

A-04

MEK-PO의 자연발화와 인화점에 관한 연구

이인식, 최재욱*, 정두균**, 임우섭, 민철웅
부경대학교 대학원, 부경대학교*, 한국소방안전협회**

A Study of the Spontaneous Ignition and the Flash Point of MEK-PO

In-Sik Lee, Jae-Wook Choi*, Doo-Gun Jung**, Woo-Sub Lim, Chul-Woong Min
Graduate school, Pukyong National University, Pukyong National University*,
Korea Fire Safety Association**

1. 서 론

산업의 발달에 따라 인간의 생활을 더욱더 윤택하게 하기 위하여 다양한 새로운 화학 물질들을 생산하게 되었고, 이들의 종류 및 취급량은 증가하는 추세에 있다. 그러나 이러한 과정에서 새롭게 생산된 많은 물질들은 그 위험성에 관한 자료들이 마련되지 않은 상황에서 종종 취급되어 많은 사고를 유발시키고 있다. 특히나 최근에는 단일 물질로써 보다는 여러 가지 물질을 혼합한 상태에서 사용되는 경향이 많으므로 이들 혼합물에 대한 위험특성치의 파악은 대단히 중요하다고 볼 수 있다.

본 연구에서는 다루는 유기과산화물은 수지, 페인트 및 접착제 제조업체 등 여러분야에서 중합개시제, 가교제, 경화제 등으로 널리 쓰이고 있으며 불포화 폴리에스테르수지(UPR)의 촉매로서 사용되는데 UPR은 주로 경화제, 탱크내외장제, 인조대리석, 욕조 등 건설관련 용도가 수요의 70%를 차지하고 있으며, 유통량은 2000년 기준 10000여톤으로 추정되며, 50%가 국내에서 생산되고 있다. 그 중 MEK-PO는 약 1200톤이상이 국내에서 생산하여 시판 및 수출되고 있다.^{1-4,6)}

그러나, 유기과산화물은 분자구조내에 과산화결합(Peroxy, -O-O-)을 갖고 있는 유기화합물로서 매우 불안정한 과산화수소(H-O-O-H)의 유도체이다. 특히 유기과산화물 중 대표적인 물질인 MEK-PO는 물질 자체에 산소를 내포하는 가연성물질로서 화기에 의해 쉽게 인화될 수 있고, 산이나 알칼리, 외부의 열이나 직사광선, 기계적인 충격 및 마찰 등에 의해 쉽게 분해, 화재 및 폭발을 일으킬 수 있다.

MEK-PO에 관련된 사고사례로써는 Taiwan에서 1979~2001년 사이에 5건의 사고가 발생하여 부상자가 156명, 사망자가 55명이 발생하였고, Japan에서는 1953~1978년 사이의 사고가 발생하여 부상자가 115명, 사망자가 23명이 발생하였으며, China에서는 1980~2003년 사이에 13건의 사고가 발생하여 부상자가 6명, 사망자가 9명이 발생하였다.⁵⁾

그리고 국내에서는 최근 2000~2003사이에 2건의 사고가 발생하여 부상자가 19명, 사망자가 7명이 발생하는 등 국내외적으로 화재·폭발사고가 계속해서 발생되고 있으며 엄청난 인적, 물적 손실을 야기하고 있는 실정이다.⁶⁾

이러한 사고의 위험성을 고려하여 국내외적으로 많은 연구자들이 여러 각도로 연구를 하고 있고, 산, 염기 등에 관한 폭발 및 열분석에 관한 연구가 대부분이었다. 그러나 가연성액체의 대표적인 위험성인 인화점과 자연발화에 관한 연구는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 본 연구에서는 MEK-PO에 강산인 황산을 첨가시켰을 경우에 가연성 액체의 대표적인 위험특성치인 인화점과 자연발화에 관한 도출함으로써 MEK-PO의 화재 및 폭발사고 예방을 위한 기초자료로써 활용하고자 한다.

2. 이 론

2.1 열발화 이론

일반적으로 열발화 이론은 두 가지로 대별할 수 있다. 액체의 자연발화는 Semenov이론을 적용하고 고체의 자연발화는 Frank-Kamenetskii의 열발화 이론을 적용하는 것이 바람직하다. 자연발화는 화학반응에 의한 발열속도와 계외로의 방열속도에 의해서 발생된다.

열발화이론은 발열반응에 의해서 생성된 열과 반응영역에서 전도, 대류 및 복사에 의해 방산되는 열에 대한 평형의 문제를 취급하는 이론으로, 발화현상은 계내에서의 발열속도와 계외로의 방열속도와 평형의 문제로 생각하여 발화가 일어나는 한계조건을 수학적으로 도입한 것이 Semenov이론이다.

3. 실 험

3.1 실험시료

본 실험에서 사용된 MEK-PO는 경화제 등의 용도로 사용되고 있는 (주)세기화학에서 제조되는 순도 55%의 제품을 사용하였으며, 황산은 (주)송야원제약소에서 제조되는 순도 98%의 황산을 사용하였다. 그리고, MEK-PO에 황산을 혼합시 황산 1%는 약 1시간, 3%는 약 2시간, 5%는 약 3시간동안 교반시키면서 첨가 및 혼합하였다.

3.2 실험장치

본 연구에서 사용한 실험장치는 자연발화온도 측정장치로 가장 많이 사용되고 있는 ASTM⁷⁾식 발화온도 측정장치로써 액체석유제품의 발화온도를 측정하는 방법이자 규격화되어 있는 방법이다. 이것은 일정온도로 가열한 용기내에 시료를 떨어뜨려 발화온도를 측정⁸⁾하며, 그 개략도는 Fig. 1에 나타나 있다.

액체의 자연발화를 측정하기 위하여 전기로내에 250ml의 파이렉스 삼각플라스크를 넣어 측정용기로 사용하였으며, 0.3mm의 Chromel-Alumel열전대를 플라스크 상부, 하부 및 측

부에 밀착시켜 사용하였다. 그리고 발화유무를 확인하기 위하여 반사경을 용기상부에 설치하였으며, 측정용기내의 잔류증기는 건조공기를 사용하여 치환하였다. 시료량의 채취는 미국 Hamilton제로서 250 μ l, 500 μ l용 마이크로실린저를 사용하였으며, 발화시간 측정은 정도 1/100초인 Kappa제 정밀 초시계를 사용하였다.

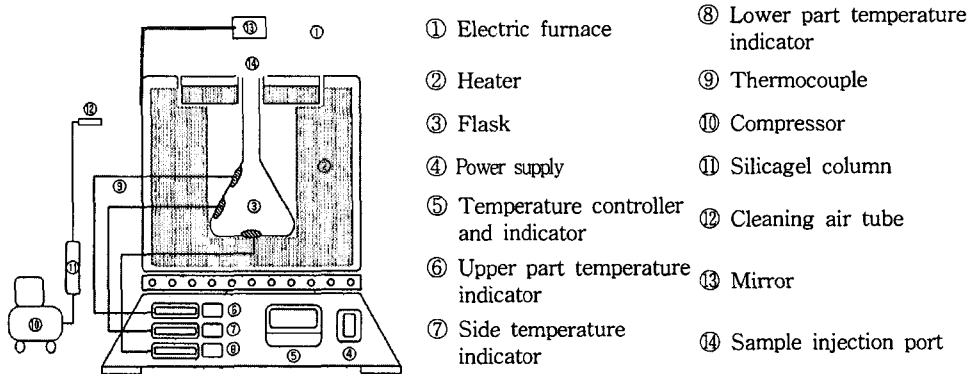


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for organic solvent.

3.3 실험방법

파이렉스제 시험용기의 상부, 측부 및 하부에 열전대를 부착시키고, 온도제어장치로 원하는 온도로 미리 설정한 후, AC 200V의 전원을 공급하여 발화측정장치내에 설정된 온도까지 올라가면, 실험을 다음과 같은 순서로 행하였다.

- 1) 마이크로실린저를 사용하여 원하는 만큼의 시료를 채취한다.
- 2) 채취한 시료를 플라스크 상부에서 수직으로 주입함과 동시에 스톱워치를 눌러 발화할 때까지의 시간을 측정한다.
- 3) 발화유무는 상부의 반사경을 통하여 육안으로 판별하고, 1분의 시간경과 후에도 화염이 발생되지 않는 경우에는 “비발화”라 판정한다.
- 4) 발화유무를 확인 후, 플라스크내에 건조공기를 압축하여 보내어 잔류증기를 제거한 후 1회 측정을 마친다.

동일한 시료량으로써 온도조작을 반복하여 발화한계온도를 구하였고, 시료량을 변화시켜 가면서 위의 조작을 반복하여 최저발화온도를 측정하였다.

4. 결과 및 토론

4.1 최저발화온도

Fig. 2는 MEK-PO의 최저발화온도를 결정하기 위해 시료량을 10~500 μ l의 범위에서 발화한계온도를 나타낸 것으로, 시료량 225 μ l에서 최저자연발화온도를 나타냈다.

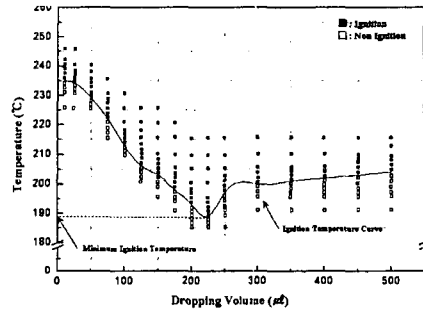


Fig. 2 Relation between ignition temperature and dropping volume for MEK-PO

4.2 순간발화온도

Fig. 3는 MEK-PO의 최저발화온도를 구한 시료량으로부터 온도를 상승시켜 발화될 때까지 지연되는 시간이 1sec가 되는 온도를 순간발화온도로 하였다.

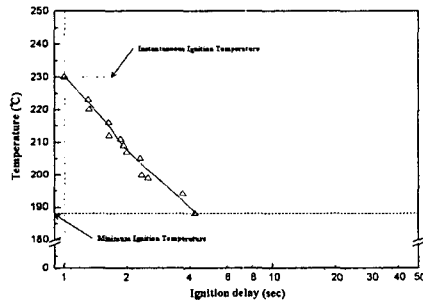


Fig. 3 Relation between instantaneous ignition temperature and dropping volume for MEK-PO.

5. 결론

MEK-PO에 황산을 1, 3, 5 wt%를 각각 혼합하여 인화점 및 자연발화의 고찰하기 위해 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) MEK-PO 및 MEK-PO에 황산을 첨가했을 경우의 인화점은 49°C로 동일한 값을 구하였다.
- 2) MEK-PO의 최저발화온도는 188°C로 구하였으며, 순간발화온도는 230°C로 구하였다.

참고문헌

- 1) 有機過酸化物, 'そと化學と工業的利用', 有機過酸化物研究グループ編, 化學工學工業社.

- 2) 有機過酸化物, 火藥ヌーソー株式會社.
- 3) 吳柏均, 危險物質論, 技多利, pp.749-765(1994).
- 4) X.Li, H.Koseki, Y.Iwata, J.W.Choi, Y.S.Mok, 'Risk evaluation of MEK-PO and mixtures with sulfuric acid', J.Phys.IV france Vol. 12(2002).
- 5) R.H Chang, M.H.Yuan, J.M.Tseng, C.M.She and Y.S.Duh, 'Thermal runaway hazard analysis on Methyl Ethyl Ketone Peroxide with incompatible substances', APSS, pp.9-13(2003).
- 6) 김관응, '유기과산화물의 혼합위험특성 연구' 한국산업안전공단 연구보고서(2003).
- 7) ASTM: 'Test Method E659-78(2000) Standard Test Method for Autoignition Temperature of Liquid Chemicals', American Society for Testing Materials, Phladelphia, PA(1994).
- 8) 睦演洙, 崔載旭, 全成均, "化學安全工學實驗", pp.124-125.