있다. 그 試驗法은 液體 및 固體試料를 少量 취해서 空氣와 接觸시켰을 때 5分 以內에 發火하는가 여부를 조사하는 方法으로 이것에 의해 發火가 확인된 것이 自然發火性 物質이 된다.

또 大量 취급하는 경우에 外部로 부터 에너지(Energy)를 주지 않는데도 比較的 長時間에 걸쳐 發火할 危險性이 있는 物質은 自己發熱을 일으킬 危險性이 있다고 생각되므로 自己發熱性 物質로서 구분(Division) 4.2에 分類된다.

(1) 自然發火性 物質

(가) 固體試料의 경우

粉體試料 1~2ml를 不燃性物質의 表面 위 약 1m 높이에서 떨어트려 落下中 또는 落下後 5分 以內에 發火하는가 여부를 觀察한다. 發火하지 않는 경우에는 이 操作을 6회까지 實施한다.

(나) 液體試料의 경우

液體試料에서는 第一段階 試驗으로 空氣中에서 發火를 조사하고 發火하지 않는 것에 대해서 第二段階의 試驗에서 타거나, 여과지를 태우는가를 조사한다.

1) 第一段階 試驗

室溫에서 直徑 약 100mm의 磁製 컵(Cup)에 규조토 또는 실리카겔을 약 5mm 두께가 되도록 넣는다. 다음에 液體試料 5ml를 위의 磁製 컵(Cup)속에 注射해 넣는다. 5分 以內에 發火가 일어나는가 여부를 觀察한다. 發火하지 않는 경우는 6回 試驗을 반복한다.

2) 第二段階 試驗

乾燥된 여과지 위에 液體試料 약 0.5ml를 注射器로 注射한다. 이 試驗을 室溫 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 相對濕度 $50 \pm 5\%$ 에서 행한다. 試料를 취하고 5分以內에 發火 또는 타는지의 여부를 觀察한다. 發火 또는 타는것이 觀察되지 않는 경우에는 새로운 여과지를 使用해서 3回 반복한다. 이 試驗에서도 發火 또는 타는것이 觀察된 경우에는 自然發火性 物質로 한다.

(2) 自己發熱性 物質

25mm 또는 100mm의 立方形 容器中에서 24時間 一定溫度에 있을때에 溫度가 200℃를 넘는가의 여부를 試驗하는 것이다. 順序는 다음과 같다.

(가) 內容積이 9ℓ를 넘는 高溫空氣循環式의 爐로 $140 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 加熱할 수 있는 것을 使用한다.

(나) 網의 구멍크기가 0.053mm의 스텐레스鋼製金網으로 25mm 및 100mm 立方의 바구니를 만들어 上部는 網의 구멍이 0.595mm인 金網으로 덮게를 한다. 이 全體를 넣을수 있는 바구니를 網의 구멍이 0.595mm의 金網으로 $150 \times 150 \times 250\text{mm}$ 의 크기로 만든다.

(다) 직경 0.3mm의 熱電對를 試料의 中央 및 試料과 爐와의 사이에 각각 設置하고 溫度를 測定한다.

(라) 粉體 또는 粒狀의 試料를 바구니 속에 넣고 바구니를 엇비슷하게 數回 툑툑 두드린다. 필요에 따라서 試料를 追加한다. 上部를 평평하게 한후, 容器를 爐의 中央에 매어단다.

(마) 爐의 溫度를 140°C 로 加熱하고 24時間 一定하게 유지한다. 그사이 試料의 溫度를 記錄한다. 최초의 試驗은 100mm 크기의 試料로 행한다. 自然發火하는지 또는 溫度가 200°C 를 넘는지의 여부를 觀察한다.

만약 自然發火 또는 自己發熱이 보이지 않는 경우에 이 이상의 試驗은 필요하지 않다.

自然發火 또는 自己發熱이 인지된 경우는 25mm 크기의 試料로 試驗을 실시한다. 100mm 크기의 試料試驗에서 24時間 以內에 自然發火하거나 또는 200°C 를 넘는 發熱이 있는 경우에는 그 試料를 自然發火性 物質로 判斷한다. 이 試驗法은 石炭의 自然發火溫度를 기초로 한것으로 試料量이 27m³에서는 50°C 에 있으나 1

ℓ에서는 140℃로 되는 결과를 쓰고 있다. 결국 體積이 27m³의 物質의 發火溫度가 50℃를 넘는 것은 구분(Division) 4.2의 自然發火性 物質로 되지 않는다고 判斷되고 있다.

試驗의 結果, 自然發火性으로 인지된 物質은 모두 包裝等級 I로 된다. 또 25mm 크기의 試料에서 自己發熱性이 인지된 物質은 包裝等級 II로 되고 100mm 크기의 試料에서 自己發熱性이 인지된 物質은 包裝等級 III이 된다.

第 6 章 自然發火性 物質로 인한 自然發火 豫防對策

1. 一般的 注意事項

自然發火를 일으키기 쉬운 物質은 구조적으로나 物性, 용도 등에서 각양각색으로 하나하나의 物質에 대해서 注意가 필요한데 一般的인 注意事項을 열거하면 다음과 같다.

가. 熱의 蓄積防止

自然發火는 物質의 自然發熱速度와 熱의 放熱速度사이에 平衡이 깨져 熱의 蓄積이 일어나기 때문에 일어나는 것으로 通風이나 貯藏法 등을 통해서 熱의 蓄積을 防止한다.

나. 貯藏溫度調節

自然發火는 發熱量뿐만 아니라 反應速度에 의해 크게 영향을 받는데 이때 反應速度는 溫度에 크게 좌우되므로 貯藏所의 貯藏溫度를 낮게하는 것이 아주 重要하다.

다. 水分調節

濕氣, 水分 등은 自然發火性物質에 대해 觸媒的으로 作用하므로 自然發火性物質이 水分과 接觸되거나 濕度가 높지 않도록 하여 貯藏하여야 한다.

라. 特殊貯藏

活性이 강한 黃磷이나 金屬나트륨 등은 水中이나 石油中에 貯藏하여 酸化에 따른 發火를 防止하고 容器의 파손이나 液의 蒸發에 의해 보호액이 줄어들면 危

險하므로 注意해서 관리하여야 한다.

2. 發熱原因別 豫防對策

自然發火의 原因으로는 自然發火性物質의 特性에 따라 각각 다르다. 따라서, 取扱物質의 種類에 따라 그 特性을 감안하여 作業場, 倉庫 등에서의 自然發火 豫防對策이 필요하다.

가. 分解熱

分解熱을 發生시키는 化學物質로는 産業安全基準에 관한 規則 第254條의 爆發性物質 및 合成수지류 등이 있으며 빛(h ν), 水分 및 酸素와의 接觸을 주요 原因으로 들 수 있다.

따라서 化學物質의 分解를 억제하기 위해서 각 物質의 特性에 따라 直射光線을 피하거나 밀봉하여 水分 및 酸素와의 接觸을 차단하여야 한다. 또한 이들 物質을 사용시 일단 개봉된 容器는 1회에 全量使用하는 것이 바람직하나 부득이 一部만 使用하고 남은 량을 보관, 저장하여야 할 경우에는 完全한 密封을 하여야 한다.

나. 酸化熱

酸化熱을 發生시키는 物質은 化學的 分解에 의한 發火보다 自然發火에 도달하는 時間이 比較的 길게 소요되며 따라서 事前 이상징후(연기, 냄새 등)에 의한 감지 및 豫防이 可能하다. 이들 物質은 空氣中 酸素와의 接觸에 의해서 酸化反應으로 發熱되므로 空氣와의 接觸을 차단(密封, 용매중에 침적)함으로서 自然發火를 豫防할 수 있다.

다. 吸收熱

禁水性物質이 이에 해당되는 것으로서 空氣中の 水分이나 기타 水分과의 接觸을 禁해야 한다. 이들 物質은 水分吸收에 의한 發熱과 더불어 分解反應을 일으켜 可燃性的 氣體나 有毒性的 氣體를 發生시키므로 自然發火時 매우 빠르고 격렬하게 순간적으로 火災, 爆發를 일으킬 수 있다.

이들 物質들은 防水容器에 貯藏, 보관하며 使用後 잔량을 보관시 완전한 밀봉, 용매 침적 등의 方法으로 空氣中の 水分과의 接觸을 차단해야 한다.

라. 醱酵熱

炭化水素物이 이에 해당되며 주로 면화류, 대패밥, 벚짚류, 고무류, 石炭, 木炭, 木材 가공품 등을 들 수 있다.

一般的으로 醱酵熱은 그다지 높지 않아 이들 物質의 直接的인 發火는 일어나지 않으나 미생물 醱酵時 生成되는 可燃性가스(주로 메탄가스)에 의해 發火하는 경우가 많다.

따라서 炭化水素物の 보관 貯藏時에는 미생물의 醱酵條件中の 하나인 水分을 外部와 차단함으로써 醱酵를 防止할 수 있으므로 可能的 露天에 長期間野積하지 않도록 하여야 한다.

마. 重合熱

아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르 등과 같이 重合하기 쉬운 物質들은 重合防止劑를 첨가하여 重合을 防止하여야 한다. 重合防止劑가 들어있지 않은 순수한 메틸아크릴레이트는 室溫에 있으면 용이하게 熱發生을 수반하여 重合을 개시해 이때의 重合熱로 인해 重合이 加速되어 위험한 狀態로 된다.

液化시안화수소는 耐壓容器에 貯藏中 미량의 水分이나 알칼리分の 存在에 의

해 이것이 觸媒로서 作用해 시안화水素의 重合反應을 促進하는 自然發熱을 일으켜 잔류시안화수소의 蒸氣壓의 上昇과 암모니아 등의 分解가스 發生으로 인하여 여러기간 후에 容器의 破열사고를 일으킬 수 있다.

이런 理由로 液化시안화수소를 貯藏, 收入, 중류 등을 하는 경우에는 重合에 의한 危險性을 피하기 위해서 安定제가 使用되는데 一般的으로 使用되고 있는 것은 黃酸(H_2SO_4), 磷酸(H_3PO_4)과 이산화황, 유황, 인산과의 竝用, 銅粉 등과 그 밖의 硅藻土, 礬화칼슘, 木粉 등을 使用하여 重合을 防止하여야 한다.

이와같은 安定제는 단기간의 貯藏에서도 필요한데 器壁에서의 重合物의 生成을 피하기 위해 壁面에 液이 끊임없이 接觸하는데 蒸氣壓이 높은 安定제를 使用하는 것이 有效하다.

3. 自然發火性 物質別 安全對策

가. 發火溫度가 낮은 物質

- (1) 黃磷은 물을 가득채운 유리나 金屬容器에 넣고 완전히 밀봉하여 보관하여야 한다. 또한 容器가 破손되거나 증발에 의해서 보호액이 줄어들어 黃磷이 공기중에 노출되지 않도록 주의한다. 火災時에는 注水, 분무, 泡沫, 탄산가스 등을 사용해 消火한다.
- (2) 黃磷과 鹽素, 硫黃, 金屬 등과 混觸하여 사용 및 저장해서는 안된다.
- (3) 有機金屬化合物類는 量이 많고 적거나 혹은 농도가 진하고 물음에 관계없이 空氣나 물과 接觸되지 않도록 주의해야 한다.
- (4) 磷化合物은 물과 接觸時 磷化水素가 發生되므로 貯藏時 충분한 防濕시설을 해야 한다.

나. 空氣와 接觸에 의해 發熱하는 物質

- (1) 金屬粉末을 空氣中에 노출시켜 濕氣나 탄산가스와 接觸되지 않도록 하여야 한다.
- (2) 活性炭, 木炭 등과 같은 多孔性物質을 貯藏할때는 換기를 양호한 狀態로 유지하고 대량 山積하지 말고 제조 또는 분쇄후 충분히 냉각, 방치시킨후 포장을 해야 한다.
- (3) 제조직후의 活性炭은 밀폐용기속에 완전히 냉각시켜 보관하여 酸化를 방지시켜야 한다.
- (4) 고무제품의 研摩부스러기 등을 충분히 냉각시킨후 쌓아 놓아 蓄熱을 防止하여야 한다.
- (5) 赤磷은 酸化劑, 引火性物質, 發火性物質 및 爆發性物質과 격리하고 冷所에 貯藏하여야 한다.
- (6) 黃化磷은 過酸化物, 金屬粉과 격리하여 저장, 보관하여야 한다.
- (7) 硫黃은 空氣中の 濕氣에 노출되지 않도록 주의하며 염소산염류와 함께 貯藏하지 않도록 해야 한다.
- (8) 니켈카르보닐과 같은 金屬카르보닐은 熱이나 日光에 노출시 分解, 燃燒되기 쉬우므로 放熱 및 日光차폐시설이 되어 있는 곳에 貯藏해야 한다.

다. 水分吸收에 의해 發熱하는 物質

- (1) 알칼리金屬은 空氣中の 濕氣에 노출시 水素를 發生시키므로 金屬容器속의 石油에 담가 貯藏한다.
- (2) 水素화나트륨이나 리튬 등은 空氣中の 水分과 반응하여 水素기체를 發生하므로 완전히 밀폐할 수 있는 容器에 넣어 冷所에 보관해야 한다.

- (3) 金屬과 水銀의 重合(아말감)은 加熱時 有毒한 水銀蒸氣가 發生되므로 주의해야 한다.
- (4) 아세틸렌은 銅과 반응하여 爆發性的인 銅아세틸리드를 生成하므로 아세틸렌가스와 銅이나 銅제품이 接觸되지 않도록 해야 하며 아세틸렌가스 發生장치에는 압력조절기, 역화방지기를 설치하여야 한다.
- (5) 燐鹽化合物은 金屬容器에 貯藏해서는 안되고 乾燥된유리나 납 容器를 使用해야 하고 바세린을 이용해 완전히 밀봉해야 한다.

라. 自然分解에 의해 發熱하는 物質

- (1) 표백분은 有機物, 酸化되기 쉬운 無機物, 鐵 등과 격리하여 貯藏하여야 한다.
- (2) 니트로셀룰로오스는 충격이나 마찰에 發火가 용이하므로 취급, 저장시 충격, 마찰에 대한 세심한 주의가 필요하다.

4. 金屬火災 消火

알루미늄(Al), 마그네슘(Mg) 등과 같은 金屬이 여러 原因에 의해 發火되었을 때 이들 金屬의 反應性은 매우 커서 질소(N_2)기체의 存在下에서도 계속 燃燒되어 各 物質의 Nitride를 形成한다. 따라서 一般的인 물이나 Foam과 같은 消化劑는 매우 작은 火災는 消火할 수 있으나 대형 火災에 대해서는 非效果的이다. 이들 金屬의 대부분은 溫水(Na와 K는 冷水에서도 反應)와 反應하여 水素를 발생, 대기중의 酸素와 混合되었을 때 重大한 爆發의 危險을 야기한다.

Bicarbonate에 기초한 粉末消化劑(Dry Chemical)은 Bicarbonate가 分解되었을 때 生成되는 CO_2 가 空氣/酸素의 存在下에서 이들 金屬과 反應하기 때문에 이

들 金屬火災에 대해서 非效果的이다. 그러므로 Bicarbonate/Carbonate에 기초한 보통의 드라이케미칼(Dry Chemical) 消化劑는 金屬火災에 使用할 수 없고 특별한 消化劑가 필요하다.

가. 可燃性 物質의 火災時 消火方法

여러 형태의 可燃性(燃燒性) 物質의 火災時 一般的으로 使用할수 있는 消火方法을 열거해 보면 다음과 같다.

- (1) 被覆消火(Blanketing)
- (2) 질식소화(Smothering)
- (3) 消化劑나 消火物の 分解產物에 의한 可燃性蒸氣의 희석
- (4) 공기역학적 교란(Aerodynamics Disturbance)에 의해 Flame을 물리적으로 제거
- (5) 타고있는 물질로 부터 熱吸收
- (6) 방사선 차폐(Radiation Shielding)
- (7) 선택적 산화
- (8) 화학적 방해

위와같은 消火方法中에서 金屬火災에 대해서 피복소화, 질식소화 방법등을 일반적으로 적용할 수 있으나 金屬의 높은 반응성 때문에 보통의 消化劑로는 消火하기 어렵다.

나. 金屬 火災時 消化劑

金屬 火災時 使用할 수 있는 消化劑중에 드라이케미칼 消化劑가 있다. 이 消化劑는 金屬과 反應하지 않는 화학적 혼합물로서 火災에 노출된 金屬의 表面을 덮었을 때 이 混合物은 타고 있는 金屬으로 부터 최대한의 熱을 吸收하면서 空氣

를 차단한다. 이와같은 目的으로 開發된 드라이케미칼(Dry Chemical) 消化劑를 <표 6>에 요약하였다.

金屬의 火災時에는 金屬의 特性에 맞는 드라이케미칼 消化劑를 선택하여 사용하는 것이 金屬火災를 消火하는데 가장 效果的이다.

< 표 6 > 金屬火災時 使用할 수 있는 化學消化劑⁽¹⁹⁾

No.	年度	研究 者	使用된 化學物質	金 屬
1	1959	Zensaei Miyashima ¹⁾ (Miyata Works & Co)	NaCl 85%; MgCo 6%; Mg Stearate 4%; Na ₂ B ₂ O ₄ 2%; Thiourea 2%	Na, K, Mg
2	1959	Kensuka Ichioka ¹⁾ (Asaji Glass & Co)	10 atm하의 CO ₂ 로 처리된 잘 건 조된 실리카겔(200 mesh)	Na, K, Mg, Zr
3	1960	J.D.Commerford ²⁾ , etc.	액체 Trimethoxy Boroxine	Zr, Th, Mg, Na
4	1960	Biro Fils ³⁾	석유핏치 5~20%; PE 10~30%; Urea 50~80%	Mg
5	1961	P.Nash ⁴⁾	분말 PVC와 Sodium Borate(1:1) 혼합물; Additives 1~2%	Al, Mg
6	1961	U.K.Atomic Energy Authority ⁵⁾	분말 Chloride와 Fluoride의 혼 합물	Al, Mg, Th, etc.
7	1963	U.K.Atomic Energy Authority ⁶⁾	1) LiF 19 ; NaF 4 ; RbF 77 2) LiF 29 ; NaF 12 ; KF 59 3) LiF 18 ; KF 33 ; RbF 49 4) NaF 10 ; KF 3 ; RbF 87 5) LiF 9 ; CsF 91 6) LiF 16 ; RbF 84 7) LiF 31 ; KF 69 8) LiF 37 ; NaF 40 ; CaF 23	Al, Mg, U, Th, Pu

No.	年度	연구자	사용된 化學物質	金 屬
8	1963	Hurbert Frieser ⁷⁾	멜라민 50~98%; Mg Stearate 2%	Mg, Al
9	1964	G.H.J.Elkins ⁸⁾	분말 B ₂ O ₃ (20 ~ 250 μ), Flow Improver로서 10% Mg Stearate	Na, Mg, Al
10	1969	Jenkner Herbert ⁹⁾	P ₂ O ₅ 혹은 P ₂ O ₃ In Halophosphate 용액	Na, Mg, Al
11	1970	Guillemoutot ¹⁰⁾ , etc.	알카리 금속 Borate, DMSO, Sod.Silicate 혹은 Sod.Tungstate	Mg
12	1970	Firma Weinstock ¹¹⁾ , etc.	NaCl, KCl, Borax, Silicone Oil 혼합물	-
13	1972	Rainaldi ¹²⁾ , etc.	Tricresyl Phosphate 34~50%, BrF ₂ C-CF ₂ Br 50~66%	Mg
14	1973	Chahvekilian ¹³⁾ , etc.	Polystyrene Microball, Mono-ammonium Hydrogen Phosphate Fluidizer로 Silica와 Silicone 사용	Na
15	1974	Furukawa Kazuo ¹⁴⁾ , etc.	무수 Na ₂ CO ₃ , Metal Soap 혹은 Silicone Resin	Na, K
16	1974	J.W.McCormic ¹⁵⁾ , etc.	Petroleum Cake Microspheroids	Na, Li, Na-K합금, Mg
17	1974	J.F.Riley ¹⁶⁾ , etc.	Na-X와 Na ₂ CO ₃ 혼합물, Flowing 와 Anticaking Agent	Na, K
18	1976	T.Morikawa ¹⁷⁾	Na ₂ CO ₃ 90%, PAN 6%. 이들의 PE,PS 혹은 Mg Stearate 4%	Na

No.	年度	研 究 者	使用된 化學物質	金 屬
19	1977	Sharovarnikov A.F. ¹⁸⁾ ; etc.	무수 AlCl_3 , Acetyl Pyridinium Chloride 혹은 Bromide	Zr
20	1978	Sarrut Jean ²²⁾ ; etc.	Graphite, Graphite Nitrate	Na
21	1979	Lawrence, K.D. ¹⁹⁾ ; etc.	유리분말(Ground Glass Powder)	Mg
22	1980	Krutov, V.A. ²⁰⁾ ; etc.	NaHCO_3 74~78%; Bitumens 12~15%; 금속Stearate 1~2%; Balance Talc	알카리 금 속
23	1980	Zemskii, G.T. ²¹⁾ ; etc.	Triaminoheptazine 40~80 wt%; Carbon Microspheres 20~60 wt%;	Na
24	1981	CeCa, S.A. ²²⁾ ; etc.	25g의 FeCl_3 -NH-Graphite(흑연) Intercalation Compd로 부터 얻 어진 剝離 Graphite(흑연)	Na
25	1982	Vorobev, E.I. ²³⁾ ; etc.	Zn-분말 60~95wt%; Ammonium Phosphate 4.95~ 39.6wt%; Aerosil 0.4~0.5%	light metal
26	1982	Slobodynaik, N.S. ²⁴⁾ ; etc.	H_3PO_4 Compd(0.5~1.0wt% Aserosil; Urea-Phosphate; 0.5~10.0wt% B_2O_3)	-
27	1983	Zhartovskii, V.M. ²⁵⁾ ; etc.	0.05~1.5wt% Li-12-Hydroxy- Stearate; 0.5~2.0wt% Aerosil, Amonium Phosphate	Mg, Chips

No.	年度	研究者	使用된 化學物質	金 屬
28	1983	Asahi Asbestoes Co. Ltd. ²⁶⁾	Al ₂ O ₃ 분말 100; SiO ₂ 분말 20; Mg Stearate	Na
29	1984	Raju Chander ²⁷⁾ , etc.	Dry Chemical Powder NaHCO ₃	Na
30	1985	Mossee, M. ²⁸⁾ ; etc.	Granulated 무기물 70~80%, Hydraulic Binder 13~14%, Bound H ₂ O 4~4.5%, Graphite Inclusion Compd 1.5~6.5%	Na
31	1985	Rhein R.A. ²⁹⁾ ; etc.	CaF ₂ , LiF, NaF	Ti
32	1987	T.P.Sharma ⁽⁹⁾ ; etc.	30% Zinc Stearate, 70% Sand	Al, Mg

5. 火災感知 및 消火設備

自然發火는 蓄熱과정 이 있는 특징으로 주로 作業後나 夜間에 發生하는 경우가 많아 초기진화가 매우 어렵다는 특징이 있다.

국내의 경우 대부분이 化工藥品 貯藏倉庫나 野積場에서 發生되므로 火災감지 및 消火설비가 완벽하게 갖추어져야 한다. 또한 自然發火는 반드시 사전이상징후가 나타나므로 정기적으로 순찰을 행하여 예방하는 것도 매우 重要하다.

가. 관련법규

(1) 産業安全基準에 관한 規則(安全規則)

○ 第 262 條 : 火災의 危險이 있는 作業의 場所 등.

事業主는 합성섬유, 면, 양모, 천조각, 톱밥, 짚, 종이류 기타 可燃性 物質을 多

量으로取扱하는作業을행하는場所, 설비 등을 火災豫防을 위하여 적절한 배치 구조로 하여야 한다.

○ 第 263 條：自然發火의 防止

事業主는 질화면, 알킬알루미늄 등 自然發火의 危險이 있는 物質을 쌓아두는 때에는 危險한 溫度로 上昇하지 못하도록 火災豫防을 위한 措置를 취하여야 한다.

○ 第 264 條：油類 등이 묻어있는 걸레 등의 처리

事業主는 기름 또는 인쇄용 잉크류 등이 묻은 천조각이나 휴지 등을 뚜껑이 있는 不燃性 容器에 담아두는 등 火災豫防을 위한 措置를 하여야 한다.

(2) 消防施設의 설치, 유지 및 危險物 제조소 등 施設의 基準에 관한 規則

○ 第 268 條：顯著하게 消火가 困難한 제조소 등의 消火設備基準

○ 第 272 條：警報設備의 適用 基準

○ 第 275 條：危險物 貯藏의 基準

○ 第 278 條：危險物の 積載方法

나. 消火設備

(1) 感知, 警報設備：火災發生을 感知, 通報하는 기계, 기구 또는 設備로는 다음과 같다.

- 자동화재탐지설비, 전기화재경보기, 자동화재속보설비, 비상경보설비(비상벨, 자동식 싸이렌, 방송설비)

(2) 消火設備

消火設備로서 初期 消火用은 소형소화기, 수조, 물통, 마른모래 등이 있지만 危險物이 貯藏되어 있는 施設에는 소화전, 소방차와 함께 공장설비 및 저장탱크 등에 호스릴, 방수포, 스프링쿨러, 포소화설비, 물분무설비, 不燃性가스 등의 消火設備를 設置한다. 消火設備는 消火 對象物에 따라 決定하여야 하는데 消火器 種類가 많으므로 잘못 사용시 오히려 火災를 크게 擴散시키는 경우도 있다.

<표 7>은 消防施設의 설치, 유지 및 危險物 제조소 등 施設의 基準에 관한 規則에 있는 危險物別 消火設備와의 關係를 要約한 것으로 消火器의 선정시 이를 參考로 하여 적절히 선정하여 具備하도록 한다.

(3) 避難設備 : 火災發生時 避難하기 위하여 使用되는 것

- 避難기구(사다리, 구조대 등), 유도등, 유도표지, 비상조명 등 인명구조장구

(4) 消火用水設備 : 火災鎮壓에 必要한 消火用水를 貯藏하는 設備

- 消火水槽, 上水道 消火用水 設備

(5) 기타 : 排煙設備, 連結送水管, 연결살수, 비상콘센트, 無線通信 補助設備

< 표 7 > 消防對象物 및 危險物別 消火設備의 適應性

消火設備		屋內 또는 屋外 消火栓設備	스프링클러設備	물분무		消火設備				消火器				消火藥劑에 簡易 使用		簡易 消火具		
				물분무 消火設備	포화 炭素 消火設備	할로젠化合物 消火設備	粉消火設備		二酸化炭素 消火器	할로젠化合物 消火器	粉消火器		그밖의 것	自擴散 消火具	그밖의 것	마른 모래	膨脹 질석 또는 膨脹 진주암	
							炭酸水素鹽類	그밖의 것			炭酸水素鹽類 消火器	그밖의 것						
對象物																		
對 象 物 의 區 分	建築物 其他 工作物	○	○	○	○			○				○			○	○	○	
	電氣室			○		○	○	○	○	○	○			○				
	通信器機室					○	○			○	○							
	第 1 類 危險物	알카리 金屬過 氧化物								○	○			○	○		○	○
		그밖의 것	○	○	○	○			○				○		○	○		○
		철분 金屬粉												○	○			○
第 2 類 危險物	마그네슘 可燃性 固體	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		○	○		○	○	
	그밖의 것	○	○	○	○			○								○	○	

맺 음 말

自然發火는 매우 광범위해서 체계적으로 정리가 되어있지 않을뿐만 아니라 그 危險性에 대해서도 심각하게 認識하지 못하고 있다. 이는 發生頻度가 작고 原因不明의 火災로 處理되는 경우가 많기 때문으로 생각된다.

따라서 自然發火에 의한 事故는 소홀하게 取扱될 수 있으나 '79년의 仁川 D保稅倉庫나 '87년 서울 空港倉庫에서의 事故와 같이 많은 人命被害가 發生하는 事故도 있어 自然發火에 의한 火災.爆發事故에도 주의를 기울여야 한다.

本 指針書에서는 自然發火에 대한 危險性을 認識시키고 事業場에서 自然發火性物質을 取扱.貯藏時 指針書로 活用할 수 있도록 自然發火性物質別로 정리하였다.

또한 自然發火性物質의 危險性을 評價하는 試驗法을 記述하여 향후 이 分野를 研究하는데 도움이 되도록 하였다.

事業場에서 取扱하고 있는 物質中에서 自然發火性이 있는 物質을 알아낸다는 것은 결코 쉬운일이 아니다. 따라서 化學物質中 自然發火를 일으키기 쉬운 物質을 附錄에 수록하여 活用하기 쉽게 하였다.

끝으로 당 技術指針書가 事業場에서 有用하게 使用될 수 있기를 바란다.

여 백

참 고 문 헌

1. 金板武雄, 安全工學, v.10, pp 105~112, 1971
2. 飯牟禮著 危險物 取扱者 必携, 제5판, 産業圖書, 1958
3. 김동욱 편저, 최신 화공안전 공학, 형설출판사, pp 36~40
4. 大谷英雄 외 4인, 防火, 防爆 對策技術 Handbook, pp 355~356, 1994
5. 大谷英雄 외 4인, 防火, 防爆 對策技術 Handbook, pp 536~538, 1994
6. 大谷英雄 외 4인, 防火, 防爆 對策技術 Handbook, p 112, 1994
7. 大谷英雄 외 4인, 防火, 防爆 對策技術 Handbook, pp 515~518, 1994
8. T.Kotoyori, J. Loss prev proc Ind, v.2, pp 16~21, 1989
9. T.Kotoyori, Thermochim Acta, v.67, pp 35~44, 1983
10. T.Kotoyori et al., 産業安全研究報告 RIIS-RR-23-3
11. C.J.Hilado, et al., chem Eng, v.79, N.19, pp 75~80, 1972
12. 浦野洋吉 외 6인, 化學技術研究所報告, 제84권, 제10호, pp 586~598, 1989
13. 神奈川縣工業試驗研究報告, 油脂の自然發火, v.55, pp 76~7, 1984
14. 최재욱외 3인, 한국산업안전학회지 제7권, 제4호, pp 45~53, 1992
15. 최재욱외 3인, 한국산업안전학회지 제8권, 제3호, pp 44~49, 1993
16. B.F.Gray, et al., J chem Tech Biotechnol, v.34A, N.8, pp 453~463, 1984
17. J.F.Griffiths, et al., Plant oper prog, v.11, N.2, pp 77~84, 1972
18. 吉田忠雄 編著, 化學藥品の安全, 大成出版社, 1982
19. T.P Sharma, et al., Fire Technology, v.23, N.3, pp 205~229, 1987
20. 1) Zensaei, M. and Kensuka, I., "Fire Extinguishing Agents," Chem. Abstracts, Vol. 53, p. 4722, 1959

- 1) Zensaei, M. and Kensuka, I., "Fire Extinguishing Agents," Chem. Abstracts, Vol. 53, p. 4722, 1959
- 2) Commerford, J. D., Chamberlain, D. L., and Shepherd, J. W., "Trimethoxy Boroxine, an Extinguishing Agent for Metal Fires," Chem. Abstracts, Vol. 54, p. 5089, 1960.
- 3) Biro Fils, "Fire Extinguishing Composition for Metal Fires," Chem. Abstracts, Vol. 54, p. 25830, 1960
- 4) Nash, P., "A Dry Powder Extinguishing Agent for Metal Fires," Q. Jour. Inst. Fire Engrs., Vol. 23, pp. 275-6, 1963
- 5) AUTHOR NAME, "Powder Developed at Dounreay Fight Metal Fires," New Scientist, Vol. 10, p. 516, 1961
- 6) U.K. Atomic Energy Authority, "Powders for Extinguishment of Uranium, Plutonium and Thorium Fires," Chem. Abstracts, Vol. 58, p. 7634, 1963.
- 7) Frieser, H., "Dry Extinguishing Powder," Chem. Abstracts, Vol. 58, p. 2187, 1963.
- 8) Elkins, G. H. J., "The Development of a Dry Powder Extinguishing Agent for Metal Fires," Fire Research, Note 545, 1964.
- 9) Jenkner, H., "Extinguishing Metal Fires," Chem. Abstracts, Vol. 70, p. 21472, 1962.
- 10) Guilleminot, P., Coustaury, G., "Fire Extinguishing Agents for Magnesium," Chem. Abstracts, Vol. 73, p. 99, 1970.
- 11) Firma Weinstock and Siebert, "Dry Fire Extinguishing Powders,"

Chem, Abstracts, Vol. 72, 1970.

- 12) Rainaldi, N. and Fatutto, P., "Liquid Extinguishments for Light Metal Fires", Chem. Abstracts, Vol. 76, p.103172, 1972.
- 13) Chahvekilian, E., Peteri, R., and Hennequart, A., "Powdered Extinguishing Compositions for Metallic Fires," Chem. Abstracts, Vol 78, 1973.
- 14) Furukawa, K., Yamada, E., Tsukahara, Y., Anazawa, F., "Fire Extinguishing Agent Useful for Metal Fires," Chem, Abstracts, Vol. 80, 1974.
- 15) McCormic, J.W. and Schmitt, C.R., "Carbon Microspheroids as Extinguishing Agents for Metal Fires," Fire Technology, Vol. 10, pp. 197~200, 1974.
- 16) Riley, J., and Stauffer, E. E., "Na-X, A New Fire Extinguishing Agent for Metal Fires," Fire Technology, Vol. 10, pp. 269~274, 1974.
- 17) Morikawa, T., "An Improved Sodium Carbonate Based Extinguishant for Sodium Fires," Fire Technology, Vol. 12, pp. 124~132, 1976.
- 18) Sharovarnikov, A. F., Zemskii, G. T., Popov, A. V., "Composition for Extinguishing Metals," Chem. Abstracts, Vol. 87, 1977.
- 19) Lawrence, K. D., et al., "New Agents for the Extinguishment of Magnesium Fires," Chem, Abstracts, Vol. 91, 1979.
- 20) Krutov, V.A., et al., "Powder for Extinguishing Alkali Metal Fires,"

- Chem Anstracts, Vol. 92, 1980.
- 21) Zemskii, G. T., et al., "Composition for Extinguishing Burning Sodium," Chem. Abstracts, Vol. 92, 1980.
 - 22) Ceca, S.A. and Carbone-Lorraine, S.A., "Improvements is or Relating to the Extinction of Metal Fires," Chem, Abstracts, Vol. 95, 1981.
 - 23) Vorobev, E. I., et al., "Agent Containing Zn-Powder for Extinguishing Metal Fires." Chem Abstracts, Vol. 97, p.75020, 1982.
 - 24) Slobodynaik, N.S., et al., "Composition for Extinguishing Fires", Chem, Absrtacts, Vol. 96, 1982.
 - 25) Zhartovskii, V. M., et al., "Powdered Fire Extinguishing Composition," Chem, Absrtacts, Vol. 99, 1983.
 - 26) Asahi Asbestos Co., Ltd., "Fire Extinguishers for Metal Fires," Chem, Abstracts, Vol. 99, 1983.
 - 27) Raju, C. and Kale, R.D., "Investigation of a Commercially Available Chemical Powder for Extinguishing Liquid Pool Fires," Chem. Absrtacts, Vol. 103, 1985.
 - 28) Mossec, M. and Rousseau, G., "Fire Extinguishing Material Used Mainly as Coating Mortar for Extinguishing Sodium Fires," Chem Abstracts, Vol. 100, 1984.
 - 29) Rhein, R.A., Baldwin, J.C., and Beach, C.L., "Composition for Extinguishing Titanium Fires" Chem. Abstracts, Vol. 103, 1985
 20. J.L.Risinger, et al., Fire Protection Manual for Hydrocarbon processing

- plants, pp 35~48
21. F.Brogli, et al., Proc 3rd Int Loss Prev Safety Prom Proc Ind, pp 665~83, 1980
 22. L.Bretherick, Handbook of Reactive Chemical Hazards, 4th ed., Butterworths, 1990
 23. T.Dokter, J Hazard Mater, v.10, N.1, pp 73~87, 1985
 24. T.J.Snee, et al., Combustion and Flame, v.75, pp 381~95, 1989
 25. 吉田忠雄, 田村昌三 編著, 反応性 化学物質と化工品の安全, 大成出版社, 1988

여 백

부 록

I. L.Bretherick의 “危險物 Handbook”에 記載되어 있는 自然
發火性 物質

II. UN 勸告에 掲載되어 있는 自然發火性 物質중 重要的 것

여 백

I. L.Bretherick의 “危險物 Handbook”에 記載되어 있는 自然發火性 物質

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
1,1-Diethoxy-1,3-disiladioxetane	$C_4H_{12}O_2Si_2$	
1,1-Dimethylhydrazine	$C_2H_8N_2$	57-14-7
1,2-Diphosphinoethane	$C_2H_8P_2$	5518-62-7
1-Bromopentaborane(9)	B_5BrH_8	23753-67-5
1-Chlorobenzotriazole	$C_6H_4ClN_3$	21050-95-3
1-Phenylboracyclopentane	$C_9H_{13}B$	
2-Butynedinitrile	C_4N_2	1071-98-3
2-Ethylhexanal	$C_8H_{16}O$	123-05-7
2-Nonen-4,6,8-triyn-1-al	C_9H_4O	
2-Silylphosphine	H_9PSi_3	15110-33-5
3-Buten-1-ynyldiethylaluminium	$C_8H_{13}Al$	
3-Buten-1-ynyldiisobutylaluminium	$C_{12}H_{21}Al$	18864-05-6
3-Ethoxymethylene-2,4-pentanedione	$C_8H_{12}O_3$	33884-41-2
4-Ethoxybutyldiethylaluminium	$C_{10}H_{23}Al$	65235-78-1
4-Nitrosophenol(1,4-Benzoquinone monoxime)	$C_6H_5NO_3$	637-62-7
9,12,15-Octadecatrienoic acid [Linolenic acid]	$C_{18}H_{30}O_2$	463-40-1
Acetyldimethylarsine	C_4H_9AsO	21380-82-5
Allyldimethylarsine	$C_5H_{11}As$	691-35-0
Allyllithium	C_3H_5Li	3052-45-7
Aluminium formate	$C_3H_3AlO_6$	7360-53-4
Aluminium hydride-trimethylamine (1/1)	$AlH_3-C_3H_9N$	17013-07-9
Aluminium-lanthanum-nickel alloy	$AlLaNi_4$	66459-02-7
Aluminium phosphinate	$AlH_6O_6P_3$	24704-64-1
Aluminium tetrahydroborate	AlB_3H_{12}	16962-07-5
Antimony(III) nitride	NSb	12333-57-2

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Barium	Ba	7440-39-3
Barium hydride	BaH ₂	13477-09-3
Barium nitride	Ba ₃ N ₂	12047-79-9
Barium peroxide	BaO ₂	1304-29-6
B-Chlorodimethylaminodiborane	C ₂ H ₁₀ B ₂ CIN	
Benzylsilane	C ₇ H ₁₀ Si	766-06-3
Benzylsodium	C ₇ H ₇ Na	1121-53-5
Beryllium tetrahydroborate	B ₂ BeH ₈	17440-85-6
Beryllium tetrahydroborate-trimethyl amine	C ₃ H ₁₇ B ₂ BeN	
Bis(2-methylpyridine)sodium	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ Na	
Bis(acrylonitrile)nickel(0)	C ₆ H ₆ N ₂ Ni	12266-58-9
Bis(cyclooctatetraene)uranium(0)	C ₁₆ H ₁₆ U	11079-26-8
Bis(cyclopentadienyl)bis(pentafluoro phenyl)zirconium	C ₂₂ H ₁₀ F ₁₀ Zr	
Bis(cyclopentadienyl)magnesium	C ₁₀ H ₁₀ Mg	1284-72-6
Bis(cyclopentadienyl)niobium tetrahydroborate	C ₁₀ H ₁₄ BNb	37298-41-2
Bis(cyclopentadienyl)phenylvanadium	C ₁₅ H ₁₆ V	12212-56-5
Bis(difluoroboryl)methane	CH ₂ B ₂ F ₄	55124-14-6
Bis(dimethylaminoborane)aluminium tetrahydroborate	C ₄ H ₂₂ AlB ₃ N ₂	39047-21-7
Bis(dimethylarsinyl)oxide	C ₄ H ₁₂ As ₂ O	503-80-0
Bis(dimethylarsinyl)sulfide	C ₄ H ₁₂ As ₂ S	591-10-6
Bis(dimethylstibinyl)oxide	C ₄ H ₁₂ OSb ₂	
Bis(dipropylborino)acetylene	C ₁₄ H ₂₈ B ₂	
Bis(hydrazine)diperchloratochromium (III)perchlorate	Cl ₃ CrH ₈ N ₄ O ₁₂	74311-45-7

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Bis(pentafluorophenyl)aluminium bromide	$C_{12}AlBrF_{10}$	4457-91-4
Bis(S,S-difluoro-N-sulfinido)sulfur tetrafluoride	$F_8N_2S_3$	52795-23-0
Bis(trifluoromethyl)chlorophosphine	C_2ClF_6P	650-52-2
Bis(trifluoromethyl)cyanophosphine	C_3F_6NP	431-97-0
Bis(trimethylsilyl)mercury	$C_6H_{18}HgSi_2$	4656-04-6
Bis(trimethylsilyl)phosphonite	$C_6H_{19}O_2PSi_2$	30148-50-6
Bis[dicarbonyl(cyclopentadienyl)tributyl phosphinemolybdenum]-tetrakis(tetrahydrofuran)magnesium	$C_{54}H_{96}MgMo_2O_8P_2$	82148-84-3
Borane bis(2,2-dinitropropylhydrazine)	$BH_3-2C_3H_8N_4O_4$	
Borane-phosphorus trifluoride(1/1)	BH_3-F_3P	14391-39-6
Bromodiborane	B_2BrH_5	23834-96-0
Bromosilane	BrH_3Si	13465-73-1
Butyldichloroborane	$C_4H_9BCl_2$	14090-22-3
Butyllithium	C_4H_9Li	109-72-8
Cadmium	Cd	7440-43-9
Calcium	Ca	7440-70-2
Calcium acetylide	C_2Ca_2	75-20-7
Calcium chlorite	$CaCl_2O_4$	14674-72-7
Calcium nitride	Ca_3N_2	12013-82-0
Calcium phosphide	Ca_3P_2	1305-99-3
Carbon	C	7440-44-0
Carbon	C	7782-42-5
Cerium(III) tetrahydroaluminate	Al_3CeH_{12}	65579-06-8
Cerium dihydride	CeH_2	13569-50-1
Cerium trihydride	CeH_3	13864-02-3

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Cerium trisulfide	Ce_2S_3	12014-93-6
Cesium	Cs	7440-46-2
Cesium lithium tridecahydro nonaborate	$\text{B}_9\text{CsH}_{13}\text{Li}$	12430-27-2
Cesium pentacarbonylvanadate(3-)	$\text{C}_5\text{Cs}_3\text{O}_5\text{V}$	78937-12-9
Cesium selenide	Cs_2Se	31052-46-7
Chlorodiborane	B_2ClH_5	17927-57-0
Chlorodibutylborane	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{BCl}$	1730-69-4
Chlorodiethylborane	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BCl}$	5314-83-0
Chlorodimethylarsine	$\text{C}_2\text{H}_6\text{AsCl}$	557-89-1
Chlorodimethylphosphine	$\text{C}_2\text{H}_6\text{ClP}$	811-62-1
Chlorodipropylborane	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{BCl}$	22086-53-9
Chloroethylbismuthine	$\text{C}_2\text{H}_6\text{BiCl}$	65313-33-9
Chromium(II) acetate	$\text{C}_4\text{H}_6\text{CrO}_4$	628-52-4
Chromium(II) oxide	CrO	12018-00-7
Cobalt(II) sulfide	CoS	1317-42-6
Cobalt(III) nitride	CoN	12139-70-7
Cobalt tris(dihydrogenphosphide)	CoH_6P_3	
Copper(I)benzene-1,4-bis(ethynide)	$(\text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cu}_2)_n$	
Copper(I) hydride	Cu_2H_2	13517-00-5
Copper(I) nitride	Cu_3N	1308-80-1
Copper(I) tetrahydroaluminate	AlCuH_4	62126-20-9
Copper 1,3,5-octatrien-7-ynide	$\text{C}_8\text{H}_7\text{Cu}$	
Cyanodimethylarsine	$\text{C}_3\text{H}_6\text{AsN}$	683-45-4
Cyclopentadienylsodium	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$	4984-82-1
Decacarbonyldirhenium	$\text{C}_{10}\text{O}_{10}\text{Re}_2$	14285-68-8
Diborane(6)	B_2H_6	19287-45-7
Dibromoacetylene	C_2Br_2	624-61-3
Dibromoborylphosphine	$\text{BBr}_2\text{H}_2\text{P}$	30641-57-7

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Dibromomethylborane	CH_3BBr_2	17933-16-2
Dibutyl-3-methyl-3-buten-1-ynyl borane	$\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{B}$	
Dibutylmagnesium	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Mg}$	1191-47-5
Dibutylzinc	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Zn}$	1119-90-0
Dichloroborane	BCl_2H	10325-39-0
Dichlorodisilylaminoborane	$\text{BCl}_2\text{N}(\text{SiH}_3)_2$	25573-61-9
Dichloroethylborane	$\text{C}_2\text{H}_5\text{BCl}_2$	1739-53-3
Dichlorophenylborane	$\text{C}_6\text{H}_5\text{BCl}_2$	873-51-8
Diethyl-3-diethylaminopropyl aluminium	$\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{AlN}$	73566-71-5
Diethylarsine	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{As}$	692-42-2
Diethylberyllium	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Be}$	542-63-2
Diethylbismuth chloride	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BiCl}$	65313-34-0
Diethyl ethanephosphonite	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_2\text{P}$	2651-85-6
Diethylethoxyaluminium	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{AlO}$	1586-92-1
Diethylgallium hydride	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Ga}$	
Diethylmagnesium	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Mg}$	557-18-6
Diethylphosphine	$\text{C}_4\text{H}_{11}\text{P}$	627-49-6
Diethyl telluride	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Te}$	627-54-3
Diethylzinc	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{Zn}$	557-20-0
Digallane	Ga_2H_6	12140-58-8
Digermane	Ge_2H_6	13819-89-8
Diisobutylaluminium hydride	$\text{C}_8\text{H}_{19}\text{Al}$	1191-15-7
Diisobutylzinc	$\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Zn}$	1854-19-9
Diisopentylzinc	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{Zn}$	21261-07-4
Dilithium 1,1-bis(trimethylsilyl) hydrazide	$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Li}_2\text{N}_2\text{Si}_2$	15114-92-8
Dilithium μ -cyclooctatetraene	$\text{C}_8\text{H}_8\text{Li}_2$	37609-69-1

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Dimethyl(trimethylsilyl)phosphine	$C_5H_{15}PSi$	26464-99-3
Dimethylaluminium chloride	C_2H_6AlCl	1184-58-3
Dimethylaminodiborane	$C_2H_{11}B_2N$	23273-02-1
Dimethylantimony chloride	C_2H_6ClSb	18380-68-2
Dimethylarsine	C_2H_7As	593-57-7
Dimethylberyllium	C_2H_6Be	506-63-8
Dimethylberyllium-1,2-dimethoxy ethane	$C_2H_6Be-C_4H_{10}O_2$	
Dimethylbismuth chloride	C_2H_6BiCl	
Dimethylcadmium	C_2H_6Cd	506-82-1
Dimethyl ethanephosphonite	$C_4H_{11}O_2P$	15715-42-1
Dimethylfluoroarsine	C_2H_6AsF	420-23-5
Dimethyliodoarsine	C_2H_6AsI	676-75-5
Dimethylketene	C_4H_6O	598-26-5
Dimethylmagnesium	C_2H_6Mg	2999-74-8
Dimethylmanganese	C_2H_6Mn	33212-68-9
Dimethylphosphine	C_2H_7P	676-59-5
Dimethyl terephthalate	$C_{10}H_{10}O_4$	120-61-6
Dimethylzinc	C_2H_6Zn	544-97-8
Diphenyldistibene(Stibobenzene)	$C_{12}H_{10}Sb_2$	5702-61-4
Diphenylmagnesium	$C_{12}H_{10}Mg$	555-55-4
Diphenylphosphine	$C_{12}H_{11}P$	829-85-6
Diphosphane	H_4P_2	13445-50-6
Dipropylzinc	$C_6H_{14}Zn$	628-91-1
Dipyridinesodium	$C_{10}H_{10}N_2Na$	101697-88-5
Disilane	H_6Si_2	1590-17-0
Disilyl sulfide	H_6SSi_2	16544-95-9
Disulfur heptaoxide	S_2O_7	12065-85-9
Di-tert-butylfluorophosphine	$C_8H_{18}FP$	29146-24-5

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Divinylmagnesium	C_4H_6Mg	6928-74-1
Divinylzinc	C_4H_6Zn	1119-22-8
Di[bis(trifluoromethyl)phosphido]mercury	$C_4F_{12}HgP_2$	
Ethoxytriethyldiphosphinyl oxide	$C_8H_{20}O_2P_2$	
Ethylaluminium diiodide	$C_2H_5AlI_2$	2938-37-0
Ethyldimethylphosphine	$C_4H_{11}P$	1605-51-2
Ethylenebis(diethylphosphine)	$C_{10}H_{24}P_2$	611-21-8
Ethylodomethylarsine	C_3H_8AsI	65313-31-7
Ethyllithium	C_2H_5Li	811-49-4
Ethylpentaborane(9)	$C_2H_{13}B_5$	28853-06-7
Ethylphosphine	C_2H_7P	593-68-0
Ethylsodium	C_2H_5Na	676-54-0
Europium(II) sulfide	Eus	12020-65-4
Ferrosilicon(iron-silicon alloy)	Fe-Si	50645-52-8
Germane	GeH_4	7782-65-2
Germanium imide	$GeHN$	26257-00-1
Hafnium(IV) tetrahydroborate	$B_4H_{16}Hf$	25869-93-6
Heptakis(dimethylamino)trialuminium triboron pentahydride	$C_{14}H_{47}Al_3B_3N_7$	28016-59-3
Hexaamminecalcium	$CaH_{18}N_6$	12133-31-2
Hexaborane(10)	B_6H_{10}	23777-80-2
Hexaborane(12)	B_6H_{12}	28375-94-2
Hexakis(pyridine)iron(II) tridecacarbonyltetra ferrate(2 ⁻)	$C_{43}H_{58}Fe_5N_6O_{13}$	23129-50-2
Hexamethylerbium-hexamethylenediaminelithium complex	$C_6H_{18}Er-3C_2H_{16}N_2Li$	66862-11-1
Hydrazinium chlorite	$ClH_5N_2O_4$	66326-45-2
Hydrogen peroxide	H_2O_2	7722-84-1

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Iododiborane	B_2H_5I	20436-27-5
Iron(II)chelate of bis-N,N	$C_{13}H_{20}FeN_2O_3$	22281-49-8
Iron(II) hydroxide	FeH_2O_2	18624-44-7
Iron(II) oxide	FeO	1345-25-1
Isopropyl nitrate	$C_3H_7NO_3$	1712-64-7
Lanthanum dihydride	H_2La	13823-36-4
Lanthanum trihydride	H_3La	13864-01-2
Lead chromate	CrO_4Pb	7758-97-6
Lead pentaphosphide	P_5Pb	
Lithium bis(trimethylsilyl)amide	$C_6H_{18}LiNSi_2$	4039-32-1
Lithium Diethylamide	$C_4H_{10}LiN$	816-43-3
Lithium dihydrocuprate	CuH_2Li	53201-99-3
Lithium diphenylhydridotungstate(2 ⁻)	$C_{12}H_{11}Li_2W$	
Lithium hexaphenyltungstate(2 ⁻)	$C_{36}H_{30}Li_2W$	
Lithium hydride	HLi	60380-67-8
Lithium nitride	Li_3N	26134-62-3
Lithium tetradeuteroaluminate	AlD_4Li	14128-54-2
Lithium tetramethylborate	$C_4H_{12}BLi$	2169-38-2
Magnesium	Mg	7439-95-4
Magnesium hydride	H_2Mg	7693-27-8
Magnesium phosphinate	$H_4MgO_4P_2$	7784-17-7
Magnesium silicide	Mg_2Si	22831-39-6
Manganese(II) tetrahydroaluminate	Al_2H_8Mn	65776-39-8
Metanetellurol	CH_4Te	25284-83-7
Methaneboronic anhydride-pyridine compiex	$CH_3BO \cdot C_5H_5N$	79723-21-0
Methoxy-1,3,5,7-cyclooctatetraene	$C_9H_{10}O$	7176-89-8
Methyldiborane	CH_3B_2	23777-55-1
Methylenedilithium	CH_2Li_2	21473-42-1

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Methylenemagnesium	CH_2Mg	25382-52-9
Methylhydrazine	CH_6N_2	60-34-4
Methyl lithium	CH_3Li	917-54-4
Methylpotassium	CH_3K	17814-73-2
Methylsodium	CH_3Na	18355-02-0
Molybdenum(IV) oxide	MoO_2	18868-43-4
N,N'-Di-tert-butyl-N,N'-bis (trimethylsilyl)diaminophosphene	$\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{P}_2\text{Si}_2$	85923-32-6
N,N,4-Trilithioaniline	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}_3\text{N}$	
N,N,N' -Tris(trimethylsilyl)diamino phosphine	$\text{C}_9\text{H}_{29}\text{N}_2\text{PSi}_3$	63104-54-1
N,N-Bis(diethylboryl)methylamine	$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{B}_2\text{N}$	19162-21-1
N,N-Bis(diethylboryl)methylamine	$\text{C}_9\text{H}_{23}\text{B}_2\text{N}$	19162-21-1
N,N-Bis(trimethylsilyl)aminoborane	$\text{C}_6\text{H}_{20}\text{BNSi}_2$	73452-31-0
N,N-Dichloromethylamine	$\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{N}$	7651-91-4
Nickel	Ni	7440-02-0
N-tert-Butyl-N-trimethylsilylamino borane	$\text{C}_7\text{H}_{20}\text{BNSi}$	73452-32-1
Octylsodium	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Na}$	2875-36-7
Osmium(IV) oxide	O_2Os	12036-02-1
Oxodisilane	H_4OSi_2	22755-00-6
Oxosilane	H_2OSi	22755-01-7
Oxybis[bis(cyclopentadienyl)titanium]	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{OTi}_2$	51269-39-7
Palladium	Pd	7440-05-3
Pentaborane(11)	B_5H_{11}	18433-84-6
Pentaborane(9)	B_5H_9	19624-22-7
Pentacarbonyliron	C_5FeO_5	13463-40-5
Pentafluorophenylaluminium dibromide	$\text{C}_6\text{AlBr}_2\text{F}_5$	4457-90-3

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Perhydro-9b-boraphenalene	$C_{12}H_{21}B$	16664-33-8
Phenyllithium	C_6H_5Li	591-51-5
Phenylphosphine	C_6H_7P	638-21-1
Phosphorus	P	7723-14-0
Phosphorus tribromide	Br_3P	7789-60-8
Phosphorus trichloride	Cl_3P	7719-12-2
Phosphorus tricyanide	C_3N_3P	1116-01-4
Pivaloyloxydiethylborane	$C_9H_{19}O_2$	32970-52-8
Plutonium	Pu	7440-07-5
Plutonium(III) hydride	H_3Pu	15457-77-9
Poly(cyclopentadienyltitanium dichloride)	$(C_5H_5Cl_2Ti)_n$	35398-20-0
Poly(dibromosilylene)	$(Br_2Si)_n$	14877-32-9
Poly(difluorosilylene)	$(F_2Si)_n$	30582-57-1
Poly(disilicon nitride)	$(N_2Si_2)_n$	12438-96-9
Polysilylene	$(H_2Si)_n$	32079-95-8
Poly[borane(1)]	$(BH)_n$	13766-26-2
Potassium	K	7440-09-7
Potassium amide	H_2KN	17242-52-3
Potassium antimonide	K_3Sb	16823-94-2
Potassium benzenhexoxide	$C_6K_6O_6$	3264-86-6
Potassium bis(phenylethynyl) palladate(2 ⁻)	$C_{16}H_{10}K_2Pd$	66986-75-2
Potassium bis(phenylethynyl) platinate(2 ⁻)	$C_{16}H_{10}K_2Pt$	
Potassium bis(propynyl)palladate	$C_6H_6K_2Pd$	
Potassium bis(propynyl)platinate	$C_6H_6K_2Pt$	
Potassium cyclopentadienide	C_5H_5K	30994-24-2
Potassium diethynylpalladate(2 ⁻)	$C_4H_2K_2Pd$	

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Potassium diethynylplatinate(2 ⁻)	C ₄ H ₂ K ₂ Pt	
Potassium dihydrogenphosphide	H ₂ KP	13659-67-1
Potassium dinitrogentris(trimethyl phosphine)cobaltate(1 ⁻)	C ₉ H ₂₇ CoKN ₂ P ₃	63181-09-9
Potassium ethoxide	C ₂ H ₅ OK	917-58-8
Potassium hexaethynylcobaltate(4 ⁻)	C ₁₂ H ₆ CoK ₄	
Potassium hydride	HK	7693-26-7
Potassium methoxide	CH ₃ KO	865-33-8
Potassium methylamide	CH ₄ KN	54448-39-4
Potassium nitride	K ₃ N	29285-24-3
Potassium silicide	KSi	16789-24-5
Potassium-sodium alloy	K-Na	12532-47-4
Potassium tert-butoxide	C ₄ H ₉ KO	865-47-4
Potassium tetraethynynickelate(2 ⁻)	C ₈ H ₄ K ₂ Ni	65664-23-5
Propyllithium	C ₃ H ₇ Li	2417-93-8
Propylsilane	C ₃ H ₁₀ Si	13154-66-0
Propylsodium	C ₃ H ₇ Na	15790-54-2
Rhenium(VII) sulfide	Re ₂ S ₇	12038-97-4
Rubidium	Rb	7440-17-7
Rubidium nitride	NRb ₃	12136-85-5
Ruthenium(IV) sulfide	RuS ₂	12166-20-2
Silane	H ₄ Si	7803-62-5
Silver isophthalate	C ₈ H ₄ Ag ₂ O ₄	57664-97-8
Sodium	Na	7440-23-5
Sodium 4-chloroacetophenone oximate	C ₈ H ₇ ClNNaO	1956-39-4
Sodium acetylide	C ₂ Na ₂	2881-62-1
Sodium amide	H ₂ NNa	7782-92-5

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Sodium dihydrobis(2-methoxyethoxy)aluminate	$C_6H_{16}AlNaO_4$	22722-98-1
Sodium dihydrogen phosphide	H_2NaP	24167-76-8
Sodium ethoxide	C_2H_5ONa	141-52-6
Sodium ethoxyacetylide	C_4H_5NaO	73506-39-5
Sodium hydride	HNa	7646-69-7
Sodium methoxide	CH_3NaO	124-41-4
Sodium methoxyacetylide	C_3H_3NaO	
Sodium nitroxylate	NNa_2O_2	13968-14-4
Sodium octahydrotriborate(1 ⁻)	B_3H_6Na	12007-46-4
Sodium phenylacetylide	C_8H_5Na	1004-22-4
Sodium phosphide	Na_3P	12058-85-4
Sodium silicide	$NaSi$	12164-12-4
Sodium tetracarbonylferrate(2 ⁻)	$C_4FeNa_2O_4$	14878-31-0
Strontium	Sr	7440-25-7
Sulfur	S	7704-34-9
Sulfur dioxide	O_2S	7446-09-5
Tantalum	Ta	7440-25-7
Technetium	Tc	7440-26-8
tert-Butyl chloroperoxyformate	$C_5H_9ClO_3$	56139-33-4
tert-Butyldifluorophosphine	$C_4H_9F_2P$	29149-32-4
tert-Butyl hydroperoxide	$C_4H_{10}O_2$	75-91-2
tert-Butyllithium	C_4H_9Li	594-19-4
Tetraallyluranium	$C_{12}H_{20}U$	28711-64-0
Tetraborane(10)	B_4H_{10}	18283-93-7
Tetraboron-tetrachloride	B_4Cl_4	17156-85-3
Tetrachlorodiphosphane	$C_{14}P_2$	13497-91-1
Tetraethyldiarsane	$C_8H_{20}As_2$	612-08-8
Tetraethyldiborane	$C_8H_{22}B_2$	12081-54-8

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Tetraethyltin	$C_8H_{20}Sn$	597-64-8
Tetrakis(butylthio)uranium	$C_{16}H_{36}S_4U$	
Tetrakis(diethylphosphino)silane	$C_{16}H_{40}P_4Si$	
Tetrakis(ethylthio)uranium	$C_8H_{20}S_4U$	
Tetrakis(trimethylsilyl)diamino diphosphene	$C_{12}H_{36}N_2P_2$	84521-55-1
Tetramethyldialuminium dihydride	$C_4H_{14}Al_2$	33196-65-5
Tetramethyldiarsine	$C_4H_{12}As_2$	471-35-2
Tetramethyldiborane	$C_4H_{14}B_2$	21482-59-7
Tetramethyldigallane	$C_4H_{12}Ga_2$	65313-37-3
Tetramethyldiphosphane	$C_4H_{12}P_2$	3676-91-3
Tetramethyldistibane	$C_4H_{12}Sb_2$	41422-43-9
Tetraphosphorus hexanitride	N_6P_4	
Tetraphosphorus hexaoxide(Phospho rus(III) oxide	O_6P_4	10248-58-5
Tetraphosphorus triselenide	P_4Se_3	1314-86-9
Tetraphosphorus trisulfide	P_4S_3	1314-85-5
Tetrasilane	$H_{10}Si_4$	7783-29-1
Tetrasilylhydrazine	$H_{12}N_2Si_4$	25573-59-5
Thiophosphoryl chloride difluoride	ClF_2PS	2524-02-9
Thiophosphoryl fluoride	F_3PS	2404-52-6
Thorium dihydride	H_2Th	16689-88-6
Thorium hydride	H_4Th	15457-87-1
Thorium oxide sulfide	O_sTh	12218-77-8
Tin(II) oxide	OSn	21651-19-4
Tin(IV) chloride	Cl_4Sn	7646-78-8
Titanium(II) chloride	Cl_2Ti	10049-06-6
Titanium(III) methoxide	$C_3H_9O_3Ti$	7245-18-3
Titanium dibromide	Br_2Ti	13783-04-5

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Titanium diiodide	I_2Ti	13783-07-8
Titanium trichloride	Cl_3Ti	7705-07-9
Tri-2-butylborane	$C_{12}H_{27}B$	1113-78-6
Triallylchromium	$C_9H_{15}Cr$	12082-46-1
Tribenzylarsine	$C_{21}H_{21}As$	5888-61-9
Tribromosilane	Br_3HSi	7789-57-3
Tributylbismuth	$C_{12}H_{27}Bi$	3692-81-7
Tributylgallium	$C_{12}H_{27}Ga$	15677-44-8
Tributylindium	$C_{12}H_{27}In$	15676-66-1
Tributylphosphine	$C_{12}H_{27}P$	998-40-3
Trichlorovinylsilane	$C_2H_3Cl_3Si$	74-94-5
Tridecanal	$C_{13}H_{26}O$	10486-19-8
Triethoxydialuminium tribromide	$C_6H_{15}Al_2Br_3O_3$	65232-69-1
Triethylaluminium	$C_6H_{15}Al$	97-93-8
Triethylantimony	$C_6H_{15}Sb$	617-85-6
Triethylarsine	$C_6H_{15}As$	617-765-4
Triethylbismuth	$C_6H_{15}Bi$	617-77-6
Triethylborane	$C_6H_{15}B$	97-94-9
Triethyldiborane	$C_6H_{16}B_2$	62133-36-2
Triethylgallium	$C_6H_{15}Ga$	1115-99-7
Triethylindium	$C_6H_{15}In$	923-34-2
Trifluoromethylphosphine	CH_2F_3P	420-52-0
Trigermane	Ge_3H_8	14691-44-2
Triisobutylaluminium	$C_{12}H_{27}Al$	100-99-2
Trimerccury tetrphosphide	Hg_3P_4	12397-29-4
Trimethylaluminium	C_3H_9Al	75-24-1
Trimethylarsine	C_3H_9As	593-88-4
Trimethylbismuthine	C_3H_9Bi	593-91-9
Trimethylborane	C_3H_9B	593-90-8

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Trimethyldiborane	$C_3H_{12}B_2$	21107-27-7
Trimethylgallium	C_3H_9Ga	1445-79-0
Trimethylindium	C_3H_9In	3385-78-2
Trimethylphosphine	C_3H_9P	594-09-2
Trimethylstibine	C_3H_9Sb	594-10-5
Trimethylthallium	C_3H_9Ti	3003-15-4
Triphenylmethylpotassium	$C_{19}H_{15}K$	1528-27-4
Triphosphorus pentanitride	N_5P_3	12316-91-3
Tripropylantimony	$C_9H_{21}Sb$	5613-69-4
Tripropylborane	$C_9H_{21}B$	1116-61-6
Tripropylindium	$C_9H_{21}In$	3015-98-3
Tris(2,2'-bipyridine)chromium(0)	$C_{30}H_{24}CrN_6$	14751-89-4
Tris(2,4-pentanedionato)molybdenum (III)	$C_{15}H_{21}MoO_6$	14284-90-3
Tris(cyclopentadienyl)plutonium	$C_{15}H_{15}Pu$	12216-68-9
Tris(dimethylfluorosilylmethyl)borane	$C_9H_{24}BF_3Si_3$	62497-91-0
Tris(trimethylsilyl)aluminium	$C_9H_{27}AlSi_3$	65313-66-0
Tris(trimethylsilyl)phosphine	$C_9H_{27}PSi_3$	5573-38-3
Trisilane	H_8Si_3	7783-26-8
Trisilylamine	H_9NSi_3	13862-16-3
Trisilylarsine	AsH_9Si_3	15100-34-6
Trithorium tetranitride	N_4Th_3	12033-90-8
Trivinylantimony	C_6H_9Sb	5613-68-3
Trivinylbismuth	C_6H_9Bi	65313-35-1
Tungsten	W	7440-33-7
Uranium	U	7440-61-1
Uranium(III) nitride	NU	25658-43-9
Uranium(III) tetrahydroborate	$B_3H_{12}U$	
Uranium(IV) oxide	O_2U	1344-57-6

英 語 名	分 子 式	CAS 番 號
Uranium dicarbide	C ₂ U	12071-33-9
Vinyl lithium	C ₂ H ₃ Li	917-57-7
Zinc	Zn	7440-66-6
Zinc hydrazide	H ₂ N ₂ Zn	
Zinc hydride	H ₂ Zn	14018-82-7
Zirconium(II) chloride	Cl ₂ Zr	13762-26-0
Zirconium(IV) tetrahydroborate	B ₄ H ₁₆ Zr	23840-95-1
Zirconium dibromide	Br ₂ Zr	24621-17-8
Zirconium oxide sulfide	OSZr	12164-95-3
η -Cyclopentadienyltrimethyltitanium	C ₈ H ₁₄ Ti	38386-55-9
α -Pentylcinnamaldehyde[3-Phenyl-2-pentylpropenal]	C ₁₄ H ₁₈ O	122-40-7

II. UN 勸告에 掲載되어 있는 自然發火性 物質中 重要な 것

物 質 名	UN 識別番號	包裝等級*
發火性 바름合金類	UN1854	I
發火性 칼슘 및 發火性 칼슘合金類	UN1855	I
粉末하프늄, dry type	UN2545	
自己發熱을 일으키기 쉬운 形狀의 鐵	UN2793	III
黃磷	UN2447	I
티타늄粉, dry type	UN2546	
지르코늄粉, dry type, 시트 또는 코일상의 것	UN2009	III
지르코늄 조각(片)	UN1932	III
水素化붕소알루미늄	UN2870	I
三鹽化티탄늄 또는 그 混合物	UN2441	I
黃化칼륨, 無水物 또는 結晶水 30% 미만의 것	UN1382	II
黃화나트륨, 無水物 또는 結晶水 30% 미만의 것	UN1385	II
水黃化칼륨	UN1929	II
水黃화나트륨	UN1384	II
水黃화나트륨, 結晶水 25% 미만의 것	UN2318	II
水黃化칼슘	UN1923	II
二黃化티탄늄	UN3174	III
金屬觸媒, dry type	UN2881	
金屬觸媒, 물 또는 그밖의 液體가 포함된 wet type	UN1378	II
石炭가스化 프로세스의 廢酸化鐵 또는 廢스폰지鐵	UN1376	III
알킬알루미늄 類	UN3051	I
디에틸亞鉛	UN1366	I
디메틸亞鉛	UN1370	I
알킬마그네슘 類	UN3053	I
디페닐마그네슘	UN2005	I
알킬리튬	UN2445	I
그밖의 金屬알킬化合物	UN2003	I

物 質 名	UN 識別番號	包裝等級
알킬알루미늄水素化物	UN3076	I
그밖의 알킬金屬水素化物	UN3050	I
할로젠알킬알루미늄	UN3052	I
그밖의 알킬金屬할로젠化物	UN3049	I
그밖의 알카리金屬 alcoholate	UN3206	
그밖의 알카리土金屬 alcoholate	UN3205	
펜타보란	UN1380	I
나트륨 methylate	UN1431	II
마그네슘디아미드	UN2004	II
p-니트로소디메틸아닐린	UN1369	II
시클로옥타디엔포스핀類	UN2940	II
에틸렌비스(디티오카르바메이트) 망간 또는 이것을 60% 이상 함유한 것	UN2210	III
셀룰로이드 조각(片)	UN2002	III
니트로셀룰로오스베이스의 플라스틱類, 發火性의 것	UN2006	III
活性炭	UN1362	III
動物 또는 植物原料 炭素	UN1361	
야자 乾燥果肉	UN1363	III
含油綿屑(부스러기)	UN1364	III
含水綿	UN1365	III
動物性 또는 植物性油를 함유한 動物性, 植物性 또는 合成섬유, 식물	UN1373	III
未安定化魚肉 또는 魚屑	UN1374	II
不飽和油로 處理된 未乾燥 종이	UN1379	III

* 包裝等級은 容器나 包裝에 관한 規則에 정해져 있는 分類로 I은 가장 危險性이 높은 것, II는 中程度의 危險성의 것, III은 危險성이 작은 것이다.

자연발화방지에 관한 기술지침

연구자료 (화학연 94-6-19)

발 행 일 : 1994. 12. 31

발 행 인 : 원 장 서 상 학

연구수행자 : 선임 연구원 김 관 응

발 행 처 : 한국산업안전공단

산업 안전 연구원

화 학 연 구 실

주 소 : 인천직할시 북구 구산동 34-4

전 화 : 032) 502-0031~2, 518-6484~6
