

Methyl Ethyl Ketone(MEK)의 화재 및 폭발 특성에 관한 연구

하동명 · 이수경*

세명대학교 안전공학과 · *서울산업대학교 안전공학과

1. 서론

화학물질로부터 새로운 제품을 만들거나, 분자구조를 변형시키는데 열과 압력을 사용하는 공정은 어디서나 유독성 또는 가연성 액체, 기체 등에 의한 화재, 폭발, 유출 등의 가능성이 항상 존재한다. 화학공장은 고도의 기술 집약적 장치산업으로서 여러 종류의 화학물질인 원료, 중간제품, 첨가제, 용제 및 완제품의 형태로 수송, 저장 및 취급하고 있으며, 그 보유량이 많고 시스템이 복잡하여 위험물의 누출 또는 화재 및 폭발과 같은 사고가 발생할 경우에는 공장 내의 근로자뿐만 아니라, 공장 인근의 주민 및 환경에까지 막대한 영향을 끼치게 된다. 따라서 취급 물질의 연소 위험성 파악은 공정의 안전 확보에 가장 중요한 문제이다¹⁾.

화재 및 폭발 예방의 중요성을 인식하면, 완전하지 않은 예측식을 사용하기보다는 실험에 의해 확인하는 것이 바람직하나, 부득이 하게 실험 여건이 좋지 않은 경우 예측식을 사용하여 안전을 확보할 수밖에 없다. 따라서 이론을 이용한 예측식으로 가연성물질의 위험성 예측은 안전을 확보하는 한 부분으로 이용되고 있다. 실제와 가까운 경험식을 사용하는 것은 실험에 소요되는 시간, 노력 및 경비를 줄일 수 있으며, 또한 중요한 것은 상황에 따라 제한된 실험을 할 수밖에 없는 경우 실험에서 얻어진 측정 결과의 신뢰성 고찰을 뒷받침해 준다.

본 연구에서는 기존의 연구들을 근거로 가연성물질 가운데 화학공정에서 용제 및 중간제품으로 널리 사용되고 있는 MEK(methyl ethyl ketone)의 화재 및 폭발 특성치를 고찰하여 산업 현장에서 안전을 확보할 수 있는 기초 자료로 이용하는데 목적이 있다.

2. MEK의 화재 및 폭발 특성치

연소특성들 가운데 폭발한계의 온도 및 압력 영향에 관한 연구는 매우 중요하고, 실험시 화염의 전파 방향 및 인자에 의한 연구가 필요하다. 또한 최소자연발화점 역시 발화원의 종류에 따라 발화점이 달라지기 때문에 이에 대한 고찰도 필요하므로 이에 대한 기존의 연구 결과를 검토하고자 한다.

2.1 화염전파 방향에 따른 폭발한계

폭발한계는 실험에 있어 점화원의 위치에 따라 폭발한계 값이 달라지는데, 일반적으로 폭

발범위는 점화시 화염이 위쪽으로 올라가는 상향전파에서는 폭발하한계가 낮고, 상한계가 높다. 그러나 화염이 아래쪽으로 내려가는 하향전파에서는 하한계가 높고, 상한계가 낮으며, 수평전파에서는 중간값을 나타낸다²⁻⁴⁾.

Table 1. Explosive limits by means of the direction of flame propagation for MEK in air

Vessel state	Direction of propagation	Tube[cm or L]		Explosive Limits [vol%]	
		Diameter	Length	Lower	Upper
Confined tube	Upwards	10.2	96	1.81	9.5
		7.5	150	1.97	10.0
		5.0	150	2.05	11.5
		5.0	91	2.15	11.5
		2.5	150	2.12	6.6
	Horizontal	7.5	150	1.97	10.2
		5.0	150	2.05	8.5
		5.0	91	2.25	10.5
		2.5	150	2.12	6.6
	Downwards	7.5	150	2.05	7.6
		5.0	150	2.10	7.4
		5.0	91	2.40	5.8
2.5		150	2.17	6.3	
Sphere	Upwards	20L		-	-
	Downwards			-	-
Vertical tube	U.S. Bureau of Mines	1.5m		-	-

2.2 폭발한계의 온도의존성

Zabetakis 등은 Burgess-Wheeler 법칙을 이용하여 탄화수소의 폭발한계 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다⁵⁾.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.21 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (1)$$

또한 Zabetakis는 폭발하한계에서의 온도의존성을 고찰하기 위해 연소열, 폭발한계, 비열 그리고 폭발하한계에서의 화염온도 1300℃라는 가정하여 다음과 같은 식을 제시하였다⁶⁾.

$$L_i(t) = L_{25} [1 - 7.8 \times 10^{-4} (t - 25)] \quad (2)$$

Hustad 등은 탄화수소화합물의 폭발한계의 온도의존식을 다음과 같이 제시하였다⁷⁾.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 0.00085(t - 25)] \quad (3)$$

Ha는 4개의 식을 평균하여 다음과 같은 식을 제시하였다⁸⁾.

$$L_i(t) = L_{25}[1 - 7.69 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (4)$$

최근에 Cashdollar은 다음과 같은 Burgess-Wheeler식을 수정하여 고온에서의 폭발한계를 예측하는 식을 제시하였다⁹⁾.

$$C_T = C_{T_0} \left(\frac{273 + T_0}{273 + T} \right) [1 - 0.000072(T - T_0)] \quad (5)$$

여기서 C_T 는 온도 T 에서 질량농도[g/m³]에 의한 폭발하한계, C_{T_0} 는 온도 T_0 에서 폭발하한계, 온도는 °C이다.

2.3 MEK의 인화점과 자연발화점

인화점은 가연성액체의 화재 위험성을 나타내는 지표로, 가연성액체 액면 가까이서 인화할 때 필요한 증기를 발산하는 액체의 최저온도로 정의된다. 인화점은 하부인화점(lower flash point)과 상부인화점(upper flash point)으로 나뉘며, 일반적으로 인화점이란 하부인화점을 말한다. 인화점 측정 방법으로는 Tag방식, Pensky-Martens방식, Cleveland개방식, Abel방식 그리고 Setaflash방식 등이 있으며, 장치에 따라 다른 값을 갖는다. Table 2에 각 문헌에 제시된 인화점 자료를 나타내었다.

Table 2. The flash point of several reported data for MEK

Compound	Flash point [°C]				
	NFPA	Sigma	SFPE	CRC	Lange
MEK(°C)	-9	-3	-2(C.C), 1(O.C.)	-9	11(C.C.)

자연발화온도는 다른 곳에 아무런 화원을 주지 않고 공기 속의 상온에서 주위로부터 발생되는 열로부터 가연물이 자발적으로 점화되는 온도를 말한다. 자연발화온도는 연료의 구조, 개시온도, 화학양론비, 용기의 크기, 촉매, 유속, 가연속도, 가열원의 종류 그리고 지연시간 등 많은 인자에 의존한다. 그 동안 제시된 톨루엔의 자연발화점을 정리하여 Table 3에 나타내었다. 문헌값 가운데 NFPA, Sigma, Hilado, SFPE, Scott, Lees 등의 자연발화온도는 가연물에 모든 열면을 설치하여 얻은 자료이다⁸⁻¹⁰⁾.

Table 3. The autoignition temperature of several reported data for MEK

Compound	AIT[°C]					
	NFPA	Sigma	Hilado	SFPE	Lees	Scott
MEK	440	516	404	404	550	514

3. MEK의 화재 및 폭발 특성치 고찰

3.1 MEK의 폭발한계

폭발한계의 자료를 검토한 결과 실험장치의 크기나 모양 그리고 화염점과방향에 따라 달라진다는 사실은 Table 1에서 알 수 있었다. 그 동안 공정에서 안전을 위해 폭발하한계의 자료를 인용하고 있는데 하한계는 1.8 vol%를, 상한계는 9.5vol%를 많이 인용하였다. 그러나 최근 문헌을 검토한 결과 공정의 안전을 위해서는 하한계 1.80vol%, 상한계 약 11vol%를 사용하는 것이 바람직하다.

3.2 MEK의 폭발한계 온도의존식

본 연구에서는 문헌의 자료¹⁰⁾를 이용하여 기존의 추산식을 검토한 결과 문헌값은 추산값과 큰 차이를 보이므로 다음과 같은 새로운 추산식을 제시한다.

$$L_i(t) = L_{25} [1.0175 - 1.5454 \times 10^{-4}(t - 25)] \quad (6)$$

식 (6)에 의한 추산값과 Zabetakis가 제시한 식 (2)에 의한 추산값을 문헌값과 비교하여 Table 4에 나타내었다. 본 연구에서 제시한 식이 기존에 제시한 식보다 문헌값과 훨씬 일치함을 보여주고 있다.

Table 4. Comparison of A.A.D. of the LEL with temperature variation using several correlation for MEK

No.	Temp.(°C)	LEL	Eqn.(2)	Eqn.(6)
1	25	1.83	1.83	1.86
2	100	1.70	1.73	1.64
3	150	1.50	1.67	1.50
4	200	1.33	1.60	1.35
A.A.D.	-	-	0.12	0.03

3.3 MEK의 인화점 고찰

다른 가연성 액체와 다르게 톨루엔의 경우 위험 특성치를 나타내는 대표적인 문헌들에서 밀폐식 인화점을 모두 약 -9°C로 제시되고 있다. 개방식 인화점인 경우는 1°C로 제시되고 있으나, -9°C를 사용하는 것이 공정의 안전을 확보하는 바람직하다고 본다.

3.4 MEK의 자연발화점 고찰

MEK의 자연발화점은 여러 문헌을 고찰한 결과 제시된 자료들은 큰 차이를 보이고 있으나, SFPE handbook과 Hilado 문헌에서는 404°C를 제시하고 있으나, NFPA handbook에서는 440°C 그리고 다른 문헌에서 약 500°C를 제시하고 있는 특징을 보이고 있다.

이에 대해 구체적인 고찰을 위해서 최근에 사용되고 있는 ASTM E659-78 표준 장치를 사용하여 실험적 고찰을 하는 것이 바람직하다.

4. 결 론

MEK(methyl ethyl ketone)의 화재 및 폭발 특성치를 여러 문헌을 통해 고찰하고, 자연발화점 및 폭발한계의 온도 및 압력의존성의 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 폭발한계의 문헌을 고찰한 결과 안전을 위해서는 MEK의 폭발하한계는 1.80vol%, 상한계는 약 11.0vol% 를 사용하는 것이 바람직하다.

2) MEK의 새로운 폭발한계 온도의존식은 다음과 같다.

$$L_i(t) = L_{25} [1.0175 - 1.5454 \times 10^{-4}(t - 25)]$$

3) MEK의 자연발화점은 여러 문헌을 고찰한 결과 제시된 자료들은 큰 차이를 보이고 있으나, SFPE hadnbook과 Hilado 문헌에서는 404°C를 제시하고 있으나, NFPA handbook에서는 440°C 그리고 다른 문헌에서 약 500°C를 제시하고 있는 특징을 나타내고 있으므로 이에 관한 실험적 연구가 필요하다.

참고문헌

- 1) 하동명, "가연성물질의 폭발안전특성치 고찰", 한국산업안전학회, 한국산업안전기술지, Vol. 1, No. 1, pp. 40-48, 2001.
- 2) 柳生昭三, "蒸氣の爆發限界", 安全工學協會, 1979.
- 3) K.L. Cashdollar et al., "Flammability of Methane, propane, and Hydrogen Gases", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3-5, pp. 327-340, 2000.
- 4) L.G. Britton, "Two Hundred Years of Flammable Limits", Process Safety Progress, Vol. 12, No.1, pp. 1-11, 2002.
- 5) G.M. Zabetakis, "Flammability Characteristics of Combustible Gases and Vapors", US Bureau of Mines, Bulletin, 1965.
- 6) J.E. Hustad and O.K. Sonju, "Experimental Studies of Lower Flammability Limits of Gases and Mixtures of Gases at Elevated Temperature", Combustion and Flame, Vol. 71, pp. 283-294, 1988.
- 7) K.L. Cashdollar, "Overview of Dust Explosibility Characteristics", J. of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 13, No. 3-5, pp. 183-199, 2000.

- 8) NFPA, "Fire Hazard Properties of Flammable Liquid, Gases, and Volatile Solids", NFPA 325M, NFPA, 1991.
- 9) A. M. Kanury "SFPE Handbook of Fire Protection Engineering ; Ignition of Liquid Fuels", 2nd Ed., SFPE, 1995.
- 10) R. E. Lenga and K. L. Votoupal, "The Sigma Aldrich Library of Regulatory and Safety Data, Volume I ~ III", Sigma Chemical Company and Aldrich Chemical Company Inc., 1993.