

물리적 위험성 분류(1)

한국산업안전공단 화학물질안전보건센터/ 양 정 선

들어가며

지난 호에서는 화학물질의 유해위험 정도를 분류하고 분류된 정보를 전달하는데 있어서 나라마다 또는 한 국가 내에서도 부처마다 서로 달라 세계적으로 화학물질 분류 표시의 조화 시스템을 도입하게 된 배경을 설명하였다.

2008년부터 GHS를 전면 시행하기로 한 UN의 약속에 따라 현재 각 국에서는 관련 법규를 개정하는 작업을 활발히 진행 중이며 대부분의 나라에서 2008년부터 GHS를 시행하고 있다. 단, 각 국별로 기존의 분류 시스템과 GHS에 의한 분류시스템을 병용할 수 있는 병용기간(grace period)을 설정하거나 설정할 예정이다.

우리나라는 2006년 12월 산업안전보건법을 개정하여 현행 분류 시스템과 GHS에 의한 분류시스템을 병용할 수 있는 유예기간(transition period)을 2008년 7월로 설정

한 바 있다.

이번 호에서는 화학물질의 물리적 위험성 및 건강 유해성 분류 지침 중 우선 물리적 위험성을 중심으로 각 분류의 정의와 분류 방법에 대하여 소개하고자 한다.

물리적 위험성 분류 변화들

UN의 GHS 지침서는 근로자, 소비자, 일반 시민 및 환경에 대한 보호 수준을 저하시키지 않아야 한다는 원칙 하에 주요 기존 시스템을 바탕으로 작성되었다. 즉, 미국, 캐나다의 작업장, 소비자 및 농약 관리 시스템, 유럽연합의 분류 및 표지에 관한 지침, 유엔 위험물 운송에 관한 권고 등이 대표적인 참고자료였다. 특히 물리적 위험성 분야는 유엔 위험물 운송 전문가 위원회(UNCETDG)와 국제노동기구(ILO)의 관련

표 1. 물리적 위험성 분류

이전시스템	GHS
폭발성물질	폭발성 물질(불안정한 폭발성물질, 등급 1.1~등급 1.6) 자기반응성 물질(형식 A~형식 G) 유기과산화물(형식 A~형식 G)
산화성물질	산화성 가스(구분 1) 산화성 액체(구분 1~구분 3) 산화성 고체(구분 1~구분 3)
극산화성물질 고인산화성물질 인산화성물질	인화성 가스 구분 1 인화성 액체(구분 1~구분 3) 자연발화성 액체(구분 1) 자연발화성 고체(구분 1) 인화성 고체(구분 1~구분 2) 인화성 에어로졸(구분 1~구분 2)
금수성물질	물반응성 물질(구분 1~구분 3)
	고압가스(압축가스, 액화가스, 냉동액화가스, 용해가스) 자기발열성 물질(구분 1~구분 2) 금속부식성 물질(구분 1) †

† 기존시스템에서의 부식성물질은 GHS체제에서 피부 부식성 또는 자극성 물질 구분 1 및 심한 눈 손상 또는 자극성 물질 구분 1로 분류되며, 금속부식성 물질은 사람에서의 부식성과는 관계없이 금속에 한정된 개념으로 GHS에서 새롭게 도입된 정의임

전문가 작업반에 의해 작성되었으며 그 결과 물리적 위험성 분야의 분류기준, 경고표지의 모양은 운송기준과 거의 동일하거나 비슷하다.

물리적 위험성 분야에서는 이전 시스템에서 6개 항목으로 분류하였는데 반해 GHS에서는 16개 항목으로 분류하게 된다. GHS 이행을 위한 유예기간 동안 사업장에서는 이전의 6개 분류항목을 적용하거나 또는 GHS의 16개 항목을 적용한 분류 중 하나를 택하여 사용할 수 있다. 단, 신규로 등록되

는 물질은 반드시 GHS에 의한 분류표시를 하여야 한다.

1. 물리적 위험성 정의

(1) 폭발성 물질/화약류

- 자체의 화학반응에 따라 주위환경에 손상을 줄 수 있는 온도·압력 및 속도를 가진 가스를 발생시키는 고체·액체 또는 혼합물을 의미한다. 화학품에 사용되는 물질은 가스를 발생시키지 않아도 폭발성물질/화약류에 포함된다.

(2) 인화성 가스

- 20°C, 표준압력 101.3kPa에서 공기와 혼합하여 인화범위를 가지는 가스를 의미한다.

(3) 인화성 에어로졸

- 인화성 액체, 인화성 가스, 인화성 고체와 같이 인화성 성분을 포함한 에어로졸을 의미한다.
- 주로 금속, 유리 또는 플라스틱재의 재충전을 할 수 없는 용기에 액체, 페이스트 또는 분말을 압축 또는 가압 용해된 가스를 충전하고 가스에 현탁시킨 고체 또는 액상 입자로 포, 페이스트, 분말, 액상 또는 가스 상으로 분사하는 방출장치를 갖춘 에어로졸 분무기에 담긴 것을 말한다.

(4) 산화성 가스

- 일반적으로 산소를 발생시켜 다른 물질의 연소를 공기보다 더 잘 되도록 하거나 기여하는 물질을 의미한다.

(5) 고압가스

- 20°C에서 200kPa 이상의 압력 또는 냉동액화가스로 용기에 충전되어 있는 가스를 의미한다.
- 압축가스, 액화가스, 냉동액화가스, 용해가스가 포함된다.

(6) 인화성 액체

- 60°C 이하의 인화점을 가지는 액체를 의미한다.

(7) 인화성 고체

- 쉽게 연소되거나 마찰에 의하여 화재를 일으키거나 촉진할 수 있는 물질을 의미한다.
- 분말상, 과립상 또는 페이스트상의 물질로서 타고 있는 성냥과 같은 점화원과 단시간에 접촉에 의해 쉽게 연소하거나 화염이 급속히 확산하는 것이 포함된다.

(8) 자기반응성 물질 및 혼합물

- 열역학적으로 불안정하여 산소(공기)의 공급 없이도 강렬하게 발열 분해하기 쉬운 액체 또는 고체를 의미한다.
- 폭발상물질/화약류, 유기과산화물, 산화성물질은 이 분류에서 제외된다.

(9) 자연발화성 액체

- 적은 양으로도 공기와 접촉하여 5분 안에 발화할 수 있는 액체를 의미한다.

(10) 자연발화성 고체

- 적은 양으로도 공기와 접촉하여 5분 안에 발화할 수 있는 고체를 의미한다.

(11) 자기발열성 물질 및 혼합물

- 자기 발화성 물질이 아니면서 주위에서 에너지 공급 없이 공기와 반응하여 스스로 발열하는 물질 또는 혼합물을 의미한다.
- 발화성 물질과의 차이점은 많은 양과 오랜 시간이 걸린다는 것이다.

(12) 물 반응성 물질 및 혼합물

- 인화성가스를 방출하는 물질 또는 혼합물을 의미한다.

- 물과 상호작용에 의하여 자연 발화되거나 인화성 가스를 위험한 수준으로 방출하는 고체·액체 또는 혼합물을 의미한다.

(13) 산화성 액체

- 물질 자체로는 반드시 가연성을 가지지 아니하지만 일반적으로 산소 발생에 의해 다른 물질을 연소시키거나 연소에 기여할 우려가 있는 액체를 의미한다.

(14) 산화성 고체

- 물질 자체로 연소하지 아니하더라도 일반적으로 산소를 발생시켜 다른 물질을 연소시키거나 연소에 기여하는 고체를 의미한다.

(15) 유기과산화물

- 2개의 -O-O- 구조를 가지고 1개 또는 2개의 수소 원자가 유기라디칼에 의하여 치환된 과산화수소의 유도체를 의미한다.

- 열역학적으로 불안정한 물질 또는 혼합물로 자기 발열 분해를 일으킬 우려가 있으며 아래의 특성을 1가지 이상 가진다.

- 폭발적으로 분해하기 쉽다.
- 급속히 연소한다.
- 충격 또는 마찰에 민감하다.
- 다른 물질과 위험한 반응을 한다.

(16) 금속부식성 물질

- 화학적인 작용으로 금속에 손상 또는 부식시키는 물질을 의미한다.

표 2. 분류기준

구분	분류 기준
불안정한 폭발성 물질	일반적인 취급, 운송 및 사용 시 온도의 변화에 따라 불안정성을 보이거나 열에 과도하게 민감한 경우
등급 1.1	대폭발의 위험성이 있는 경우
등급 1.2	대폭발의 위험성은 없으나 분출 위험성이 있는 경우
등급 1.3	대폭발의 위험성은 없으나, 화재 위험성, 약한 폭발 위험성 또는 약한 분출 위험성이 있는 경우로 다음의 어느 하나에 해당된다. ① 대량의 복사열을 발산하면서 연소 ② 약한 폭발 또는 분출, 또는 양쪽 모두의 효과를 일으키면서 순차적으로 연소
등급 1.4	심한 위험성은 없으나 발화 또는 기폭에 의해 약간의 위험성이 있는 경우
등급 1.5	대폭발의 위험성은 있지만 매우 둔감하여 정상적인 상태에서는 발화·기폭의 가능성이 낮거나 연소가 폭굉(detonation)으로 전이되지 않는 경우
등급 1.6	대폭발의 위험성이 없으며 우발적인 기폭 또는 전파의 가능성이 극히 낮은 경우

2. 분류방법

(1) 폭발성 물질/화약류

① 분류기준(표 2)

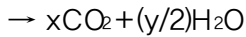
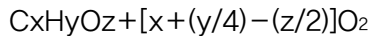
② 분류방법

㉠ 폭발성 물질로 분류되지 않는 물질

- 분자 내에 폭발성과 관련이 있는 화학 그룹이 없는 물질
- 산소밸런스가 -200미만인 물질

▶ 산소밸런스 계산 공식

다음과 같은 화학반응이 일어날 경우



산소밸런스

$$= -1600[2x + (y/2) - z] / \text{분자량}$$

- 유기물질 또는 유기물질의 균일한 혼합물에서 폭발성 성질과 관련된 화학그룹을 가지지만 발열 분해열이 500 J/g 미

만이며, 발열 분해의 개시 온도가 500 °C 미만인 물질

- 무기 산화성물질과 유기물질과의 혼합물에서는 무기 산화성물질의 농도가 산화성물질 구분 1 또는 2에 해당될 경우에는 중량으로 15% 미만, 산화성물질 구분 3에 해당될 경우에는 중량으로 30% 이하인 물질

㉡ 폭발성물질의 분류 단계

- 아래와 같이 유엔에서 정한 바와 같이 다음의 시험단계로 구성된다.

- 물질 또는 혼합물의 폭발성 확인: 시험계열 1

- 폭발성물질 분류절차 진행: 시험계열 2에서 시험계열 4까지

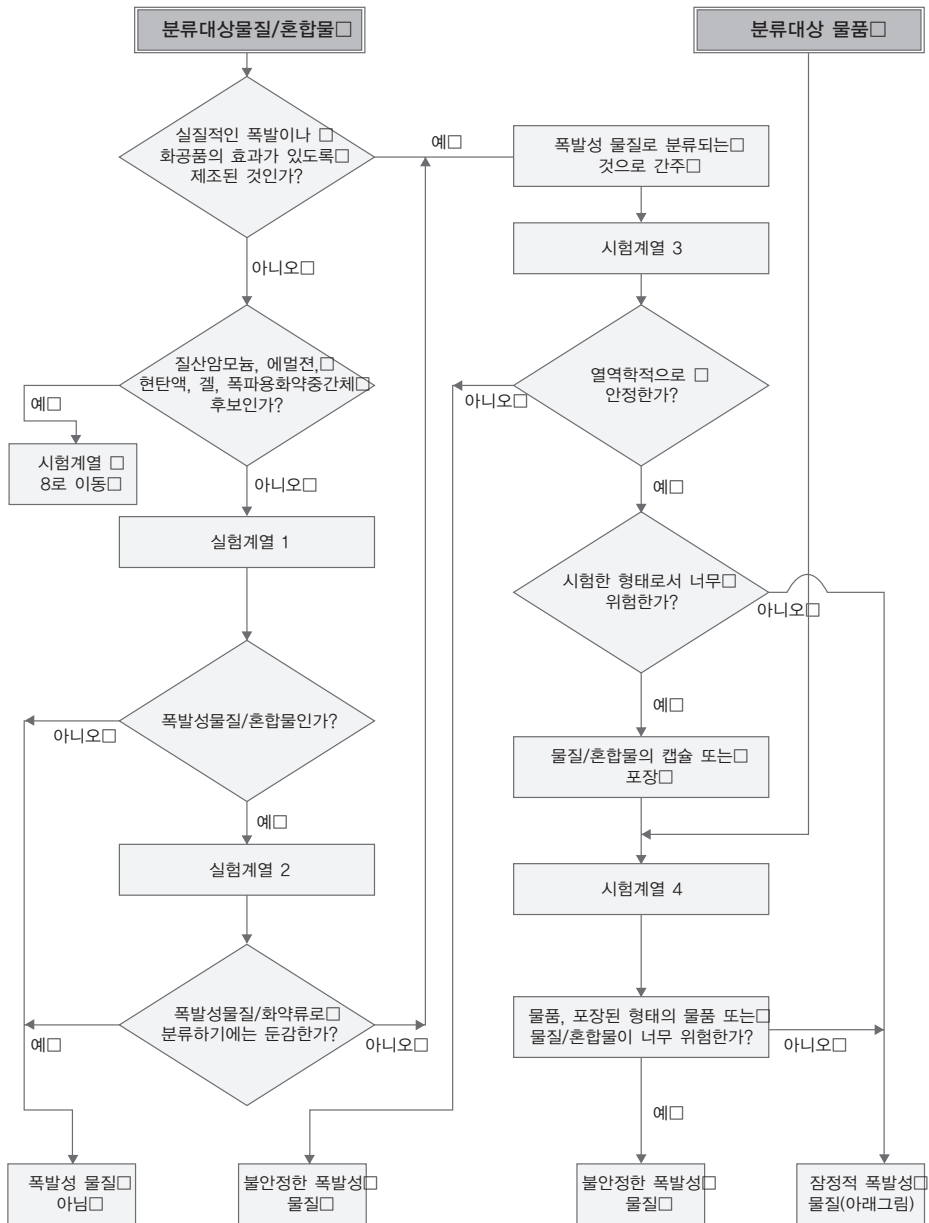
- 위험성 등급을 지정: 시험계열 5에서 시험계열 7까지

㉢ 폭발성 물질 판정 절차(표 3)

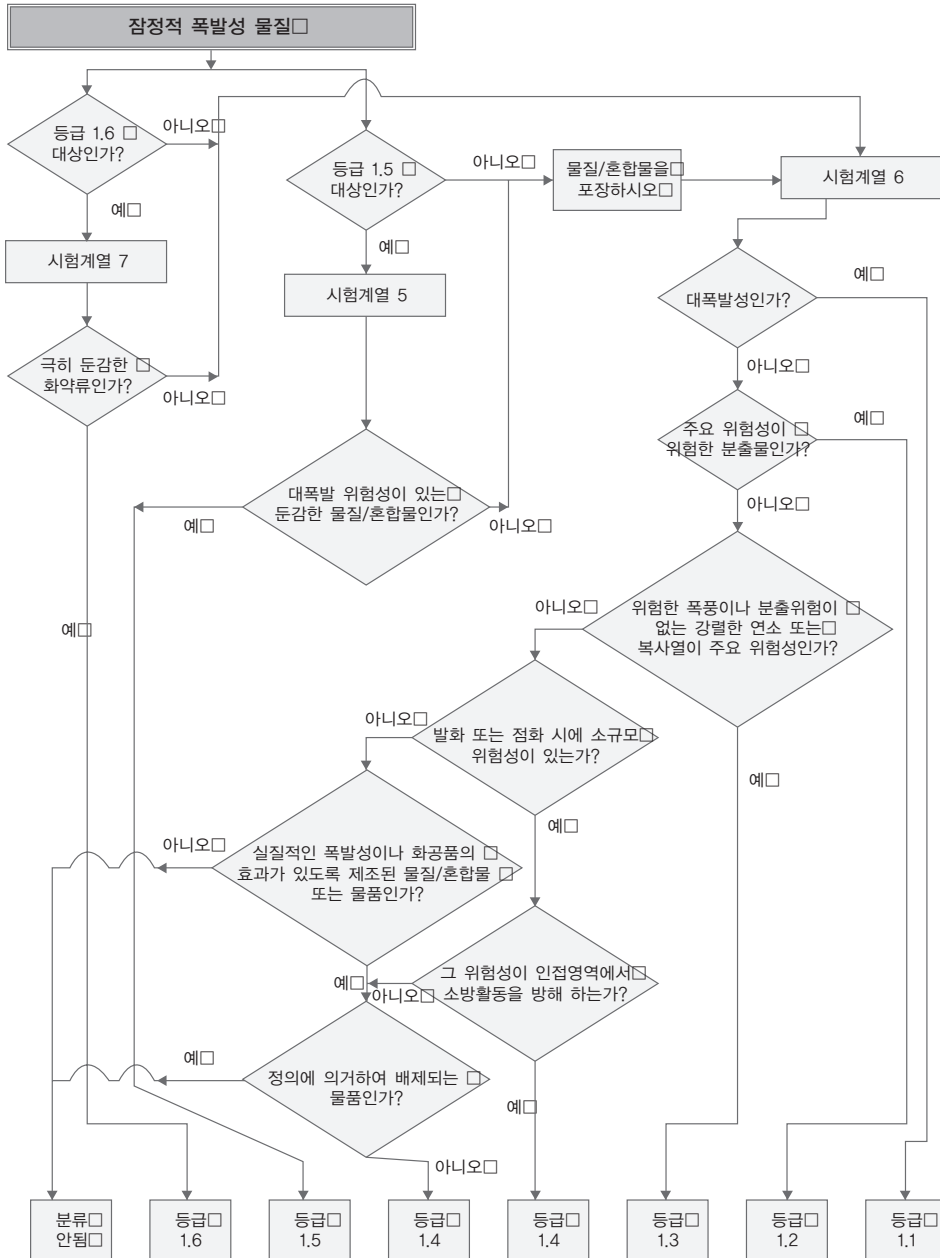
표 3. 폭발성 물질 판정 절차

시험계열	정의
시험계열 1	제11장 테스트 시리즈 1(폭발성 결정시험)
시험계열 2	제12장 테스트 시리즈 2(등급 1 민감도 결정시험)
시험계열 3	제13장 테스트 시리즈 3(열적 안정성 및 운송가능성 결정시험)
시험계열 4	제14장 테스트 시리즈 4(운송 불가능성 결정시험)
시험계열 5	제15장 테스트 시리즈 5(등급 1.5 결정시험)
시험계열 6	제16장 테스트 시리즈 6(등급 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 또는 등급 1 결정시험)
시험계열 7	제17장 테스트 시리즈 7(등급 1.6 결정시험)

• 불안정한 폭발성 물질 판정



• 폭발성 물질 등급 판정



(2) 인화성 가스

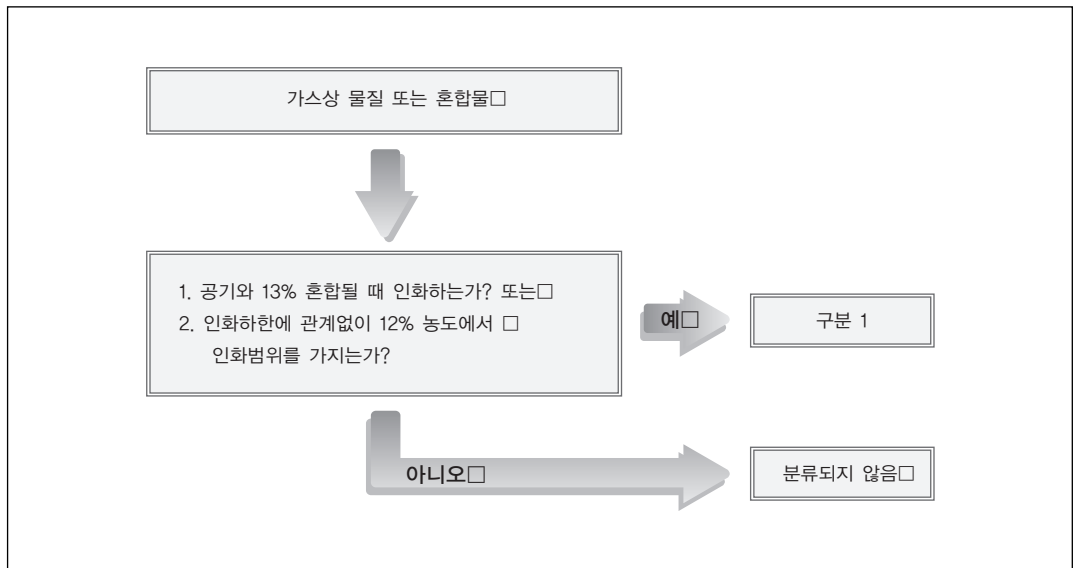
① 분류기준

구분	분류 기준
구분 1	20℃, 표준압력 101.3kPa에서 다음의 어느 하나에 해당되는 가스 ① 공기와 13%(용적) 이하의 혼합물일 때 연소할 수 있음 ② 인화 하한과 관계없이 공기 중 12% 이상의 인화 범위를 가짐

② 분류방법

㉠ 시험결과가 있는 경우

- 아래의 분류도표에 따라 분류한다.



⊕ 시험결과가 없는 경우

- ISO 방법에 따른 계산값을 이용한다.

$$\sum_i^n \frac{Vi\%}{Tci} \geq 1$$

여기서

$Vi\%$: 인화성가스의 함량

Tci : 공기 중에서 인화되지 않은 인화성가스의 최대 농도

i : 혼합물의 첫 번째 가스

n : 혼합물의 n 번째 가스

Ki : 불활성 가스 대 질소에 대한 등가계수

※ 가스 혼합물이 질소가 아닌 다른 불활성가스 희석제를 포함할 경우, 희석제의 용량은 불활성가스(Ki)에 대한 등가계수를 사용하여 질소용량으로 환산한다.

• 예제

<가스 혼합물: 2%(H₂)+6%(CH₄)+27%(Ar)+65%(He)>

- ① 불활성가스 대 질소의 등가계수 확인:

$$Ki(Ar)=0,5Ki(He)=0,5$$

- ② 질소를 평형가스로 한 동등 혼합물 계산:

$$2\%(H_2)+6\%(CH_4)+(27\% \times 0,5+65\% \times 0,5)(N_2)=2\%(H_2)+6\%(CH_4)+46\%(N_2)=54\%$$

- ③ 내용물의 함을 100%로 조절:

$$\frac{100}{54} \times [2\%(H_2)+6\%(CH_4)+46\%(N_2)]=3,7\%(H_2)+11,1\%(CH_4)+85,2\%(N_2)$$

- ④ 인화성가스에 대한 Tci 계수 보정

$$Tci H_2=5,7\%$$

$$Tci CH_4=14,3\%$$

- ⑤ 아래의 공식을 이용하여 해당 혼합물의 인화성 계산 및 평가

$$\sum_i^n \frac{Vi\%}{Tci} = \frac{3,7}{5,7} + \frac{11,1}{14,3} = 1,42 > 1$$

(3) 인화성 에어로졸

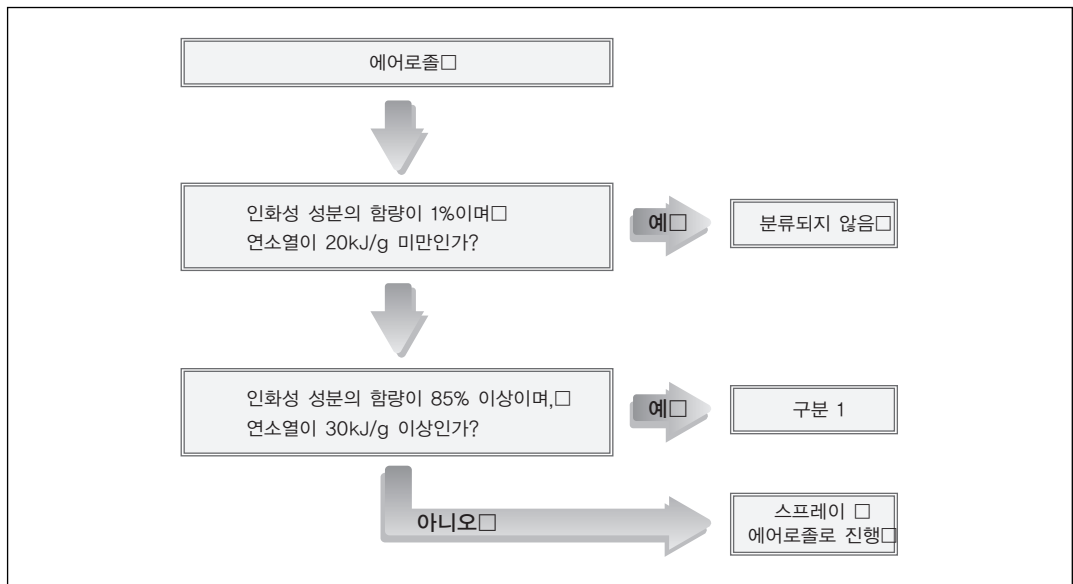
① 분류기준

구분	분류 기준
구분 1	다음의 어느 하나에 해당되는 경우 ① 인화성 성분의 함량이 85% 이상이며, 연소열이 30kJ/g 이상 ② 스프레이 에어로졸인 경우 75cm 이상의 거리에서 점화시켰을 때 발화
구분 2	스프레이 에어로졸로서 다음의 어느 하나에 해당되는 경우 ①연소열량이 20kJ/g 이상 ②연소열량이 20kJ/g 미만인 경우에는 아래의 어느 하나에 해당되는 경우 - 15cm 이상의 거리에서 점화시켰을 때 발화 - 밀폐공간에서 발화시켰을 때 • 발화시간 환산 300초/m ³ 이하 또는 • 포연 밀도 900g/m ³ 이하

② 분류방법

㉠ 사전절차

- 아래 그림의 사전절차에 따라 구분 1을 분류한다.
- 구분 1에 해당되지 않는 경우에는 후속 절차에 따라 분류한다.



연소열 계산 공식

$$\Delta H_c = \sum_i^n [w_i\% \times \Delta H_c(i)]$$

여기서

ΔH_c : 화합연소열

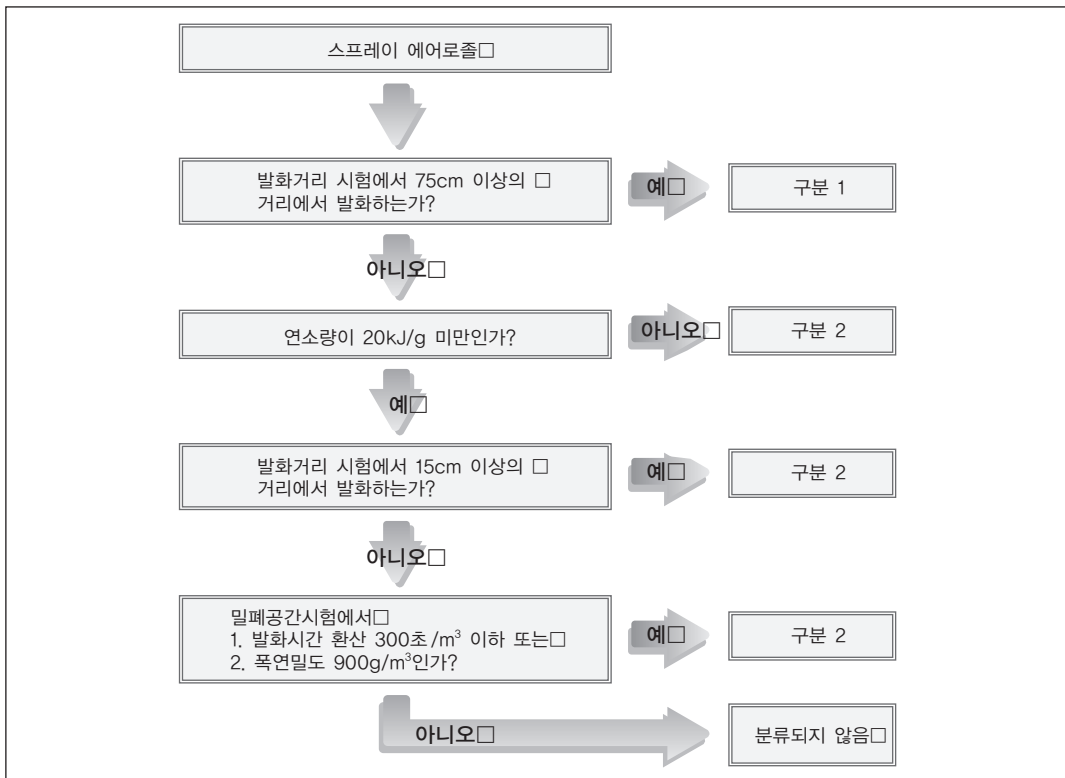
$W_i\%$: 제품에서 성분 i의 중량 백분율

$\Delta H_c(i)$: 제품에서 성분 i의 연소열

④ 후속절차

• 인화성 성분의 함량이 85% 미만, 연소열이 30kJ/g 미만인 경우에는 스프레이 에어로졸에 대하여 아래의 절차에 따라 분류한다.

<스프레이 에어로졸>



(4) 산화성 가스

① 분류기준

구분	분류 기준
구분 1	일반적으로 산소를 발생시켜 다른 물질의 연소가 더 잘 되도록 하거나 기여하는 물질 ¹⁾

1) 산소가 23.5% 이하로 포함된 인공적인 공기는 운송부문에서는 산화성가스로 분류하지 않음

② 분류방법

㉑ 시험결과가 있는 경우

- 시험결과에 따라 분류

㉒ 시험결과가 없는 혼합물

- 아래의 공식에 의한 계산값이 21이상인 경우 산화성 가스로 분류한다. ☺

$$\sum_i^n Vi \% \times Ci$$

여기서

$Vi\%$ = 가스의 부피비율

Ci = 산소 등가 계수

i = 혼합물의 첫 번째 가스

n = 혼합물의 n번째 가스

☞ 예제

㉑ 산화성가스에 대한 산소등가계수(Ci) 확인

$Ci(N_2O) = 0.6$ (질산)

$Ci(O) = 1$ (산소)

Ci (다른 모든 산화성가스) = 40

㉒ 9%(O_2) + 16%(N_2O) + 75%(N_2) 인 가스의 예제

• 9%(O_2) + 16%(N_2O) + 75%(N_2)

$$9 \times 1 + 16 \times 0.6 + 75 \times 0 = 18.6$$

- 계산값이 21 미만이므로 산화성 가스 아님

㉓ 99.4%(N_2) + 0.6%의 F_2 인 가스의 예제

• 0.6%(F_2) + 99.4%(N_2)

$$0.6 \times 40 + 99.4 \times 0 = 24$$

- 계산값이 21 이상이므로 산화성 가스임