

자기반응성물질의 화재·폭발 위험성 평가

이봉우, 송 학, 문덕인, 이창우*
한국소방산업기술원, *한국사이버대학교

Risk Evaluation of Fire and Explosion Considering the Property of Self-Reactive Materials

Lee, Bong Woo · Song, Haak · Moon, Deog In · Lee, Chang Woo*

요 약

최근 급속히 발전하고 있는 과학기술과 산업발달에 따라 화학물질, 위험물의 사용, 저장 및 운송물이 날로 증가하고 있다. 이러한 물질들은 우리의 일상생활과 인류문화 발전에 크게 기여하고 있지만 인화성, 폭발성 등의 잠재위험성을 가지고 있다. 세계 각국은 물질의 분류와 표시가 달라 국제무역에서 많은 사고가 증가하고 있는 실정이다. 이 연구의 목적은 자기반응성물질의 화재 폭발 위험성을 평가하고, 국제적인 시험방법과 국내 시험방법으로 시험하여 연관성 및 상관관계를 알아보고 선진화된 시험방법을 국내실정에 적합하게 제시하는데 있다.

1. 서 론

최근 급진적으로 산업과 과학기술이 발전함에 따라 위험물질의 사용이 점점 증가하여 이로 인한 화재폭발 등의 위험성이 날로 증가하고 있다. 위험물질은 인화성, 폭발성 등의 각종 위험성을 내포하고 있어 제조, 저장 및 취급 등의 부주의로 대형사고가 많이 발생하고 있다. 따라서 국내 산업용으로 사용되는 자기반응성/폭발성물질들을 국내·외 시험방법으로 테스트한 결과로 정확하게 안전관리 하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

자기반응성물질 시험샘플은 국내에서 많이 사용되고 있는 산업용물질을 선택하였다. 표준물질로는 98% Benzoyl Peroxide, 99% 2, 4-dinitrotoluene 유통되는 물질로는 98% Dicumyl peroxide, 98% 2, 2-Azobisisobutyronitrile, 71% Azodicarbonamide, Nitromethane 88% in Methanol 등을 사용하였다.



Figure 1. Self-reactive materials

2.2. 실험장치 및 시험방법

위험물은 그 물질 자체의 물성 및 종합적인 유형에 따라 위험물안전관리법에서는 제1류~제6류로 분류하고 있다. 화학물질의 국제적인 무역 환경변화에 대응하기 위해 이들의 분류 및 시험방법도 선진화 되어야 한다. 국내 시험방법인 폭발성 평가 시험방법으로 TA Instrument사의 시차주열량계(DSC)를 사용하였으며, 승온속도를 10°C/min 시료량은 2.0mg 으로 하여 질소분위기 하에서 측정하였다. 폭발성 시험이므로 밀폐셀을 이용하여 발열개시 온도 및 발열량을 측정하여 위험성을 평가하였다. 국내 가열분해성 시험방법으로는 Kuramochi Co.(일본) 압력용기 시험기를 사용하였다. 오리피스 구경은 0.6, 1.0, 9.0mm를 사용하였고, 40°C/min으로 승온시키면서 측정하였다. UN Test Method의 압력탱크시험은 오리피스 구경 1.0mm ~ 24.0 mm를 사용하였으며 시험물질은 오리피스 구경에 따라 온도 상승에 따른 압력으로 파열판이 파열되는지 여부에 따라 위험도의 크기를 판정 하였다.



Figure 2. DSC

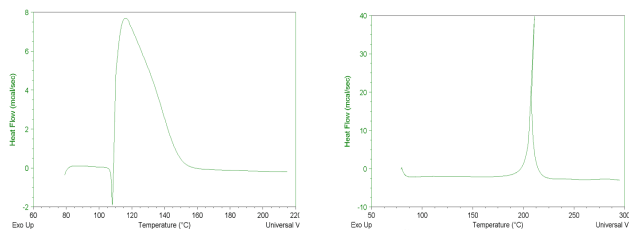


Figure3. DSC graph(98% Benzoyl peroxide, Azodicarbonamide)



Figure 4. Pressure vessel tester and orifices and rupture of the disc

Table 1. Comparison of methods of Domestic test and UN test

시험방법	기준	위험물안전관리법	UN-TDG
가열분해성 시험방법		압력용기 (오리피스: 0.6mm, 1mm, 9mm)	압력탱크시험 (오리피스 : 1.0mm,1.2mm,2.0mm,3.0mm,3.5mm,5.0mm, 6.0mm,8.0mm,9.0mm,12.0mm,16.0mm,24.0mm)
폭발성 시험방법		시차주사열량시험기(DSC)	시간/압력시험

3. 결과 및 고찰

3.1 DSC시험 결과 (6종)

자기반응성물질 6종에 대한 화학적 반응의 위험도를 평가하기 위하여 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 측정된 각각의 물질에 대한 발열개시온도와 발열량은 Table 2.와 같다.

Table 2. DSC Results in nitrogen of Self-Reactive Materials.

순번	품명	DSC	
		발열개시온도(℃)	발열량(cal/g)
1	Benzoyl Peroxide(98%)	109	285
2	2, 4-dinitrotoluene(99%)	309	501
3	Dicumyl peroxide(98%)	160	267
4	2, 2-Azobisisobutyronitrile(98%)	116	291
5	Azodicarbonamide(71%)	107	155
6	Nitromethane 88% in Methanol	48	16

3.2 압력용기/압력탱크 시험 결과 비교

자기반응성 물질 6종에 관한 국내 압력용기 시험과 압력탱크(UN-TDG)시험방법에 따른 비교 결과이다. 국내는 0.6mm, 1.0mm, 9mm 3가지 오리피스로 시험하여 위험도를 평가하고 UN시험은 1.0mm, 1.2mm, 2.0mm, 3.0mm, 3.5mm, 5.0mm, 6.0mm, 8.0mm, 9.0mm, 12.0mm, 16.0mm, 24.0mm 12가지 오리피스로 세분화하여 위험도를 평가한다. Azodicarbonamide (71%), Nitromethane 88% in Methanol의 경우 파열판이 파열되지 않았으며, 표준물질인 Benzoyl Peroxide(98%)는 오리피스 24mm에서도 파열판이 파열되었다.

Table 3. Results of pressure vessel/tank test

순번	품명	압력용기 시험			UN-TDG(압력탱크) 시험											
		0.6 mm	1.0 mm	9.0 mm	1.0 mm	1.2 mm	2.0 mm	3.0 mm	3.5 mm	5.0 mm	6.0 mm	8.0 mm	9.0 mm	12.0 mm	16.0 mm	24.0 mm
1	Benzoyl Peroxide(98%)	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o
2	2, 4-dinitrotoluene(99%)	o	o	x	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x	x	x
3	Dicumyl peroxide(98%)	o	o	x	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x	x	x
4	2, 2-Azobisisobutyronitrile(98%)	o	o	x	o	o	o	o	o	o	o	x	x	x	x	x
5	Azodicarbonamide(71%)	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
6	Nitromethane 88% in Methanol	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

3.3 결과 고찰

그림 5는 국내 위험물 안전관리법의 DSC 시험결과를 나타낸 그래프이다. 기준선을 바탕으로 위험성 없음과 위험성 있음으로 단순하게 위험도가 평가된다. 이는 압력용기 시험 결과 데이터와 동일하며 자기반응성 물질의 가열분해성 및 폭발성을 보는 두 가지 시험은 상관관계가 있다고 볼 수 있다. Dicumyl peroxide(98%)의 경우 DSC 시험과정에서는 위험물과 비위험물의 경계에 놓였으나 압력탱크 시험에서는 오리피스 3.5mm에서 파열판이 파열된 것으로 보아 열분석시험보다는 압력용기시험이 자기반응성 시험에 있어 더 강화된 시험이라는것을 알 수 있었다. 시험결과로 보아 국내 압력용기 시험과 UN-test인 압력탱크 시험은 연관성을 가지고 있음을 알 수 있었다. 그러나 국내 압력용기 시험이 2, 2-Azobisisobutyronitrile, Dicumyl peroxide(98%), 2, 4-dinitrotoluene(99%) 3가지 물질의 위험도를 구분하지 못한 반면 UN-test인 압력탱크 시험결과는 Benzoyl Peroxide(98%), 2, 2-Azobisisobutyronitrile(98%), Dicumyl peroxide(98%), 2, 4-dinitrotoluene(99%)순으로 자기반응위험성이 크게 나타났으며 구체적인 위험등급분류가 가능하였다. 위험물안전관리법에서 오리피스 9mm에서 파열판이 파열되면 지정수량 10kg, 1mm에서 100kg, 0.6mm에서 200kg인 것과 유사하게 압력탱크 시험의 경우 오리피스가 9.0 ~24.0 사이에서 파열판이 파열되면 “격렬” 오리피스 3.5 ~ 8.0사이에서 파열판이 파열되면 “중간” 오리피스 1.2 ~ 3.0사이에서 파열판이 파열되면 “낮음” 오리피스 1에서 터지지 않을 때 “아니오”로 판정된다. 국내에서는 DSC 및 압력용기 두가지 시험 중 한가지에 해당되면 위험물로 판정하고 있다.

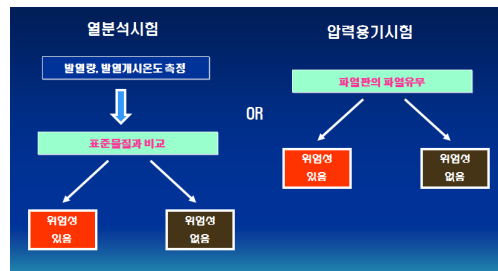
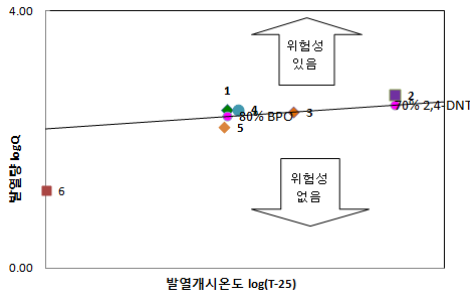


Figure 5. Results of DSC in Domestic

Figure 6. Comparison of criteria of Domestic test

Table 4. tests results of Domestic criteria and UN criteria.

순번	품명	판정	DSC	압력용기	압력탱크
1	Benzoyl Peroxide(98%)	위험물	위험물	위험물(지정수량 : 10kg)	위험물(격렬)
2	2, 4-dinitrotoluene(99%)	위험물	위험물	위험물(지정수량 : 100kg)	위험물(낮음)
3	Dicumyl peroxide(98%)	위험물	위험물	위험물(지정수량 : 100kg)	위험물(중간)
4	2, 2-Azobisisobutyronitrile(98%)	위험물	위험물	위험물(지정수량 : 100kg)	위험물(중간)
5	Azodicarbonamide(71%)	비위험물	비위험물	비위험물	비위험물
6	Nitromethane 88% in Methanol	비위험물	비위험물	비위험물	비위험물

4. 결 론

국내 압력용기시험과 UN방법인 압력탱크시험의 물리·화학적 특성 시험결과를 도출하여 이들의 결과에 대한 연관성을 도출하고, 국내 실정에 적합한 선택가능방식(Building Block Approach)인 자기반응성물질의 선진형 위험성 시험방법을 제시 하였다.

첫째, 국내 DSC 시험과 압력용기 시험은 서로 상관관계를 있었으며, DSC에서 위험물로 판정된 물질은 압력용기 시험에서도 위험물로 판정되었다.

둘째, 국내 위험물안전관리법에 따른 자기반응성시험 데이터와 UN-test 시험데이터는 위험성 판정에 있어 유사한 결과를 보였다. 하지만 유사한 상관관계라도 UN-test 방법이 더 세분화되어 구체적으로 위험도를 나눌 수 있다는 점에서 선진화된 좋은 시험방법임을 알 수 있다.

참고 문헌

1. 기술표준원 “GHS제도 시행에 따른 분류체계 표준화 사업”, (2004).
2. 한국소방검정공사, “위험물 분류·표지의 국제 표준화(GHS) 연구”, (2006).
3. 정부합동추진위원회, “화학물질의 분류 및 표지에 관한 세계조화시스템(GHS)”, (2006).
4. 소방방재청, “위험물안전관리법시행규칙”, (2008).
5. UN, Recommendation of the transport of dangerous Goods “manual of Tests and Criteria” Fifth revised edition United nations (2009).
6. UN, Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, Second Revised edition (2011).