

인화성액체의 위험성평가에 관한 연구

A Study on the Assessment of Hazardous Properties of Flammable liquids

이봉우*, 박철우, 송 학, 김학진

Lee, Bong Woo · Park, Chul Woo · Song, Haak · Kim, Hak Jin

요 약

화학물질의 분류 및 표시의 국제표준화시스템(GHS)을 조기에 구축하고 국내에 사용하는 화학물질을 보다 안전하게 제조, 저장 및 운송하기 위하여 위험물안전관리법과 GHS시험 방법으로 다양한 인화성액체 시험을 실시하여 이들의 결과에 대한 연관성을 도출하고, 국내 실정에 적합한 국제표준화 시험방법을 선택가능방식(Building Block Approach)으로 제시하고자 한다. 위험물의 80%를 차지하는 인화성액체의 분류에 필요한 시험은 인화점이 가장 중요한 요소지만, 도료류와 같은 혼합물은 가연성액체량과 GHS-연소지속성에 따라 위험물/비위험물로 분류될 수 있다. 도료류는 두 시험의 분류결과가 대부분 비슷하게 나타나 GHS-연소지속성시험을 선택가능방식을 통해 우리나라에 적합하게 도입하는 것이 바람직 할 것으로 보인다.

1. 서 론

산업과 과학이 발달함에 화학물질의 사용량은 급속히 증가하였으며, 화학물질이 인류의 건강과 환경에 미치는 영향력도 크게 증가 하였다. OECD는 세계적으로 약 12만종의 화학 물질이 유통되고 있으며 매년 2000여종의 신규 화학물질이 개발되어 상품화되고 있는 실정이다. 2020년 화학물질의 생산량이 80 % 이상 증가할 것으로 예상되며, 성장률은 2.5 ~ 3.5%로 전망하고 있다.

세계 각국의 화학물질 분류 방법은 많이 상이하여 운송이나 무역장벽에 큰 애로점을 낳고 있는 실정이다 따라서 전 세계적으로 이를 해결하기 위한 기술적, 정책적 등이 수행되어 왔는데 최근에 와서 유럽연합의 화학물질에 따라 등록, 평가, 허가 및 GHS(화학물질의 국제 표준화)가 시행되고 있다. 2002년 UN 지속가능개발정상회의에서 2008년까지 화학물질의 분류 표시에 대한 표준 등에 관한 국제적인 통일된 “GHS제도”를 세계 각국에 도입하라고 권고 하였다. 따라서 국내에서도 조기에 GHS제도가 정착되도록 행정, 연구개발이 동시에 수행되어 산업체에서 쉽게 사용할 수 있도록 2005년 5월부터 “국가 GHS 전문가 위원회”를 구성하여 운영하여 왔다. 이 GHS제도가 2008년 국내에 도입되었지만 여러 관련법이 혼재되어 규정하고 있으며 또한 그 내용 및 규제목적이 달라 GHS제도와 많은 차이점을 보이고 있다.

* 정회원· 한국소방산업기술원 위험물사업본부 위험물관리부 E-mail : silicones@hanmail.net

노동부에서는 산업안전보건법 “화학물질의 분류 표시 및 물질안전보건자료에 관한 기준” 고시 제 2008-29호, 환경부는 “유독물 등의 분류기준 및 표시방법에 대한 규정” 국립환경과학원 고시 제2008-26호 및 소방방재청의 “위험물의 분류·표시에 관한 기준” 소방방재청 고시 제2008-18호로 고시하였다. 하지만 각 부처가 같은 내용에 대해서는 정확한 단일화 형태가 이루어져야 할 것이다,

이를 위해서는 각 유별에 따른 체계적인 연구개발이 절실히 요구되고 있으며 정확한 시험방법과 판정방법이 이루어져야 할 것이다. 인화성액체의 단일물질에 있어서 화학물질 종합관리시스템에 대부분 입력되어 관리하고 있지만 본 연구에서는 화학물질 중 가장 큰 비중을 갖는 인화성액체 혼합물에 대한 물질안전보건자료는 정보가 거의 없는 실정이다. 따라서 이들의 물성데이터를 확보하여, 화학산업 현장에서 화학물질의 제조, 저장 및 운송의 기초자료로 활용하고자 한다. 국내 인화성액체 시험방법인 인화점, 동점도, 액상확인, 연소점, 끓는점, 가연성액체량시험을 하여 이결과로 인화성액체를 특수인화물, 알코올류, 1 ~ 4석유류, 동식물류로 분류하고 있으며, GHS에서는 인화점, 끓는점, 연소지속성 및 용매분리시험의 결과로 4종으로 분류하고 있다.

2. 본 론

2.1 인화성액체의 범위

표준압력(100 kPa)에서 인화점이 250 ℃ 이하인 액체로서 우리나라에서는 위험물안전관리법에 따라인화성액체의 위험물분류는 표 1과 같이 특수인화물, 제1석유류~제4석유류, 알코올류, 동식물류 등 크게 7등급으로 분류하고 있으며 각각의 등급마다 위험물제조소 및 저장소에서 저장할 수 있는 지정수량이 결정된다. 반면, GHS에서는 구분1 ~ 구분4까지 4등급으로 분류된다. 가장 큰 차이는 인화점의 범위인데 위험물안전관리법의 인화점 범위는 250℃ 미만이며, GHS에서는 93℃ 이하이다.

표 1. 국내·외 위험물 판정방법

화학물질	위험물안전관리법 판정방법	GHS 판정방법
인화성액체	특수인화물 : 인화점 ≤ -20℃ & 끓는점 ≤ 40℃, 발화점 ≤ 100℃	구분1 : 인화점 < 23℃, 끓는점 ≤ 35
	제1석유류 : 인화점 < 21℃	구분2 : 인화점 < 23℃, 끓는점 > 35
	제2석유류 : 인화점 21 ~ 70℃	구분3 : 23℃ ≤ 인화점 ≤ 60℃
	제3석유류 : 인화점 70 ~ 200℃	구분4 : 60℃ < 인화점 ≤ 93℃
	제4석유류 : 인화점 200 ~ 250℃	비위험물 : 인화점 ≥ 35℃ & 비연소성
	알코올류 : C ₁ ~ C ₃ 알코올	
	동식물류 : 인화점 < 250℃ * 비위험물 : 인화점 ≥ 40℃ & 연소점 ≥ 60℃ & 가연성액체량 ≤ 40%	

2. 2 시험방법 및 시험장치

도료는 수지, 용제, 첨가제 등으로 구성되며 이들의 물성과 용도는 주로 수지의 종류에 따라 결정된다. 따라서 본 연구에서는 인화성액체 중 가장 많이 사용되고 있는 도료 중 아크릴수지, 폴리우레탄수지, 에폭시수지 등 종류에 따라 유성, 수성도료 25종을 선택하여, 이들의 위험성인자 인화점, 가연성액체량, 연소지속성 등을 시험하여 국내 및 GHS 위험물성을 판정 하였다.

또한 위험물의 지정수량 결정은 수용성액체와 비수용성액체에 따라 약 2배정도 차이가 있기 때문에, 수용성 인화성액체 용제류와 물을 10, 20, 40, 60, 80, 99 % 혼합하여 이들의 함량에 따라 위험물과 비위험물로 분류될 수 있는 한계농도(limiting concentration)를 발견하였다. 현재 국내 위험물안전관리법 시행령 별표 1의 비고 1에는 가연성액체량이 40중량% 이하이면서 인화점이 섭씨 40℃ 이상인 동시에 연소점이 섭씨 60℃ 이상이면 비위험물로 분류하고 있다. 따라서 물의 함량(비가연성물질 혼합)에 따라 물질의 위험도를 분류할 수 있다.

표 2. 국내·외 위험물 시험방법

화학물질	위험물안전관리법 시험방법	GHS시험방법
인화성액체	인화점, 발화점, 끓는점, 연소점, 동점도, 상태확인, 가연성액체량, 수용성/비수용성	인화점, 끓는점, 연소지속성시험, 용매분리시험

시험방법은 그림 1과 같이 세타밀폐식 인화점시험기를 사용하였으며, 이는 국내법에서 80℃ 이하의 인화점을 가지는 10 cst 이상의 점도가 있는 도료류와 같은 혼합물질의 인화점을 측정하는 시험기기이며, 그림 2는 인화성액체의 불꽃 없이도 자연발화가 일어나는 온도를 측정하기 위한 발화점 시험(ASTM E 659)시험기기이다.



그림 1. 세타밀폐식 인화점 시험기



그림 2. 발화점 시험기

그림 3은 국내법의 가연성액체량을 알아보는 여러 시험장치 중 하나인 Gas chromatography

이며, 그림 4는 GHS 시험방법인 연소지속성 시험장면이다. 국내 시험방법 중 가연성액체량시험은 비가연성 고형물질, 불연성용제, 가연성용제를 각각 측정하여 결과를 도출한다. GHS 시험방법은 인화점에 의거 포장그룹을 I, II, III, IV로 구분하고, 연소지속성시험 및 용매분리 시험을 통해 포장그룹을 결정하는 방법이다. 인화점 35℃ 이상의 물질은 연소지속성시험결과에서 <음성> 이면 비위험물 간주된다.

연소지속성시험의 시험온도는 60.5℃ ~ 75℃ 이다. 먼저 60.5℃에서 시료 2ml를 시료정에 넣고 평형상태가 간주되는 60초 후 점화원을 15초 동안 유지한 후 시험부분의 거동을 관찰하면서 "off" 상태로 한 뒤의 연소지속이 일어나는가는 확인한다. 이에 연소가 지속되지 않으면 75℃에서 진행한다. 이 시험을 이용하여, 물질이 시험조건에서 화염에 노출되었을 경우 지속적으로 연소하는지를 알 수 있다.



그림 3. Gas chromatography



그림 4. 연소지속성 시험장면

그러나 GHS의 인화성액체의 인화점 범위(≤ 93 ℃)와 국내 위험물안전관리법의 인화점 범위(< 250 ℃)가 상당히 다르므로 연소지속성 시험방법을 도입할 경우엔 우리나라 실정에 맞는 시험온도를 상승한 시험방법이 개발되어야 할 것으로 보인다.

3. 결과 및 고찰

3.1 도료류에 대한 위험성분류 및 고찰

본 연구에서는 인화성액체의 대표적인 도료류를 각 수지타입별로 시험하여 위험도를 측정하였으며, 대부분의 시중에 유통되는 유성도료들의 인화점을 측정한 결과 낮은 인화점을 가지는 위험성 물질임을 알 수 있었으며, 수성도료의 경우에는 인화의 위험성이 거의 없는 것으로 판정되었다.

표 3. 국내시험방법에 의한 분류결과

시료	용도	수지타입	인화점 (°C)	가연성액체량 (%)	분류결과
A	건축용 유성도료	알키드 타입	36	34.5	위험물
B	건축용 유성도료	아크릴 수지	27	55.5	위험물
C	공업용 도료	아크릴멜라민 에폭시 타입	24	42	위험물
D	공업용 도료	알키드 멜라민 타입	23	59.5	위험물
E	목공용 도료	폴리우레탄 타입	24	62.5	위험물
F	목공용 도료	폴리우레탄 타입	25	58	위험물
G	자동차보수용 도료	아크릴 타입	25	74	위험물
H	플라스틱 도료	클로리네이티드 폴리올레핀 타입	-6	79.5	위험물
I	플라스틱 도료	아크릴 타입	17	78	위험물
J	PCM 도료	하이폴리 에스테르타입	47	46	위험물
K	PCM 도료	실리콘 폴리 에스테르 타입	47	41.5	위험물
L	제관용 도료	아크릴 타입	47	38.5	비위험물
M	제관용 도료	에폭시 아크릴 타입	49	80.5	위험물
N	전기절연도료	불포화폴리에스테르타입	31	62	위험물
O	선박중방식도료	에폭시 타입	17	32	위험물
P	유성도료	알키드 수지계	38	51	위험물
Q	장관 및 목재용도료	건성유 변성 우레탄 바니시	36	70.5	위험물
R	목재, 철재상 도료	알키드 수지계	8	75.5	위험물
S	에폭시 바닥재 도료	에폭시 타입	23	38	위험물
T	방수재 유광상도 도료	우레탄 타입	17	58	위험물
U	수성도료	합성수지 에멀전 도료	> 250	-	비위험물
V	콘크리트, 시멘트 수성도료	합성수지 에멀전 도료	> 250	-	비위험물
W	수성 도료	합성수지 수분산계도료	> 250	-	비위험물
X	수성계 상도용 도료	합성수지 에멀전 도료	> 250	-	비위험물
Y	목재용 수용성 도료	합성수지 에멀전 도료	> 225	-	비위험물

표 3과 같이 유성도료의 경우 시료 J, K, L, M이 인화점 40°C 이상으로 가연성액체량과 연소점에 따라 위험도가 달라질 수 있었으나, 시료 J, K, M의 경우 가연성액체량이 40%가 초과하기 때문에 위험물로 판정하였고 시료 L은 가연성액체량이 40% 미만이기 때문에 연소점에 따라 비위험물로 판정하였다. 이는 대부분의 유성도료들은 위험물이지만 인화점이 40°C를 초과하면 비위험물로 될 수 있는 확률이 있고, 도료류의 용제 함량에 따라서도 위험도가 구분되어질 수 있음을 의미한다.

표 4. GHS시험에 의한 분류결과

시료	용도	수지타입	인화점 (°C)	연소지속	판정결과
A	건축용 유성도료	알키드 타입	36	o	위험물
B	건축용 유성도료	아크릴 수지	27	o	위험물
C	공업용 도료	아크릴멜라민 에폭시 타입	24	o	위험물
D	공업용 도료	알키드 멜라민 타입	23	o	위험물
E	목공용 도료	폴리우레탄 타입	24	o	위험물
F	목공용 도료	폴리우레탄 타입	25	o	위험물
G	자동차보수용 도료	아크릴 타입	25	o	위험물
H	플라스틱 도료	클로리네이티드 폴리올레핀 타입	-6	o	위험물
I	플라스틱 도료	아크릴 타입	17	o	위험물
J	PCM 도료	하이폴리 에스테르타입	47	o	위험물
K	PCM 도료	실리콘 폴리 에스테르 타입	47	o	위험물
L	제관용 도료	아크릴 타입	47	o	위험물
M	제관용 도료	에폭시 아크릴 타입	49	x	비위험물
N	전기절연도료	불포화폴리에스테르타입	31	o	위험물
O	선박중방식도료	에폭시 타입	17	o	위험물
P	유성도료	알키드 수지계	38	o	위험물
Q	장판 및 목재용도료	건성유 변성 우레탄 바니시	36	o	위험물
R	목재, 철재상 도료	알키드 수지계	8	o	위험물
S	에폭시 바닥제 도료	에폭시 타입	23	o	위험물
T	방수제 유광상도 도료	우레탄 타입	17	o	위험물
U	수성도료	합성수지 에멀전 도료	> 250	x	비위험물
V	콘크리트, 시멘트 수성도료	합성수지 에멀전 도료	> 250	x	비위험물
W	수성 도료	합성수지 수분산계도료	> 250	x	비위험물
X	수성계 상도용 도료	합성수지 에멀전 도료	> 250	x	비위험물
Y	목재용 수용성 도료	합성수지 에멀전 도료	> 225	x	비위험물

표 4와 같이 GHS 시험방법에 의한 위험물/비위험물 판정결과는 국내의 판정결과와 비슷하게 결과가 도출되었다. 수성도료의 경우 국내와 마찬가지로 연소지속이 되지 않아 비위험물로 판정되었다. 국내에서 위험물로 판정결과가 나온 유성도료 대부분 위험물로 판정되었다. 시료 M의 제관용도료의 경우 연구에 사용한 유성도료 중 가장 높은 인화점을 가지는데 연소가 지속되지 않아 비위험물로 판정되었다.

3. 2 비가연성물질 부가량에 따른 혼합물질의 위험도 측정

표 5. 에서 보는 바와 같이 비가연물질인 물이 부가됨에 따라 인화점은 높아져 위험도

는 낮아지는 경향성을 보였다. 수용성인화성액체의 대표적인 물질인 아세톤은 10% 초과시에 위험물안전관리법에서 제1석유류로 분류되어야 하고 5% ~ 10%는 제2석유류로 분류된다. 2.5%이하의 수용액은 비위험물로 분류된다. 1,4-디옥산은 60%까지는 제1석유류이고 10 ~ 40%는 제2석유류이며, 10%미만은 비위험물로 나타났다.

표 5. 수용성 인화성액체의 농도별 인화점(℃) 결과

품명	농도								연소점(℃)	비위험물 구간
	≥99%	80%	60%	40%	20%	10%	5%	2.5%		
Acetone	-19	-	-	-10	7	21	34	55	> 60 at 2.5%	2.5~5%
Tetrahydrofuran	-17	-	-	-	-1	10	20	46	> 60 at 2.5%	2.5~5%
1,4-dioxane	12	16	20	25	39	57	-	-	> 60 at 10%	10~20%
1,2-dimethoxyethane	-1.5	1	6.5	15.5	30.5	41	-	-	> 60 at 5%	10~20%
1,3-dioxolane	-3	-3	-3	1	12	26	66.1	-	> 80 at 5%	5~10%
tert-butanol	11	15	18	19	25	31.5	46.1	-	> 80 at 5%	5~10%
cyclopentylamine	13	26	38	43	-	-	-	-	> 60 at 10%	40~60%
2-Methylpiperidin	10	26	33	36	37	39	45	-	> 80 at 5%	5~10% 범위
Methanol-d	11	11	19	-	-	-	-	-		

3. 3 알코올함유량에 따른 위험도 시험

표 6. 은 에틸알코올(C_2H_5OH)에 물 첨가량에 따라 인화점의 변화를 나타내었다. 표에서 보는바와 같이 에틸알코올의 농도가 증가 할수록 순차적으로 10 ~30 %까지는 급격히 인화점이 낮아지다가, 40 ~30 %는 서서히 인화점이 낮아져 결국에는 위험도가 증가함을 알 수 있었다. 순도 100 % 에틸알코올의 인화점의 경우 인화점이 13 ℃ 로 알코올류에 해당하며, 물이 첨가되어 순도가 낮은 10 %일경우는 인화점이 53 ℃로 증가하였다. 이 결과로 보아 수용성석유류의 화재가 발생한 경우 다량의 물로 희석소화하면 자기소화성이 가능하게 된다고 볼 수 있다.

물질은 온도에 대한 열의 흡수 또는 발열이 되어 상태의 물리적 성질 및 화학적 성질의 변화가 일어난다. 일반적으로 액체의 열용량을 보면 아세톤 0.50, 벤젠 0.41, 사염화탄소 0.20, 클로로폼 0.23, 다이에틸에테르 0.51, 물 1.00 cal/g. ℃ 으로 각각 다른 열을 흡수하는 능력을 가지고 있다. 여기서 보면 물은 다른 액체보다 높은 열용량을 가짐을 알 수 있다. 이러한 독특한 특성 때문에 물(H_2O)은 일정한 온도범위에서 같은 질량의 대부분의 액체에 비하여 보다 많은 열을 흡수하는 능력을 가지고 있으므로 소화의 가장 기본적인 물질로 사용되어 왔다.

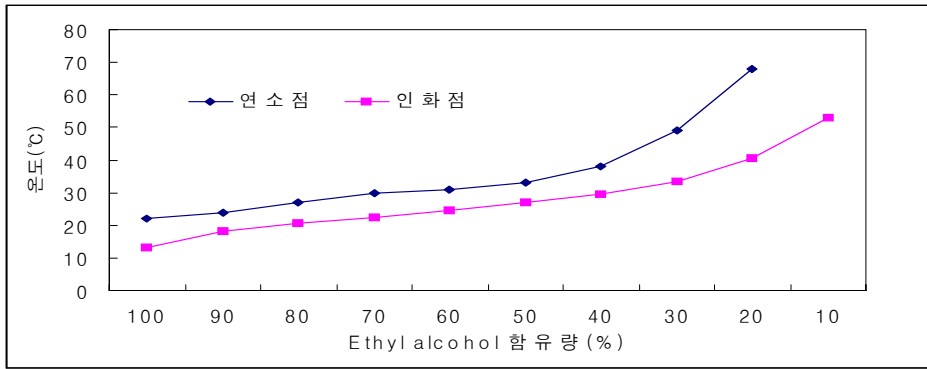


그림 5. 에틸알코올 함유량에 따른 연소점과 인화점의 상관관계

표 6. 에틸알코올 농도별 10종 인화점 및 연소점시험결과

에틸알코올 함유량(%)	인화점(°C)	연소점(°C)	판정결과
100	13.0	22	위험물
90	18.0	24	위험물
80	20.5	27	위험물
70	22.5	30	위험물
60	24.5	31	위험물
50	27.0	33	비위험물
40	29.5	38	비위험물
30	33.5	49	비위험물
20	40.5	68	비위험물
10	53.0	X	비위험물

인화점은 점화원 존재하에서 화염(Flash)이 일어나는 최저온도를 말하며, 인화점에 도달해도 연소가 지속되는 것은 아니다. 지속적으로 연소가 계속되는 온도는 일반적으로 인화점보다 5~10°C가량 높다. 이러한 연소가 지속되는 온도를 연소점이라고 한다. 위험물안전관리법의 알코올류의 경우에는 인화점뿐만 아니라 연소점 또한 위험물분류에 이용된다.

알코올류는 1분자를 구성하는 탄소원자의 수가 1개부터 3개까지인 포화1가 알코올(변성알코올을 포함)을 말하며, 에틸알코올, 메틸알코올, 이소프로필알코올, 1-프로판올 등이 있다. 단, 알코올함량이 60중량 % 미만이고, 인화점 및 연소점이 에틸알코올 60중량 퍼센트 수용액의 인화점 및 연소점을 초과하는 것은 비위험물로 분류된다. 따라서 에틸알코올 60%수용액의 인화점 및 연소점은 알코올 판정에 중요한 자료로 사용된다. 다만, 위의 결과는 에틸알코올과 순수한 물의 2성분계의 연구결과이다. 하지만 제3의 물질이 포함될 경우 위험물 분류결과는 제1석유류, 제2석유류로도 분류 될 수 있다.

4. 결 론

인화성액체 시험 중 가연성액체량시험과 연소지속성시험은 도료류와 같은 혼합 위험물질의 위험도측정에 필요한 시험이다. 가연성액체량은 직접적인 위험도가 아닌 함유량 측정에 의한 간접적인 시험이며, 연소지속성은 실제로 물질에 점화원으로 시료를 점화시켜 연소가 얼마동안 지속되는지 여부로 위험물을 분류한다. 이런 기술정보를 활용하여, 다양한 인화성액체를 국내·외 시험방법으로 위험성을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

가. 국내에서는 인화성액체의 분류에 채택하고 있는 가연성액체량을 연소지속위험성으로 변경한다면 물질의 사용자가 직접적으로 물질의 화재위험도를 쉽고 정확히 확인하여 위험물에 따른 사고예방을 방지할 수 있다고 추정할 수 있다.

나. 인화성액체 중 가연성액체량 함량으로 위험물로 분류되는 물질은, 대부분 연소지속성시험에서도 위험물로 분류 되었다.

다. 인화점 범위가 위험물안전관리법 ($< 250^{\circ}\text{C}$)과 GHS ($\leq 93^{\circ}\text{C}$)에서 상이하기 때문에, GHS시험방법 도입시에는, 연소지속성시험의 시험온도($65 \sim 75^{\circ}\text{C}$)를 약 $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 로 상향 조정하여 측정 할 필요성이 요구되고 있다.

라. 에틸알코올에 물을 첨가하여 혼합물을 만들 경우 인화점이 $13 \sim 53^{\circ}\text{C}$ 로 점점 높아져, 위험도가 낮아지는 경향성을 알 수 있었다.

지금까지 가연성물질에 비가연성물질을 첨가한 혼합물질의 위험도 측정은 많이 연구되지 않은 분야로 이들의 시험결과는 위험물 제조소 등의 설치 등 중요한 정보자료로 활용 될 것이며, 소방산업체의 위험물 저장소 설치시 지정수량을 결정하는 법적인 중요한 근거자료로 활용 될 것이다.

감사의 글

본 연구는 2008년 소방방재청 「인적재난안전기술개발 사업」 지원에 의하여 수행된 과제에 이루어졌으며 이를 수행하도록 지원한 소방방재청 관계자 분께 감사드립니다.

참고 문헌

1. 위험물 분류·표지의 국제표준화(GHS) 연구 한국소방검정공사, 2006.
2. GHS에 대응한 화학물질의 분류 및 표지정보의 제공(II) 한국산업안전보건공단 2007.
3. 화학물질의 유해·위험성의 물리화학적 특성 실험연구 한국산업안전보건공단 2007.
4. 유독물 등의 분류기준 및 표시방법에 관한 규정 국립환경과학원 고시 제 2008 -26호
5. 화학물질의 분류 표시 및 물질안전보건자료에 관한 기준 노동부 고시 제2008 - 29호
6. 위험물질의 분류 표시의 기준 소방방재청 고시 제 2008-18호
7. Recommendation of the transport of dangerous Goods "manual of Tests and Criteria" Fourth revised edition United nations 2003.

8. Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals, Second Revised edition 2007.
9. GHS 화학물질 유해위험성 분류 및 MSDS 신규작성(I) 한국산업안전보건공단 최재욱 2008.
10. GHS 화학물질 유해위험성 분류 및 MSDS 신규작성(II) 한국산업안전보건공단 노영만 2008.
11. 위험물안전관리법령집 소방방재청 2008.