

획익반응에 의한

火源의 종류(1)



송 지 철

* 경찰수사보안연구소 경정

모든 물질은 열의 발생 메커니즘에 따라서 분해열, 산화열, 흡착열, 발효열, 중합열로 분류하며, 물성에 따라 6가지로 분류(소방법상 위험물)하여 관리되고 있다.

첫째, 분해열은 두 종류 이상의 원자로 구성되어 있는 화합물이 두 종류 이상의 화합물로 분해되면서 열을 발생하는 것이다.

대표적 물질인 표백분은 차아염소산칼슘을 주성분으로 하는 불안정한 백색분말이며, 무수상태로 존재하면 보존될 수 있지만 수분을 흡수하면 분해되기 쉽고, 산소를 방출함으로써 강한 산화작용을 하게 된다. 또 150℃ 이상으로 가열, 햇빛에 노출 또는 유기물이나 산화되기 쉬운 무기물질, 철족 금속과 접촉하게 되면 폭발적으로 분해되며, 고성능 표백분은 보통 표백분보다 위험성이 현저히 높다.

차아황산나트륨이라고 하는 하이드로셀파이트

(hydro sulfite)는 백색, 회백색의 결정성 분말로 불안정하여 공기를 접촉하지 않아도 $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 와 같이 분해된다. 습한 공기중에서는 환원력이 강하기 때문에 공기중의 산소를 흡수하여 황산수소나트륨과 아황산수소나트륨으로 변하고, 자극성이 강한 유독성 아황산가스를 발생한다. 수용액은 불안정하며, 산성에서는 특히 격렬하게 분해한다.

질산섬유소는 질화면, 초화면, 면약, 셀룰로이드 또는 파이로크실린이라고도 하며, 정제된 섬유소에 황산-초산-물의 3성분계 혼합액에 상온에서 수시간 반응되어 평형질화도에 달하며, 이 평형질화도는 주로 물의 농도에 따라 연속적으로 질화도가 변하기 때문에 목적에 따라서 혼산조성을 조절해서 질화한다.

일반적으로는 분해속도가 매우 느려 그다지 문제가 되지 않으나 수소이온이나 수산이온이 존재하면 분해반응의 촉매로 작용하여 속도가 빨라진다. 미분해 생성물에는 초산이 존재하므로 분해가 진행됨에 따라 수소이온농도가 증가하여 이를 방치하면 분해는 자기 촉매적으로 급속히 진행된다. 또, 섬유소는 산화·발열하고 이 열이 방산되기 어려운 상황에 있게 되면 점차 온도가 상승하여 자연발화를 일으킬 수 있다.

질산섬유소는 보통 에틸알코올이나 이소프로필알코올 25%의 습면으로 구성되어 있으며, 건조하면 자연발화의 위험이 있다. 질산섬유소는 점화하면 폭연하여 폭발하고, 또 대전하여 정전기의 방전에 따라 발화·폭발하므로 건조한 상태에

서 다루어서는 안되며, 건조한 면액은 충격이나 마찰에 대하여 극히 민감하고 발화되기 쉽다.

따라서 운송시에는 질화면일지라도 물 또는 에틸알코올로 적실 필요가 있다. 즉, 약 7%의 물로 적신 면액은 간신히 연소될 수 있으나, 15% 수분의 경우 火中에서도 연기만 나올 뿐이다. 수분 20% 이상의 압축면액은 기계공작에서의 절삭이나 천공이 자유로우므로 매우 안전하다. 혼합액의 조성에 따라 여러 가지 정도(질소 함량 백분율로 나타내어 이것을 질화도라 함)로 에스테르화된 것이 얻어진다.

질화도 14~12.5%인 것은 아세톤에 녹고, 화약(무연화약)에 쓰이며, 질화도 11.5%까지인 것을 파이록신린이라 하여 이것을 아세톤 및 에테르·알코올·혼합물에 녹인 것은 래커, 필름 등에 쓰이고, 11~10.5%인 것을 같은 용제에 녹인 것을 셀룰로이드에 쓴다.

질산섬유소의 분해에 의한 발화는 아니지만, 수분을 함유한 질산섬유소를 원심분리로 탈수시켜 노즐(nozzle)로 농도 99%의 알코올은 회전력으로 빨아들이면서 알코올 습(濕)질산섬유소(초화면)로 치환시키는 공정에서 폭발적으로 발화한 일도 있다. 보통 1,000rpm을 유지해야 하는 기기의 모터(밀폐형으로서 전원부는 콤팩트가 달라져 전기스파크가 외부로 노출될 수 없는 구조) 속도는 내부에 장치된 날개형 3편(片)의 제어장치가 벌어졌다 오므라졌다 자동조절되도록 되어 있으나, 장기간 사용으로 날개편들이 1/2가량 마모되어 짧아진 상태로 속도가 제어되지 못하여 발열되고, 알코올도 노즐로 모두 흡입되지 못한 채 누출됨으로써 발화했던 것이다.

질산섬유소가 주성분인 셀룰로이드는 질산섬유소에 장뇌를 넣어 만들어 낸 물질로 주위 온도가 20℃를 넘으면 종종 자연분해·발화하였다. 플라스틱 제품이 대량 생산되면서 지금은 용도가 적어져 보기 힘들어졌지만, 옛날에 학생들의 책받침을 전등불에 가까이 대면 불이 확 붙던 것을 생

각해 보더라도 열에 쉽게 분해되는 것임을 알 수 있다. 주성분이 질산섬유소인 매니큐어 원액도 발화의 위험이 높다.

그 외에

- MEKPO(Methy Ethyl Ketone Peroxide)
- 우레탄 제조에 쓰이는 발포제
- 과염소산염류, 염소산염류, 질산염류, 과망간산염류, 무기과산화물, 유기산화물, 과산화벤조일 같은 물질 등도 발화위험이 높다.

둘째, 산화열에 의한 발열로서 황린, 금속분말, 유지류, 원면, 석탄, 도료찌꺼기, 고무류, 부잠사류 등이 있다.

고약이 유명한 약으로 이름을 떨치던 때에는 들깨기름을 먹인 고약종이를 쌓아 둔 창고에서 자연발화하는 경우가 가끔 있었다. 자연발화하는 기름의 종류는 주로 동식물유나 그 제품으로 발화의 주원인은 유지의 불포화성이다. 유지가 실제 자연발화하기 위해서는 섬유상태의 물질, 다공성 물질 또는 미세한 물질에 부착하여 공기와의 접촉면적을 증대시켜 산화발열 속도의 증가와 열의 축적을 동시에 충족해야 한다. 유지는 일반적으로 불포화유지산기의 2중결합을 갖는 정도에 따라서 산소를 흡수하고 산화건조가 이루어지는데, 이 건조성을 나타내는 것으로서 요오드가 있다.

요오드가에 의해 유지의 자연발열성의 대소를 측정하는 것이 가능하다. 불포화성이 현저하므로 요오드가가 큰 유지가 산화되기 쉬워 위험성이 크게 된다. 식물성유지의 경우는 요오드가가 130 이상의 것을 건성유, 100~130 정도의 것을 반건성유, 100 이하의 것은 불건성유라고 칭하고 있다.

아마인유, 들깨유 등은 요오드가가 200에 이르고, 자연발화의 위험성이 가장 높다. 건성유를 원료로 하는 페인트, 그림물감 등도 건조제를 함유하고 있어 아주 위험하다.