

접합용기 내부 화학적 부식에 관한 사고사례 연구

A Study on the Accident Case of Chemical Corrosion to Jointing Vessel Inner

이장우 · 여창훈 · 김동환*

Jang-Woo Lee · Chang-Hoon Yeo · Dong-Hwan Kim*

한국가스안전공사, 국립과학수사연구원*

Korea Gas Safety Corporation, National Forensic Service*

1. 서 론

최근 주거문화의 변화와 더불어 가정에서의 각종 세제 및 방향제, 세정제 등이 개발되고 있다. 이러한 세정제를 사용하기 위하여 접합용기에 내용물을 충전하고 내용물을 분사하기 위해 액화석유가스 등을 충전하고 있다. 내용물은 살충제, 페인트, 헤어스프레이, 폼(foam), 공업용 세정제, 윤활제 및 각종 악취 제거 등에 이용되고 있다. 국내에서 접합용기는 연간 약 1000만개 수준으로 생산되고 있으며, 그중 취사나 난방용으로 사용하는 것과 일반용으로 구분된다. 이러한 접합용기에는 오존을 파괴시키는 불연성의 후레온가스가 충전되지 않고, 가연성가스의 분사제가 충전되므로 화기가 있는 곳에서 사용하게 되면 화재를 확대시킬 수 있으며, 밀폐된 공간에서 다량 살포하게 되면 질식 등의 위험이 초래할 수 있다. 또한 접합용기의 충전가스는 온도가 상승하게 되면 압력이 높아져 압력을 견디지 못하고 파열되는 경우가 발생한다.

본 연구에서는 접합용기가 주위 온도 상승에 의해 파열되는 사례보다 내용물의 수소이온농도가 적정하지 못해 발생한 사고로서 내용물과 접합용기의 금속재료가 반응하면서 다른 가스의 성분이 발생으로 인해 내부압력이 상승되고 파열된 사례를 통해 압력상승원인과 접합용기와 내용물에서 발생한 압력상승의 메카니즘에 대하여 안전대책을 제시하고자 한다.

2. 본론

접합용기가 파열되는 원인은 용기의 관리 부주의로 인해 주위 온도가 높은 지역에 놓아두었다가 접합용기 내부의 분사제인 가스연성가스의 증기압력이 높아지면서 파열되는 경우가 대부분이다. 이번 사고사례는 이와는 상반된 사례로서 내용물의 화학적 반응으로 인해 접합용기가 동판부와 접합된 상하부경판 접합부가 용기내부에서 상승되는 압력을 견디지 못하고 확장되어 분리되는 경우로서 내용물의 성상은 알칼리성이 되어야 한다. 하지만 산성도가 높은 내용물을 충전하므로써 내용물과 접합용기의 재료가 화학적 반응을 일으키게 되어 압력이 상승되어 파열된 사례이다. 접합용기는 고압가스안전관리법 및 한국가스안전공사 코드의 제조기준에 따라 생산되고 있다.

2.1 접합용기의 구성 및 관련 규정

접합용기는 중앙의 동판 및 상부의 상부경판, 하부의 하부경판 및 내용물을 분사시키는 노즐로 구성되어 있으며, 재료, 두께, 변형 및 파열시험 등에 대하여 한국가스안전공사 [KGS 코드 AC311]에 따라 다음 [Table 1]과 같이 기준으로 제정되어 있다.

Table 1. 접합용기 관련 규정

구 분	기 준
재료	스테인레스강, 알루미늄합금, 탄소·인 및 황의 함유량이 각각 0.33%이하, 0.04%이하 및 0.05%이하인 강 또는 이와 동등이상의 기계적 성질 및 가공성 등을 갖는 것
두께	0.125mm이상이고, 용기동판의 최대두께와 최소두께차이는 평균 두께의 20%이하일 것
내용적	1리터 이하
변형 및 파열시험	수압을 0.1MPa이하의 속도로 가하여 1.3MPa에서 30초 이상유지한 상태에서 누설 및 변형되지 아니하고, 압력 1.5MPa 가할 때 파열되지 아니할 것

2.1 파열원인의 분석

2.1.1 분사제의 분석

각종 스프레이의 접합용기는 분사제로서 과거에는 후레온 계통의 불연성 가스를 사용하였으나, 1989년 몬트리올 협정에 따라 선진국은 1996년부터 생산 및 수입이 금지되었으며, 국내를 포함한 개발도상국 국가는 단계적으로 감축하여 2019년에 사용이 완전히 금지되는 예외를 인정받았다. 그러나 다른 나라로 수출하는 물품에는 CFC를 일체 사용할 수 없었다. 이러한 과정에서 대체물질을 개발하게 되었고 최근에는 LPG (Liquefied petroleum Gas), DME(Dimethyl Ether), 수소불화탄소(HFC : Hydrofluoro Carbon) 및 수소화염화불화탄소(HCFC : Hydrochlorofluoro Carbon) 등을 사용하고 있다. LP가스 및 DME는 가연성가스이며, LPG는 프로판과 부탄을 주성분으로 하고 있으므로 프로판의 성분이 많이 포함될 경우 압력이 높아지기 때문에 대부분 부탄을 주성분으로 하여 충전제를 사용하고 있다. 접합용기내의 분사제 가스로 사용되는 주요 가스의 물리화학적 특성은 다음 [Table 2]와 같다

Table 2. 분사제 물리화학적 특성

가스명	분자식	가연성여부	주요성분	증기압
LPG	C3H8~C4H10	가연성	부탄	15°C 0,2 MPa
DME	CH ₃ -C-CH ₃	가연성	에탄	21°C 0,43 MPa
HCFC22	CHClF ₂	불연성	불소계	21°C 0,82 MPa

2.1.2 사고 접합용기의 내용물 성분 및 제원

사고 접합용기는 주방의 싱크대 하수구에 주위에 접합용기 장치를 설치하여 자동으로 하수구에 분사시키면서 세정시키는 원리로서 일반적으로 실내의 방향제 분사와 유사하다. 이 세정제의 용기와 성분은 다음 [Table 3]과 같다.

Table 3. 내용물 성분

제조일	충전일	성분	성상	내용적	용량	충전가스
09.07.	09.07.21	계면활성제, 가성소다, 은나노, 향, 천연소치제	강알카리성	328mℓ	240mℓ	DME(46,8g)

2.1.3 수소이온농도(pH)의 측정

주방용 씽크세정제의 물질의 성상은 강알칼리성으로 표시되어 있으며, 사고용기내의 물질을 수거하여 확인한 결과 알칼리성이 아닌 산성으로 나타났다. 액성의 표시는 기관마다 표시하는 방법의 차이가 있지만 [Table 4]는 기술표준원 고시 제2008-1019호 “자율안전확인대상공산품 안전기준·생활화학가정용품 부속서7·제1부 세정제” 표시 기준이며, [Table 5]는 보건복지가족부 고시2009-159호 “위생용품의 규격 및 기준” 표시 기준이다.

Table 4. 수소이온농도의 기술표준원 표시 기준

수소이온의 농도(pH)	문 자
11.0을 초과하는 것	알 칼 리 성
8.0 초과~11.0 이하	약 알 칼 리 성
6.0 이상~8.0 이하	중 성
3.0 이상~6.0 미만	약 산 성
3.0 미만	산 성

Table 5. 수소이온농도의 보건복지가족부 표시 기준

수소이온의 농도(pH)	문 자
약 11 이상	강 알 칼 리 성
약 9~약 11	약 알 칼 리 성
약 7.5~약 9	미 알 칼 리
약 6.5~약 7.5	중 성
약 5~약 6.5	미 산 성
약 3~약 5	약 산 성
약 3 이하	강 산 성

2.1.4 내용물의 수소이온농도 측정

접합용기내에 있는 내용물을 수거하여 수소이온농도를 4개의 용기에 대하여 측정한 결과[Figure 1,2,3]내용물은 알칼리성상이 아닌 산성의 성상으로 [Table 6]과 같이 나타났으며, 계면활성제는 양성으로 나타났고, 나트륨이온은 [Table 7]과 같이 음성으로 나타났다

Table 6. 사고 접합용기 내용물의 수소이온 농도

성분	총전일	정상제품	사고제품			
			용기1	용기2	용기3	용기4
액성(pH)		12.8(강알카리성)	3.1(약산성)	2.9(강산성)	4.57(약산성)	5.45(미산성)

Table 7. 계면활성제와 나트륨이온의 측정

성분	총전일	정상제품	사고제품	
			용기1	용기2
음이온 계면활성제		양성	양성	양성
나트륨(Na+)이온		양성	음성	음성



Figure 1. 용기1의 내용물수거



Figure 2. 용기 1(pH 4.57)



Figure 3. 용기 2 (pH 5.45)

2.1.5 용기내부 표면 금속성분 조사

용기의 재료는 KSD 3516 냉간압연주석도금 강판으로 얇은 냉연강판에 주석을 전기 도금한 것이며, 주석은 강한 산(산성)이나 강한 염기(알카리성)와 작용하여 수소를 발

생하는 성질이 있으며 반응성은 강염기보다는 강산에서 더 크게 나타난다. 철은 주석보다 반응성이 크므로 주석으로 도금된 철판에서 주석 피막이 손상될 경우 모재인 철의 표면이 쉽게 부식되는 현상이 일어난다. 용기내부는 부식이 되지 않도록 피막처리를 한다고 하며, 피막은 충전물질이 수소이온농도가 알칼리성 성상에서는 극히 작용하지 않으나 수소이온농도가 산성에서는 부식을 일으켰으므로 금소에 대한 성분을 조사한 결과 다음 [Table 8]과 같이 나타났다.

Table 8. 금속성분 조사

성분	충전일	정상제품		사고제품			
				용기1		용기2	
		상단	하단	상단	하단	상단	하단
철(Fe)		양성	양성	양성	양성	양성	양성
주석(Sn)		양성	양성	양성	음성	양성	음성

2.1.4 접합용기 내부압력 측정

사고용기의 접합용기 내부압력 상승으로 오랜기간 동안 방치할 경우 스스로 압력이 높아져 파열에 이르게 되는데 사고현장에서 파열되지 않은 접합용기에 대하여 [Table 9]의 압력측정기와 온도센서를 설치하여 실험한 결과 다음과 같은 그래프[Figure10]로 나타났다. 접합용기 내부압력 측정결과 25시간 30분 경과시점에서 약 1.6 MPa (1562.2 kPa)로 나타나 용기 파열시험압력 기준인 1.5 MPa을 초과하였으며, 파열되지 않은 사고용기에 대하여 강제적으로 압력을 가하여 파열시켰을 때 다음 [Table 10]와 같이 기준보다 높게 나타나 접합용기의 결함에 의한 파열은 아닌 것으로 확인되었다.

표 9. 압력측정 및 온도측정 장치명

명칭	제조사	모델명	측정범위
압력측정	SIEMENS	SITRANS P	1~63 bar
온도측정	ACR Systems	SmartReader Plus 6 Thermocouple Logger	K Type

표 10. 파열시험 결과

명칭	1차	2차
파열압력시험 결과	18.86 kg/cm ² (파열)	18.98 kg/cm ² (누출)



Figure 4. 용기 2(파열 시험)



Figure 5. 용기2(파열 압력)



Figure 6. 용기2(파열 형상)

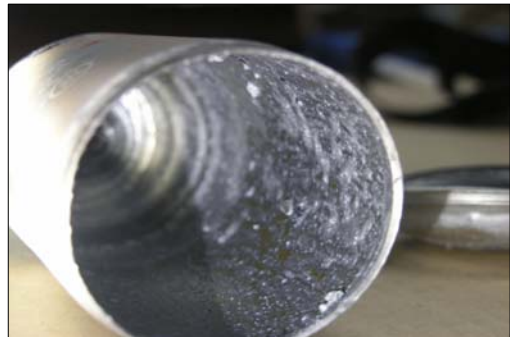


Figure 7. 용기2(내부부식)



Figure 8. 용기2(내부 부식)



Figure 9. 용기2(내부 부식)

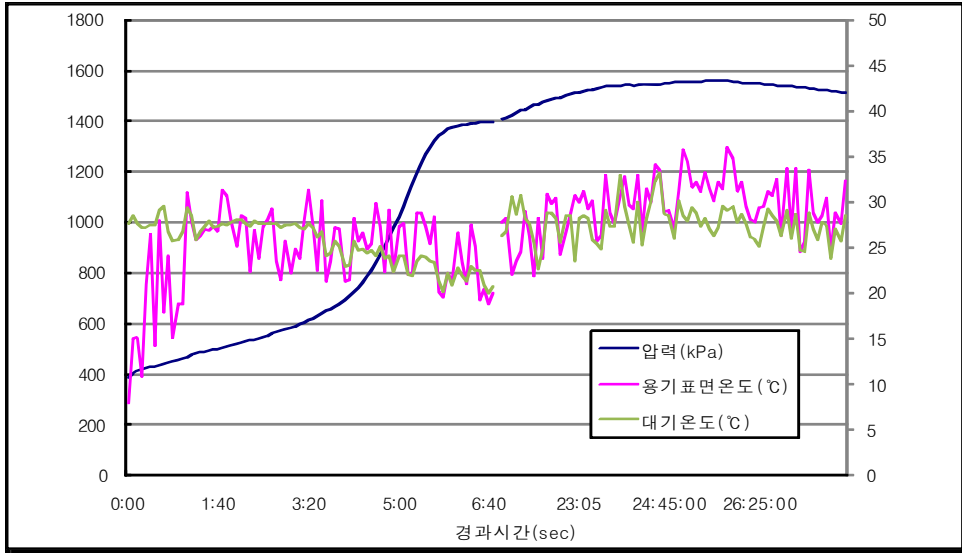


Figure 10. 온도와 용기내부 압력상승 변화 그래프

3. 결론

접합용기 내부가 내용물질에 의해 부식된 사고로서 내용물을 제조할 때 정확한 물리화학적 특성에 대하여 시험을 하거나 실험과정이 미흡한 것으로 사료되며, 용기 제원에 표시된 수소이온농도는 가성소다(NaOH, Sodium Hydroxide)는 강알카리성 물질로서, pH 조절용으로도 사용되지만 사고용기는 가성소오다가 음성으로 나타난 것이 주요 원인으로 추정된다. 결론적으로 가성소다가 검출되지 않음으로서 산성의 내용물과 용기 내면의 주석 도금막이 반응하여 수소가스가 발생하고, 이로 인해 용기 내부 압력이 상승하여 용기가 파열된 것으로 추정된다. 본 논문에서는 이러한 사례가 가정집에서 대형사고 이어질 우려가 대단히 높은 만큼 다음과 같이 사고예방 대책에 관한 결론을 얻었다.

- 가. 내용물 제조시 의뢰자 및 제조자의 물성치 상호 확인 철저
- 나. 접합용기 충전후 일정 기간 경과 후 용기내부 압력의 변화량 측정
- 다. 각종 접합용기 내용물 충전 후 물성실험에 대한 시험기준 등 제정 필요

참고문헌

- [1] 한국가스안전공사, “가스사고연감”, (2000-2009)
- [2] 한국가스안전공사, “가스사고 통계, <http://www.kgs.or.kr>”, (2010)
- [3] 한국가스안전공사, “KGS-CODE, KGS-FU551”, (2009)
- [4] 한국가스안전공사, “KGS-CODE, KGS-AC311”, (2009)
- [5] 한국가스안전공사, “고압가스안전관리법”, (2009)
- [6] 기술표준원, “고시 제2008-1019”, (2008)
- [7] 보건복지가족부, “고시 제2009-159호”, (2009)