

알코올류 등의 액체 혼합물에 대한 인화 및 연소 위험성에 관한 연구

Study on the Risk of Flammability & Combustion of Liquid Mixtures such as Alcohols

고재선*

Jae-Sun Koh*

Professor, Department of Fire Safety, Howon University, Gunsan, Republic of Korea

*Corresponding author: Jae-Sun Koh, 119kjs@howon.ac.kr

ABSTRACT

Purpose: Currently, many chemicals are used in industrial and real life, and many substances are used in the form of a single substance, but most of them are used in the form of a mixture, and there is a need for a criterion for judging the danger of these substances. **Method:** Therefore, this study aims to confirm the risk criteria of the mixture through experimental studies on flammable mixtures in order to secure the effectiveness of the details of the existing Dangerous Goods Safety Management Act dangerous Goods Judgment Criteria and to ensure the reliability and reproducibility of the dangerous goods judgment. **Result:** Experimental results show that alcohol flash point is mixed with water, which is a non-flammable liquid. Similar flash point trends occurred around 60% on an alcohol basis. In addition, in the case of flammable-combustible mixtures, there was little change in flash point if the flash point difference of the two materials was not large, and if the flash point difference of the two materials was low, the flash point tended to increase with the increase of the high flash point material. **Conclusion:** In the future, the test results may provide reference data on the experimental criteria for the flammable liquids that are cracked at the fire site.

Keywords: Flash point, Fire point, Boiling point, Fire fighting law, Dangerous Goods Control Act, Material Safety a Sheet, Flammable liquid

요약

연구목적: 현재 많은 화학물질들이 산업 및 실생활에서 사용하고 있고, 단일 물질의 상태로 사용하는 물질도 많으나, 대부분 혼합물의 형태로 사용되고 있고, 이러한 물질들의 위험성을 판단하는 기준이 필요한 실정이다. **연구방법:** 따라서 본 연구에서는 기존의 “위험물안전관리법 위험물 판정 기준”에 대한 세부내용의 실효성확보 및 위험물 판정의 신뢰성 및 재현성 확보를 목적으로 인화성 혼합물에 대한 실험적연구를 통해서 혼합물에 대한 위험성 판단기준을 확인하고자 하였다. **연구결과:** 실험결과를 살펴보면 먼저 알코올류 인화점의 경우 비가연성 액체인 물과 혼합되었을 때, 알콜 기준으로 60%를 전후로 비슷한 인화점 추이를 나타내었고, 또한 가연성-가연성 혼합물의 경우에 있어서는 두 물질의 인화점차이가 크지 않으면 인화점의 변화가 거의 없었고, 두 물질의 인화점차이가 낮으면 인화점이 높은 물질의 증가에 따라 인화점이 증가하는 경향을 보였다. **연구결과:** 향후 본 실험결과는 소방현장에서 단속되는 인화성 액체 대한 실험적 판정 기준에 대한 참고적인 자료를 제공할 수 있을 것이다.

핵심용어: 인화점, 연소점, 비등점, 소방법, 위험물안전관리법, 물질안전보건자료, 가연성액체

Received | 13 November, 2019

Revised | 18 November, 2019

Accepted | 31 December, 2019

 OPEN ACCESS

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>) which permits unrestricted noncommercial use, distribution, and reproduction in anymedium, provided the original work is properly cited.

서론

2004년 소방법에서 분리된 “위험물안전관리법”(Fire Department, 2018)에 규정하고 있는 액상 인화성물질의 위험성을 판단하는 세부기준이 확립되어 있으나, 이러한 기준에 대한 실험적인 연구로 인한 검증이 필요하다. 아울러 현재 세계적 화학물질에 대한 분류 체계 확립을 위해서 도입되고 있는 화학물질 분류·표지 세계조화체계(GHS : Globally Harmonized System) (Globally Harmonized System, 2018)에서 제시하고 있는 인화성 액체의 분류 방법에 대하여 측정시험방식에 따른 결과의 차이, 장비의 종류에 따른 차이를 실험적으로 확인함으로써, 위험성 판단의 세부기준을 검증 및 보완할 수 있을 것이다. 구체적으로 연구의 범위를 살펴보면 특히 알코올류는 실생활에 많이 사용하는 물질로 혼합물 형태로 많이 사용하고 있다. 따라서 본 실험에서는 첫째 알코올과 비가연성액체인 물의 혼합물에 대한 인화 위험성을 확인하고, 둘째 인화성 유기용제들의 혼합물에서 화재 위험성평가 지수의 하나인 인화점의 거동변화를 검토하고자 한다. 그리고 셋째 실생활에서 사용하고 있는 알콜류 함유 세정제소독제, 그리고 아세톤을 함유하고 있는 네일 리무버에 대한 유사석유류의 위험성을 실험을 통해 확인하고자 한다. Fig. 1은 본 연구를 진행하기 위한 개략도이다.

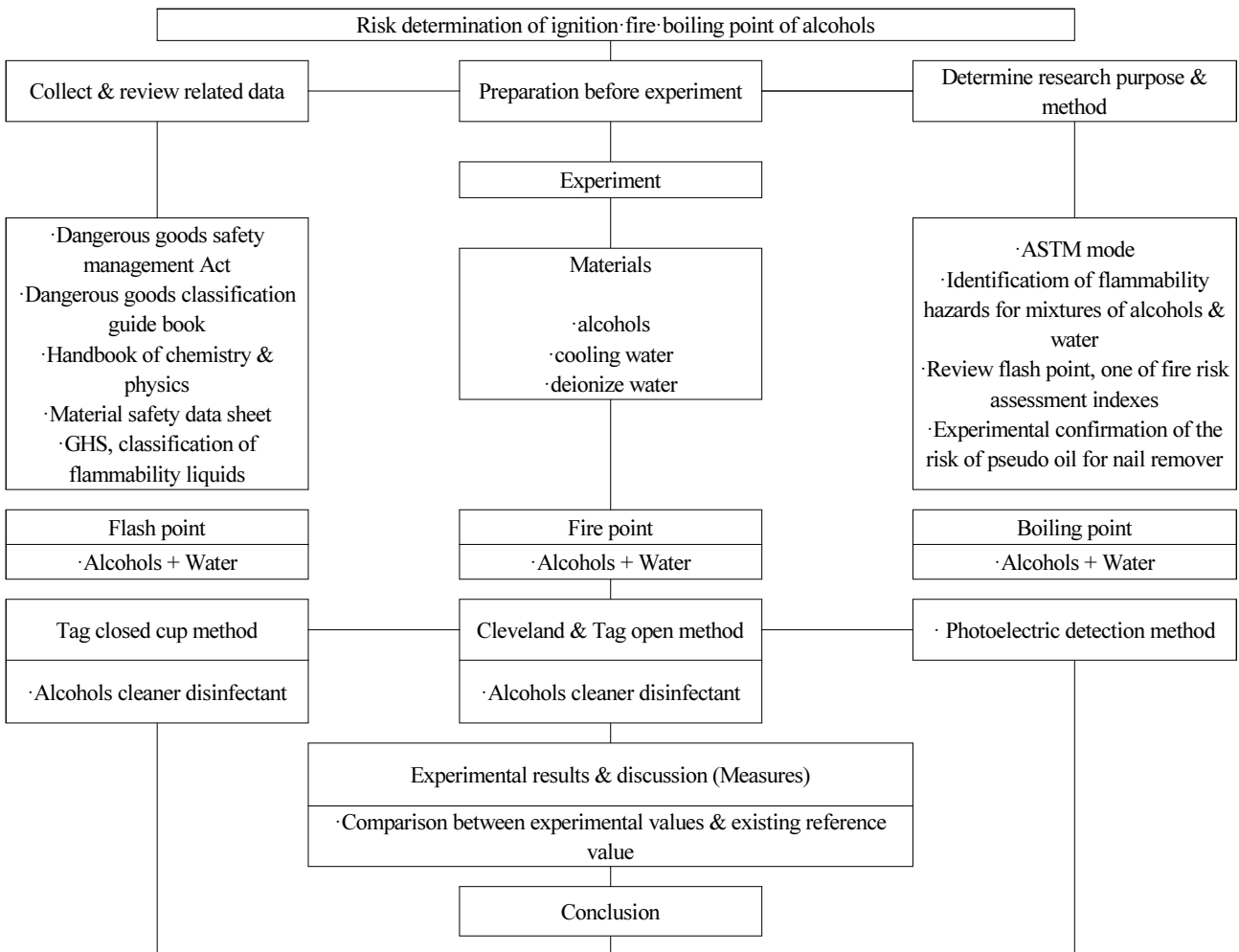


Fig. 1. Experiment flow chart.

알콜과 물 혼합물의 인화 및 연소 위험성

실험방법 및 재료

인화점 실험방법 및 결과처리는 원유 및 석유 제품 인화점 시험 방법으로 사용되고 있는 태그밀폐식 시험방법인 KS M 2010-2008을 기준으로 실험하였다(Fire Department, 2018). 본 실험에 사용한 장비의 제조사는 일본의 TANAKA사에서 생산한 장비로 KS M 2010의 시험규격을 만족하는 시험장비로 인화점을 측정하였고, 점화원으로는 LP가스를, 냉각수로는 물을 사용하였다. 또한 인화점 측정시 냉각수의 온도는 약 2°C의 냉각수를 사용하여 실험을 진행하였다. 그리고 모든 실험에 사용된 혼합물의 보관은 3°C, 상대습도 30%의 조건으로 항온항습기에 보관하면서 실험을 수행하였으며 실험에 사용된 알콜류는 특급 이상의 시약을 사용하였다. 인화점 측정은 1차 측정시 Special Mode로서 예상인화점을 알 수 없는 시료의 대략적인 인화점을 측정하기 위해 사용하는 모드인 ASTM D 56 방법보다 더 빠르게 측정하였다(KS M ISO 3680, 2008). 또한 실험시작 후 불꽃 시험을 적용하여 인화점을 측정한 후 규격에 제시된 방법인 ASTM Mode를 사용하여 측정하였다.

알코올과 물의 혼합 비율

실험은 대표적인 비가연물인 물을 혼합물로 선정하여 사용하였다. 물은 Deionize water를 사용하였고, Table 1과 나타난 바와 같이 혼합비율은 무게 비율로 혼합하여 실험을 하였다. 무게 비율로 혼합한 이유는 “위험물안전관리법”상(Fire Department, 2018)에서 액체를 확인할 때 부피 비율이 아닌 무게 비율로 표시하기 때문에 무게 퍼센트로 실험을 하였다.

Table 1. Mixing ratio of alcohols

Water	Alcohol	% (wt)
0	100	100
10	90	90
20	80	80
30	70	70
40	60	60
50	50	50
60	40	40
70	30	30
80	20	20
90	10	10
100	0	0

Tag 밀폐식 방법에 의한 알코올류와 물의 혼합 비율에 따른 인화점 분석

메탄올과 물의 혼합 비율에 따른 분석결과

메탄올과 물 혼합물의 인화점을 태그 밀폐식으로 측정하였고(ASTM D 6450, 2005), 실험의 결과는 최소 3회를 기준으로 인화점의 재현성을 확인하였다. 또한 메탄올 함유량을 무게 기준으로 10~100%의 10개 시료를 만들어서 실험을 하였다. 문헌상(Fire Department, 2018; OSHA, 2017)에 메탄올의 인화점은 11°C라고 나와 있으나, 실제로 실험에서는 10°C가 나왔

다. Fig. 2에 나타난 것처럼 비율별 인화점의 경향을 보면 물이 10% 함유되었을 때 약 4°C정도 떨어지고, 50% 까지 물이 증가할 때는 인화점이 약 2~3°C정도 상승하였으며, 50%이하에서는 인화점 상승이 증가하는 것을 알 수 있었다.

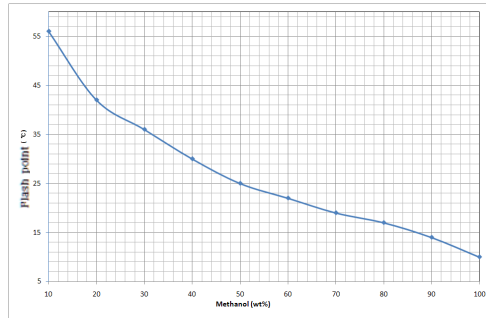


Fig. 2. Change in flash point of methanol+water mixture.

에탄올과 물의 혼합비율에 따른 분석결과

실험결과 문헌상에 에탄올의 인화점은 13°C라고 나와 있으나, 실제로 실험에서는 12°C가 나왔다. Fig. 3에 나타난 것처럼 비율별 인화점의 경향을 보면 물이 10% 함유되었을 때 인화점 상승이 크게 나왔고, 50%까지 낮은 상승률을 보이다가 50% 이상에서는 50%보다 높은 상승률을 나타내었다. 또한 60% 수용액의 인화점이 약 22°C라는 것을 본 실험에서 확인할 수 있었다. 아울러 한국소방산업기술원에서 발간한 “2008 위험물분류 Guide Book”(OSHA, 2017)에 에탄올 60%인화점이 22°C라고 나와 있다.

n-프로판올과 물의 혼합비율에 따른 분석결과

실제 실험한 결과 인화점이 24°C가 나왔으나 n-프로판올의 물질안전보건자료(MSDS : Material Safety Data Sheet) (OSHA, 2017)나 관련 자료를 찾아보면 대부분 인화점이 15°C라고 나와 있어서 시중에서 쉽게 얻을 수 있는 n-프로판올의 인화점을 비교해 봤을 때 인화점이 약 8~9°C차이 나는 것을 알 수 있었다. 따라서 시중에 나와 있는 물질에 대한 물성 값이 실제의 값과 차이나는 것을 알 수 있었고, 비가연성 액체인 물의 증가에 따른 인화점의 경향을 보면, 80~20%에서의 인화점 차이가 4°C정도 나타났으며, Fig. 4에서 알 수 있듯이 함유량 60%를 기준으로 인화점 변화의 추이가 달라지는 것을 알 수 있다. 또한 60% 이상에서는 온도변화가 급격하게 변화하였고, 60%이하에서 20%까지는 온도의 변화가 많지 않은 것을 실험 결과에서 알 수 있었다. 또한 에탄올과 메탄올과는 달리 비가연성 액체인 물의 함유량이 증가함에 따라서 인화점 상승에 크게 영향을 주지 못하는 결과를 얻었다. 비가연성 물질인 물이 증가해도 n-프로판올의 인화 위험성은 감소하지 않는 것을 보여주고 있다.

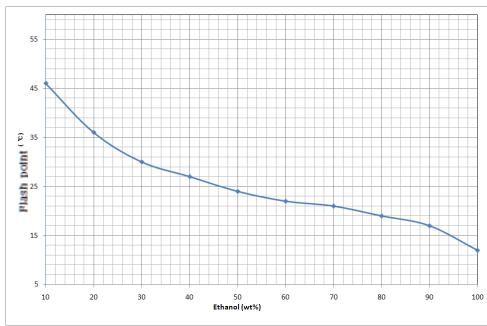


Fig. 3. Change in flash point of ethanol + water mixture.

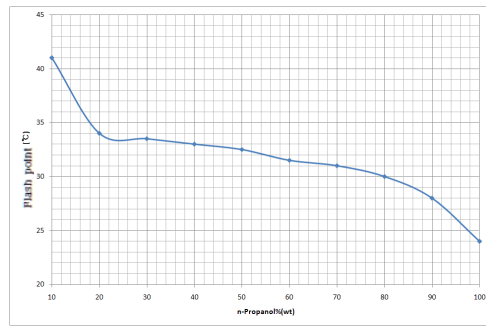


Fig. 4. Change in flash point of n-propanol + water mixture.

i-프로판올과 물의 혼합비율에 따른 분석결과

문헌상(Fire Department, 2018; OSHA, 2017)에 i-프로판올의 인화점은 11.7~13°C라고 나와 있으나, 실제로 실험에서는 14°C가 나왔다. 비가연성 액체인 물의 증가에 따라 인화점이 상승하는 것을 볼 수 있었다. Fig. 5에 나타나 것처럼 약 80%까지는 메탄올, 에탄올과 유사한 인화점 상승을 보여주고 있으나, 60%에서 20%까지는 n-프로판올과 유사한 형태를 나타내고 있다. 따라서 2-프로판올의 경우는 60%를 기준으로 인화점 상승의 형태가 달라지는 것을 확인할 수 있다. 60%이상의 경우 메탄올과 에탄올의 인화점 변화와 유사하고, 60%이하에서는 n-프로판올과 유사한 온도변화를 나타내고 있는 것을 실험을 통해서 알 수 있었다.

알코올의 종류별 혼합물에 따른 인화점 분석 비교

Fig. 6에 나타난 바와 같이 4종의 알코올과 물의 혼합물의 인화점을 비교해 보면 n-프로판올만 제외하고, 60%의 인화점이 22°C로 유사하게 나왔다. 알코올 함유량 60%이상에서는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올의 순으로 인화점이 낮게 측정되었다. 그리고 에탄올과 2-프로판올의 경우 알코올 함유량 60%이상에서 인화점의 차이가 크게 나지 않았다. 이것은 분자 구조에서 본다면 2-프로판올은 에탄올의 분자 구조에서 1번 탄소에 수소대신 메틸기로 치환된 분자 구조를 가지고 있어서, 유사하게 나왔을 것이라고 판단된다. 60%이하에서는 2-프로판올, 에탄올, 메탄올의 순으로 결과가 나왔다. 이것은 동일한 1가 알코올의 경우 탄소수가 많아질수록 낮은 함량에서 인화점 위험성이 높다는 결과를 실험적으로 확인할 수 있었다. 아울러 n-프로판올의 경우에는 동일한 스케일의 그래프에서는 다른 알코올과 인화점 변화가 다르게 나왔으나, n-프로판올의 인화점 변화를 보면 다른 알코올과 유사한 형태를 볼 수 있고, 60%를 전후로 인화점의 변화를 확인 할 수 있었다. 아울러 “위험물안전관리법”(Fire Department, 2018)에서 알코올류에 대한 분류시 알코올 함유량이 60%미만인 수용액은 알코올에서 제외가 된다. 여기서 60%라는 임계점은 n-프로판올을 제외하고 나머지 3종의 알코올의 혼합물에서는 인화점이 약 22°C로 측정되었다. 알코올류의 수용액 경우 인화점의 온도와 변화 패턴을 가지고 위험성을 판단할 때의 기준을 결정한 것으로 판단되지만 60% 미만의 함유량에서도 단순히 인화점을 본다면 제4류 2석유류의 인화점의 범위에 들어가게 될 것이라고 생각된다. 본 실험에서는 알코올과 물의 혼합물에 대해 전체 인화점의 경향을 알아본 실험이다. 장비의 차이(동일방식제조사), 시료의 혼합 방법, 시험자의 숙련도 및 시험환경에 따라 시험결과는 달라질 수 있을 것이다. 따라서 실험의 결과는 절대적인 결과가 아니라 알코올과 물의 혼합물의 인화점 상승의 경향을 파악해 본 것이라고 할 수 있을 것이다. 시험을 수행할 때 얻는 결과는 측정온도(설정온도)차가 2°C이내에 들어왔을 때를 기준으로 실험을 진행하였다.

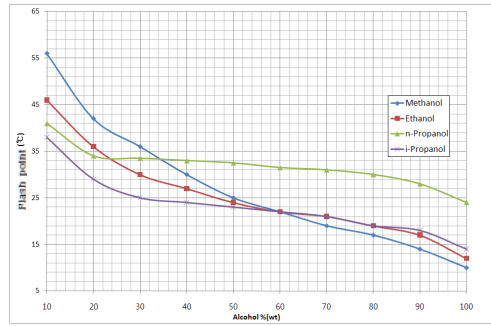
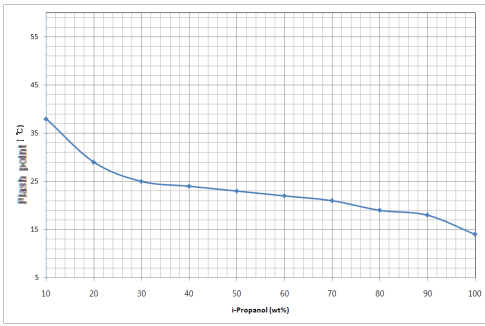


Fig. 5. Change in flash point of 2-propanol+water mixture. Fig. 6. Change of flash point by alcohol+water mixing ratio.

세타밀폐식 및 연속밀폐식방법”(Fire Department, 2018)에 따른 알코올류와 물의 혼합 비율에 따른 인화점 분석

인화점 측정방법에서 밀폐식 방법은 3가지가 있다. 태그 밀폐식, 신속 평형식(세타), 연속밀폐식(ASTM D 6450)이 있다 (ASTM D 6450, 2005; 1990 ASTM D 1310, 2005). 동일 물질에서 측정 방식에 따라 인화점이 얼마나 차이가 나는지 알아 보고자 4가지 혼합물질에 대해서 측정해보았다. 구체적으로 본 실험은 알코올류 4종의 혼합물에 대해서 3가지 방식으로 실험을 한 후 결과를 비교 하였다. Figs. 7~10에 나타난 것처럼 10~40%에서 인화점의 차이를 비교해 본 결과 n-프로판올과 2-프로판올은 거의 유사한 값을 가지나 메탄올과 에탄올의 경우 인화점의 차이를 볼 수 있었다. 또한 동일한 밀폐식에서 장비 간의 인화점 차이는 약 ±2°C 정도라는 것을 알 수 있었다. 연속밀폐식(ASTM D 6450)의 시험방법도 밀폐식과 유사한 결과를 얻을 수 있었다(ASTM D 6450, 2005).

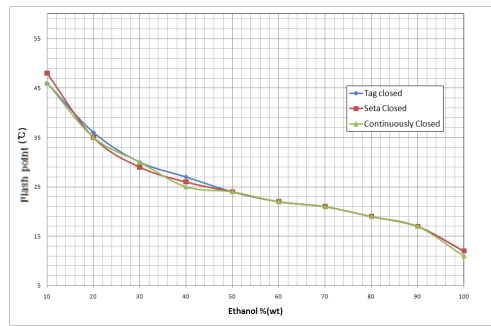
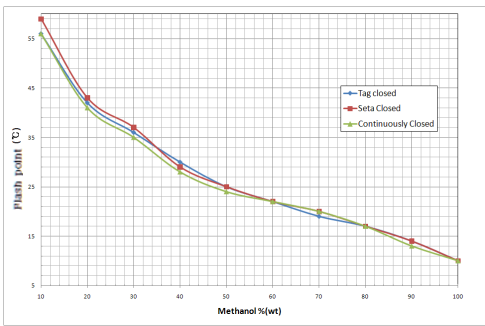


Fig. 7. Flash point according to the closed test method of methanol. Fig. 8. Flash point according to the closed test method of ethanol.

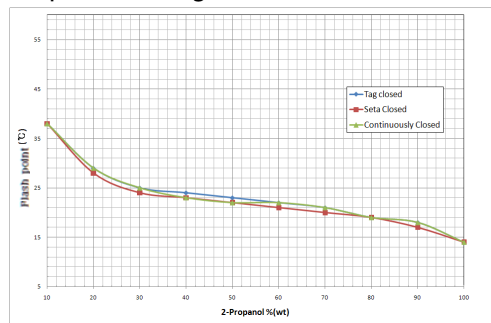
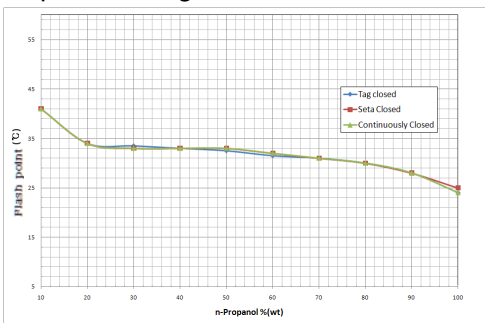


Fig. 9. Flash point according to closed test method for n-propanol. Fig. 10. Flash point according to closed test method for 2-propanol.

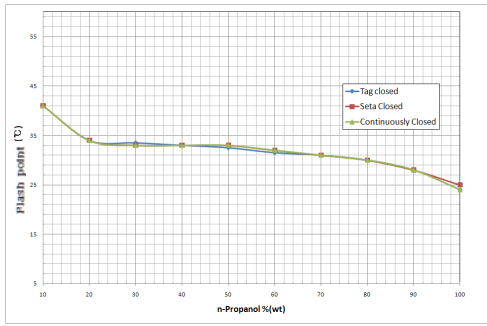


Fig. 9. Flash point according to closed test method for n-propanol.

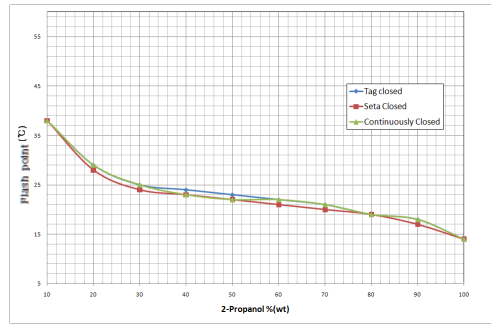


Fig. 10. Flash point according to closed test method for 2-propanol.

개방식과 밀폐식 실험방식에 따른 알코올류와 물의 혼합 비율에 따른 인화점 분석

다양한 인화점 측정 방법이 있지만 가장 대표적인 방법은 밀폐식과 개방식이다. 세타 밀폐식의 경우 110°C이하인 시료, 태그 밀폐식(KS M ISO 2592, 2007; 1990 ASTM D 1310, 2005)의 경우 인화점이 93°C이하의 시료, 클리브랜드의 경우(KS M ISO 2592, 2007)는 80°C이상의 시료에 적용한다고 KS M 2010에서 제시하고 있다. “위험물안전관리법”(Fire Department, 2018)에서도 80°C를 기준으로 밀폐식과 개방식을 분류하고 있고, 밀폐식에서는 동점도를 기준으로 시험방법(장비)를 구분하고 있다. 본 실험에서는 동일한 물질을 개방과 밀폐식의 방법을 비교함으로써, 인화점 변화의 추이를 알아보고자 하였다.

메탄올과 물 혼합물 및 에탄올과 물 혼합물에 대한 분석시험결과 비교

Fig. 11에 나타나 것처럼 메탄올과 물 혼합물의 시험결과를 살펴보면, 알콜 함유량 60%이상의 경우 메탄올과 에탄올의 개방식과 밀폐식의 인화점은 약 7~8°C 차이를 나타내었고, 50%이하에서는 차이가 커지는 것으로 나타났다. 이것은 혼합물 중에 알코올의 함량이 개방식에서 인화점 감지에 영향을 미치는 것으로 판단되고, 메탄올과 유사한 인화점 변화를 실험을 통해 확인할 수 있었다. 또한 Figs. 11, 12에 나타난 바와 같이 밀폐식 실험에서 물의 함량의 변화에 따른 메탄올과 에탄올의 인화점의 상승이 유사한 형태를(100%에서 60%까지의 인화점 상승의 형태) 보여주고 있다.

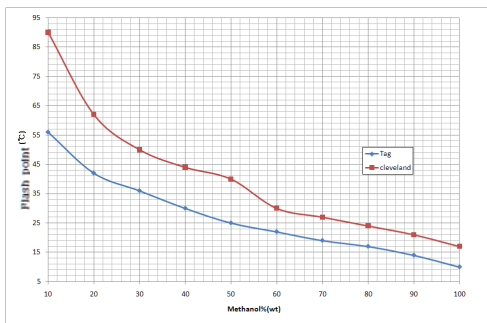


Fig. 11. Comparison of closed and open type flash point of methanol.

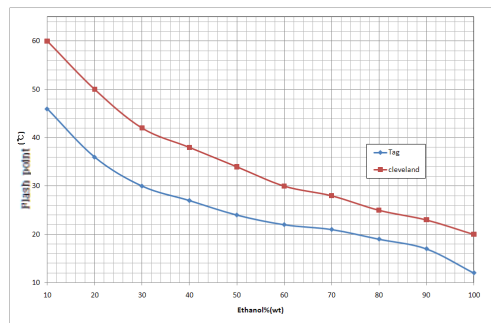


Fig. 12. Comparing the closed and open type flash point of ethanol.

프로판올과 물 혼합물에 대한 분석시험결과 비교

탄소가 3개인 프로판올의 경우 메탄올과 에탄올의 경우와는 달리 개방식과 밀폐식의 온도차이가 유사한 형태를 보여주고 있고, Fig. 13에 나타나 것처럼 n-프로판올의 경우 평균 온도차이가 약 7°C, 2-프로판올의 경우 온도차이가 약 6°C 정도로 분석되었다. 아울러 실험적인 오차(인화점 실험에서는 약 ±2°C 오차를 실험적으로 확인)를 감안하더라도 온도차이 비슷한 추세를 보여주고 있다. 이러한 이유는 동일 물질에서 탄소수가 많아지고, 탄소수가 동일해지면 물질의 물리적인 거동이 유사하는 경향을 보이는 것으로 판단할 수 있다(Lide, 1995). Table 2와 Fig. 14는 i-프로판올 태그 밀폐식과 클리브랜드의 인화점을 비교분석한 것으로 i-프로판올%(wt)에 따라 온도차이는 6~9°C임을 알 수 있다.

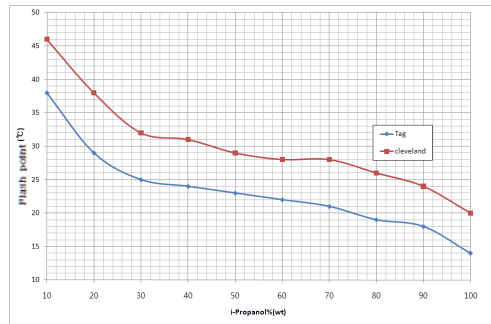
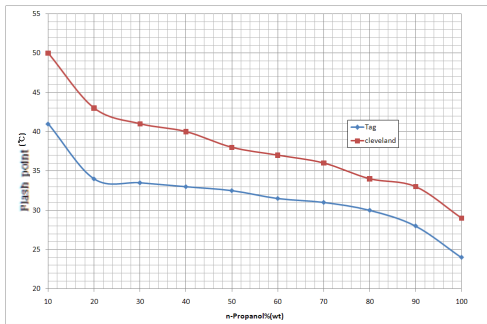


Fig. 13. Comparison of the closed and open type flash point Fig. 14. Comparing the closed and open type flash point of n-propanol.

Table 2. Comparing the closed and open type flash point of i-propanol

i-Propanol% (wt)	Flash point (°C)		Temperature difference (°C)
	Tag	Cleveland	
10	38	46	8
20	29	38	9
30	25	32	7
40	24	31	7
50	23	29	6
60	22	28	6
70	21	28	7
80	19	26	7
90	18	24	6
100	14	20	6

알코올 세정제 및 소독제 인화 위험성에 대한 분석실험(KS MISO 3680, 2008)

에탄올의 경우 세정 및 소독제의 원료로 많이 사용하고 있다. 알코올의 경우 70~80%이상일 때 소독 또는 세정이 가능하다고 알려져 있다. 요즘 시중에는 많은 종류의 알코올 세정제와 소독제를 사용하고 있다. 대부분의 소독제와 세정제의 구성은

물, 알콜 그리고 약간의 특성을 나타내는 첨가제를 사용한다. 이러한 물질들은 우리 주변에서 쉽게 접하고 사용하고 있지만 다른 물질에 비해서 인화 위험성이 높다고 볼 수 있다. 특히 알코올은 연소 시 그을음이 발생하지 않기 때문에 촉진제로 사용할 수 있고, 순수한 에탄올의 폭발범위가 3.3~19% 정도로 다른 화학물질에 비해서 위험성이 높다고 할 수 있다. 시중에서 시판되는 알코올 세정제 8종과 알코올 소독약의 인화점과 연소점을 측정해보았다. Table 3에 나타난 바와 같이 선행실험에서 얻은 에탄올의 인화점과 연소점을 비교해서 시판되고 있는 물질의 인화점과 연소점을 비교해 보았다. 알코올 세정제의 경우 인화점이 21~23℃ 정도 나왔고, 실험결과와 비교해보면 에탄올 함량 50~60%(무게기준)이 되는 것으로 판단되었다. 또한 알코올 세정제는 증점제의 첨가로 gel 형태의 물질이고, 이물질은 외부 힘에 따른 점도 변화가 발생하는 요변성을 가지고 있다. 이러한 특성 때문에 물질표면에서의 연소점을 측정하였다. Table 4에 나타난 바와 같이 측정결과 연소점은 30~35℃ 정도 나왔고, 에탄올 함량 50~60%(무게기준)의 연소점과 유사한 결과를 얻었다. 또한 에탄올의 끓는점(78℃)을 기준으로 불휘발분 시험법으로 시험해 본 결과 약 1~2%의 불휘발분이 남아 있었다. 알코올 세정제는 점도가 높기 때문에 정지된 용기에서는 물질의 이동이 적고, 다른 물질에 비해서 열이 잘 전달되지 않는다. 따라서 표면온도가 연소점 근처로 되면 내부의 온도는 그 이상으로 올라갈 것이고, 만약 밀폐된 공간에 높은 온도에 알코올 세정제가 노출된다면 화재위험성이 높을 것이고, 알코올 소독제의 경우, 연소점은 약 19℃ 정도 나왔다. 알코올 소독제는 물 17ml에 에탄올 83ml(식약청고시) (Korea Ministry of Food and Drug Safety, 2018)를 혼합하여 만들었다. “위험물안전관리법”(Fire Department, 2018)에서는 알코올함유량을 무게 퍼센트로 표시하는 것을 원칙으로 하고 있는데, 알코올 소독제의 경우 100ml중에 포함된 부피로 나타내고 있고, 시판되는 모든 알코올 소독제의 알코올함유량은 동일하다. 아울러 대표적인 2종(4L 용기, 0.5L 용기)의 알코올 소독제를 구입해서 실험을 진행 하였다. 또한 알코올의 함량을 무게 퍼센트로 환산이 필요해서 물의 비중을 1로 하고, 에탄올의 비중을 0.79로 가정한 다음 무게로 환산했을 때 약 79.4%(무게기준)의 농도가 나왔다. 이는 “위험물안전관리법”(Fire Department, 2018)상의 알코올류로 분류 될 수 있다. 따라서 알코올 소독제의 경우 위험물안전관리법상의 위험물로 분류될 수 있고, 그에 따른 표지방법으로 표시하고 관리해야 할 것이다.

Table 3. Comparison of flash point and fire point of alcohol cleaner, disinfectant

No	Measurement result (flash point)					Measurement result (combustion point)					Other
	1st	2st	3st	4st	Average	1st	2st	3st	4st	Average	
1	21	21	21	-	21	33	33	32	34	33	Hand cleaner
2	22	22	22	22	22	37	36	35	37	36.3	Hand cleaner
3	22	23	23	23	23	31	32	31	33	31.8	Hand cleaner
4	22	23	23	23	23	33	34	32	33	33	Hand cleaner
5	23	23	23	-	23	32	32	32	33	32.3	Hand cleaner
6	21	21	21	-	21	30	30	31	32	30.8	Hand cleaner
7	21	21	21	21	21	35	35	36	37	35.8	Hand cleaner
8	20	21	21	21	21	30	30	32	-	30.7	Hand cleaner
9	19	19	19	19	19	29	29	29	29	29	Disinfectant
10	19	19	19	-	19	29	29	29	-	29	Disinfectant

Table 4. Alcohol cleaner, disinfectant label and storage

No	Indication of content indication	Firearms strictly prohibited, Cautionary phrase	Storage temperature
1	No indication	No indication	Avoid high temperature, sunshine
2	No indication	No indication	Storage between 1 and 30 °C
3	Ethanol 62% (54.72 g in 100 g)	-	Storage below 25°C
4	Ethanol 62%	Keep away from fire	Storage below 25°C
5	Ethanol 54.72% (KP)P)	-	Storage at 1 ~ 30 °C
6	No indication	Keep away from fire	No indication
7	Ethanol 62%	Firearms strictly prohibited	Airtight container Below 25 °C
8	Ethanol 62%	Keep away from fire	Storage below 25°C
9	83 ml (KFDA notification)	Keep away from fire	No indication
10	83 ml (KFDA notification)	Keep away from fire	No indication

아세톤과 물 혼합물의 인화 위험성에 대한 분석실험(KS M ISO 3680, 2008)

현재 우리 실생활에서 가장 많이 사용하고 있는 물질을 찾아본 결과 네일 아트, 네일 케어에 많이 사용하는 네일 리무버를 찾을 수 있었다. 네일에 도포하는 매니큐어는 주성분이 에나멜이다. 에나멜의 경우 코팅제의 종류로 일종의 페인트 중에 하나이다. 리무버는 매니큐어를 지우거나, 유기용제 성분이 휘발되었을 때, 점도를 조절하는 일종의 희석제로 사용되고 있다. 일반적으로 아세톤은 대표적인 케톤계열의 물질로 후각을 자극하는 독특한 냄새를 가지고 있고, 친수성물질로 물과 혼합이 잘된다.

Table 5. All marked components of nail remover Measurement

Product Name	All components
Sample 1 (Nail Remover)	Purified water, acetone, Butyl acetate, panthenol, fragrance, Propylene glycol, drometrisole, Red No. 504, Yellow No. 5
Sample 2 (Nail Remover)	Purified water, acetone, Butyl acetate, panthenol, fragrance, Propylene glycol, Drometrisole, Flavor, Blue No. 1

Table 6. Nail Remover Flash Point Result

Nail Remover	Flash point (°C)		
	1st	2st	2st
Sample 1	-15	-15	-15
Sample 2	-16	-16	-16

또한 아세톤을 정제수와 향료와 기타 첨가제와 혼합해서 시중에서 네일 리무버로 판매하고 있다. 본 실험에 사용된 네일 리무버는 Table 5에 나타난 것처럼 시중에서 쉽게 구할 수 있는 제품을 구입하여 실험하였고 실험결과는 Table 6에 타내었다. 제품의 전성분에 대한 정보는 있으나 각 성분의 비율은 나와 있지 않았다. 먼저 물과 아세톤의 혼합물의 인화점을 실험적으로 확인하기 위해서 시약용 아세톤(99,7%)과 Deionize water를 사용하였다. 먼저 Fig. 15에 나타나 것처럼 아세톤 시약 원액의 인화점을 확인해본 결과 시약제조사에서 제시한 -20°C가 나오는지 확인해 본 결과, -20°C가 나왔고, 아세톤 기준 10% (무게기준)에서 90%까지 함유량을 높여가면서 인화점을 측정해보았다. 아세톤이 30%이상 함유되었을 때 인화점은 영하권을 나타내었고, 10%의 인화점도 약 12°C로 측정되었다. 이 결과로 아세톤의 경우 수용액상의 10%정도 함유되어있어도 상온 보다 인화점이 낮은 것을 확인하였다.

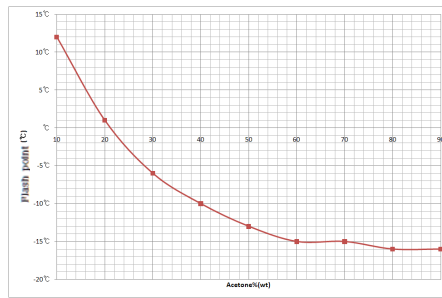


Fig. 15. Results of flash point measurement of acetone+water mixture.

알콜과 물 혼합물의 연소위험성에 대한 분석실험

연소점을 측정하는 방식은 2가지가 있다. 클리브랜드 개방식과 Tag 개방식이 있다. 일반적인 연소점은 대부분의 물질의 경우 클리브랜드 개방식으로 인화점을 측정하나, “위험물안전관리법”(Fire Department, 2018)상에서는 연소점을 태그 개방식으로 측정하는 것으로 규정하고 있다. Fig. 16에 나타나 것처럼 메탄올의 경우 10%에서는 연소점이 측정되지 않았다. 60%를 기준으로 알코올 함량이 높을 때는 태그 개방식이 연소점이 높게 나왔으나, 60%미만에서는 클리브랜드가 높게 나왔다. 이러한 차이점은 태그개방식과 클리브랜드 개방식의 시료 컵에 형태의 차이와 가열방식의 차이에 기인한 것으로 생각된다. 또한 Fig. 17에 나타나 것처럼 에탄올의 경우 연소점은 60%를 기준으로 함량이 높을 때는 태그개방식이 높게 나왔고, 60%보다 낮을 때는 클리브랜드 개방식이 높게 나오는 경향을 보였다. 아울러 Fig. 18에 나타난 것처럼 n-프로판올의 경우 100%의 시험방식에 의한 오차가 8°C정도 나왔고, 나머지는 비슷한 경향을 볼 수 있었다.

또한 Fig. 19에 나타난 것처럼 2-프로판올은 다른 알코올과는 달리 시험방식에 따라 오차가 크게 나지 않는 경향을 보였으며, 각각의 알코올의 연소점을 태그 개방식과 클리브랜드 개방식으로 측정했을 때 결과의 차이가 발생하였다. 이런 결과의 차이는 가열방식, 승온 속도, 시료 컵의 형태에 따라 차이가 발생한 것으로 판단되며, 실험에서의 오차도 기인한 것으로 생각된다. “위험물안전관리법시행령”(Fire Department, 2018)의 알코올류에 대한 설명 중에 “에탄올 60%의 인화점 및 연소점을 초과하는 것”이라고 나와 있다. 본 실험의 결과로 인화점은 약 22°C이고 연소점은 약 33°C을 알 수 있었다. 그러나 이 값은 고정적인 값이라기보다는 실험을 통해 확인할 수 있는 수치이고, 실험적인 오차(시험환경 조건, 혼합과정)가 발생할 수 있는 값이라고 판단된다.

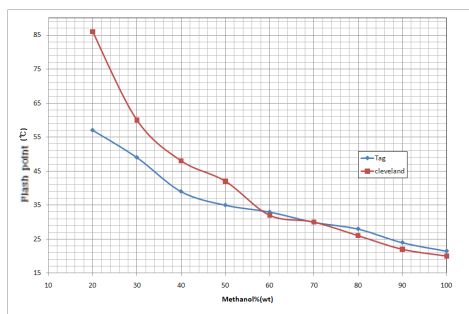


Fig. 16. Results of fire point measurement by Tag and Cleveland test method for methanol.

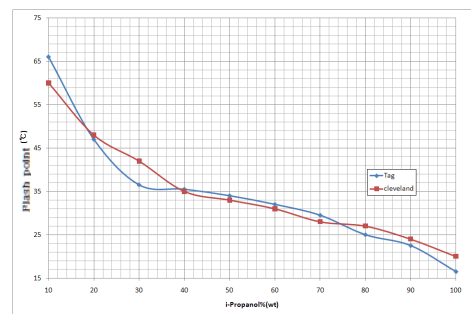


Fig. 17. Results of fire point measurement by Tag and Cleveland test method for ethanol.

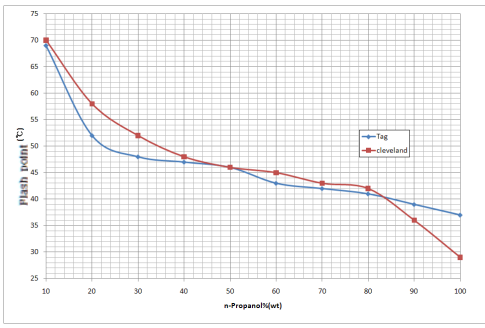


Fig. 18. Results of fire point measurement by Tag and Cleveland test method for n-propanol.

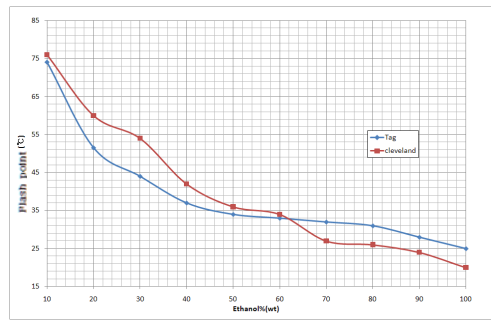


Fig. 19. Results of measurement of fire point by Tag and Cleveland test method for 2-propanol.

알코올과 물 혼합물의 비등점에 대한 분석실험

GHS(Globally Harmonized System) (Globally Harmonized System, 2018)에서는 인화성액체를 분류할 때 인화점과 초기 끓는점을 물질을 분류하는 기본 물성으로 사용하고 있다. 단일 물질이 아닌 혼합물의 경우 실험적으로 끓는점을 확인 할 수밖에 없다. 본 실험에서는 끓는점의 경향과 향후 GHS2)의 분류시 초기 끓는점을 명시해야하기 때문에 끓는점을 측정하는 장비로 끓는점을 측정해보았다. 측정 방식은 JIS K 0064 규격을 만족하는 광전기 검출방식으로 유리제 모세관을 이용한 끓는점 측정 장비인 Mettler Toledo사의 장비로 기계적으로 끓는점을 측정하였다. 또한 최소 3회 이상의 측정으로 얻은 결과가 약 ±0.2°C의 오차 범위를 나타낼 때 그 값을 결과 값으로 사용하였다. Fig. 20에 나타난 것처럼 실험의 결과를 보면 n-프로판올을 제외하고 끓는점의 온도 상승의 형태는 유사하게 나왔다. 끓는점은 GHS2)에서 규정한 인화성액체의 분류 기준에 초기 끓는점은 35°C를 기준으로 이하와 이상을 나누기 때문에 실험에서 측정된 모든 알코올 혼합물의 경우 초기 끓는점이 35°C 이상이므로 GHS에 따른 인화성액체의 분류 시 참고자료 로서 활용할 수 있을 것이다. 그리고 신규물질 또는 혼합물질의 경우 초기 끓는점을 확인해 볼 필요가 있을 것이다.

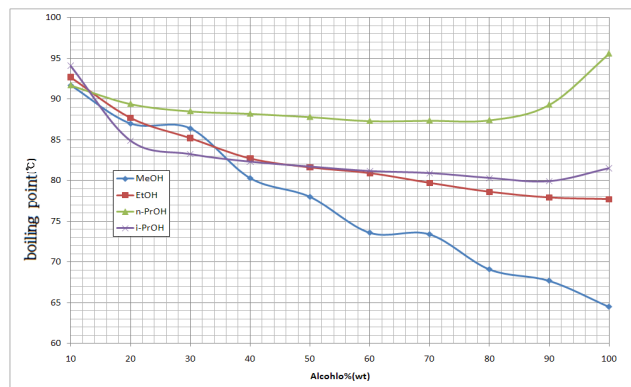


Fig. 20. Comparison of boiling point of alcohol+water mixture.

결론

먼저 알코올 혼합물의 분류기준에 대한 실험적인 결과를 살펴보면 알코올류의 경우 인화점의 경우 비가연성액체인 물과 혼합되었을 때, 알코올 기준으로 60%를 전후로 비슷한 인화점 추이를 나타내었고, 60%이상에서는 인화점의 낮은 상승추이를 보이다가 60%를 기준으로 높은 상승 추세를 보여주고 있다. 또한 n-프로판올을 제외하고 알코올과 물 혼합물의 인화점 변화는 유사하게 보여주고 있고, n-프로판올의 경우에도 전체적으로는 다른 알코올류와 유사한 형태를 나타내고 있지만, n-프로판도 60%전후로 인화점의 변화는 다른 알코올과 유사한 형태를 나타내고 있다. 따라서 이와 같은 결과는 “위험물안전관리법”(Fire Department, 2018)에서의 알코올류 혼합물 분류의 확인 및 관련 참고자료로 활용될 수 있을 것이다. 그리고 인화점 측정방식인 태그 개방식, 신속평형식, 연속밀폐식의 3가지 방식을 비교해 본 결과 방식간의 차이가 1~2°C 정도의 차이를 보여서 동일 물질의 경우 3가지 측정방식 모두 사용하여 정확한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 개방식과 밀폐식의 인화점 차이는 알코올 기준으로 60%를 전후해서 온도상승의 차이가 있었고, 60%이하에서는 두 방식간의 측정 온도 차이가 발생했는데 이는 시료 컵의 형태로 인한 가열방식의 차이로 판단되며, 이러한 실험의 결과로서 측정방식별 차이를 확인하고, 새로운 측정방식의 도입이 필요할 때 그 방식의 차이에 대한 기초 데이터로 활용할 수 있을 것이다. 또한 가연성혼합물의 혼합에 따라 발생하는 인화위험성의 변화 결과를 살펴보면 가연성광 가연성 혼합물의 경우 두 물질의 인화점차이가 크지 않으면 인화점의 변화가 거의 없었다. 또한 두 물질의 인화점차이가 낮으면 인화점이 높은 물질의 증가에 따라 인화점이 증가하는 경향을 보였으나, 톨루엔과 메탄올의 경우 혼합물에서 인화점이 낮은 물질보다 더 낮은 인화점을 보였다. 향후 혼합물의 위험성 판단 시 혼합물의 인화점 차이에 대한 경향을 예측할 수 있는 자료로 활용될 수 있을 것이다. 아울러 세정제 및 소독약의 인화 위험성의 실험결과를 살펴보면 에탄올 세정제 및 소독약의 경우 인화점을 측정해 본 결과 세정제의 경우 에탄올과 물 혼합물 50~70%(에탄올기준)정도에서 인화점을 보였고, 소독제의 경우 약 80% 정도의 인화점을 측정할 수 있었다. 따라서 본 연구는 기존의 “위험물안전관리법 위험물 판정 기준”(Fire Department, 2018)에 대한 신뢰성 및 재현성 확보를 목적으로 실시한 것으로 이러한 인화성 혼합물에 대한 실험적 연구를 통해서 액체 혼합물에 대한 위험성 판단기준을 확인하였다. 이를 통하여 소방현장에서 단속되는 인화성 액체에 대한 실험적 판정 기준에 대한 참고적인 자료를 제공할 수 있을 것이다. 또한 본 연구로 시험방법별 차이 및 실험에 대한 노하우를 축적한다면 위험물의 위험성 평가 연구에 있어 기초 자료이자 위험물 판정에 관한 연구의 기반으로 활용될 수 있을 것이다.

References

- [1] ASTM D 6450 (2005). Standard Test Method for Flash Point by Continuously Closed Cup (CCCFP) Tester, ASTM international.
- [2] Fire Department (2018). Enforcement Decree of the Dangerous Goods Safety Management Act and the Dangerous Goods Safety Act.
- [3] Globally Harmonized System (2018). Classification of flammable liquids, UNECE.
- [4] Ha, D.M., Lee, S.K. Kim, M.M. (1993). “Estimation of Flash Point of Pure Flammable Liquid”, The Korean Society of Safety, Vol. 8, No. 2, pp. 8-17.
- [5] Korea Fire Industry Technology Institute (2008). Dangerous Goods Classification Guide Book.
- [6] Korea Ministry of Food and Drug Safety (2018). Notification, KFDA.

- [7] KS M ISO 2592 (2007). Test Method for Flash Point and Burning Point - Cleveland Open Cup Test Method, KATS.
- [8] KS M ISO 3679 (2003). Paints, varnishes, petroleum and related products-flash point test methods-rapid equilibrium method, KATS.
- [9] KS M ISO 3680 (2008). Paint, varnish, petroleum and other related products-flash point / non-flash point test method-rapid equilibrium method, KATS.
- [10] Lide, D.R. (1995). Handbook of Chemistry and Physics 77th edition CRC, Press.
- [11] OSHA (2017). Material Safety Data Sheet, Occupational Safety & Health Administration.
- [12] STM D 1120 (2007). Standard Test Method for Boiling Point of Engine Coolants, ASTM international.
- [13] 1990 ASTM D 1310 (2005). Standard Test Method for Flash Point and Fire of Liquids by Tag Open-Cup Apparatus. ASTM international.