

화학물질의 위험성평가에 관한 연구

A Study on the Assessment of Hazardous Properties of the Chemicals

이봉우*, 박철우*, 송 학*, 최정수**

Lee, Bong Woo · Park, Chul Woo · Song, Haak · Choi, Jeong Soo

Abstract

Chemical products have had an favorable influence on our everyday life, and contributed very much to the development of human culture. According to the rapid change of industry and the development of scientific technique the using chemical products are increasing more and more. Chemical products can have any hazardous property such as flammability or explosiveness. There are occurring many accidents in the international trade due to the different classification and labelling of chemicals produced in various countries.

The main purpose of this work is the development of global standard test methods for the chemicals, and the classification and labelling in building block approach by means of the basic technical data. Oxidizing solids, combustible solids, spontaneously combustible materials, water-prohibitive materials, flammable liquids, self-reactive materials and oxidizing liquids have been tested. The results have been classified according to the hazard material safety regulation and the UN regulation, and summarized in a data-base.

key words : Hazardous materials, Physical-chemical properties, flash point

1. 서 론

화학물질은 일상생활에 유용한 영향을 끼쳤으며, 인류 문화발전에 크게 기여하였다. 급변하는 산업과 과학기술이 발달함에 따라 화학물질의 사용이 점점 많아져 이로 인한 화재폭발, 건강유해 및 환경오염 등의 위험성이 날로 증가하고 있다. 화학물질은 인화성, 폭발성 등의 각종 위험성을 내포하고 있어 국제간 운송, 관리 중에 각 국가마다 그 기준이 상이하여 잘못된 해석으로 대형사고를 유발할 뿐만 아니라 사고 시 대응에서 적절한 조치를 할 수 없기 때문에 국제간 표준화된 기준을 사용할 필요가 조기에 요구되고 있는 실정이다.

최근 UN에서는 화학물질의 제조, 운송, 저장시에 발생할 수 있는 유해·위험성을 예방하고자 분류·표시에 대한 국제표준화시스템(GHS)을 구축하였다. 2002년 WSSD(지속가능세계정상회의)에서는 2008년까지 통일된 분류기준에 따라 화학물질의 유해·위험성을 분류하고, 통일된 형태의 표시 및 물질안전보건자료(MSDS)로 전달하는 국제표준화시스템(GHS)을 OECD가입국가에 권고 하였다.

본 연구에서는 2008년 까지 국내에 도입할 화학물질의 분류·표지의 국제표준화시스템(GHS)을 위하여 국내에 유통되는 화학물질을 위험물안전관리법과 UN시험방법으로 물리·화학적 특성 시험을 산화성고체(1류), 가연성고체(2류), 자연발화성물질·금수성물질(3류), 인화성액체(4류), 자기반응성물질(5류), 산화성액체(6류)에 대한 150여종의 시험연구를 수행하였다. 1차적으로 산화성고체 35종의 결과에 대한 연관성을 도출하고, 국내 실정에 적합한 국제표준화 시험방법을 제시하였다, 또한 선택가능방식(Building Block Approach)으로 화학물질을 분류·표시할 수 있는 기술정보 자료로 활용하고자 이들에 대한 위험 특성을 D/B화 하였다.

* 정회원·한국소방검정공사 위험물사업본부 성상분석팀장 E-mail : silicones@hanmail.net

** 정회원·한국소방검정공사 위험물사업본부 성능검사팀장

2. 화학물질 시험방법 및 시험기기

화학물질은 그 물질 자체의 물성 및 종합적인 유형에 따라 위험물안전관리법으로 1류 ~ 6류로 분류하고 있다. 국제적인 환경변화에 대응하기 위해 이들의 정상시험방법도 선진화 되어야 한다. 따라서 국내 위험물 시험방법과 UN시험방법으로 산화성고체(연소점시험기), 가연성고체시험방법(작은불꽃착화시험기, 세타밀폐 식인화점시험기), 자연발화성물질(가스측정시험기), 금속성물질(가스측정시험기), 인화성액체(인화점시험기), 자기반응성물질(열분석시험기, 압력용기시험기), 산화성액체(연소성시험기) 등으로 국내·외 시험기준을 적용하여 위험도를 측정 하여야 한다. 국내에 유통되는 화학물질은 약 80% 이상이 인화성액체로서 이들의 판정 시험은 인화점시험기, 비점시험기를 주로 사용하고 있다. 인화점(Flash Point)시험은 물질의 고유 특성인 점도, 예상인화점 등에 따라 세타식, 테그식, 클리브랜드 및 아벨식 등으로 구분하여 최적의 인화점시험기 (Stanhope Co)를 적용하여 사용하여야 한다.



그림 1. 테그식인화점시험기



그림 2. 세타식인화점시험기

본 연구에서는 1차적으로 산화성고체에 대한 연소시험장비는 Kuramochi Co(일) 연소시험기를 사용하였다. 국내와 UN시험에 있어서 아래 그림에서 보는바와 같이 점화원이 국내는 원형이며, UN시험방법은 타원형으로 심부에서 점화시켜 연소시간을 측정하는 것이 많은 차이가 있다.

위험물안전관리법에서 산화성고체(1류) 시험방법은 산화의 위험성과 충격 민감성 시험이 있다. 이 시험방법은 연소시험, 낙구식타격감도시험으로로 수행하였으며, UN 규정 의한 위험물 시험방법은 연소시험만으로 위험성을 판정한다. 판정은 시험샘플의 연소시간이 표준물질의 연소시간과 비교하여 짧으면 위험도가 높다고 판정한다.

산화성고체 국내 표준물질 시험결과 도출은 과염소산칼륨(1) : 목분(1) = I의 비로 시험을 하고, UN 표준물질시험은 브롬산칼륨(3) : 셀룰로오스(2) = II, 브롬산칼륨(2) : 셀룰로오스(3)=III, 브롬산칼륨(3) : 셀룰로오스(7) = IV으로 하였다

시험샘플은 국내는 시료(1) : 목분(1), 시료(4) : 목분(1), UN시험은 시료(1) : 셀룰로오스(1), 시료(4) : 셀룰로오스(1) 이들 시험결과와 짧은 연소시간이 표준물질연소시간(I)과 비교하여 짧으면 위험물질로 판정하고(국내), UN도 표준물질연소시간(II), 표준물질연소시간(III), 표준물질연소시간(IV)와 비교하여 위험도 1, 2, 3(UN)로 구별하였다.

시험샘플은 염소산염류인 염소산칼륨, 과염소산칼륨, 염소산나트륨, 과염소산나트륨, 과염소산마그네슘, 과염소산바륨, 아염소산나트륨을 사용하였으며, 질산염류로는 질산은, 질산나트륨, 질산바륨, 질산마륨, 질산암모늄, 아질산칼륨, 아질산나트륨, 무기과산화물·브롬산염류로는 과산화칼슘, 과산화아연, 과산화나트륨, 과산화바륨, 브롬산칼륨, 브롬산나트륨, 과망간산·과요오드산·차아염소산류는 과망간산칼륨, 과요오드산칼륨, 질산칼륨, 과요오드산나트륨, 차아염소산칼슘, 크롬계기물, 과황산염·산화물·염소이소시아눌산류는산화납, 과황산칼륨, 과붕산나트륨, 질산구리3수화물, 과황산암모늄, 염소화이소시아눌산 35종을 사용하였으며, 시험의 정확성을 고려하여 Aldrich-sigma시험용 시약을 그대로 사용하였다.

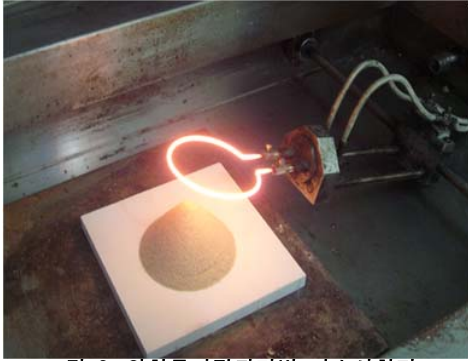
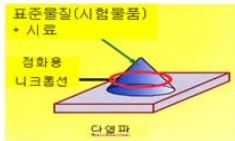


그림 3. 위험물안전관리법 연소시험기

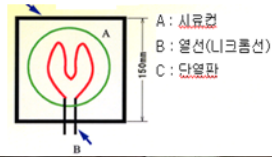


그림 4. UN 연소시험기

낙구식타격감도시험장비는 아래그림에서 보는바와 같이 Kuramochi Co(일) 제품을 사용하였다. 이때 표준물질시험은 20 ℃, 1기압에서 직경 및 높이가 12mm 강제 원기둥 위에 적린 5mg(180 um)을 넣고, 그 위에 잘산칼륨 5mg(300 um)을 쌓은 후 직경 40mm외구슬을 10cm높이에서 혼합물위에 적절 낙하시켜 발화여부를 관찰하였다. 이때 폭음, 불꽃 및 연기를 발생하는 경우에는 폭발한 산화성고체로 판정하였다.

폭발한 경우에는 낙하높이(H)를 낙하높이의 상용대수 (logH)와 비교하여 상대대수의 차가 0.1이 되는 높이로 낮추고 폭발하지 않는 경우에는 낙하높이를 당해높이의 상용대수와 비교하여 상용대수의 차이가 0.1이 되는 높이로 높이는 방법(U_p - down)에 의하여 연속 40회 이상 반복 낙하시켜 폭발 산출법으로 표준물질과 적린과의 혼합물 50% 폭점(폭발 확률이 50%가 되는 낙하높이)을 구하였다. 50% 폭점(H₅₀) 및 상용대수의 표준편차(S)는 다음식으로 산출하였다.

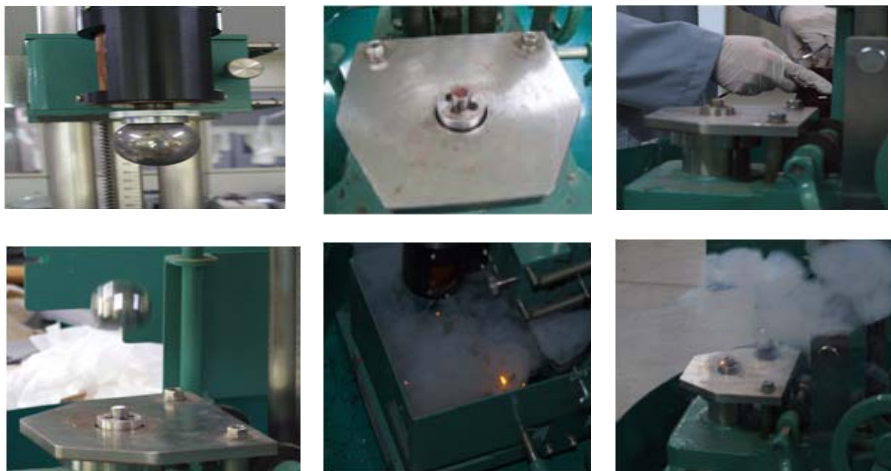


그림 5. 낙구식타격감도시험기

$$\log H_{50} = C + d(A/N_s \pm 0.5) \quad \text{여기서 } N_s = \sum n, \quad A = \sum(i \times n)$$

I = 낙하높이의 순차치

n = 폭발 횟수 또는 폭발하지 않는 횟수

C = 시험을 행한 최저 낙하높이 수치의 상용대수

d = log H 의 간격(= 0.1)

± = n이 폭발한 횟수인 때는 “ - ”, 폭발하지 않은 횟수 일때는 “ + ” 부호를 사용

s = 1.62d(Ns x B - A²)/(Ns² + 0.029) B = ∑(i² x n)

산화성고체 낙구식타격감도시험의 표준물질 시험결과 도출은 적린(1) : 질산칼륨(1)에서 쇠구슬을 적하여 폭점을 구하였으며(I). 시험샘플은 적린(1) : 시료(1)의 폭점을 구하였다. 이 시료 폭점이 표준물질 폭점(I)과 비교하여 짧으면 위험물질로 판정하고 그렇지 않으면 비위험물질로 판정하였다. 시험샘플로는 질산칼륨, 과산화나트륨, 과염소산마그네슘, 과요드산나트륨, 과황산암모늄, 브롬산칼륨, 염소산칼륨, 질산바륨, 질산암모늄, 차아염소산칼슘을 사용하였다.

3. 결 과 및 고 찰

3. 1. 1 염소산염류 연소시험결과

그림 6. 은 위험물안전관리법의 판정기준과 UN기준을 표준으로 하여 각각의 산화성고체에 대한 착화에서 불꽃이 없어질때 까지의 연소시간을 비교하여 이들의 위험도를 판단할 수 있었다. 이 그림에서 보는바와 같이 아염소산나트륨 과염소산바륨, 과염소산마그네슘, 과염소산나트륨은 약 3 ~10초 이내로 위험성이 컸으며, 염소산나트륨, 염소산칼륨, 과염소산칼륨은 약 14 ~29초 사이로 국내 기준으로는 염소산염류는 거의 위험물질로 판정되었으며, UN기준으로는 1등급(11초 이내)으로 판정되었다. 이 결과로 보아 염소산염류 연소시간은 우리나라 결과치와 UN결과치의 경향성은 상당히 큰 차이값을 보이고 있다. 이는 국내시험방법은 샘플 외부에서 원형 점화용니크롬선을 점화 하여 연소시간을 측정하지만, UN시험방법은 샘플의 심부로 타원형 점화용 니크롬선에전원을 공급하여 측정한 값으로, 보다 엄격한 기준으로 시험하여 판정하는 것을 알 수 있었다.

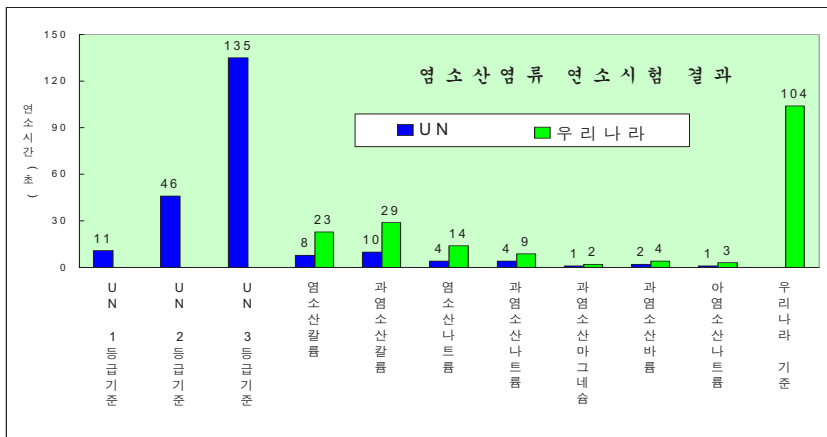


그림 6. 염소산염류 연소시험 결과

이 시험에서 시료 비율 1: 1, 4 : 1 기준에 따른 염소산염류 연소시험결과는 아래 표에서 보는바와 같이 대부분이 모두가 4 : 1 비율이 연소시간이 짧은 결과로 나타났다. 이들의 연소시험 값은 5회이상 반복하여 측정한 평균 연소시간값을 사용하였다.

표 1. 시료비율 변화에 따른 연소시험 결과

품 명	우리나라(시료 : 목분)		UN(시료 : 셀룰로오스)	
	1 : 1	4 : 1	1 : 1	4 : 1
과염소산마그네슘	4	1	14	2
아염소산나트륨	2	1	5	3
과염소산바륨	17	2	25	4
염소산나트륨	10	4	20	14
과염소산나트륨	20	4	28	9
과산화나트륨	16	5	24	10

표1. 에서 우리나라 시험결과를 보면 아염소산나트륨, 염소산나트륨의 경우는 비율에 따라 연소시간의 차가 거의 없으나 과염소산나트륨, 과염소산바륨은 비율에 따라 연소시간의 차가 크다는 결과를 얻었다. UN경우는 아염소산나트륨, 염소산나트륨은 연소차가 거의 없으며, 과염소산마그네슘, 과염소산바륨은 비율에 따라 연소시간의 차가 크게 나타났다.

3. 1. 2 질산염류 연소시험결과

그림 7. 에서와 보는바와 같이 아질산칼륨, 질산은, 아질산나트륨은 약 9 ~19초 이내, 질산칼륨, 질산나트륨은 약 26 ~32초 질산암모늄 56, 질산바륨 72초로 나타났다. 국내 기준으로는 아질산칼륨, 질산은이 가장 위험도가 컸으며, 질산암무늄, 질산바륨이 낮은 경향을 보여주고 있다. 또한 UN결과로 보면 질산은, 아질산칼륨이 UN1등급(11초 이내) 이었으며 나머지는 UN2등급(46초 이내)으로 판정되었다

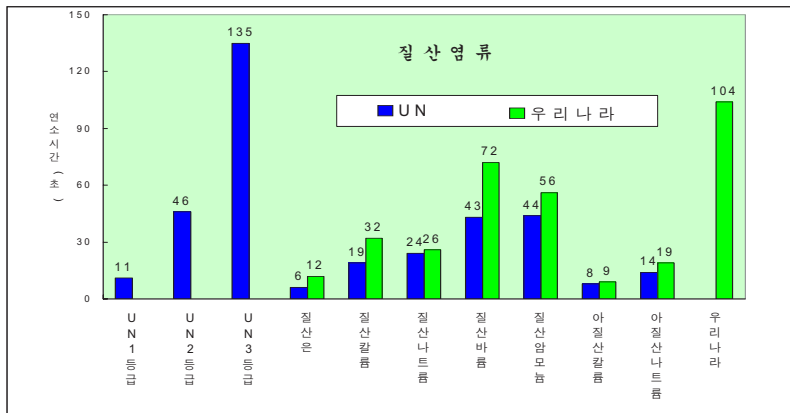


그림 7. 질산염류의 연소시험결과

3. 1. 3 무기과산화물, 브롬산염류 연소시험결과

그림 8. 에서 보는바와 같이 과산화칼슘, 과산화아연, 브롬산나트륨, 과산화바륨 등은 우리나라 기준에서는 모두 위험물로 판정 되었으며, UN기준으로는 과산화칼슘 과산화아연, 과산화나트륨, 크롬페위험물, 브롬산말륨, 브롬산나트륨은 UN 1등급, 과산화바륨은 UN2등급으로 판정되었다.

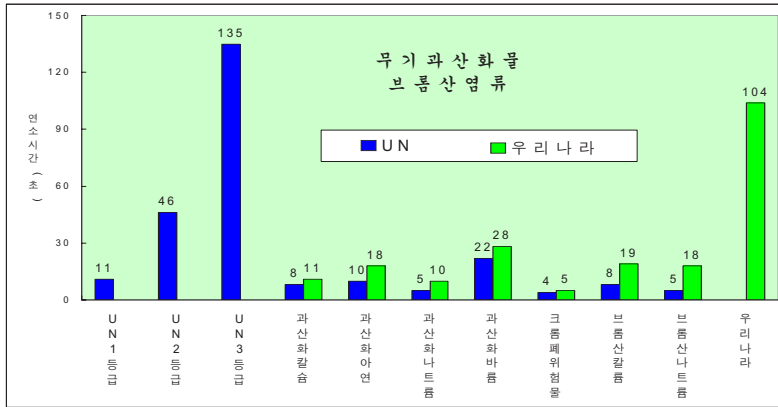


그림 8. 무기과산화물, 브롬산염류의 연소시험결과

3. 1. 4 과망간산, 과요오드산, 차아염소산 연소시험결과

그림 9. 에서 보는바와 같이 질산칼륨, 과망간산칼륨, 차아염소산칼륨 등은 우리나라기준에서는 위험물로 판정 되었으며, UN기준에서는 과망간산칼륨, 과요오드산칼륨, 질산칼륨, 과요오드산나트륨, 크롬펙물은 UN1등급, 차아염소산칼륨은 UN2등급에 해당되었다.

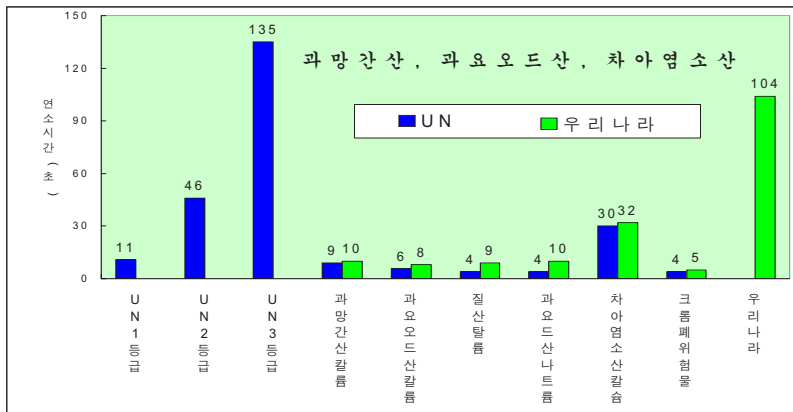


그림 9. 과망간산, 과요오드산, 차아염소산 연소시험결과

3. 1. 5 과황산염, 산화물, 염소화이소시아눌산 시험결과

그림 10. 에서 보는바와 같이 과황산염류,산화물, 염소화이소시아눌산은 우리나라 기준이나, UN기준 모두 불연으로 비위험물로 판정 되었다.

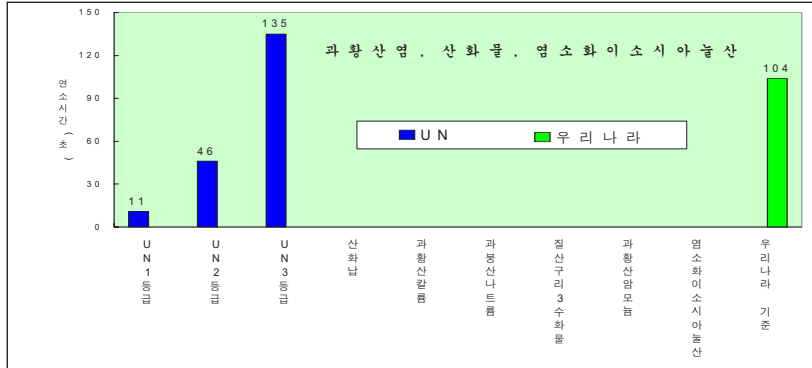


그림 10. 과황산염, 산화물, 염소화이소시아눌산 연소시험결과

3. 1. 6 낙구식 타격감도 시험결과

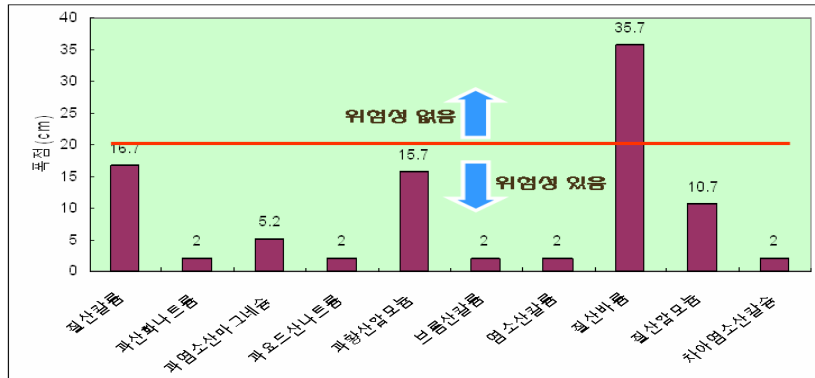


그림 11. 낙구식타격감도 폭점 시험결과

그림 11.에서 보는바와 같이 표준물질인 질산칼륨 폭점은 16.7cm 이며, 과산화나트륨나트륨 2.0cm이하, 과요오드산나트륨 2.0cm, 브롬산칼륨 2.0cm, 염소산칼륨 2.0cm, 차아염소산칼륨 2.0cm이하, 질산암모늄 10.7cm, 과염소산마그네슘 5.2cm, 과황산암모늄 15.7cm 그리고 질산바륨은 35.7cm 비위험물로 나타났다. 이 시험결과를 살펴보면 과산화 성분이 포함된 물질들은 외부 충격에 민감하게 폭발성을 갖고 있으며, 질산성분을 갖는 물질들은 충격에는 덜 민감한 물질임을 알 수 있었다.그리고 산화성고체 물질에 따른 연소 시험(우리나라) 결과와 충격감도에 따른 상관관계에 대하여 살펴 보았다.그림 12. 에서 보는바와 같이 연소 시간이 짧은 물질은 충격민감성을 나타내는 폭점도 낮은 경향성을 나타내고 있다 하지만 과염소산나트륨은 예외 물질인것을 알았다.

3. 1. 6 연소시험과 낙구식타격감도 시험결과

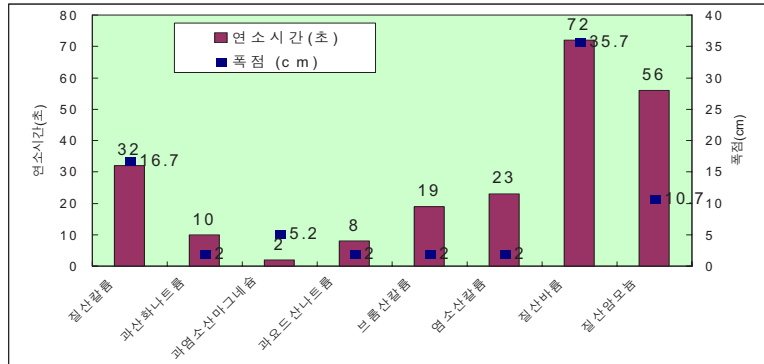


그림 12. 연소시험 과 낙구식타격감도과의 상관관계

4. 결론

본 연구의 목적은 화학물질에 대한 국제적인 환경변화에 대응하기 위하여 물리·화학적 특성에 관한 판정방법의 선진화 하고자 국내외 시험방법으로 수행하였다. 시험에 있어서는 1차적으로 산화성고체 35종에 대하여 위험물안전관리법과 UN Test법으로 시험하여 이들의 연관성을 도출하고 국내실정에 맞는 선택가능방식(Building block approach)인 산화성고체 시험방법을 제시하였다.

첫째 산화성고체 시험은 UN연소시험이 우리나라 위험물안전관리법 연소시험 위험도 범위보다 넓게 기준을 정하여 관리하고 있다. UN 범위는 UN 1등급 11초, 2등급 46초, 3등급 135초, 우리나라 범위는 104초 이하로 규정하고 있다.

둘째 산화납, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 염소화이소시아눌산 등과 같은 비위험물은 우리나라, UN 모두 불연으로 나타났다.

셋째 연소시험에 있어서 우리나라는 표면연소시험, 심부연소시험의 공정상의 차이로 UN연소시험이 약 1 ~29초 짧게 나타나 시험기준이 엄격함을 알 수 있었다.

넷째 시료 : 목분(셀룰로오스)의 비율은 4 : 1의 비율이 1 : 1비율보다 짧은 경향성이 있었다.

다섯째 연소시간이 짧은 물질은 낙구식타격감도시험에서도 폭점이 낮음을 알 수 있었다.

따라서 산화성고체의 시험방법은 우리나라 물질군으로 분류 하는것 보다는 위험도에 따라 정확하게 1등급, 2등급, 3등급으로 분류하는 UN연소시험기준을 도입 하는것이 바람직 할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 2007년 소방방재청 “인적재난안전기술개발사업” 연구비로 수행된 내용으로 이루어졌으며, 이를 수행 하도록 지원한 한국표준과학연구원(KRISS) 인적재난안전기술개발사업단 예게도 감사를 드립니다.

참고문헌

1. GHS제도 시행에 따른 분류체계 표준화 사업 , 신업자원부 기술표준원 2004. 11. 30
2. 위험물 표시제 연구, 한국소방검정공사, 2004. 12. 30
3. GHS 국내 이행방안 연구 국립환경연구원 2005. 3
4. 위험물 분류·표지의 국제표준화(GHS) 연구 한국소방검정공사, 2006. 11. 31
5. GHS에 대응한 화학물질의 분류 및 표지정보의 제공(II) 산업안전보건연구원 2007. 11. 30
6. 화학물질의 유해·위험성을 위한 물리화학적 특성 실험연구 산업안전보건연구원 2007. 11. 30