

납축전지의 화재위험

(Acid Tests)

Kirk Rosenhan

일반적으로 납축전지를 화재위험과 연관하여 생각하지는 않는다. 축적된 에너지원은 잠재적으로 연료나 점화원이 되지만, 전지는 일상적으로 다른 연료를 점화하는 에너지만 제공한다. 그러나 납축전지가 에너지 제공뿐만 아니라 그 자체로 화재나 폭발의 원인이 될 수 있는 수많은 상황이 있다. 그래서 실제로 단순한 전지 결함이 (폭발이거나 열방출이던지 간에) 동일한 물리적 특성, 열역학, 화학적 성질을 가진 채로 진짜 화재의 형태가 될 수 있다.

본고는 납축전지 폭발의 위험성과 영향에 대하여 개설하였으며, 이는 화재조사관에게 관심이 될 수도 있다.

그 자체의 특성, 위험성, 이점이나 불이익을 가진 각각의 전지 종류에도 불구하고, 납축전지는 에너지밀도, 효율성, 실용성 및 사용 빈도의 관점에서 매우 효과적이다. 게다가 일상적인 자동차 전지는 100년 이상의 역사를 가졌으며, 산업이나 사업운영에서 대용량 전지의 적용은 수도 없이 많다.

더욱이 태양 전지와 풍력발전소의 출현으로 대용량 전지는 예상치 못한 분야에서, 큰 규모와 양으로 나오고 있다. 그리고 하이브리드 자동차의 급속한 출현은 보다 효율적인 전류용량을 가진 다양한 형태의 고밀도 전지를 선보이게 했다. '신기술' 전지는 다양한 물리적 특성과 화학성질을 가지고 있지만, 비교적 작은 케이스 안에 많은 양의 에너지를 저장할 수 있는 능력을 가지고 있다. 하지만 이런 전지는 납축전지와는 완전히 다른 물질과 화학적 특성이 사용되고 있다.

□ 폭발과 화재위험

납축전지의 전통적인 문제는 수소폭발이다. 폭발시 전지케이스 파편이나 전해액이 튀어 잠재적인 신체 상해의 원인이 될 수 있다. 더욱이 배터리 액(주로 물)은 내부 열로 인하여 증기로 폭발할 수도 있다. 전지 기구의 배열이나 주변환경에 따라 화재가 발생할 수 있다.

외부 배선, 내·외부 연결부, 전지 구성의 결함과 고열 발생 등은 수소폭발의 점화원인이 되고, 주변 가연물의 점화원이 될 것이며, 파편과 전해액으로 인한 충격손상의 원인이 된다. 배터리는 또한 내부적인 문제를 가질 수 있으며, 상당한 양의 열을 발생시킬 수 있다.

배터리의 전류 용량은 쉽게 열로 전환되며, 이것은 배터리의 케이스와 내부를 가열시킬 뿐만 아니라 주변 가연물을 급속하게 점화시킬 수 있다.

배터리의 저장, 동작과 사용에 관해서는 NFPA(미국방화협회)에 다음과 같은 다양한 기준을 제시하고 있다.

NFPA 505 산업용 트럭(Powered industrial trucks), NFPA 853 고정식 연료전지 발전소 (Stationary fuel cell power plants), NFPA 111 비축 전기에너지(Stored electrical energy systems), NFPA 50A 사용장소에서의 수소가스설비(Gaseous hydrogen systems at consumer sites) 와 NFPA 50B 사용장소에서의 액화수소설비 (Liquefied hydrogen systems at consumer sites)

다른 건축규정이나 UL(Underwriters Laboratories), FM(Factory Mutual) 기준 또한 배터리 동작과 관련이 있다. 반면 미국 자동차 기술자협회의 기준은 납축전지의 기술서, 성능, 유지와 작동 분야까지 포함하고 있다.

□ 화학반응

배터리의 기본 개념은 1800년대에 첫 축전지 실험을 수행한 Alexander Volta 까지 거슬러 올라간다. 납축전지는 이후 수년간 개발되어 왔으며, 1860년에 Gaston Plante에 의해 실용화되었다. 이는 수년동안 가장 흔하게 되는 기본 황산형태로서 금속, 화학물질, 분자 배열, 기하학적 배열의 다양한 조합으로 발전하여왔다. 2.2V 의 셀 전압을 갖는 다중 셀로 구성된 배터리로 사용전압을 제공할 수 있다. 크기와 극판 수로 정해지는 셀의 특성은 에너지 저장용량과 배터리의 방전 특성을 결정한다.

사용자의 관점에서 납축전지는 다양한 곳에 사용할 수 있도록 화학 에너지를 전기 에너지로 전환시켜주는 장치일 것이다. 전기에너지는 충전기를 통하여 화학에너지로 되돌릴 수 있다.

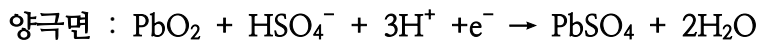
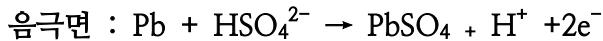
완전히 충전된 상태에서 배터리는 이산화납 lead peroxide(PbO_2)로 구성된 양극과 sponge lead(Pb)로 구성된 음극을 가진다. 황산(H_2SO_4)과 물의 혼합물은 두 전극을 연결하는 전해질이다. 양극은 전해액만 흐르게 하는 다공성 분리막에 의해 음극과 분리되어 있다.

전해액은 배터리의 충전량에 따라 물과 산의 비율을 달라지게 한다. 이것은 유체밀도를 측정하는 비중계를 사용하여 측정할 수 있다. [표 1 참조] 전기화학에 관한 이 연구는 다소 복잡해질 수 있지만, 화재조사관은 단지 기본 역학과 기본 화학 공정에 관심을 가질 것이다.

기본 화학 반응은 가역반응이다 그러나 수소와 산소는 충전과 방전의 가역반응동안 발생되거나 손실될 것이다. 이 가역반응 중에 손실된 물의 양은 셀 통기구(cell vents)의 형태나 성분의 야금학적 특성을 포함하여 배터리 설계에 따라 다르다. 어떤 배터리는 활성 화한 수소를 물로 역전환시키는 통기구에 촉매제를 가지고 있어, 폭발위험을 감소시키고

보충수 점검의 필요성을 줄여준다.

납축전지의 반응식은 다음과 같다.



[표 1] 충전상태에서 배터리 전해액의 변화

충전 상태	비중	빙점	
		℃	°F
100%	1.260	-60	-76
75%	1.230	-41	-42
50%	1.200	-28	-18
25%	1.170	-19	-2
방전	1.100	-8	18

* 비중은 27℃(80°F)에 맞춤.

납축전지의 방전은 양극을 과산화납에서 황산납으로 변화시킨다. 수소가스는 전해액에서 방출되며 대개 과산화납에서 산소와 연결되며 물을 형성한다. 음극의 납은 황산납으로 변화한다. 각 단자에서 형성된 황산납과 물에 희석된 황산만큼 배터리의 에너지는 닳게 된다.

□ 산소와 수소의 혼합

납축전지가 충전될 때, 산소와 수소 가스가 발생한다. 두 전극(양극과 음극)에 있는 황산납은 산과 황산염(SO₄)으로, 물은 산소와 수소로 재분리된다. 산소는 음극판에 남아있는 납으로 리드퍼옥사이드 양극판을 재건하기 위하여 산과 결합한다. 그때 에너지가 셀로 저장된다. 산소는 음극 단자에서 발생한 수소와 함께 양극 단자에 형성되어 있다. 이 가스는 배터리 케이스나 셀 캡에서 통기구를 통해 빠져나간다.

납은 비교적 부드럽고 약한 금속이라, 전극에 소량의 안티몬(합금을 만드는 데 흔히 쓰이는 금속 원소)과 다른 금속을 사용하여 물리적 강도를 증가시킨다. 불행하게도 이 합금은 충전하는 동안 수소와 산소 가스 생산을 촉진시킨다. 이는 폭발가스의 근원일 뿐만 아니라 배터리를 사용할 때 전해액 수위를 감소시키는 원인이 된다. 배터리의 저수위는 용량

손실의 원인이며, 또한 셀의 윗부분에 오염물질이 축적하게 되어 수소-산소 혼합물을 점화할 수 있는 스파크나 미세가열이 발생할 수 있다.

수소는 공기에 비해 0.07의 수증기밀도를 가지며, 4~75%의 연소범위를 가진다. (단, 아세틸렌만이 2.5~81%로 수소의 연소범위 초과) 배터리 셀 내에 높아진 산소량이 이 연소범위를 바꿔준다. 수소와 산소의 비율에 따라 이러한 가스혼합물의 점화를 위해 필요한 에너지는 매우 낮아서 갑자기 연소되거나 폭발하게 될 수 있다.

충격파를 동반하는 폭굉파는 음속보다 더 빨리 이동하며, 폭연은 압력과나 화염이 음속보다 낮은 속도로 이동한다.

점화에너지는 극히 낮아 산소분위기 내 0.0012mJ 이며, 반면 공기중에서는 0.017mJ 로 더 높다. 수소는 공기 중에서 2,038℃ 온도로 연소하며, 배터리를 충전할 때처럼 산소가 풍부한 대기 중에서 더 고온으로 연소된다. 온도와 압력의 정상상태에서 밀도는 0.0899 g/l 이다. 대부분의 연소에너지는 빛보다 열로 나타난다.

수소는 공기보다 가벼우며, 빨리 흩어지며, 거의 눈에 보이지않게 연소되는 무색무미의 냄새가 나는 기체이다. 배터리 셀 캡과 통기구능 가능한 화염의 통과를 방지할 수 있는 방폭구조로 설계된다. 만약 새어나가는 수소가 배터리 외부에 점화되어도 화염전단은 축전지 셀로 전파되지는 않을 것이다. 만약 셀 캡에 결함이 있다면, 외적 문제가 빠르게 내부 문제가 될 수 있다. 만약 수소와 산소의 혼합기체가 배터리 셀 내에서 점화된다면, 점화원이 무엇이든지간에 제한공간 연소과정 내 위력 때문에 폭발이 일어날 것이다.

□ 점화원

충전지 축전지 내부에 폭발성 혼합물이 필연적으로 존재할 것이다. 그러나 축전지 내부에 점화원이 없을 수 있다. 실제로는 가스 혼합물로 인한 점화원이 생성될 수 있는 몇 가지 방법이 있다. 이 모든 방법들은 축전지의 전기화학적 반응으로부터 시작하여 다양한 물리적 결과로 나타난다.

축전지 전극 내 가스발생은 양극판의 과산화납을 음극판으로 이동시켜 납으로 되돌린다. 이 납 결정체들이 증가하여 양극판에 접촉하게 되면, 축전지 극판이 합선된다. 이 합선은 열을 발생시키며 나중에는 극판이 기능을 상실하게 한다. 과도한 가스는 축전지케이스 바닥에 침전물을 발생시킨다. 이 가스발생은 또한 전해액을 휘저어 침전물을 극판의 상단부분이나 커넥터에 자리잡게 하는데 이것도 결국 합선을 일으킨다. 극판의 하부와 축전지케이스의 바닥부분에 간격이 없다면 침전물이 점점 커져 극판이 합선된다. 통상적으로 침전물은 축전지 내에서 유동상태이기 때문에 문제가 되지 않는다. 그러나 극판 상단에서의 합선은 수소/산소 혼합물과 만날 수 있으며, 낮은 전해액 수위 때문에 보호되지 않는 극판 상단에는 아크가 발생할 수 있다.

수소/산소 혼합기체에서 아주 작은 에너지가 방출되더라도 이는 가공할 만하다. 만약 이 반응이 작은 체적(예를 들어, 배터리 케이스 내) 안에서 일어날지라도, 축전지 케이스

를 파열시키기 충분한 압력을 발생시키며 전해액에 힘을 가하고 충격파를 발생시킨다. 수소의 연소열은 60,000btu/lb이다(중이 1pound는 6,000btu/lb이고, 1btu/lb는 2.325kJ/kg 임).

심지어 축전지 내 빈 공간이나 공기층이 아주 작은 부피에(통상적으로 12in³ 또는 197 cm³) 수소가 작은 양이 있더라도, 폭발연소 시 한개 혹은 더 많은 셀은 큰 에너지를 발생시킨다.(ft-lbs, foot-pound force) (1btu = 778ft-lbs) 한 전극에 수소혼합물이 약 50%정도라고 가정했을 시 최소한 910ft-lbs(혹은 1,233J)의 에너지발생이 가능하다. 더욱이 이같은 연소의 파괴력은 초음속의 충격파 발생으로 어마어마한 소음파를 야기시켜 축전지 케이스를 파열시킬 정도이다. 많은 경우에, 두 개 이상의 셀이 연관되면 전체적인 에너지 방출이 증가된다.

축전지 셀 내에 폭발성혼합물이 발생한다면, 다음 의문은 가스혼합물의 연소를 가능하게 하는 점화에너지에 관련된 것이다. 외부점화원은 화염, 전등의 스위치 또는 축전지케이블의 스파크 등을 포함한다. 외부점화원은 반드시 셀 캡을 경유하여 축전지 셀의 전면으로 화염을 전파할 것이다. 폭발방지를 위해서 각 셀 캡은 전해액의 높이를 확인하고 물을 공급해주어야 한다. 많은 제조업체들은 이 같은 작업을 수행하기 위해서 화학적 기계적 방법을 동원한다.

내부 점화원은 아마도 부적합한 유지나 남용에 따른 디자인/제작 결함일 것이다. 축전지 디자인 또는 재질에 기인한 과도한 가스발생은 전해액을 전극의 상단보다 떨어뜨려 아크 또는 합선을 일으키는 연결 고리가 된다. 전극의 구조적 결함에 의해 전극끼리 접촉할 수도 있다. 축전지 결함 또는 용접 시 생긴 머리카락과 같은 틈도 배터리 작동 중 아크를 일으킬 수 있다.

축전지 단자의 충격에 따른 배터리의 물리적 남용 및 설치된 기계장치의 과도한 진동과 충격은 구조적 결함을 일으키며, 축전지 극판의 원래 위치를 벗어나게 하여 극판끼리 합선을 야기한다.

□ 폭발효과

축전지 폭발효과는 축전지 케이스의 디자인을 통해 경감시킬 수 있다. 폭발 시 축전지 케이스는 비록 충격파의 급격한 영향을 견딜 수는 없겠지만 압력용기의 상태가 된다. 결과적으로 축전지 캡은 날아가 버리고 케이스 상단은 파열될 것이고 전체 케이스는 망가질 것이다. 혼합가스량과 케이스의 최대내력에 따라 달라지겠지만 상당한 소음도 발생할 것이다.

밀폐된 면적에 대비한 부피의 비율은, 예를 들면 배터리 내의 빈 부분은 얼마나 연소/폭발 압력이 방출되는지 결정한다. 만약 연소/폭발을 제한하고자 한다면 내부의 압력은 더 높아져서 밀폐용기의 최대내력은 더 높아야 한다. 만약 밀폐된 면적이 넓어서 연소압력에 대한 저항이 작아지면, 최대압력은 줄어들며 그에 따라서 전해질에 가해지는 힘이나 소음도 줄어들 것이다.

축전지 폭발의 효과를 줄이거나 상쇄시키는 여러 가지 패턴과 디자인이 있다. 이 디자인들은 충격파를 반사시키는 보조판과 천정 면 보다 약해서 먼저 파괴되는 측면패널(압력 형성뿐만 아니라 파편을 줄여줌)로 구성된다. 그리고 일부 축전지 설치에 있어서(수동과 자동 모두) 축전지를 커버로 덮거나 격리시켜 어떤 내력도 견딜 수 있게 한다. 연소/폭발을 방지하기 위한 관련된 다른 특허들도 있다.

□ 경감 방안

분명하게, 예전부터 배터리 문제를 경감시키는 것과 예방하는 것에 대한 논쟁이 있었다. 납축전지의 기본적인 화학적 성질은 어떤 일이 발생할지 예측가능하기 때문에, 다양한 화학적·물리적 디자인으로 결함의 가능성을 최소화 할 수 있다. 그러나 결함은 관계없이 계속 발생하며, 실제 주력하게 되는 것은 예방보다 문제를 경감시키는 것이 된다.

위험 경감 및 폭발효과를 어떻게 제어할 것인가에 대한 물리학적 방법이 직접적인 해결책이다. 디자인 변경을 통한 경제적인 효과는 미미하고 축전지 본래의 사용목적에 영향을 미치지 않는 선에서 디자인 변경이 수행될 것이다. 마찬가지로 축전지 사용 시 설치되는 장소(열, 환기, 진동과 기계적 설계 등 물리적 조건)가 축전지 충·방전 회로의 전반적인 상태와 더불어 중요하다. 과충전은 가스를 과다하게 발생시키고 셀의 전해액을 감소시켜 점화원 및 연소혼합물 등의 조건을 충족시킨다.

대체로, 축전지 폭발에 대한 연구는 물리학, 화학 및 전기학적 지식과 상식의 사용이 필요하다. 축전지 자체가 문제의 시발점이든지 문제의 일부분이든지 간에, 이에 대한 분석은 사건 전반의 조사와 효과적인 설명에 있어서 중요하다.

출처 : Fire Risk Management (2009. 10)

번역 : 조사연구팀 이영호