

MEK-PO 분해 폭발사고 사례 연구

김관응 · 이근원 · 김기영* · 박상현

한국산업안전공단 산업안전보건연구원 · *한국산업안전공단

1. 서 론

유기과산화물은 분자구조내에 과산화결합(Peroxy, -O-O-)을 갖고 있는 유기화합물로서 매우 불안정한 과산화수소(H-O-O-H)의 유도체이다. 과산화물을 특징 짓는 산소-산소(-O-O-) 과산화결합은 C-H, C-O, C-C 등의 결합에 비하여 결합에너지가 작아서 열이나 빛에 의해서 쉽게 균형분해(Homolysis)가 일어나 두 개의 유리기인 라디칼(Free radical)을 생성하게 되는데, 이때 생성된 라디칼은 비닐중합반응을 개시시킬 수 있고, 또한 다른 자유 라디칼 반응을 유발시킬 수 있다. 과산화기의 불안정성으로 인한 가열이나 충격, 마찰 시 격렬한 폭발위험성 때문에 유기과산화물은 산안법, 소방법 등에서 위험물로서 법적인 규제를 받고 있다. 2000년 현재 국내 유기과산화물의 전체 유통량은 약 34여종에 10,000여톤으로 추정되며 국내에서 25여종 약 5,000톤이 생산되고 있고 9종 약 5,000톤이 수입되고 있는 것으로 파악되고 있다. 주로 수지와 페인트, 접착제 제조업체 등 여러 분야에서 개시제나 경화제 등으로 널리 쓰이고 있다^{1~3)}. 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드(Methylethylketone peroxide, MEP-PO)는 불포화 폴리에스테르수지(UPR)의 촉매로 사용되는데, 주로 경화제 탱크, 내외장제, 인조대리석, 욕조 등 건설 관련 용도가 수요의 70%를 차지하고 있으며 유통량은 2000년 약1,200톤 이상 국내에서 생산하여 시판 및 수출되었다. 유기과산화물에 의한 사고는 국내외에서 계속해서 보고되고 있는데, Ta-Cheng Ho, Yih-Shing Duh 의 보고⁴⁾에 의하면 타이완에서 1978~1996사이에 발생한 유기과산화물에 의한 열폭발 사고 10건 중에서 4건이 MEK-PO에 의한 대폭발사고로 156명이 부상을 당했으며 55명이 사망하였다. 일본, 미국, 등에서 발생한 유기과산화물로 인한 사고 사례⁵⁾에서는 합성된 유기과산화물을 재결정, 건조, 배합 그리고 소분하는 과정에서의 사고가 대부분이었다. 국내에서는 2000년 8월 전남 여수시 여천공단에 소재한 유기과산화물 제조업체의 MEK-PO 제조공정에서 MEK-PO의 급격한 분해폭발사고가 발생하여 근로자 6명이 부상하고 19명이 부상당했으며, 공정건물과 공정설비의 완전 파손 및 인근 7개 공장이 부분적으로 파손되는 사고가 발생하였다. 산업안전공단의 중대산업사고 조사 보고서의 사고원인 분석에 의하면, 사고원인을 저장조내의 MEK-PO가 이물질(異物質)과의 접촉에 의한 분해폭발, MEK-PO의 누출에 의한 화재, 폭발, 저장조의 자켓에 온수공급으로 인한 분해폭발, 원료인 MEK(Methylethylketone)에 이물질 존재 및 중간생성물 저장조에서 적절한 중화처리하지 않아 잔존황산과 MEK-PO가 분해폭발을 일으켰을 경우 등 5가지로 가정하

였으나 검토 결과 잔존황산에 의한 MEK-PO의 분해폭발의 가능성이 가장 큰 것으로 추정하였다. 본 연구에서는 MEK-PO와 황산용액의 혼합 시 분해개시온도 및 발열량의 변화를 측정하여 분해의 용이성의 변화에 대해서 규명하고, 단열열량계인 가속속도열량계(ARC)에 의한 혼합용액의 단열조건하에서의 위험성을 평가하여 잔존황산에 의한 MEK-PO의 분해폭발의 가능성에 대한 타당성을 검토하여 유기과산화물에 의한 재해 예방에 활용하고자 한다.

2. 실험장치 및 실험방법

2.1. DSC(시차주사열량계)

MEK-PO의 분해용이성에 미치는 황산용액의 영향을 파악하기 위하여 열분해 실험에 사용된 열분석 장치는 미국 TA Instruments Inc.의 DSC 2910 모델을 이용하였다. MEK-PO(55%)와 황산용액을 혼합, 교반 후 유기층을 10°C/min의 승온속도로 가열하여 시료의 분해위험성을 평가하였으며, 열분석 방법은 다음과 같다.

- 1) MEK-PO(55%)에 황산(98%) 0.01, 0.1, 1, 3, 6-N용액을 동량(1:1, w/w) 혼합 후 1시간 정도 교반, 정지 후 유기층을 사용하였다.
- 2) DSC의 시료용기는 알루미늄 재질(Co-Al, 내압 2~3기압)⁶⁾의 Hermetic pan을 이용하였고, 1.5~2.5mg의 시료를 취하여 시료용기에 넣고 Encapsulating press기를 이용 밀봉하여 사용하였으며, 질소분위기(유량 50~60ml/min)에서 승온속도 10°C/min으로 하여 30~250°C 온도범위에서 측정하였다.
- 3) DSC에서의 열량측정은 Indium metal(m.p 156.4°C, 용해열 781cal/mol)⁷⁾을 이용하여 열량을 보정한 후 사용하였으며, 분해개시온도 및 반응열을 측정하였다.

2.2 ARC(가속속도열량계)

MEK-PO(55%)과 황산(H₂SO₄)의 혼합용액의 분해폭발 위험성을 평가하기 위해서 단열형 열량계인 ARC(가속속도측정기)를 사용하였다. ARC⁸⁻⁹⁾는 미국CSI(Columbia Scientific Industries)사 제품을 영국 THT(Thermal Hazard Technology)에서 리모델링하여 이용하였다. 시료용기(Bomb)는 구형(球型) Hastelloy-c bomb(무게 16~20g, 내부 직경 25mm, 내용적 8.6ml, 두께 0.8mm, Stem 3.17mm, 내압 >700 Bar)를 사용하였다. ARC는 Calibration하여 보정하였고, 표준용액인 20% DTBP/toluene 로 신뢰성을 검증 후 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

- 1) MEK-PO(55%)에 0.01, 1, 6N 황산용액을 약 2g씩 혼합하여 Bomb에 넣어 공기분위기에서 측정하였다.
- 2) ARC 측정조건은 초기설정온도 30°C, 종료온도 300°C, 자기발열검출온도(Slope sensitivity) 0.02°C/min, Heating step 5°C, 대기시간(Wait time) 15min의 조건으로 하여 측정하였다.

2.3. 실험재료

실험에 사용한 MEK-PO는 국내에서 주로 에폭시 경화촉진제, 가소제, 자동차 도료 용 첨가제 등의 용도로 사용되고 있으며, 서론에서 기술한 사고회사에서 제조된 순도 55%의 액체를 사용하였다. MEK-PO는 퍼옥사이드(Peroxide) 및 하이드로퍼옥사이드(Hydroperoxide)의 혼합물로 알려지고 있으며 물질들의 조성은 제법에 따라 차이가 난다⁵⁾.

MEK PO는 인화점이 58℃이고 자기가속분해온도(SADT)가 60~71℃인 무색, 유상(油狀) 액체인 가연성물질로서 충격에 극히 예민하다³⁾. 강산, 강알카리, 산화제, 전이금속(Transition metal)의 염과 환원성물질 등과 접촉 시 폭발적인 분해를 일으킨다. 알카리 금속 및 알카리토금속의 수산화물의 경우 MEK PO의 분해를 현저하게 촉진시킨다⁵⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1. DSC에 의한 열분석

질소분위중에서 MEK-PO(55%)에 황산용액의 농도를 0.01, 0.1, 1, 3, 6-N로 변화시켜 혼합 후 유기층만을 열분석했을때의 분석결과를 Table 1에 나타내었고, Fig. 1에는 MEK-PO의 열분해 그래프를 나타내었다. 안정제 DMP(Dimethylphthalate)로 희석된 55% MEK-PO는 96.9℃에서 분해가 시작되나 0.01, 0.1, 1, 3, 6-N 황산용액이 혼합되면 농도가 증가할수록 61.6, 51.2, 48.1, 41.6, 39.6℃로 분해개시온도(T_a)가 저온으로 이동한다. 또한 활성화에너지(E_a)도 33.7kcal/mol에서 황산용액의 농도가 증가할수록 31.8, 30.7, 27.5, 23.7, 19.5kcal/mol로 감소한다. 한편, 분해결과 생성된 발열량은 193.8cal/g에서 황산용액의 농도가 증가할수록 242.8, 307.2, 342.1, 410.2, 550.1cal/g으로 증가한다. MEK-PO 제조공정을 검토해보면, 안정제인 DMP와 과산화수소(H_2O_2) 그리고 촉매인 황산(H_2SO_4)을 반응기에 넣고 교반하면서 원료물질인 MEK(Methylethylketone)를 4℃, 상압에서 넣는다. 상온, 상압에서 폐산을 분리하고 30℃, 상압에서 $CaCO_3$ 로 중화후 12시간 숙성시킨다. 이때 온도는 30℃를 유지하고 Spec. 조정을 위해 다른 저장조로 이송한다. 폭발사고는 숙성과정중에 발생하였는지, 숙성후 Spec. 조정을 위해 다른저장조로 이송과정에서 발생하였는지 분명하지 않다. 실험결과로부터 숙성과정중에 있는 반응용액속에 미량의 황산이 중화처리 되지 않고 남아있었다면 잔존황산의 영향을 받아 분해가 촉진되었을 가능성이 있다. 이때 $CaCO_3$ 는 MEK-PO의 분해에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

3.2. ARC에 의한 단열분석

공기분위중에서 MEK-PO(55%)에 황산용액의 농도를 0.01, 1, 6-N로 변화시켜

Table 1. Influence of H₂SO₄ concentration on thermal analysis of MEKPO (55%) by DSC

Sample	Onset temp., T _a (°C)	Peak temp., T _m (°C)	Activation energy, E _a (kcal/mol)	Heat of reaction, Q (cal/g)
MEKPO	96.9	154.2	33.7	193.8
MEKPO +6N-H ₂ SO ₄	39.6	101.5	19.5	550.1
MEKPO +3N-H ₂ SO ₄	41.6	97.6	23.7	410.2
MEKPO +1N-H ₂ SO ₄	48.1	95.2	27.5	342.1
MEKPO +0.1N-H ₂ SO ₄	51.2	92.1	30.7	307.2
MEKPO +0.01N-H ₂ SO ₄	61.6	90.7	31.8	242.8

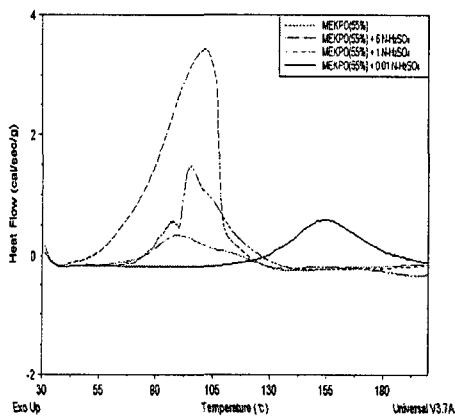


Fig. 1. Influence of H₂SO₄ conc'n on the DSC curves in thermal analysis of MEK-PO by DSC

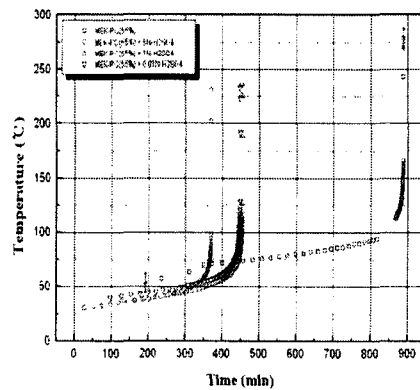


Fig. 2. Influence of H₂SO₄ conc'n on the ARC curves in adiabatic thermal analysis of MEK-PO by ARC

1:1(w/w)로 혼합 후 교반한 다음 시료를 ARC용 용기(Bomb)에 넣고 단일분석했을때의 분석결과를 Table 2에 나타내었고, Fig. 2에는 MEK-PO의 열분해 그래프중 시간에 대한 온도변화 곡선을 나타내었다. 단일조건에서 MEK-PO(55%)는 51.1°C에서 자기발열을 시작하고 0.01, 1, 6-N의 H₂SO₄용액이 혼합되면 발열개시온도(Onset temperature)는 40.2, 38.0, 34.7°C로 저온으로 내려간다. 분해속도가 최고로 되는 온도인 발열최고온도(T_{max})도 242.2°C에서 200°C까지 낮아진다. 이때 발열최고속도는 1,057.7(°C/min)에서 6-N H₂SO₄의 경우 1,455.9(°C/min)까지 상승한다. 최고압력도 65bar에서 87.5, 92.4, 110.6bar로 증가한다. 단일에 의해서 온도는 약 200°C증가되고 반응열도 357.1cal/mol에서 1,100, 1,190,

Table 2. Influence of H₂SO₄ conc'n on adiabatic thermal analysis of MEKPO (55%) by ARC

Results	MEKPO(55%)			
	-	6N-H ₂ SO ₄	1N-H ₂ SO ₄	0.01N-H ₂ SO ₄
Onset. Temp(°C)	51.1	34.7	38.0	40.2
Onset. T. Rate (°C/min)	0.022	0.042	0.030	0.032
Max. Rate Temp (°C)	242.2	202.1	189.2	194.2
Max. T. Rate (°C/min)	1,057.7	1,455.9	783.3	502.6
Max. P. Rate (bar/min)	1,140.3	1,330.8	764.7	344.8
Final Temp. (°C)	276.9	231.0	236.7	232.9
Max pres.(bar)	65.8	110.6	92.4	87.5
Adiab Temp Rise (°C)	225.7	196.3	198.6	192.7
Total Enthalpy (KJ/mol)	3.6	11.1	10.5	10.7
Heat of Reaction (cal/mol)	357.1	1,215.0	1,190.0	1,100.0
Act. Energy (kcal/mol)	27.8	23.0	23.8	25.2
Reactor order	1.02	2.0	1.9	2.1
t _{mr} (min)	696.2 (11시간 36분)	249.4 (4시간 9분)	318.4 (5시간 18분)	351.0 (5시간 51분)

1,215cal/mol로 크게 증가한다. 활성화에너지(E_a)도 27.8kcal/mol에서 25.2, 23.8, 23.0으로 작아지고 있다. MEK-PO(55%)만을 열분해시켰을 때는 반응이 1차반응으로 진행되나 H₂SO₄가 혼합된 경우에는 2차 반응으로 진행됨 알 수 있다. 또한 발열개시부터 발열최고온도에 도달하기까지의 시간(t_{mr})도 696.2분에서 351, 318, 249분으로 단축되고 있다.

4. 결론

MEK-PO(55%)의 열안정성에 미치는 H₂SO₄의 영향을 평가하기 위하여, H₂SO₄의 농도를 변화시켜가면서 혼합 후 열분해위험성의 변화를 DSC 및 ARC로 측정, 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) MEK-PO의 열분해특성에 미치는 H₂SO₄의 영향은 DSC 측정결과 H₂SO₄의 농도가 증가할수록 분해개시온도(T_a)는 96.9°C에서 61.6, 51.2, 48.1, 41.6, 39.6°C로 낮아지고 있으며, 활성화에너지(E_a)도 33.7kcal/mol에서 황산용액의 농도가 증가할수록 31.8, 30.7, 27.5, 23.7, 19.5kcal/mol로 감소하는 것으로 보아 H₂SO₄의 농도가 증가할수록 분해반응이 보다 용이하게 발생할 수 있음을 보여주고 있다.
- 2) 분해결과 생성된 발열량도 193.8cal/g에서 황산용액의 농도가 증가할수록 242.8, 307.2, 342.1, 410.2, 550.1cal/g으로 크게 증가하고 있어 H₂SO₄의 농도가 증가할수록 분해위력은 크게 증가함을 보여주고 있다.
- 3) 단열조건에서 MEK-PO(55%)는 51.1°C에서 분해가 시작되나 0.01, 1, 6-N의 H₂SO₄ 용액이 혼합되면 분해개시온도는 40.2, 38.0, 34.7°C로 낮아지고, 활성화에너지(E_a)도 27.8kcal/mol에서 25.2, 23.8, 23.0으로 작아지고 있어 분해의 용이성이 크게 증가한다.

4) 단열에 의해 온도는 약 200℃ 증가되고 반응열도 357.1cal/mol에서 1,100, 1,190, 1,215cal/mol로 크게 증가하고 있고, 발생되는 분해최고압력도 65bar에서 87.5, 92.4, 110.6bar로 증가하여 분해로 인한 폭발위력도 크게 증가하고 있다.

5) MEK-PO는 ARC분석결과, 분해반응이 1차반응으로 진행되나 H₂SO₄가 혼합된 경우에는 2차 반응으로 진행될 수 있었고, 발열개시부터 발열최고온도에 도달하기까지의 시간(tmr)도 696.2분에서 351, 318, 249분으로 단축되고 있어 위험성이 크게 증가한다고 할 수 있다.

반응기에서 교반이 불충분하거나 이루어지고 있지 않을 때와 저장상태는 단열상태로 간주하여 위험성을 평가하고 있다. MEK-PO(55%)제조과정 중 숙성과정중에 있는 반응용액이 단열상태에 준하는 상태에 있었고, 용액속에 미량의 황산이 중화처리 되지 않고 남아있었다면 잔존황산의 영향을 받아 분해가 촉진되었고 단열상태에서 분해열이 축적되어 30℃ 이상으로 상승하여 정치 또는 이송 중 폭발할 수도 있었을 것으로 추정된다.

참고문헌

- 1) 有機過酸化物 “その化學と工業的利用”, 有機過酸化物研究グループ編. 化學工業社
- 2) 有機過酸化物. 化藥ヌーソー株式會社
- 3) 有機過酸化物. 日本油脂
- 4) Ta-Cheng Ho and Yih-Shing Duh, “Case Studies of Incidents in Runaway Reactions and Emergency Relief”, Process Safety Progress, Vol.17, No.4, pp.259~262, 1998
- 5) 化學防災指針. 日本化學會 編. 丸善株式會社
- 6) Bailey, P.S. et. al., J. Chem. Educ., Vol.52, pp.525~, 1975.
- 7) Leleu, Cahiers, Vol.99, pp.279~, 1980.
- 8) D.I.Townsend, J.C.Tou, “Thermal Hazard Evaluation by ARC”, Thermochemica Acta, Vol.37, pp.1-30, 1980.
- 9) Kwan-Eung Kim, Keun-Won Lee, “ A Study on the thermal Decomposition Characteristics of Nitrophenylhydrazine” , J. of the Kiis, Vol.16, No.2, pp. 75-79, 2001.