



화학사고 예방을 위한

FRP 적층용 화학물질의 물리적 위험성 평가

2019년도 화학물질 위험성평가 보고서

FRP 적층용 화학물질의 물리적 위험성 평가

요 약 문

2019년 4월 통영시 소재 FRP선 제조업체의 야외 선박 건조장에서 불포화폴리에스테르수지, 경화제 및 유리섬유 등을 이용한 FRP선 적층작업 중 화재가 발생하여 건조 선박 갑판 내부 15 m²가 소실되고 작업자 1명이 화상을 입었다. 본 위험성평가는 FRP 적층작업 중 발생한 폭발 및 화재사고 발생의 원인을 규명하고 안전대책에 대한 자료를 제시함으로써 해당 물질의 사용 및 취급과 관련된 사고 예방을 위한 기초자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되어졌으며, 해당 물질의 열적 위험성을 시험적으로 평가한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

비이커를 이용한 간이혼축시험 결과, 경화제에 이물질(수지, 경화제, 산화철 등) 투입시 이물질 주변에 지속적으로 기포가 관찰되었으나 급격한 온도상승이나 연기 발생은 보이지 않았다. 문헌에 의하면 소량에서는 연기만 발생하고 (300 ~ 500) g 정도의 사용에서 발화가 일어날 수 있는 것으로 알려져 실험실 스케일에서 이물질 혼축에 의해 발화로 이어지기에는 한계가 있었다.

개방형 pan을 이용하여 경화제와 이물질과의 혼합시 열적 변화 관찰을 위한 시차주사열량계(DSC) 스크리닝 시험 결과, 경화제의 발열개시온도는 101 °C인 반면, 경화제와 수지의 혼합물은 47 °C, 경화제와 반경화수지 혼합물은 38 °C로 발열개시온도가 현저히 낮아졌으며, 코팅목장갑과의 혼합물도 발열개시온도가 73 °C로 약 30 °C 낮아졌다.

밀폐형 고압 pan을 이용하여 경화제와 이물질 혼합물에 대해 시차주사열량계(DSC) 시험을 실시, 이들 결과를 이용하여 활성화에너지를 계산하고 화학물질의 열적위험성 평가지표인 TMR과 T_{D24}를 추정한 결과, 경화제의 TMR이 24시간이 되는 온도인 T_{D24}는 45 °C이며 60 °C에서 TMR이 3시간으로 SADT(자가가속분해온도)인 60 °C에서는 폭주반응의 위험성이 매우 크다고 할 수 있다. 또한 경화제와 수지 혼합물 및 경화제와 반경화수지 혼합물의 발열개시온도는 37 °C로 경화제(101 °C)에 비해 60 °C 이상 낮아졌으며, 반경화수지 혼합물의 경우 활성화에너지가 경화제 단일물질에 비해 1/4 정도로 낮아졌다. 경화제와 수지 혼합물의 TMR은 시작온도 (15 ~ 30) °C 범위에서 3.68시간 이내이며, 경화제와 반경화수지 혼합물의 TMR은 시작온도 (15 ~ 30) °C 범위에서 1시간 이내이기 때문에 혼축에 의해 사고가능성이 매우 높으며 분해에 의한 폭주반응이 빈번하게 발생할 수 있는 것으로 추정할 수 있다.

열분석결과에서 보듯이 FRP 적층작업에서 경화제에 혼입될 수 있는 이물질 중 반경화수지, 수지, 코팅목장갑이 혼입되었을 때 발열개시온도 및 활성화에너지, T_{D24} 가 낮아져 분해의 용이성이 크게 증가하였기 때문에 이들 결과를 토대로 사고원인이 된 이물질로 추정할 수 있으며, 이 물질들의 혼입으로 인해 경화제의 분해개시온도를 낮추고 유발분해에 의해 발생된 열이 축열에 의해 국부적으로 MEKPO의 자기가속분해 온도(60 °C)에 도달한 후, 급격한 분해반응(이취 및 백연발생)에 의해 출화되고 이 후 작업장 내 인화성 증기(수지 내 스티렌모노머)에 착화되어 화재가 확대된 것으로 추정할 수 있다. 따라서 해당 화학물질들을 취급하거나 사용하는 공정에서는 사고를 예방하기 위해서는 일반적으로 알려진 혼합/접촉금지물질인 산, 염기, 금속 외에도 적층시 경화제와 혼합되어 투입되는 불포화폴리에스테르수지와 폐기과정에서 발생할 수 있는 코팅목장갑과의 혼촉위험성에 대해서도 숙지하여 혼입되지 않도록 관리가 필요하다.

중심어 : MEKPO, 열분석, 열안정성, FRP

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 개요 및 목적	1
2. 사고발생 공정 및 원인 추정	2
3. 평가범위 및 평가항목	8
II. MEKPO의 특성 및 사고사례	9
III. 실험 장치 및 방법	16
1. 시차주사열량계(DSC)	16
2. 열중량분석(TGA)	19
3. 정밀열량측정장치(C80)	21
IV. 결과 및 고찰	22
1. 간이 혼촉시험	22
2. 정밀열량측정장치(C80)	25
3. 시차주사열량계(DSC)	26
4. 열중량분석(TGA)	41
V. 사고 예방대책	42
VI. 요약 및 결론	44
참고문헌	46

표 차례

<표 1> FRP 적층 작업에 사용된 원료물질	4
<표 2> 물리적 위험성평가를 위한 평가항목 및 방법	8
<표 3> MEKPO에 의한 국내외 중대산업사고	12
<표 4> MEKPO에 의한 일본의 사고사례	13
<표 5> 열분석 측정방법의 종류	16
<표 6> DSC measuring cell 사양	18
<표 7> TGA 사양	20
<표 8> 정밀열량측정장치(C80) 사양	21
<표 9> 간이혼축시험 결과 요약	22
<표 10> 정밀열량측정장치(C80) 시험조건	25
<표 11> 시차주사열량계(DSC) 시험조건	26
<표 12> 혼합물의 DSC 스크리닝 시험결과 요약	26
<표 13> 경화제의 DSC 시험결과 요약	31
<표 14> 경화제(시료10)의 승온속도별 DSC curve의 Kissinger 분석	33
<표 15> 폭발반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준	35
<표 16> 폭발반응의 사고피해의 크기에 대한 평가 기준	35
<표 17> 경화제(시료10)의 TMR 추정 결과	36
<표 18> 경화제 및 혼합물의 DSC 시험결과 요약	37
<표 19> 혼합물의 TMR 추정 결과	39

그림 차례

[그림 1] FRP(섬유강화플라스틱)의 분류	2
[그림 2] FRP의 응용 분야	3
[그림 3] FRP선 핸드레이업 과정	3
[그림 4] FRP선 성형법	4
[그림 5] 불포화폴리에스테르의 경화 반응	5
[그림 6] 사고당시 방범용 CCTV 영상 발췌사진	6
[그림 7] 화재선박 내외부사진	7
[그림 8] MEKPO 구성성분의 구조	10
[그림 9] 코발트 이온에 의한 하이드로퍼옥사이드의 분해 과정	11
[그림 10] 여수 MEKPO 폭발사고 사진	12
[그림 11] 사고사례 1 - 재현실험 결과	15
[그림 12] 사고사례 2 - 재현실험 결과	15
[그림 13] DSC 측정원리 및 열유속 예시	17
[그림 14] DSC(Differential Scanning Calorimeter) 장비	17
[그림 15] DSC용 crucible(pan)	17
[그림 16] TGA(Thermo Gravimetry Analysis) 장비	19
[그림 17] 정밀열량측정장치(C80)	21
[그림 18] 경화제+산화철의 시간에 따른 변화	22
[그림 19] 투입 후 4시간동안 온도변화	23
[그림 20] 경화제+이물질의 시간에 따른 변화	23
[그림 21] case 2의 온도 변화	24
[그림 22] 경화제+이물질에 대한 온도 및 열량변화 비교	25
[그림 23] 7종 이물질 혼합시료의 DSC curve	27
[그림 24] 경화제(시료1)의 DSC curve	28
[그림 25] 경화제+산화철(시료2)의 DSC curve	28
[그림 26] 경화제+탈크(시료3)의 DSC curve	28
[그림 27] 경화제+유리섬유(시료4)의 DSC curve	29
[그림 28] 경화제+종이컵(시료5)의 DSC curve	29
[그림 29] 경화제+코팅목장갑(시료6)의 DSC curve	29
[그림 30] 경화제+수지(시료7)의 DSC curve	30

[그림 31] 경화제+반경화수지(시료8)의 DSC curve	30
[그림 32] 수지(시료9)의 DSC curve	30
[그림 33] 수지+경화제(10:1)의 DSC curve	31
[그림 34] 경화제(시료10)의 DSC curve	32
[그림 35] 경화제(시료10)의 Kissinger 방법에 의한 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 와 $1/T_p$ 의 plot	34
[그림 36] 경화제(시료10)의 단열조건하에서 계산된 분해반응의 온도 변화	36
[그림 37] 시작온도와 TMR의 변화	36
[그림 38] 3종 이물질 혼합시료의 DSC curve	37
[그림 39] 경화제+코팅목장갑(시료12)의 DSC curve	38
[그림 40] 경화제+수지(시료13)의 DSC curve	38
[그림 41] 경화제+반경화수지(시료14)의 DSC curve	38
[그림 42] 경화제+수지(시료13)의 단열조건하에서 계산된 분해반응의 온도 변화	39
[그림 43] 경화제+반경화수지(시료14)의 단열조건하에서 계산된 분해반응의 온도 변화	40
[그림 44] 경화제 및 혼합물의 TGA curve	41

I. 서 론

1. 개요 및 목적

2019년 4월 통영시 소재 FRP선 제조업체의 야외 선박 건조장에서 불포화폴리에스테르수지, 경화제 및 유리섬유 등을 이용한 FRP 선체 적층작업 중 화재가 발생하여 건조선박 갑판 내부 15 m²가 소실되고 작업자 1명이 화상을 입었다. 화재현장조사서¹⁾ 및 현장확인 결과, FRP 적층작업 중 경화제 소분용기에서 폭발 및 화재가 발생함에 따라 경화제에 이물질 혼입에 의한 화학적 반응에 의해 화재가 발생한 것으로 추정되었다.

경화제의 주성분인 MEKPO(Methyl Ethyl Ketone Peroxide)는 MEK(Methyl Ethyl Ketone)과 과산화수소(H₂O₂)가 반응하여 생성되는 케톤계열의 유기과산화물로서 반응개시제, 가교제, 불포화 고분자 수지의 경화제 등의 용도로 다양한 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 가연성물질로서 충격과 열에 민감하며 강산, 강알칼리, 산화제, 환원제, 가연물 등의 이물질과 접촉하는 경우 분해가 촉진되고 쉽게 폭발을 일으킬 수 있어 위험성을 줄이거나 억제하기 위해 60 % 이하로 희석시켜 유통시키고 있다. 희석된 MEKPO라도 온도의 상승, 점화원, 충격, 이물질 혼입에 의한 격렬한 반응으로 분해 및 폭발을 일으킬 수 있기 때문에 화재·폭발 위험을 관리하고 최소화하기 위해 안전수칙을 반드시 준수하여야 한다. 국내의 대표적인 사고사례로는 2000년 8월 전남 여천의 MEKPO 제조공장의 중간 저장소에서 폭발사고가 발생하여 사망 6명, 부상 19명의 인적사고와 공장건물 및 공정설비가 완전 소손되는 물적 피해가 발생한 사고가 있으며 이외에도 2019년 3월 여수 인조대리석 경화제 제조공장에서 유기과산화물로 인한 화재가 발생하는 등 MEKPO와 유사한 구조(2개의 퍼옥시 -O-O- 구조)를 갖는 유기과산화물에 의한 화재 및 폭발사고가 최근까지 끊이지 않고 있어 각별한 주의가 요구된다.

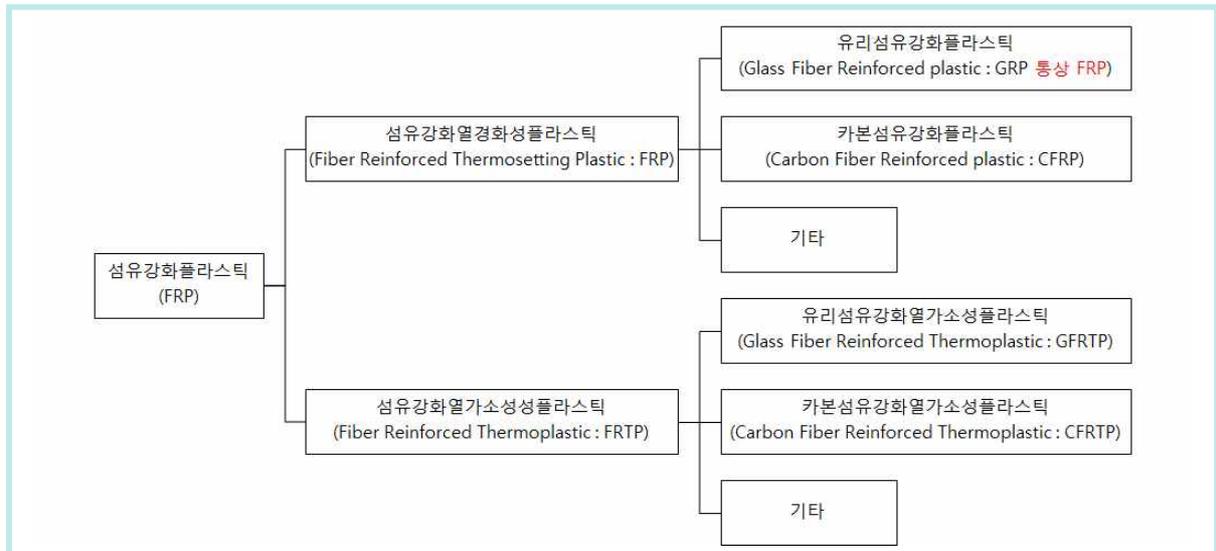
본 위험성평가 보고서에서는 MEKPO의 물리적 위험성을 평가하고, 공정 과정에서 발생할 수 있는 이물질 혼입에 의한 열적 특성 변화를 분석하여 사고 발생의 원인을 규명하고 안전대책에 대한 자료를 제시함으로써 해당 물질의 사용 및 취급과 관련된 사고 예방에 기여하고자 한다.

1) 통영소방서 현장대응단

2. 사고발생 공정 및 원인 추정

1) 사고발생 공정

FRP(Fiber Reinforced Plastic, 섬유강화플라스틱)는 성능향상을 위한 섬유모양 강화재로 복합화하여 내구성·내충격성·내마모성 등을 향상시킨 플라스틱으로써 수지액, 강화섬유 및 부자재로 구성된다. 강화섬유로는 유리섬유, 탄소섬유, 방향족 나일론섬유 등이 사용되며, FRP에 이용되는 수지액의 종류는 크게 나누어 열경화성 수지와 열가소성 수지가 있으며 불포화폴리에스테르, 에폭시 수지 등의 열경화성수지가 많이 사용된다. 가장 일반적인 것은 불포화폴리에스테르를 유리섬유로 보강하면 큰 인장강도와 내충격성을 가진 재료가 된다. FRP의 특징으로는 상온·상압에서 성형이 가능하고 가벼우며 외부충격에 강하고 장력강도가 매우 커 건축재료, 요트나 소형 선박의 선체, 육조, 항공기 부품, 컨테이너, 헬멧 등에 사용된다. 부자재로는 수지를 경화시키는 경화제, 성형시의 경화반응을 조절하는 촉매나 촉진제, 성형물의 특성 향상 등을 목적으로 하는 충전제 및 착색제 등이 있다.

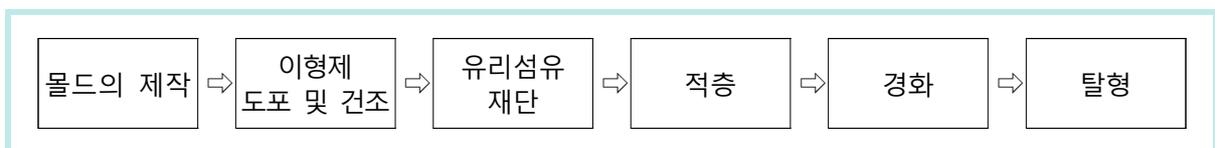


[그림 1] FRP(섬유강화플라스틱)의 분류

FRP에 대하여 많이 사용되고 있는 성형방법으로 적층성형법, 필라멘트 와인딩법, 연속성형공법 등이 있다. 일반적으로 성형수가 많고 치수가 비교적 작은 제품에는 프레스성형 등의 기계에 의한 성형법이, 또한 성형수가 적고 치수가 큰 제품에서는 핸드레이업법, 스프레이업법, 레진인젝션법 등이 적용된다.

[그림 2] FRP의 응용분야^[1]

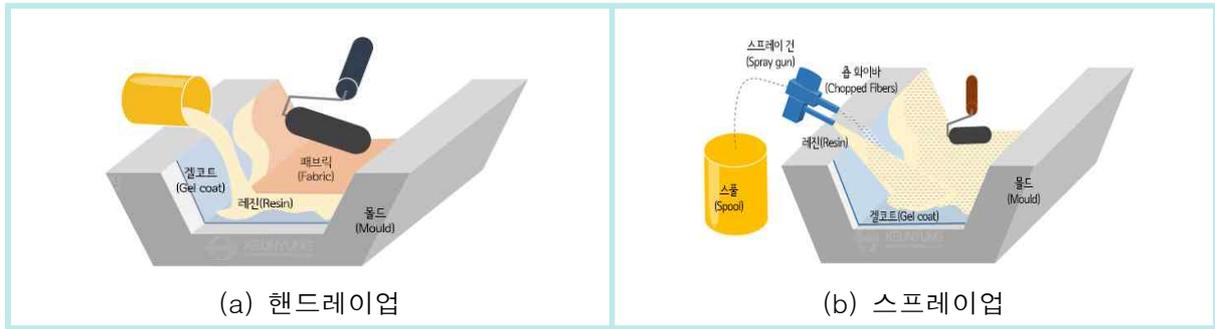
사고발생공정은 핸드레이업(Hand lay up) 공법을 이용한 FRP 선박 제조공정으로써 겔코트²⁾된 금형에 유리섬유를 그 위에 두고 경화제를 첨가한 수지를 붓 또는 롤러에 함침, 탈포하면서 적층³⁾하는 과정에서 발생하였다. 핸드레이업 공법의 개략적인 작업 흐름도를 [그림 3]에 나타내었으며, 작업방법은 다음과 같다. 1) 선박주형의 제작이 완료되면 탈형이 잘 되도록 주형표면에 이형제를 바르고 부드러운 천으로 닦아낸다. 2) 이형처리가 끝나면 선체의 표면처리제인 겔코트를 붓을 이용하여 일정한 두께로 바른다. 3) 일정 시간 후 겔코트가 경화되면 재단한 유리섬유를 그 위에 둔다. 4) 경화제를 첨가한 수지를 롤러에 함침, 탈포하면서 적층시키며 적층작업은 정해진 두께가 될 때까지 반복한다. 5) 사용 수지에 맞는 시간동안 경화시킨 후 탈형한다.



[그림 3] FRP선 핸드레이업 과정

2) 겔코트(Gel Coat) : FRP 선체의 표면에 미관과 보호를 겸할 수 있는 수지층

3) 적층(Laminating) : 유리섬유에 수지액을 함침시켜 경화되기 전에 유리섬유를 중첩시키거나 아래층의 경화가 너무 진행되지 않은 상태에서 상층을 겹쳐서 경화시키는 것



Ref : © Keunying Industrial Co., LTD.

[그림 4] FRP 성형법

<표 1> FRP 적층 작업에 사용된 원료물질

물질명	구성성분	CAS No.	함량 [%]	끓는점 [°C]	증기압 [kPa]	인화점 [°C]	LEL [%]	UEL [%]
경화제	디메틸프탈레이트	131-11-3	55~70	282	0.0002	146	0.94	8.03
	MEKPO	1338-23-4	30~39	80	0.0013	82.2		
	MEK	78-93-3	1~5	79.6	10.3	-3.3	1.8	10
	혼합물	SADT* 60 °C, Ts Max** 25 °C (출처 : 제조사)						
수지액***	불포화폴리에스테르		52~63					
	스티렌 모노머	100-42-5	37~48	145	1.26(30 °C)	31	1.1	6.1
유리섬유	sizing agent		0~3					
	유리섬유	65997-17-3	97~100					

* SADT(Self Accelerating decomposition temperature) : 자기가속분해온도

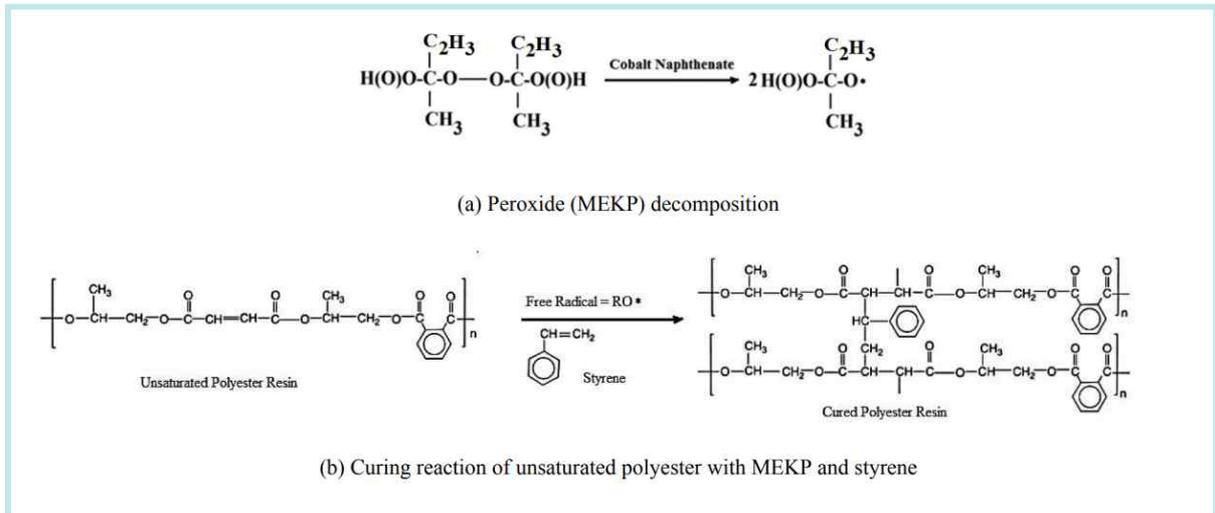
** Ts Max (Maximum storage temperature) : 최대 저장온도

*** 1 % 이내의 코발트계 함유(촉진제로 사용)

※ 물리적위험성 관련 특성정보 출처 : CAMEO Chemicals

[표 1]은 제조사 및 문헌을 기준으로 작성된 것으로 사고기인물질로 추정되는 경화제는 유기과산화물인 MEKPO를 (30 ~ 39) % 함유하고 나머지는 디메틸프탈레이트 유기용제로 구성되어 있다. 수지액은 불포화에스테르 (52 ~ 63) %와 스티렌모노머 (Styrene monomer)로 구성된 혼합물질로써 스티렌모노머는 반응성 희석제로 점도를 줄여주어 수지를 취급하는데 용이하게 해주며 수지를 폴리에스테르 분자사슬의 교차결합에 의해 액체에서 고체로 경화시키는 역할을 한다. 이때 사용되는 경화제는 중합작용을 일으키기 바로 전 수지액에 첨가되어 분해되면서 생성된 자유라디칼⁴⁾로 반응

을 활성화시키며 스티렌의 비닐기와 수지의 불포화기가 반응하여 3차원 망상조직을 형성하며 경화하는 것이다. 경화제가 상온에서 자유라디칼을 보다 쉽게 생성할 수 있도록 촉진제도 함께 사용하게 되는데 사고가 발생한 사업장에서는 코발트계의 촉진제가 포함된 폴리에스테르수지를 사용하였다.



[그림 5] 불포화폴리에스테르의 경화 반응

2) 사고발생과정

통영소방서에서 사고접수 후 현장에 도착하여 현장상황과 사업장 관계자들의 진술을 토대로 조사한 사고발생 경위는 다음과 같다.

- 2인 1조로 유리섬유를 선박 바닥 및 벽면에 붙여놓고 수지와 경화제를 100:1의 비율로 혼합하여 롤러로 적층(함침 및 탈포) 작업함
- 작업중 경화제 용기에서 냄새가 나면서 변색되어 외부로 옮기기 위해 이동하는 순간 경화제 용기에서 화재와 동시에 폭발이 일어남
- 갑판 위 적층작업 부분에 옮겨 붙어 선체 갑판 전체로 연소가 확대되면서 건조 선박 갑판내부 15 m²가 소실됨
- 작업자 2명은 화재발생과 동시에 선박 선수쪽을 통해 자력으로 대피하였으며 1명은 얼굴, 손, 배 부분에 2도 화상 입음

4) 라디칼(radical 또는 free radical) : 전기적으로 중성이지만 짝짓지 않은 전자를 포함하고 있어 반응성이 큼



[그림 6] 사고당시 방범용 CCTV 영상 발체사진

3) 사고발생 원인추정

통영소방서의 화재조사 결과에 따르면 발화지점(건조중인 선박 간판 중간지점) 주변에는 전기적, 기계적 및 가스누출에 의한 화재발생요인이 없어 화재원인 검토에서 배제하였으며 직접적인 원인으로 경화제를 마개가 없는 별도의 경화제 용기에 부어 발화지점 주변 작업장에 놓고 사용하다가 미상의 이물질이 혼입되어 급격한 화학반응을 일으키면서 화재와 폭발이 동시에 이루어진 것으로 추정하였다. 사고당시 작업자의 진술에서도 경화제 용기에 이물질이 혼입되면 화재가 발생한다는 사실을 인지하고 있었으며, 어떤 이물질이 혼입되어 화재가 발생하였는지는 모르겠다고 진술하였다.

통영소방서 화재조사보고서의 재현실험결과에 따르면 수지에 경화제가 함유된 이물질이 투입되었을 때 화학반응이 미세하게 일어난 반면, 경화제에 이물질(수지가 혼입된 유리섬유, 장갑 및 녹슨 철사)이 투입되었을 때 격렬한 화학반응이 일어나는 것으로 보아 경화제에 수지가 함유된 이물질 투입시 화재발생 가능성이 매우 높은 것으로 추정하였다.



[그림 7] 화재선박 내외부사진

3. 평가 범위 및 평가 항목

유기과산화물과 같은 위험물의 위험성은 크게 열안정성, 착화 연소성, 기계적인 안정성 등 3개 항목으로 검토할 수 있으나 화재현장조사서 및 시료채취를 위한 현장 방문 당시 확인한 결과에 의하면 FRP 적층작업 중 작업자가 간이 제작하여 사용한 경화제 소분용기에서 연기가 발생한 후 해당 용기를 이동하는 과정에서 폭발 및 화재가 발생하였기 때문에 본 위험성평가에서는 경화제를 중심으로 실제 해당 공정작업 중 혼입될 수 있는 이물질(산화철, 유리섬유, 코팅목장갑, 수지, 반경화수지 등)과의 혼촉에 의한 열안정성 변화를 관찰하여 화재발생 가능여부를 검토하고자 하였다. 경화제의 성분중 하나인 MEKPO는 유기과산화물로서 코발트와 철, 구리, 망간의 금속염, 강산, 강알칼리, 산화제 등과 접촉시 폭발을 일으키는 것으로 알려져 있으며 이들 물질과의 혼합위험성은 2003년 산업안전보건연구원 연구보고서 “유기과산화물의 혼합위험 특성 연구(2003-84-592)”에서 MEKPO와 BPO(벤조일퍼옥사이드)에 대하여 산(H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , CH_3COOH), 염기($NaOH$, KOH), 염($NaNO_3$, KNO_3) 등의 혼합/접촉금지물질과의 혼합위험특성을 연구한 바 있으며 이외에도 다수의 선행 연구에서 밝혀진 바, 이들 물질과의 혼합위험성은 본 위험성평가에서 제외하였다.

<표 2> 물리적 위험성평가를 위한 평가항목 및 방법

평가항목	시험방법	평가내용
간이 혼촉시험	실험실 조건에서 개방된 비이커에 혼합 후 교반	2가지 이상 물질의 혼촉에 의한 발화 위험성 평가
정밀열량측정장치 (C80)	밀폐계 저온승온	낮은 승온속도에서 이물질 혼촉에 의한 축열발생 및 발화원 가능성 검토
시차주사열량측정 (DSC)	ASTM E537-12	이물질 혼합에 의한 발열개시온도 및 발열량 등 열적 안정성 변화 여부 평가
열중량분석 (TGA)	ASTM E2550-11	이물질 혼합에 의한 분해거동 변화 여부 평가

Ⅱ. MEKPO의 특성 및 사고사례

1. MEKPO 특성

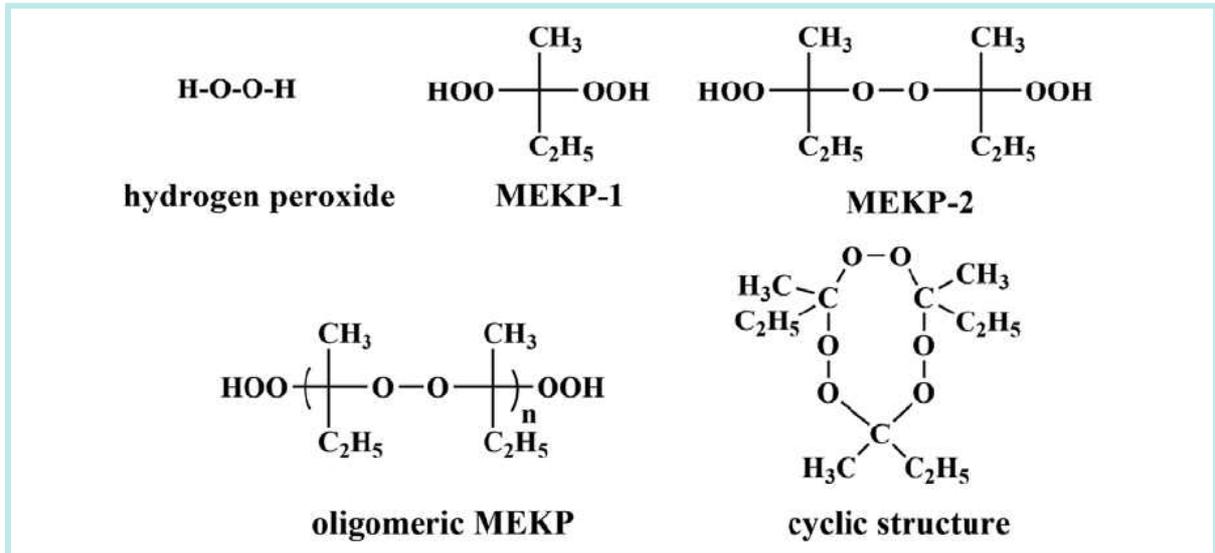
1) MEKPO의 구성

메틸에틸케톤(MEK)과 과산화수소(H₂O₂)의 산화반응에 의해 생성된 MEKPO는 퍼옥사이드(peroxide) 및 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)의 혼합물로써 퍼옥사이드는 여러 가지 이성질체⁵⁾의 혼합물이며 7개의 구조를 가질 수 있는 것으로 알려져 있으며 조성은 제법에 따라 차이가 난다. 모든 이성질체는 2개의 -O-O- 결합을 가지고 있고 분자와 그들의 음이온은 강력한 친핵성을 띄고 있으며, 과산화물의 분해로부터 생성된 라디칼은 열, 금속 및 금속이온이나 산 등에 의해 활성화될 수 있다.

시중에서 유통되는 MEKPO의 주요 이성질체는 단량체([그림 8]의 MEKP-1)와 이량체([그림 8]의 MEKP-2)이며, 높은 분자량을 갖는 이성질체들은 극소량 존재한다. 각각의 과산화물종의 비율은 아래의 요인에 따라 달라질 수 있다.^[3]

- **제조 조건** (MEK와 H₂O₂의 비율, 반응온도, pH, 반응시간)
 - 제조과정에서 반응조건을 약간만 변화시켜도 MEKPO 구성성분의 비율이 바뀔 수 있어 이로 인해 생성물의 열적 위험성이 바뀔 수 있기 때문에 MEKPO의 성분 배합이 재현성 있게 생산되도록 설계되어야 함
- **이물질 혼입** (제조공정, 수송, 저장 등의 과정)
 - 이물질은 MEKPO의 성분 배합에 영향을 줄 수 있는데 산 불순물은 단량체와 이량체를 높은 분자량을 갖는 이성질체로 전환시킬 수 있으며 이들 비율이 증가하면 열적 위험성을 변화시킬 수 있음
 - MEKPO의 제조과정에서 사용되는 산을 완전히 제거하지 못해 남은 산 불순물은 MEKPO의 제조공정 중 발생한 폭발사고의 원인이 될 수 있음
- **숙성(aging)** (반응시간 또는 저장시간)
 - MEKPO는 시간이 지남에 따라 불안정하고 분해될 수 있어 성분 배합에 영향을 줄 수 있으며 주요 분해 생성물로는 MEK, 이산화탄소, 물, 아세트산(acetic acid), 포름산(formic acid)가 있음

5) 분자식은 같으나 분자내에 있는 구성원자의 연결방식이나 공간배열이 동일하지 않은 화합물



[그림 8] MEKPO 구성성분의 구조

2) MEKPO의 분해

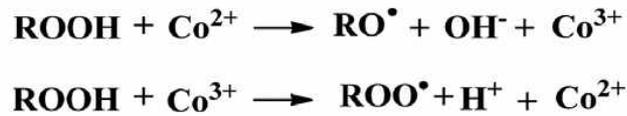
MEKPO는 분해되면 다량의 가스를 발생시키면서 열을 방출하며 생성된 열이 축적되면 자기가속분해가 발생하는데 자기가속분해온도(SADT)는 문헌에 따라 차이가 있으나 약 60 °C 이며 무색의 가연성물질로서 충격에 극히 예민하다. 강산, 강알칼리, 산화제, 전이금속의 염과 환원성물질 등과 접촉시 폭발적인 분해를 일으킨다. 또한 일반시약과도 폭발적인 분해가 일어날 수 있는데 특히 아세톤과 반응하여 아세톤퍼옥사이드(acetone peroxide) 결정을 생성하며 이 물질은 충격에 민감하여 폭발의 위험이 매우 크다.

MEKPO의 분해반응은 다음의 3가지 경로로 나타낼 수 있다.^[3]

- **라디칼 분해반응** : 열이나 빛에 의해 분해되어 생성된 자유라디칼은 반응성이 매우 크며 알코올, 케톤, 알데하이드, 카르복실산 등을 생성하며 제어할 수 없는 반응을 일으키며, 열적 폭주반응도 일으킬 수 있다.
- **산분해반응** : 산촉매에 의한 불균일 분해반응은 과산화아세트산(peracetic acid)와 에탄올을 형성하고, 이들은 추가적인 반응에 참여할 수 있다.
- **산화환원(Redox) 분해반응** : 금속 또는 금속이온의 혼입에 의한 촉매작용과 관계된다.

MEKPO-코발트는 불포화에스테르의 저온 경화에 가장 많이 사용되는 개시시스템으로써 경화된 불포화폴리에스테르의 특성을 결정하는 주요 인자라고 할 수 있다.

Haber-Weiss cycle reaction⁶⁾에 따르면 코발트(II) 이온에 의한 하이드로퍼옥사이드의 분해는 [그림 9]와 같이 산화환원반응(redox)을 따르며 결과적으로 생성된 퍼옥사이드 라디칼(ROO·)과 알콕시 라디칼(RO·)이 스티렌모노머와의 중합에 의한 경화반응을 개시하는 라디칼이 된다고 제안하였다. ^[4]



[그림 9] 코발트 이온에 의한 하이드로퍼옥사이드의 분해 과정

6) 금속 이온에 의해 과산화수소(H₂O₂)와 superoxide(·O₂⁻)로부터 ·OH(수산화 라디칼)이 라디칼이 생성됨

2. MEKPO에 의한 사고사례

다른 물질과의 접촉으로 인하여 분해 및 폭발을 일으킬 수 있는 유기과산화물의 유통량은 다른 화학물질에 비해 적지만 그 위험성이 크기 때문에 사고 발생시 인적, 물적인 피해가 매우 크다. Ta-Cheng Ho, Yih-Shing Duh^[5]의 보고에 의하면 대만에서 1978~1996년 사이에 발생한 유기과산화물에 의한 열폭발 사고 10건 중 4건이 MEKPO에 의한 대폭발사고였으며 [표 3]에 나타내었듯이 대만에서 발생한 4건의 MEKPO의 폭발사고로 156명이 부상을 당했으며 55명이 사망하였다. 국내의 대표적인 사고사례로는 2000년 8월 전남 여수시 여천공단에 소재한 MEKPO 제조공장에서 MEKPO의 급격한 분해로 발생한 폭발사고이며 이로 인해 근로자 6명이 사망하고 19명이 부상당했으며, 공정건물과 공정설비가 완전 소손되면서 인근 7개 공장이 일시 가동정지되거나 부분 파손되었다. MEKPO는 산, 알칼리 등과의 접촉시 폭발을 일으키게 되는데 해당 공정의 중간 생성물 저장조에서 적절한 중화처리를 하지 않아 잔존해 있던 황산과 MEKPO가 혼합되고 이 상태에서 교반기를 가동하여 온도가 서서히 상승하면서 저장조로 이송하는 과정에서 분해 및 폭발이 일어난 것으로 추정하였다.

<표 3> MEKPO에 의한 국내외 중대산업사고

발생일	Location	부상	사망	사고내용	사고원인
1964. 07. 14.	일본	11	19	폭발 (저장)	외부 화재
1979. 07. 13.	대만	49	33	폭발 (저장)	열분해
1982. 02. 18.	대만	55	5	폭발 (반응기)	열분해
1989. 09. 01.	대만	5	7	폭발 (탱크)	열분해
1996. 10. 07.	대만	47	10	폭발 (탱크)	화재
2000. 08. 24.	한국	19	6	폭발 (저장)	열분해



[그림 10] 여수 MEKPO 폭발사고 사진

이외의 MEKPO에 의한 국내에서 발생한 사고의 예로 1999년 10월 FRP 제조장비의 시운전 과정에서 이전에 사용했던 MEKPO가 완전히 제거되지 않은 상태에서 새로운 MEKPO를 첨가하던 중 급격한 온도상승 및 폭발로 2명이 부상을 입은 사고가 있었으며, 2003년 6월 울산 MEKPO 제조공장에서 MEKPO가 포함된 폐 과수 이송 중 분해·폭발이 발생하여 근로자 1명이 사망하였다.

<표 4>는 일본에서 발생한 MEKPO에 의한 사고사례^{[7], [8]}로서 가장 많은 사고사례는 소분(小分)작업 중의 사고로서 주로 혼합/접촉금지물질(Imcompatible material)과의 접촉에 의한 사고가 대부분이었다. 이외에도 중합이나 도장작업과 같이 MEKPO의 취급 및 사용 중 일어난 사고는 대부분 취급부주의에 의해 혼합금지물질과의 접촉으로 인해 화재 및 폭발사고가 발생한 것이다. 저장 과정 중에 발생한 사고는 대부분 MEKPO의 특성을 고려하지 않아 자연분해를 일으켜 사고로 이어졌다. 또한 유기과산화물 저장소와 다른 건물이나 가연물과의 안전거리 등을 유지하지 않아 주요 화재로부터 연소로 MEKPO 저장소가 대 폭발을 일으켜 19명 사망에 11명이 부상하는 대형 참사가 1964년 일본에서 발생한 사례도 있다. 따라서 이와 같은 사고사례를 통해 위험성평가에 의한 유기과산화물의 위험특성을 파악하고 과학적인 조사를 통한 반복재해의 방지가 매우 중요하다고 할 수 있다.

<표 4> MEKPO에 의한 일본의 사고사례

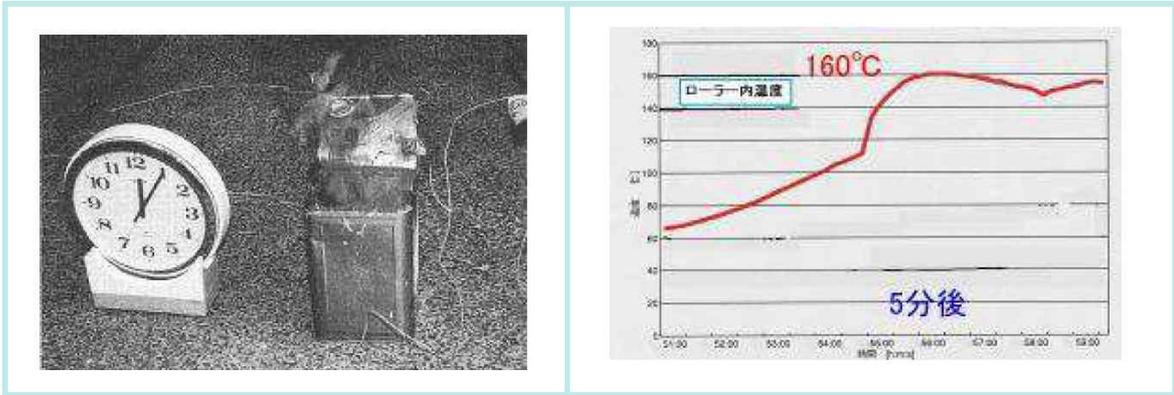
사고개요	원인 추정
MEKPO 55% 희석품을 소분하여 병에 넣고 고무마개를 한 다음 방치시켜 놓았던 것이 분해·발화됨.	· 소분시 철제갈대기 사용 · 용기에 고무마개 사용
MEKPO 55% 희석품을 소분할 때, 소분병에 나프텐산 코발트가 남아 있어 10~15분 후 폭발	· 나프텐산 코발트와 반응
MEKPO 55% 희석품을 PE재질 병에 담아 철제관에 보관중 스포이드로 분취하다가 철제관에서 발화됨	· 스포이드 끝에서 떨어진 MEKPO가 철제관의 산화철과 반응
폴리에스테르 수지에 MEKPO 55% 희석품을 가하여 브러쉬 도장 작업 중 폴리에스테르 수지가 들어있던 갈색병이 폭발하여 부근의 아세톤에 인화하여 불이 퍼짐	· 경화반응의 촉진제로 사용하는 나프텐산 코발트 등의 혼합금지물질과의 접촉
창고내 1개월 이상 방치된 MEKPO 희석품 8kg이 흰연기를 분출하면서 분해	· 병이 파손되어 누출된 MEKPO가 촉진제에 흡수되어 장기간 30 °C 이상의 고온에서 분해
MEKPO 운반중 차량 후미에서 흰색연기가 발생	· 직사광선에 의한 과열 분해

위험물 저장고에서 MEKPO를 폐기할 목적으로 말통에서 드럼으로 투입하는 중 백연이 발생, 10분 후에 발화	· 충격, 수지혼합
2일전 발생한 화재에 의해 작업중지 기간에 희석 안정화를 위해 디메틸프탈레이트를 반응기에 추가했지만 수시간 후 냄새 및 연기가 발생, 약 7분 후 소화전으로 주수하는 순간 폭발	· 녹 등의 이물 혼입
건축재료로 사용한 여러 재료를 폐기하고자 18 L통에 수지 4.5 kg 과 경화제 4kg을 혼합하는 순간 "핑"하는 소리와 함께 화재 발생	· 수지의 중합반응 및 불순물에 의한 분해 촉진
욕실 방수공사 중 욕실 내에서 냄새가 발생하여 환기를 실시하던 중 경화제를 사용한 바닥면에서 발화	· 오혼합
창고내 약 10일간 저장되어 있던 MEKPO 55% 희석품이 자연 발화하여 창고를 태움	-
화학공장 연구실에서 순품 MEKPO 100g을 비이커속에 넣고 탈수 실험중 폭발	-
화학공장에서 폐액중 분리시킨 MEKPO 순품의 가열 안전도 시험을 하던중 촉발함 (약 100g)	-
작업 후 남은 MEKPO를 원래 용기에 다시 넣는 과정에서 용기 외부에 부착된 MEKPO를 치우지 않고 35도 유지되는 저장고에서 보관중 2시간 후 발화	-

FRP선 제조와 유사한 방법으로 FRP 방수 시공 과정에서 발생한 일본의 사고사례의 원인 분석 및 재현시험 결과는 아래와 같다.^[9]

■ 사고사례 1

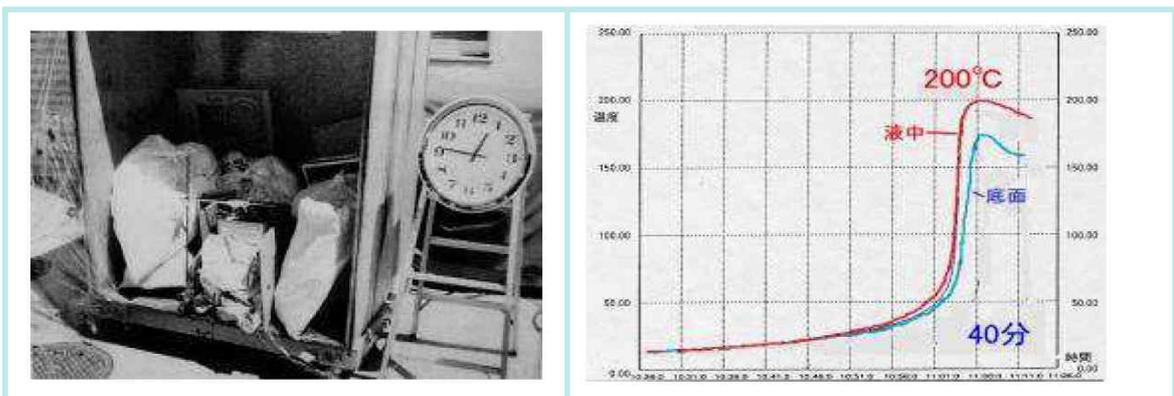
- 사고개요 : 베란다 방수작업 중 도료가 부족하여 수지를 1L 투입한 후, 그 위로 경화제를 롤러 위로 투입하고 한번 더 경화제를 롤러위에 붓는 순간 발화
- 원인추정 : 사용한지 1시간 반 정도 지나서 롤러에 수지와 경화제에서 반응에 의해 축열이 진행된 상태에서 다시 경화제를 주입하는 순간 경화제인 MEKPO가 발화하면서 수지의 스티렌모노머에 착화되어 발화됨
- 재현시험 : 롤러에 고농도의 경화제가 수지와 반응시킨 결과, 롤러부 온도가 160 ℃ 까지 상승함



[그림 11] 사고사례 1 - 재현실험 결과

■ 사고사례 2

- 사고개요 : 방수작업 후 남은 도료를 18 L통에 넣어 놓은 상태로 지하 보관소에서 방치하고 귀가한 후 발화
- 원인추정 : 18 L통에 수지 2 kg, 경화제 40 g이 혼합되어 있었으며, 안에 쓰레기, 장갑, 양생용 테이프 등이 방치되어 수지와 경화제간 경화반응에 의해 발열 및 축열이 촉진되어 발화한 것으로 추정
- 재현시험 : 수지, 경화제를 섞은 후 용기에 쓰레기, 장갑 등을 넣은 후 방치한 결과, 44분 20초 후 흰색연기가 발생하고 1분 30초 후에 발화했으며 도료의 온도가 199 °C까지 상승함



[그림 12] 사고사례 2 - 재현실험 결과

Ⅲ. 실험 장치 및 방법

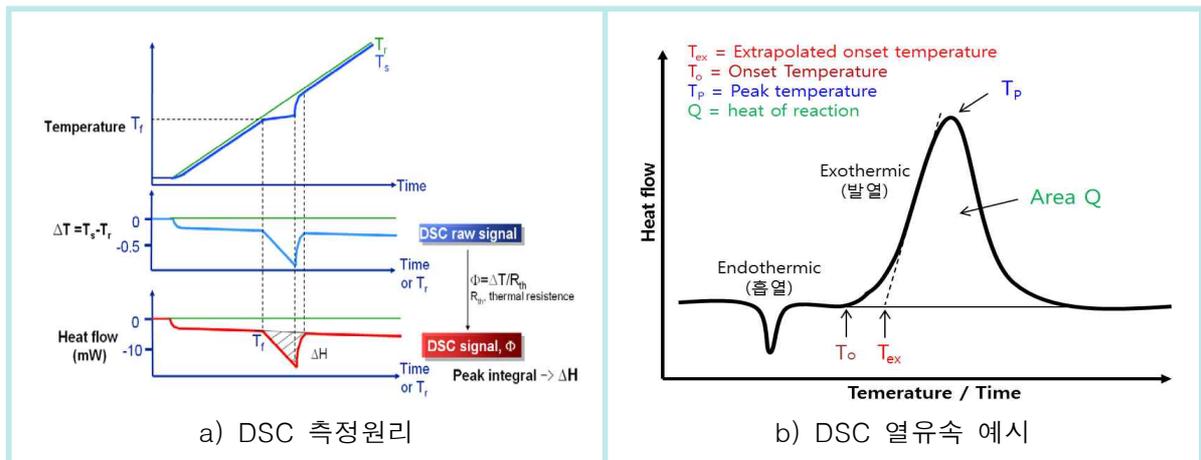
1. 시차주사열량계(DSC)

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시키기에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 5>와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC를 이용한 열분석을 실시하였다.

<표 5> 열분석 측정방법의 종류

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	ΔT	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열유속	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	$\Delta L(\%)$	m

시차주사열량계(DSC)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 $mW \cdot s$ 나 mJ 로 나타낸다. [그림 13]에서 볼 수 있듯이 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다. 수밀리그램 정도의 시료로 발열량과 발열개시온도 등을 측정할 수 있기 때문에 화학물질의 열적 위험성을 예측하는 예비 시험으로 매우 유용하다.



[그림 13] DSC 측정원리 및 열유속 예시

1) 시험장비

열분석 시험에 사용된 시차주사열량계는 스위스의 METTLER TOLEDO(모델명 DSC1)에서 제작한 시험장비로 [그림 14]에 나타내었다. DSC는 시료가 담긴 crucible(pan)과 표준물질로 사용되는 빈 crucible(pan)이 들어가는 measuring cell, 시료가 담긴 crucible을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.



[그림 14] DSC(Differential scanning calorimeter) 장비



[그림 15] DSC용 crucible(pan)

<표 6> DSC measuring cell 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) °C
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 μW

2) 시험방법

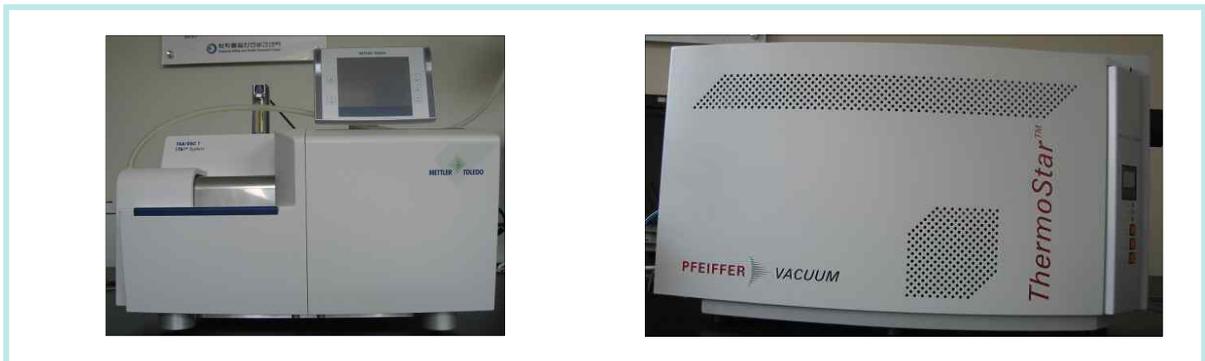
- (1) 적용 대상 : 유무기 화합물, 고분자 등
 - (2) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 μl이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
 - (3) 시험 절차 : DSC의 시료용기*는 2가지 타입을 사용하였다. 알루미늄 재질의 pan에는 시료를 넣은 후, piercing kit를 이용하여 직경 (50~100) μm의 핀홀(pinhole)을 만들어 내부압력과 외부압력을 평형화시킨 개방형 조건을 사용하였으며 10 bar까지 견딜 수 있는 고압전용 stainless steel pan에는 시료를 넣은 후, sealing tool을 이용하여 밀봉하였다. 시료량은 (2 ~ 4) mg, (1 ~ 4) °C/min의 승온속도로 (30 ~ 400) °C의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.
- ※ 시료가 반응성이 큰 경우 시료의 용기를 담는 pan의 선택이 매우 중요함. 밀폐형(통상적인 개방형이 아닌) pan의 경우 자가축매 효과나 시료내 증발 또는 분해물질에 의한 가압효과를 유발할 수 있으며, 개방된 pan의 경우 물질의 증발 등으로 인해 열손실 등을 유발하여 실제 반응열보다 작게 나올 수 있음.

2. 열중량분석기 (TGA : Thermo Gravimetric Analyzer)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성 비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, Mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생된 가스를 정성분석 할 수 있다.

1) 시험장비

열중량분석기는 스위스의 METTLER TOLEDO에서 제작한 시험장비(모델명 TGA/DSC1)로 [그림 16]에 나타내었다. TGA는 Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C의 작동범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있고 사양은 <표 6>와 같으며, 본 시험에서 가스분석은 실시하지 않았다.



(a) TGA

(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 16] TGA(Thermo gravimetric analysis)

<표 7> TGA 사양

항 목	사양
온도 범위	(실온 ~ 1,100) °C
온도 정밀도	± 0.25 K
저울 측정 범위	≤1 g
Balance resolution	0.1 µg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 µl

2) 시험방법

- (1) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- (2) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µl로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- (3) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 (5 ~ 10) mg을 분취하여 alumina (Aluminum oxide) 재질의 open pan에 시료를 담아 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 m/min)에서 10 °C/min의 승온속도로 (30 ~ 300) °C의 온도범위에서 측정하였다.

3. 정밀열량측정장치(C80, Calvet Calorimeter)

1) 시험장비

정밀열량측정장치는 프랑스 Setaram사에서 제작한 열량계로 [그림 17]과 같다. 열량 측정 원리는 참조셀(reference cell)과 시료가 담긴 측정셀(measurement cell)을 같은 온도 1°C를 올려주는 데 필요한 열량의 차이를 기록함으로써 측정되어 진다. 이때 reference cell은 샘플의 비열 때문에 발생하는 열 효과를 보정해주는 것이다. 장비는 시료 투입용 측정cell과 참조용 cell의 장착 및 가열을 위한 가열로, 온도조절 및 기록을 위한 컨트롤러(CS-32) 그리고 장비 운전 및 결과 분석용 소프트웨어(setsoft) 운영을 위한 컴퓨터로 구성된다.



[그림 17] 정밀열량측정장치(C80)

<표 8> 정밀열량측정장치(C80)의 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(상온 ~ 300) °C
압력 범위	상압
승온속도 및 정밀도	(0.01 ~ 2) °C/min, 0.01 °C/min
측정한계	(2 ~ 5) μW

2) 시험방법 및 조건

정밀열량측정장치를 이용하여 (25 ~ 45) °C까지 낮은 승온속도 (0.04 °C/min)로 5 °C 단위로 승온/유지하면서 DSC와 비교하여 상대적으로 낮은 온도에서 장시간 이물질 혼입에 의한 경화제의 열적특성 변화를 관측하였으며, 상대적 비교를 위하여 간이 혼축시험 종료 후 7일 경과한 시료에 대해서도 정밀열량측정 시험 실시하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 간이 혼촉시험

혼촉발화란 일반적으로 2가지 이상의 화학물질의 혼합에 의해 산화, 흡착, 분해, 중합 등을 통해 화학적 반응이 진행되어 열이 발생함에 따라 발화로 진행되는 경우를 말하며, 혼촉 후 즉시 반응이 일어나 발열, 발화하거나 폭발에 이르는 경우도 있고 일정시간 경과 후 급격한 반응으로 발열, 발화하거나 폭발하는 경우도 있다.

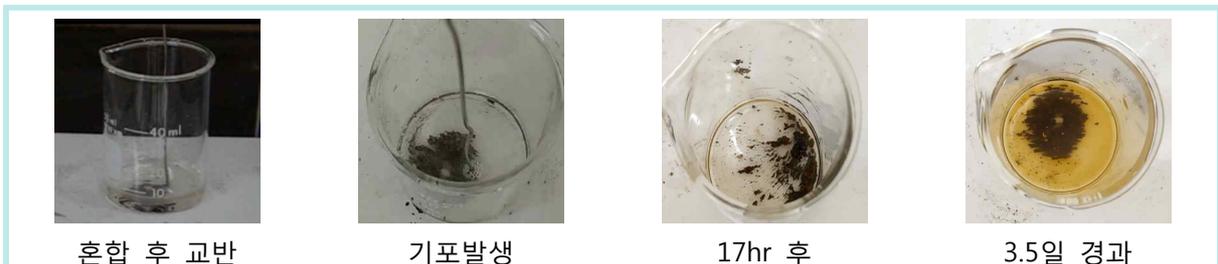
실험실 벤치후드에서 비이커를 이용하여 경화제에 대한 철 및 반경화 수지 혼합물과의 혼촉위험성을 간이적으로 실시한 결과, 두 번의 시험에서 이물질(산화철, 반경화 수지 혼합물)이 투입과 동시에 이물질 주변에 기포가 발생하는 등 반응성을 보였으나, 경화제의 분해를 촉발할 수 있는 급격한 온도상승은 관측되지 않았으며 시험결과 요약은 <표 9>에 나타내었다.

<표 9> 간이혼촉시험 결과 요약

시험방법	시험대상	시험결과
개방된 비이커에 혼합 후 교반	경화제+산화철	· 산화철 투입 후 주변에 기포 발생 · 경화제의 황변이 관측되나 급격한 발열 없음
	경화제+이물(산화철, 반경화수지, 종이컵)	· 이물 투입 후 주변에 기포 발생 · 약간의 온도상승을 보이나 급격한 발열 없음

■ Case 1

경화제 10 ml에 산화철 1 g 투입을 투입하고 비이커에서 혼합 후 교반한 결과, 산화철 투입 후 산화철 주변으로 기포가 발생하였으나 급격한 온도변화는 없었으며, 3.5일 경과 후 기포발생량이 감소하였고 황색으로 변색되었다.



[그림 18] 경화제+산화철의 시간에 따른 변화



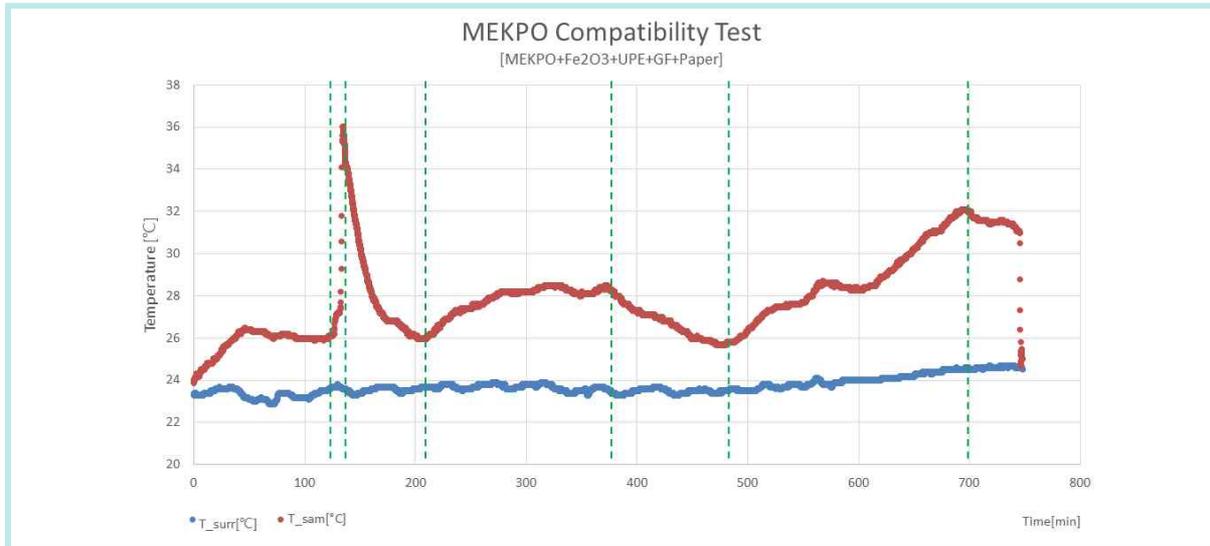
[그림 19] 투입 후 4시간동안 온도변화 (* 실내온도 21 °C)

■ Case 2

경화제 10 ml에 이물질(산화철 1 g, FRP(수지+경화제+유리섬유), 종이컵)을 비이커에 혼합 후 교반하였으며 소량 시험에 기인하는 방열에 의한 축열 영향 감소를 배제하기 위하여 보온재로 감싸주었다. 수지와 경화제는 별도 혼합하여 유리섬유를 함침시켰으며 약 10분 후 반경화된 FRP 수지를 경화제에 투입하자 함침된 유리섬유 주변에서 기포가 발생하였으며 약간의 온도상승이 있었다. 10분 후 산화철, 1시간 후 종이컵, 30분 후 수지를 추가 투입하였으며 시험시작 8시간 후 실내온도가 22.5 °C인 상황에서 내부온도가 28 °C까지 상승하였으며 시작 10시간 후 32 °C까지 상승하였다. 이물질 주변에는 지속적으로 기포가 발생하였으나 급격한 온도상승과 연기 발생은 관찰되지 않았다.



[그림 20] 경화제+이물질의 시간에 따른 변화



[그림 21] case 2의 온도 변화

※ 120분의 급격한 온도변화는 반응 가속을 위한 열풍기 간접가열(3분) 때문이며 반응에는 큰 영향을 미치지 않음

문헌조사 결과^[10]에 따르면 유발분해에 의한 MEKPO의 분해거동은 혼합조건 및 양에 따라서 위험성이 바뀔 수 있으며 소량에서는 연기만 발생하고 (300 ~ 500) g 정도의 사용에서 발화가 일어날 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 평가에서 실시된 소량의 비이커 실험에서는 이물질 혼촉에 의한 발화로 이어지기에는 한계가 있는 것으로 판단된다.

2. 정밀열량측정장치(C80)

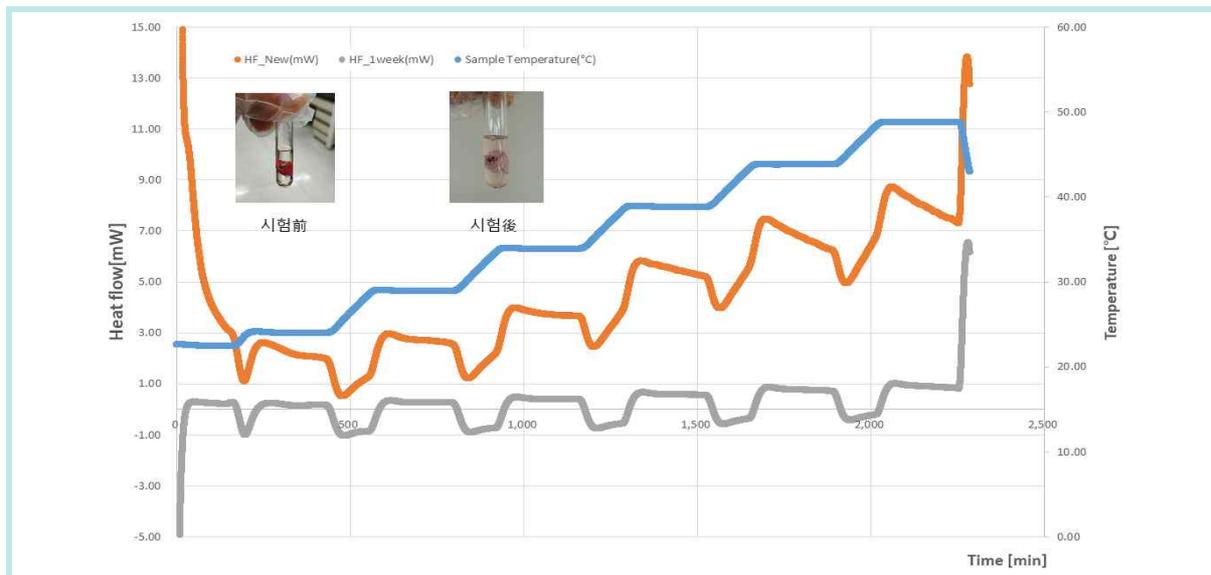
정밀열량측정장치를 이용하여 시차주사열량계(DSC)와 비교하여 상대적으로 낮은 온도에서 장시간 이물질 혼입에 의한 경화제의 열적특성 변화를 관찰하였으며, 혼촉시험 종료 후 7일이 경과한 시료에 대해서도 시험을 실시하였다.

<표 10> 정밀열량측정장치(C80) 시험조건

시료명	시험방법	승온 조건
경화제+이물질* (바로 투입)	밀폐계 저온승온	25 °C에서 시작하여 0.04 °C/min의 승온속도로 5 °C씩 단계적으로 승온시켜 4시간씩 유지하면서 45 °C까지 가열
경화제+이물질 (7일 경과후 투입)		

* 코팅장갑. 반경화수지, 산화철

[그림 22]에서 사진은 신규혼합물에 대한 정밀열량측정시험 전/후 시료의 모습을 나타낸 것으로 약 38시간의 시험이 종료된 후에도 산화철을 감싸고 있는 코팅장갑 주변으로 기포가 지속적으로 발생하며, 경화제와 이물질 혼합물에 대해 혼합하여 바로 투입한 결과(주황색선)가 혼합 후 7일 경과한 시료를 투입한 결과와 비교하여 상대적으로 많은 반응열을 나타내고 있다.



[그림 22] 경화제+이물질에 대한 온도 및 열량변화 비교

3. 시차주사열량계(DSC)

시험조건에 따라 두 가지 방법으로 나누어 실험을 수행하였다. 첫 번째는 개방형 pan⁷⁾을 이용하여 공기분위기하에서 측정하면서 각 물질별 열적 변화 관찰을 위한 스크리닝 시험을 수행하였으며, 두 번째는 스크리닝 시험결과 중 혼촉시 발열개시온도가 낮아지고 발열량이 증가한 시료에 대해 밀폐형 pan⁸⁾을 이용함으로써 기화현상으로 인한 내부물질 방출 현상을 배제하여 발열반응을 관찰하고자 하였다.

경화제와의 혼촉 위험성을 평가하기 위하여 사용한 종이컵, 코팅장갑은 실험실에서 사용하는 것으로 대체하였고, 산화철은 야외 철제구조물에서 채취하여 세척 및 건조하여 시험에 사용하였다. 이외에 경화제, 수지, 탈크, 유리섬유는 사고발생 사업장에서 채취한 시료를 사용하였다.

<표 11> 시차주사열량계(DSC) 시험조건

시료명	승온속도	가열범위	Pan 타입	시료량
경화제 경화제+이물질*	5 °C/min	(30 ~ 300) °C	개방형 pan (air 분위기)	(5 ~ 6) mg
경화제 경화제+이물질	1, 2, 4 °C/min 4 °C/min	(30 ~ 200) °C	밀폐형 고압 pan	(2 ~ 4) mg

1) 개방형 pan을 이용한 스크리닝 시험결과

<표 12> 혼합물의 DSC 스크리닝 시험결과 요약(개방 pan)

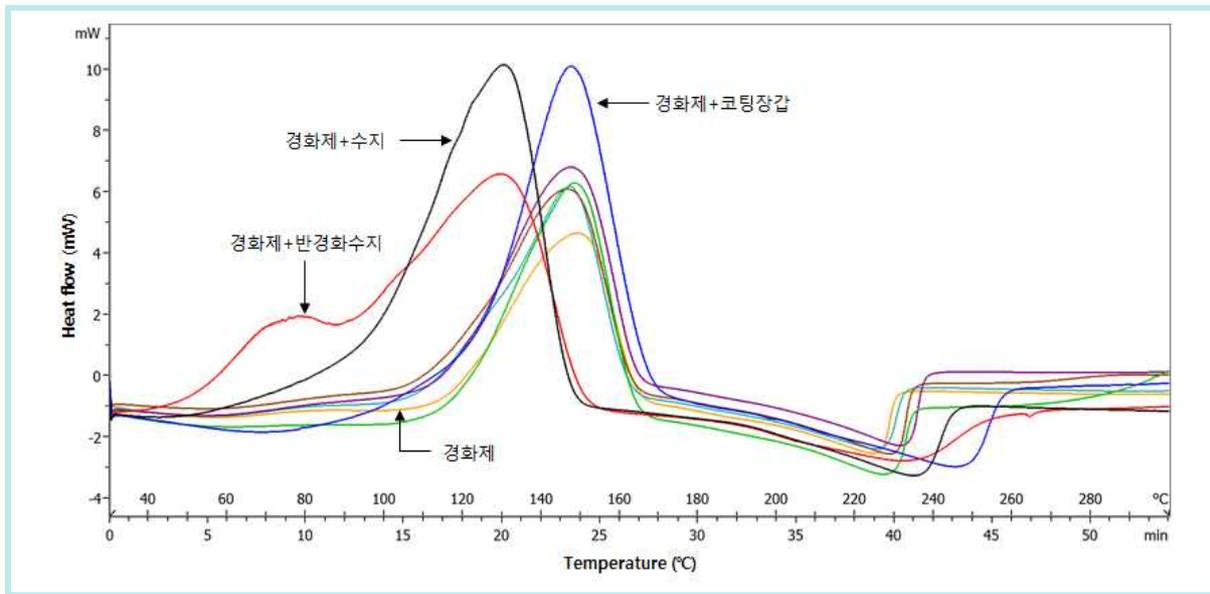
순번	시료명	T _i [°C]	T _o [°C]	T _p [°C]	ΔH [J/g]
1	경화제	101	118	149	470
2	경화제+산화철	96	117	147	467
3	경화제+탈크	97	117	147	480
4	경화제+유리섬유	98	122	148	488
5	경화제+종이컵	101	120	149	491
6	경화제+코팅목장갑	73	123	148	685
7	경화제+수지	47	95	131	847
8	경화제+반경화수지*	38	51	131	842
9	수지	192	194	195	45

* 반경화수지 : 수지에 경화제를 넣어 약 20분 후 투명한 젤리상태에서 채취하여 시료 pan에 투입

7) 알루미늄 재질의 pan에는 시료를 넣은 후, 직경 (50~100) μm의 핀홀(pinhole)을 만들어 내부압력과 외부압력을 평형화시킨.

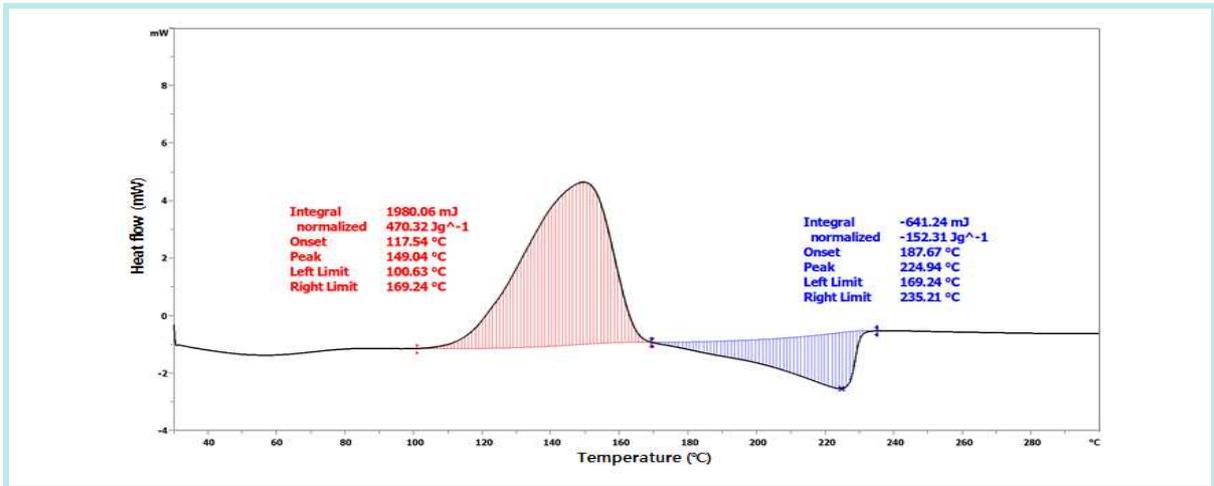
8) 10 bar까지 견딜 수 있는 고압전용 stainless steel pan에는 시료를 넣은 후 cover를 덮어 sealing tool을 이용하여 밀봉

<표 12>에서 T_i 는 분해 등의 반응이 시작되는 지점의 발열개시온도를, T_p 는 최대 발열 온도를, T_0 는 기준선(baseline)과 발열 그래프의 접선을 외삽(extrapolation)하여 만나는 지점의 온도를 의미하며 반응열 ΔH 는 총 발열량으로 기준선과 발열곡선으로 둘러싸인 도형의 면적에 해당한다. 개방 pan에서 나타날 수 있는 시료 내 포함된 유기용제(메틸에틸케톤, 디메틸프탈레이트, 스티렌모노머 등) 증발에 의한 흡열 피크는 분석대상에서 제외하였다.

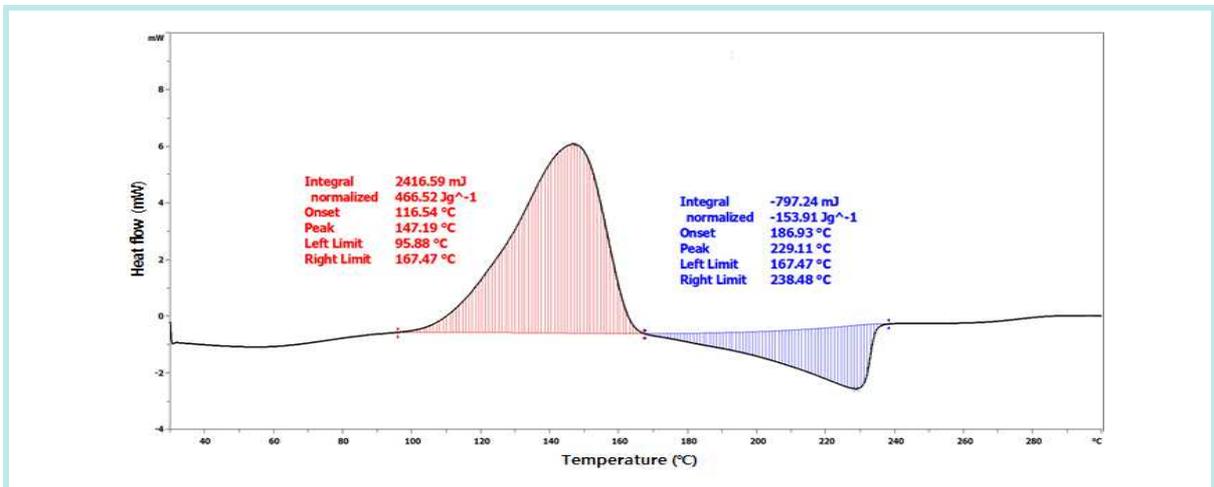


[그림 23] 7종 이물질 혼합시료의 DSC curve

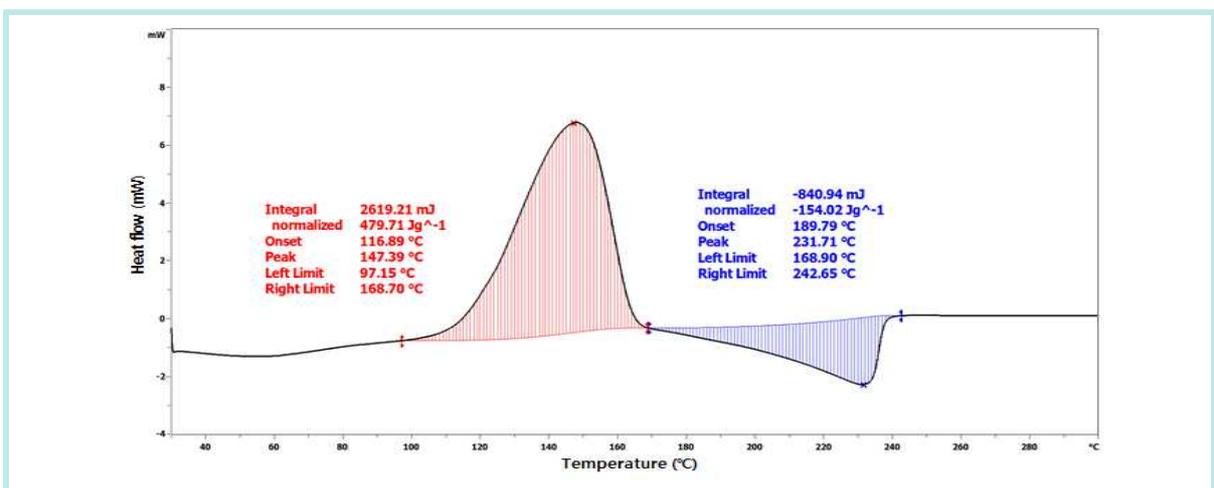
경화제와 이물질 7종과의 혼합시료에 대해 개방형 pan을 이용하여 측정된 결과를 [그림 23]에 모두 나타내었으며 반응은 3단계로 나눌 수 있는데 첫 번째는 80 °C 부근까지 경화제 내 성분인 메틸에틸케톤(끓는점 80 °C)의 증발에 의한 흡열 단계, 두 번째는 수지의 경화(시료 8만 해당) 및 경화제의 열분해에 의한 발열 단계, 경화제 내 포함된 디메틸프탈레이트(끓는점 282 °C) 증발에 의한 흡열단계 이다. 주황색의 경화제 피크와 비교하여 시료 7(경화제+수지) 및 시료 8(경화제+반경화수지)의 경우 발열이 시작되는 온도가 현저히 낮아졌으며, 코팅목장갑과의 혼합물도 약 30 °C 가량 낮아졌다. 시료 8의 경우, 80 °C 부근에서 불포화폴리에스테르수지 경화에 의한 발열반응으로 인해 bimodal 형태의 발열 커브를 나타나고 있다. 코팅목장갑, 수지, 반경화 수지이외의 산화철, 탈크, 유리섬유, 종이컵과 경화제의 혼합시료는 혼합전의 경화제의 발열 및 흡열 경향과 큰 차이를 보이지 않았다.



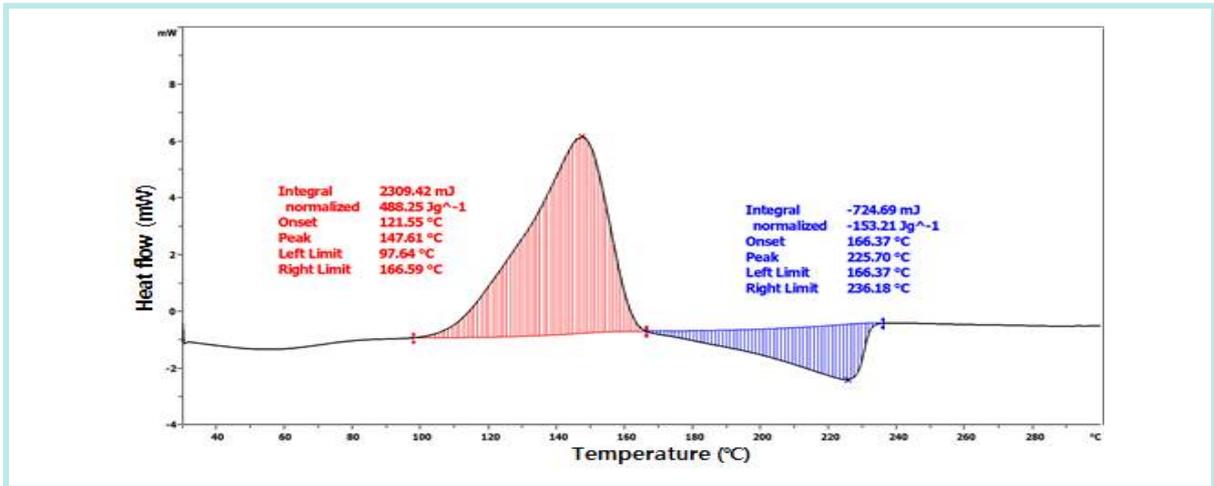
[그림 24] 경화제(시료1)의 DSC curve



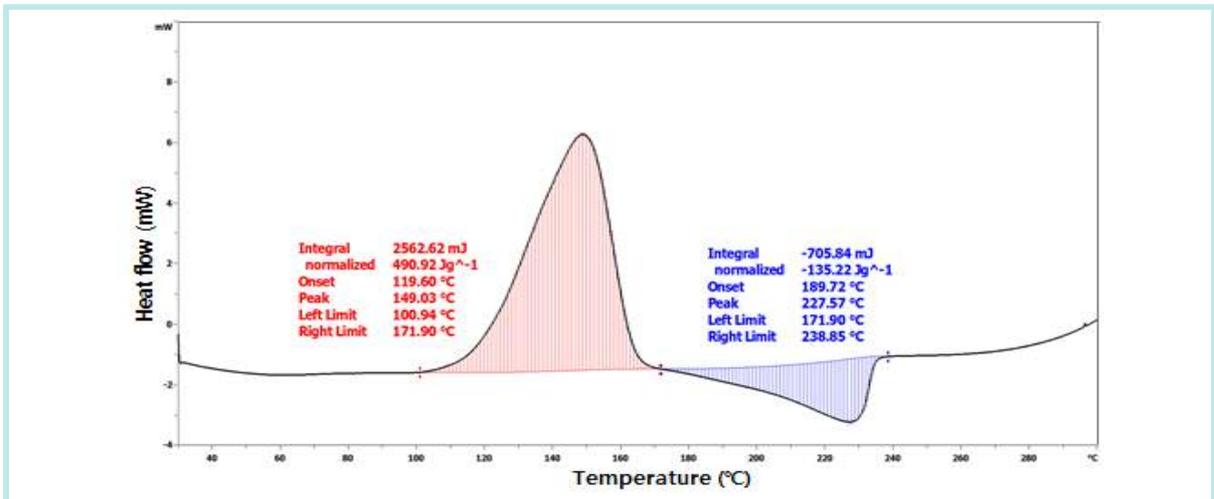
[그림 25] 경화제+산화철(시료2)의 DSC curve



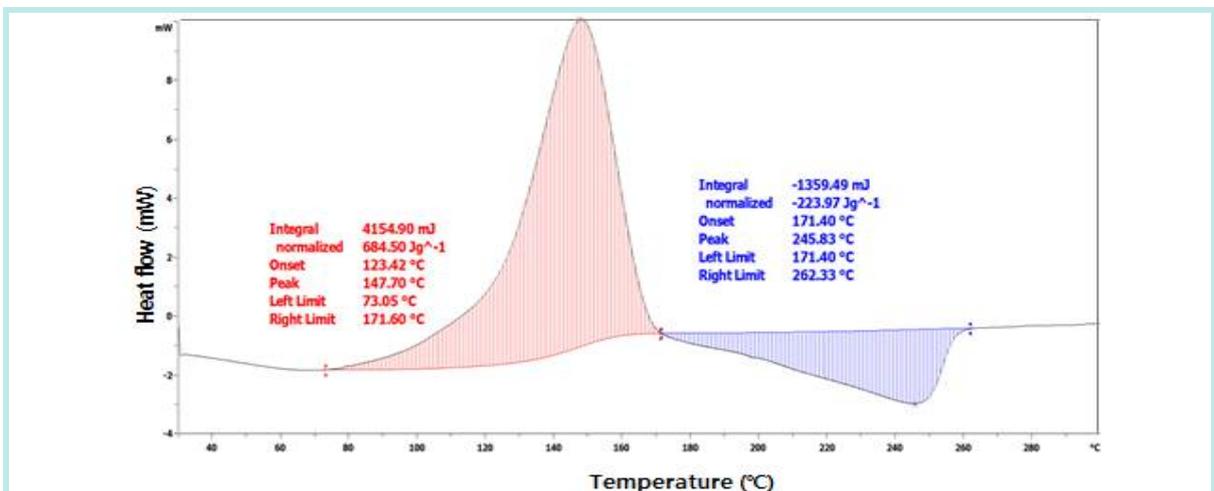
[그림 26] 경화제+탈크(시료3)의 DSC curve



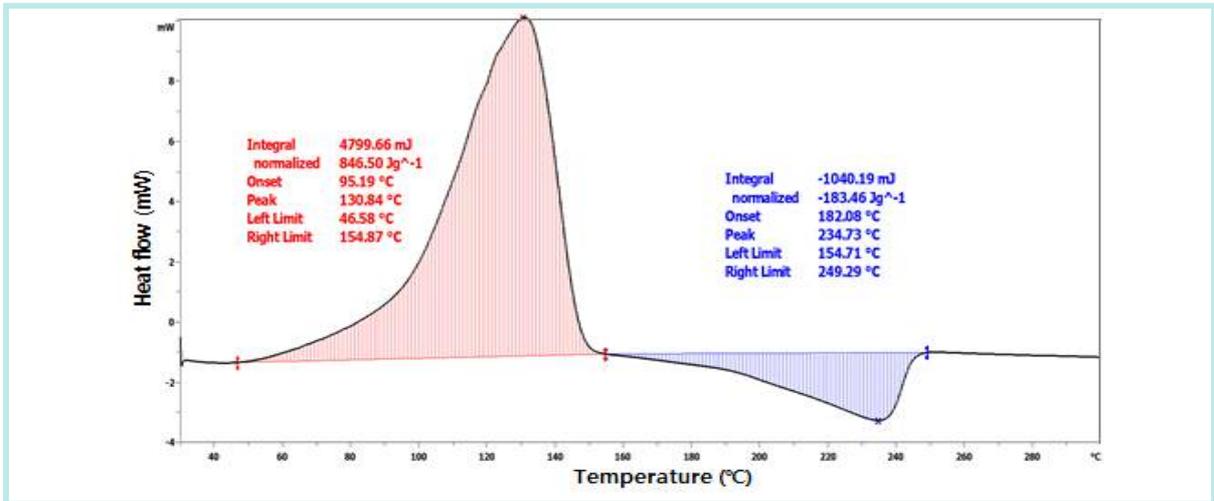
[그림 27] 경화제+유리섬유(시료4)의 DSC curve



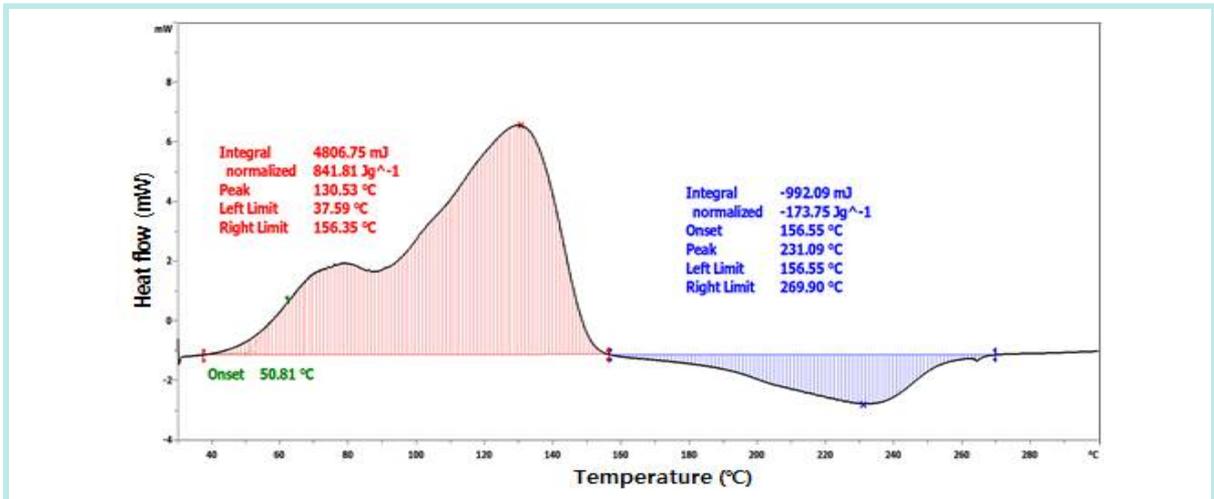
[그림 28] 경화제+종이컵(시료5)의 DSC curve



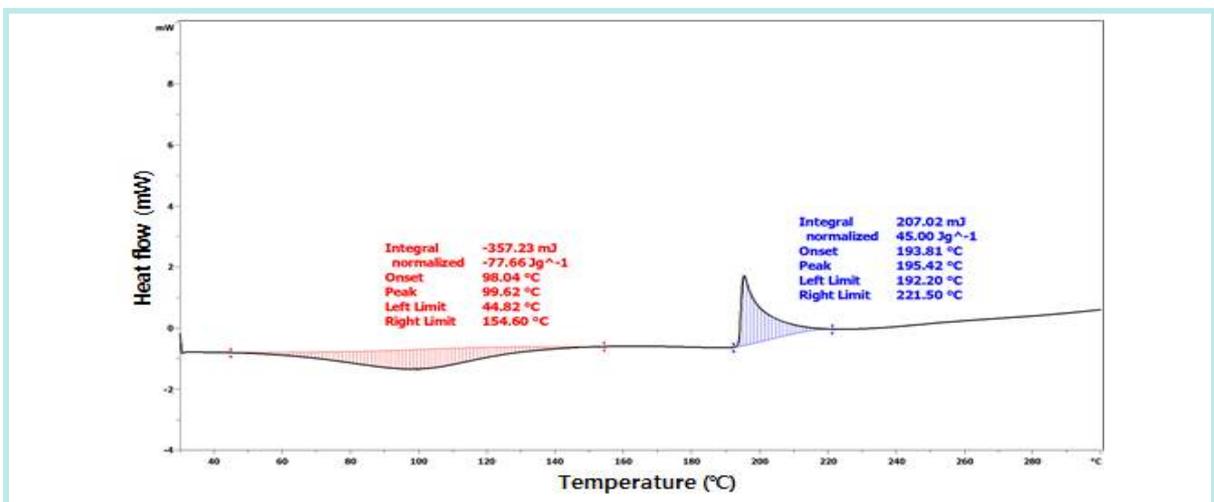
[그림 29] 경화제+코팅목장갑(시료6)의 DSC curve



[그림 30] 경화제+수지(시료7)의 DSC curve



[그림 31] 경화제+반경화수지(시료8)의 DSC curve



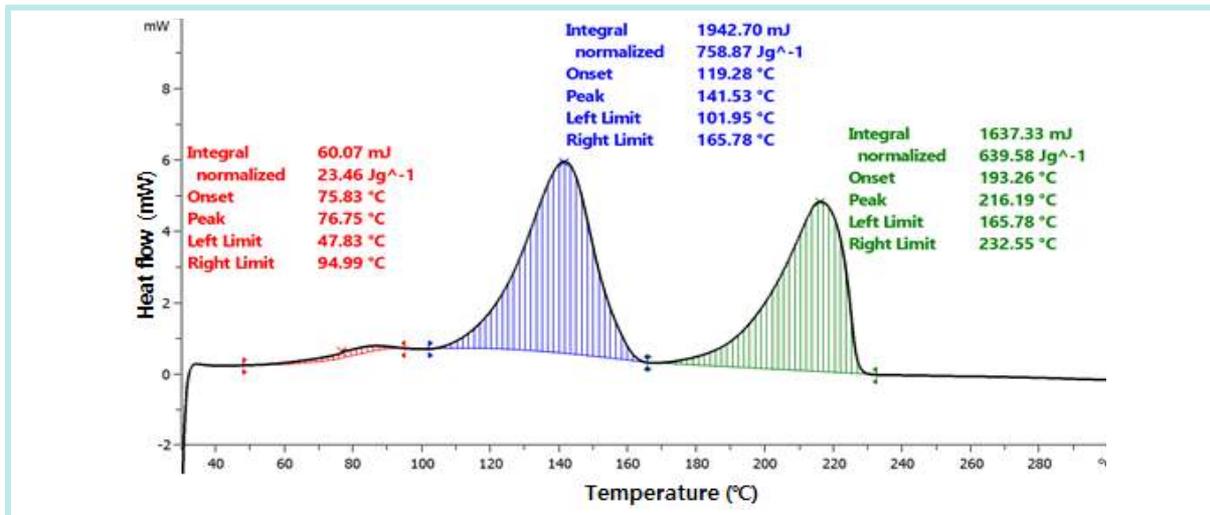
[그림 32] 수지(시료9)의 DSC curve

2) 밀폐형 고압 pan을 이용한 속도론적 해석

10 bar까지 견딜 수 있는 밀폐형 pan을 이용함으로써 기화현상으로 인한 내부물질 방출 현상을 배제하여 분해 등의 화학반응에 의한 발열반응을 관찰하고자 하였다. 또한 비등온방법에 의한 MEKPO의 열분해 실험으로 얻어진 결과를 Kissinger의 해석방법에 따라 활성화에너지, 반응차수 등을 계산하고 화학물질의 열적위험성 평가지표 중 하나인 TMR과 T_{D24} 를 추정하였으며, 개방형 pan을 이용한 스크리닝 결과로부터 발열 개시온도가 낮아진 이물질(수지, 반경화수지, 코팅목장갑)과의 혼합시료에 대해 실험을 실시하여 활성화에너지 계산 결과를 비교하였다.

<표 13> 경화제의 DSC 시험결과 요약 (밀폐형 pan)

순번	시료	초기 분해			주요 열분해						total
		1 st peak			2 nd peak			3 rd peak			
		$T_{i,1}$ (°C)	$T_{p,1}$ (°C)	ΔH_d (J/g)	$T_{i,2}$ (°C)	$T_{p,2}$ (°C)	ΔH_d (J/g)	$T_{i,3}$ (°C)	$T_{p,3}$ (°C)	ΔH_d (J/g)	
10	경화제	48	77	23	102	142	759	166	216	640	1,422



[그림 33] 경화제(시료10)의 DSC curve

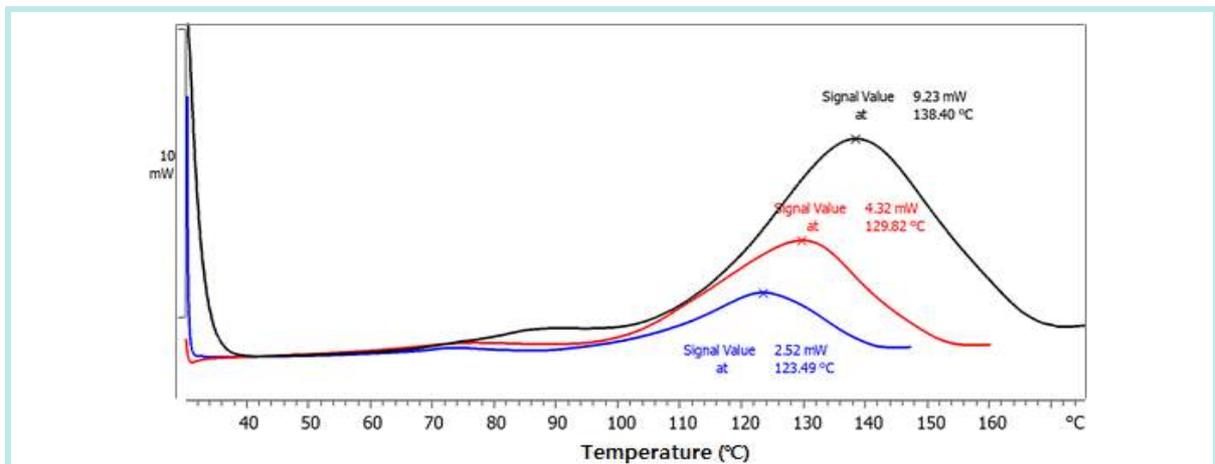
경화제 내 주요성분인 MEKPO는 과산화수소(H_2O_2)와 MEK(Methyl Ethyl Ketone)의 반응에 의해 제조되며, 단일 성분이 아닌 7개 다른 타입의 구성성분이 존재할 수 있으며 상업적으로는 단량체(monomer), 이량체(dimer)의 형태가 일반적으로 사용된다 [그림8]. 첫 번째의 작은 발열피크는 단량체 성분의 분해에 기인하며 두 번째 발열피크는 주요성분인 이량체의 분해, 세 번째 발열피크는 MEKPO의 분해생성물과 희석제로 사용된 디메틸프탈레이트와의 반응에 기인한다. 첫 번째 피크의 초기 분해로 인한

열에너지는 작기 때문에 무시되기도 하지만 낮은 발열개시온도를 갖는 단량체의 함량이 높아지는 경우 열적 위험성을 증가시킬 수 있다. Graham et al.,(2011)^[3]은 시중에 유통되고 있는 MEKPO가 (30 ~ 37) % 함유된 9개의 제품에 대해 DSC로 분석한 결과, 이량체 대 단량체의 비율이 7개 제품에서 (1.13 ~ 3.76) : 1 의 비로 계산되어 단량체가 상당량 포함되어 있었으며 단량체 분해에 의한 발열개시온도는 (32 ~ 49) °C, 이량체 분해에 의한 발열개시온도는 (82 ~ 105) °C 범위에 있었다. 이외 1개의 제품에서는 단량체 분해로 인한 발열피크가 보이지 않았으며, 첫 번째 발열개시온도는 102 °C로 나타났다. DSC는 분해열, 발열개시온도 등을 간편하게 짚을 수 있는 장점을 가지고 있으나 발열이 개시되는 동안 시료로부터 열손실이 상당하기 때문에 사업장에서 대량 저장하거나 반응기에서는 열손실이 적어 실제 발열개시온도는 더 낮아질 수 있으며, MEKPO의 제조사에서 자기가속분해온도(SADT)는 약 60 °C, 최대 저장온도는 약 25 °C로 제시하고 있으나 초기 온도 증가는 단량체의 양에 크게 의존하기 때문에 안전한 저장을 위해서는 더 낮은 온도조건을 고려해야 한다고 결론지었다.

본 위험성평가에서 사용한 MEKPO는 사고발생 사업장에서 얻어진 시료로써 [그림 33]의 DSC 시험결과에서 첫 번째 단량체의 분해 피크, 두 번째 이량체의 분해 피크의 면적을 비교하면 이량체 대 단량체의 비율은 32:1 으로 단량체의 비율이 매우 높고 발열량도 매우 작다. 그러나 사업장에서 상온에서 보관중이던 시료를 4월에 채취했음을 감안할 때 비율이 변화되었을 가능성도 배제할 수 없다.

■ Kissinger method에 의한 활성화 에너지 계산

MEKPO의 활성화에너지를 산출하기 위해 1, 2, 4 °C/min의 승온속도에서의 시차주사열량 분석을 통해 얻은 결과에서 분해열이 큰 이량체에 의한 발열피크의 최대발열온도(T_p)를 이용하여 Kissinger method로 계산하였다.



[그림 34] 경화제(시료10)의 승온속도별 DSC curve

Kissinger^[12]는 “반응시스템에서 일어나는 최대 반응속도점의 온도는 열분석 곡선에서의 최대 변곡점의 온도(maximum deflection temperature, T_p)와 같다”고 가정하고 이 가정이 대개의 반응시스템에 유효하게 적용될 수 있으며, 다른 실험조건을 고정하고 승온속도만을 변화시키면서 열분석 곡선을 얻으면 이로부터 반응차수에 무관하게 반응활성화 에너지를 간단하게 얻을 수 있음을 증명하였다. 즉 대개의 반응시스템에서 반응 속도식은 다음의 (1)로 표현되며 이로부터 도출되는 Kissinger equation은 식 (2)로 표시된다.^[13]

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_p}\right) + \ln\left(\frac{RA}{E_a}\right) \quad (2)$$

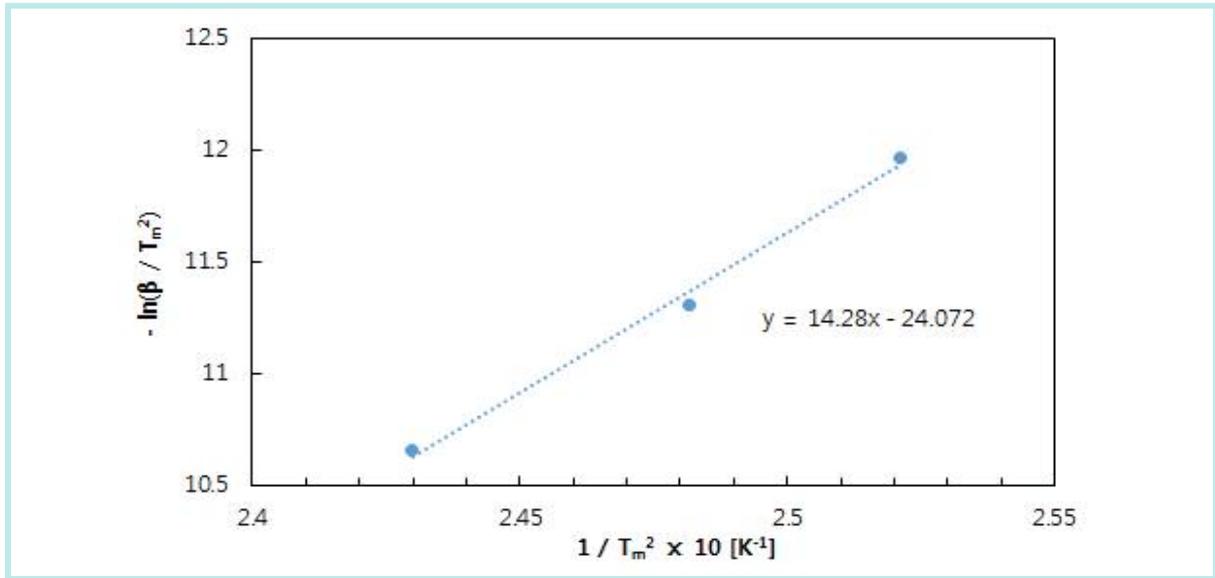
여기서 α 는 전환율이며, E_a 는 활성화에너지, β 는 승온속도, T_p 는 반응속도가 최대인 점에서의 온도, R 은 기체상수(=8.314 J/mol·K), A 는 빈도인자(pre-exponential factor)를 나타낸다. 따라서 열분석곡선으로부터 T_p 온도를 얻으면 $\ln(\alpha/T_p^2)$ 와 $(1/T_p)$ 의 플롯에 의하여 활성화에너지 E_a 를 구할 수 있다. plot한 결과는 [그림 35]에 나타내었으며 양호한 직선성을 보임에 따라 본 실험에서 적용한 Kissinger의 해석 방법이 유효함을 알 수 있다. [그림 35]로부터 얻어진 일차방정식은 식 (3)과 같으며, 식(2)의 E_a/R 과 $\ln(RA/E_a)$ 에 대별되는 값은 식 (3)에서의 기울기값인 14.28과 상수인 24.072임을 알 수 있으며 식 (4)를 이용하여 활성화에너지를 계산하면 118.89 kJ/mol이 된다.

$$Y = 14.28X - 24.072 \quad [R^2 = 0.9957] \quad (3)$$

$$E_a = R \times \text{Slope} \quad (4)$$

<표 14> 경화제(시료10)의 승온속도별 DSC curve의 Kissinger 분석

승온속도 β [°C/min]	T_p [K]	T_p^2 [K]	$1/T_p \times 10^3 \text{ K}^{-1}$	$-\ln(\beta/T_p^2)$	활성화에너지 [kJ/mol]
1	396.64	157323.3	2.521178	11.96606	118.89
2	402.97	162384.8	2.481574	11.30458	
4	411.55	169373.4	2.429838	10.65357	



[그림 35] 경화제(시료10)의 Kissinger 방법에 의한 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 와 $1/T_p$ 의 plot

활성화에너지가 작은 물질은 저온에서 분해하기 쉬워 불안정하므로 저장하기 어려움이 있다. 일반적으로 사용하는 유기과산화물의 활성화에너지는 24 ~ 40 kcal/mol, (101 ~ 169 kJ/mol) 이며 이 이하의 활성화에너지를 갖는 유기과산화물은 저장시 특별한 조건이 요구된다. 산화-환원계 촉매(예, 코발트)라든지 촉진제를 가하는 상온경화용 촉매에서는 활성화에너지가 10 ~ 15 kcal/mol, (42 ~ 63 kJ/mol) 정도 까지 낮아져 저온에서 용이하게 분해가 일어나게 된다.^[11]

화학물질의 열분해시 자기발열에 의해 분해가 일어나기 시작하는 발열개시부터 자기발열이 최대가 되는 속도에 도달하기까지 소요된 시간(TMR, Time to Maximum Rate under adiabatic conditions)은 열분해 위험성을 평가하는데 있어서 매우 중요한 데이터이다. 예를 들어 반응이 중지된 경우 단열상태로 고려되고 있는데, 이 경우 폭주반응이 일어나기까지의 시간을 예측할 수 있다는 것은 안전상 중요한 의미를 갖는다.

TMR의 보다 정확한 측정을 위해서는 일반적으로 단열열량계인 ARC 등을 이용해 시료의 발열개시온도 이상에서는 실험결과를, 이하에서는 시료의 비열, 활성화에너지 등을 이용하여 이론적으로 계산하게 되는데 본 평가에서는 DSC 실험결과로부터 계산되는 비열과 활성화에너지 등을 이용하여 TMR을 도출하였다.

폭주반응의 가능성(probability)는 시간 스케일로 표현되어지는 TMR의 개념을 활용하여 <표 15>와 같이 세 개 또는 여섯 개의 레벨로 평가되어질 수 있다. 일반적으로 상업적 크기(industrial scale)의 화학반응에서 TMR이 24시간 보다 길면 폭주반응의 가능성은 낮다고 할 수 있으며 8시간 보다 짧으면 높다고 할 수 있다.

<표 15> 폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준^[14]

Simplified	Extended	TMR (h)
High	Frequent	< 1
	Probable	1 - 8
Medium	Occasional	8 - 24
Low	Seldom	24 - 50
	Remote	50 - 100
	Almost impossible	> 100

폭주반응의 피해크기(severity)는 단열온도상승(ΔT_{ad})를 활용하여 <표 16>과 같이 세 개 또는 네 개의 레벨로 구분되어진다. 단열온도상승이 클수록 냉각실패 시 반응기의 온도상승속도는 빨라진다. 특히 200 K 이상의 단열온도상승에서는 냉각실패 시 반응기의 온도상승은 매우 급격히 일어난다.^[15]

<표 16> 폭주반응의 사고피해의 크기에 대한 평가 기준^[14]

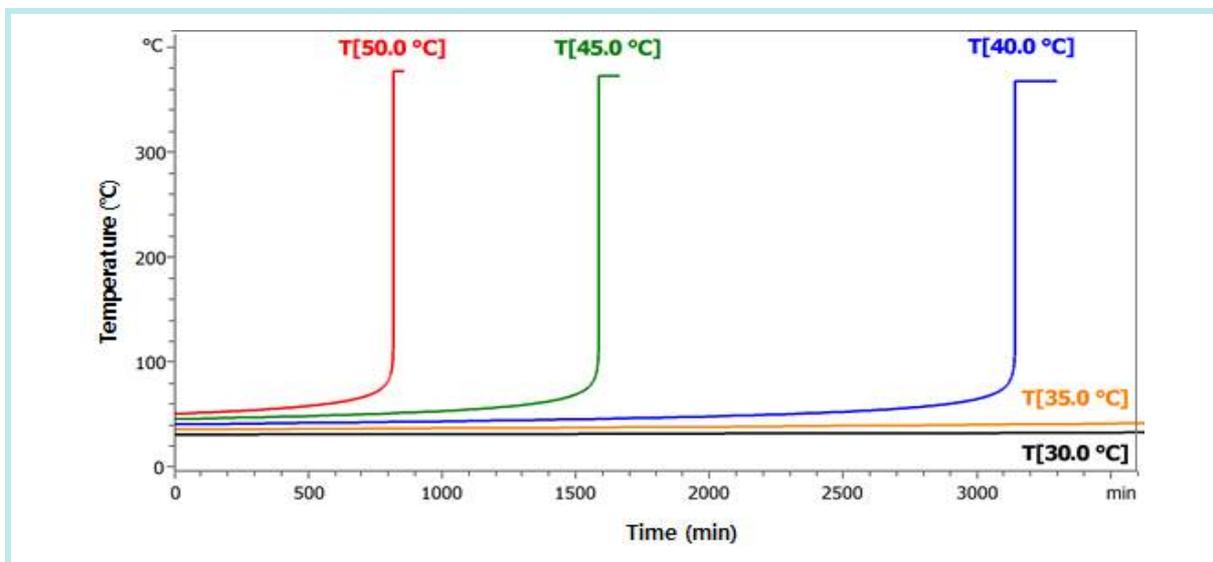
Simplified	Extended	ΔT_{ad} (K)	Order of magnitude of Q' (kJ/kg)
High	Catastrophic	> 400	> 800
	Critical	200 - 400	400 - 800
Medium	Medium	50 - 200	100 - 400
Low	Negligible	< 50 and no pressure	< 100

<표 17>에서 볼 수 있듯이 경화제의 온도가 45 °C, 50 °C, 60 °C 일 경우 각각의 TMR은 24시간, 12시간, 3시간으로써 <표 15>의 기준으로 볼 때 60 °C에서 8시간 이하이기 때문에 폭주반응의 위험성이 매우 크다고 할 수 있고, 제조사에서 제시한 SADT(자기가속분해온도) 60 °C와도 잘 맞는다고 할 수 있으며 TMR이 24시간이 되는 온도 T_{D24} ⁹⁾는 45 °C이다. 단열온도상승(ΔT_{ad})은 <표 16>의 기준으로 볼 때 200 K 이상이기 때문에 40 °C이하에서는 Critical(인원·시스템 손상발생 가능)의 범위에, 45 °C 이상에서는 Catastrophic(중대산업사고) 범위에 포함된다.

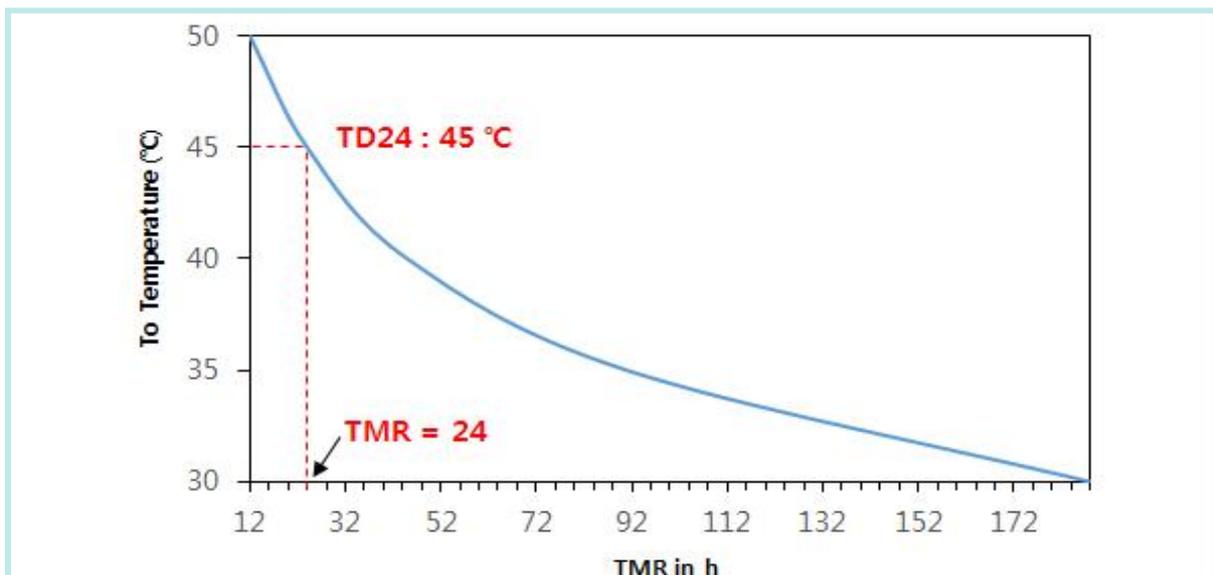
9) 화학물질의 열적 위험성을 나타내는 여러 지표 중 하나로써 TMR과 관계되어 해당 물질이 24시간 이내에 열적 분해 또는 폭주반응의 최대반응속도에 도달하는 온도를 의미(Temperature at which time to maximum rate is 24 hrs)

<표 17> 경화제(시료10)의 TMR 추정 결과

T [°C]	TMR [h]	T (t=24h) [°C]
30	188	30.9
35	91	37.1
40	45	45.6
45	24	424.0
50	12	429.4
60	3	439.4



[그림 36] 경화제(시료10)의 단열조건하에서 계산된 분해반응의 온도 변화



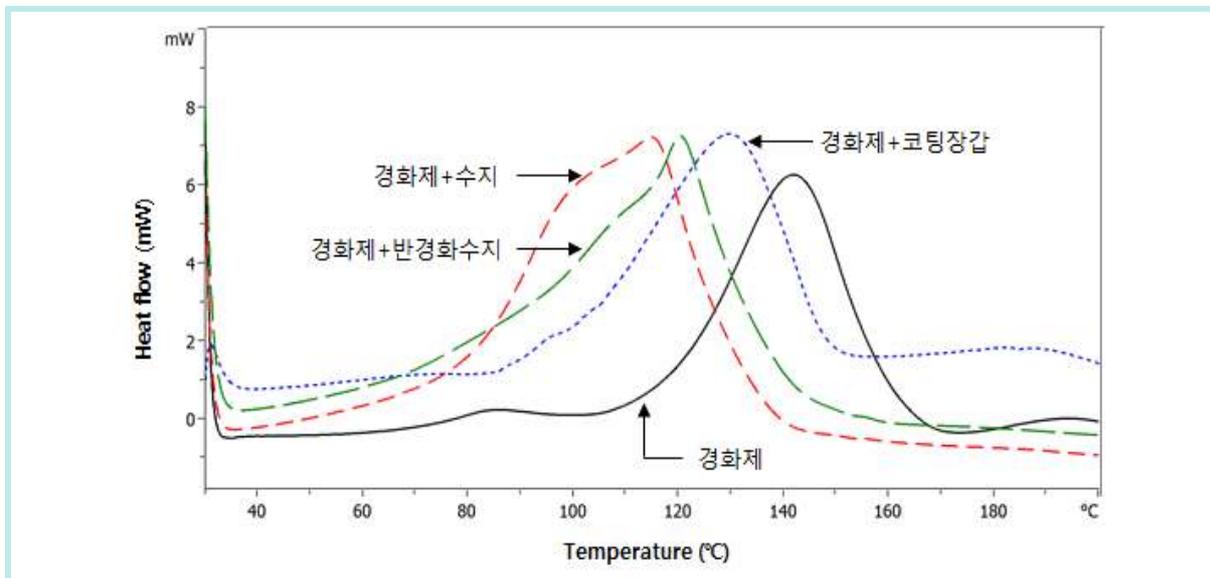
[그림 37] 시작온도와 TMR의 변화

■ n-th order kinetics에 의한 활성화 에너지 계산

스크리닝 시험결과 중 혼촉시 발열개시온도가 낮아지고 발열량이 증가한 시료에 대해 밀폐형 pan을 이용하여 DSC 실험을 실시한 후, n-th order kinetics를 사용하여 각 혼합물에 대한 활성화에너지를 계산한 결과를 <표 18>에 정리하였다.

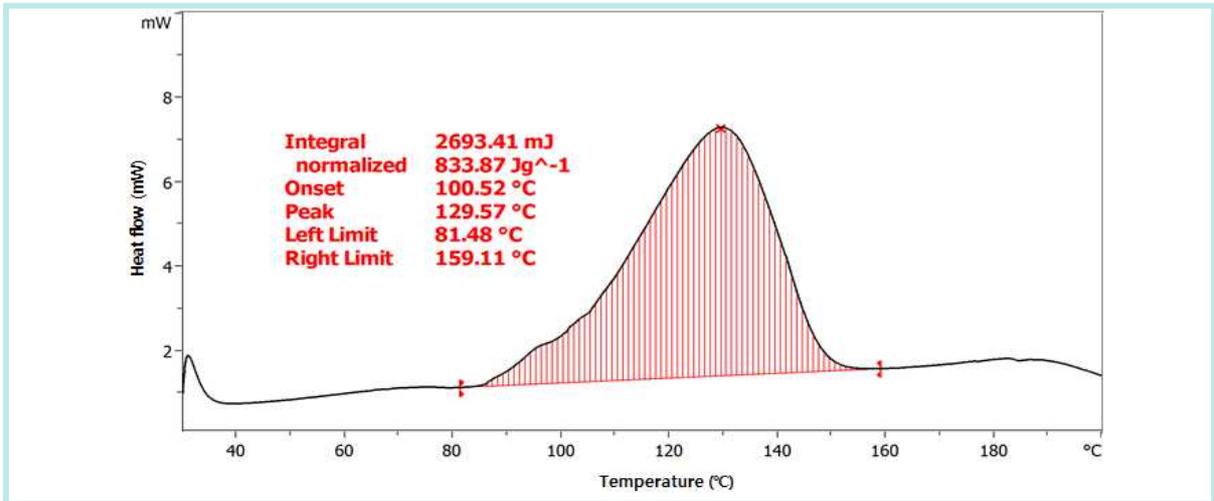
<표 18> 경화제 및 혼합물의 DSC 시험결과 요약

순번	시료	T _i [°C]	T _o [°C]	T _p [°C]	ΔH [J/g]	E _a [kJ/mol]	n
11	경화제	101	118	142	789	154	1.30
12	경화제+코팅목장갑	81	101	130	834	106	0.93
13	경화제+수지	37	77	115	1,296	80	1.07
14	경화제+반경화수지	37	98	121	1,238	45	0.29

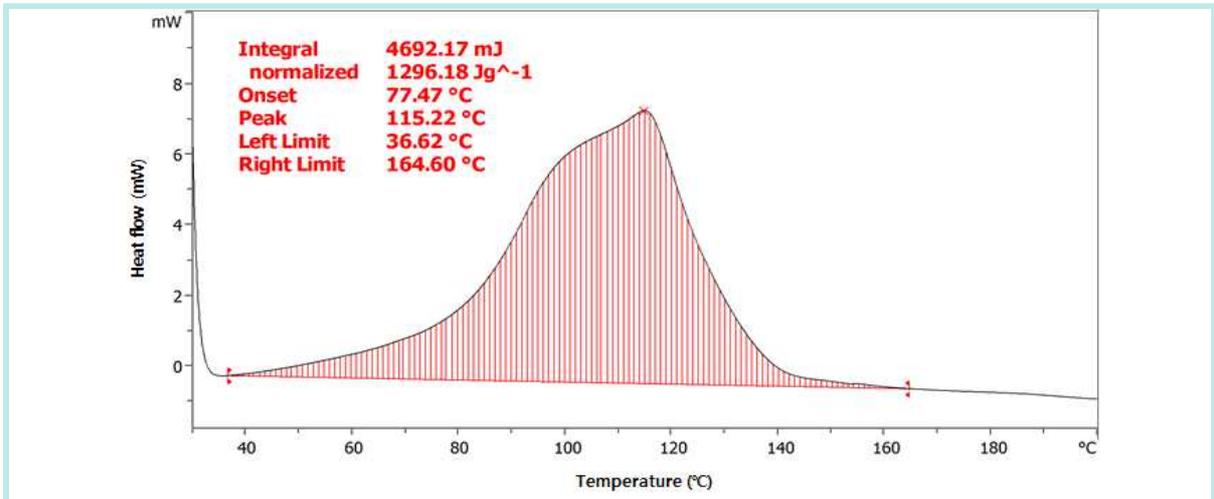


[그림 38] 3종 이물질 혼합시료의 DSC curve

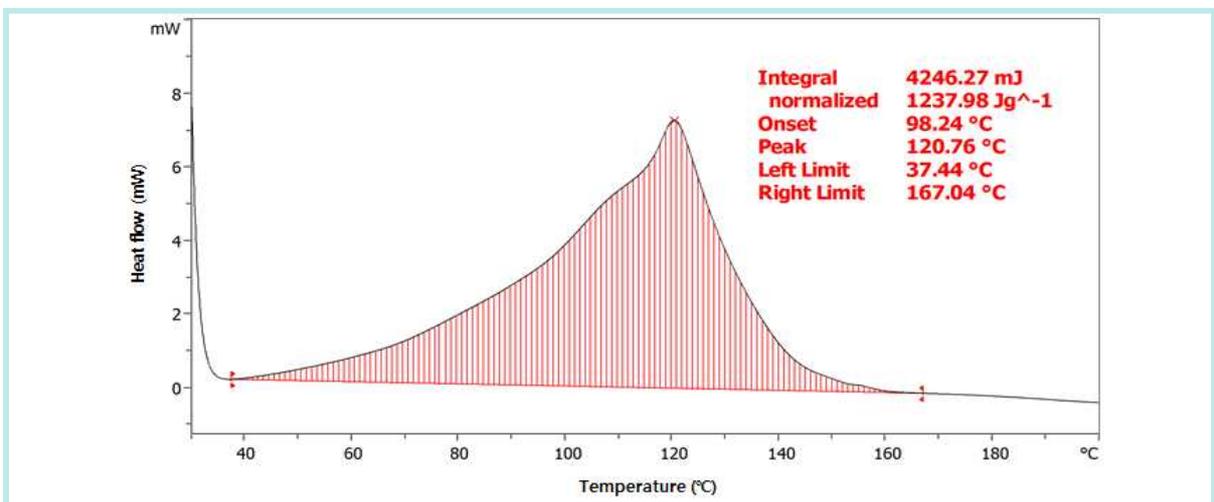
경화제와 수지 및 반경화수지의 혼합물은 경화제 단일물질에 비해 발열개시온도가 60 °C 이상 낮아졌으며, 활성화에너지도 매우 낮아졌음을 알 수 있었다. 이는 MEKPO를 저온에서도 분해시킬 수 있는 촉진제가 포함된 수지가 혼입되었을 뿐만 아니라 경화가 진행되면서 발생한 경화열로 인해 발열개시온도를 낮춘 것으로 판단되며, 특히 경화가 진행되고 있는 겔상태의 반경화수지와 혼합물 활성화에너지는 경화제에 비해 약 1/4 정도로 낮아졌다.



[그림 39] 경화제+코팅목장갑(시료12)의 DSC curve



[그림 40] 경화제+수지(시료13)의 DSC curve

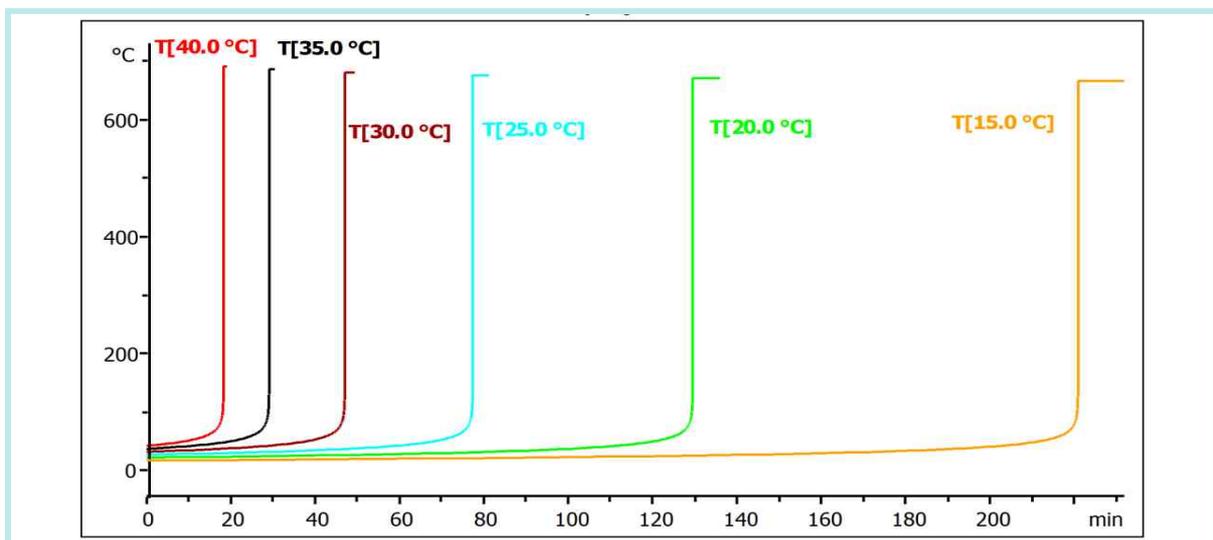


[그림 41] 경화제+반경화수지(시료14)의 DSC curve

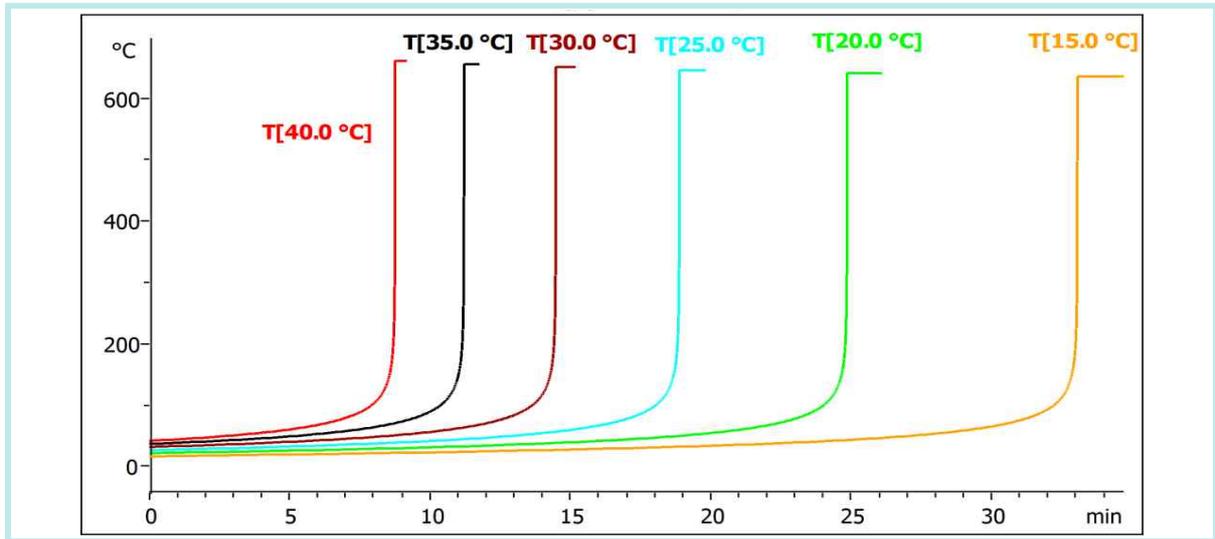
<표 19> 혼합물의 TMR 추정 결과

순번	시료	Starting temperature					T _{D24}
		15 °C	20 °C	25 °C	30 °C		
11	경화제	TMR (min)	-	-	-	-	62.5 °C
		T (t=24) (°C)	-	-	-	-	
12	경화제 +코팅목장갑	TMR (min)	14800	7192	3591	1835	31.8 °C
		T (t=24) (°C)	15.7	21.6	28.8	42.1	
13	경화제 +수지	TMR (min)	221	129	77	47	-1.2 °C
		T (t=24) (°C)	663	668	673	678	
14	경화제 +반경화수지	TMR (min)	33	25	19	15	-37.4 °C
		T (t=24) (°C)	634	639	644	649	

<표 19>에서 볼 수 있듯이 시료 13(경화제+수지)의 T_{D24}는 -1.2 °C이고 TMR은 시작온도 (15 ~ 30) °C 범위에서 3.68 시간 이내이므로 <표 15>에서 사고 가능성에 대해 High-Probable에 해당되며 상온에서 혼합만으로도 폭발반응이 발생할 가능성이 매우 크다고 할 수 있다. 시료 14(경화제+반경화수지)의 경우 T_{D24}는 -37.4 °C, TMR은 시작온도 (15 ~ 30) °C 범위에서 1시간 이내이기 때문에 <표 15>에서 High-Frequent에 해당되며 혼촉시 사고가능성이 매우 높으며 빈번하게 발생할 수 있는 폭발반응으로 추정할 수 있다.



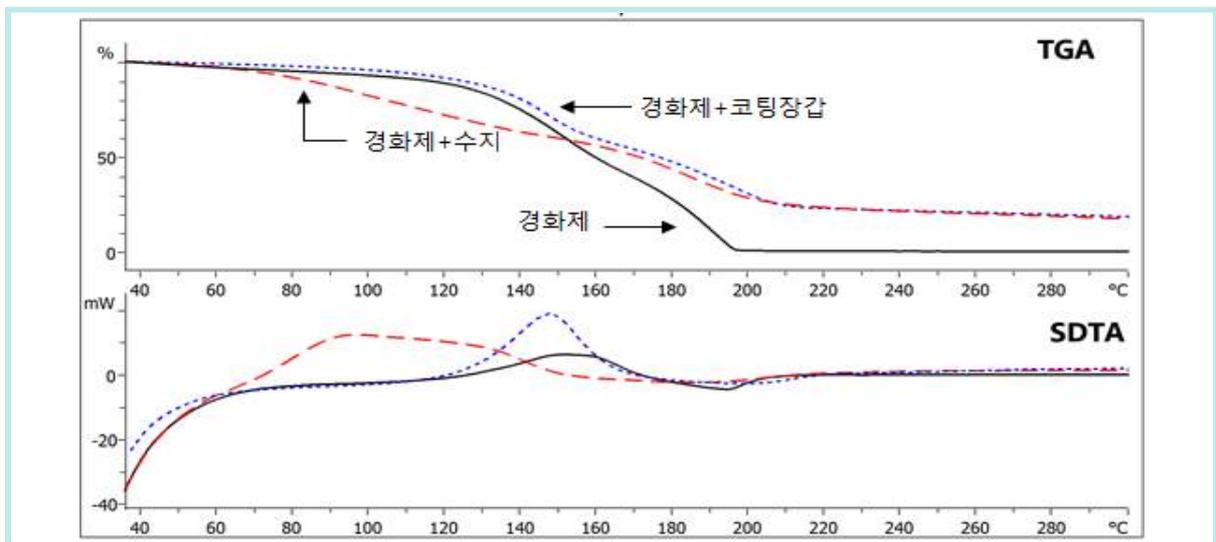
[그림 42] 경화제+수지(시료13)의 단일조건하에서 계산된 분해반응의 온도 변화



[그림 43] 경화제+반경화수지(시료14)의 단열조건하에서 계산된 분해반응의 온도 변화

4. 열중량분석(TGA) 시험 결과

경화제, 경화제와 수지 및 코팅목장갑과의 혼합물에 대해 저비점 물질의 존재여부와 열적 안정성을 평가하기 위해 열중량분석을 실시하였다. [그림 44]는 공기분위기에서 실시한 열중량분석 결과를 나타낸 것으로 온도가 증가함에 따라 지속적으로 무게감량이 일어났으며 특히 경화제와 수지의 혼합물의 경우, 질량감소의 최대변화구간의 온도가 약 127 °C에서 약 70 °C로 낮아졌다.



[그림 44] 경화제 및 혼합물의 TGA curve

V. 사고 예방대책

FRP 적층에 사용되는 주재료인 수지, 경화제 MEKPO 등의 유기과산화물, 세척제로서의 아세톤, 수지 내 구성성분인 스티렌 모노머 등 대부분의 재료가 화재위험성이 매우 높은 재료들이다. 따라서 이러한 위험물은 일단 불이 나면 인화성액체 증기로 인한 가스 폭발을 수반할 수 있기 때문에 취급자들은 위험성을 잘 이해하여 철저한 안전관리를 할 필요가 있으며, 저장이나 취급, 작업에 관한 지침 준수, 사고방지에 대한 주기적인 작업자 교육 등이 매우 중요하다.

사고 당시 작업자의 진술에 따르면 경화제 용기에 이물질이 혼입되면 화재가 발생한다는 사실을 인지하고 있는 상태였으나 어떤 이물질이 혼입되어 화재가 발생하였는지 모르겠다고 진술한 바 있으며, 사고당시 경화제를 500 ml 소포장 용기가 아닌 10 kg 경화제 용기(사용 후)를 절단하여 소분한 후, 현장에서 종이컵 및 녹슨 철사로 간이 제작한 스푼을 사용하여 수지와의 혼합작업에 사용하였다. 사용한 용기는 입구가 넓어 이물질이 혼입될 수 있는 가능성이 매우 크며, 산화철은 경화제의 발열개시온도를 낮춰 분해위험성을 높일 수 있는 바, 이에 대해 작업자들은 <표 19>의 내용을 포함하여 작업 시작 전 취급되는 물질에 대한 성상, 작업방법, 화재발생 위험요인 등에 대한 지속적인 안전교육을 반드시 받아야 한다.

또한 작업과정에서 이물질혼입을 방지하기 위해 지정된 혼합구역에서만 경화제와 수지를 혼합하고, 경화제는 뚜껑이 있는 용기(일반적으로 PE재질)로 원래의 용기에만 담아 사용해야 하며 사용 후, 반드시 밀봉하도록 한다. 사용하고 남은 경화제는 원래의 용기에 다시 회수해서는 안된다. 적층작업에 쓰고 남은 빈 용기라 하더라도 폐기시 소량의 MEKPO가 포함되어 있을 수 있어 혼합/접촉금지물질뿐만 아니라 유기물질(수지, 코팅목장갑 등) 등이 혼입되지 않도록 별도로 관리해야 한다.

<표 19> FRP 적층용 화학물질의 관리방법^[16]

구분	방법
경화제 (유기과산화물)	<ul style="list-style-type: none"> · 취급 장소와 별도의 장소에 보관하며 저장수량을 최소화 · 작업장 내부에서는 작업에 필요한 양만큼만 비치하여 사용 · 아세톤, 수지 등의 가연성물질 및 촉진제와는 별도로 보관 · 드롭퍼(Dropper) 형태의 전용 액체용기를 이용하며, 지정된 혼합구역에서만 작업 · 촉매 저장용기는 손상 여부를 점검하여 이물질의 침투나 누출을 방지 · 수지와 경화제의 혼합작업시 수지에 경화제를 넣도록 하며 반대행위는 금지

	<ul style="list-style-type: none"> · 폐기물에 경화제가 소량 포함되어 있을 경우 혼합/접촉금지물질이 혼입되지 않도록 별도 관리 · 보관시 온도조절에 유의하여 저온으로 관리하고 직사광선을 피하여 보관
인화성액체 (톨루엔*, 스티렌, 아세톤)	<ul style="list-style-type: none"> · 내화성 용기에 저장하되, 물질의 물성에 따라 대기 중 저장 가능 · 사용시 밀봉이 가능한 용기에 브러시를 담그고, 최소한의 사용량만을 보유 · 용기는 접지 등의 조치를 취하여 정전기의 발생 및 방전을 방지 · 폭발위험이 있는 장소에 적합한 전기기계·기구를 사용 · 작업장 인근은 화재, 폭발 방지를 위해 연기나 기타 발화물질을 엄격하게 금지

* 제조과정에서 촉진제 투입하는 경우 톨루엔과 같은 용제에 섞어 주입

VI. 요약 및 결론

본 위험성평가는 FRP 적층작업 중 발생한 폭발 및 화재사고 발생의 원인을 규명하고 안전대책에 대한 자료를 제시함으로써 해당 물질의 사용 및 취급과 관련된 사고 예방을 위한 기초 자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되었으며, 해당 물질의 열적 위험성을 시험적으로 평가한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 비이커를 이용한 간이혼축시험 결과, 경화제에 이물질(수지, 경화제, 산화철 등) 투입시 이물질 주변에 지속적으로 기포가 관찰되었으나 급격한 온도상승이나 연기발생은 보이지 않았다. 문헌에 의하면 소량에서는 연기만 발생하고 (300 ~ 500) g 정도의 사용에서 발화가 일어날 수 있는 것으로 알려져 실험실 스케일에서 이물질 혼축에 의한 발화로 이어지기에는 한계가 있었다.
- 2) 개방형 pan을 이용하여 경화제 및 경화제와 이물질과의 혼합시 열적 변화 관찰을 위한 시차주사열량계(DSC) 스크리닝 시험 결과, 경화제의 발열개시온도는 101 °C인 반면, 경화제와 수지의 혼합물은 47 °C, 경화제와 반경화수지 혼합물은 38 °C로 발열개시온도가 현저히 낮아졌으며, 코팅목장갑과의 혼합물도 발열개시온도가 73 °C로 30 °C 가량 낮아졌다.
- 3) 밀폐형 고압 pan을 이용하여 경화제와 이물질 혼합물에 대해 시차주사열량계(DSC) 시험을 실시, 이들 결과를 이용하여 활성화에너지를 계산하고 화학물질의 열적위험성 평가지표인 TMR과 T_{D24} 를 추정한 결과, 경화제의 TMR이 24시간이 되는 온도인 T_{D24} 는 45 °C이며 60 °C에서 TMR이 3시간으로 SADT(자가가속분해온도)인 60 °C에서는 폭주반응의 위험성이 매우 크다고 할 수 있다. 또한 경화제와 수지 혼합물 및 경화제와 반경화수지 혼합물의 발열개시온도는 37 °C로 경화제(101 °C)에 비해 60 °C이상 낮아졌으며, 반경화수지 혼합물의 경우 활성화에너지가 경화제 단일물질에 비해 1/4 정도로 낮아졌다. 경화제와 수지 혼합물의 T_{D24} 는 -1.2 °C이고 TMR은 시작온도 (15 ~ 30) °C 범위에서 3.68시간 이내이며, 경화제와 반경화수지의 혼합물의 T_{D24} 는 -37.4 °C, TMR은 시작온도 (15 ~ 30) °C 범위에서 1시간 이내이기 때문에 혼축에 의해 사고가능성이 매우 높으며 분해에 의한 폭주반응이 빈번하게 발생할 수 있는 것으로 추정할 수 있다.

열분석결과에서 보듯이 FRP 적층작업에서 경화제에 혼입될 수 있는 이물질 중 반경화수지, 수지, 코팅목장갑이 혼입되었을 때 발열개시온도 및 활성화에너지, T_{D24} 가 낮아져 분해의 용이성이 크게 증가하였기 때문에 이들 결과를 토대로 사고원인이 된 이물질로 추정할 수 있었으며, 이 물질들의 혼입으로 인해 경화제의 분해개시온도를 낮추고 유발분해에 의해 발생된 열이 축열에 의해 국부적으로 MEKPO의 자기가속분해온도(60 °C)에 도달한 후, 급격한 분해반응(이취 및 백연발생)에 의해 출화되고 이후 작업장 내 인화성 증기(수지 내 스티렌모노머)에 착화되어 화재가 확대된 것으로 추정할 수 있다. 따라서 해당 화학물질들을 취급하거나 사용하는 공정에서는 사고를 예방하기 위해서는 일반적으로 알려진 혼합/접촉금지물질인 산, 염기, 금속 외에도 적층시 경화제와 혼합되어 투입되는 불포화폴리에스테르수지와 폐기과정에서 발생할 수 있는 코팅목장갑과의 혼촉위험성에 대해서도 숙지하여 혼입되지 않도록 관리가 필요하다.

참고문헌

1. R. V. Upadhyaya, T. G. Suntharavadivel, Advances in FRP retrofit bonders. Part 1 : state-of-the-art review, International Journal of Mechanical Engineering and Technology(IJMET),9(13), 558-567, 2018.
2. 2000년 중대산업사고사례집, 안전보건공단
3. S. R. Graham, R. Hodgson, L. Vechot, M. I. Essa, Calorimetric studies on the thermal stability of methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) formulation, Process Safety and Environmental Protection, 89, 424-433, 2011.
4. R. Guo, Y. Wang, Y. Qi, A. G Talma. J. Zhang, Initiation Mechanisms of Styrene with Methyl Ethyl Ketone Peroxide-Cobalt System, Macromolecular Research, 26(8), 680-689, 2018.
5. Y. S. Duh, X. H. Wu, C. S. Kao, Hazard rating for organic peroxide. Process Safety Progress, 27, 89-99, 2009
7. 소방연구보고서(日) 제106호, 2009년
8. 化學防災指針. 一本化學會 編, 丸善株式會社
9. <http://www7a.biglobe.ne.jp/~fireschool2/d-A2-53-3.html>
10. “MEKPO의 燃燒性狀について-II” (소방과학연구소보 19호(日), 1982)
11. 김관응, 산업안전보건연구원 연구보고서 “유기과산화물의 열분해 특성(2002-12-12)”
12. H. E. Kissinger, Analytical Chemistry, 29, 1702-1706, 1957
13. 오정석, 이준만, 안원술, 비등온 TGA에 의한 개질NR고무복합재료의 열분해 kinetics에 관한 해석, 33(5), 435-440, 2009
14. F. Stoessel, Thermal Safety of Chemical Processes : Risk Assessment and Process Design, John Wiley & Sons (2008), 64-37
15. 이근원, 한인수, 최이락, 산업안전보건연구원 연구보고서 “반응위험성 평가를 위한 이론과 실험법의 비교 연구(2016-연구원-1255)”
17. KOSHA GUIDE P-14-2012 “FRP 제조시 화재폭발 위험관리 기술지침”

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부장)
 - 연구원 : 최이락 (연구원, 위험성연구부)
서동현 (연구위원, 위험성연구부)
이정석 (연구원, 위험성연구부)
박효진 (연구원, 위험성연구부)
 - 연구기간 : 2019. 8. 1. ~ 2019. 9. 30.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

FRP 적층용 화학물질의 물리적 위험성 평가

2019-연구원-

- **발 행 처** : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실
 - **발 행 인** : 산업안전보건연구원장
 - **발 행 일** : 2020년 0월
 - **주 소** : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - **전 화** : 042) 869-0336
 - **F A X** : 042) 863-9002
 - **Homepage** : <https://www.kosha.or.kr/oshri/index.do>
-