

A-01

Methyl Ethyl Ketone Peroxide와 금속의 혼합 위험성에 관한 연구

정두균, 최재욱*, 임우섭*, 민철웅*, 김태근*
한국소방안전협회, 부경대학교 안전공학과*

The Explosion Pressure Behavior of Methyl Ethyl Ketone Peroxide with Addition of Ca and Fe

Doo-Kyun Jung, Jae-Wook Choi*, Woo-Sub Lim*, Chul-Woong Min*, Tae-Gn Kim*
Korea Fire Safety Association, Pukyong National University

1. 서론

현대 산업사회는 제품을 통한 이윤의 극대화를 위해서 보다 정밀한 형태의 산업들이 발달하게 되었으며, 특히 여러 산업분야 중에서도 이화학산업의 발달은 다양한 새로운 물질들을 개발하여 보다 질 좋은 제품을 만드는데 사용되어 지고 있다. 이러한 화학물질 중에서도 유기과산화물은 반응개시제, 가교제, 경화제 등의 용도로 다양한 산업분야에서 널리 사용되고 있으며, 이 유기과산화물 중에서 Methyl Ethyl Ketone Peroxide(이하 MEK-PO)는 국내에서 약 1200톤이 제조되고 있고, 불포화폴리에스테르수지의 촉매, 예폭시의 경화 촉진제, 자동차 도료의 첨가제, 가소제 등으로 화학공업에서 가장 많이 사용되어 지는 대표적인 유기과산화물질이다.^{1,2)}

또한 MEK-PO는 강력한 산화제임과 동시에 가연성물질로서 화기에 의해 쉽게 인화하여 격렬하게 연소하고, 순수물질은 충격, 마찰 등에 의하여 매우 민감하며, 직사광선, 수은, 철, 납, 구리합금과 접촉시 분해가 촉진되고 쉽게 폭발을 일으킬 수 있으며³⁾, 물질 그 자체로서도 분해폭발 등의 위험성이 있지만, 제조과정 중에서 열이나 미량의 불순물이 혼입될 경우에 격렬한 반응으로 분해폭발을 일으켜 심각한 피해를 발생시킬 수 있다. MEK-PO는 그 위험성 때문에 Dimethylphthalate로 60%이하로 희석시켜 유통되고 있다⁴⁾.

이러한 MEK-PO는 제조과정, 저장, 수송 또는 사용 시 화재·폭발사고가 빈번히 발생하고 있다. 이러한 MEK-PO관련 국내·외의 사고사례를 보면, 대만에서 1979~2001년 사이에 5건의 사고가 발생하여 부상자가 156명, 사망자가 55명이 발생하였으며, 일본에서는 최근 1990~2001년 사이에는 21건의 유기과산화물 관련 폭발사고가 발생하였다⁵⁾. 국내에서는 2000년 8월 전남 여천 산업단지 내 H(주)의 폭발사고로 사망 6명, 부상 19명의 인적사고와 공장건물과 공정설비가 완전 소손되어 약 60억원의 물적 피해가 발생되어 사회적으

로 큰 물의를 일으킨 대표적인 MEK-PO의 사고가 있었다.⁶⁾

따라서 유기과산화물을 제조, 취급, 저장할 경우에는 그 물질의 기초적인 위험특성 및 취급 조건에 따른 폭발위험성을 평가하여야 하고, 최대폭발압력 및 분해개시시간 등의 자료를 확보함으로써 안정된 조업이 행해질 수 있도록 연구 되어져야 한다.

본 연구에서는 MEK-PO의 혼재위험성을 판단하기 위하여 Fe와 Ca의 분말을 첨가하여 폭발압력거동에 관한 연구를 행하였으며, 실제 MEK-PO를 취급하는 사업장에서 배관이나 반응기 등에서 석출될 수 있는 Fe나 공업용수 중에서 함유되어 있는 Ca의 첨가에 따른 위험 특성치들을 제공함으로써 화재 및 폭발사고 예방을 위한 기초 자료로 제공하고자 한다.

2. 실험장치 및 실험방법

2-1. 실험장치

MEK-PO에 Ca과 Fe를 첨가시켰을 경우에 발생하는 분해폭발의 위험성 평가를 하기 위한 MCPVT의 전체실험장치는 사진 1과 같으며, 이 장치의 구성은 크게 가열부, 감지부 및 기록부로 나누어진다. 먼저 가열부는 전기로와 폭발통으로 구성되어져 있으며, 전기로 내부에 삽입되어 있는 원통형 용기는 그 크기가 160mm × 33mm로서 특수 제작된 스테인리스재질의 밀폐식 소형압력용기를 사용하였다. 또한 폭발통과 MEK-PO와의 직접적인 접촉을 피하기 위해서 내부에 작은 시험관을 통해서 시료를 주입할 수 있도록 하였다.

그리고 감지부는 MEK-PO와 첨가되는 금속분말과의 반응속도 측정을 위한 온도의 변화에 따른 압력의 변화와 압력상승속도를 관찰하기 위해서 소형압력용기 내부의 시료 셀



Photo 1. The picture of experimental apparatus.

에 Chromel-Alumel Thermocouple (직경 1.0 mm)을 설치하여 내부 온도의 변화를 측정하였으며, 압력을 측정하기 위해 Kyowa제 PGM 100KD를 사용하여 순간적인 압력변화까지도 감지 할 수 있도록 하였다.

기록부는 온도센스와 압력센스로부터 발생하는 신호를 디지털신호로 변화하여 증폭기를 거쳐서 컴퓨터에 그 수치와 실제 상황이 직접 디스플레이 되도록 되어 있다.

2-2. 실험방법

MEK-PO에 Ca와 Fe를 각각 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%씩 혼합하여 조제한 시료를 6ml의 유리 셀에 넣은 후에 압력용기 내부에 삽입하고, 열전대 온도계와 압력계 그리고 파열판이 설치되어 있는 소형압력용기의 덮개를 밀폐시킨다. 온도변화에 따른 시험물질의 압력과 온도의 변화를 측정하기 위하여 압력용기 자체를 전기로에 장착시킨 후 전기로의 온도를 일정하게 설정하여 서서히 상승시킨다. 이후 급격한 압력과 온도의 변화가 일어나면 그 변화를 관찰하고, 전기로의 전원 스위치를 끄고 완전히 냉각 시킨 후 잔여 압력을 제거하고 내부를 깨끗이 청소한 후 1회의 실험을 종료하게 된다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 순수한 MEK-PO와 Ca분말을 1wt%, 3wt%, 5wt%를 각각 첨가한 상태에서 나타나는 압력거동을 도시한 것으로서 순수한 MEK-PO보다 Ca이 첨가되었을 때, 더 낮은 폭발압력을 나타내었으며, Ca의 농도가 높아짐에 따라서 폭발압력은 다시 상승하는 현상을 나타내었다.

Fig. 2는 Fe 첨가에 따른 폭발압력거동을 나타낸 것으로서 Fe의 함량이 1wt%, 3wt%, 5wt% 증가함에 따라 반응기내의 최대폭발압력은 28.60kg/cm²까지 증가하였으며, Fe의 함유량이 증가할수록 분해되는 초기 시간이 짧게 나타났다.

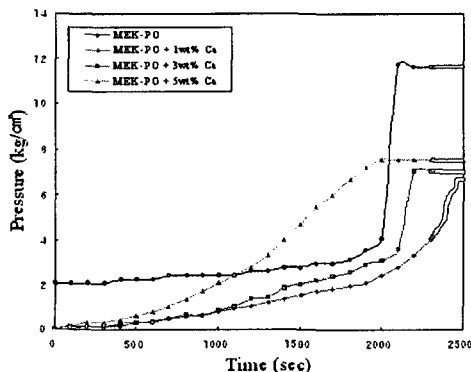


Fig.1 Pressure behavior of MEK-PO + Ca

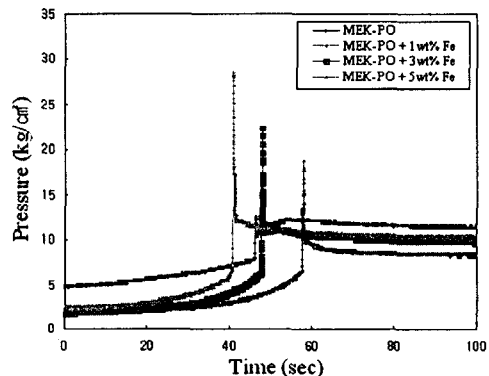


Fig. 2 Pressure behavior of MEK-PO + Fe

4. 결론

MEK-PO에 Ca와 Fe의 분말을 첨가했을 때 분해폭발로 인한 압력발생의 거동을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) MEK-PO에 Ca분말을 1wt%, 3wt%, 5wt%를 첨가하였을 때, 최대폭발압력은 각각 6.69kg/cm², 7.04kg/cm², 7.57kg/cm²를 나타내었다.
- 2) MEK-PO에 Fe분말을 1wt%, 3wt%, 5wt%를 첨가하였을 때, 최대폭발압력은 각각 18.70kg/cm², 22.42kg/cm², 28.60kg/cm²를 나타내었다.
- 3) MEK-PO에 Ca분말을 첨가하였을 때는 전체적으로 MEK-PO 원액보다 최대폭발압력이 낮아졌으며 wt%가 증가함에 따라 폭발압력이 증가하였다.
- 4) MEK-PO에 Fe분말을 첨가하였을 때는 전체적으로 급격한 폭발압력상승을 나타내면서 MEK-PO 원액보다 최대폭발압력이 높아졌으며 Fe의 첨가량이 증가할수록 폭발압력이 증가하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. Z. Fu, X. Li, H. Koseki and Y. S. Mok, "Evaluation on thermal hazard of methyl ethyl ketone peroxide by using adiabatic method", Journal of Loss Prevention in the process industries, pp.389-393, (2003).
2. T. C. Ho, Y. S. Duh, "Case Studies of Incidents in Runaway Reactions and Emergency Relief", Process Safety Progress, Vol.17, No.4, pp.259-262 (1998).
3. 吳柏均, "危險物質論", 技多利, pp.801-817, (1998).
4. X. Li, H. Koseki, Y. Iwata, J. W. Choi and Y. S. Mok, "Risk evaluation of methyl ethyl ketone peroxide and mixtures with sulfuric acid", J. Phys. IV France 12, pp.393-402, (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. 정두균, 최재욱, 이인식, "황산의 첨가에 따른 Methyl Ethyl Ketone Peroxide 의 열분해 특성에 관한 연구", 한국화재소방학회지, 제18권 4호, pp.52-56, (2004).