

메틸에틸케톤 퍼옥사이드의 위험성평가에 관한 연구

목 연 수

부경대학교

(2005. 7. 20. 접수 / 2005. 10. 31. 채택)

A Study on Risk Assessment of Methyl Ethyl Ketone Peroxide

Yun-Soo Mok

Pukyong National University

(Received July 20, 2005 / Accepted October 31, 2005)

Abstract : To evaluate characteristics of explosion hazard of Methyl Ethyl Ketone Peroxide, MCPVT was used for this study. In result, maximum explosion pressure and maximum explosion pressure rising velocity of MEK-PO were 12.1kgf/cm^2 and $106.81\text{kgf/cm}^2/\text{s}$. As a result of adding metal powder to estimate hazard of explosion, the maximum explosion pressure and maximum explosion pressure rising velocity according to adding Fe powder in MEK-PO increased. In opposite, those decreased resulting in adding Ca powder in MEK-PO.

Key Words : explosion pressure rising velocity, maximum explosion pressure, MCPVT, methyl ethyl ketone peroxide

1. 서 론

산업이 고도로 발달함에 따라 유기화합물의 소비는 매년 증가하고 있으며, 특히 여러 산업분야 중에서도 이화학산업의 발달로 다양하고 새로운 물질이 개발되고 있다. 이러한 화학물질 중에서도 유기과산화물은 반응개시제, 가교제, 경화제 등의 다양한 용도로 사용되고 있으며^{1,2)}, 산업이 더욱 발전함에 따라 유기과산화물의 소비도 매년 증가하고 있다. 유기과산화물은 제조과정이 매우 복잡하여 이에 따른 위험성이 매우 높지만 대부분이 생활필수품의 원료로서 반드시 필요한 산업분야이다. 이 유기과산화물 중에서 Methyl Ethyl Ketone Peroxide(이하 MEK-PO)는 국내에서 약 1200톤이 제조되고 있으며, 이런 유기과산화물질은 물질 그 자체로서도 분해폭발 등의 위험성이 있기 때문에 Dimethyl Phthalate로서 60%이하로 희석시켜 유통되고 있다³⁾. 제조과정중에서 열이나 미량의 불순물이 혼입될 경우에 격렬한 반응으로 분해폭발을 일으켜 치명적인 피해를 발생시킬 수 있다⁴⁾.

또한 MEK-PO는 강력한 산화제이면서 가연성물

질로서 화기에 의해 쉽게 인화하여 격렬하게 연소하고, 충격·마찰 등에 의해 민감하며, 직사광선이나 금속물질과 접촉시 분해가 촉진되고 쉽게 폭발을 일으킬 수 있다⁵⁾.

MEK-PO는 메틸에틸케톤(이하 MEK)과 과산화수소(H_2O_2)가 반응하여 생성되는 과산화물의 일반적인 명칭이다. MEK-PO는 불포화폴리에스테르수지(Unsaturated Polyester Resin)를 제조할 때 촉매로 사용된다. 이 수지는 주로 경화제 탱크의 내외장재, 인조대리석, 욕조 등으로 매우 광범위하게 사용되고 있으며 건설관련 용도가 수요의 70%를 차지하고 있어서 유통량은 건설경기와도 연동되어 있다고 할 수 있으나, 대체적으로 화학공업에서 매우 광범위하게 사용하고 있다⁶⁾.

MEK-PO의 화재·폭발사고는 대만에서 1978~1996년 사이에 발생한 유기과산화물에 의한 열폭발 사고 10건 중에서 4건이 MEK-PO에 의한 폭발사고로 156명의 부상자와 55명이 사망하였고, 일본·미국 등에서 발생한 유기과산화물로 인한 24건의 사고사례 중 11건이 MEK-PO에 의한 사고였다⁷⁾. 국내에서는 2000년 8월 전남 여천 산업단지 내 H(주)의 폭발사고로 사망 6명, 부상 19명의 인적사고와 공장건물 및 공정설비가 완전 소손되어 약 60억원의

물적 피해가 발생되어 사회적으로 큰 물의를 일으킨 대표적인 MEK-PO의 사고가 있었다⁸⁾.

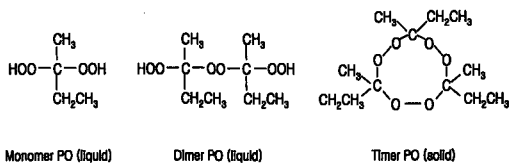
따라서 유기과산화물을 제조, 취급, 저장하는 회사에서는 그 물질의 분해폭발성에 관한 위험성 평가 시험을 행하고 그 자료를 확보함으로써 공정안전에 반영하여 안전한 조업이 행해질 수 있도록 하여야 하나, 아직 이런 실험적 자료를 자체적으로 확보하지 못한 상태에서 가동되고 있으며, 이에 대한 연구도 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 MEK-PO에 금속 물질이 접촉되었을 때 혼재위험성을 판단하기 위하여 Fe와 Ca의 분말을 첨가하여 폭발압력거동에 관한 연구를 행하였으며, 실제 MEK-PO를 취급하고자 하는 사업장에서 배관이나 반응기 등에서 석출될 수 있는 Fe 나 공업용수 중에 함유되어 있는 Ca에 의하여 분해될 위험성을 예측하기 위하여 소형압력용기 시험법에 의한 실험을 행하여 MEK-PO의 화재·폭발 사고의 예방을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 이론

2.1. MEK-PO의 성질

MEK-PO는 다음과 같이 3가지의 주된 구조를 가지는 여러 가지 이성체의 혼합물로 이루어져 있다.

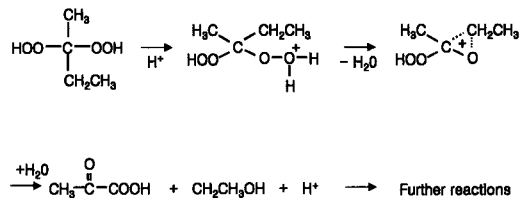


모든 이성체는 2개의 -O-O- 결합을 갖고 있으며 분자와 그들의 음이온은 강력한 친핵성을 띄고 있으며, 라디칼은 과산화물의 분해로부터 생성되어 열, 금속 및 금속이온이나 산 등에 의해 활성화될 수 있고 모든 분해반응은 격렬한 발열반응으로 다음의 3가지 형태를 가지고 있다.

- 1) 열분해반응 : MEK-PO의 열분해반응(Thermal decomposition reaction)은 unimolecular homolysis, molecularly assisted homolysis, 자유라디칼 분리 및 O-O 결합의 자유치환과 같은 4가지 형태의 균일분해반응을 포함하는 복잡한 분해를 일으키며, 일반적으로 MEK-PO의 분해는 극

소수의 unimolecular homolysis이며, 하이드로 퍼옥사이드, 알코올, 케톤, 카르복실산 등의 다른 분자와 아주 빠르게 molecularly assisted homolysis를 일으킨다.

- 2) 산화환원분해반응 : 산화환원분해반응(Redox decomposition reaction)은 금속 또는 금속이온의 혼입에 의한 산화-환원분해와 관계된다.
- 3) 산분해반응 : MEK-PO의 산분해반응(Acid decomposition reaction)은 하이드로 퍼옥사이드에 대한 산촉매 불균일 분해반응과 유사한 반응을 다음과 같이 일으킨다.



본 실험에서 사용된 MEK-PO는 중합개시제, 가교제 등의 용도로 사용되고 있으며 Seki Arkema Co., Ltd.에서 제조된 것이다. 대부분의 MEK-PO는 활성화산소량은 약 10.00~11.00%이며, 과산화물함량은 제조물의 대부분이 50.0~56.0%이지만, 본 실험에서 사용된 시료는 과산화물 함유량이 55%의 제품을 사용하였으며 반응성이 높기 때문에 이를 억제하기 위해 희석제로서 디메틸프탈레이트(DMP)가 45% 들어있다. NFPA(National Fire Protection Association)에는 반응성 분류가 4등급에 해당하는 것으로서 그 반응이 매우 민감하다. 특히 마찰 또는 가열에도 쉽게 폭발할 가능성이 지님으로 취급시 매우 주의를 요하고 있다. 아직까지는 OHSA(Office of Health and Social Affairs), NTP(National Toxicology Program), IARC(International Agency for Research on Cancer)에서는 발암의 위험성을 체시하고 있지 않다. 그러나 단기간 또는 장기간 노출되었을 때 기관지염, 신장손상, 실명 및 소화장애 등의 치명적인 인체의 치명적인 손상을 가져올 수 있다.

2.2. 폭발압력과 최대폭발압력상승속도

폭발에 영향을 미치는 두 개의 중요한 요인으로는 폭발압력과 폭발압력상승속도가 있으며, 먼저 폭발압력에 있어서 팽창효과는 연소 시에 발생하는 열 때문에 생기며, 어떤 경우에는 분자로부터 발생

하는 가스가 고온에 노출되어 발생할 수도 있다. 만약 발생된 가스가 폭발 시에 소모되지 않는다면 끝까지 잔존하여 최종적으로 가스의 최종 생성량에 기여하게 되고 팽창효과를 더욱 증가시킬 것이다.

또한 폭발은 그 진행속도가 대단히 빠른 것은 물론이고 폭발압력을 동반하는데, 폭발의 진행속도가 음속을 기준으로 하여 연소생성물의 속도가 음속보다 늦은 때를 폭연이라고 하고, 음속보다 빠르고 충격파를 동반하는 것을 폭굉이라 한다. 폭굉에서 팽창효과로 생기는 압축파 또는 충격파가 미연소의 가스층을 통과하여 이동하는 속도는 음속 이상이고, 1000~3500m/s에 달하는 것도 있다.

유기과산화물의 폭발적인 연소속도는 가스폭발에 비교하면 연소대의 길이가 짧고, 연소시간이 순간적이며, 발생에너지가 크기 때문에 가해지는 파괴력과 연소력은 오히려 가스 폭발보다 훨씬 크다.

또한 유기과산화물의 폭발 위험성 평가는 최대 폭발압력과 최대폭발압력상승속도의 수치가 대단히 중요하며, 분자의 조성과 열적 특성에 관한 지식으로만 산정하는 것이 불가능하기 때문에 실제 실험을 통해서 정확히 측정되어야 하며, 서로 다른 종류의 유기과산화물을 상호간 비교하고자 할 때에는, NFPA에서 제시하는 위험성 등급표기에 의한 폭발 감도를 나타내는 방법을 주로 이용한다.

3. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

MEK-PO에 금속을 첨가시켰을 경우에 발생하는 분해폭발의 위험성을 평가하기 위한 실험장치는 Fig. 1과 같다.

소형압력용기는 크기가 $\phi 33\text{mm} \times 160\text{mm}$ 인 밀폐형으로서 특수 제작된 스테인리스재질로서 제작하여 온도의 변화에 따른 압력의 변화와 압력상승속도를 예측하고 압력의 발생거동을 관찰하였다.

또한 MEK-PO의 온도 변화에 따른 압력의 변화와 압력상승속도를 예측하고 압력의 발생거동을 관찰하기 위해 소형압력용기 내부의 시료 셀에 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D. 1.0mm)을 설치하여 내부 온도의 변화를 측정하였으며, 압력을 측정하기 위해 압력센서는 Kyowa제 PGM-100KD를 사용하였고 온도센서와 압력센서로부터 발생하는 신호는 데이터화 할 수 있는 주문 제작 된 프로그램 TPMeas ((주)엘텍 인스트루먼트))를 사용하였다.

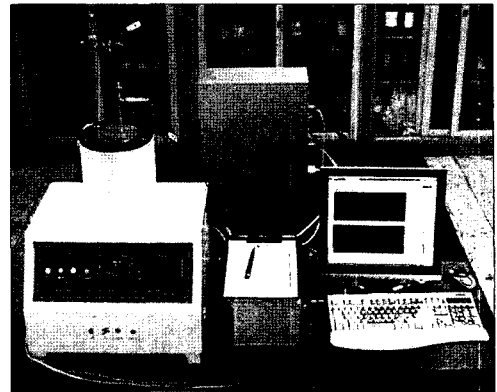


Fig. 1. The picture of experimental apparatus.

3.2. 실험방법

압력거동의 특성을 파악하기 위해 사용된 시료는 MEK-PO에 금속분말을 첨가하여 중량비에 의해 시료를 구분하였고, 여기에 사용된 금속분말은 Fuca Chemical Co., Ltd.에서 제조된 Iron-powder와 Junsei Chemical Co., Ltd.에 제조된 Ca를 사용하여 중량비 1wt%, 3wt%, 5wt%를 제조하였다.

혼합물질의 폭발특성을 파악하기 위하여 시료를 6mL의 유리컵에 넣은 후에 스테인리스 압력용기에 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 증가시킨다. 이후 급격한 압력과 온도의 변화가 일어나면 그 변화를 관찰하고, 전기로의 전원스위치를 끄고 완전히 냉각시킨 후 잔여 압력을 제거하고 내부를 깨끗이 청소한 후 1회의 실험을 종료하게 된다.

4. 결과 및 고찰

4.1. MCPVT에 의한 압력거동

Fig. 2는 MEK-PO 원액과 Fe분말을 첨가함에 따른 반응기내의 폭발압력을 나타내는 것으로 1wt%, 3wt%, 5wt%일 때 최대폭발압력은 각각 18.7kgf/cm^2 , 22.4kgf/cm^2 , 29.6kgf/cm^2 를 구하였다. 따라서 일반적으로 과산화물질을 Fe 화합물과 접촉할 경우 분해폭발이 용이한 것과 일치하고 있다.

Fig. 3은 Fig. 2에서의 시간에 대한 압력상승비를 나타내는 것으로서, 1wt%, 3wt%, 5wt% 일 때 최대 폭발압력상승속도는 각각 $135.6\text{kgf/cm}^2/\text{s}$, $259.1\text{kgf/cm}^2/\text{s}$

cm²/s, 424.1kgf/cm²/s로 나타났으며, 이것은 Fe의 첨가량이 증가할수록 MEK-PO의 위험성이 증가함을 보여주고 있다. 따라서 MEK-PO를 사용, 취급하는 공정에서는 반응기 내부에 존재하는 Fe성분에 의해서 위험성이 증가할 수 있음에 유의해야 한다.

Fig. 4는 MEK-PO 원액과 Ca분말을 1wt%, 3wt%, 5wt% 각각 첨가한 상태에서 시간에 따른 압력거동을 도시한 것으로서 MEK-PO원액은 시간의 변화에 따라 압력의 변화가 거의 없었으나 분해개시후 급격하게 압력이 증가되어 최대폭발압력 12.1kgf/cm²를 구하였다. 또한 Ca분말을 1wt%, 3wt% 및 5wt% 첨가시에는 Ca분말의 첨가량이 증가할수록 분해압력이 낮게 나타났다.

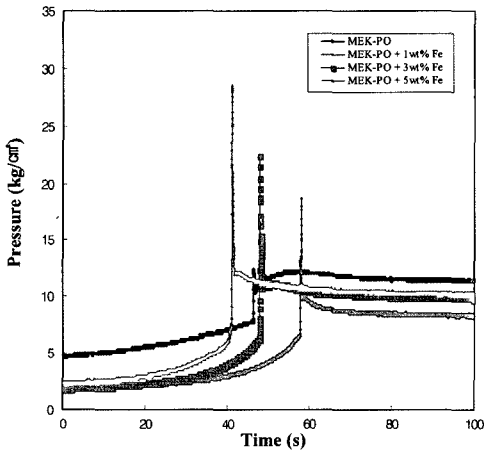


Fig. 2. Curves of pressure increasing behavior for MEK-PO + Fe.

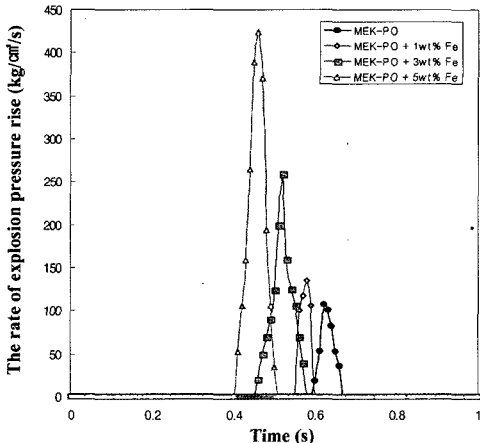


Fig. 3. Curves of explosion pressure rising velocity for MEK-PO+Fe.

이는 MEK-PO에 Ca분말을 첨가했을 경우 산과 반응성이 활발하게 진행되지만 알콜류 등과는 서서히 반응하여 CaCO₃의 형태로 침전이 생성됨으로 인하여 폭발압력이 감소되는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 Fig. 4에서의 시간에 대한 압력상승비를 나타내는 것으로서, MEK-PO원액과 Ca분말을 1wt%, 3wt%, 5wt%일 때 최대폭발압력상승속도는 각각 106.81kgf/cm²/s, 32.3kgf/cm²/s, 27.6kgf/cm²/s, 5.6kgf/cm²/s를 구하였다. 여기서 Ca이 첨가되었을 때, MEK-PO원액보다 급격히 폭발압력상승속도가 낮게 나타나는 것으로 보아 백색 탄산칼슘의 침전생성이 쉽게 되는 것으로 사료된다.

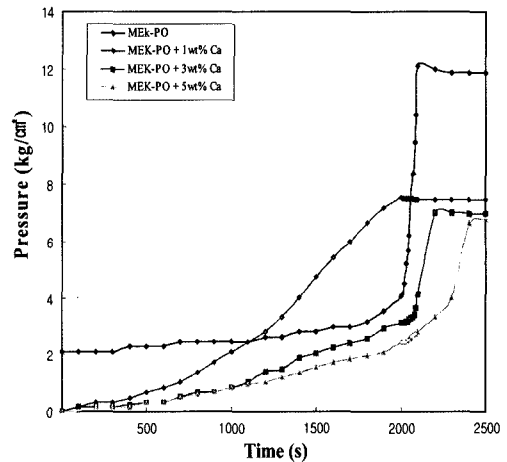


Fig. 4. Curves of pressure increasing behavior for MEK-PO+Ca.

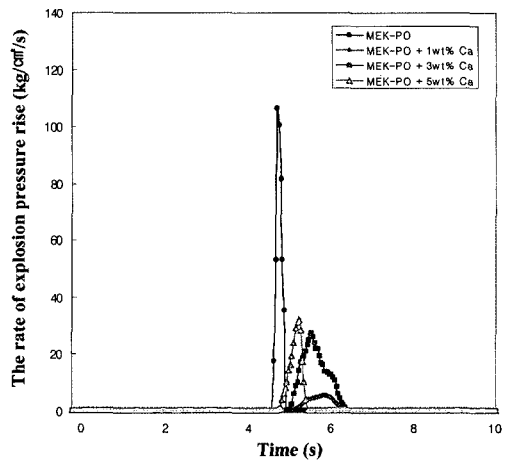


Fig. 5. Curves of explosion pressure rising velocity for MEK-PO+Fe.

4.2. 온도변화에 따른 압력거동

Fig. 6은 MEK-PO 원액과 Fe분말의 혼합물에 온도에 따른 압력거동을 나타낸 것으로서 MEK-PO에 1wt%, 3wt%, 5wt% Fe분말에 따라 202℃, 205℃, 211℃ 부근에서 최대폭발압력을 구하였으며, Fe분말이 많을수록 높은 온도에서 최대폭발압력이 나타나고 있다. 이는 Ca분말은 과산화물질과 반응할 경우 발색침전이 발생하지만 Fe분말은 반응성이 풍부하기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 7은 MEK-PO 원액과 Ca분말혼합물의 온도에 따른 압력거동을 나타낸 것으로 MEK-PO는 시험용기내의 온도증가에 따라 분해압력이 서서히 증가하여 150℃에서 분해압력이 증가속도가 빠르게 나타

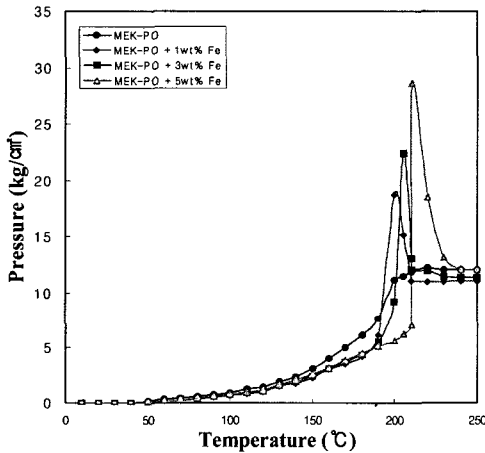


Fig. 6. Curves of pressure increasing behavior for temperature (MEK-PO+Fe).

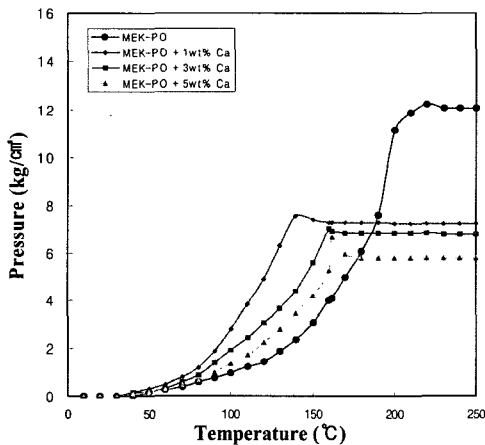


Fig. 7. Curves of pressure increasing behavior for temperature (MEK-PO+Ca).

나 211℃에서 최대폭발압력을 구하였다. 또한 Ca분말의 첨가시에는 동일한 온도에서는 분해압력이 높게 나타나고 있으나 140~160℃ 부근에서 최대폭발압력이 측정되었다. 이는 Ca의 첨가에 따라 다른 금속보다 반응의 속도가 느리게 진행된다가 CaCO₃의 생성에 의하여 MEK-PO보다 최대폭발압력이 낮게 나타나는 것으로 사료된다.

5. 결 론

MEK-PO와 금속분말을 혼합했을때의 폭발위험성을 평가하기 위하여 MCPVT에 의한 실험결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) MEK-PO의 Fe 첨가에 따른 최대폭발압력은 1wt%, 3wt%, 5wt% 첨가에 따라 18.7kgf/cm², 22.4kgf/cm², 28.6kgf/cm²로 폭발위험성이 증대하는 것으로 나타났으며, 관내 또는 반응기 내부의 Fe에 의한 위험성의 증대에 대해서 각별히 유의하여야 한다.

2) MEK-PO에 Ca 첨가에 따른 최대폭발압력은 원액, 1wt%, 3wt%, 5wt% 첨가에 따라 12.1kgf/cm², 7.57kgf/cm², 7.04kgf/cm², 6.69kgf/cm²로 위험성이 감소하고 있다.

3) MEK-PO에 Fe 및 Ca를 첨가한 혼합물의 최대폭발압력상승속도는 Fe의 경우 1wt%, 3wt%, 5wt% 일 때 135.35kgf/cm²/s, 259.07kgf/cm²/s, 424.18kgf/cm²/s를 구하였고, Ca의 경우 1wt%, 3wt%, 5wt% 일 때 32.3kgf/cm²/s, 27.8kgf/cm²/s, 5.6kgf/cm²/s를 구하였다.

4) 온도변화에 따른 폭발압력의 거동은 MEK-PO에 Fe 첨가 혼합물의 경우, 1wt%, 3wt%, 5wt% 각각 202℃, 205℃, 211℃와 Ca 첨가 혼합물의 경우, 1wt%, 3wt%, 5wt% 각각 142℃, 161℃, 162℃ 부근에서 최대폭발압력을 구하였다.

따라서 Fe 불순물이 반응기나 수송관내부에 존재할 경우 MEK-PO에 각별한 대한 주의가 필요하다.

감사의 글 : 이 논문은 2003년 부경대학교 발전기금 연구비에 의하여 연구되었음.

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) G. E. Kim, “A Study on the Chemical Incompatibility for Organic Peroxides”, *Occupational Safety & Health Research Institute*, 2003.
 - 4) *Thermal Decomposition Characteristics of Organic Peroxides*, *Occupational Safety & Health Research Institute*, 2001.
 - 5) 吳柏均, “危險物質論”, *技多利*, pp. 801~817, 1998.
 - 6) 최재욱, 목연수, 정두균, Hiroshi Koseki, Xinrui Li, Yusaku Iwata, “MEK-PO와 H₂SO₄ 혼합물의 위험 특성과 압력거동에 관한 연구”, *한국산업안전학회 춘계학술발표회 논문집*, pp. 456~461, 2003.
 - 7) 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.
 - 8) 정두균, 최재욱, 이인식, “황산의 첨가에 따른 Methyl Ethyl Ketone Peroxide 의 열분해 특성에 관한 연구”, *한국화재소방학회지*, 제18권, 제4호, pp. 52~56, 2004.