KIGAS Vol.8, No.4, December, 2004
(Journal of the Korean Institute of Gas)

황산의 첨가에 따른 Methyl Ethyl Ketone Peroxide의 폭발압력거동에 관한 연구

정 두 균 · †최 재 욱* · 최 일 곤**
한국소방안전협회, *부경대학교 안전공학과, **동광화학공업(주)
(2004년 9월 3일 접수, 2004년 10월 8일 채택)

A Study on the Explosion Pressure Behavior of Methyl Ethyl Ketone Peroxide with Addition of Sulfuric Acid

Doo-Kyun Jung · Jae-Wook Choi* and Il-Gon Choi**
Korea Fire Safety Association,87-4, 8-ga, youngdeungpo-dong, youngdeungpo-gu, Seoul, Korea
**Dept. of Safety Engineering, Punkyong Nationnal University, Pusan 608-739, Korea*
***Dongkwang Chemical, Pusan 608-030, Korea*
(Received 3 September 2004 ; Accepted 8 October 2004)

요 약

Methyl Ethyl Ketone Peroxide의 분해폭발로 인한 폭발의 위험성을 평가하기 위하여 소형압력용기 시험기(MCPVT)를 사용하여 실험을 하였다. 그 결과 최대폭발 압력은 MEKPO와 MEKPO에 98%H_2SO_4의 첨가량이 1%, 3% 및 5%로 증가할 수록 증가하였으며, 최대폭발압력상승 속도도 증가하였다. 또한 분해개시 압력하에서의 온도는 H_2SO_4의 첨가량이 증가 할수록 168.16℃, 126.76℃, 91.21℃ 및 81.25℃로 낮아졌다.

Abstract - To examine the danger of explosion caused by decomposition explosion of Methyl Ethyl Ketone Peroxide, the mini cup pressure vessel tester (MCPVT) was used in the experiment. The maximum explosion pressure increased as the amount of 98%H_2SO_4 added to MEKPO increased from 0% to 1%, 3%, and 5%, and the maximum pressure rising velocity increased as well. In addition, the temperature under the pressure at which decomposition starts decreased from 168.16℃ to 126.76℃, 91.21℃, and 81.25℃ as the amount of H_2SO_4 added increased.

Key words : Methyl Ethyl Ketone Peroxide, mini cup pressure vessel tester, maximum explosion pressure, maximum pressure rising velocity, decomposition

1. 서 론

산업의 발달과 더불어 에너지 사용량이 증대하고 있으며, 산업현장에서는 유기화합물의 소비가 매년 증가하고 있다. 특히 국내에서는 생활필수품의 원료로 사용되는 유기과산화물의 유통량이 증가하고 있으며, 유기화합물은 제조과정이 매우 복잡하여 이에 따른 위험성이 매우 높다.

유기과산화물 중에서 메틸에틸케톤퍼옥사이드(Methyl Ethyl Ketone Peroxide - 이하 MEKPO라 한다)는 국내에서 약 1200톤이 제조되고 있으며, 이런 유기과산화물질은 물질 그 자체로서도 분해폭발 등의 위험성이 있지만, 제조공정 중에서 열이나 미량의 불순물이 혼입될 경우에 격렬한 반응으로 분해폭발을 일으켜 심각한 피해를 발생시킬 수 있다.[1)]

MEKPO는 불포화 폴리에스테르수지(Unsaturated

†주저자 : jwchoi@pknu.ac.kr

Polyester Resin)를 제조할 때 촉매로 사용되는 물질로서 메틸에틸케톤(MEK)과 과산화수소(H_2O_2)가 반응하여 생성되는 과산화물의 일반적인 명칭이다. 이 수지는 주로 경화제 탱크의 내외장제, 인조대리석, 욕조 등으로 매우 광범위하게 사용되고 있으며 건설관련 용도가 수요의 70%를 차지하고 있을 뿐만 아니라, 화학공업에서 매우 광범위하게 사용하고 있다.[2)]

MEKPO는 가연성물질로서 화기에 의해 쉽게 인화하여 격렬하게 연소할 뿐만 아니라, 순수물질은 충격, 마찰 등에 의하여 매우 민감하여 직사광선, 수은, 철, 납, 구리 등의 합금과 접촉시 분해가 촉진되고 쉽게 폭발을 일으킬 수 있다.

위험성이 높은 유기과산화물질을 제조, 취급하는 장소에서는 그 물질의 열안정성 및 분해폭발성에 관한 위험성 평가시험을 행하고 그 자료를 확보함으로서 공정안전에 반영하여 안정된 조업이 행해질 수 있도록 하여야 하나, 아직 이런 실험적 자료를 자체적으로 확보하지 않고 가동되는 사업장도 있으며, 이에 대한 연구도 미흡한 실정이다.

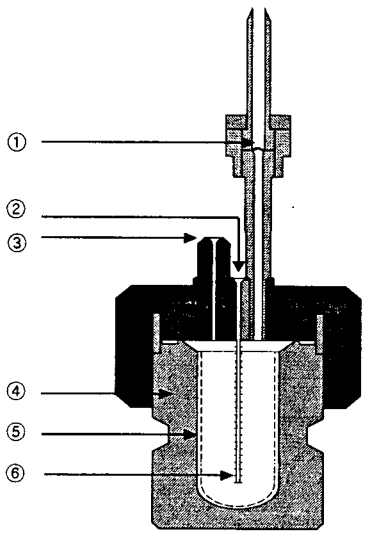
최근 2000년 8월 전남 여천 산업단지내 H(주)의 폭발사고로 사망 6명, 부상 19명의 인적사고와 공장건물과 공정설비가 완전 소손되어 약 60억원의 물적피해가 발생되어 사회적으로 큰 물의를 일으킨 대표적인 MEKPO의 사고사례가 있다.[3)]

따라서 본 연구에서는 자기반응성 물질인 MEKPO에 강산인 H_2SO_4을 첨가시켰을 경우 분해폭발로 인한 압력발생거동의 위험성을 평가하고자 한다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1. 실험장치

MEKPO에 강산인 98%H_2SO_4을 첨가시켰을 경우에 발생되는 분해폭발의 위험성을 평가하기 위하여 사용한 MCPVT의 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 크기가 160mm×33mm인 밀폐형으로서 특수 제작된 스테인리스재질로서 소형압력용기시험기를 제작하였다. 또한 MEKPO를 온도의 변화에 따른 압력의 변화와 압력상승속도를 예측하고 용기내 압력의 발생거동을 관찰하였다. 시료내의 온도를 측정하기 위하여 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D. 1.0mm)을 사용하였으며, 압력을 측정하기 위한 압력센서는 Kyowa제 PGM 100KD를 사용하였다.



① Rupture disc
② CA sheathed thermocouple hole
③ Tube to pressure transducer hole
④ Glass vessel
⑤ Glass sheath
⑥ Pressure vessel

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.2. 소형압력용기시험

유엔의 경제사회이사국내의 위험물 운송에 관한 전문가 위원회(United Nations Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods)에서는 위험물의 분류과정, 시험방법 등을 권고사항으로 규정하여 수송·취급과정에서 안전을 확보할 수 있도록 전 세계적으로 권장하고 있으며, Orange book[4)]에 수록되어 있다.

이 분야에서 MEKPO는 밀폐하에서 가열된 물질의 분해 격렬도를 측정하는 방법으로 압력용기시험을 추천하고 있으며, 이 방법에는 Koenen test, Dutch Pressure Test(DPVT) 및 United States Pressure Vessel Test(USPVT) 등이 있다.

이들 중 DPVT와 USPVT는 물리적인 정량치가 문제점으로 지적되고 있다.[5)]

이런 문제점을 극복하기 위해서 K. Hasegawa와 J. Peng이[6)] 개량된 밀폐압력용기시험법(modified closed type of pressure vessel test)를 고안하였으며, 다음과 같은 관점에 바탕을 두고 설계되었다.

① 밀폐압력용기를 사용한다.
② 분해격렬도를 평가하기 위하여 온도와 압력의 시간적 변화를 측정한다.
③ 시료용기 전체가 균일하게 점진적으로 가열된다.
④ 시료의 분해를 촉진되는 것을 피하기 위해 얇은 유리관이 시료용기로 사용된다.
⑤ 압력용기, 전기히이터, 시험통제 및 자료분석의 software의 소형화에 의해 실험이 아주 효율적으로 실행된다는 장점들이 논의되어, UN recommendations에 제안되어졌다.[8]

2.3. 실험방법

MEKPO에 순도 98%인 H_2SO_4을 1%, 3%, 5%를 각각 혼합하여 조제한 시료를 6ml의 유리컵에 넣은 후에 stainless 압력용기에 삽입한다.

압력용기의 덮개를 닫고 두 개의 구멍중 하나는 시료내의 온도를 측정하기 위하여 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D 1.0mm)를 사용하였으며, 다른 하나는 압력의 발생거동과 최대폭발압력상승속도 등의 위험성을 평가하고자 Kyowa제 PGM 100KD의 압력센서를 부착하여 스패너로 사용하여 밀폐시킨다.

Table 1. Relation between the peak pressure and the maximum rate of pressure rise.

Sample	Peak pressure (kg_f/cm^2)	max. pressure rising velocity ($kg_f/cm^2.s$)	Tem. on onset pressure (℃)
MEKPO	29.06	41.71	168.16
Add. 1% H_2SO_4	29.92	73.97	126.76
Add. 3% H_2SO_4	40.94	76.52	91.21
Add. 5% H_2SO_4	66.19	211.73	81.25

3. 결과 및 고찰

98%H_2SO_4의 첨가량을 증가시키면서 MEKPO에 첨가했을 경우 압력발생거동으로부터 최대압력과 압력상승속도의 관계를 구하여 Table 1에 나타내었으며, MEKPO에 98%H_2SO_4의 첨가량을 1%, 3%, 5%로 증가시켰을 경우 용기내의 압력발생거동으로부터 최대폭발 압력이 증가하였다. 또한 최대압력상승속도도 첨가농도가 증가할수록 증가하였으며, 개시압력의 온도는 감소하였다.

이는 황산의 농도가 증가할 수록 MEKPO의 열안정성이 낮고, 분해폭발이 용이한 것으로 생각된다.

Fig. 2는 MEKPO의 시료용기를 전기로내에 넣고 온도를 상승시켰을 경우에 있어서 시간변화에 따른 폭발압력을 나타낸 것으로서, 시간이 변화함에 따라 폭발압력이 증가하였고, 7.5sec에서 29.06kg_f/cm^2의 최대폭발압력을 나타내었다. 그러나 7.5sec 이후부터는 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있었다.

Fig.3은 MEKPO에서는 시간변화에 따른 최대압력상승속도를 나타낸 것으로 7.5sec에서 최대압력상승속도 41.71$kg_f/cm^2 \cdot sec$를 나타내었다.

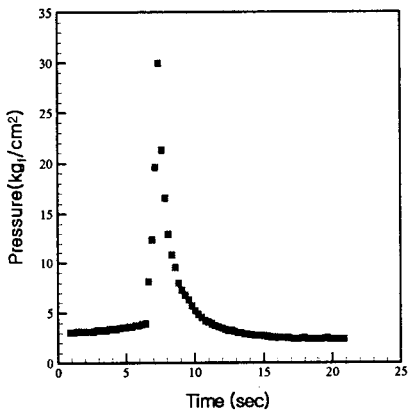


Fig. 2. Curve of pressure on MEKPO.

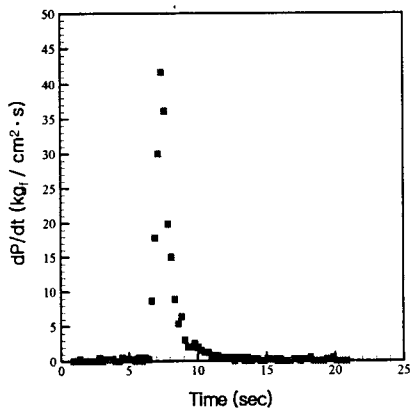


Fig. 3. Curve of maximum pressure rising velocity to MEKPO.

Fig. 4는 MEKPO에 98%H_2SO_4 1%를 첨가한 혼합물에서 시간변화에 따른 폭발압력을 나타낸 것으로서, 시간이 변화함에 따라 폭발압력이 증가하였고, 3sec에서 29.92kg_f/cm^2의 최대 폭발압력을 나타내었으며, 3sec 이후에는 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 MEKPO에 98%H_2SO_4 1%를 첨가한 혼합물에서 시간변화에 따른 최대압력상승속도를 나타낸 것으로 3sec에서 최대압력상승속도 73.97$kg_f/cm^2 \cdot sec$를 나타내었다.

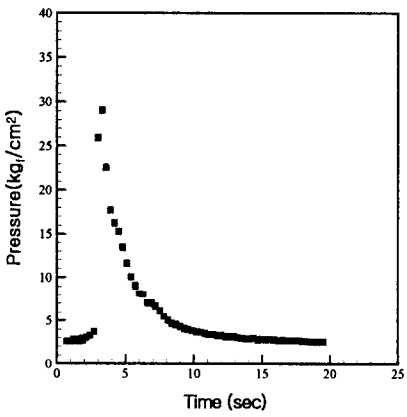


Fig. 4. Curve of pressure at adding 1% of H_2SO_4 to MEKPO.

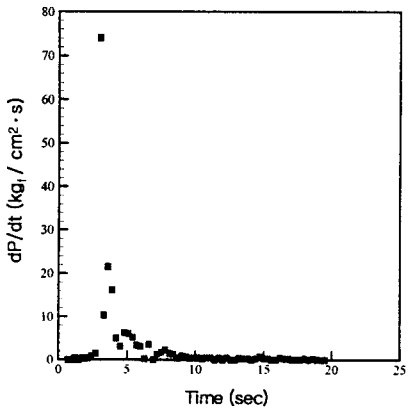


Fig. 5. Curve of maximum pressure rising velocity at adding 1% of H_2SO_4 to MEKPO.

Fig. 6은 MEKPO에 98%H_2SO_4 3%를 첨가한 혼합물에서 시간변화에 따른 폭발압력을 나타낸 것으로서, 시간이 변화함에 따라 폭발압력이 증가하였고, 5sec에서 40.94kg_f/cm^2의 최대 폭발압력을 나타내었다. 그러나 5sec 이후에 점차 감소하는 것을 알 수 있었다. Fig. 7은 MEKPO에 98%H_2SO_4 3%를 첨가한 혼합물에서 시간변화에 따른 최대압력상승속도를 나타낸 것으로 3sec에서 76.52$kg_f/cm^2 \cdot sec$의 최대압력상승속도를 나타내었다.

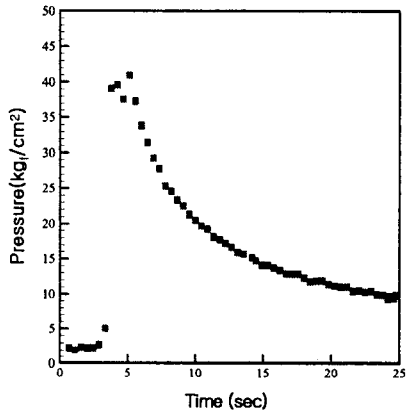


Fig. 6. Curve of pressure at adding 3% of H_2SO_4 to MEKPO.

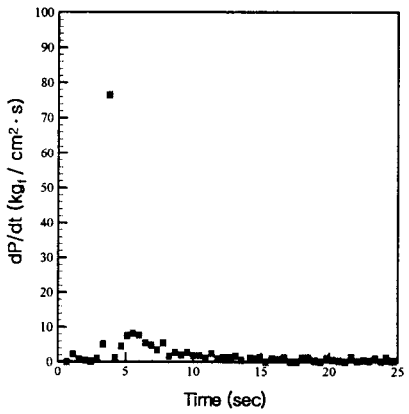


Fig. 7. Curve of maximum pressure rising velocity at adding 3% of H_2SO_4 to MEKPO.

Fig. 8은 MEKPO에 98%H_2SO_4 5%를 첨가한 혼합물에서 시간변화에 따른 폭발압력을 나타낸 것으로서, 시간이 변화함에 따라 폭발압력이 증가하였고, 5sec에서 66.19 kg_f/cm^2의 최대

폭발압력을 나타내었으며, 이후에 점차 감소하는 것을 알 수 있었다. Fig. 9는 MEKPO에 98%H_2SO_4 5%를 첨가한 혼합물에서 시간변화에 따른 최대압력상승속도를 나타낸 것으로 5sec에서 211.73kg_f/cm^2 · sec의 최대압력상승속도를 나타내었다.

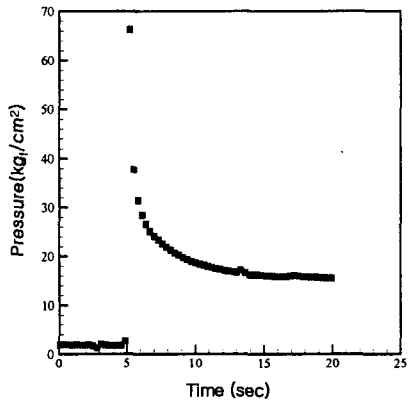


Fig. 8. Curve of pressure at adding 5% of H_2SO_4 to MEKPO.

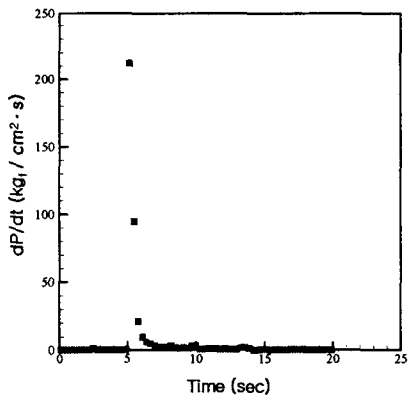


Fig. 9. Curve of maximum pressure rising velocity at adding 5% of H_2SO_4 to MEKPO.

4. 결 론

MEKPO와 MEKPO에 98%H_2SO_4를 첨가하여 분해폭발로 인한 압력발생거동과 최대폭발압력상승속도를 구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) MEKPO에 98%H_2SO_4의 첨가량을 1%, 3%, 5%로 증가시켰을 경우 용기내의 압력발생거동으로부터 최대폭발압력이 증가하였다.

2) MEKPO에 98%H_2SO_4의 첨가량을 1%, 3%, 5%로 증가시켰을 경우 최대압력상승속도는 41.71kg_f/cm^2.s, 73.97kg_f/cm^2.s, 76.52kg_f/cm^2.s 및 211.73kg_f/cm^2.s로 증가하였다.

3) 소형압력용기 시험에 의한 분해개시 압력하에서의 온도는 H_2SO_4의 첨가량이 증가 할수록 168.16℃, 126.76℃, 91.21℃ 및 81.25℃로 낮아졌다.

참 고 문 헌

1) Thermal Decomposition Characteristics of Organic Peroxides, Occupational Safety & Health Research Institute (2001).
2) Ho, T.C. and Duh, Y.S.: Case Studies of Incidents in Runaway Reactions and Emergency Relief, Process Safety Progress, Vol.17, No.4, pp.259~262 (1998).
3) Choi, J.W.: A Study on the Risk of Methyl Ethyl Ketone Peroxide and Mixtures with Sulfuric Acid, Proceedings Bit-Pknu Joint Conference on Advanced Engineering, pp207~214 (2003).
4) United National : Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, 11th revised edition (1999).
5) Li, X., Koseki, H., Iwata, Y., Choi, J. W. and Mok, Y. S.: Risk Evaluation of Methyl Ethyl Ketone peroxide and Mixtures with Sulfuric Acid, J. DE Phys. IV France, 12, Pr7, pp.393~402 (2002).
6) Liu, X. and Hasegawa, K.: On the Measurement of Violence in the Thermal Decomposition of Self-reactive Substances by the Miniclosed Pressure Vessel test, OECD-IGUS-EOS, Japan (2000).
7) Peng, J. and Hasegawa, K.: On the Measurement of Violence in the Heating Decomposition of Self-reactive Substances, Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Elsevier Science B. V., vol.1, pp.287~301 (1995).
8) Thomson, B.J.: International Cooperation in Hazardous Materials Accident Prevention, J. Loss Prev. Process Ind., 12(3), pp.217~225 (1999).