

MEKPO와 H₂SO₄ 혼합물의 위험특성에 관한 연구

임종수 · 최재욱 · 목연수 · 이내우 · 이동훈 · 정두균**

부경대학교 대학원 안전공학과 · 부경대학교 안전공학과

**한국소방안전협회 울산·경남지부

1. 서론

급속한 산업의 발달과 정보화 시대로의 변화에 따라 생산설비의 대형화 및 고도화가 진행되고 있으며, 이에 따른 사고의 발생이 다양화, 대형화되고 있다.

산업현장에서 취급하는 여러가지 물질들은 물리, 화학적 방법에 의해 중간생성물과 제품의 제조시에 위험성이 항상 존재하고 있다. 최근 새로운 화학물질의 다양화와 이용 범위가 과대하여짐에 따라 선진국에서는 위험물 규제에 관한 재검토가 이루어지고 있다. 이는 종래의 화학물질의 구조적 특성에 의한 품목지정이 아니라, 과학적인 판정에 의한 위험물질의 위험성을 명확하게 판정하려는 데 있다. 따라서 본 연구에서는 자기반응성 물질인 유기과산화물질에 강산이 존재하거나 접촉시의 위험성을 평가하여 정량적인 정보를 제공하고져 한다.

2. 실험장치 및 실험방법

2-1. 실험장치

본 실험에 사용한 실험장치는 (일본)이화학전기(주)의 TAS100형 TG-DTA 열분석장치를 사용하여 MEKPO와 H₂SO₄물질의 혼합시에 위험성을 평가하였다.

사용용기는 밀폐형으로서 소방법시험용의 내압밀봉용기(stainless)를 사용하였다. 또한 MEKPO가 온도의 변화에 따른 압력의 변화와 압력상승속도를 예측하기 위하여 특수 제작한 소형압력용기 시험기를 사용하여 압력의 발생거동을 관찰하였다.

2-2. 실험방법

TG-DTA의 실험은 30ml 유리Bottle에 소정의 MEKPO를 넣고 98%H₂SO₄를 약 3시간 동안 교반하면서 주입하여 1%, 3%, 5%를 조제하여 소방법시험용의 내압밀봉 stainless용기에 1.65~1.34mg의 무게를 달아 공기분위기에서 5°C/min의 상승속도로 실온에서 250°C까지 승온시켰다.

소형압력용기시험은 160×33mm의 용기에 MEKPO와 H₂SO₄ 1%, 3%, 5%를 혼합하여 조제한 시료 약 1g을 6ml의 유리컵에 넣고 stainless 압력용기에 삽입한 후 온도계,

압력센서를 장치내에 넣어 스페너로 잠근다. 또한 시료내의 온도를 측정하기 위하여 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D 1.0mm)을 사용하였으며, 압력을 측정하기 위한 압력센서는 Kyowa제 PGM 100KD를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. DTA에 의한 열특성

MEKPO에 98% H_2SO_4 의 첨가에 따른 분해거동은 표 1에 나타내었으며 MEKPO, MEKPO + 1% H_2SO_4 , MEKPO + 3% H_2SO_4 및 MEKPO + 5% H_2SO_4 의 공기분위기중에서의 열분해개시온도는 각각 101.6 $^{\circ}C$, 72.6 $^{\circ}C$, 68.1 $^{\circ}C$ 및 60.8 $^{\circ}C$ 로서 황산의 첨가농도가 증가할수록 낮은 온도에서 열분해가 일어났으며, 황산의 농도가 높을 경우 낮은 온도에서도 위험성이 높으므로 주의가 필요하다.

표 1. DTA의 분해거동

Sample	Atmosphere	Onset Temperature($^{\circ}C$)	Peak Temperature($^{\circ}C$)	Enthalpy (J/g)
MEKPO	Air	101.6	116.8	1830
MEKPO + 1% H_2SO_4	Air	72.6	109.5	1650
MEKPO + 3% H_2SO_4	Air	68.1	100.6	1540
MEKPO + 5% H_2SO_4	Air	60.8	100.0	1340

3-2. 압력의 발생거동조사

98% H_2SO_4 의 농도를 변화시켜 MEKPO에 첨가했을 경우 압력발생거동으로부터 최대 압력과 압력상승속도의 관계를 표 2에 나타내었으며, 황산의 첨가농도가 증가할수록 용기내의 최대압력이 증가하였다. 또한 최대압력상승속도는 첨가농도가 증가할수록 증가하였으며, 개시압력의 온도는 감소하였다.

3.3 MEKPO에 강산을 첨가했을 경우 온도변화

자기반응성 물질인 유기과산화물이 다른 강산과 접촉했을 경우에 위험성을 간이적으로 평가하기 위하여 55% MEKPO에 98% H_2SO_4 , 35% HCl 및 61% HNO_3 를 첨가했을 때 비등의 유무와 반응온도를 시험하였으며, 결과를 표 3에 나타내었다. 또한 그림 1에는

MEKPO에 황산을 첨가했을 경우에 있어서 시간에 따른 온도의 관계를 나타낸 것으로서 미량의 첨가에도 격렬하게 반응을 하였으며, 그림 2에는 염산의 경우로서 많은 양을 혼합했을 때 비등하면서 반응의 온도가 증가하였지만, 질산의 경우에는 20ml를 첨가하였지만 반응온도는 변화가 없었다.

표 2. 최대압력과 압력상승속도의 관계

Sample	Peak pressure	$(dp/dt)_{max}$	Temperature on onset pressure
MEKPO	29.06	41.71	168.16
MEKPO + 1% H ₂ SO ₄	29.92	73.97	126.76
MEKPO + 3% H ₂ SO ₄	40.94	76.52	91.21
MEKPO + 5% H ₂ SO ₄	66.19	211.73	81.25

표 3. 비등의 유무와 반응온도

Sample	MEKPO volume	첨가량	비등유무	최고온도
98%H ₂ SO ₄	15ml	H ₂ SO ₄ 1.18ml	유	210°C
35%HCl	15ml	HCl 13ml	유	102°C
61%HNO ₃	15ml	HNO ₃ 20ml	무	10°C

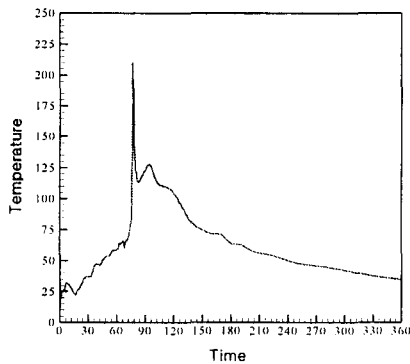


그림 1. MEKPO에 H₂SO₄ 첨가

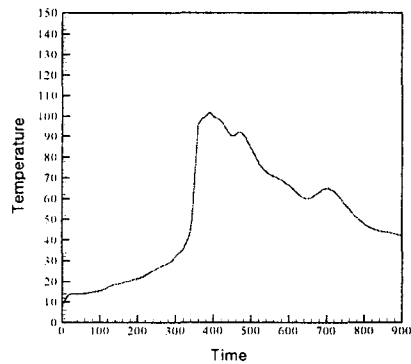


그림 2. MEKPO에 HCl 첨가

4. 결 론

MEKPO에 H₂SO₄를 혼합했을 경우에 있어서 열분해속도, 압력발생거동 및 혼합시의 위험성을 관찰하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) MEKPO에 98%H₂SO₄를 첨가했을 경우에 있어서 DTA에 의한 열분해 특성은 H₂SO₄의 첨가량이 증가할수록 열분해 개시온도가 낮아졌다.

2) 소형압력용기시험에 의한 용기내의 최대압력과 최대압력상승속도는 황산의 농도가 증가할수록 증가하였다.

3) MEKPO에 강산을 첨가했을 경우 소량의 황산에도 비등하였으며 210℃의 최고온도를 기록하였다.

참고문헌

- [1] Tadao Yoshida, Safety of Reactive Chemicals Elsevier, Amsterdam(1987)
- [2] Bretherick L., Handbook of Reactive Chemical Hazards, 3rd ed., London(1987)
- [3] Nippon Oil & Fats Co., LTD., Organic Peroxide, 4th ed., Tokyo Japan(1996)
- [4] Jinhua Sun, Yongfu Li and Kazutoshi Hasegawa, "A study of self-accelerating decomposition temperature (SADT) using reaction calorimetry", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 14(5), 331-336(2001)
- [5] J. Peng and K. Hasegawa, "On the Measurement of Violence in the Heating Decomposition of Self-reactive Substances", 8th *Int. Symp. On Loss Prev. and Safety Promotion in the Proc. Industries*, Antwerp, Belgium, 6-9 June 1995, Vol. I., 287-301