

# Methyl Ethyl Ketone Peroxide의 위험성을 판단하기 위한 자연발화, 인화점 및 폭발거동에 관한 기초 연구

정두균 · 최재욱<sup>†\*</sup> · 이인식<sup>\*</sup> · 임우섭<sup>\*</sup> · 김동규<sup>\*\*</sup>  
한국소방안전협회 · <sup>\*</sup>부경대학교 안전공학부 · <sup>\*\*</sup>삼척대학교  
(2004. 12. 14. 접수 / 2005. 8. 9. 채택)

## A Study of Characteristics such as Spontaneous Ignition, Flash Point and Explosion Behavior of Methyl Ethyl Ketone Peroxide in order to Determine its Hazardousness

Doo-Kyun Jung · Jae-Wook Choi<sup>†\*</sup> · In-Sik Lee<sup>\*</sup> · Woo-Sub Lim<sup>\*</sup> · Dong-Kyu Kim<sup>\*\*</sup>

Korea Fire Safety Association

<sup>\*</sup>Department of Safety Engineering, Pukyong National University

<sup>\*\*</sup>Samcheok National University

(Received December 14, 2005 / Accepted August 9, 2005)

**Abstract** : In this study, the evaluate characteristics of fire and explosion of MEK-PO are subjected to spontaneous ignition, flash point and explosion hazard. The minimum ignition temperature and instantaneous ignition temperature for MEK-PO were 188.5°C and 230°C at 225 $\mu$ L. In addition, The flash point for MEK-PO was obtained at 49°C. Furthermore, the maximum explosion pressure and the maximum explosion pressure rising velocity, using MCPVT (mini cup pressure vessel tester) were 10.82kgf/cm<sup>2</sup> and 33.72kgf/cm<sup>2</sup> · s.

**Key Words** : methyl ethyl ketone peroxide, mini cup pressure vessel tester, spontaneous ignition, flash point, maximum explosion pressure, maximum explosion pressure rising velocity

### 1. 서 론

최근 정밀화학산업의 발달로 인하여 다양한 새로운 물질들이 개발되어 사용되고 있다. 이러한 화학물질 중에서도 유기과산화물은 반응개시제, 가교제, 경화제 등의 용도로 다양한 산업분야에서 널리 사용되고 있으며, 국내에서는 메틸에틸케톤퍼옥사이드(Methyl Ethyl Ketone Peroxide - 이하 MEK-PO라 한다)와 BPO(Bezoyl Peroxide) 등의 사용이 대다수를 차지하고 있다.

MEK-PO는 불포화폴리에스테르수지(Unsaturated Polyester Resin)를 제조할 때 촉매로 사용되고, 에폭시 경화촉진제, 자동차 도료용 첨가제, 가스제 등으

로 화학공업에서 매우 광범위하게 사용하고 있다<sup>1,2)</sup>.

그러나 MEK-PO는 강력한 산화제임과 동시에 가연성물질로서 화기에 의해 쉽게 인화하여 격렬하게 연소하고, 순수물질은 충격, 마찰 등에 의하여 매우 민감하며, 직사광선, 수은, 철, 납, 구리합금과 접촉 시 분해가 촉진되고 쉽게 폭발을 일으킬 수 있으며<sup>3)</sup>, 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 DMP(Dimethylphthalate)로 60%이하로 희석시켜 유통되고 있다<sup>4)</sup>.

이러한 MEK-PO는 제조과정, 저장, 수송 또는 사용시 화재 · 폭발사고가 빈번히 발생하고 있다.<sup>5)</sup> 이러한 MEK-PO관련 국내 · 외의 사고사례를 보면, 대

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
jwchoi@pknu.ac.kr

만에서 1979~2001년 사이에 5건의 사고가 발생하여 부상자가 156명, 사망자가 55명이 발생하였으며, 일본에서는 최근 1990~2001년 사이에는 21건의 유기과산화물 관련 폭발사고가 발생하였다<sup>6)</sup>. 국내에서는 최근 2000~2003년 사이에 2건의 사고가 발생하여 부상자가 19명, 사망자가 7명이 발생하는 등 국내외적으로 화재·폭발사고가 계속해서 발생되고 있으며 이로 인하여 엄청난 인적, 물적 손실을 야기하고 있는 실정이다<sup>4)</sup>.

유기과산화물을 제조, 취급, 저장할 경우에는 그 물질의 기초적인 위험특성 및 분해폭발시의 폭발위험성에 관한 위험성평가를 행하고 그 자료를 확보함으로써 안정된 조업이 행해질 수 있도록 하여야 하나, 아직 이런 실험적 자료가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 MEK-PO의 위험성을 판단하기 위하여 자연발화, 인화점 및 폭발압력거동에 관한 연구를 행하여 유기과산화물의 공정 및 MEK-PO를 사용하는 사업장의 화재 및 폭발사고 예방을 위한 기초 자료로써 활용하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1. 실험시료

본 실험에서 사용된 MEK-PO는 Seki Arkema Co., Ltd.에서 제조되는 제품을 사용하였으며, 그 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristic of MEK-PO<sup>7)</sup>

Chemical name	Methyl Ethyl Ketone Peroxide	
Trade name	Luperox DDM	
Active oxygen(%)	10.02	min. 10.00
Peroxide content(%)	55.12	min. 55.00
SP.GR(20℃)	1.148	min. 1.00
Water (%)	1.89	max. 2.00
Refractive index	1.479	-

### 2.2. 실험장치

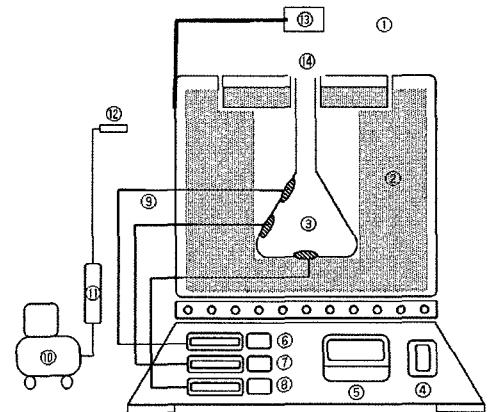
#### 2.2.1. 자연발화측정

본 연구에서 사용한 실험장치는 자연발화온도 측정장치로 가장 많이 사용되고 있는 ASTM식 발화온도 측정장치로서 액체석유제품의 발화온도 측정은 규격화되어 있는 방법으로 일정온도로 가열한 용기 내에 시료를 떨어뜨려 발화온도를 측정하며<sup>8,9)</sup>, 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

액체의 자연발화를 측정하기 위하여 전기로 내에 250mL의 파이렉스제 삼각플라스크를 넣어 고정시켜 측정용기로 사용하였으며, 0.3mm의 Chromel-Alumel 열전대를 플라스크의 상부, 하부 및 측부에 밀착시키고, 온도제어장치로 소정의 온도를 미리 설정하여 AC 220V의 전원을 공급한다. 발화측정장치 내의 온도가 측정온도에 도달하게 되면 마이크로실린저로 시료를 채취하여 플라스크의 상부에서 수직으로 일시에 주입함과 동시에 스톱워치를 눌러 발화할 때까지의 발화지연시간을 측정한다. 또한 발화의 유무를 관찰하기 위해 반사경을 용기의 상부에 설치하였으며, 만약 5분이 경과하여도 발화하지 않는 경우에는 발화하지 않는 것으로 간주하고, 플라스크 내에 압축공기를 보내어 잔류성분을 제거한 후 1회의 측정을 마친다. 측정용기 내의 증기를 치환하기 위한 압축공기는 공기압축기에서 생성된 공기를 사용하였다. 시료량의 채취는 미국 Hamilton제로서 250μL, 500μL용 마이크로실린저를 사용하였으며, 발화지연시간의 측정은 정도 1/100초인 Kappa제 정밀 초시계를 사용하였다.

#### 2.2.2. 인화점측정

인화점의 측정장치는 크게 개방식과 밀폐식으로 구분되며, 일반적으로 80℃를 기준으로 하여, 그 이상은 개방식을 사용하고, 그 미만의 온도에서는 밀폐식을 사용하는 것이 물성치의 정확성이 높다.



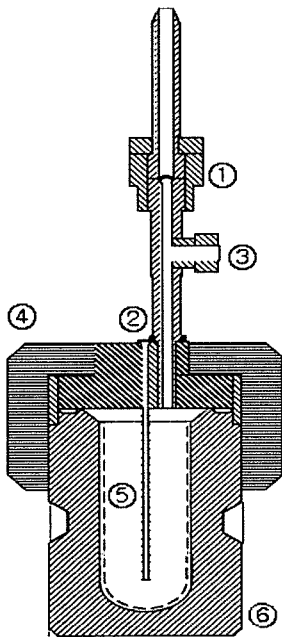
- ① Electric furnace
- ② Heater
- ③ Flask
- ④ Power supply
- ⑤ PID Temperature controller
- ⑥ Upper part temp. indicator
- ⑦ Side part temp. indicator
- ⑧ Lower part temp. indicator
- ⑨ Air compressor
- ⑩ Thermocouple
- ⑪ Silicagel column
- ⑫ Cleaning air tube
- ⑬ Mirror
- ⑭ Sample injection port

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus to measure spontaneous ignition.

본 연구에서는 Tag밀폐식 시험기로서 시험용기는 바닥이 평평한 원통형으로 시료용기를 가열 또는 냉각을 하기 위하여 증탕조가 설치되어 있으며, 시험물질의 증기발산을 방지하기 위하여 덮개로 밀폐시켜 개폐기를 조작함에 따라 구멍이 열리게 되고, 이와 동시에 시험불꽃이 그 중심에서 내부의 시료에 착화됨에 따라 인화를 확인할 수 있다.

### 2.2.3. 소형압력용기시험<sup>10,11)</sup>

MEK-PO의 분해폭발의 위험성을 평가를 하기 위하여 사용한 MCPVT의 실험장치는 Fig. 2와 같으며, 크기가  $\phi 33\text{mm} \times 160\text{mm}$ 인 밀폐형으로서 특수 제작된 스테인리스재질로서 소형압력용기시험기를 제작하였다. 또한 MEK-PO가 온도의 변화에 따른 압력의 변화와 압력상승속도를 예측하기 위하여 온도측정용으로 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D. 1.0mm)을 사용하였으며, 시료용기내의 압력을 측정하기 위한 압력센서는 Kyowa제 PGM 100KD를 사용하였다. 또한 폭발로 인한 충격을 방지하기 위하여 압력용기의 상단에는 재질이 Cu이고 두께가 1mm인 파열판을 설치하였다.



- ① Rupture disc
- ② CA thermocouple hole
- ③ Pressure transducer hole
- ④ Upper part pressure vessel
- ⑤ Glass vessel
- ⑥ Lower part pressure vessel

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for MCPVT.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 최저발화온도

발화한계온도는 플라스크 내에 주입되는 시료량에 따라 상당한 영향을 받는다. 또한 동일한 온도에 있어서도 시료량에 따라 발화지연시간이 다른 경우가 많으므로 온도와 발화지연시간과의 관계를 일률적으로 정의한다는 것은 곤란하지만 발화영역과 비발화영역의 최저발화온도와 시료의 조성, 발화지연 시간이 자연발화에 있어서 대단히 중요하므로 발화지연시간과 발화온도와의 관계에 의하여 위험의 정도를 평가할 수 있다.

Fig. 3은 MEK-PO의 최저발화온도를 결정하기 위하여 시료의 양을  $10\mu\text{L} \sim 500\mu\text{L}$ 의 범위에서 온도를 변화시키면서 10, 25,  $50\mu\text{L}$ 간격으로 각각의 시료량에 대한 발화한계온도를 구하였다. 이와 같이 시료량과 발화한계온도의 관계를 그림으로 도시하면 발화영역과 비발화영역으로 구분되는 발화한계 온도 곡선을 얻을 수 있으며, 발화영역 내에서 최저의 한계온도를 구할 수 있다. 이 중에서 최저의 한계온도가 그 시료의 최저발화온도로서  $225\mu\text{L}$ 에서  $188.5^\circ\text{C}$ 를 구하였다. 이러한 최저발화온도는 온도, 시료량, 시료의 성분비, 발화지연시간의 수치로써 나타낸다.

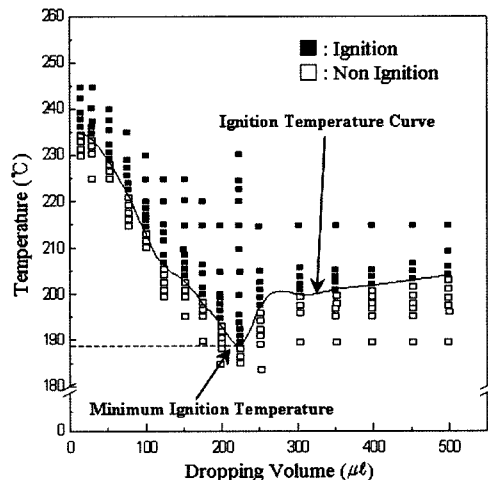


Fig. 3. Variation of ignition temperature and dropping volume for MEK-PO.

### 3.2. 순간발화온도

동일한 물질에 대하여 시료량의 변화에 대한 발화한계온도를 구하였을 경우, 그 물질의 최저발화

온도를 구할 수 있다. 일반적으로 발화의 지연시간이 긴 최저발화온도 부근에 있어서 시료량의 차이에 따른 지연시간의 영향은 크고, 온도가 상승함에 따라서 지연시간이 짧게 되어 이에 대한 영향이 점차 줄어진다. 그러므로 최저발화온도를 결정한 이 때의 시료량에 대하여 온도를 점차 상승시켜 발화되는 시간이 1.0sec에 도달할 때까지의 온도범위에 있어서의 온도와 발화지연시간의 관계를 구하고, 여기에서 발화지연시간이 1.0sec가 되는 온도를 순간발화온도로 하였다<sup>12)</sup>.

Fig. 4는 순수한 MEK-PO일 경우에 있어서 225 $\mu$ L의 동일한 시료량으로 부터 온도를 상승했을 때의 온도와 발화지연시간과의 관계를 나타낸 것으로서 최저발화온도인 188.5 $^{\circ}$ C로부터 온도를 상승시켰을 때 230 $^{\circ}$ C에서 발화지연시간이 1.0sec가 되는 순간발화온도를 구하였다.

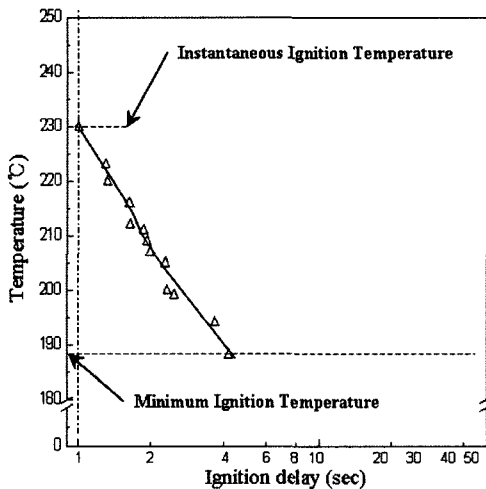


Fig. 4. Variation of ignition delay and ignition temperature for MEK-PO(at 225 $\mu$ L).

### 3.3. 인화점

인화점은 가연성액체의 액면 가까이에서 인화하는데 필요로 하는 충분한 농도의 증기를 발산하는 최저온도이다. 이 인화점은 일반적으로 하부인화점을 말하며, 폭발하한과 밀접한 관계를 가지고 있다.

인화점의 측정 현상을 살펴보면 최초의 내통온도는 외통온도의 열전달에 의해 상승하게 되어 인화점에 해당되는 온도로 내통의 온도가 다다를 때 점화원인 불꽃에 의해 착화되는 실험적 메커니즘을 가지고 있다.

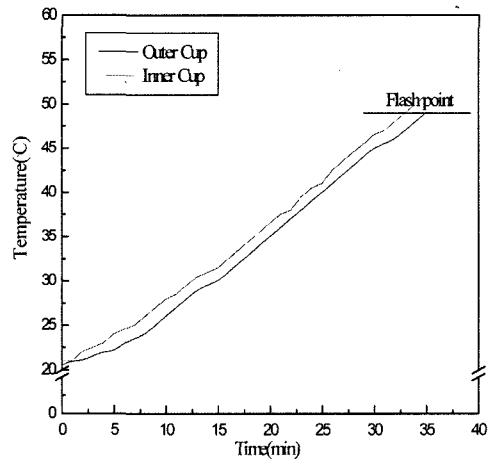


Fig. 5. Variation of temperature and the change of time for MEK-PO.

Fig. 5는 인화점의 실험적 흐름을 파악한 것으로서 최초 20 $^{\circ}$ C에서 내통과 외통은 거의 같은 온도에서 시작하여 내통의 온도가 외통에 비해 약 1~2 $^{\circ}$ C가 낮은 정상흐름을 보이다가 35분이 경과함에 따라 49 $^{\circ}$ C에서 착화되는 인화점을 얻을 수 있었다.

MSDS 자료의 인화점은 60 $^{\circ}$ C로서 11 $^{\circ}$ C의 차이가 나는 것은 MEKPO에 포함된 여러 가지 물질의 함유량에 따라 차이가 나는 것으로 사료된다.

### 3.3. 온도 및 폭발압력거동

MEK-PO의 폭발위험성을 파악하기 위하여 소형 압력용기를 이용한 실험을 행하여 물질의 위험성의 평가가 가능하다. 특히 온도의 상승에 따른 물질의 분해개시온도, 시간의 변화로 인한 온도상승 속도를 조사하고, 이에 따른 압력거동을 구할 수 있으며, 이 들로부터 폭발압력과 폭발압력상승속도를 구하여 평가하는 것이 연소 및 화재를 예방할 수 있다.

Fig. 6은 MEK-PO의 시료용기를 전기로 내에 넣고 시간의 변화에 따른 시험용기내의 온도를 측정된 것으로 시간이 변화됨에 따라 온도는 서서히 증가하다가 MEK-PO가 분해되는 시점에서 온도가 상승하게 되고 최대 피크온도 266 $^{\circ}$ C를 나타내었으며, 분해반응이 종결 후에는 서서히 감소하였다.

또한 MEK-PO의 시료용기를 전기로 내에 넣고 온도를 상승시켰을 경우에 있어서 시간변화에 따른 폭발압력을 나타낸 것으로서, 시간이 경과됨에 따라 시료용기내의 압력이 서서히 증가하여 시료가 분해되는 최종 시점에서 폭발이 발생하였으며, 최대폭발압력은 10.82kgf/cm<sup>2</sup>를 구하였다.

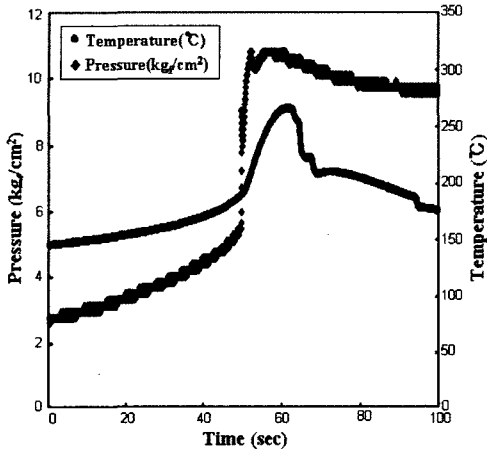


Fig. 6. Curve an behavior of pressure increasing and temperature for MEK-PO.

Fig. 7은 MEK-PO의 시간변화에 따른 최대압력 상승속도를 나타낸 것으로 Fig. 6의 시간변화에 따른 폭발압력의 증가 상태를 온도·압력 프로그램에 의하여 폭발압력상승속도를 나타낼 수 있으며, 35 초 이전까지는 압력상승속도의 변화가 거의 없으며 약 2초 사이에 용기내의 압력변화가 종료되는 것으로 나타났다. 따라서 폭발이 일어남과 동시에 압력의 상승속도가 급속하게 증가하였으며 최대폭발압력부근에서 압력이 최대로 급상승하였으며, 최대압력상승속도  $33.72\text{kgf/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 를 구하였다.

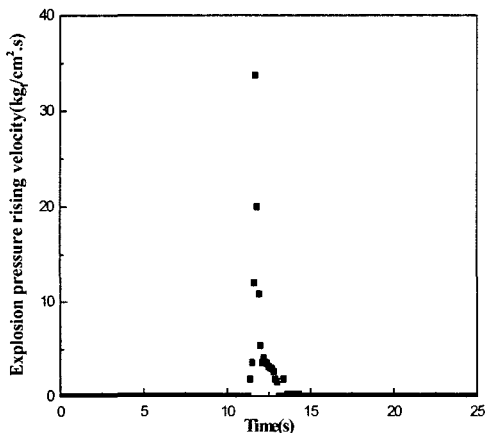


Fig. 7. Variation of time and explosion pressure rising velocity for MEK-PO.

#### 4. 결론

MEK-PO를 사용하여 자연발화, 인화특성 및 폭

발위험성을 평가하기 위한 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) MEK-PO의 최저발화온도는  $225\mu\text{L}$ 에서  $188.5^\circ\text{C}$ 를 구하였으며, 순간발화온도는  $230^\circ\text{C}$ 를 구하였다.
- 2) 증기를 발산하는 최저온도인 하부인화점  $49^\circ\text{C}$ 를 구하였으며, MCPVT 시험에 의한 최대피크온도는  $266^\circ\text{C}$ 를 구하였다.
- 3) 소형압력용기시험에 의한 최대압력은  $10.82\text{kgf/cm}^2$ 를 구하였고, 최대압력상승속도는  $33.72\text{kgf/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 를 구하였다.

따라서 MEK-PO는 온도와 압력에 대한 적정관리가 이루어져야 화재 및 연소로 인한 재해를 예방할 것으로 사료된다.

#### 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) 김관용, 이근원, 김기영, 박상현, "MEK-PO분해 폭발사고 사례 연구", *한국안전학회 추계학술발표논문집*, pp. 54~59, 2003.
- 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) X. Li, Z. Fu, H. Koseki and Y.S.Mok, "Study on the Decomposition of Methyl Ethyl Ketone Peroxide and Assessment SADT of an Accident in Korea", *Progress in Safety Science and Technology*, Vol. III, Beijing: Science Press, pp. 1089~1093, 2002.
- 6) R.H Chang, M.H. Yuan, J.M. Tseng, C.M. She & Y.S. Duh, "Thermal runaway hazard analysis on Methyl Ethyl Ketone Peroxide with incompatible substances", *APSS*, pp. 9~13, 2003.
- 7) Seki Arkema Co., Ltd., *Certificate of Analysis*, Korea, 2004.
- 8) 陸演洙, 崔載旭, 全成均, *化學安全工學實驗*, pp. 124~125, 1997.
- 9) 陸演洙, 趙泰濟, 全成均, 俞龍鎬, *化學安全工學, 東和技術*, pp. 99~105, 1994.

- 10) 최재욱, 목연수, 정두균, H. Koseki, X. Li, Y. Iwata, “MEKPO와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>혼합물의 위험특성과 압력거동에 관한 연구”, 한국안전학회 춘계학술 발표논문집, pp. 456~461, 2003.
- 11) 임종수, 최재욱, 목연수, 이내우, 이동훈, 정두균, “MEKPO와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>혼합물의 위험특성에 관한 연구”, 한국안전학회 춘계학술 발표논문집, pp. 53~56, 2002.
- 12) 柳生昭三, 發火溫度の測定データ (1), 安全工學, 安全工學協會, pp. 93~95, 1972.