



자연발화성물질 및 금수성물질의 위험성 평가

Assesment for Hazardous Characteristics of Pyrophoric and Substances, in contact with water, emit Flammable Gases

이봉우, 송 학, 황철홍

Lee, Bong Woo ·Song Haak, Hwang, Cheol-Hong

한국소방산업기술원 대전대학교

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 자연발화성 물질 및 금수성 물질의 화재 위험성을 평가하고, 국제적인 시험방법과 국내 시험방법으로 시험하여 연관성 및 상관관계를 알아보고 선진화된 시험방법을 국내실정에 적합하게 제시하는데 있다.

1. 서 론

전 세계적으로 사용되는 산업용 화학물질은 약 10만 여종, 국내에서는 약 4만 여종이 유통되고 있으며, 이중 위험물질은 2,500여종이 있다. 위험물질은 인화성, 폭발성 등의 각종 위험성을 내포하고 있어 제조, 저장 및 취급 등의 부주의로 대형사고가 많이 발생하고 있다. 따라서 국내 산업용으로 많이 사용되는 자연발화성 물질 및 금수성 물질을 국내·외 시험방법으로 테스트한 결과로 사전에 정확하게 안전관리 및 응급시 적합한 대응을 하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

자연발화성 물질 및 금수성 물질의 시험샘플은 국내에서 많이 유통되고 있는 산업용 물질을 선택하였다.

Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV), Tetrakis(ethylmethylamido)hafnium, N,N'-bis(1,1-dimethylethyl)-silanediamine, 1-ButylprolidinetrimethylAluminum, Cyclopentadienyl trisdimethylaminozirconium, Bis (diethylamino) silane, t-Butylimino tris (diethylamino) tantalum, Tris-Dimethylamino Antimony, Triethylgallium, Trimethylindium, Butyllithium의 11종을 시험하였다.

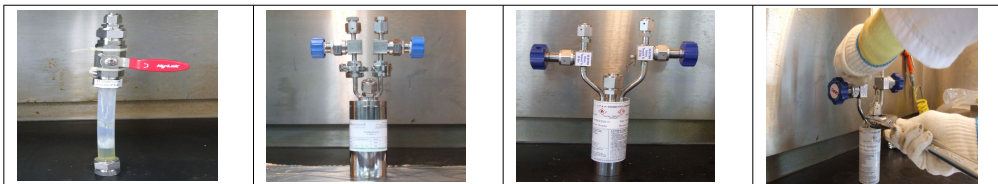


Figure 1. Pyrophoric materials

2.2. 실험장치 및 시험방법

위험물안전관리법에서 위험물은 그 물질 자체의 물리적 물성 및 종합적인 유형에 따라 제1류~제6류로 분류하고 있다. 자연발화성 물질은 대부분 금수성물질의 위험성을 동시에 나타내고 있기 때문에 자연발화성 물질 및 금수성 물질로 분류되고 있다. 시험 환경 조건은 온도 2

0℃ 습도 50%, 1기압에서 실시하였으며, UN-TDG 시험 또한 같은 환경조건에서 실시하였다. 위험물안전관리법상의 자연발화성 고체의 시험방법은 시험물품 1cm³을 70mm 자기위에 설치한 90mm인 여과지의 중앙에 두고 10분 이내 자연발화 여부를 관찰하며, 액체의 시험방법은 70mm 자기위에 설치한 90mm인 여과지의 중앙에 0.5cm³을 주사기로 균일한 속도로 30초간 떨구고 10분 이내 자연발화 물성을 관찰한다. UN-TDG의 자연발화성 액체 시험방법은 자기컵에 실리카겔을 넣고 시험물품 5ml를 넣은 후 5분 이내 자연발화 여부를 관찰하며, 자연발화 고체 시험의 경우 1~2ml를 1m 높이에서 비연소성 표면에 낙하시켜 5분 이내 자연발화 여부를 관찰한다.

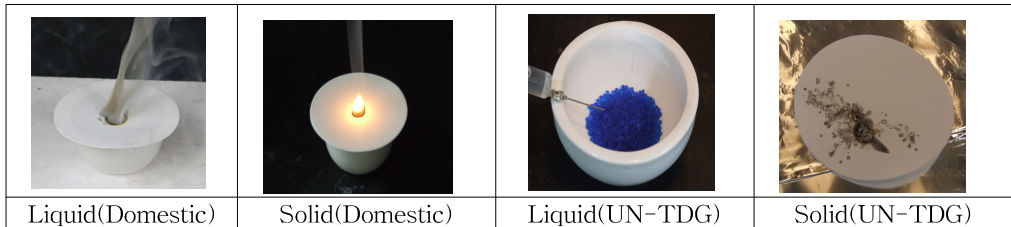


Figure 2. Test of Spontaneously combustible materials(Comparison of method of domestic and UN-TDG)

위험물안전관리법에 의한 금속성 물질의 시험방법은 500ml 비이커 바닥에 여과지 침하방지대를 설치하고 그 위에 직경 70mm의 여과지를 놓은 후 여과지가 뜨도록 침하방지대의 상면까지 순수한 물을 넣고 시험물품 50mm³을 여과지의 중앙에 둔 상태에서 발생하는 가스가 자연발화 하는지 여부를 관찰한다.

만약 자연발화하지 않으면 화염을 가까이 하여 착화시키고, 착화되지 않는 경우에는 가스발생량을 측정한다. 가스발생량은 원구플라스크에 샘플 2g, 40℃의 수조에 넣고 물 50cm³을 신속히 가한 후 교반하면서 1시간마다 5회 측정한다. UN-TDG 물반응성 시험방법은 직경 2mm 정도의 시험물품을 20℃ 증류수 통에 넣고 자연발화여부를 관찰하며, 반응이 없을 때에는 증류수 위에 여과지를 띄우고 그 가운데 소량의 시험물품을 두고 자연발화 여부와 가연성가스 발생여부를 관찰한다. 이 시험후에도 판정이 어려울시는 시험물품 25g을 충분히 넣고, 낙하용 깔때기로 물을 낙하시켜 발생가스량을 측정한다. 가스가 전부 측정되는 시간을 기록하며, 1시간 간격으로 7시간에 걸쳐 가스의 발생량을 측정하며, 7시간 후에도 계속 가스가 발생되면 최대 5일 동안 측정한다.

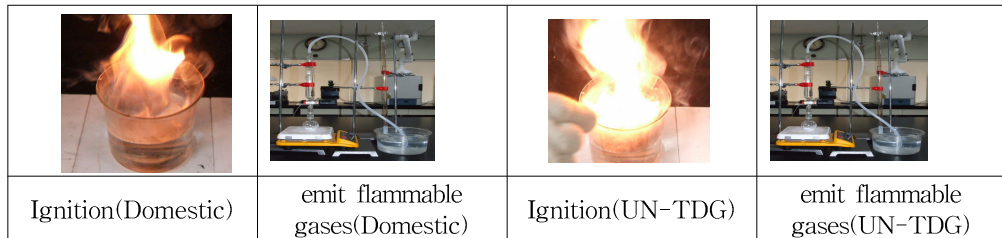


Figure 3. Test of Water-Prohibitive materials, emit flammable gases(Comparison of method of Domestic and UN-TDG)

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

기준 시험방법		위험물안전관리법	UN-TDG
자연발화성 시험방법	시료량	0.5ml	5ml
	시험시간	10분(여과지)	5분(자기제림의 실리카겔)
	횟수	5회	6회
물반응성 시험방법	시료량	50mm ³	직경 2mm
	시험시간	즉시	즉시
	횟수	5회	-
가연성가스량 측정방법	시료량	2g	최대 25g
	시험시간	5시간	7시간~ 최대 5일
	횟수	5회	3회

3. 결과 및 고찰

3.1. 자연발화성 물질 및 금속성 시험 결과 (11종)

자연발화성 물질 및 금속성 물질에 대한 11종의 시험결과는 다음과 같다. 대부분의 시험물품은 대기중의 공기와 접촉하기만 하면 자연발화하기 때문에 주사기나 피펫으로 옮겨 담기도 전에 바로 자연발화하였다. 시험 어느 단계에서든지 자연발화되는 경우 위험성으로 인해 가스량 측정 등 더 이상의 시험은 진행하지 않았다.

Table 2. Result of Test for various materials

순번	품명	자연발화성 시험		물반응성 시험		가스량 측정 시험	
		발화횟수/ 시험횟수 (Domestic Law)	발화횟수/ 시험횟수 (UN TDG)	착화횟수/ 시험횟수 (Domestic Law)	발화횟수/ 시험횟수 (UN TDG)	Domestic Law	UN TDG
1	Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV), 100%	0회/5회	0회/6회	5회/5회	5회/5회	-	600/kg·hr 이상-
2	Tetrakis(ethylmethylamido)hafnium, 100%	5회/5회	6회/6회	5회/5회	5회/5회	-	-
3	Silanediamine,N,N'-bis(1,1-dimethylethyl), 100%	0회/5회	0회/6회	0회/5회	0회/5회	240l/kg·hr	200/kg·hr 이상
4	1-ButylprolidinetrimethylAluminum,100%	5회/5회	6회/6회	5회/5회	5회/5회	-	-
5	Cyclopentadienyl trisdimethylamino zirconium,100%	0회/5회	0회/6회	5회/5회	5회/5회	-	200/kg·hr 이상
6	Bis (diethylamino) silane, 100%	0회/5회	0회/6회	0회/5회	0회/5회	264l/kg·hr	200/kg·hr 이상
7	t-Butylimino tris (diethylamino) tantalum, 100%	0회/5회	0회/6회	5회/5회	5회/5회	-	200/kg·hr 이상
8	Tris-Dimethylamino Antimony, 100%	0회/5회	0회/6회	5회/5회	5회/5회	-	600/kg·hr 이상
9	Triethylgallium, 100%	5회/5회	6회/6회	5회/5회	5회/5회	-	-
10	Trimethylindium, 100%	5회/5회	6회/6회	5회/5회	5회/5회	-	-
11	Butyllithium (Hexane 76%)	5회/5회	6회/6회	5회/5회	5회/5회	-	-

3.2. 결과 고찰

시험 결과 두 기준 모두 유사한 시험결과를 나타냈으며, 자연발화성 시험에 있어서 국내 위험물안전관리법 시험물품은 0.5ml인 반면 UN기준은 5ml의 충분한 양으로 시험을 진행하므로 더욱 명확하게 관찰 할 수 있었고, 가스량 측정시험에서도 국내시험방법은 2g인 반면 UN-TDG 시험은 최대 25g으로 10배 이상의 시험물품을 사용하여 시험을 진행하였다. 물 반응성 시험은 물과 접촉하거나 민감하게 공기중의 수분과도 접촉하여 발화하였다. 점화원을 가까이 하였는데도 점화하지 않는 경우 가스발생량을 측정하여 위험성을 판단하였다. 국내 위험물안전관리법은 가연성 가스발생량이 시간당 200l/kg 이상이면 위험물로 판정하는 반면에 UN 기준의 경우 가연가스의 발생량으로 위험등급을 분류하였다. 판

정방법은 가연성 가스 발생이 시간당 600l/kg 이상이면 구분 1, 시간당 20l/kg 이상이면 구분 2, 시간당 1l/kg 이상이면 구분 3으로 세분화하여 구분한다. 위험물 구분에 있어서 위험물 안전관리법은 물질군으로 나뉘게 되어 3류 위험물로 분류하게 되는데 UN-TDG 분류는 자연발화성 물질과 물반응성 물질로 Class가 분류되며 세부적으로는 구분(Category)로 세분화되게 관리할 수 있었다.

Table 3. Criteria of tests

순번	품 명	판정			
		Domestic Law	구분	UN-TDG (Class)	구분 (Category)
1	Tetrakis(dimethylamido)titanium(IV),	자연발화성 물질 및 금수성 물질(3류)	유기금속화합물	물반응성물질(4.3)	구분 1
2	Tetrakis(ethylmethylamido)hafnium,	자연발화성 물질 및 금수성 물질(3류)	유기금속화합물	자연발화성물질(4.2) 물반응성물질(4.3)	구분 1 구분 2
3	Bis(1,1-dimethylethyl) silanediamine	자연발화성 물질 및 금수성 물질(3류)	금속의 수소화물	물반응성물질(4.3)	구분 2
4	1-ButylprolidinetrimethylAluminum	자연발화성 물질 및 금수성 물질(3류)	알킬알루미늄	자연발화성물질(4.2)	구분 1
5	Cyclopentadienyl trisdimethylamino zirconium	자연발화성 물질 및 금수성 물질(3류)	유기금속화합물	물반응성물질 (4.3)	구분 2
6	Bis (diethylamino) silane,	자연발화성 물질 및 금수성 물질(3류)	유기금속화합물	물반응성물질(4.3)	구분 2
7	t-Butylimino tris (diethylamino) tantalum	자연발화성 물질 및 금수성 물질(3류)	유기금속화합물	물반응성물질(4.3)	구분 2
8	Tris-Dimethylamino Antimony	자연발화성 물질 및 금수성 물질(3류)	유기금속화합물	물반응성물질(4.3)	구분 1
9	Triethylgallium	자연발화성 물질 및 금수성 물질(3류)	유기금속화합물	자연발화성물질(4.2) 물반응성물질(4.3)	구분 1
10	Trimethylindium	자연발화성 물질 및 금수성 물질(3류)	유기금속화합물	자연발화성물질(4.2)	구분 1
11	Butyllithium	자연발화성 물질 및 금수성 물질(3류)	알킬리튬	자연발화성물질(4.2) 물반응성물질(4.3)	구분 1

4. 결 론

본 연구는 자연발화성 물질 및 금수성 물질을 국내 시험방법과 UN방법으로 시험결과를 비교하여 이들의 결과에 대한 연관성을 도출하고, 국내 실정에 적합한 선택가능방식 (Building Block Approach)인 자연발화성 물질 및 금수성 물질의 선진형 위험성 시험방법을 제시하고자 하였다.

첫째, 국내 자연발화성 시험 및 금수성물질 시험과 UN-TDG 시험은 서로 상관관계를 갖고 있어, 국내에서 위험물로 판정된 물질은 UN 시험에서도 위험물로 판정되었다.

둘째, 국내 위험물안전관리법과 UN시험은 동일한 시험 결과를 보였다. 하지만 유사한 상관관계라도 자연발화성 및 물반응성 시험방법 중 UN-test 방법이 더 세분화되어 구체적으로 위험도를 나눌 수 있으며, 응급시 정확한 대응방법을 적용할 수 있다는 점에서 좋은 시험방법이라고 볼 수 있다.

참고 문헌

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