산업재해예방
안전보건공단
산업안전보건연구원

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

페인트용 안료 및 폐기물의 물리적위험성 평가

2020년도 화학물질 위험성평가 보고서

페인트용 안료 및 폐기물의 물리적위험성 평가

요 약 문

본 위험성평가에서는 최근 지속적으로 발생하고 있는 폐기물 처리사업장의 사고와 관련하여 사고사례 및 재해발생 현황을 살펴보고, 2020년 울산 소재 지정폐기물 처리사업장에서 발생한 화재폭발 사고의 기인물과 연관된 페인트용 안료의 물리적위험성 평가를 실시하였다.

국가통계포털 자료에 의하면 2014년 이후 지정폐기물 발생량은 매년 증가하고 있으며, 이중에서 폐페인트 및 폐락카는 연평균 약 16만 톤이 발생하여 약 56 %인 8만 7천톤이 소각방법에 의해서 처리되는 것으로 조사되었다. 그리고 안전보건공단 통계 시스템에 의하면 2019년 12월 기준 폐기물처리업이 포함된 위생 및 유사서비스업의 재해율은 10년 전보다는 30 % 이상 감소했으나, 광업(21.34), 건설업(1.04), 임업(1.02) 다음으로 높아서 전체 업종의 평균 재해율(0.54)보다 약 2배인 1.01로 조사되었다. 그리고 2010년부터 2019년까지 위생 및 유사서비스업에서 사고부상자 및 업무상 사고사망자가 발생한 재해를 기준으로 중복된 사례를 제외한 총 475건을 분석한 결과, 위생 및 유사서비스업 전체의 사고발생 경향은 연 평균 48건으로 10년 전과 비교하여 전반적으로 감소하는 경향에 있는 것으로 나타났다. 폐기물에 의한 사고는 10건으로 해당 업종에서 발생한 사고의 약 20 %를 차지하였으나, 전체 사고에서 차지하는 비율의 뚜렷한 감소경향은 나타나지 않았다.

평가대상 시료에 대하여 레이저회절법을 이용한 건식 입도분석결과, 모든 시료의 평균입자 크기가 체적기준 (0.6 ~ 1.7) ㎛ 범위에 있었으며, 이는 분진폭발의 잠재적 위험성을 평가하는 임계값 기준(유기물 분진은 500 ㎛ 이하, 금속분진은 100 ㎛ 이하)의 이하이며, 입자크기 관점에서 분진폭발의 위험성이 있는 것으로 평가되었다. 그리고 TGA 및 DSC를 이용한 열적 안정성 평가에서 질량감소가 시작되는 온도는 모든 시료에서 150 ℃ 이상으로 시료 내에 수분 등의 휘발분은 무시할 수 있는 수준이었으며, 급격한 질량감소나 발열 peak 이 발생하기 시작하는 온도는 300 ℃ 이상으로 통상의 조건에서는 열적으로 안정한 것으로 평가되었다. 자연발화점 시험결과에서 평가 대상 시료는 약 (0.2 ~ 0.4) g/㎤ 의 다양한 겉보기 비중을 갖고 있으며, 395 ℃를 보인 시료6을 제외하고 (300 ~ 350) ℃범위에서 자연발화현상이 나타나는 것으로 평가되었다.

화재발생의 가능성을 살펴보기 위해서 실시한 충격 및 마찰감도 시험결과에서는 약

40 J의 충격에너지에 대해서 모든 시료가 민감하지 않은 것으로 나타났으며, 마찰감도의 경우는 시료4와 시료5를 제외한 4종의 시료가 1/6폭점을 기준으로 (6 ~7) 등급의 마찰등급을 갖는 것으로 평가되었다. 그리고 화재확대의 가능성을 살펴보기 위해서 실시한 연소거동 및 부유분진의 폭발 가능성 평가에서 시료2, 시료4 및 시료5는 훈연에 의한 연소전파가 발생하여 화재확산의 가능성이 있는 “CC4”의 연소등급을 갖는 것으로 평가되었으며, 모든 시료의 부유분진은 충분한 점화에너지가 주어지는 경우에 점화 및 화염전파가 발생하였다. 특히 시료2, 시료4 및 시료6은 200 m bar/sec 이하의 분진폭발 지수를 나타내서 St1에 해당하는 폭발등급을 갖는 것으로 평가되었다. 이상의 결과를 종합하면 평가 대상 시료 중 일부는 마찰이나 300 ℃이상의 고온에서 산화반응에 의한 발열반응이 발생되어 조건에 따라서 부유분진의 점화원으로 작용될 수 있으며, 형성된 부유분진은 충분한 에너지에 의해서 착화되어 폭발압력을 발생시키는 분진폭발의 위험성이 있는 것으로 평가되었다.

따라서 이러한 특성을 갖는 물질을 폐기물로 취급하는 폐기물 처리공정에서는 취급물질과 관련된 정확한 정보를 확보하여 작업자에게 이상발생에 대한 대응조치를 포함한 충분한 교육을 실시하고, 사업장에 반입되는 물질을 특성별로 구분하여 처리하는 등 보다 안전한 방법으로 작업방식을 변경하여 유사한 화재폭발 사고를 예방하기 위한 노력이 필요하며, 법적으로 규정된 최소한의 소방 설비 이외에 화재가 발생하는 경우에 이의 확산을 방지하기 위한 자동 소화설비 등 안전관련 설비의 개선을 추가적으로 고려할 필요가 있다.

중심어 : 지정폐기물, 페인트용 안료, 열중량분석(TGA), 시차주사열량분석(DSC), 자연발화점, 연소거동, 충격 및 마찰감도, 분진폭발

차 례

요 약 문

Ⅰ. 서 론 1

1. 개요 1
2. 폐기물 처리 사업장 관련 사고현황 3
3. 평가대상 공정 및 사고개요 8
4. 평가범위 및 항목 11

Ⅱ. 평가장비 및 방법 14

1. 입도분석 14
2. 열중량분석 16
3. 시차주사열량분석 18
4. 자연발화점시험 20
5. 낙추타격감도시험 23
6. 마찰감도시험 26
7. 연소거동시험 29
8. 분진폭발가능성 평가시험 31

Ⅲ. 결과 및 고찰 34

1. 입도분석 결과 34
2. 열중량분석 결과 38
3. 시차주사열량분석 결과 45

4. 자연발화점 분석결과 ········ 50

5. 낙추타격감도 평가결과 ········ 55

6. 마찰감도 평가결과 ········ 57

7. 연소거동 평가결과 ········ 61

8. 분진폭발가능성 평가결과 ········ 65

9. 평가결과와 사고공정의 잠재적 위험성 ········ 72

IV. 요약 및 결론 ········ 74

참고문헌 ········ 76

표 차 례

<표 1> 최근 6개월 간 폐기물 처리 사업장 화재폭발 사고사례 ··········· 7

<표 2> 평가대상 물질의 구성성분과 특징 ··········· 12

<표 3> 평가항목 별 시험방법 및 고려사항 ··········· 13

<표 4> 입도분석의 재현성 최대허용편차 ··········· 15

<표 5> TGA 사양 ··········· 17

<표 6> DSC mesuring sell 사양 ··········· 19

<표 7> 자연발화점 반복 허용차 ··········· 22

<표 8> 낙추타격시험의 시험규격별 주요 내용 비교 ··········· 24

<표 9> 낙추타격시험의 폭발/불폭발 판정기준 ··········· 25

<표 10> KS M 4802-4.2.1에 따른 낙추감도 등급표 ··········· 25

<표 11> 마찰 감도 시험기의 추와 하중(N)의 관계 ··········· 27

<표 12> 마찰 감도 폭발/불폭발의 판정기준 ··········· 28

<표 13> 마찰감도등급표 ··········· 28

<표 14> 연소특성에 따른 연소거동 판정 ··········· 30

<표 15> 분진폭발 특성 항목별 시험규격 ··········· 33

<표 16> 시료별 입도분석 결과요약 ··········· 37

<표 17> 평가대상 시료에 대한 열중량분석 결과 요약 ··········· 44

<표 18> 평가대상 시료의 열안정성 분석결과 요약 ··········· 49

<표 19> 평가대상 시료의 자연발화점 분석결과 요약 ··········· 54

<표 20> NF T 20-038에 의한 낙추타격감도 평가결과 요약 ··········· 55

<표 21> 시료1에 대한 마찰감도 평가 ··········· 57

<표 22> 시료2에 대한 마찰감도 평가 ··········· 58

<표 23> 시료3에 대한 마찰감도 평가 ··········· 58

<표 24> 시료4 및 시료5에 대한 마찰감도 평가 ··········· 59

<표 25> 시료6에 대한 마찰감도 평가 ··········· 60

<표 26> 시료별 마찰감도 평가결과 요약 ······ 60
<표 27> 시료별 연소거동 평가결과 요약 ······ 64
<표 28> 시료별 분진폭발가능성(Modified Hartman) 평가결과 요약 ······ 67
<표 29> 시료2의 분진폭발가능성(20L) 평가결과 요약 ······ 66
<표 30> 시료4의 분진폭발가능성(20L) 평가결과 요약 ······ 69
<표 31> 시료6의 분진폭발가능성(20L) 평가결과 요약 ······ 70
<표 32> 20L 장치에 의한 분진폭발 특성 평가결과 요약 ······ 70
<표 33> 분진의 폭발등급 분류 기준 ······ 71

그 림 차 례

[그림 1] 주요업종별 지정 폐기물발생비율 및 연도별 총 발생량 변화 ·········1
[그림 2] 지정 폐기물 종류별 연도에 따른 발생비율 변화 ································2
[그림 3] 10년간 업종별 재해율변화(광업, 임업, 어업, 농업 제외) ···················4
[그림 4] 연간 “위생 및 유사서비스업” 및 폐기물 관련 재해발생 경향(KOSHA) ·················5
[그림 5] 폐기물재활용시설 및 처리시설에서 화재발생 현황 : 국가화재정보센터 ···············5
[그림 6] 지정폐기물의 발생과 처리절차 개요 ···6
[그림 7] 소각공정 시스템 개념도 ··8
[그림 8] 사고 발생 상황 ··9
[그림 9] 평가대상 시료 ··11
[그림 10] 입도분석 장치 ···14
[그림 11] 열중량분석(TGA) 장치 ··16
[그림 12] 열중량분석의 개요 ··17
[그림 13] 시차주사열량분석(DSC) 장치 ··18
[그림 14] DSC 그래프 해석 방법 ···19
[그림 15] 자연발화점 시험장치 ··20
[그림 16] 고체 자연발화점의 결정 ···22
[그림 17] 낙추타격감도 시험기 ··23
[그림 18] 마찰감도 시험기 ··26
[그림 19] 연소성 시험장치 ··29
[그림 20] 연소거동 시험방법 ··30
[그림 21] 분진폭발 특성 평가를 위한 평가 장비 ·······································31
[그림 22] 시료2의 입도분석결과(체적평균(좌), 수평균(우)) ····························34
[그림 23] 시료3의 입도분석결과(체적평균(좌), 수평균(우)) ····························35
[그림 24] 시료4의 입도분석결과(체적평균(좌), 수평균(우)) ····························35
[그림 25] 시료5의 입도분석결과(체적평균(좌), 수평균(우)) ····························36

[그림 26] 시료6의 입도분석결과(체적평균(좌), 수평균(우)) ····· 36
[그림 27] 시료1의 TGA 분석 결과(위:Air, 아래:N2) ····· 38
[그림 28] 시료2의 TGA 분석 결과(위:Air, 아래:N2) ····· 39
[그림 29] 시료3의 TGA 분석 결과(위:Air, 아래:N2) ····· 40
[그림 30] 시료4의 TGA 분석 결과(위:Air, 아래:N2) ····· 41
[그림 31] 시료5의 TGA 분석 결과(위:Air, 아래:N2) ····· 42
[그림 32] 시료6의 TGA 분석 결과(위:Air, 아래:N2) ····· 43
[그림 33] 시료2의 DSC 결과(위:Air, 아래:N2) ····· 45
[그림 34] 시료3의 DSC 결과(위:Air, 아래:N2) ····· 46
[그림 35] 시료4의 DSC 결과(위:Air, 아래:N2) ····· 47
[그림 36] 시료5의 DSC 결과(위:Air, 아래:N2) ····· 48
[그림 37] 시료6의 DSC 결과(위:Air, 아래:N2) ····· 49
[그림 38] 시료2의 자연발화점 평가 결과 ····· 50
[그림 39] 시료3의 자연발화점 평가 결과 ····· 51
[그림 40] 시료4의 자연발화점 평가 결과 ····· 52
[그림 41] 시료5의 자연발화점 평가 결과 ····· 52
[그림 42] 시료6의 자연발화점 평가 결과 ····· 53
[그림 43] 시료1의 마찰감도 평가결과 ····· 57
[그림 44] 시료2의 마찰감도 평가결과 ····· 58
[그림 45] 시료3의 마찰감도 평가결과 ····· 59
[그림 46] 시료4 및 시료5의 마찰감도 평가결과 ····· 59
[그림 47] 시료6의 마찰감도 평가결과 ····· 60
[그림 48] 시료1의 연소거동 평가결과 ····· 61
[그림 49] 시료2의 연소거동 평가결과 ····· 61
[그림 50] 시료3의 마찰감도 평가결과 ····· 62
[그림 51] 시료4의 마찰감도 평가결과 ····· 62
[그림 52] 시료5의 마찰감도 평가결과 ····· 63
[그림 53] 시료6의 마찰감도 평가결과 ····· 63

[그림 54] 시료2의 부유분진 폭발가능성(Modified Hartman) 평가 결과 ················ 65
[그림 55] 시료3의 부유분진 폭발가능성(Modified Hartman) 평가 결과 ················ 66
[그림 56] 시료4의 부유분진 폭발가능성(Modified Hartman) 평가 결과 ················ 66
[그림 57] 시료5의 부유분진 폭발가능성(Modified Hartman) 평가 결과 ················ 67
[그림 58] 시료6의 부유분진 폭발가능성(Modified Hartman) 평가 결과 ················ 67
[그림 59] 시료2의 부유분진 폭발가능성(20L) 평가 ······································ 68
[그림 60] 시료4의 부유분진 폭발가능성(20L) 평가 ······································ 69
[그림 61] 시료6의 부유분진 폭발가능성(20L) 평가 ······································ 69

Ⅰ. 서론

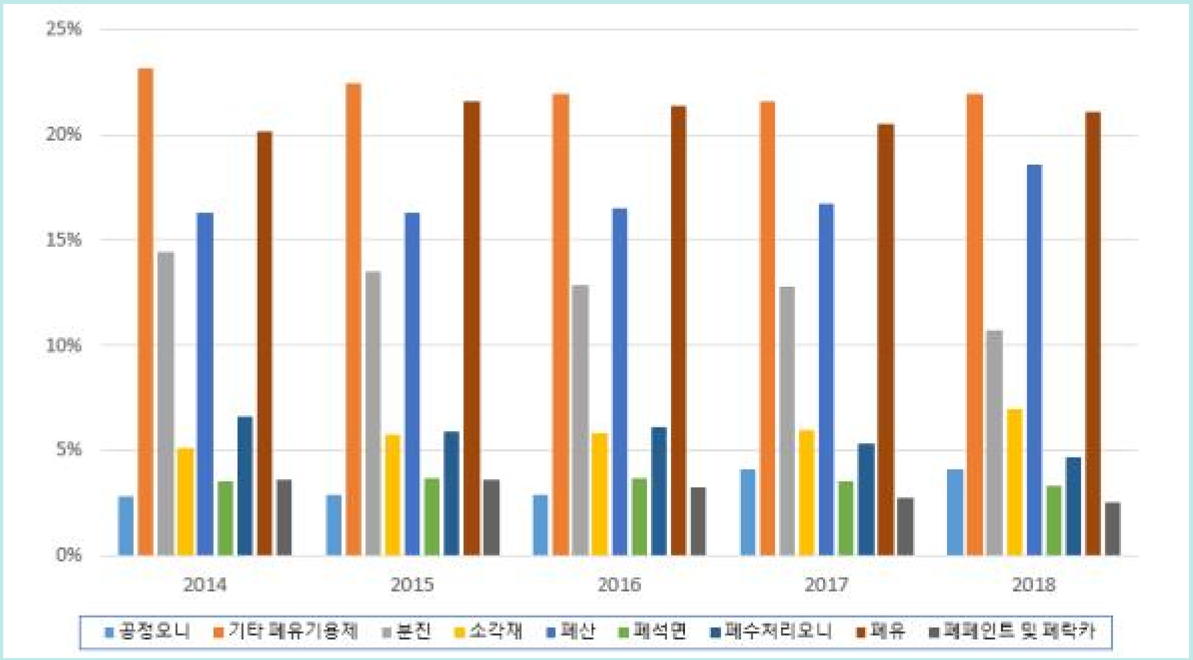
1. 개요

산업발전 및 기술개발은 새로운 소재의 수요를 견인하고 이를 위한 신규 화학물질의 지속적인 개발과 사용으로 화학물질의 사용량은 계속해서 증가하고 있으며, 결과적으로 사용 후 발생하는 화학물질 관련 폐기물양의 증가와 필연적으로 연결된다. 환경부 통계에 의하면 2018년 기준 우리나라 폐기물 발생량은 매년 평균 2.6 % 증가하고 있으며, 화학물질과 직접적으로 연관되는 지정폐기물은 매년 4.4 %가 증가하는 것으로 나타났다. 일반적으로 폐기물은 폐기물관리법에 의해서 생활폐기물, 사업장일반폐기물, 건설폐기물, 지정폐기물(의료 포함)로 구분되며, 이중에서 지정폐기물이란 사업장 폐기물 중 폐유, 폐산 등 주변 환경을 오염 시킬 수 있는 유해한 물질로서 대통령령으로 정한 20종의 폐기물을 의미한다.

국가통계포털에서 제공하고 있는 통계자료에 의하면 2018년 기준 지정폐기물은 5년간 평균 약 500만 톤이 발생하고 있으며, “화학물질 및 화학제품 제조업”, “1차금속 제조업” 및 “전자부품, 컴퓨터, 영상, 음향 및 통신장비 제조업” 등 3개 업종에서 발생하는 양이 전체의 약 48 %를 차지하는 것으로 조사되었다.

[그림 1] 주요업종별 지정 폐기물발생비율 및 연도별 총 발생량 변화

2014년부터 주요 업종별 지정폐기물 발생 비율 및 총 발생량 변화를 [그림 1]에 나타냈으며, 그림의 검은색 실선을 통해서 볼 수 있듯이 지정폐기물 발생량이 매년 증가하고 있음을 알 수 있다. 그리고 이렇게 발생되는 지정폐기물은 자가 처리되는 약 6 %를 제외한 94 %가 전문 외부업체에 의해서 위탁 처리되고 있는 것으로 조사되었다. [그림 2]는 이렇게 발생된 지정폐기물 중에서 총 발생량 대비 5년 평균 3 % 이상의 비율을 차지하는 폐기물의 발생비율을 종류별로 연도별로 구분하여 나타낸 것이다.



[그림 2] 지정 폐기물 종류별 연도에 따른 발생비율 변화

폐기물의 종류에 따른 발생비율은 [그림 2]에서 볼 수 있는 바와 같이, "기타 폐유기용제", "폐유", "폐산" 및 "분진" 순으로 높았으며, 상기 4 종류의 지정폐기물이 전체 발생량의 약 73 %를 차지하는 것으로 나타났다. 이렇게 발생된 지정폐기물은 다양한 방법으로 처리되는데, 2014년부터 2018년까지 5년간 처리량을 기준으로 평균 60 %의 지정폐기물이 재활용되었으며, 나머지는 소각(약 13 %)되거나 매립(약 22 %)에 의해서 처리되는 것으로 나타났다. 폐기물관리법에서 구분하고 있는 지정폐기물의 종류[1) 중에서 "폐페인트 및 폐락카"는 페인트 및 락카와 유기용제가 혼합된 것으로서 페인트 및 락카 제조업, 용적 5㎥ 이상 또는 동력 3마력 이상의 도장시설, 폐기물을 재활

1) 지정폐기물은 폐기물관리법 시행규칙 [별표 4]에서 세부분류 및 분류번호를 부여하고 분류하고 있으나, 통상적으로 사용하는 용어와 다름을 유의해야 한다. 예를 들어, 폐유기용제는 디클로로메탄 등 할로겐족 유기용제 15종과 이를 제외한 기타 폐유기용제로 구분되며, "분진"은 대기오염방지시설에서 포집된 것에 한하고, 소각시설에서 발생되는 것은 제외한다.

용하는 시설에서 발생되는 것과 페인트 보관용기에 잔존하는 페인트를 제거하기 위해서 유기용제와 혼합된 것을 의미한다. 국가통계포탈에서 제공하는 환경부 지정폐기물 배출현황에 따르면 이러한 폐페인트 및 폐락카는 연평균 약 16만 톤이 발생하며 이중에서 약 56 %인 8만7천 톤이 소각방법에 의해서 처리되는 것으로 조사되었다.

환경부 및 한국환경공단에서 제공하는 자료[2)]에 의하면 2018년 기준 의료폐기물을 제외한 지정폐기물 중간처리업체는 전국에 70여 개소로 총 처리시설은 364 톤/hr이며, 이중에서 소각시설, 화학적 처리시설 및 기계적 처리시설이 각각 40 %, 46 % 및 14 %를 점유하고 있는 것으로 조사되었다. 특히 폐기물 처리시설로 소각설비를 보유한 업체는 액상부터 고상에 이르기까지 다양한 형태의 지정폐기물을 처리대상물질로 등록한 경우가 많은 것으로 나타났다. 따라서 이러한 사업장은 제한된 공간에서 그 특성을 명확하게 규정하기 어려운 여러 종류의 폐기물을 반입하고 처리하기 때문에 일반적으로 다른 사업장과 비교하여 화재 및 폭발의 위험성이 높다고 할 수 있다. 또한 고온소각, 열분해 등 처리대상 물질에 많은 에너지를 가하는 소각 공정과 에너지회수를 위한 설비를 운영하고 있으며, 규모가 큰 사업장은 대부분 배출업체들이 많은 산업 단지에 인접하고 있는 경우가 많아서 사고확대의 위험성 또한 크다고 할 수 있다.

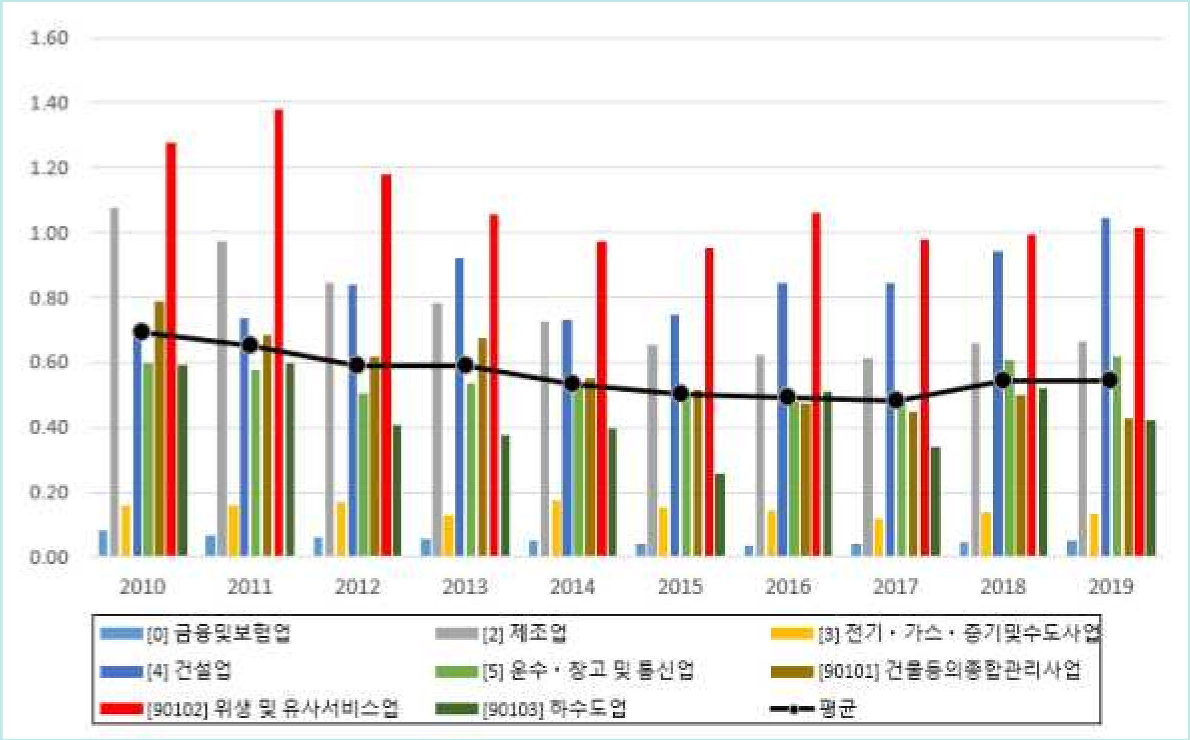
따라서 본 평가에서는 이러한 폐기물 처리 사업장의 잠재적 위험성에 대한 문제점과 실제 발생한 화재폭발 사고사례에 대한 위험성평가 결과를 공유함으로써 재해 발생에 대한 사업장의 경각심을 고취시키고 관련 공정을 운영 중인 사업장에서 유사재해의 재발을 방지하는데 도움을 주고자 한다.

2. 폐기물 처리 사업장 관련 사고현황

앞서 살펴 본 바와 같이 지정폐기물을 위탁하여 처리하는 업체에서 취급하는 폐기물은 조성이 복잡하고 대부분이 물리적으로 불균질한 혼합물 형태이기 때문에 사고예방을 위한 안전대책을 마련하는데 있어서 취급물질에 적합한 표준화된 방안을 마련하는데 어려움이 있으며, 관련 산업의 높은 재해발생율과도 관련이 있다고 할 수 있다. 일례로 일본의 경우를 살펴보면 일본 폐기물처리시설기술관리협회에서 발간한 "산업폐기물처리시설사고사례조사보고서"에 의하면 2011년 기준 폐기물처리공정의 도수율이 다른 산업과 비교하여 높으며 전체 산업평균의 7배에 달하는 것으로 나타났다. 우리나라의 경우, 폐기물처리 관련 업종이 포함된 위생 및 유사서비스업의 재해율 또한 다른 산업과 비교하여 높은 것으로 조사되었으며, 2010년부터 2019년까지 광업, 임업, 어업 및 농업을 제외한 우리나라의

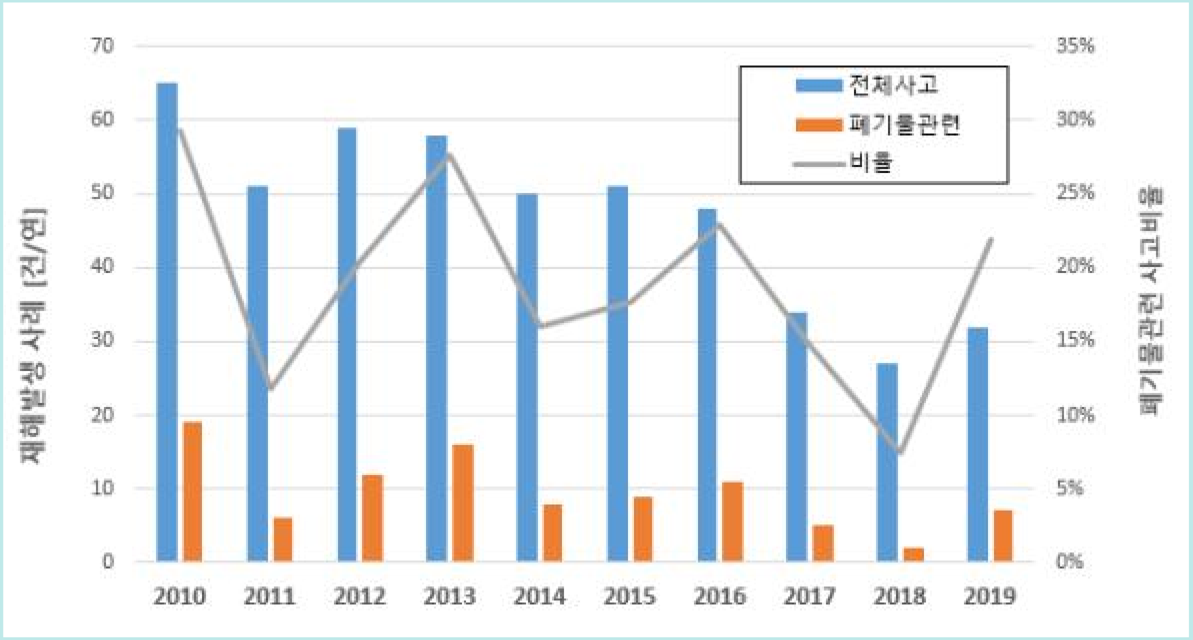
2) http://www.kwaste.or.kr/bbs/content.php?co_id=sub04131

업종별 재해율을 [그림 3]에 나타냈다. [그림 3]에서 볼 수 있는 바와 같이 2019년 12월 기준 폐기물처리업이 포함된 위생 및 유사서비스업의 재해율은 10년 전보다는 30 % 이상 감소했으나, 광업(21.34), 건설업(1.04), 임업(1.02) 다음으로 높아서 전체 업종의 평균 재해율(0.54)보다 약 2배인 1.01로 나타났다.

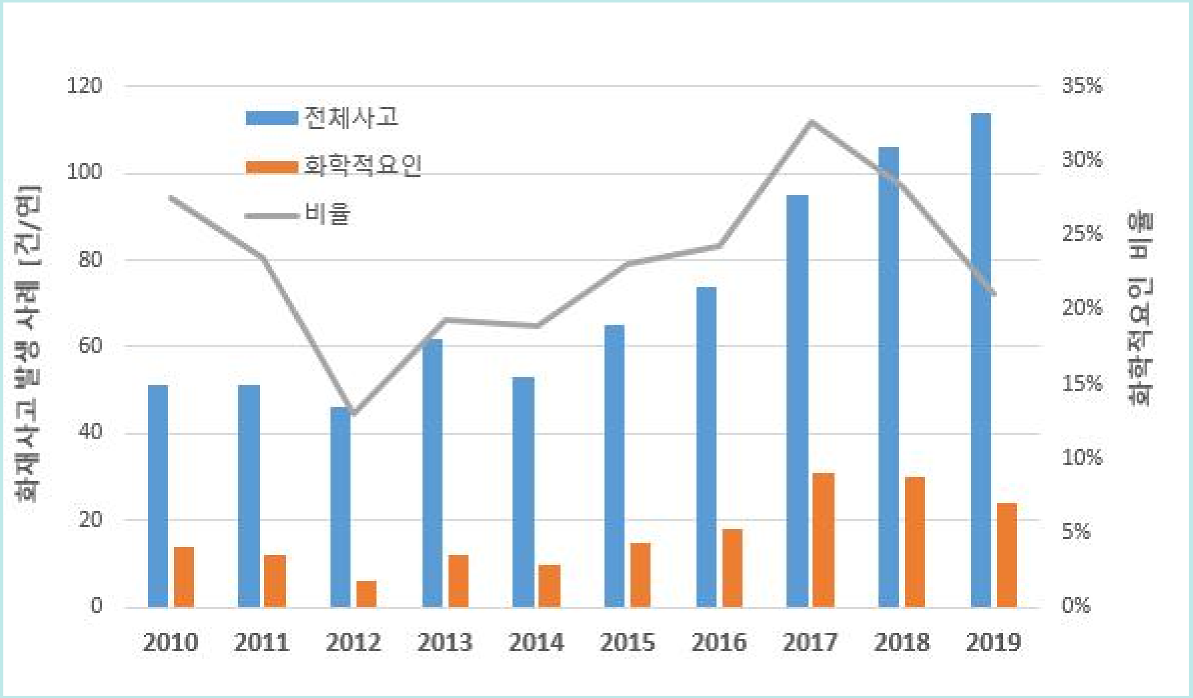


[그림 3] 10년간 업종별 재해율변화(광업, 임업, 어업, 농업 제외)

폐기물처리와 관련된 사고현황을 살펴보기 위해서 2010년부터 2019년까지 10년간 안전보건공단 통계시스템에서 관련 재해사례를 수집하여 분석하였다. 사고사례는 위생 및 유사서비스업에서 사고부상자 및 업무상 사고사망자가 발생한 재해로 한정하고, 발생형태는 폭발, 파열, 화재, 이상온도접촉, 화학물질누출/접촉 등 폐기물의 화재폭발 특성과 관련하여 발생 가능한 재해형태로 선별하여 수집하였다. 중복된 사례를 제외한 총 475건을 분석하여 지난 10년간 발생된 사고발생 경향을 [그림 4]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 위생 및 유사서비스업 전체의 사고발생 경향은 연 평균 48건으로 10년 전과 비교하여 전반적으로 감소하는 경향에 있는 것으로 나타났다. 그러나 폐기물과 관련된 사고는 10건으로 관련 업종에서 발생한 사고의 약 20 %를 차지하여 폐기물 관련 사고가 차지하는 비중의 뚜렷한 감소경향은 나타나지 않았다.



[그림 4] 연간 “위생 및 유사서비스업” 및 폐기물 관련 재해발생 경향(KOSHA)



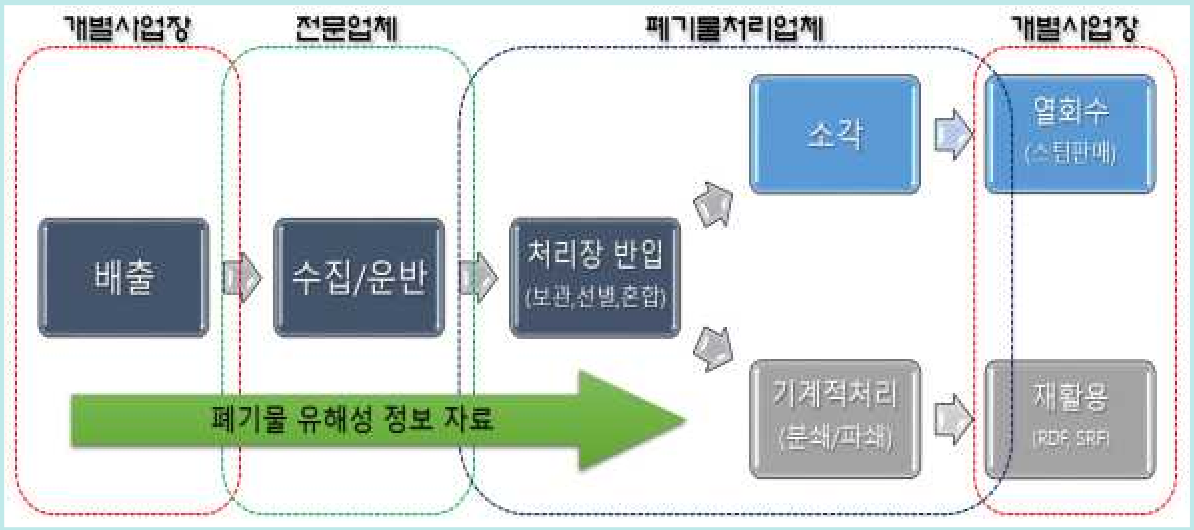
[그림 5] 폐기물재활용시설 및 처리시설에서 화재발생 현황 : 국가화재정보센터

소방청은 국가화재정보센터[3]를 통해서 화재사고와 관련된 다양한 통계 자료를 제공하

3) https://nfds.go.kr/stat/general.do, 2020. 04월 검색기준

는데, [그림 5]는 2010년부터 2019년까지 10년간 폐기물수거 및 폐기물 처리시설에서 발생한 화재사고의 발생건수 및 화학적요인으로 분류된 사고의 발생건수와 비율의 변화경향을 나타낸 것이다. 지난 10년간 폐기물관련 화재사고는 연평균 72건이 발생했으며, 이중에서 화학적 요인으로 밝혀진 사고는 평균 17건으로 전체 화재사고의 약 23 %를 차지하며, 구체적으로는 자연발화, 기타원인불명, 금수성물질, 혼촉발화 순으로 높은 것으로 나타났다.

지금까지 살펴본 바와 같이 폐기물 처리와 관련된 재해의 절대적인 발생 건수는 관련 산업의 규모로 인하여 많은 편은 아니지만 취급하는 대상물의 특성 때문에 처리과정에서 지속적인 사고가 발생하고 있다.



[그림 6] 지정폐기물의 발생과 처리절차 개요

개별사업장에서 발생된 지정폐기물이 처리되는 과정 중에서 화학적 처리나 전문 업체에 의한 최종처리물의 매립 등을 제외한 대표적인 처리방법의 절차를 [그림 6]에 나타내었다. 앞서 살펴 본 바와 같이 폐기물 처리업체의 상당수는 여러 종류의 지정폐기물을 처리대상물질로 허가받아 운영하고 있으며, [그림 6]에서 보는 바와 같이 다양한 사업장에서 배출된 폐기물이 수집/운반 업체를 통해서 처리업체로 반입된 후 성상 및 특성에 따라서 적절한 처리방법에 의해서 최종 매립을 위해서 부피를 줄이거나 다른 형태로 재활용된다. 이 중에서 소각방식을 운영하는 사업장의 경우는 소각로의 운전 상태를 안정화시키기 위하여 반입된 다양한 종류의 폐기물을 사전에 혼합하는데, 이 과정에서 화학적 요인에 의한 화재 및 폭발에 의한 사고가 발생할 잠재적 위험성이 증가하게 된다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해서 2018년 4월 환경부에서는 폐기물의 처리과정에서 발생 할 수 있는 안전사고를 감소시키기 위하여 “폐기물 유해성 정보자료 작성 제도”를 시행하였다. 관련 법규에

의하면 [그림 6]에서 볼 수 있는 바와 같이 폐기물을 배출하는 사업자는 지정폐기물, 화재·폭발 및 유독가스 발생이 우려되는 폐기물에 대해서 물리화학적 성질, 폭발성 인화성 등의 특성, 성분정보, 취급 시 주의 사항 및 화재 사고 발생 시 조치사항 등을 작성하여 수집/운반업체를 통해서 처리업자에게 제공하도록 규정하고 있다. 그럼에도 불구하고 폐기물을 처리하는 사업장에서 화재 및 폭발사고는 지속적으로 발생하고 있으며, 관련된 사례는 인터넷 뉴스 매체 등을 통해서 쉽게 접할 수 있다. <표 1>은 2019. 11월부터 2020년 4월까지 인터넷 검색을 통해서 수집된 폐기물 처리 사업장의 화재 및 폭발 관련 사고사례를 요약한 것이다.

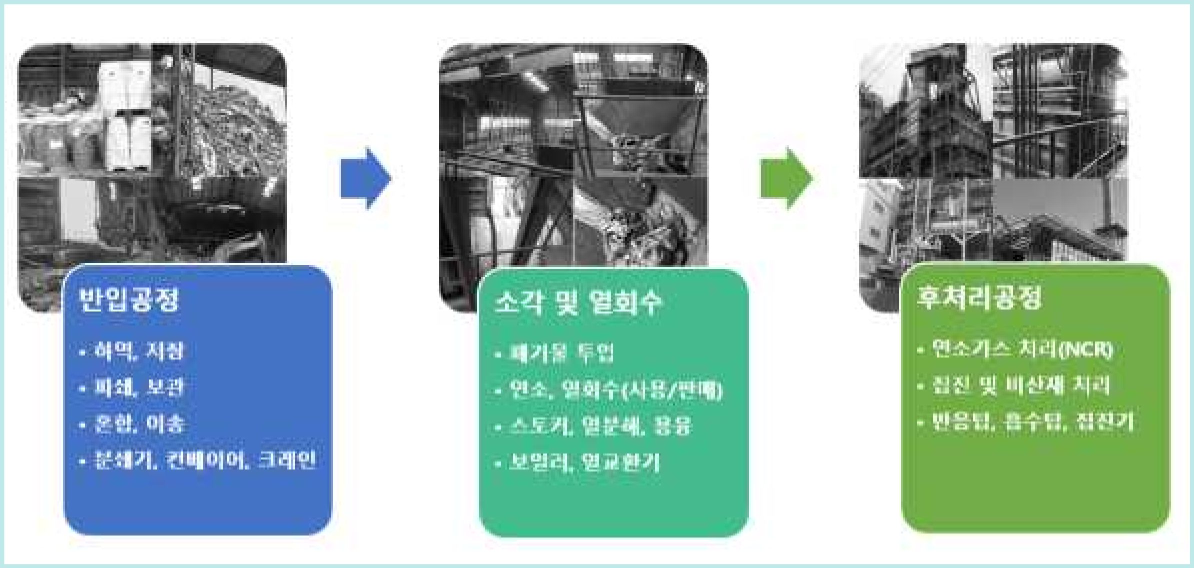
<표 1> 최근 6개월 간 폐기물 처리 사업장 화재폭발 사고사례

일자	형태	내용
20.04.08	화재	경구 구미시 장천면 폐기물 처리공장에서 원인미상 화재
20.04.07	화재	청주시 서원구 남이면 폐기물처리 공장에서 원인미상 화재
20.04.03	화재	경북 칠곡군 약목면 폐기물처리공장 원인미상 화재
20.03.31	화재폭발	경기도 안산시 폐기물 처리업체 원인미상 화재폭발
20.03.13	화재	경북 성주군 폐기물 처리업체 원인미상 화재
20.03.13	화재폭발	청주시 남이면 폐기물 처리공장 보관창고에서 원인미상 화재
20.01.31	화재	경기도 화성시 정남면 폐기물 처리업체서 원인미상 화재
20.1.13	폭발	울산시 울주군 폐기물처리업체 폭발 화재
19.12.26	화재	강원도 홍천군 북방면 폐기물 처리시설 원인미상 화재
19.12.15	화재폭발	부산시 기장군 폐기물 처리공장에서 원인미상 폭발과 화재발생
19.11.18	화재	경북 고령군 폐기물 처리업체 원인미상 화재

이렇게 폐기물 처리와 관련된 사업장에서 사고가 지속적으로 발생하는 데에는 다양한 이유가 있을 수 있지만 여러 배출업체로부터 반입되는 폐기물의 다양성에 따른 조성과 물리적 형태의 복잡한 특성으로 인하여 처리공정에 투입되기 이전에 관련 폐기물의 위험성을 사전에 분석하고 분류하여 표준화된 안전대책을 수립하는 것이 현실적으로 어려운 것이 주요한 이유라고 할 수 있다. 이러한 폐기물의 특성은 폐기물 관련 사고의 원인을 규명하는 데에도 유사한 문제를 발생시키는데, 화학적으로 물리적으로 사고유발물질을 명확히 규정하기가 어렵기 때문에 원인규명을 위한 평가 대상 물질을 특정 하는데 많은 제한점이 있는 것이 사실이다.

3. 평가대상 공정 및 사고 개요

본 보고서에서는 폐기물 처리 사업장에서 발생한 사고 중에서 2020년 울산 소재 지정폐기물 처리업체에서 발생한 화재폭발 사고를 평가 대상으로 하였다. 해당 업체는 주변 사업장에서 배출하는 지정폐기물 및 일반폐기물을 고온 소각 방식에 의해서 처리하는 사업장으로 관할 소방서에 의하면 2020년 이전에도 유사한 화재사고가 발생한 사례가 있는 것으로 조사되었다. 소각에 의한 폐기물처리는 재활용 할 수 없는 폐기물을 소각재의 형태로 변화시킴으로써 최종 매립을 위한 처리물을 감량시키는데 1차적인 목적이 있으며, 일반적인 폐기물 소각공정의 개념을 [그림 7]에 나타내었다.



[그림 7] 소각공정 시스템 개념도

[그림 7]에서 보는 바와 같이 소각공정은 반입, 소각, 후처리 공정으로 구분하거나, 경우에 따라서 소각 공정을 소각과 냉각으로 세분하여 4개 부분 공정으로 구분할 수 있다. 일반적으로 반입된 폐기물은 같이 유통되는 폐기물 유해성 정보자료를 기초로 구분하여 하역, 저장되며 소각로에 투입되기 이전에 성상 및 특성을 고려하여 다른 물질과 혼합하는 과정을 거친다. 이러한 반입공정은 비교적 단순하고 설비가 많지 않아서 일반적으로 안전할 것으로 생각되지만, 사고사례를 살펴보면 폐기물 처리 사업장에서 발생하는 많은 사고가 이 반입 공정에서 발생한다. 이렇게 발생하는 사고의 원인은 반입된 물질의 부적절한 취급에 의한 경우도 있지만 반입된 폐기물의 부정확한 유해성 정보에 기인하는 경우도 있다. 소각방식을 이용한 폐기물 처리 시스템에서 전체 소각공정의 안정적인 운전을 위해서는 소각로 내의 온도가 크게 변화되지 않도록 조정하는 것이 중요하며, 이를 위해서는 소각로에 투입

되는 폐기물의 특성을 가능한 일정하게 유지하는 것이 필요하다. 따라서 일반적인 폐기물 처리 사업장에서는 여러 종류의 폐기물을 사전에 혼합하는 과정이 이루어지는데, 이러한 과정에서 혼촉 금지 물질의 혼합이나 마찰열 등에 의한 화재가 발생할 수 있다.

[그림 8] 사고 발생 상황

본 평가에서 다루고자 하는 화재폭발 사고도 반입공정에서 지정폐기물을 일반폐기물과 혼합하기 이전에 지정폐기물 처리 작업장에서 액상 및 고상의 지정폐기물을 혼합하는 과정에서 발생하였다. [그림 8]은 폐쇄 회로를 통해서 기록된 사고 발생 당시 상황을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 사고는 피트가 있는 작업장에서 폐페인트 및 락카로 구분되는 액상 및 고상의 지정폐기물을 굴삭기를 이용하여 개방 후 혼합하는 과정에서 발생했다. 작업장 내부에 있는 유기용제가 담긴 드럼을 피트외부에서 굴삭기를 이용하여 개방한 후 내용물을 피트 안으로 이동시키고(①), 이후 검정색 고체가 담긴 드럼을 동일한 방식을 이용하여 개방한 후 내용물을 피트 안으로 이동시킨다(②). 이 후 화재 사고의 기인물로 추정되는 노란색 고체가 담긴 드럼을 동일한 방식을 이용하여 내용물을 피트 안으로 이동시키는 과정(③)에서 작은 불꽃이 발생한 후(④) 피트 안에서부터 화염이 확대된다(⑤). 화염이 발생된 이후에 작업자는 작업을 지속해서 드럼 안의 내용물을 피트 안으로 쏟아 붓는 과정(⑥)에서 화구를 동반한 간헐적 폭발이 발생한 후(⑦), 순간적으로 전체 작업장에 폭발이 발생(⑧)한 것으로 나타났다. 해당 사업장 역시 소각로를 이용하여 지정폐기물과 일반폐기물을 동시에 처리하는 공정을 운영 중이었으며, 반입되는 지정폐기물의 양이 상대적으로 적고, 빈도가 낮기 때문에 사고가 발생한 작업은 일반폐기물과 혼합하기 위하여 간헐적으로 이루어졌으며, 1차적으로 액상과 고상이 혼합된 지정폐기물은 일반폐기물과 혼합되어 크레인 등에 의해서 소각로에 투입되는 것으로 조사되었다.

4. 평가범위 및 항목

1) 평가대상 시료

일반적으로 안료는 물체에 색을 입힐 수 있는 색소로 물에 녹는 염료와 달리 물 및 대부분의 유기용제에 녹지 않는 분말상의 착색제로 백색 또는 유색이며, 아민유, 니스, 합성수지액 등 전색제에 섞어서 도료, 인쇄잉크, 그림물감 등을 만들어 표면을 착색하거나, 고무나 합성수지 등에 직접 섞는 방식으로 착색하며, 크게 무기안료와 유기안료로 구분할 수 있다. 무기안료는 광물성 안료라고도 불리며 아연, 티탄, 철, 납, 크롬의 화합물로서 내광성, 내열성, 내약품성 등이 우수하지만 색상의 수가 다양하지 못한 단점이 있다. 대표적인 무기안료로는 황연, 아연크로메이트등의 크롬산염, 이산화티타늄, 산화철 등의 산화물, 황산바륨등의 황산염계열과 카본블랙 등이 있다.

시료 1 (안료폐기물)

시료 2(안료원료-노랑)

시료 3(안료원료-오렌지)

시료 4(안료원료-녹색)

시료 5(안료원료-파랑)

시료 6(안료원료-검정)

[그림 9] 평가 대상 시료

반면에 유기안료는 염료를 물에 녹지 않는 금속화합물의 형태로 만든 레이크안료와 물에 녹지 않는 색소 안료로 구분되는데, 여러 종류의 색채와 선명한 색상을 가지고 있으나 내광성, 내열성이 떨어지고 무기안료와 비교하여 내용제성이 떨어진다. 대표적으로 벤지딘

옐로우, 레이크드레드 등의 불용성아조안료, 프탈로시아닌그린, 프탈로시아닌블루 등의 동프탈로시아닌계안료, 페리논계, 안트라퀴논계 등의 축합안료가 있다.

본 보고서에서는 화재폭발 사고 현장에서 입수한 페인트용 안료 폐기물 1종과 해당 지정폐기물을 배출하는 페인트 제조 사업장에서 취급하는 조색용 안료 5종을 평가 대상으로 선정하였으며, 각각 시료의 외관을 [그림 9]에 나타내었다.

<표 2> 평가대상 물질의 구성성분과 특징

물질명	구성성분	CAS No	함량[%]	화학식	분자량	성상	녹는점	비중
안료원료-노랑	C.I Pigment yellow 83	5567-15-7	15-25	C36H32Cl4N6O8	818.49	황색~붉은색고체	>320℃	1.4
	Iron hydroxide oxide	20344-49-4	1-10	FeHO2	88.85	노란 고체	135	4.03
	Barium sulfate	7727-43-7	30-40	BaSO4	233.4	흰색/노란고체	1500	2.6~2.64
	Titanium dioxide pigment	13463-67-7	30-40	TiO2	79.9	백색/고체	1843	3.4-4.3
안료원료-오렌지	C.I. Pigment orange 34	15793-73-4	100	C34H28Cl2N8O2	651.56	오렌지색/고체	312℃ (분해)	1.432
안료원료-녹색	구리폴리클로로프탈로시아닌녹색 (C.I Pigment Green &)	1328-53-6	20~25	C32Cl16CuN8	1127.2	색-푸른색/고	> 360℃	2
	C.I 색소 흰색5	1345-05-7	15~20	ZnSBaSO4	330.84	흰색/분체		4.3
	구리 프탈로시아닌 (Pigment blue 15)	147-14-8	1~5	C32H16CuN8	576.07	푸른색/분체	350	1.65
	C.I Pigment yellow 14	5468-75-7	5~10	C34H30Cl2N6O4	657.55	노란/고체	308	1.37
	Iron hydroxide oxide	20344-49-4	5~10	FeHO2	88.85	노란 고체	135	3.4~3.9
	Barium sulfate	7727-43-7	30-40	BaSO4	233.4	흰색/노란고체	1500	2.6~2.64
안료원료-파랑	C.I. Pigment blue [Iron(III) Hexacyanoferrate(II))]	14038-43-8	100	Fe4[Fe(CN)6]3	859.25	파란색/고체	없음	1.8
안료원료-검정	carbon black, amorphous	1333-86-4	100	C	12.01	검정색/고체	3550	1.7~1.9

시료1은 사고현장 폐기물 보관 드럼에서 채취한 것으로 연한 노란색의 미세분진으로 입자간 응집에 의한 굵은 덩어리가 육안으로 관측되지만 작은 힘에 의해서 쉽게 해쇄(解碎)되었다. 시료2부터 시료6은 페인트 제조에 사용하는 원료물질로 제조사 MSDS를 근거로 각각의 5종을 구성하는 주요 성분과 특징을 요약하여 <표 2>에 나타냈다.

표에서 볼 수 있는 바와 같이 평가 대상 시료 중 시료3(오렌지색), 시료5(파랑색) 및 시료6(검정색)은 단일물질로 구성되어 있으며, 시료2(노랑색)와 시료4(녹색)는 무기 및 유기 안료의 혼합물로 구성되어 있다.

2) 평가항목

본 평가에서는 앞서 살펴 본 바와 같이 지정폐기물을 처리하는 과정에서 소각로에 폐기물을 투입하기 이전에 사전 혼합 등이 수행되는 반입공정의 작업 방식을 고려하여 평가 대상 시료에 대한 물리적위험성 평가를 위한 항목을 크게 3개 분야로 선정하였다. 먼저 평가 대상 시료의 입도, 열적 특성을 평가하고 화재의 발생가능성과 발생된 화재의 확대 및 폭발가능성에 대해서 평가하였으며, 각 항목별 시험항목 및 내용을 요약하여 <표 3>에 나타내었다.

<표 3> 평가항목 별 시험방법 및 고려사항

평가항목	시험방법	비고
입도분석	KS A ISO 13320	레이저 회절/산란법에 의한 건식입도분석으로 고체 시료의 평균 입자크기 및 분포 평가
열중량분석 (TGA)	ASTM E 2550-11	시료내 저비점 물질 존재 여부와 활성/불활성 분위기에서 시료의 열적 안정성평가
시차주사열량분석 (DSC)	ASTM E 537-12	
자연발화점 시험	NF T 20-036	퇴적분체의 자연발화온도 평가
낙추감도시험 (BAM Fall-Hammer)	NF T 20-038 : 1985	UN TDG에 의한 충격감도 시험
마찰감도시험 (BAM Friction)	KS M 4802-4.2.3 : 2006	화약류 성능시험에 의한 마찰감도 시험
연소성거동	VDI 2263 Part 1	퇴적된 분체에 충분한 에너지가 주어진 상황에서 점화된 시료의 화염전파에 의한 화재확대 가능성 평가
분진폭발특성	BS EN 14034	부유분진의 폭발여부 및 폭발강도 등 평가

Ⅱ. 평가 장비 및 방법

1. 입도분석

입도를 측정하는 방법에는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 입도를 직접 측정하는 방법과 분체 입자의 여러 가지 물리화학적인 현상을 측정하여 입도를 간접적으로 결정하는 방법이다. 간접측정 방법으로 결정된 입도는 실제 입도를 나타내지 않기 때문에 상당입도(equivalent size)라고도 한다. 입도분석에는 광학현미경 또는 전자현미경을 사용하여 입자를 직접 관찰하여 측정하는 현미경법, 분말을 특정한 크기를 가진 일련의 체(sieve)에 통과시켜 측정하는 체가름법, 액체에 분산된 입자가 중력 또는 원심력으로 침강하는 것을 이용한 침강법, 전해질 용액에서 입자가 두 전극 사이를 통과 할 때 변하는 저항을 이용하는 전기적 감지법, 광 회절과 산란을 이용하는 레이저 회절 및 강도 요동법 등이 있다.

[그림 10] 입도분석 장치

레이저 회절을 이용한 입도측정원리는 다음과 같다. 입자에 광이 조사되면 회절, 투과, 흡수, 반사 등의 현상이 일어나며, 이 현상들은 빛의 파장, 편광, 입자와 주위 매체의 굴절률, 측정각도 등의 함수로써 설명된다. 적절한 용매에 분산된 입자에 레이저 광을 조사하면 입자가 광 파장보다 클 때 입자에 의해 브라운호퍼 회절이 일어난다. 레이저 회절과 산란을 이용하는 입도분석장치에는 시료 후면과 측면에 장치된 수십개의

광검출기가 있어 회절/산란된 광의 강도를 감지하고, 광 세기의 분포가 컴퓨터로 입력되어 입자의 크기 분포를 측정한다. 레이저 회절을 이용한 입도측정은 조작이 간편하고, 측정시간이 짧은 장점이 있다. 또한 파인 세라믹, 전자재료, 금속 및 고분자재료, 안료, 잉크, 화장품, 식품 등의 다양한 분말의 입도분포 측정에 사용할 수 있기 때문에 이 장치를 입도분석에 주로 이용하고 있다.

1) 평가 장비

○ 장비명 : LS 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer
○ 제작사 : Beckman Counter社(미국)
○ 장비구성 : 렌즈, 검출기 등이 내부에 장착된 본체와 건식 시료투입부로 구성.
○ 측정범위 : (0.4 ~ 1000) ㎛

2) 평가방법

○ 관련 규격 : KS A ISO 13320 (입자 크기 분석-레이저 회절법)
○ 시험 순서 : 건식 방식으로 진공을 이용하여 분진형태의 시료를 부유시킨 후 투입하여 측정하며, 시험결과는 입자를 구형으로 가정하여 평균입경을 산출.

○ 결과 평가 : 총 3회 측정하여 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과 값에 대하여 통계적 처리 절차를 거쳐 최종 입도 값으로 결정하며, 반복되는 시험의 재현성 및 반복성 허용차는 다음 <표 4> 과 같다.

<표 4> 입도분석의 재현성 최대허용편차

입도 평균값4)	최대허용편차 (10 ㎛ 이상)	최대허용편차 (10 ㎛ 이하)
x_{10}	5 %	10 %
x_{50}	3 %	6 %
x_{90}	5 %	10 %

※ 뭉침 특성이 큰 입자의 경우 상기 재현성 허용차를 만족하지 못할 수 있음.

4) X10, X50, X90 : 각각 분석 대상 입자가 10%, 50%, 90% 누적되었을 때의 평균입도

2. 열중량분석

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 시료의 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 이를 통하여 시료의 열안정성, 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성 비율 등을 알 수 있다.

1) 평가장비

○ 장비명 : TGA/DSC1

○ 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)

[그림 11] 열중량분석(TGA) 장치

○ 장비 구성/사양 : Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) ℃ 의 작동 범위를 갖는 circulator로 구성.

2) 평가방법

○ 관련 규격 : ASTM E 2550-11 (Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry)

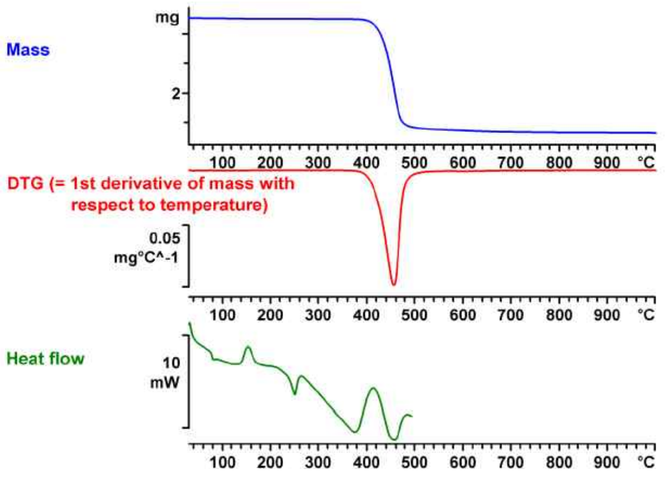
○ 적용대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같이 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질

○ 시험조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 ㎕로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과 재현성에 영향 미침.

○ 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 5 mg 분취하여 시료용기(알루미나)에 넣어 저울에 올려놓은 후, 질소 및 공기 분위기하에서 (5 ~ 10) ℃/min의 승온속도에서 측정.

<표 5> TGA 사양

항 목	사양
온도 범위	(실온 ~ 1,100) ℃
온도 정밀도	± 0.25 K
저울 측정 범위	≤1 g
Balance resolution	0.1 ㎍
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 ㎕



‣ 시간 및 온도에 따른 시료의 질량 변화(파랑, 빨강)와 (Mass, DTG)

‣ 해당시점에서 발생하는 열량의 변화(녹색)를 통해서(Heat flow)

‣ 용기 내 물리화학적 변화(분해, 증발, 반응)의 발생여부와 그 온도를 측정.

[그림 12] 열중량분석의 개요

3. 시차주사열량분석

시차주사열량계(DSC)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속차이(difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(heat flow)은 전도된 전력(transmitted power)에 상당하며 와트(W)나 밀리와트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 표시된다. 전도된 에너지는 시료의 엔탈피 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열이며 에너지를 방출하면 발열이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생되는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이, 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

1) 평가장비

○ 장비명 : DSC1
○ 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)
○ 장비 구성/사양 : 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) ℃ 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성.

[그림 13] 시차주사열량분석(DSC) 장치

<표 6> DSC measuring cell 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) ℃
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 ㎼

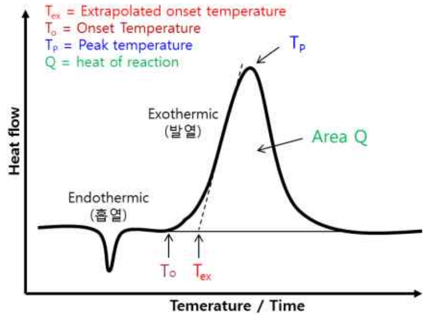
2) 평가방법

○ 관련 규격 : ASTM E 537-12 (Standard Test Method for The Thermal Stability of chemicals by Differential Scanning Calorimetry)

○ 적용 대상 : 금속, 유무기 화합물, 고분자 등

○ 시험 조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정결과에 많은 영향을 줄 수 있으며, 투입되는 시료의 양이 100 ㎕이하로 매우 소량이기 때문에 분석샘플의 대표성이 확보되지 않는 불균일 혼합물의 경우 결과의 재현성에 문제 발생가능.

○ 시험 절차 : (1 ~ 2) mg의 시료가 투입된 알루미늄(Al) 재질의 pan을 sealing tool을 이용하여 밀봉한 후, piercing kit를 이용해 pan의 lid에 작은 구멍을 내어 외부의 접촉을 유도하고, 승온속도 및 측정 온도범위 설정 후 질소 및 공기 분위기하에서 측정.



Endothermicd (흡열)
시료가 에너지를 흡수할 때, 엔탈피 변화는 흡열이며, 용융, 증발과 같은 변화가 이에 해당함.

Exothermic (발열)
시료가 에너지를 방출할 때, 엔탈피 변화는 발열이며, 산화, 산화분해, 결정화와 같은 변화가 이에 해당함.

[그림 14] DSC 그래프 해석 방법

4. 자연발화점 시험

자연발화는 공기 중의 물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접적인 접촉 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 현상을 말하며, 자연발화점은 자연발화 현상이 일어날 수 있는 최저 온도를 말한다. 일반적으로 자연발화의 발생 메커니즘은 열발화 이론에서 출발하며, 물질의 온도를 상승시키는 열원의 종류에 따라서 자연발화(spontaneous ignition), 자동발화(auto ignition), 자기발화(pyrophoric ignition)로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재 폭발 특성과 관련되어 MSDS등에 기재되는 자연발화점은 외부에서 열원을 공급하면서 측정되는 물질의 최저발화온도를 의미한다.[5] 본 평가에서 사용된 자연발화점 시험장비는 NF T 20-036(1985) 시험 규격을 준용하는 측정 장비로써 규정된 크기(8 ㎤)의 시료컵(cube)에 담겨진 시료를 온도가 조절되는 노(furnace)에 놓고, 노의 온도를 올려가면서 해당 시료의 자연발화 여부를 결정한다.

1) 평가장비

○ 장비명 : ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester

○ 제작사 : Petrotest(독일)

[그림 15] 자연발화점 시험장치

5) 기본적으로 자연발화는 물질내부의 발열속도가 물질외부로의 방열속도를 추월하여 물질 내부에 축적된 에너지가 해당 물질의 산화반응(발화반응)을 위한 활성화에너지를 초과하는 경우 발생된다. 내부 발열의 메커니즘에 따라서 자연발화(Spontaneous ignition: 상온에서 물질내부에 열이 축적되어 발생), 자동발화(Auto ignition: 착화원 없이 물질을 가열하면서 열이 축적되어 발화), 자기발화(Pyrophoric ignition: 자기반응성 물질이 공기중 수분이나 산소와 반응한 후 그 반응열에 의해서 열이 축적되어 발화)로 구분된다.

○ 장비구성

- Main controller : 노의 온도 조절 및 기록, 측정을 위한 프로그램 선정 및 control parameter 설정
- 오븐 : controller에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열함으로써 실제적으로 샘플이 투입되는 내부 flask를 가열
- 자동 샘플 투입기 : 고점도 물질의 사전가열(pre-heating), 설정된 프로그램에서 지정된 샘플의 자동 공급. convection oven 타입으로 최대 90 ℃ 까지 Pre-heating 가능. (고체는 미사용)

○ 시험 중 주의사항

- ZPA-3를 이용하여 자연발화점을 측정하는 경우, 대류 등에 의해 영향을 받기 때문에 시험 중 후드는 작동시키지 않음.
- 시료를 투입하는 용기는 망(mesh)으로 제작되어 있기 때문에 승온과정 중에서 발화를 위한 충분한 휘발성 성분이 발생되기 전에 상변화(용융)가 일어나면 해당 시료가 용기로부터 이탈되어 측정이 불가하므로 주의해야 함.

2) 평가 방법

자연발화점은 물질의 고유적인 성질이 아니며, 측정하고자 하는 시료의 성상, 산소농도, 시험장치 내의 용기 크기 및 가열 속도 등의 다양한 인자에 의해서 변화될 수 있다. 본 시험에서는 NF T 20-036(1985) 규격을 적용하여 자연발화점을 측정한다.

○ 관련 규격 : NF T 20-036(1985) “Chemical products for industrial use determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids”

○ 적용 대상 : 폭발성 물질이 아닌 고체 혹은 분체. (공기 중에서 산소와 결합하여 자연적으로 발화되는 물질은 적용 제외)

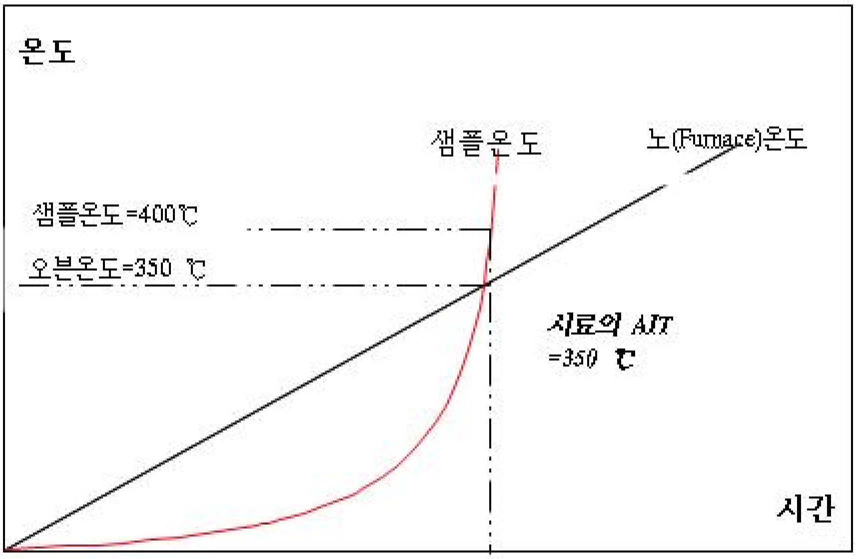
○ 조건 및 주의사항 : 기본적으로 고체의 자연발화점은 시료의 입도 및 성상에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험을 수행할 경우에는 의뢰된 형태 그대로의 시료를 사용하여야 하며 임의로 가공을 하지 않는다. 또한 시험 대상 시료는 망(mesh, 45㎛)으로 제작된 시료컵에 담겨지기 때문에 시료의 입자크기가 작거나, 측정온도범위에서 용융 등에 의한 시료의 이탈 가능성을 사전에 확인하여야 한다.

○ 시험 절차

- 열중량분석이나 시차주사열량분석 등의 열분석 결과를 토대로 하여 예상 발화점(E-IP)값을 추정한다.
- 추정된 E-IP를 목표값으로 분당 0.5 ℃/min 속도로 가열하여 샘플온도가 400 ℃를 초과하는 시점에서의 노(furnace)의 온도를 해당 시료의 자연발화점으로 결정한다. [그림 16] 참조
- 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3단계의 시험을 수행하며, 각 시험결과는 다음의 반복 허용차를 만족하여야 한다.
- 반복성 최대허용편차에 들어오는 3회의 측정값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 소수점이하 첫째자리로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정.

<표 7> 자연발화점 반복 허용차

측정된 AIT값	반복 허용차 (℃)
300 ℃ 미만	5
300 ℃ 이상	10



[그림 16] 고체 자연발화점의 결정

5. 낙추타격감도시험

낙추타격감도시험은 액체, 고체 혹은 가연성 물질과 혼합된 화학물질이 낙하추에 의한 물리적 충격이 가해졌을 때, 해당 화학물질이 폭발 또는 발화 등의 현상을 통하여 충격에너지에 대한 민감성을 보이는지를 결정하는 시험이다. 시험방법 및 판정기준에 따라서 KS와 NF의 두 가지 평가방법이 있으며, 주로 마찰감도 시험 등의 평가결과와 종합하여 화학물질의 폭발성을 평가하는데 사용된다.

1) 평가장비

○ 장비명 : BAM fall hammer, 782-0000
○ 제작사 : R&P(Reichel & Partner 社, 독일)
○ 장비 구성 : 낙하추를 정해진 높이에 고정시키고 낙하시키는 장치인 “Retaining & releasing device", 낙하추(1 kg, 5 kg, 10 kg 3종), 시료를 위치시켜 폭발이 발생하는 ”Big anvil & Centering disk“로 구성

a. 장비 전체 모습

b. 5 kg 낙하추

c. Centering disk

[그림 17] 낙추타격감도 시험기

2) 평가방법

기본적으로 충격감도를 평가하기 위하여 낙추타격감도 시험장치를 사용하는 방법은 KS와 NF 규격에 상관없이 동일한 절차에 의해서 실시한다. 다만, 규격에 따라서 시험 대상 화학물질에 인가되는 충격에너지와 결과의 평가방법이 상이하다. 개략적인 시험절차는 다음과 같다.

○ 시험절차 : 시료를 부피 (0.10 ~ 0.12) ㎖의 반구형 스푼으로 가득히 한 스푼 준비 (분말시료는 흡습되지 않은 것 사용)한 후, 사전에 기름기가 제거된 실린더와 가이드 링을 사용하여 두 개의 실린더 사이에 시료를 투입하고, 센터링 장치에 장착, 충격장치 중앙에 위치시켜 낙하 추를 떨어뜨려 충격.
○ 주의사항 : 폭발 생성물에 폭로될 가능성이 있어 Vent 장치 및 Safety guard를 설치하고, 충격에 민감한 화약류는 시료 보관 및 채취 시 폭발 가능성이 있어 취급 시 충분한 주의를 요함.

각각의 시험규격에 대한 시험 및 평가방법을 요약하여 <표 8>에 나타냈으며, 충격에 의한 평가대상 물질의 폭발여부를 판정하는 기준을 <표 9>에 충격에너지 별 감도등급 판정기준을 <표 10>에 각각 나타내었다. 일반적으로 KS 규격에 의한 감도 등급 시험은 NF규격에 의한 민감도 평가에서 폭발로 판정된 경우에 실시한다.

<표 8> 낙추타격시험의 시험규격별 주요 내용 비교

시험규격	KS M 4802 : 2006 「화약류의 성능 시험 방법-4.2.1 낙추감도 시험」	NF T 20-038 : 1985 「Chemical products for industrial use determination of explosion risk-PART 2 Mechanical sensitivity test(Impact)
시험방법	5 kg의 추를 이용하여 추의 낙하높이를 변화시키면서 화학물질에 인가되는 충격에너지를 변화(최대 50 cm)	10 kg의 추를 이용 고정된 높이(40 cm)에서 충격을 가해 폭발여부 판정
평가방법 (등급분류 등)	동일 충격에너지에서 6회 시험하여 1회 이상이면 감도 있음. 낙하높이에 따라서 1급(5 cm 미만)부터 8급(50 cm 이상)까지 총 8 등급으로 분류.	규정된 충격에너지(40 J)에서 6회 시험하여 1회 이상 폭발하면 감도가 있음. "폭발" or "비폭발"로 분류

<표 9> 낙추타격시험의 폭발/불폭발 판정 기준

구 분	판 정 기 준
폭 발	완폭 : 폭음, 연기를 내고 시료는 완전히 없어진다. 시험 후 원통 베어링 면에 폭발 흔적이 남고, 수건으로 가볍게 닦아도 지워지지 않는다.
	반폭 : 폭음, 연기를 내고 시료는 다소 남는다. 시험 후 원통 베어링 면에 폭발 흔적이 남고, 수건으로 가볍게 닦아도 지워지지 않는다.
	분해 : 대개 폭음, 연기를 내지 않고 시료는 거의 남는다. 시험 후 원통 베어링 면에 검은선 모양의 폭발 흔적이 약간 남고, 수건으로 가볍게 닦아도 지워지지 않는다.
불폭발	불폭발 : 폭음, 연기를 내지 않고 시료에 변화가 없다. 원통 베어링 면에 검은 선 모양의 폭발 흔적과 같은 것이 남아 있을 때가 있으나, 수건으로 가볍게 닦으면 없어진다.

<표 10> 「KS M 4802-4.2.1」에 따른 낙추감도 등급표

낙추감도(등급)	1/6 폭발점의 낙하높이(㎝)		
1급			5 미만
2급	5 이상	~	10 미만
3급	10 이상	~	15 미만
4급	15 이상	~	20 미만
5급	20 이상	~	30 미만
6급	30 이상	~	40 미만
7급	40 이상	~	50 미만
8급	50 이상		

6. 마찰감도시험

마찰감도는 시험기에 부착한 자기(porcelain, 瓷器)제의 마찰봉과 마찰판 사이에 끼워서 하중을 건 상태에서 마찰 운동을 시켜 그 하중과 폭발 상태의 관계에서 마찰에 대한 화학물질의 감도를 조사하여 시험된 형태로서 해당 물질이 가지는 운송 또는 보관상의 위험성을 판단하는데 이용한다.

1) 평가장비

○ 장비명 : BAM friction tester, 781-0000

○ 제작사 : R&P(Reichel & Partner 社, 독일)

[그림 18] 마찰감도 시험기

○ 장비 구성

- Friction tester : 주철을 기반으로 구성되고, 자기제 봉과 자기제 판이 있으며, 판은 두개의 가이드로 움직이는 운반대에 위치, 운반대는 전기모터, 연결막대, 기어장치가 연결되고, 판은 봉의 10 ㎜ 아래에서 앞뒤로 움직여 마찰 부하를 줄 수 있도록 구성.
- 자기제 판와 봉 : 평탄형의 판(25×15×5 ㎜)와 봉(지름 10 ㎜, 길이 15 ㎜)은 공업용 자기제로 만들어졌으며, 각 표면은 1회씩 사용.
- 추 : 인가되는 마찰에너지에 따라 9종류의 추를 사용하며 다양한 높이의 놋치에 걸어 마찰에너지를 다양하게 설정 가능하며, 추의 무게와 위치에 따른 하중관계는 <표 11> 참조

<표 11> 마찰 감도 시험기의 추와 하중(N)의 관계

추의 위치 / 추의 번호	I	II	III	IV	V	VI
1	4.9	5.9	6.9	7.8	8.8	9.8
2	9.8	11.8	13.7	15.7	17.7	19.6
3	19.6	23.5	27.5	31.4	35.3	39.2
4	29.4	35.3	41.2	47.1	53.0	58.8
5	39.2	47.1	54.9	62.8	70.6	78.5
6	58.8	70.6	82.4	94.1	105.9	117.7
7	78.5	94.1	109.8	125.5	141.2	156.9
8	117.7	141.2	164.8	188.3	211.8	235.4
9	176.5	211.8	247.1	282.4	317.7	353.0

2) 평가방법

○ 관련 규격 : KS M 4802-4.2.3 (2006) 『화약류 성능 시험 방법-마찰감도 시험』

○ 시료 조건 : 흡습되지 않은 것을 사용(흡습된 시료는 45 ℃에서 5시간 건조)하며, 1회 시험 시 인가되는 양은 0.01 mL 이하로 함.

○ 시험 절차

- 충분히 건조된 깨끗한 마찰봉과 마찰판을 사용하여 마찰판 표면의 줄무늬가 받침대의 이동 방향과 직각이 되도록 고정.
- 마찰봉을 척으로 고정, 마찰봉과 판 사이에 시료를 끼우고, 가로대에 추를 장착.
- 분말 시료를 봉과 판이 접촉하는 점에 대하여 전후로 1:2의 비율이 되도록 위치
- 추 및 추의 위치에 따라 하중을 건 상태에서 마찰판을 왕복 운동시켜 폭발 상태를 조사. 초기 최대하중(360 N)에서 시작하여 6회 시험 중 1회만 폭발한다고 추정되는 하중 범위를 결정하여 1/6폭점 결정.
- 폭발・불폭발 판정은 <표 12>에 따르며, 마찰감도 등급은 <표 13>에 따름.

<표 12> 마찰 감도 폭발/불폭발의 판정기준

구 분	판 정 기 준
폭 발	폭음 : 폭음을 발생한다.
	발화 . 발연 : 폭음은 들을 수 없으나, 불꽃 또는 연기가 보인다.
불폭발	부분변화 : 시료가 용융 또는 변색하지만, 폭음 . 불꽃 . 연기 등을 볼 수 없다.
	무반응 : 폭음.불꽃.연기를 내지 않고, 시료에 변화가 보이지 않는다.

<표 13> 마찰감도 등급표

마찰감도(등급)	1/6 폭발점(N)		
1급			9.8 미만
2급	9.8 이상	~	19.6 미만
3급	19.6 이상	~	39.2 미만
4급	39.2 이상	~	78.5 미만
5급	78.5 이상	~	156.9 미만
6급	156.9 이상	~	353.0 미만
7급	353.0 이상	~	

7. 연소거동시험

연소성 시험 장치는 화학물질의 산화성 평가에 사용하는데 규정된 시료(연소성 물질)와 대상샘플의 혼합물에 고온의 착화 원을 가하여 시료의 연소 형태 및 시간을 측정하고 표준물질과 비교함으로써 산화성물질의 잠재위험성 중의 하나인 지연성[6] 을 평가하는 설비로써 산화성 고체 및 액체의 산화위험성 판정이나 미지 고체(액체)물질의 위험물 성상분석에 활용될 수 있다. 본 평가에서는 연소성 시험기의 점화부분을 수정하고 배기가스 처리설비를 활용하여 화염전파 특성 및 연소형태에 따라서 대상 시료의 연소거동을 평가하였다.

1) 평가장비

○ 장비명 : 연소성 시험기(KRS-RG-6039)

○ 제작사 : 구라모치과학기계제작소(일본)

[그림 19] 연소성 시험장치

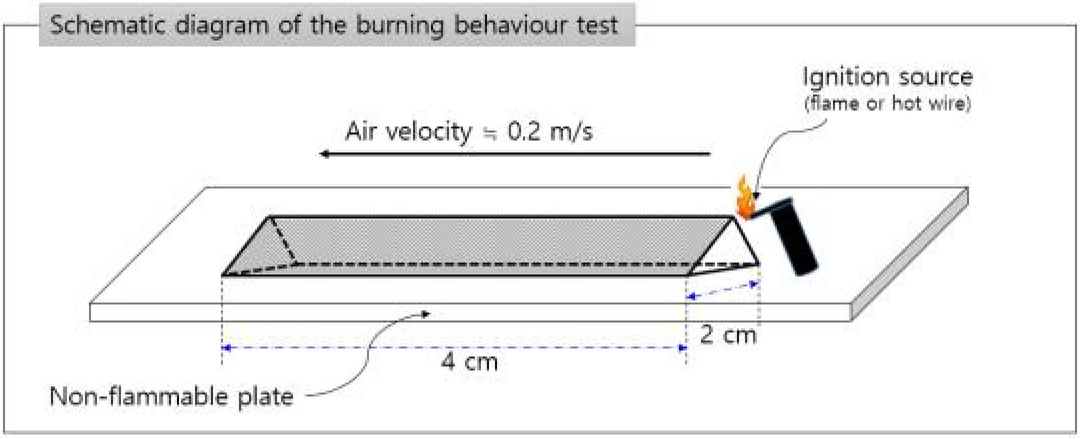
○ 장비구성 및 역할

- 본체 : 평가대상 시료의 연소가 발생, 습도와 온도 조절이 가능.
- 에어컨 및 연소가스처리기 : 연소실내 공급되는 공기의 제습 및 연소시 발생하는 가스의 처리

6) 지연성(支燃性) : 측정대상 샘플이 연소성 물질의 연소율 혹은 연소강도를 증가시킬 수 있는 성질

2) 평가방법

○ 관련 규격 : VDI CODE 2263 『Dust Fires and Dust Explosions Hazards-Assessment-Protective Measures, Test Methods for the Determination of the Safety Characteristics of Dusts』, Part 1.2 “Burning Behaviour”



[그림 20] 연소거동 시험방법

○ 시험 절차

- [그림 20]처럼 길이 4 cm, 폭 2 cm의 퇴적형태로 시료를 성형하여 불연판에 위치.
- 삼각기둥의 한쪽 끝에 시험 염(불꽃 혹은 열선)을 인가하여 착화 시작.
- 착화 여부, 화염전파특성 및 연소형태에 따라서 <표 14>에 따라 연소거동 판정.

<표 14> 연소특성에 따른 연소거동 판정

연소거동		등급 분류
화염전파 없음	착화되지 않음	CC1
	짧은 착화 후 빠른 소염	CC2
	부분적으로 연소 또는 훈연되나 화염전파 없음	CC3
화염전파	훈연 또는 화염이 없는 느린 분해	CC4
	화염을 동반한 연소 또는 스파크 발생	CC5
	화염전파를 동반하는 매우 빠른 연소 또는 화염이 없는 매우 빠른 분해	CC6

8. 분진폭발 가능성 평가시험

일반적으로 가연성 분진의 화재폭발 위험성은 퇴적된 형태와 부유된 형태로 구분하여 평가할 수 있다. 퇴적 분진의 경우는 앞서 언급했던 바와 같이 자연발화온도, 연소거동, 화염전파속도 등을 분석하여 잠재적 위험성을 평가 할 수 있으며, 부유 분진은 경우에 따라서 분진폭발 위험성의 발생가능성과 폭발 시 위력 등을 구분하여 평가 할 수 있다. 가연성 분진의 화재폭발 특성은 동일한 화학적 조성을 갖는 물질이라도 입자크기 및 입도분포와 같은 물리적형상과 수분을 포함하여 분진 내에 포함된 다른 가연성 물질의 종류 및 양에 따라서 달라질 수 있다. 일반적으로 분진폭발로 대변되는 부유분진의 잠재적 위험성은 폭발가능성과 폭발의 위력으로 평가될 수 있으며, 폭발성여부(Explosivity), 최대폭발압력 (Pmax), 분진폭발지수 (Kst), 폭발하한계 (LEL) 등과 같은 변수로 정성 또는 정량화되어 표현될 수 있으며, 특별하게 고안된 시험장비와 방법에 의해서 결정될 수 있다.

[그림 21] 분진폭발 특성 평가를 위한 평가 장비

1) 평가장비

○ 장비명 : Modified Hartmann Apparatus ([그림 21]의 좌)
○ 제작사 : Kühner(스위스)
○ 장비구성
- Main controller : 점화원 인가, 시료분산 등을 제어하고 폭발 여부의 정성적 판정
- Chamber : 1.2 L의 수직형 glass tube, 분산장치 및 전기 점화원으로 구성

○ 장비명 : Siwek 20-L Apparatus ([그림 21]의 우)
○ 제작사 : Kühner(스위스)
○ 장비구성
- Main controller : 시료투입을 위한 전자변 개폐 및 압력센서로부터의 입력신호 변환을 통한 DAQ 시스템에 저장
- Chamber : 20 L의 구형 vessel 형태로 화학점화기, 시료 투입용 용기 및 전자변과 압력변화를 관측하기 위한 감지기가 장착되어 있음.
  최대 측정압력 30 bar, vessel 냉각을 위한 별도의 circulator 장착
- DAQ system : 컨트롤러 및 점화시스템 가동을 위한 구동 프로그램과 감지기로부터 입력된 관측압력을 기록하고 해석하는 프로그램
○ 주의 사항 : 화약, 다이너마이트, 자연발화성 물질 및 연소를 위하여 산소가 필요하지 않은 물질에 대해서는 적용이 불가능.

2) 평가 방법

(1) Modified Hartman장치

분진/공기 혼합물에 대한 폭발여부를 정성적으로 판단하는 장비로써 원통형 유리튜브에 분진을 투입하고 약 10 J의 연속적인 전기에너지가 인가된 상태에서 약 7 bar의 압축공기를 이용하여 평가대상 분진을 부유시킴으로써 폭발여부를 판정한다. 부유된 분진이 점화원에 의해서 착화된 후 미연소 분진으로의 화염전파에 의하여 폭압이 발생하는 경우에는 원통형 유리튜브 상단에 설치된 커버가 열리면서 컨트롤러에 “1” 이 표시되며, “0”과 “2”로 표시되는 경우는 20 L 분진폭발 시험장비를 이용하여 추가적인 평가를 수행한다.

(2) Siwek 20-L Apparatus

Siwek 20-L Apparatus는 앞서 언급했던 바와 같이 최대폭발압력, 최대압력상승속도, 폭발하한계 등의 특성값을 실험적으로 결정하여 분진폭발의 위험성을 정량적으로 평가할 수 있다. 일정농도의 분진을 0.6 L의 시료투입용 용기에 넣고 2 000 kPa (20 bar, gauge)의 압축공기를 불어넣어 분진 컨테이너에서 혼합시키고 전자변을 순간적으로 열어 분진과 공기 혼합물을 20 L의 구형 vessel에 부유 시킨다. 이후 일정시간이 지난 후에 두 전극사이로 전압을 인가하여 전기적 에너지에 의해서 사전에 설치된 10 kJ의 화학점화기를 폭발시켜 vessel 내부의 분진/공기 혼합물이 폭발하는지를 관찰하고 이에 따른 특성 값들을 산출한다. 각 평가 항목별 관련 규격을 <표 15>과 같다.

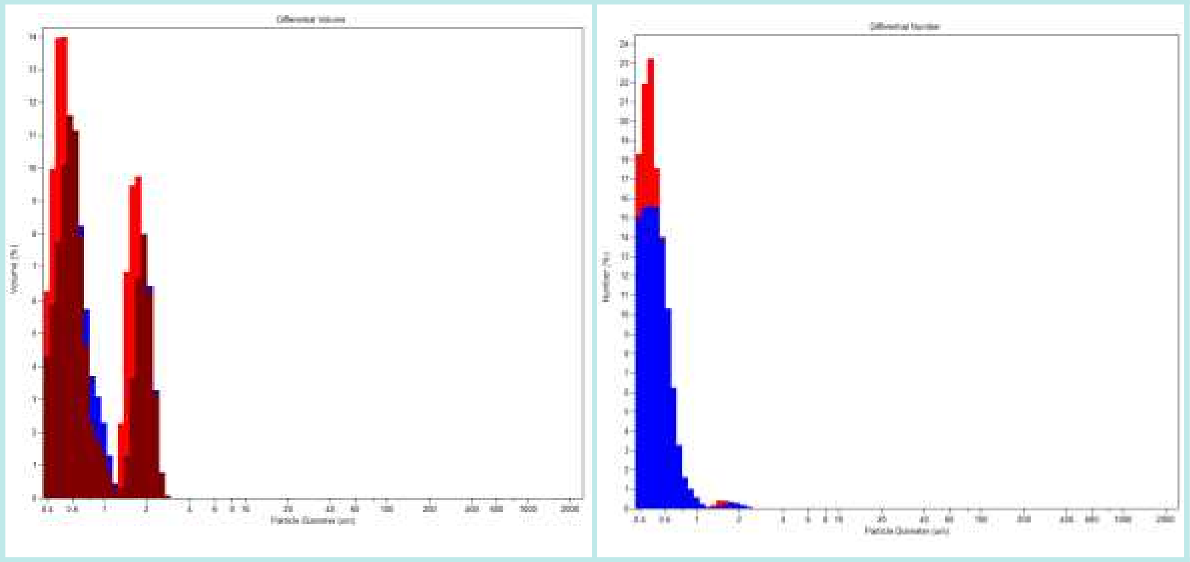
<표 15> 분진폭발 특성 항목별 시험규격

항 목	규격번호	규격명
최대폭발압력	BS EN 14034-1	Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 1 : Determination of the maximum explosion pressure Pmax of dust clouds
최대폭발압력 상승속도	BS EN 14034-2	Determination of explosion characteristics of dust clouds-Part 2 : Determination of the maximum rate of explosion pressure rise (dP/dt)max of dust clouds

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 입도분석 결과

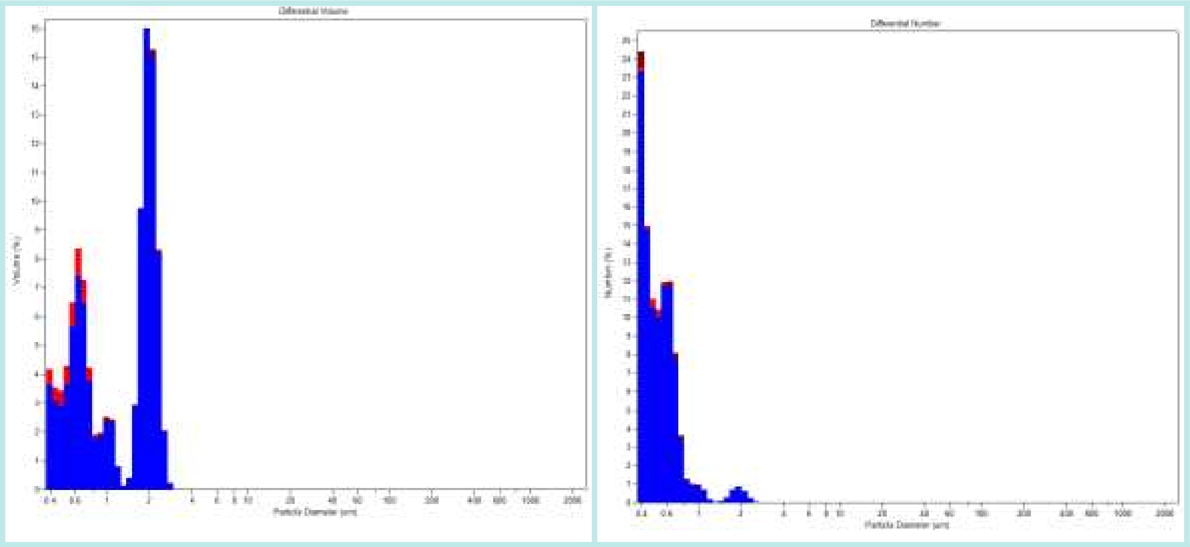
화학물질의 물리화학적 특성 중에서 분진의 입자 크기와 분포는 연소와 같은 산화반응의 용이성 및 가능성과 밀접한 관계를 가진다. 이러한 관계를 분진폭발의 위험성 관점에서 살펴보면, 가연성 분진의 경우 입자크기가 작을수록 반응에 관여되는 물질의 표면적이 증가하고 외력에 의해서 쉽게 부유되며, 부유되었을 때 중력에 의해서 침강하는 속도가 감소하여 분진폭발의 시작이 되는 분진운 형성의 가능성이 높아질 수 있다. 실제로 화학적으로 동일한 조성을 갖는 물질이라도 입자크기에 따라서 분진폭발의 크기나 최소점화에너지 같은 특성값이 변경되는 것이 사실이다. 따라서 고체 형태의 화학물질에 대한 물리적위험성을 평가하는 과정에서 입자의 크기 및 분포를 분석하는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다.



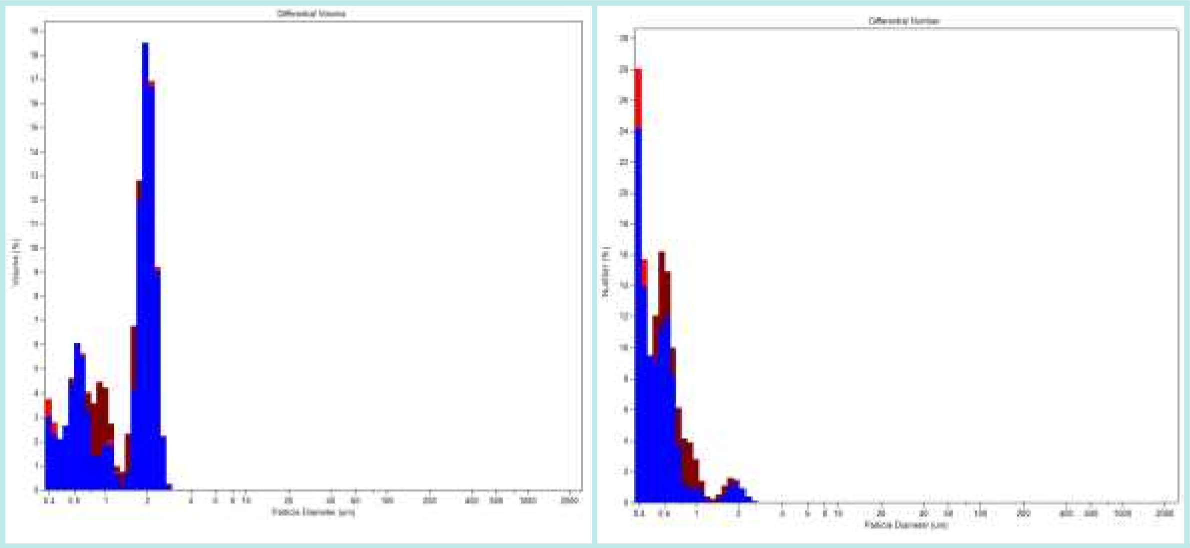
[그림 22] 시료2의 입도분석결과(체적평균(좌), 수평균(우))

진공흡입에 의한 와류분산을 이용한 레이저회절 측정방식의 건식 입도분석 장비를 이용하여 평가 대상 물질 중 현장 회수 시료 량이 부족한 시료1을 제외한 5종에 대하여 평균입자 크기 및 입도분포를 분석하였으며, 그 결과를 [그림 22]부터 [그림 26]에 순차적으로 나타내었다. [그림 22]는 시료2에 대해서 3회 측정한 입도분석 결과를 나타낸

것으로 왼쪽은 체적평균입도분포를 오른쪽은 수평균 입도분포를 각각 나타낸다. 시료2는 입자의 체적을 기준으로 한 50 % 누적 평균입자크기는 0.640 ㎛이었으며, 입자수를 기준으로 한 50 % 누적 평균 입자크기는 0.493 ㎛로 관측되었다.



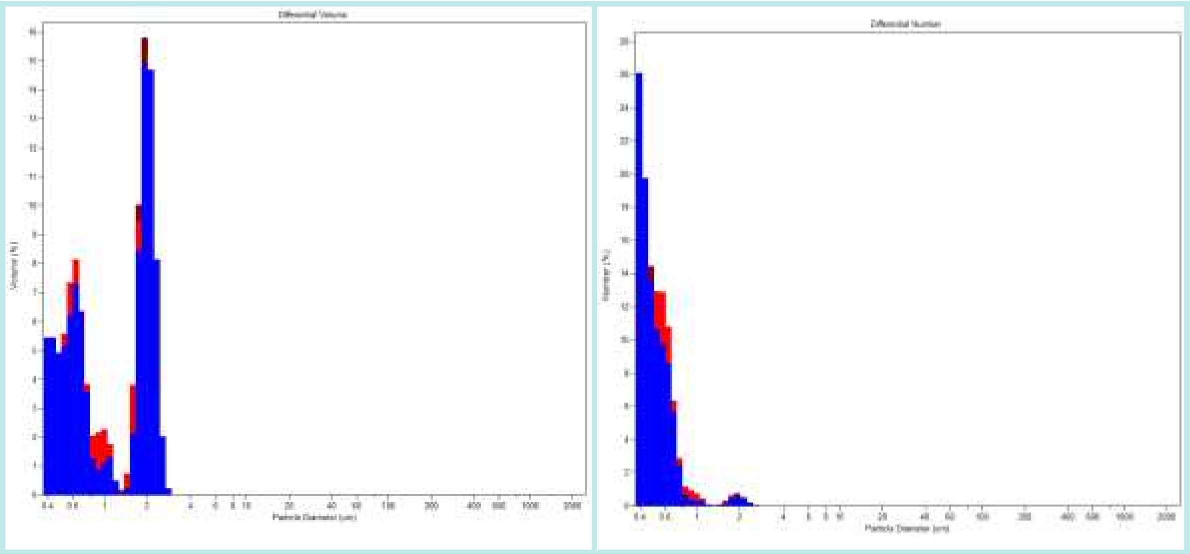
[그림 23] 시료3의 입도분석결과(체적평균(좌), 수평균(우))



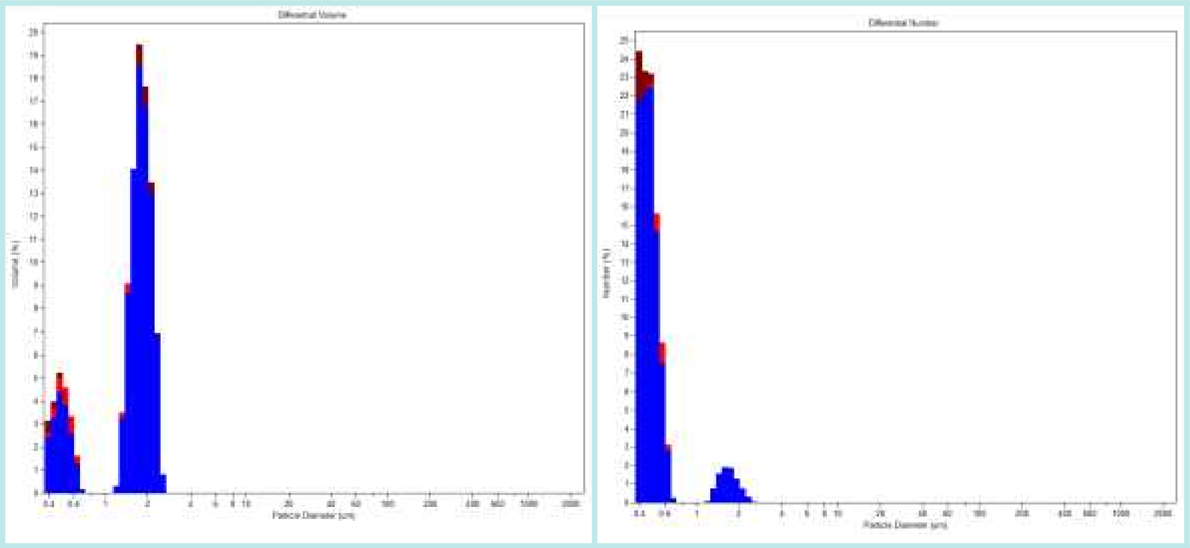
[그림 24] 시료4의 입도분석결과(체적평균(좌), 수평균(우))

시료3에 대해서 3회 측정한 입도분석 결과를 누적평균으로 [그림 23]에 나타내었다. 시료3은 체적을 기준으로 한 50 % 누적 평균 입자크기는 1.534 ㎛이었으며, 입자수를 기준으로 한 50 % 누적평균 입자크기는 0.502 ㎛로 관측되었다. [그림 24]는 시료4에 대해서 3회 측정한 입도분석결과를 누적평균으로 나타낸 것으로, 체적을 기준으로 한 50 % 누적

평균 입자크기는 1.745 ㎛이었으며, 입자수를 기준으로 한 50 % 누적 평균 입자크기는 0.530 ㎛이었다.



[그림 25] 시료5의 입도분석결과(체적평균(좌), 수평균(우))



[그림 26] 시료6의 입도분석결과(체적평균(좌), 수평균(우))

[그림 25]는 시료5에 대해서 3회 측정한 입도분석결과를 누적평균으로 나타낸 것으로, 체적을 기준으로 한 50 % 누적 평균 입자크기는 1.437 ㎛이었으며, 입자수를 기준으로 한 50 % 누적 평균 입자크기는 0.483 ㎛이었다.

[그림 26]은 시료6에 대해서 3회 측정한 입도분석결과를 누적평균으로 나타낸 것으로, 체적을 기준으로 한 50 % 누적 평균 입자크기는 1.717 ㎛이었으며, 입자수를 기준으로 한

50 % 누적 평균 입자크기는 0.462 ㎛이었다.

<표 16> 시료별 입도분석 결과요약

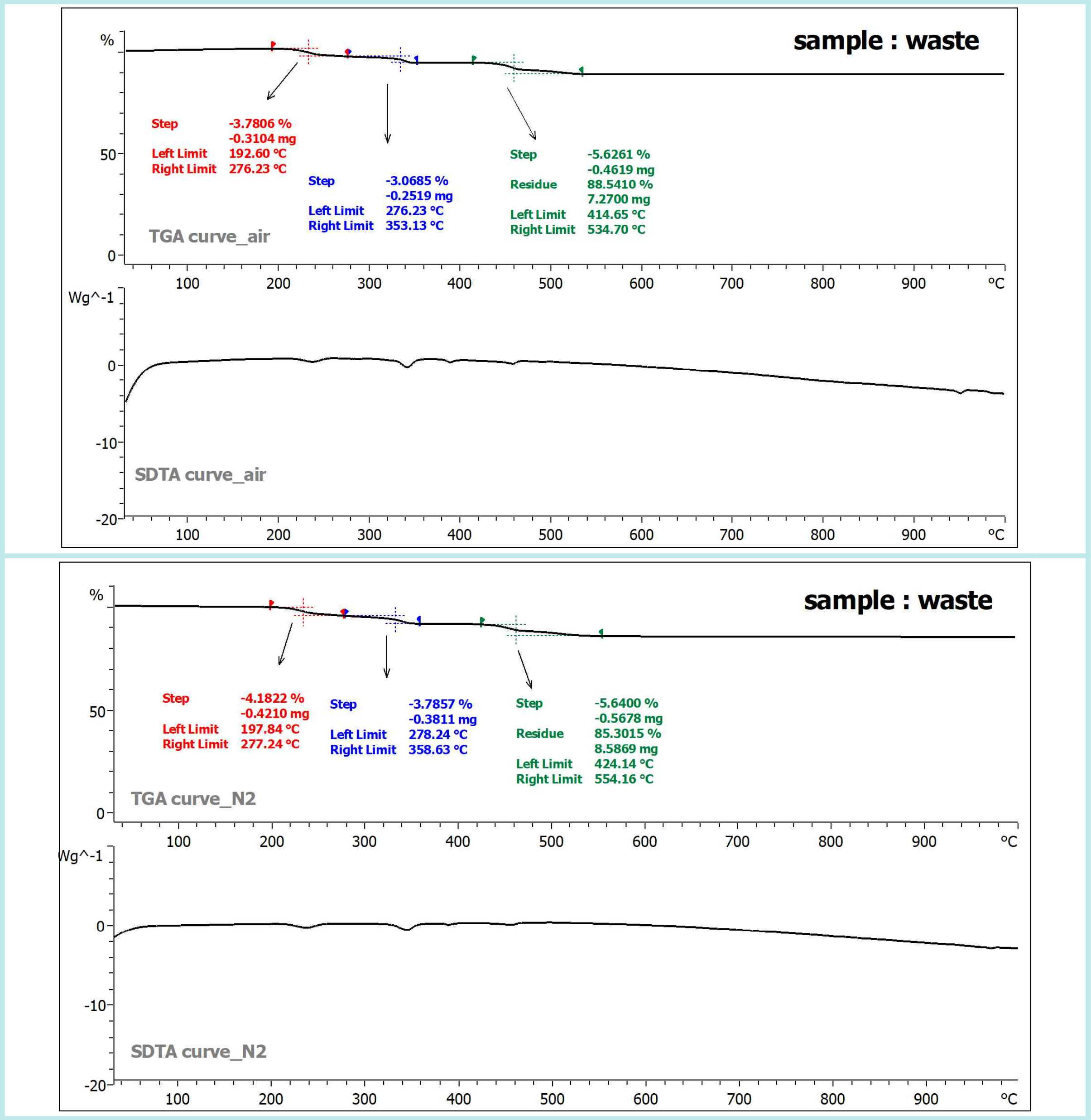
시료명	횟수	입자 체적 기준			입자 수 기준		
		d_{10}	d_{50}	d_{90}	d_{10}	d_{50}	d_{90}
시료2	1	0.46	0.694	2.028	0.4	0.508	0.699
	2	0.451	0.653	2.019	0.398	0.5	0.667
	3	0.427	0.572	1.759	0.395	0.471	0.589
	평균	0.45	**0.64**	1.94	0.40	**0.49**	0.65
시료3	1	0.502	1.687	2.218	0.391	0.503	0.724
	2	0.502	1.679	2.223	0.39	0.504	0.729
	3	0.482	1.235	2.207	0.391	0.499	0.711
	평균	0.50	**1.53**	2.22	0.39	**0.50**	0.72
시료4	1	0.544	1.786	2.242	0.390	0.509	0.756
	2	0.599	1.661	2.182	0.416	0.597	0.975
	3	0.523	1.787	2.248	0.388	0.483	0.737
	평균	0.56	**1.74**	2.22	0.40	**0.53**	0.82
시료5	1	0.446	1.55	2.217	0.389	0.466	0.676
	2	0.465	1.677	2.212	0.392	0.482	0.682
	3	0.478	1.084	2.18	0.393	0.502	0.706
	평균	0.46	**1.44**	2.20	0.39	**0.48**	0.69
시료6	1	0.496	1.721	2.172	0.392	0.464	0.631
	2	0.477	1.738	2.174	0.39	0.456	0.593
	3	0.486	1.691	2.162	0.393	0.467	0.613
	평균	0.49	**1.72**	2.17	0.39	**0.46**	0.61

이상의 결과를 요약하여 분석대상 시료 5종에 대한 입도분석결과를 <표 16>에 나타내었다. 평가 대상 모든 시료가 정도의 차이는 있으나 입도 분포에서 두 개 peak이 관측되었으며, 시료2를 제외하고는 체적평균 입도와 수평균 입도의 차이가 평균 (3 ~ 4)배 정도 차이가 나는 것으로 나타났다. 통상 시료 내 미세입자의 비율이 높고 입자간 응집이 발생하는 경우에 이러한 현상이 발생한다. 그리고 모든 시료의 평균 입자 크기가 체적 기준 (0.6 ~ 1.7) ㎛ 범위에서 유사한 것으로 나타났는데, 이는 미세한 입자 상태로 전색제나 플라스틱 중에 분산되어 사용되는 안료의 특성 상 작업성 및 생산능률 등을 향상시키기 위하여 유동성 및 분산성 향상을 위하여 입자크기를 최적화시킨 결과로 해석 할 수 있다.

문헌에 의하면 가연성 분진의 화재폭발 특성과 관련하여 유기물질의 경우는 체적평균 500 ㎛ 이하, 금속분진은 100 ㎛이하에서 분진폭발의 잠재적 위험성이 있는 것으로 알려져 있으며, 평가 대상 시료는 이러한 조건을 모두 만족하여 입자의 크기 관점에서 분진운의 형성 및 이로인한 분진폭발의 위험성이 있다고 할 수 있다.

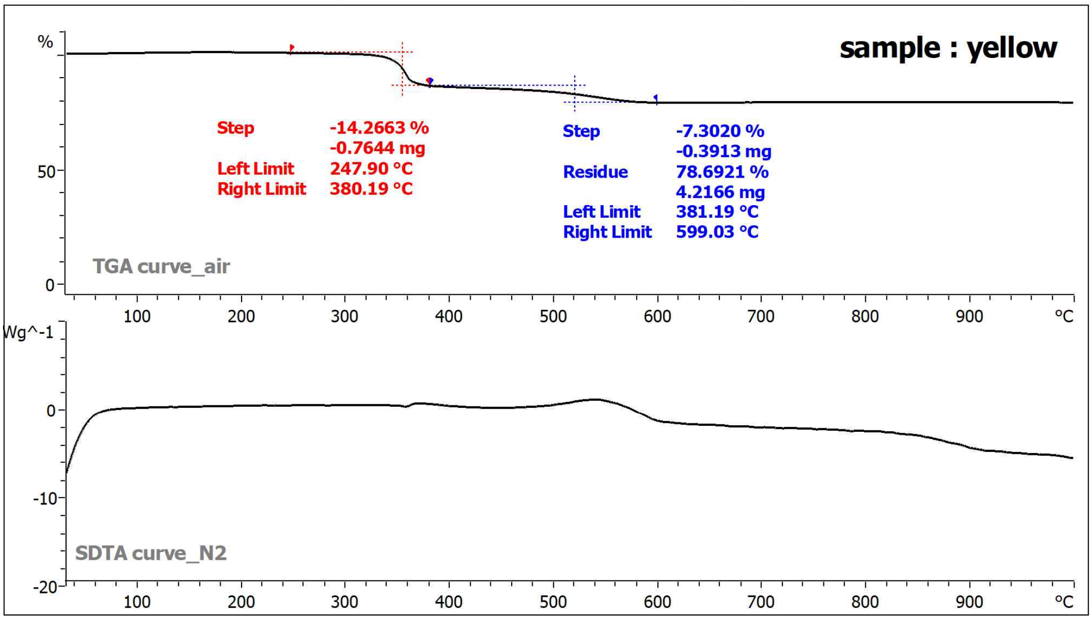
2. 열중량분석 결과

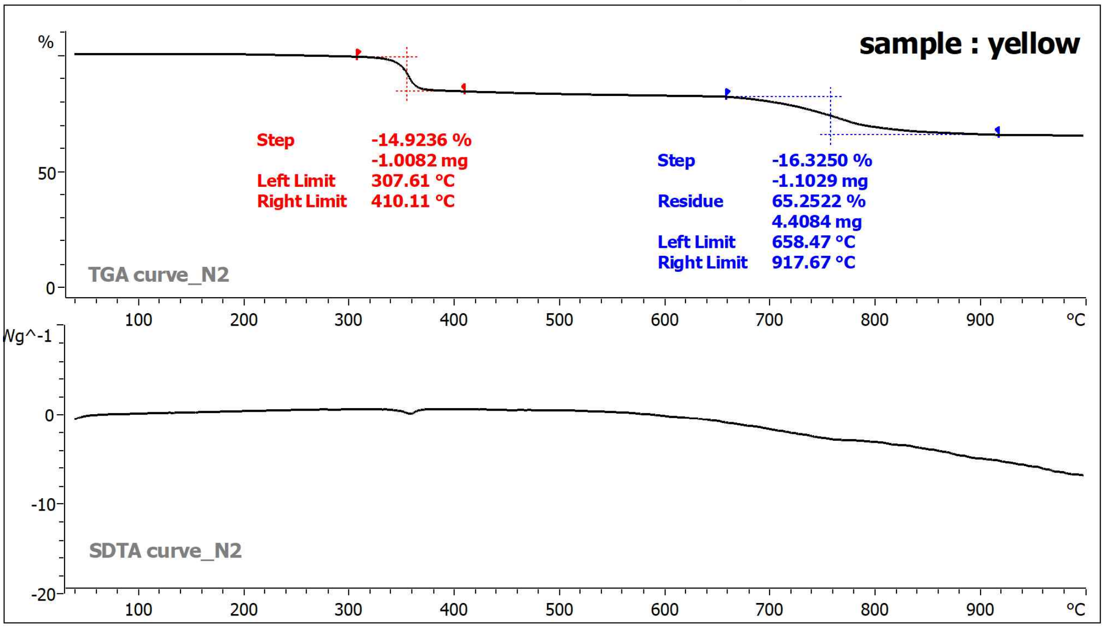
평가 대상 시료 내에 저비점 물질의 존재여부 및 함량을 평가하고 자연발화점 등 추가 분석에 필요한 기본특성을 확보하기 위하여 활성(air) 및 불활성 분위기(N_2)에서 시료를 10 ℃/min의 속도로 (30 ~ 1000) ℃까지 가열하면서 중량변화를 온도의 함수로 측정하였다.



[그림 27] 시료1의 TGA 분석 결과(위:Air, 아래:N2)

[그림 27]은 두 조건에서 시료1에 대한 열중량 분석 결과를 나타낸 것으로, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 공기 및 질소 분위기에서 3단계로 흡열을 수반한 질량감소를 보였으며, 총 질량 감소율은 각각의 분위기에서 12.5 %, 15.2 %로 나타났다. 그러나 산화분해나 열적분해처럼 분위기에 따른 반응특성의 차이나 특이할 만한 발열특성은 나타나지 않았다.

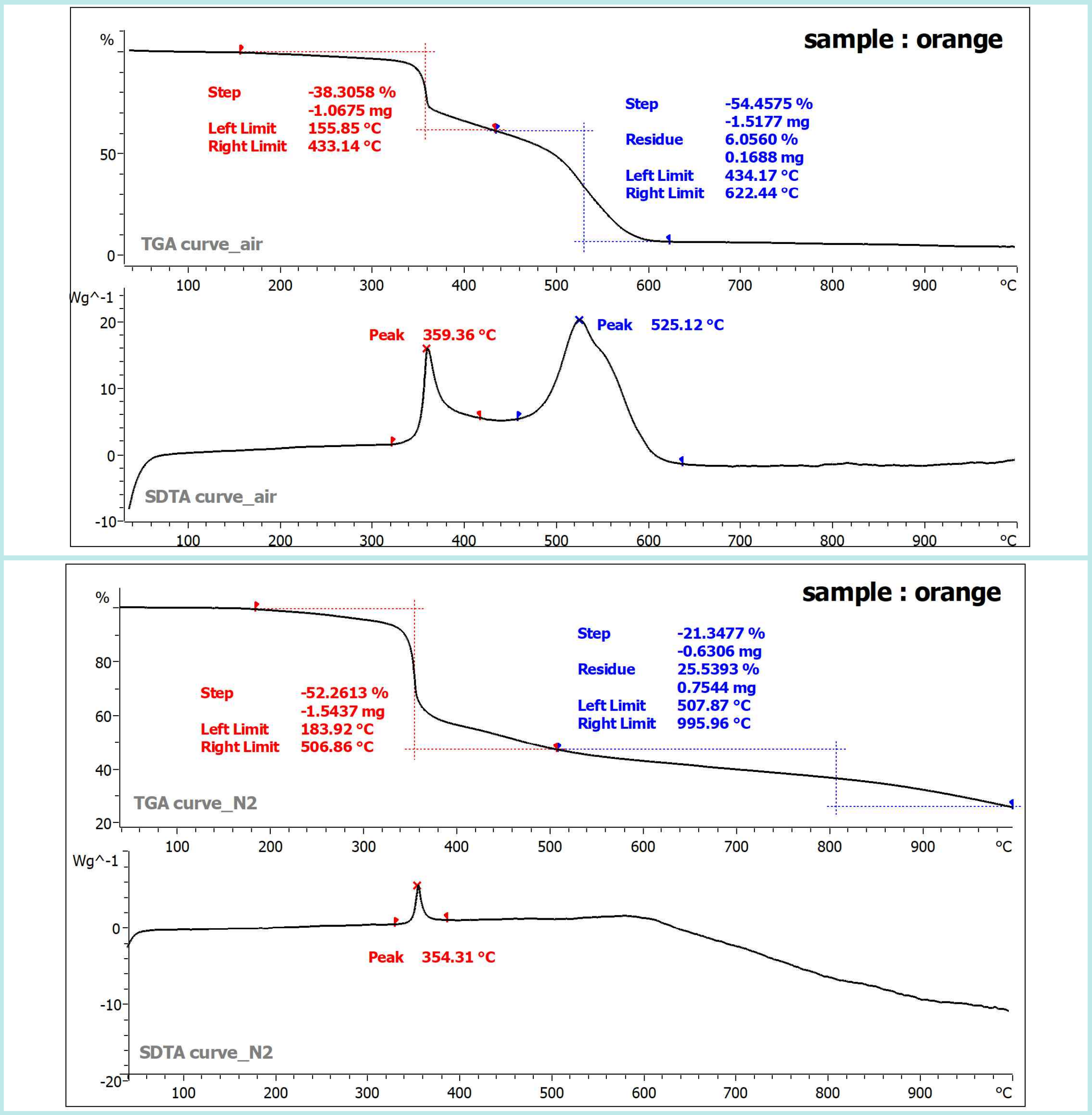




[그림 28] 시료2의 TGA 분석 결과 (위:Air, 아래:N2)

[그림 28]은 시료2에 대한 열중량 분석결과를 나타낸 것으로 산화반응이 발생할 수

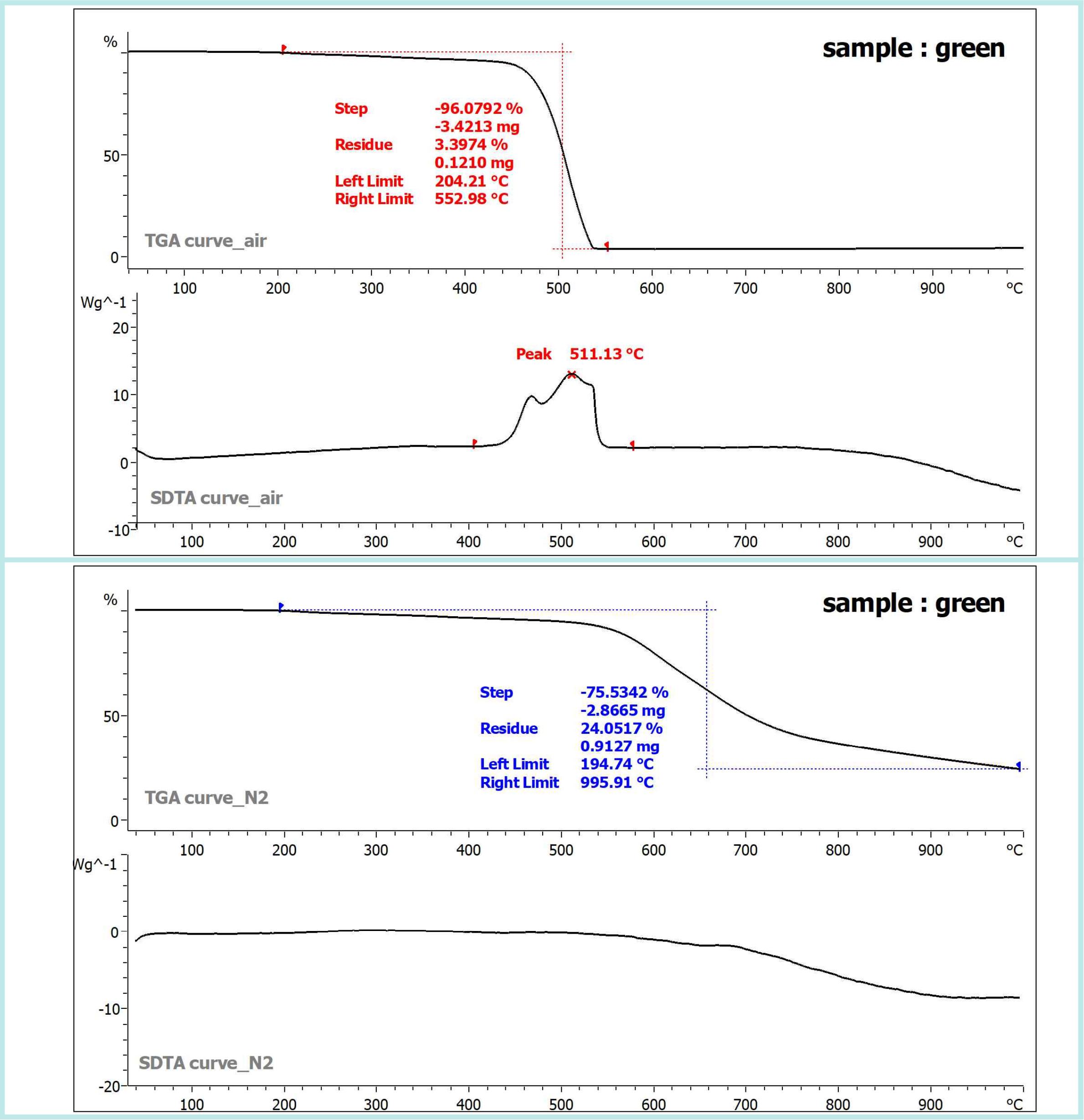
있는 공기조건에서는 (248 ~ 380) ℃ 범위에서 약 14 %의 중량감소를 보였으며, 이후 (381 ~ 599) ℃에서 약 7 %로 발열(산화분해) 반응을 수반하는 질량감소가 나타났다. 이후 페인트 내 유기물 성분이 분해되면서 회분만이 남는 무게 감소곡선을 보이면서 21.6 %의 총 중량감소를 나타내었다. 질소 분위기에서는 (308 ~ 410) ℃ 범위와 (658 ~ 918) ℃ 범위에서 각각 약 15 %와 16 %의 질량감소가 두 단계에 걸쳐서 발생했다.



[그림 29] 시료3의 TGA 분석 결과 (위:Air, 아래:N2)

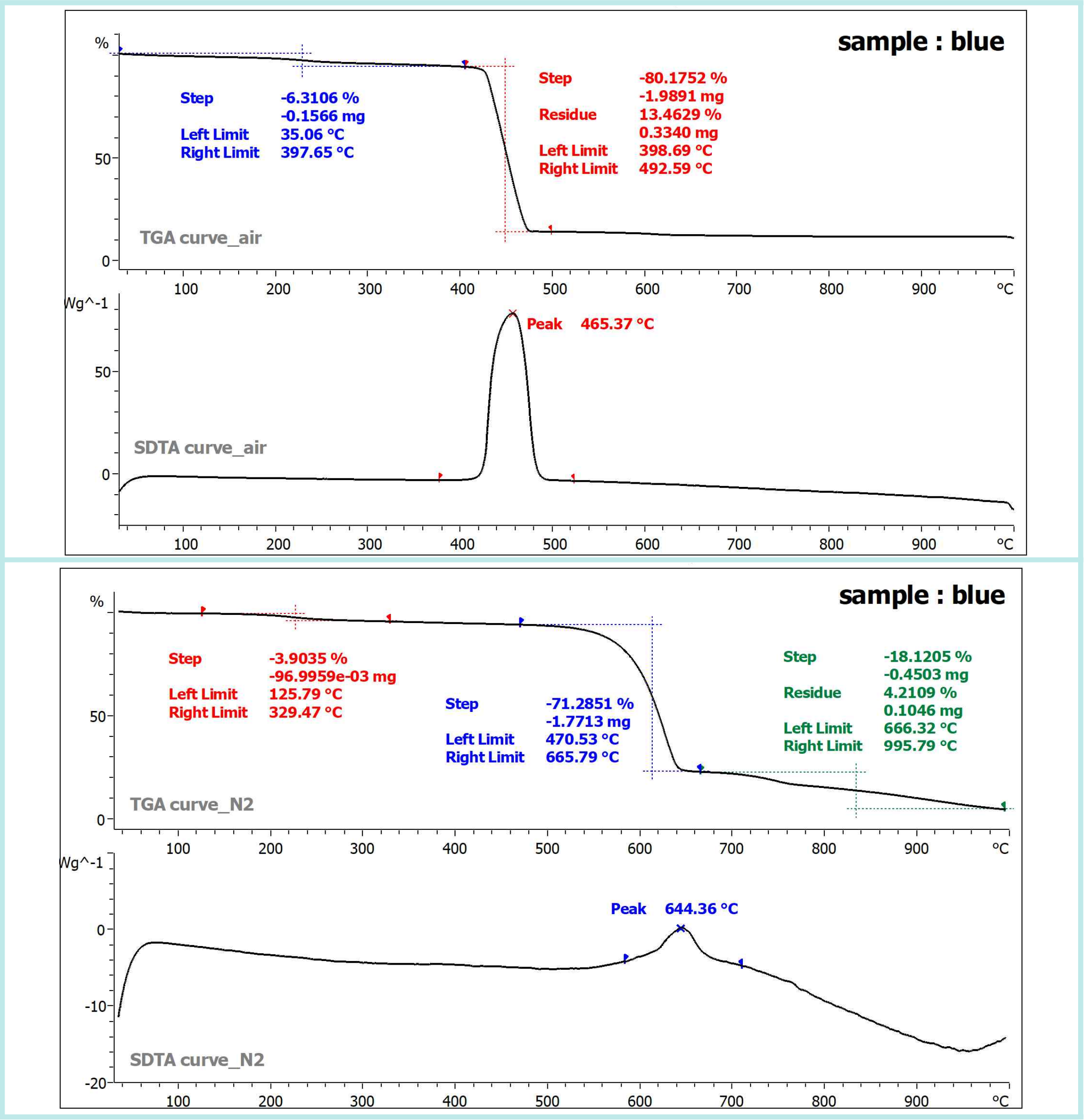
[그림 29]는 시료3에 대한 열중량분석 결과로, 활성분위기 및 불활성 분위기에서 확연히 다른 경향을 나타냈다. 활성분위기에서는 두 개의 발열peak이 관측되었는데,

156 ℃부터 중량감소가 서서히 발생하기 시작해서 300 ℃를 초과하면서 1차적으로 약 40 %의 급격한 중량감소를 동반한 발열이 발생하였으며, 이어서 지속적인 질량감소가 발생하면서 450 ℃를 초과하면서 발열peak이 발생하면서 620 ℃까지 약 54 %의 질량이 감소하는 것으로 나타났다. 반면에 불활성인 질소분위기에서는 공기분위기에서와 비슷하게 300 ℃를 초과하면서 약 40%의 급격한 질량감소를 동반한 발열 peak이 나타났으나, 이후 1000 ℃까지는 뚜렷한 발열 peak 없이 열적분해에 기인하는 약 21 %의 질량 감소가 나타났다.



[그림 30] 시료4의 TGA 분석 결과 (위:Air, 아래:N2)

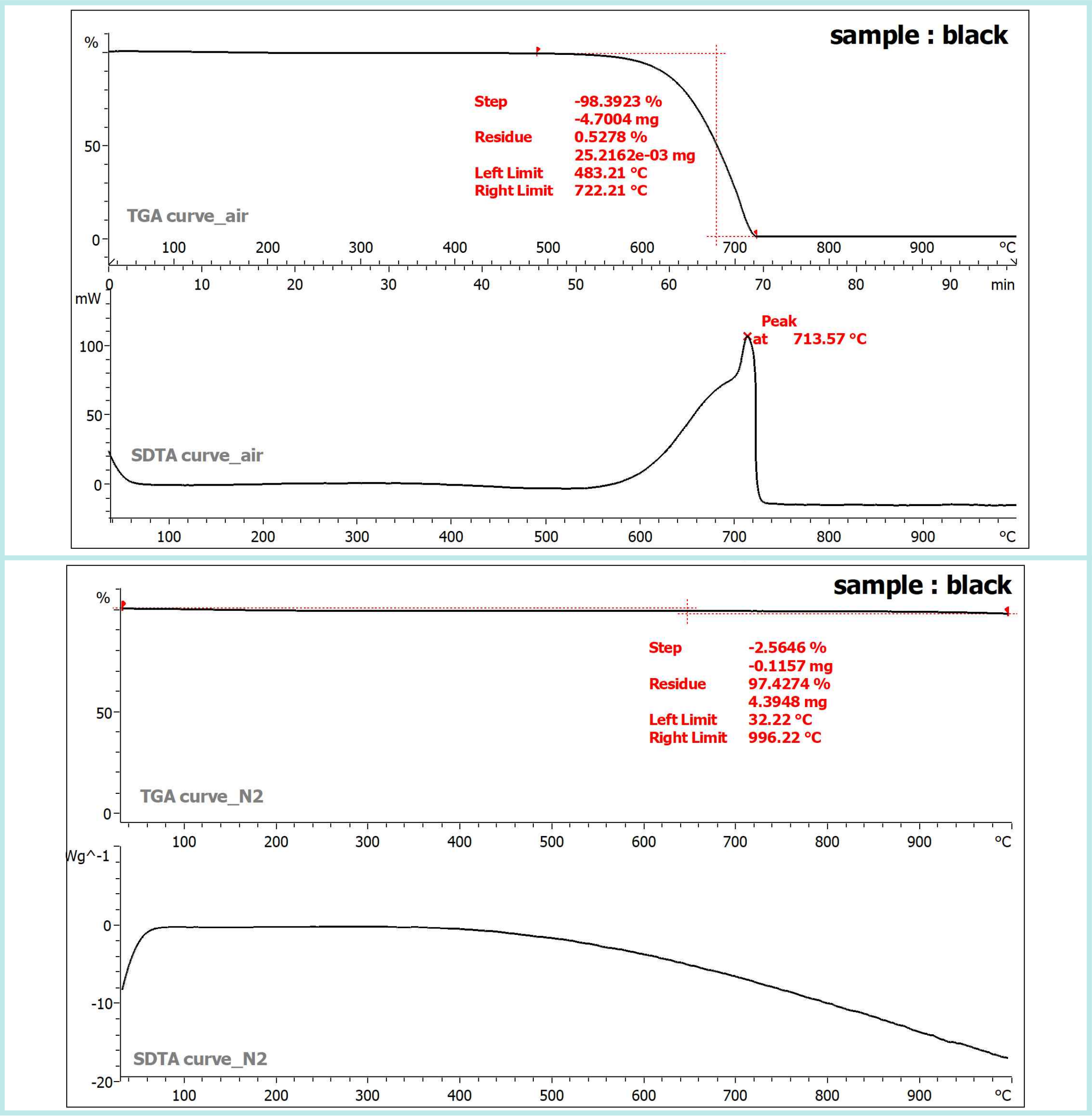
[그림 30]은 시료4에 대한 열중량 분석결과를 나타낸 것으로 활성 분위기에서 약 450 ℃까지 약 10 %의 지속적인 질량감소를 보였으며, 440 ℃를 초과하면서 열적산화에 의한 발열peak을 동반하는 약 90%의 급격한 질량감소를 나타내면서 600 ℃이전에 모든 시료가 소실되었다. 반면에 질소분위기에서는 (500 ~ 800) ℃ 사이에서 약 70%의 질량감소를 나타냈을 뿐 뚜렷한 발열 peak은 나타나지 않았다.



[그림 31] 시료5의 TGA 분석 결과 (위:Air, 아래:N2)

[그림 31]은 시료5에 대한 열중량 분석결과를 나타낸 것으로 시료4와 유사하게 공기 및 질소분위기에서 상이한 경향을 나타냈다. 공기 분위기에서는 시험 초기부터 약 400 ℃까지 약 6 %의 질량감소를 보이다가 이후 약 80 %의 급격한 질량감소를 동반한

열적산화에 의한 발열 peak이 나타났으며, 해당 발열 peak이 종결되는 시점에서 모든 시료가 소실되었다. 반면에 질소 분위기에서는 공기 분위기보다 높은 온도인 약 (550 ~ 650) ℃ 사이에서 열적분해에 의한 발열 peak을 동반하는 약 71 %의 질량감소가 나타났으며, 최종 온도인 1000 ℃까지 지속적인 질량감소가 발생하였다.



[그림 32] 시료6의 TGA 분석 결과 (위:Air, 아래:N2)

[그림 32]는 시료6에 대한 결과로, 공기 분위기 (483 ~ 722) ℃ 범위에서 열적산화에 의한 약 98 %의 질량감소가 있었으며, 714 ℃에서 발열이 최고 정점에 달하는 변곡점을 나타내었다. 반면에 질소 분위기에서는 전체 분석범위에서 약 3 %의 질량

감소가 있었으며, 발열 등 특이한 사항은 관측되지 않았다. 이상 시료 6종에 대한 열중량분석 결과를 요약하여 <표 17>에 나타내었다.

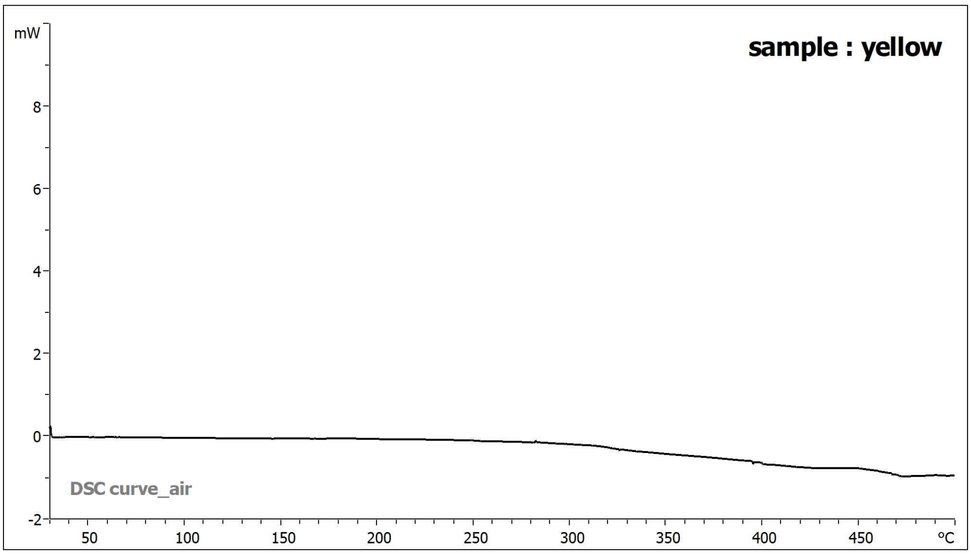
<표 17> 평가 대상 시료에 대한 열중략분석 결과 요약

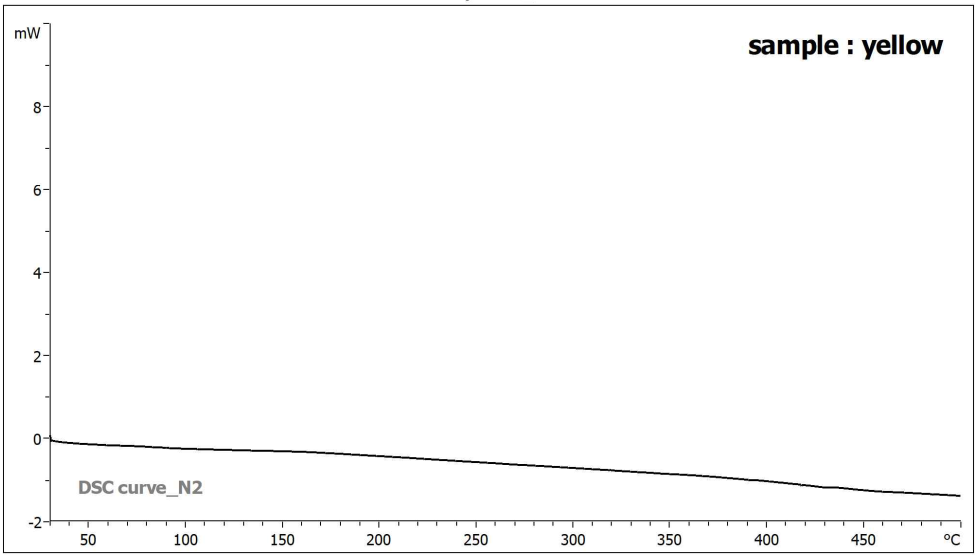
시료명	공기 분위기		질소 분위기	
	온도범위[℃]	중량변화[%]	온도범위[℃]	중량변화[%]
시료1	193 ~ 276	(-) 4	198 ~ 277	(-) 4
	276 ~ 353	(-) 3	278 ~ 359	(-) 4
	415 ~ 535	(-) 6	424 ~ 554	(-) 6
시료2	248 ~ 380	(-) 14	308 ~ 410	(-) 15
	381 ~ 599	(-) 7	658 ~ 918	(-) 16
시료3	156 ~ 433	(-) 38	184 ~ 507	(-) 52
	434 ~ 622	(-) 54	508 ~ 996	(-) 21
시료4	204 ~ 553	(-) 96	195 ~ 996	(-) 76
시료5	35 ~ 398	(-) 6	126 ~ 329	(-) 4
	399 ~ 493	(-) 80	471 ~ 666	(-) 71
	-	-	666 ~ 996	(-) 18
시료6	483 ~ 722	(-) 98	32 ~ 996	(-) 3

이상의 결과에서 상당량의 질량감소가 시작되는 온도는 모든 시료에서 150 ℃ 이상으로 시료 내에 수분 등의 휘발분은 무시할 수 있는 수준이었으며, 시료3과 시료5의 경우는 불활성 분위기에서도 발열peak와 질량감소가 발생되는 것으로 나타났다. 그러나 대부분의 시료가 급격한 질량감소나 발열 peak 이 발생하기 시작하는 온도는 300 ℃ 이상으로 hot spot 등의 고온의 점화원과 직접적으로 접촉하지 않는 이상은 일상적인 사용 조건에서 열적으로 안정한 것으로 평가되었다.

3. 시차주사열량분석 결과

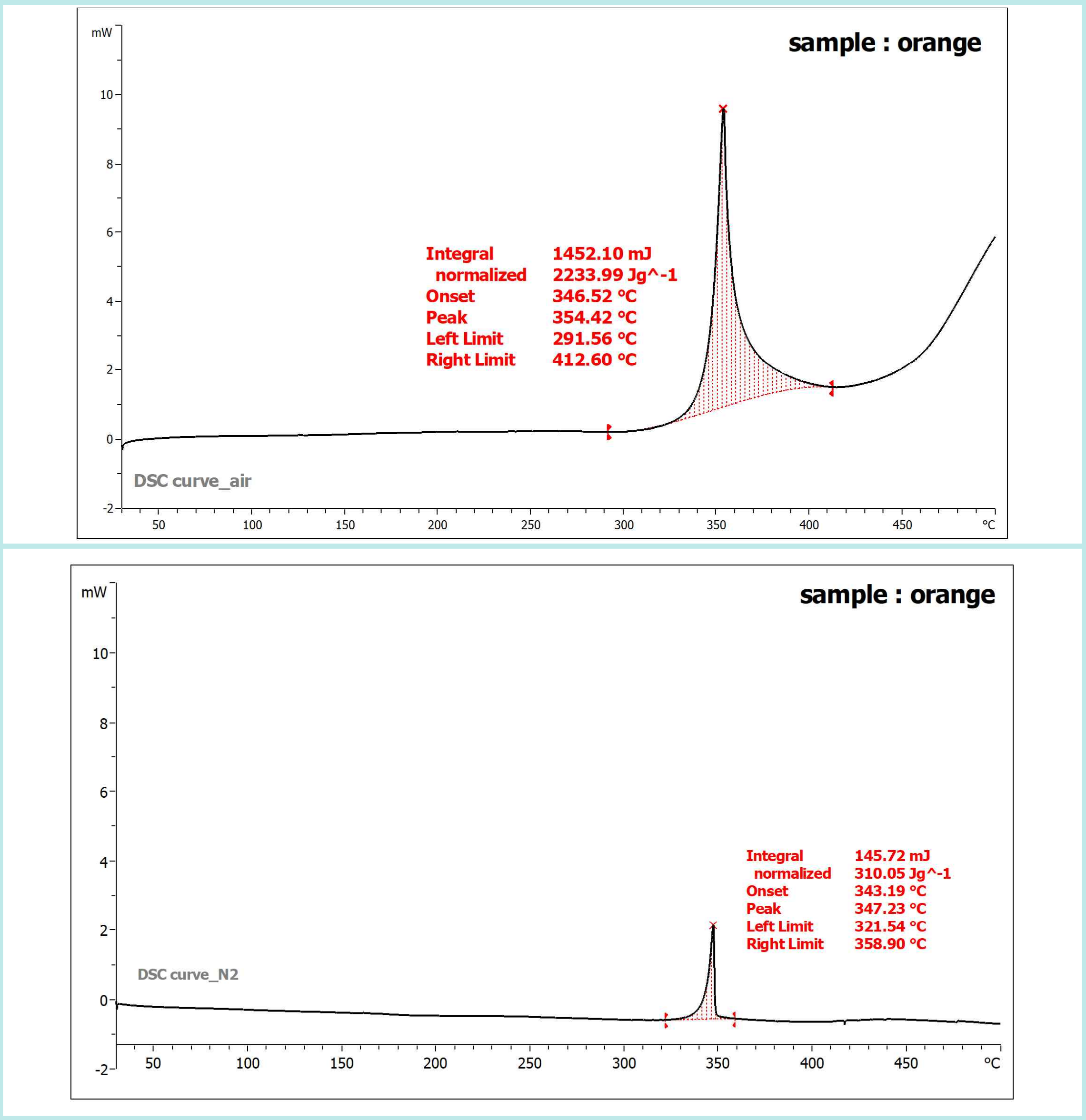
평가대상 시료 중 시료1을 제외한 5종에 대해서 알루미늄pan에 시료를 담은 후, 활성(air) 및 불활성(N_2) 분위기에서 5 ℃/min의 속도로 (30 ~ 500) ℃까지 가열하면서 시차주사열량분석을 실시하였다.





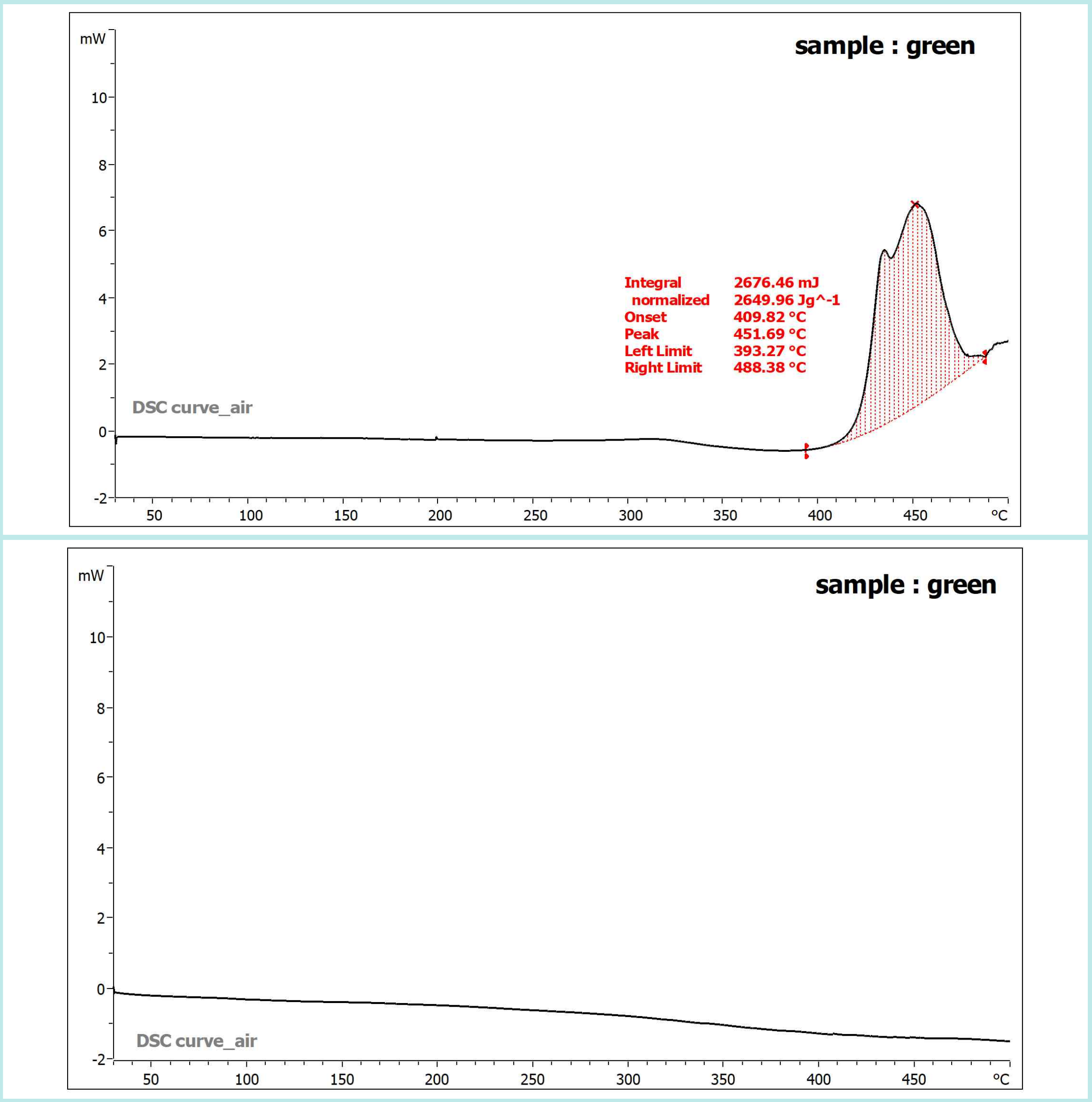
[그림 33] 시료2의 DSC 결과(위:Air, 아래:N2)

[그림 33]은 시료2의 열안정성 결과를 나타낸 것으로 분석조건 최대온도인 500 ℃까지 활성분위기(air)에서 열적산화(thermal oxidation)나 불활성 분위기(N_2)에서 열적분해(thermal decomposition)에 의한 발열은 관측되지 않았기 때문에 시료2는 최대 500 ℃까지 열적으로 안정한 것으로 평가되었다.



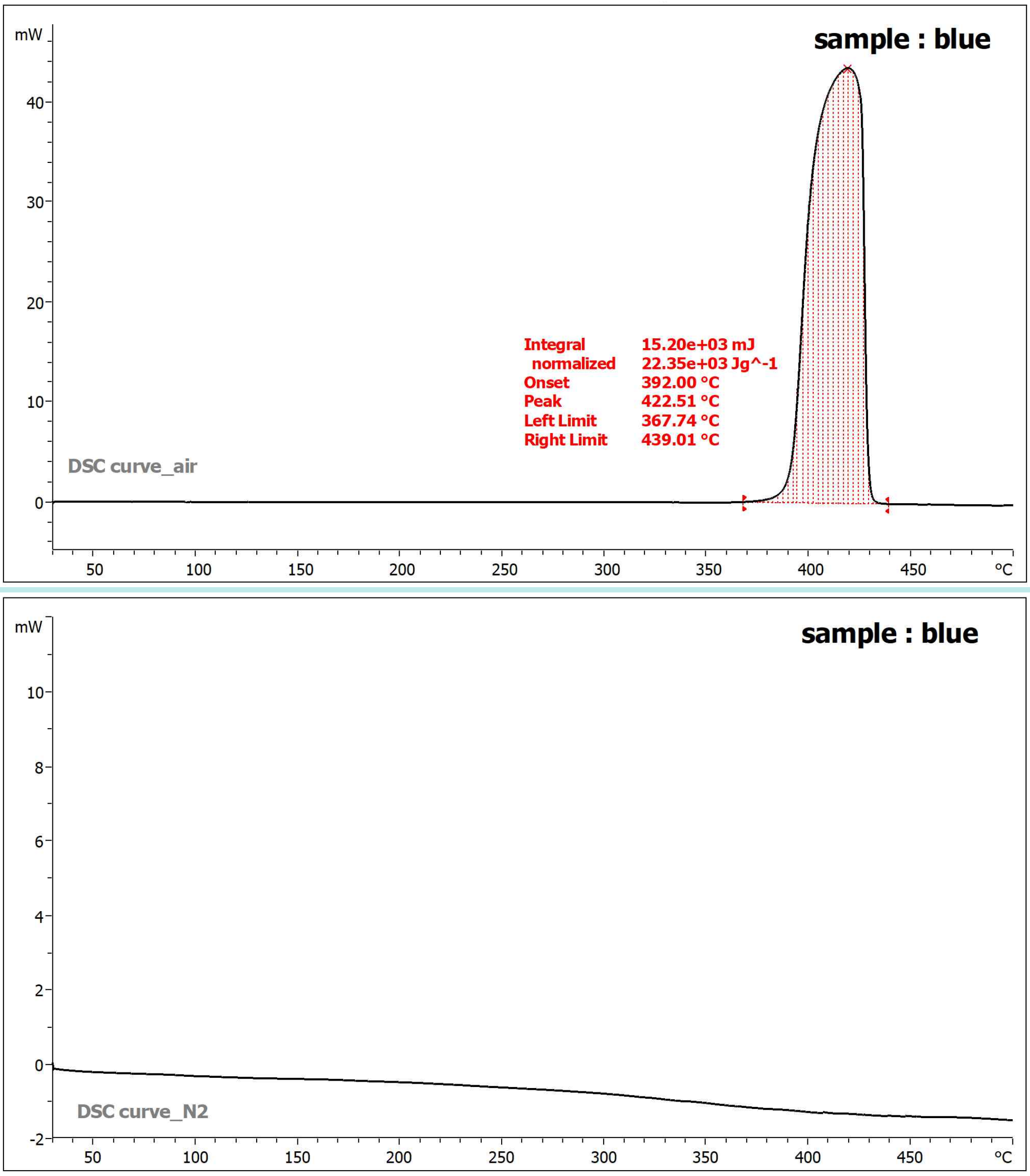
[그림 34] 시료3의 DSC 결과(위:Air, 아래:N2)

[그림 34]는 분위기에 따른 시료3의 DSC 분석결과를 나타낸 것으로, 공기 분위기에서는 300 ℃부터 베이스 라인을 이탈하여 외삽개시온도 기준으로 약 350 ℃에서 발열이 개시되어 약 354 ℃에서 최대 발열속도를 보이면서 최대 2233 J/g의 발열량을 보이는 비교적 급격한 발열이 나타났다. 불활성 분위기에서도 유사한 온도 조건에서 발열 peak이 시작되었으나 비교적 좁은 범위에서 종결되어 발열량은 343 J/g으로 상대적으로 작은 것으로 나타났다. 이는 불활성 분위기에서 열적분해에 이은 산화반응이 발생하지 않았기 때문으로 시료3은 분위기와 상관없이 320 ℃를 부근에서 열적분해반응이 발생하는 것으로 평가되었다.



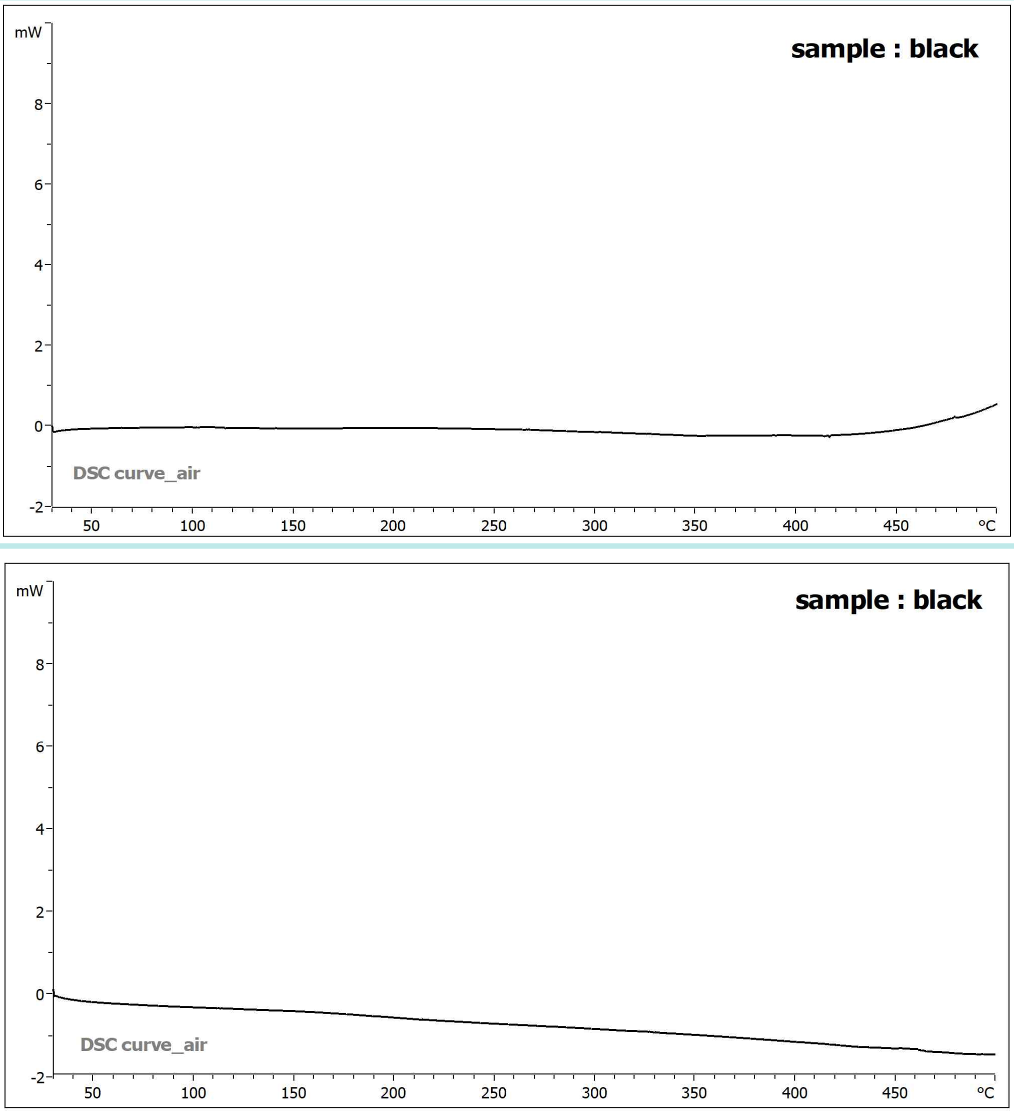
[그림 35] 시료4의 DSC 결과(위:Air, 아래:N2)

[그림 35]는 시료4의 열안정성 분석결과를 나타낸 것으로 공기분위기에서 약 400 ℃ 부근에서 베이스라인을 이탈하기 시작하여 외삽개시온도 기준 약 410 ℃에서 발열이 시작되어 약 452 ℃에서 최대발열속도를 보이면서 약 2650 J/g을 발열량을 보이는 발열 peak이 관측되었다. 반면에 불활성 분위기에서는 350 ℃부터 베이스라인이 미세하게 흡열경향을 보이긴 하였으나 최대온도범위인 500 ℃까지 특별한 발열이나 흡열 peak 이 나타나지 않았다. 따라서 시료4는 분위기와 상관없이 350 ℃이하에서는 열적으로 안정하며, 산화성 분위기에서는 열적산화에 의한 발열반응이 발생하지만 불활성 분위기에서는 500 ℃이하에서도 열적으로 안정한 것으로 나타났다.



[그림 36] 시료5의 DSC 결과(위:Air, 아래:N2)

[그림 36]은 시료5의 열안정성 분석결과를 나타낸 것으로 활성분위기에서는 360 ℃를 초과하면서 베이스라인을 이탈하여 외삽개시온도 기준으로 392 ℃에서 발열이 시작되어 약 423 ℃에서 최대발열속도를 보이면서 22,350 J/g의 발열량을 보이는 산화반응이 나타났다. 이러한 발열양은 일반적으로 알려진 반응성 물질인 벤조일퍼옥사이드 및 라우릴퍼옥사이드의 발열양(약 1100J/g)의 20배 이상에 해당하는 것으로 해당 반응이 발생할 경우 물리적위험성의 에너지방출 관점에서 보면 매우 위험하다고 할 수 있다. 반면에 불활성분위기에서는 특이할 만한 발열이나 흡열이 관측되지 않았으며, 최대 500 ℃까지 열적으로 안정한 것으로 평가되었다.



[그림 37] 시료 6의 DSC 결과(위:Air, 아래:N2)

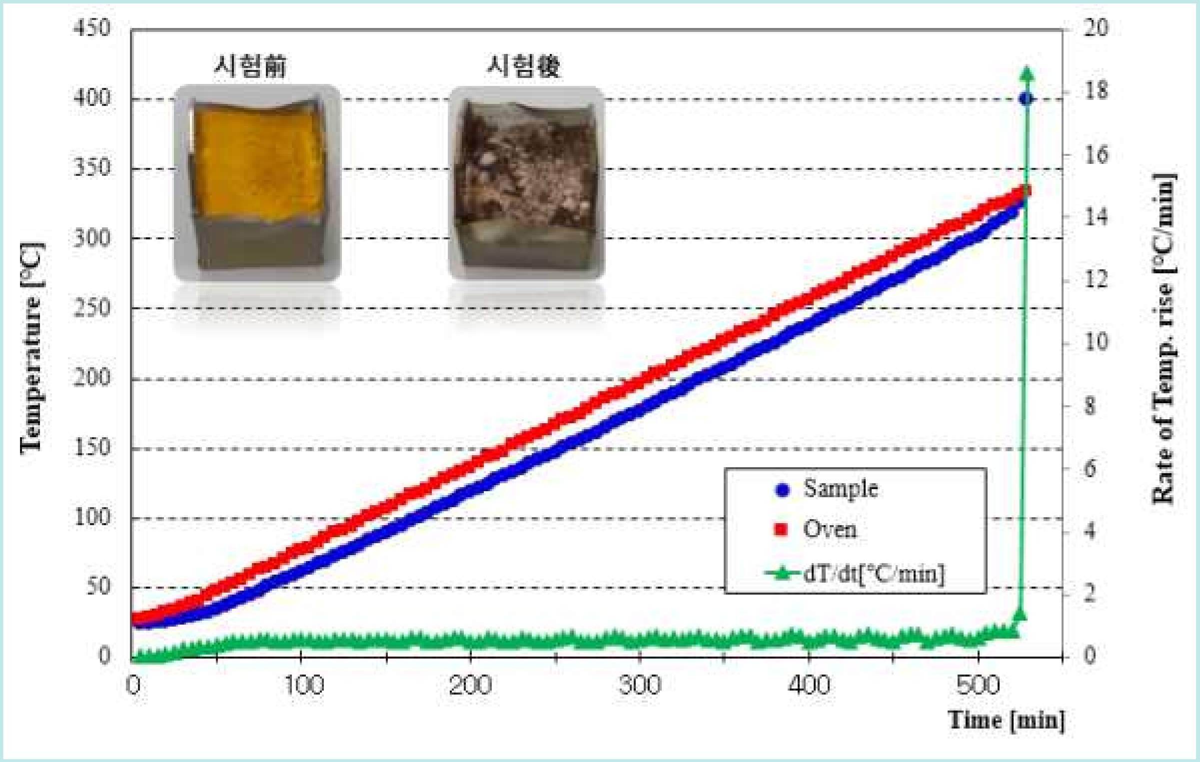
[그림 37]은 시료6에 대한 분석결과로 분위기와 상관없이 500 ℃이하에서 열적으로 안정한 것으로 평가되었으며, 이상의 결과 중에서 발열 peak이 관측된 경우를 요약하여 <표 18>에 나타내었다.

<표 18> 평가대상 시료의 열안정성 분석결과 요약

	공기 분위기				질소 분위기			
	T_i	T_o	T_p	Q	T_i	T_o	T_p	Q
시료명	[℃]	[℃]	[℃]	[J/g]	[℃]	[℃]	[℃]	[J/g]
시료3	292	347	354	2234	322	343	347	310
시료4	393	410	452	2650				
시료5	368	392	423	22350				

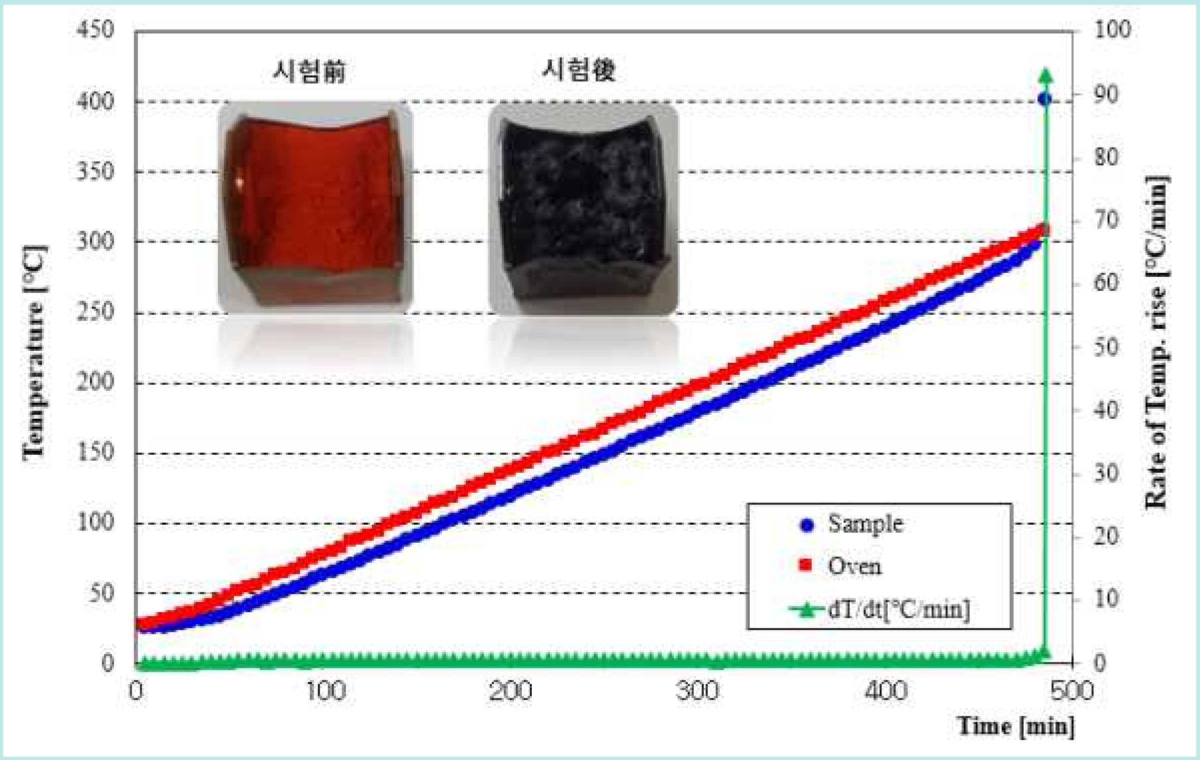
4. 자연발화점 분석결과

발화는 물질이 공기 중의 산소와 반응하는 산화반응의 한 종류이기 때문에 반응이 시작되기 위한 에너지가 필요하며 일반적으로 이러한 에너지는 점화원에 의해서 공급된다. 자연발화는 화염이나 불꽃처럼 점화원과의 접촉이 없이 주위와의 열교환 수지의 불균형에 따른 내부 축열에 의한 온도상승이 점화원으로 작용하여 발생하는 산화반응의 한 형태이다. 자연발화점은 물질의 고유 특성이 아니며 물리적인 형태, 측정방법 및 주변 환경 등 다양한 요인에 의해서 영향을 받는다. 특히 고체 입자의 경우에는 입자크기, 분포, 함습율 및 퇴적밀도 등에 따라서 많은 영향을 받으며, 일반적으로 퇴적규모가 커질수록 값이 낮아지는 경향이 있으며, 석탄발전용 원탄의 야적장에서 발생하는 발화현상을 대표적인 예로 들 수 있다. 이러한 자연발화 현상은 자체로 화재의 직접적인 원인이 되거나 후단 공정에 유입되어 2차 화재폭발의 점화원으로 작용할 수 있기 때문에 가연성고체에 대한 자연발화 여부와 자연발화점의 평가는 중요하다고 할 수 있다.



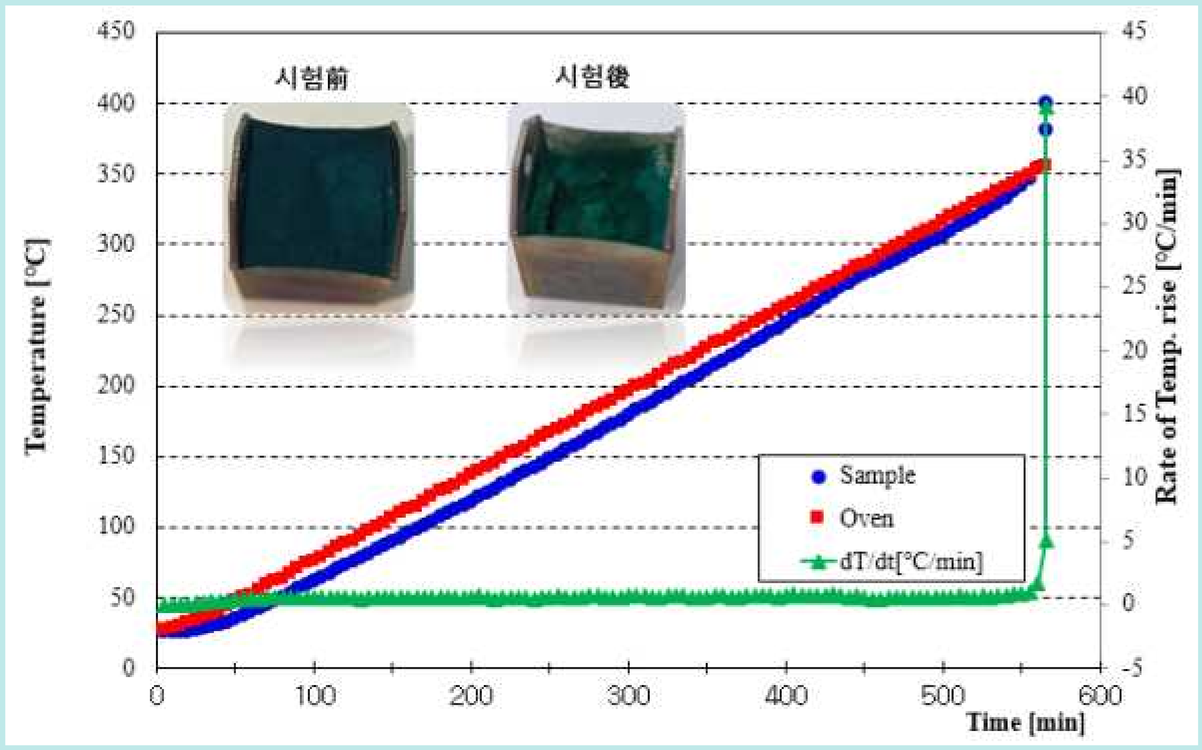
[그림 38] 시료2의 자연발화점 평가 결과

사고현장에서 회수된 시료의 양이 부족한 관계로 시료1을 제외한 평가대상 시료 중 5종에 대하여 NF T 20-036에서 규정한 시험방법을 준용하여 자연발화점을 평가하였다. [그림 38]은 시료2에 대한 자연발화점 평가결과를 보여주는 것으로 시간에 따른 시료의 온도변화를 나타낸 것이다. 시험을 시작하면서 시료의 온도는 가열로의 온도를 따라서 평균 약 (0.5 ~ 0.6) ℃/min으로 상승하다가 내부온도가 300 ℃를 넘어서면서 가열로온도를 초과하여 상승해서 최종적으로 400 ℃를 초과한 시점에서 가열로의 온도는 334 ℃로 시료2의 자연발화점은 시험규격의 정의에 의해서 5 ℃단위로 절하하여 330 ℃로 결정되었다.

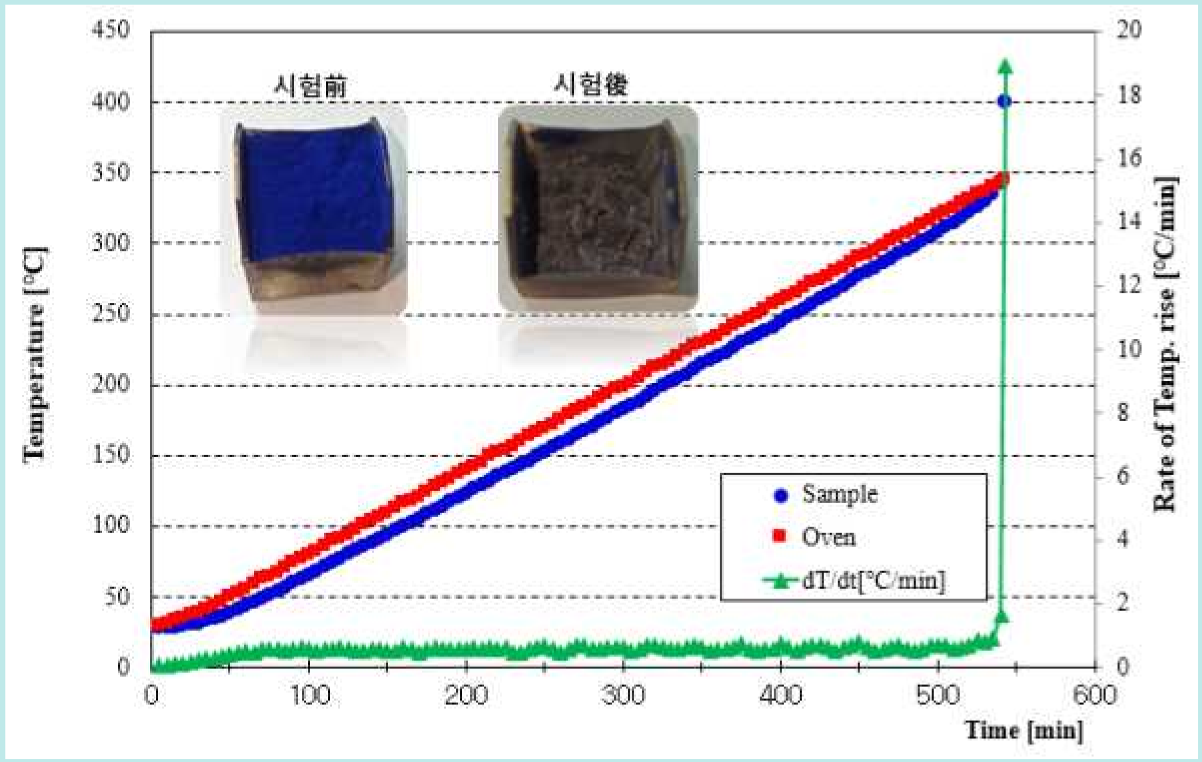


[그림 39] 시료3의 자연발화점 평가 결과

[그림 39]는 시료3에 대한 자연발화점 시험결과를 보여주는 것으로 시간에 따른 가열로와 시료의 온도변화 및 시료의 내부온도 상승률을 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 시료의 온도는 가열로의 온도상승속도에 맞춰서 서서히 상승하다가 시료의 온도가 약 307 ℃를 초과하면서 순간적으로 급격한 온도상승속도를 나타냈으며, 최대온도상승속도는 약 93 ℃/min 이었다. 따라서 시험규격에 의한 시료3의 자연발화점은 5 ℃ 단위로 절하하여 305 ℃로 결정되었으며, 시험이 종료된 후 시료3은 내부에 기포가 형성된 딱딱한 플라스틱 형태의 숯(char)을 형성하였다.

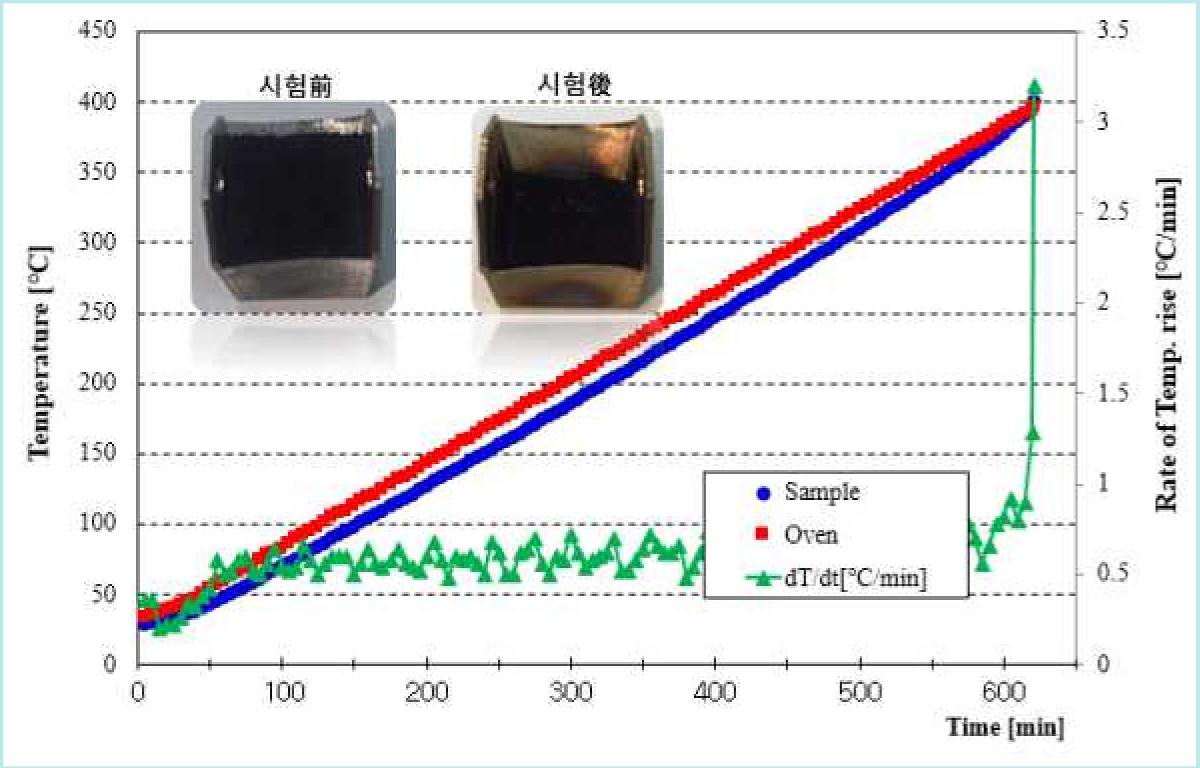


[그림 40] 시료4의 자연발화점 평가 결과



[그림 41] 시료5의 자연발화점 평가 결과

[그림 40]은 시료4에 대한 자연발화점 결과를 나타낸 것으로 시료 온도가 약 (260 ~ 270) ℃ 범위에서 내부온도 상승속도가 통상범위인 (0.5 ~ 0.6) ℃/min을 이탈하여 (0.7 ~ 0.8) ℃/min 로 일시적으로 상승하였으나, 발화로 규정할 수 있는 지속적 온도상승으로 이어지지는 않았다. 이후 시료의 온도가 약 333 ℃를 초과하면서 다시 내부온도 상승속도가 상승하면서 가열로 온도를 초과하여 400 ℃에 도달하였으며, 최종적으로 자연발화점은 355 ℃로 결정되었다. 그리고 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 시험이 종료 된 후 시료의 상당부분은 원래의 색과 형태를 유지하고 있는 것으로 나타났다. [그림 41]은 시료5의 자연발화 시험결과를 나타낸 것으로 시료온도가 약 326 ℃를 초과하면서 내부온도 상승속도가 증가하기 시작하여 343 ℃에서 가열로 온도를 초과한 후, 가열로온도가 약 345 ℃에서 400 ℃를 초과하여 자연발화점은 345 ℃로 결정되었다.



[그림 42] 시료6의 자연발화점 평가 결과

[그림 42]는 시료6의 자연발화점 평가 결과를 나타낸 것으로 시간이 경과함에 따라서 시료 온도는 지속적으로 상승하여 약 373 ℃에서 통상의 온도상승률을 초과하기 시작하여 가열로 온도가 약 396 ℃에 도달하였을 때 400 ℃를 초과하였으며, 자연발화온도는 395 ℃로 결정되었다. 시료1을 제외한 5종의 시료에 대한 자연발화점 시험결과를 정리하여 <표 19>에 나타내었다.

<표 19> 평가대상 시료의 자연발화점 분석결과 요약

	투입량 [g]	겉보기비중 [g/㎤]	최종 질량감소율[%]	최대온도상승속도 [℃/min]	자연발화점[℃]
시료2	3.2004	0.4001	23.6	18.6	330
시료3	1.7469	0.2183	43.2	93.2	305
시료4	3.3299	0.4162	63.5	39.2	355
시료5	2.2353	0.2794	86.3	18.9	345
시료6	1.5966	0.1996	90.5	3.2	395

표에서 볼 수 있는 바와 같이 평가대상 시료는 약 (0.2 ~ 0.4) g/㎤ 영역의 다양한 겉보기 비중을 갖고 있으며, 시료6을 제외한 4종의 시료는 (300 ~ 350) ℃범위에서 자연발화점을 갖는 것으로 나타났다. 특히 C.I. pigment orange 34를 주성분으로 하는 시료3은 자연발화 현상이 발생하는 순간에 가장 높은 온도 상승율을 나타냈는데, 문헌에 의하면 C.I. pigment orange 34의 열분해 개시온도는 312 ℃로 본 평가에서 관측된 자연발화점보다 높은 것으로 나타났다. 일반적으로 유기물 고체의 자연발화는 온도상승으로 인하여 발생된 분해가스가 주변의 공기와 혼합되어 발생하는 분해연소 거동을 보이며, 이러한 분해반응의 개시온도는 측정방법, 승온속도, 시료 내 축열정도에 따라서 변화될 수 있다. 따라서 자연발화에 앞서서 분해반응이 시작되기 때문에 분해개시온도보다 자연발화점이 높은 것이 일반적이지만 앞서 설명했듯이 고체의 자연발화점은 물질 고유의 특성이 아니기 때문에 충전율이나 측정방법에 따라서 변화될 수 있으며, 이러한 이류로 인하여 시료3의 자연발화점이 문헌에서 제시된 분해개시온도보다 낮게 관측된 것으로 판단 할 수 있다. 실제로 시험결과를 통한 시료3의 분해개시온도는 통상의 가열로 상승속도를 초과하는 온도상승율을 기준으로 판단할 때 276 ℃로 평가할 수 있다. 시료6은 천연가스, 타르 등의 탄화수소를 불완전연소시킴으로 생성되는 카본블랙을 주성분으로 하기 때문에 다른 시료와 비교하여 높은 자연발화점과 낮은 최대온도상승속도를 나타냈다.

5. 낙추타격감도 평가결과

낙추타격감도는 기계적 충격에너지에 대한 화학물질의 민감도를 나타내는 척도로써 본 평가에서는 물리적 충격에 의해 가해진 에너지가 점화원으로 작용하여 해당 화학물질의 연소반응을 유발할 수 있는지를 평가하는데 사용한다. 앞서 살펴본 바와 같이 낙추타격감도는 2가지 방법에 의해서 평가할 수 있는데, 정해진 에너지에서 감도를 살펴보는 NF T 20-038규격에 의한 정성적인 평가에서 양성으로 판정되는 경우에는 KS M 4802 규격에 따라서 최소 에너지를 평가하여 등급을 결정한다. 평가대상 시료 6종에 대하여 NF 규격에 따라서 약 40 ㎣의 시료를 철제 추 사이에 위치시키고 10 kg의 추를 40 cm에서 낙하시키는 방식으로 낙추타격감도를 평가하였다. 모든 시료에 대해서 6회 실시한 결과에서 시험 종료 후 시료는 <표 20>에서 볼 수 있는 바와 같이 압착된 형태로 외형만 변화 되었을 뿐 폭음, 발연, 분해 등 폭발로 간주할 수 있는 현상이 관측되지 않았으며, 추에 남은 시료의 압착흔은 쉽게 지워졌다.

<표 20> NF T 20-038에 의한 낙추타격감도 평가결과 요약

시료	시험 전	시험 후	판정
시료1			“-” (불폭발)
시료2			“-” (불폭발)
시료3			“-” (불폭발)

<표 20> NF T 20-038에 의한 낙추타격감도 평가 결과-계속-

시료	시험 전	시험 후	판정
시료4			“-” (불폭발)
시료5			“-” (불폭발)
시료6			“-” (불폭발)

6. 마찰감도 평가결과

마찰감도는 낙추타격감도와 함께 화학물질의 기계적 에너지에 대한 민감도를 나타내는 지표로 압력용기시험 등의 결과와 함께 화학물질의 폭발감도를 평가하는데 사용되기도 한다. 본 보고서에서는 KS M 4802에서 규정된 시험방법을 준용하여 평가대상 시료에 대한 마찰감도를 평가하였다. 시료 약 10 ㎣를 표면이 거친 세라믹 재질 시편사이에 위치시키고 두 시편의 접점에 걸리는 에너지를 변화시켜가면서 폭발여부를 관측하였다. 동일한 에너지에서 시료를 매번 교체하면서 총 6회 중 1회 이상 폭발이 발생하는 최저 에너지를 기준으로 마찰감도를 평가하였다. 시료1에 대한 마찰감도 평가결과를 <표 21>와 [그림 43]에 나타내었다.

<표 21> 시료1에 대한 마찰감도 평가결과

회수 추무게-위치	1	2	3	4	5	6
9-6	변색	변색	불꽃			
9-5	변색	←	←	←	←	←
7-6	변색	←	←	←	←	←
5-6	변색	←	←	←	←	←
3-6	X	X	X	X	X	X

시료1의 경우는 약 353 N의 마찰에너지가 인가되었을 때 불꽃이 발생했으며, 그 이하에서는 변색만 될 뿐 폭발로 간주할 수 있는 폭음, 불꽃, 연기 등이 관측되지 않았다.

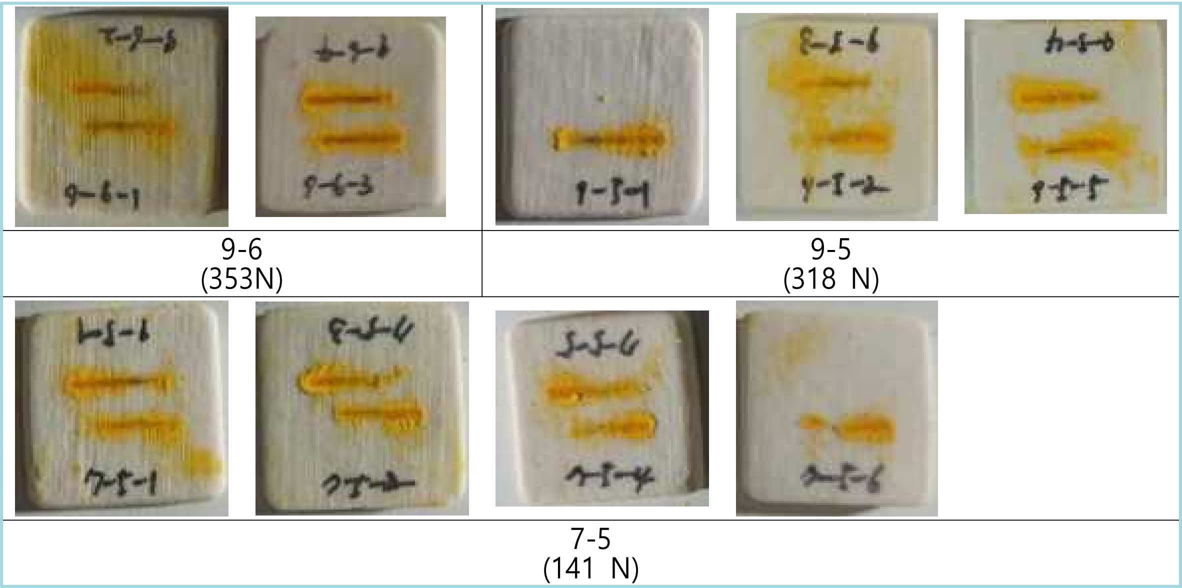
9-6 (353N) | 9-5 (317 N) | 7-6 (157 N) | 5-6 (79 N) | 3-6 (40 N)

[그림 43] 시료1의 마찰감도 평가결과

<표 22>과 [그림 44]는 시료2에 대한 마찰감도 평가결과를 나타낸 것으로, 시료2는 (318 ~ 353)N의 에너지가 인가되었을 때 폭발로 간주할 수 있는 불꽃이 관측되었으며, 이하의 에너지에서는 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 약간의 변색이 나타났다.

<표 22> 시료2에 대한 마찰감도 평가결과

회수 / 추무게-위치	1	2	3	4	5	6
9-6	X	불꽃	변색	←		
9-5	불꽃	변색	←	←	←	←
7-5	변색	←	←	←	←	←



[그림 44] 시료2의 마찰감도 평가결과

<표 23> 시료3에 대한 마찰감도 평가결과

회수 / 추무게-위치	1	2	3	4	5	6
9-6	불꽃	불꽃,변색				
7-6	변색	←	←	←	←	←

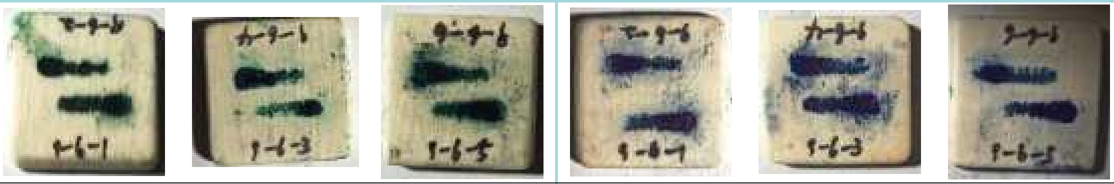
9-6 (353N)	7-6 (318 N)

[그림 45] 시료3의 마찰감도 평가결과

<표 23>과 [그림 45]는 시료3에 대한 마찰감도 평가결과를 나타낸 것으로, 시료3은 (318 ~ 353) N의 에너지가 인가되었을 때 폭발로 간주할 수 있는 불꽃이 관측되었으며, 이하의 에너지에서는 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 약간의 변색이 나타났다. <표 24>와 [그림 46]은 시료4 및 시료5에 대한 마찰감도 평가결과를 나타낸 것으로 두 시료 모두 353 N의 마찰에너지가 인가되었음에도 폭발로 간주할 수 있는 폭음이나 불꽃이 관측되지 않았다.

<표 24> 시료4 및 시료5에 대한 마찰감도 평가결과

회수 / 추무게-위치	1	2	3	4	5	6
시료 4						
9-6	X	X	X	X	X	X
시료 5						
9-6	X	X	X	X	X	X



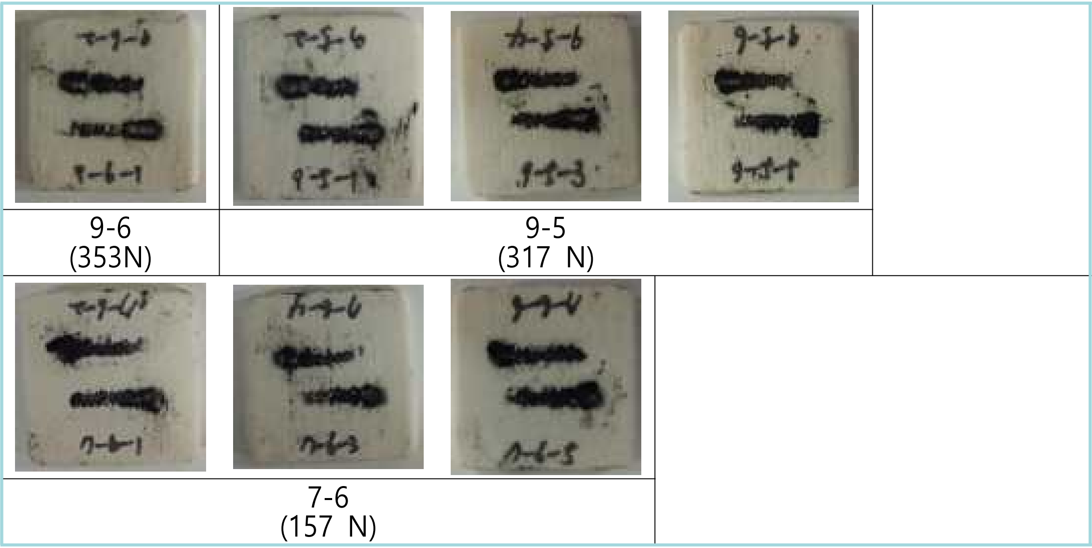
시료4 9-6(353N)	시료5 9-6(353N)

[그림 46] 시료4 및 시료5의 마찰감도 평가결과

<표 25> 시료6에 대한 마찰감도 평가결과

추무게-위치 \ 회수	1	2	3	4	5	6
9-6	불꽃	X				
9-5	X	X	X	X	X	X
7-6	X	X	X	X	X	X

<표 25>와 [그림 47]은 시료6에 대한 마찰감도 평가결과를 나타낸 것으로 353N의 마찰에너지가 인가되었을 때 불꽃이 발생했으며, 그 이하의 에너지에서는 폭발로 간주할 수 있는 폭음이나, 불꽃, 연기 등이 발생하지 않았다.



[그림 47] 시료6의 마찰감도 평가결과

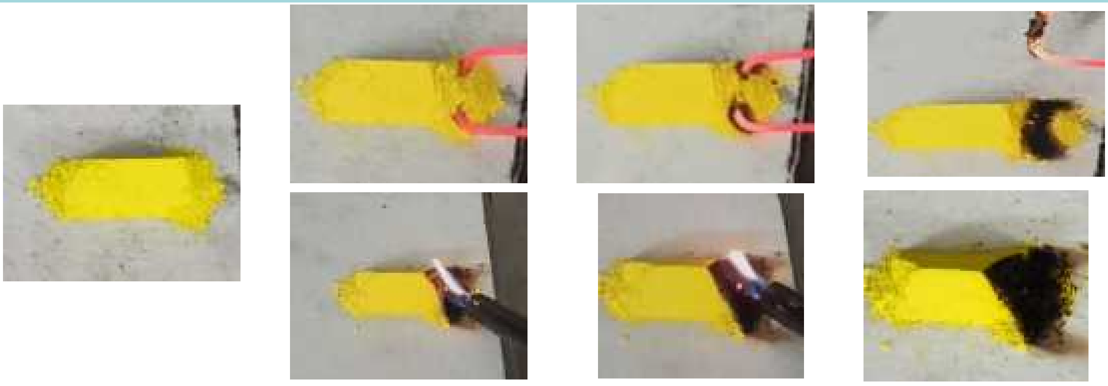
이상의 결과를 요약하여 시험규격에서 규정하는 1/6폭점을 기준으로 한 시료별 마찰등급을 <표 26>에 나타내었다. 시료4와 시료5를 제외한 4종의 시료는 일정수준 이상의 마찰에너지에 의해서 분해 또는 착화의 가능성이 있는 것으로 평가되었다.

<표 26> 시료별 마찰감도 평가결과 요약

결과 \ 시료명	시료1	시료2	시료3	시료4	시료5	시료6
1/6 폭점	353 N	318 N	353 N	-	-	353 N
마찰등급	7급	6급	6급	-	-	7급

7. 연소거동 평가결과

VDI에서 규정한 시험방법을 준용하여 평가대상 시료 6종에 대한 연소거동을 평가하였다. 연소거동은 퇴적된 상태의 고체 시료에 충분한 에너지가 인가되는 상황에서 시료의 착화 여부 및 착화된 시료의 화염전파 여부를 정성적으로 확인하여 화재발생과 확대의 가능성을 평가하는데 활용할 수 있다. 시료1에 대한 연소거동 평가 과정을 [그림 48]에 나타내었다.



점화전	점화원 접촉 (열선/불꽃)	접촉 지속 (열선/불꽃)	점화원 제거 (열선/불꽃)

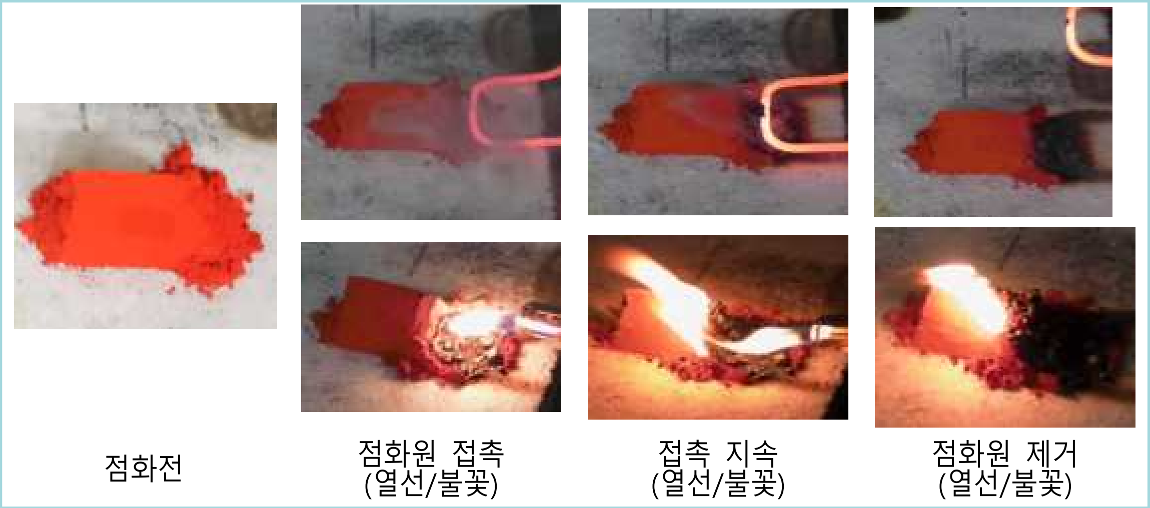
[그림 48] 시료1의 연소거동 평가 결과

시료1에 대해서 1000 ℃ 이상의 고온열선과 LPG를 사용한 나화(裸火) 등 2종의 점화원을 사용한 착화 시험결과, 모든 경우에서 점화원 인가 시 접촉부분에서 일시적으로 훈연에 의한 국부적인 연소현상이 발생했으나, 점화원을 제거하면 바로 소염되면서 화재확산과 관련된 연소거동은 나타나지 않았다.

점화전	점화원 접촉	점화원제거	훈연에 의한 자기연소 지속	완전연소 후 소염

[그림 49] 시료2의 연소거동 평가 결과

[그림 49]는 시료2에 대한 연소거동 평가과정을 나타낸 것으로 고온의 열선 점화원을 접촉함과 동시에 연기발생과 훈연이 발생하였으며, 점화원을 제거한 후에도 자기연소가 지속되면서 미 연소된 퇴적부분으로 연소가 전파되어 약 5분이 경과된 후에 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 완전 연소되어 소염되었다.



[그림 50] 시료3의 연소거동 평가 결과

[그림 50]은 시료3에 대한 연소거동 평가 결과를 나타낸 것으로 고온열선과 나화를 이용하여 연소거동을 평가하였다. 고온 열선을 점화원으로 인가하는 경우에 접촉과 동시에 연기가 발생하면서 접촉부위에서 훈연이 발생하였으나 점화원을 제거함과 동시에 소염되면서 연소 확대가 관측되지 않았다. 나화를 이용한 시험에서는 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 점화원을 인가하면 착화되어 화염이 발생된 후 점화원을 제거하면 일정시간 화염이 지속된 후 소염되었으며, 미연소부분까지로 완전한 화염전파와 연소는 나타나지 않았다.

[그림 51] 시료4의 연소거동 평가 결과

[그림 51]은 시료4에 대한 연소거동 평가 결과를 나타낸 것으로 고온열선을 이용한 점화원 인가 시 화염이 발생되지는 않지만 접촉부위에서 연기발생과 함께 훈연이 시작되어

점화원을 제거하여도 미연소 부분으로 훈연이 지속되어 약 29분 후에 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 성형된 시료의 주변에 약간의 흔적을 남긴 채 거의 완전히 연소된 후에 소염되었다.

[그림 52] 시료5의 연소거동 평가 결과

시료5에 대해서 실시한 연소거동 평가결과를 [그림 52]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 점화원을 인가함과 동시에 연기가 발생하면서 일정시간 경과 후 착화되어 연소가 시작되었으며, 점화원을 제거하면 소염되나 작열(glowing)을 동반한 훈연이 지속되어 미연소 부분으로 훈연이 지속적으로 전파되었다. 최종적으로 착화 후 12분이 경과한 시점에서 성형된 시료 전 부분으로 훈연이 전파되어 완전 연소된 후 소염되었다.

[그림 53] 시료6의 연소거동 평가 결과

[그림 53]은 시료6에 대한 연소거동 평가결과를 나타낸 것으로 고온 열선 점화원을 인가하면 접촉부분에서 작열(glowing)이 발생하며, 점화원을 제거하면 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 국부적으로 작열하지만 일정 시간이 경과한 후 소염되어 연소확대는 발생하지 않았다. 참고로 시료6의 제조사인 오리온엔지니어드 카본의 물질안전보건자료에 의하면 해당 물질은 인화성 고체 평가에서 “45초 초과”로 기재되어 있는데, 이것은 퇴적분체에서 인화성고체 여부를 판정하는 VDI 2263에서 인화성고체로 분류하는 기준인 45초 미만을 만족하지 않은 것을 의미한다. 이상의 결과를 요약하여 <표 14>의 기준에 따른 시료별 연소등급을 결정하여 <표 27>에 나타내었다.

<표 27> 시료별 연소거동 평가결과 요약

시료명	연소거동	연소등급	화재확산 가능성
시료1	착화되지 않음	CC1	가능성 없음.
시료2	작열(glowing)을 동반한 훈연에 의한 자기연소 지속 후 완전 연소	CC4	**가능성 있음.**
시료3	나화를 이용한 점화에서 짧은 착화 후 빠른 소염발생	CC2	가능성 없음.
시료4	작열(glowing)을 동반한 훈연에 의한 자기연소 지속 후 완전 연소	CC4	**가능성 있음.**
시료5	작열(glowing)을 동반한 훈연에 의한 자기연소 지속 후 완전 연소	CC4	**가능성 있음.**
시료6	부분적으로 훈연되나 화염전파 없음.	CC3	가능성 없음.

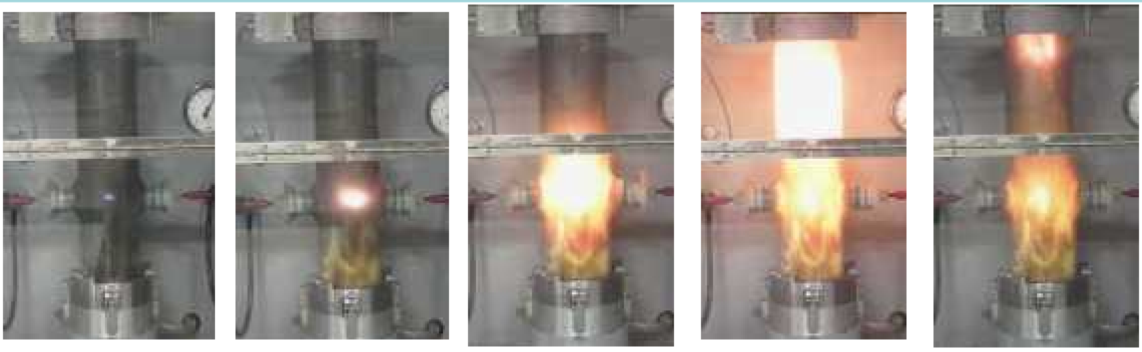
점화원 인가에 의한 연소거동 평가 결과, 표에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 시료에서 착화가 발생하지는 않았으나, 시료2, 시료4 및 시료5는 충분한 에너지가 인가되는 경우에 작열(glowing)발생에 따른 훈연형태로 연소전파가 가능하여 화재확산의 가능성이 있는 것으로 평가되었다. 따라서 해당 물질을 취급하거나 보관하는 장소에서는 퇴적층의 발생을 억제할 수 있도록 주기적인 청소 등을 실시하고 점화원 관리를 위한 대책을 수립할 필요가 있다.

8. 분진폭발 가능성 평가결과

「Ⅱ. 평가 장비 및 방법」에서 언급한 2종의 분진폭발 평가 장비를 이용하여 시료1을 제외한 5종의 시료에 대해서 부유분진의 폭발가능성을 평가하였다. 1차적으로 Modified Hartman 장치를 이용하여 분진폭발 여부를 평가하였으며, 평가결과에서 판정이 불가능한 시료를 대상으로 20L 분진폭발 시험 장비를 이용하여 추가적인 평가를 실시하였다.

1) Modified Hartman 장치에 의한 평가결과

앞서 언급했던 바와 같이 변형된 하트만 튜브를 이용하여 평가 대상 시료 중 시료1을 제외한 5종의 부유분진에 대한 폭발가능성을 평가하였다. Modified Hartman 장치를 이용한 부유분진 폭발가능성 평가는 시료의 농도를 (30 ~ 1000) g/㎥까지 변화시키면서 착화 및 화염전파 발생여부을 확인함으로써 이루어지지만 본 평가에서는 폭발가능성만을 살펴보기 위하여 투입량을 최대농도인 1000 g/㎥로 고정하여 실시하였다.



점화원 인가 | 부유 및 점화원 접촉 | 착화 및 화염전파(폭발) | 소염

[그림 54] 시료2의 부유분진 폭발가능성 평가(Modified Hartman) 결과

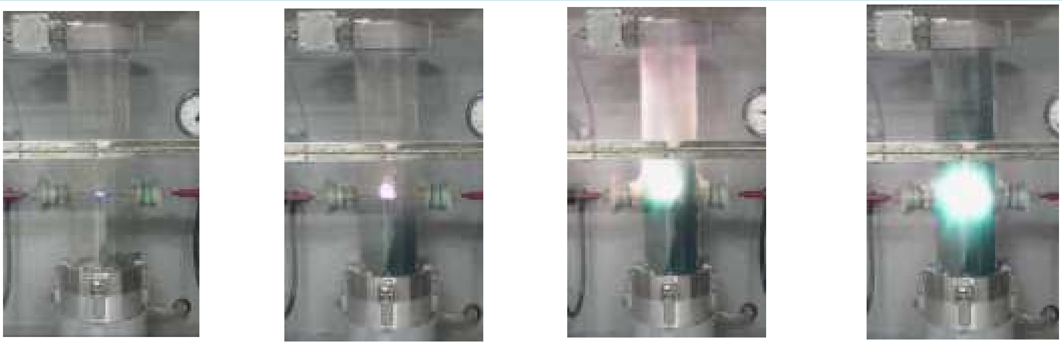
[그림 54]는 시료2에 대한 분진폭발 가능성 평가 결과를 나타낸 것으로, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 시료를 투입한 후 점화원을 인가한 상태에서 압축공기에 의해 시료를 부유시킴과 동시에 점화원과 접촉된 시료가 착화되었으며, 동시에 상부와 하부로 화염이 전파되면서 폭발이 발생된 것으로 관측되었으나, 제어판에는 “2”로 표기되어 20 L 분진폭발 시험장치를 이용한 추가 시험이 필요한 것으로 나타났다.

시료3에 대해서 실시한 분진폭발 가능성 평가결과를 [그림 55]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 부유된 시료3은 점화원과 접촉하여 착화와 동시에 급격한 화염전파

에 의한 폭발이 발생하였으며, 소염된 후에는 장비 벽면에 자연발화점 결과에서 보였던 것과 유사한 검정색의 연소생성물의 침착이 생성되었다.

[그림 55] 시료3의 부유분진 폭발가능성 평가(Modified Hartman) 결과

[그림 56]은 시료4에 대한 평가결과를 나타낸 것으로, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 부유된 시료는 점화원과 접촉하여 순간적으로 점화원 부근에서 국부적인 발화가 관측되지만 장치 내부에서 상부 및 하부로의 화염전파가 발생하지 않는 것으로 나타났다. 특히 시료4는 부유된 시료가 시료2나 시료3처럼 장치내부에서 장시간 부유된 상태를 유지하지 못하고 비교적 빠른 시간에 가라앉는 특징을 보였는데, 이는 시료4가 다른 시료와 비교하여 상대적으로 비중이 크기 때문이며 이는 입도분석결과와 자연발화점 측정 결과에서 측정된 겉보기 비중 값의 차이에서 확인 할 수 있다.



[그림 56] 시료4의 부유분진 폭발가능성(Modified Hartman) 평가

[그림 57]은 시료5의 분진폭발 가능성 평가결과를 나타낸 것으로 부유된 시료는 점화원과 접촉함과 동시에 착화되어 급격한 화염전파를 동반하면서 폭발이 발생하였다.

[그림 57] 시료5의 부유분진 폭발가능성(Modified Hartman) 평가

[그림 58] 시료6의 부유분진 폭발가능성(Modified Hartman) 평가

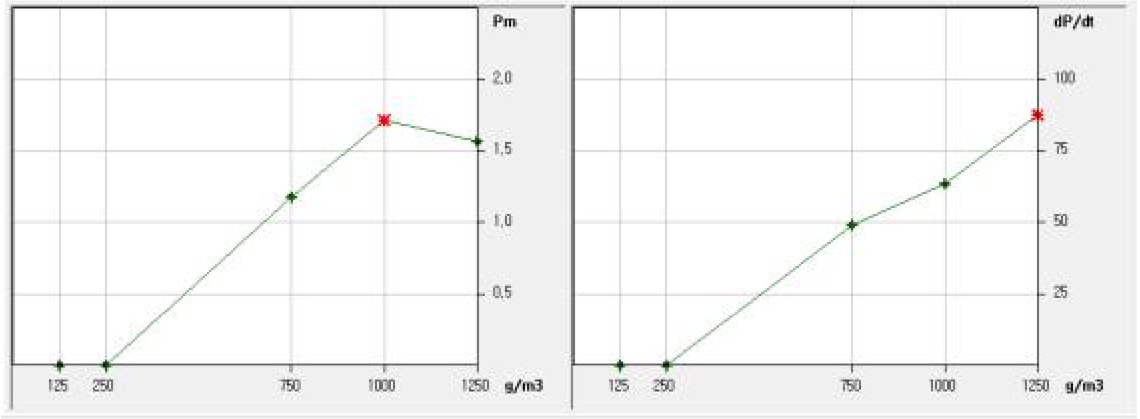
[그림 58]은 시료6에 대한 평가결과를 나타낸 것으로 부유된 시료는 점화원과 접촉하는 부근에서 약간의 화염이 발생할 뿐 폭발로 간주 할 수 있는 상/하방으로의 화염전파는 발생하지 않는 것으로 나타났다. 이상의 결과를 요약하여 <표 28>에 나타냈다.

<표 28> 시료별 분진폭발가능성(Modified Hartman) 평가결과 요약

시료명 / 결과	시료2	시료3	시료4	시료5	시료6
착화/화염전파	착화 /전파	착화 /전파(폭발)	부부연소 /미전파	착화 /전파(폭발)	미착화 /미전파
분진폭발가능성	△ (추가검토)	○	X (추가검토)	○	X (추가검토)

2) 20 L 분진폭발 시험 장치를 이용한 평가결과

Modified Hartman 시험 장치를 이용한 평가결과에서 화염전파에 의한 분진폭발이 확연하게 발생하지 않은 시료4와 시료6 그리고 평가장비의 컨트롤러에서 “2”로 표기되어 추가적인 판단이 필요한 시료2에 대해서 20 L 분진폭발 시험 장치를 이용하여 분진폭발 가능성 여부를 평가하였다. 앞서 살펴 본 바와 같이 10 J의 점화에너지를 사용하는 Modified Hartman 장치와 달리 20 L 분진폭발 시험 장치는 10 kJ의 화학점화기를 점화원으로 사용하기 때문에 높은 점화에너지를 갖는 시료에 대한 분진폭발 가능성 여부 및 부가적으로 폭발특성 파라미터를 산출 할 수 있다.



화염전파 없음.

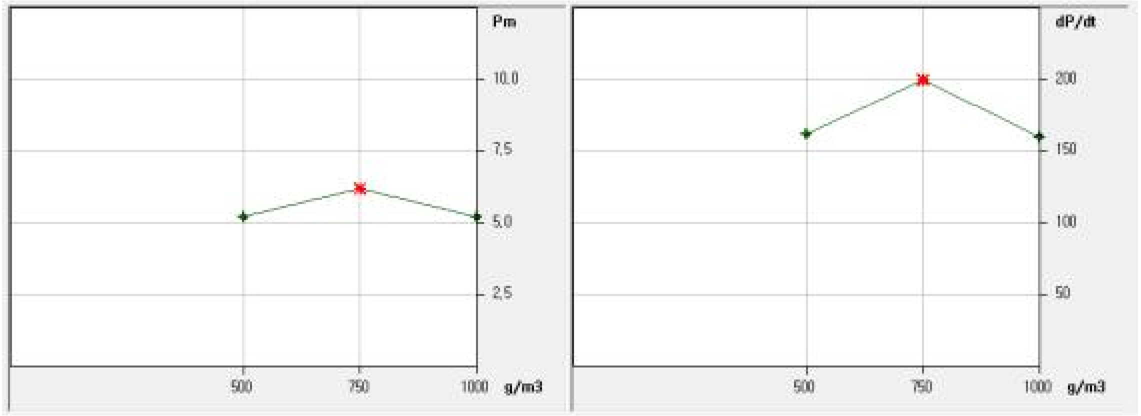
[그림 59] 시료2의 부유분진 폭발가능성(20L) 평가

[그림 59]는 시료2에 대한 결과를 나타내는 것으로 750 g/㎥의 농도에서 폭발이 발생했으며, 1000 g/㎥의 농도에서 1.7 bar의 최대폭발압력을 나타냈으며, 1250 g/㎥ 농도에서 88 bar/sec의 최대폭발압력상승 속도를 나타냈으며, 농도별 결과를 요약하여 <표 29>에 나타내었다.

<표 29> 시료2의 분진폭발가능성(20L) 평가결과 요약

농도[g/㎥]	최대폭발압력[bar]	최대폭발압력상승속도[bar/sec]
125	비폭발	비폭발
250	비폭발	비폭발
750	1.2	49
1000	1.7	64
1250	1.6	88

[그림 60]은 시료4에 대한 결과를 나타내는 것으로 500 g/㎥의 농도에서 폭발이 발생했으며, 750 g/㎥의 농도에서 6.2 bar의 최대폭발압력과 200 bar/sec의 최대폭발압력상승 속도를 나타냈으며, 농도별 결과를 요약하여 <표 30>에 나타내었다.

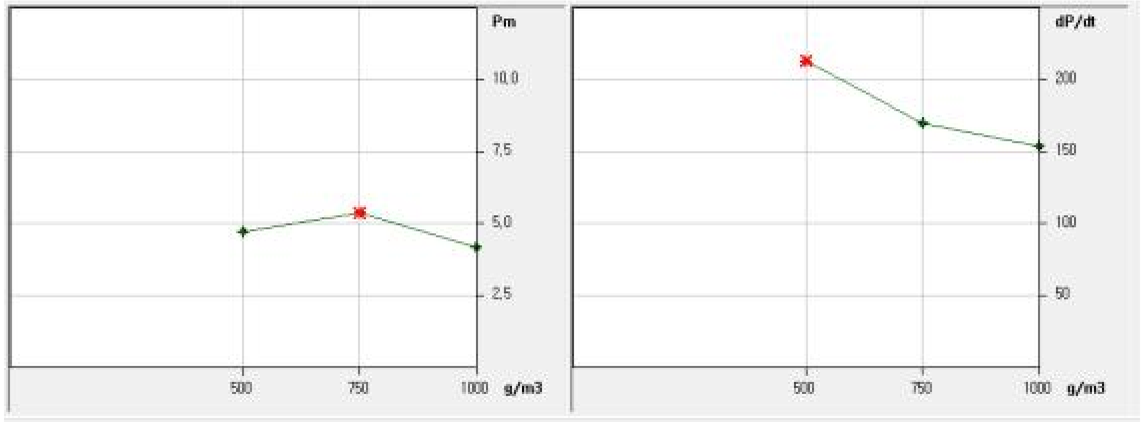


화염전파 없음.

[그림 60] 시료4의 부유분진 폭발가능성(20L) 평가

<표 30> 시료4의 분진폭발가능성(20L) 평가결과 요약

농도[g/㎥]	최대폭발압력[bar]	최대폭발압력상승속도[bar/sec]
500	5.2	162
750	6.2	200
1000	5.2	160



화염전파 없음.

[그림 61] 시료6의 부유분진 폭발가능성(20L) 평가

[그림 61]은 시료6에 대한 결과를 나타내는 것으로 500 g/㎥의 농도에서 폭발이 발생하여 213 bar/sec의 최대폭발압력 상승속도를 나타냈으며, 750 g/㎥의 농도에서 5.4 bar의 최대폭발압력을 나타냈다. 투입량에 따른 결과를 요약하여 <표 31>에 나타내었다.

<표 31> 시료6의 분진폭발가능성(20L) 평가결과 요약

농도[g/㎥]	최대폭발압력[bar]	최대폭발압력상승속도[bar/sec]
500	4.7	213
750	5.4	170
1000	4.2	154

이상의 20L 장치를 이용한 평가결과를 토대로 시료3종에 대한 분진폭발특성을 요약하여 <표 32>에 나타내었다. 표에서 볼 수 있는 바와 같이 추가적으로 실시한 시료 3종에 대한 분진폭발특성 평가결과 모든 시료에서 분진폭발이 발생했으며, 측정된 최대폭발압력상승속도를 이용하여 산출된 분진폭발등급은 St1에 해당되는 것으로 평가되었다.

<표 32> 20L 장치에 의한 분진폭발 특성 평가결과 요약

시료	최대폭발압력상승속도 [bar/sec]	분진폭발지수/K_{st} [m bar/sec]	폭발등급
시료2	88	24	St1
시료4	200	54	St1
시료6	213	58	St1

<표 32>에서 최대폭발압력상승속도는 최대폭발압력과 달리 폭발용기의 용적에 따라 값이 달라지는데, 용기가 증가할수록 최대폭발압력상승속도는 감소한다. 이렇게 산출된 최대폭발압력상승속도는 분진의 폭발강도의 척도로 분진폭발 위험성의 표준화도구인 분진폭발지수(Kst)를 산출하기 위해서 사용될 수 있다. 분진폭발지수는 폭발용기의 부피가 20L 이상이면 일정하다는 것이 많은 실험으로 입증되었으며, 실험적으로 결정되는 최대폭발압력상승속도와 Cubic law로 불리는 다음식을 이용하여 산출된다.

$$Kst = \left(\frac{dP}{dt}\right)_{\max} \bullet V^{1/3}$$

분진폭발지수의 주된 용도는 폭발압력의 경감을 위한 폭발방산구의 설계와 자동폭발억제장치의 방호대책을 강구하는데 중요한 데이터로 활용되며, <표 33>에서 볼 수 있는 바와 같이 그 값에 따라서 3개의 등급으로 나눠진다.

<표 33> 분진의 폭발등급 분류 기준

폭발등급	Kst [m bar/sec]	폭발의 특징
St1	0< Kst < 200	폭발에 의한 위험성이 약한 분진
St1	200 < Kst < 300	폭발에 의한 위험성이 큰 분진
St1	300 < Kst	폭발에 의한 위험성이 매우 큰 분진

<표 32>의 결과에 따르면 평가대상 시료는 모든 St1에 해당되어 “폭발에 의한 위험성이 약한 분진”으로 분류되었다. 그러나 이러한 정성적 표현이 해당 분진의 폭발위험성이 없거나 낮음을 의미하지 않는 다는 것을 명심해야 한다. 즉, <표 33>에서 언급하는 등급은 분진폭발 강도의 상대적인 크기를 나타내는 것으로 St1 등급에 해당된다고 해서 폭발에 의한 위험성이 절대적으로 작음을 의미하는 것이 아니다. 실제로 많은 사고가 발생하고 있는 화력발전소의 분진폭발 유발 물질인 아역청단 분진의 경우도 분진폭발지수는 96.5 m bar/sec로 St1에 해당되며, 금속분진을 제외한 상당수 유기물 분진의 경우가 St1에 해당되는 경우가 많다는 점을 항상 고려해야 한다.

9. 평가결과와 사고공정의 잠재적 위험성

지금까지 살펴본 페인트용 안료 및 안료폐기물의 물리적위험성 평가 결과를 바탕으로 화재가 발생한 지정폐기물 처리공정의 잠재적 위험성에 대해서 살펴보고 유사 재해 예방을 위한 방안을 검토하였다.

평가대상 안료 6종은 평균적으로 2 ㎛이하의 미세분진으로 분진운의 형성과 분진폭발의 위험성이 있는 것으로 평가되었다. 그리고 열적 안정성 평가에서는 분위기와 상관없이 300 ℃ 미만에서는 비교적 안정한 것으로 나타났으나, 일부 시료의 경우는 산화반응이 발생할 수 있는 공기 분위기에서 300 ℃를 초과하는 경우에 상당량의 발열을 동반한 산화반응이 발생하였으며, 이러한 경향은 퇴적된 시료의 화재폭발 특성을 평가하기 위해서 실시한 자연발화점 평가에서도 유사하게 나타났다. 그리고 폐기물 처리공정의 특성에 기초하여 기계적 에너지에 대한 민감도를 평가하기 위해서 실시한 마찰 및 충격감도 평가에서 모든 시료가 약 40 J의 충격에너지에 대해서는 폭발이 발생하지 않았으나, 마찰감도 평가에서는 시료4와 시료5를 제외한 시료가 불꽃이 발생하는 것으로 나타나 기계적 마찰에 민감도가 있는 것으로 평가되었다. 화재의 확대가능성 관점에서 실시된 퇴적분체의 연소거동 시험에서는 모든 시료에서 착화가 발생하지 않았으나, 일부 시료에서는 작열(glowing)을 동반한 훈연에 의한 연소전파가 발생하는 것으로 평가되었다. 이러한 연소거동은 실제 공장처럼 공기의 흐름이 존재하는 경우와 주위 온도에 따라서 변화될 수 있지만, 연소거동 3등급 이상의 경우에는 “훈연에 의한 점화원(smoldering nest)”의 생성이 가능한 것으로 알려져[7] 있다. 마지막으로 입도분석 결과를 기초로 분진폭발의 발생가능성을 위해서 실시된 Modified Hartman 장치와 20L 분진폭발 시험장치를 이용한 시험에서 충분한 점화에너지가 주어지는 경우에 부유분진은 착화원에 의한 점화 및 화염전파가 발생하면서 일정수준(St1)에 해당하는 분진폭발 위험성을 갖는 것으로 평가되었다. 이상의 결과를 종합하면 평가 대상 시료 중 일부는 마찰이나 300 ℃이상의 고온조건에서 산화반응에 의한 발열반응이 발생되어 조건에 따라서 부유분진의 점화원으로 작용될 수 있으며, 형성된 부유분진은 충분한 에너지에 의해서 착화되어 폭발압력을 발생시키는 분진폭발의 잠재적 위험성이 있다고 할 수 있다.

사고 발생 당시 현장 상황이 녹화된 폐쇄회로 영상을 통해서 확인한 결과, 사전 입수한 사고발생 사업장에서 취급하는 폐기물관련 정보와 실제 사고현장에서 취급하는 물질의 물리적 형태가 다름을 확인할 수 있다. 일반적으로 폐기물은 폐기물유해성 정보자료와 함께

7) GEOFF LUNN, “Friction ignition of powder:review”, HSL

배출사업장에서 폐기물 처리장으로 유통되는데, 폐기물 유통업자와 폐기물처리업자는 폐기물배출자가 작성한 유해성정보자료를 기초로 해당 폐기물의 안전성을 확보 할 수밖에 없다. 실제로 관련 사업장 방문에서도 육안 검사 이외에 반입물질과 유해성 정보자료의 일치여부를 정확하게 확인하는 것은 현실적으로도 불가능한 것으로 조사되었다. 따라서 우선적으로는 폐기물 유해성정보자료의 충실한 작성이 요구되며, 다양한 폐기물을 취급하는 폐기물 처리사업장에서는 입수한 폐기물 유해성정보 자료를 기준으로 다른 물질과의 혼합 위험성이나 취급공정에서의 잠재적 위험성에 대한 충분한 검토를 사전에 실시할 필요가 있다.

그리고 앞서 살펴 본 것처럼 사고가 발생한 공정은 액체, 고체 및 슬러지에 이르기까지 인화성이 높고 물리적/화학적으로 다양한 화학물질을 동일한 공간에서 취급하고 혼합함으로써 혼촉발화와 화재확대의 잠재적 위험성이 존재하며, 작업용 굴삭기와 바닥에서 마찰에 의한 점화위험성이 상존하는 작업방식을 수행하고 있기 때문에 이에 대한 근본적인 개선이 필요한 것으로 판단된다. 또한 폐쇄회로에서 볼 수 있었던 것처럼 1차적으로 화재가 발생하여 혼합이 이루어지는 작업피트에서 화염이 발생하는 상황에서도 작업자는 분진 형태의 폐기물을 계속해서 쏟아 붓는 작업을 지속했으며, 이로 인해서 피트 내부의 유기용제와 가연성 분진의 혼합운 형성을 유발하여 화재확대에 영향을 미쳤다고 볼 수 있다. 이러한 정황을 근거로 미루어 보아 작업자가 이미 유사한 상황에 대한 경험이 있음을 추정 할 수 있으며, 취급물질의 위험성이나 화재 등 이상 발생 시 대처와 관련된 교육 등이 부족했던 것으로 판단된다. 이상을 요약하면 취급하는 화학물질의 위험성에 대한 정보부족과 위험성을 키울 수 있는 작업방식 그리고 작업자의 교육훈련 부족이 해당 사고가 발생하게 된 원인이라고 할 수 있다.

따라서 유사한 사고의 재발을 방지하기 위해서는 우선적으로 사업장 및 작업자에게 취급 물질의 잠재적 위험성과 관련된 화재폭발 특성 등 정확한 정보를 확보하여 제공하고, 작업 중 이상발생에 대한 대응조치 마련 등 충분한 교육과 훈련이 필요하다. 그리고 지정폐기물을 성상별로 구분할 수 있는 별도의 공간을 마련하여 유사한 특성의 폐기물을 취합하여 순차적으로 처리하는 방법 등 사업장에 반입되는 물질을 특성별로 구분하여 처리하고, 굴삭기와 바닥사이에 마찰방지를 위한 목재판 등의 설치 등 현재의 작업방식을 보다 안전한 방법으로 변경하는 것을 고려할 필요가 있다. 그럼에도 불구하고 폐기물 처리 작업장의 조건 및 작업 특성상 처리절차나 작업방식 변경 등 사고발생을 사전에 방지하기 위한 방법으로의 개선이 불가능한 경우에는 법적으로 규정된 최소한의 소방설비 이외에 화재 발생 시 확산 방지를 위한 자동 소화설비 등 안전관련 설비의 개선을 고려할 필요가 있다.

IV. 요약 및 결론

본 보고서에서는 최근 지속적으로 발생하고 있는 폐기물 처리사업장의 사고와 관련하여 사고사례 및 재해발생 현황을 살펴보고, 2020년 울산 소재 지정폐기물 처리 사업장에서 발생한 화재폭발 사고의 기인물과 연관된 페인트용 안료의 물리적위험성 평가를 위해서 다양한 장비를 활용하여 시험을 진행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

○ 국가통계포털 자료에 의하면 2014년 이후 지정폐기물 발생량은 매년 증가하고 있으며, 이중에서 폐페인트 및 폐락카는 연평균 약 16만 톤이 발생하여 약 56 %인 8만 7천톤이 소각방법에 의해서 처리되는 것으로 조사되었다. 그리고 2019년 12월 기준 폐기물처리업이 포함된 위생 및 유사서비스업의 재해율은 10년 전보다는 30 % 이상 감소했으나, 광업(21.34), 건설업(1.04), 임업(1.02) 다음으로 높아서 전체 업종의 평균 재해율(0.54)보다 약 2배인 1.01로 조사되었다.

○ 레이저회절법을 이용한 건식 입도분석결과, 모든 시료의 평균입자 크기가 체적기준 (0.6 ~ 1.7) ㎛ 범위에 있었으며, 이는 분진폭발의 잠재적 위험성을 평가하는 임계값 기준(유기물 분진은 500 ㎛ 이하, 금속분진은 100 ㎛ 이하)의 이하이며, 입자크기 관점에서 분진폭발의 위험성이 있는 것으로 평가되었다.

○ TGA 및 DSC를 이용한 열적 안정성 평가결과, 질량감소가 시작되는 온도는 모든 시료에서 150 ℃ 이상으로 시료 내에 수분 등의 휘발분은 무시할 수 있는 수준이었으며, 급격한 질량감소나 발열 peak 이 발생하기 시작하는 온도는 300 ℃ 이상으로 통상의 조건에서는 열적으로 안정한 것으로 평가되었다.

○ NF T 20-036규격에 의한 자연발화점 시험결과, 평가대상 시료는 약 (0.2 ~ 0.4) g/㎤ 영역의 다양한 겉보기 비중을 갖고 있으며, 시료6(자연발화점=395 ℃)을 제외하고 (300 ~ 350) ℃범위에서 자연발화점을 갖는 것으로 평가되었다.

○ 기계적 에너지에 대한 민감도를 살펴보기 위해서 실시한 충격 및 마찰감도 시험결과, 약 40 J의 충격에너지에 대해서 모든 시료는 민감하지 않은 것으로 나타났으며, 시료4와 시료5를 제외한 4종의 시료는 1/6폭점을 기준으로 (6 ~7) 등급의 마찰등급을 갖는 것으로 평가되었다.

○ 연소성 시험기를 이용한 연소거동 평가결과, 모든 시료에서 점화원에 의한 착화가 관측되지 않았으나, 시료2, 시료4 및 시료5는 훈연에 의한 연소전파가 발생했으며, 화재확산의 가능성이 있는 “CC4”의 연소등급을 갖는 것으로 평가되었다.

○ Modified Hartman 및 20L 분진폭발 시험 장치를 이용한 분진폭발 가능성 시험 결과, 충분한 점화에너지가 주어지는 경우에 시료의 부유분진은 착화원에 의한 점화 및 화염전파가 발생하였으며, 시료2, 시료4 및 시료6은 200 m bar/sec 이하의 분진 폭발지수를 나타내어 St1에 해당하는 폭발등급을 갖는 것으로 평가되었다.

이상의 결과를 종합하면 평가 대상 시료 중 일부는 마찰이나 300 ℃이상의 고온에서 산화반응에 의한 발열반응이 발생되어 조건에 따라서 부유분진의 점화원으로 작용될 수 있으며, 형성된 부유분진은 충분한 에너지에 의해서 착화되어 폭발압력을 발생시키는 분진 폭발의 잠재적 위험성이 있는 것으로 평가되었다. 그리고 이러한 특성을 갖는 물질을 폐기물로 취급하는 폐기물 처리공정에서는 유사한 화재폭발 사고를 예방하기 위해서 취급물질과 관련된 정확한 정보를 확보하고 작업자에게 이상발생에 대한 대응조치를 포함하여 충분한 교육을 실시할 필요가 있으며, 사업장에 반입되는 물질을 특성별로 구분하여 처리하는 등 보다 안전한 방법으로 작업방식을 변경하는 것과 법적으로 규정된 최소한의 소방 설비 이외에 발생된 화재의 확산을 방지하기 위한 자동 소화설비 등 안전관련 설비의 개선을 고려할 필요가 있다.

참고문헌

1) 환경부, “지정폐기물 발생 및 처리현황(2018년도)”, (2019)

2) 국가통계포털, “사업장 지정폐기물의 발생량 및 처리방법별 처리현황”, (2020검색).

3) 안전보건공단 재해통계시스템

4) 소방청, “국가화재정보시스템”, (2020.4 검색)

5) 산업안전보건연구원 위험성연구부 기술보고서, HRD-2020-0002 “화학물질의 물리적위험성 시험평가 결과요약서”, (2020).

6) 울산소방서 화재조사 보고서.

7) GEOFF LUNN, “Friction ignition of powders : Review”, HSL.

8) 연구개발특구기술 글로벌 시장동향 보고서, “염료 및 안료 시장”, 연구개발특구진흥재단,(2018)

9) 유의상, 김주혜, 정종식, “안료산업의 현황과 미래”, Dyeing and Finishing, Vol. 2, 51-63, (2007)

10) 이치옹, “폐기물 처리 시의 화재 폭발 사례와 안전 대책”, 한국과학기술정보연구원,

11) SIMIZU YOSITADA 등 “폐기물 처리 시설의 폭발재해중독사례해석”, 안전공학, Vol. 48, (2009)

12) KOMAMIYA KOUGAKU, “산업폐기물처리에 있어서 화재폭발사례”, 안전공학, Vol. 29, (1990)

13) 김성우, 황용우 등, “국내 제조업에서의 지정폐기물 발생량 예측에 관한 연구”, J. Korea Soc. Waste Manag., Vol. 35, (2018)

14) 이상민, “사업장폐기물 소각장의 화재위험성 대책에 관한 연구”, 가천대학교 석사학위논문, (2015)

15) 엄태인, “폐기물 소가처리 기술”, 환경부&한국환경산업기술원

16) ASTM E 2550-11 ″Standard test method for thermal Stability by Thermogravimetry″, (2011).

17) ASTM E 537-12 ″Standard test method for the thermal Stability of Chemicals by Differential Scanning Calorimetry″, (2012).

18) KS A ISO 13320, “입자 크기 분석-레이저 회절법”, (2014).

19) NF T 20-036, “Chemical products for industrial use determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids”, (1985).

연 구 진

· **연 구 기 관 :** 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실

· **연구책임자 :** 한우섭 (위험성연구부장)

· **연 구 원 :** 이정석 (위험성연구부)
서동현 (위험성연구부)
최이락 (위험성연구부)
박효진 (위험성연구부)

· **연 구 기 간 :** 2020. 4. 15. ~ 2020. 6. 30.

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

페인트용 안료 및 폐기물의 물리적위험성 평가

2020-산업안전보건연구원-1038

· **발 행 처 :** 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실

· **발 행 인 :** 산업안전보건연구원장

· **발 행 일 :** 2021년 0월

· **주 소 :** 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30

· **전 화 :** 042) 869-0334

· **F A X :** 042) 863-9002

· **Hompage :** https://www.kosha.or.kr/oshri/index.do