

# MEKPO와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 혼합물의 위험특성과 압력거동에 관한 연구

崔載旭 · 睦演洙 · 鄭斗均<sup>\*</sup> · Hiroshi Koseki<sup>\*\*</sup> · Xinrui Li<sup>\*\*</sup> · Yusaku Iwata<sup>\*\*</sup>

부경대학교 안전공학과 · \* 한국소방안전협회 울산경남지부

\*\* National Research Institute of Fire and Disaster (NRIFD), Japan

## 1. 서 론

급속한 산업의 발달과 정보화 시대로의 변화에 따라 생산설비의 대형화 및 고도화가 빠르게 진행되고 있으며, 이에 따른 사고의 발생이 다양화, 대형화되고 있다. 산업현장에서 취급되는 여러 가지 물질들은 화학, 물리적인 방법으로 중간생성물이 생성되고, 공정을 거친 물질은 최종 제품을 생산하게 된다. 이런 공정의 과정중에 위험성이 항상 존재하고 있다. 최근 새로운 화학물질이 많고, 물질을 이용하는 범위가 과대하여짐에 따라 선진국에서는 위험물에 대한 규제가 재검토되고 있는 실정이다. 이는 종래의 화학물질의 구조적 특성에 의한 품목의 지정에서 위험물질을 과학적으로 판정함으로써 위험물을 안전하게 사용할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 자기반응성 물질인 MEKPO와 황산의 접촉시에 발생하는 열에너지를 규명하고, 소형압력용기 시험에 의한 압력변화와 압력상승속도를 예측함으로써 유기과산화물질이 강산과 접촉시의 위험성을 평가하여 정량적인 정보를 제공하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

### 2.1 DTA

분해반응에 의한 물질의 특성치를 파악하기 위하여 열분해실험에 사용된 열분석 장치는 일본 이화학전기(주)의 TAS100형 TG-DTA를 이용하였다. MEKPO와 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 첨가시켜 5°C/min의 승온속도로 가열하여 물질의 혼합에 따른 온도변화와 시료의 분해위험성을 평가하였으며, 실험장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 주요 장치의 전체구성은 TG-DTA 장치, 온도조절장치, 기록계, sample 홀더, 전기로, 공기조절장치 등으로 구성되고, 열분석 방법은 다음과 같다.

1) MEKPO에 순도 98%인 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 1%, 3% 및 5%를 첨가시키면서 시료를 약 3시간

동안 교반시키면서 혼합하였다.

2) 내압밀봉 stainless 용기에 1.34~1.64mg의 시료를 취하여 공기분위기에서 승온속도를 5°C/min로 변화시켜 실온에서 250°C까지 승온시켰다.

3) Sn, Pb, In을 이용하여 장치상수를 고정하였으며, 분해개시온도 및 반응열을 측정하였다.

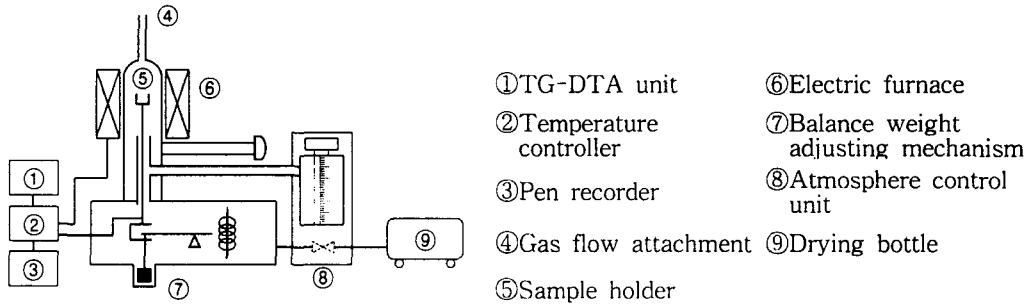


Fig. 1 Schematic diagram of thermogravimetric analyzer.

## 2.2 소형압력용기시험

MEKPO에 강산인 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 첨가시켰을 경우에 발생하는 분해폭발의 위험성을 평가를 하기 위하여 사용한 MCPVT의 실험장치는 Fig. 2와 같으며, 크기가 160mm×33mm인 밀폐형으로서 특수 제작된 스테인리스재질로서 소형압력용기시험기를 제작하였다. 또한 MEKPO가 온도의 변화에 따른 압력의 변화와 압력상승속도를 예측하고 압력의 발생거동을 관찰하였다. 시료내의 온도를 측정하기 위하여 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D. 1.0mm)을 사용하였으며, 압력을 측정하기 위한 압력센서는 Kyowa 제 PGM 100KD를 사용하였으며, 시험은 다음과 같다.

1) MEKPO에 순도 98%인 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 1%, 3%, 5%를 각각 혼합하여 시료 약 1g을 조제한다.

2) 조제한 시료를 6ml의 유리컵에 넣은 후에 stainless 압력용기에 삽입한다.

3) 덮개를 닫고 두 개의 hole에 Thermocouple과 압력센서를 부착하여 스페너로 사용하여 밀폐시킨다.

4) 시료내의 온도를 측정하기 위하여 Chromel-Alumel Thermocouple(O.D 1.0mm)를 사용하였다.



열분해 그래프를 나타내었다.

Fig. 4에는 MEKPO를 공기중에서 5°C/min의 상승속도로 가열하여 얻어진 열분해곡선에서 미분법으로 얻어진 Data로부터 최소자승법에 의하여 직선을 구할 수 있고, 이 직선의 기울기로부터 식을 적용하여 활성화에너지를 구한 결과 0.576kcal/mol을 구하였다. 또한 황산의 첨가량이 증가할수록 낮은 온도에서 열분해가 일어났으며, 황산의 첨가량이 많은 경우에 낮은 온도에서 위험성이 높은 것으로 나타났다.

Table 1 Decomposition behavior of DTA

Sample	Atmosphere	Onset temperature (°C)	Peak temperature (°C)	Activation energy (kcal/mol)	Enthalpy (J/g)
MEKPO	Air	101.6	116.8	0.575	1830
MEKPO + 1% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Air	72.6	109.5	0.355	1650
MEKPO + 3% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Air	68.1	100.6	0.284	1540
MEKPO + 5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Air	60.8	100.0	0.258	1340

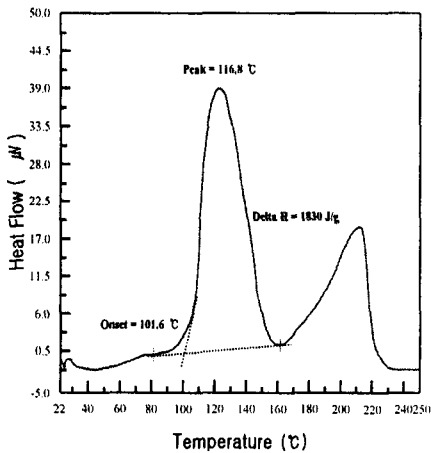


Fig. 3 Decomposition curve to MEKPO in air.

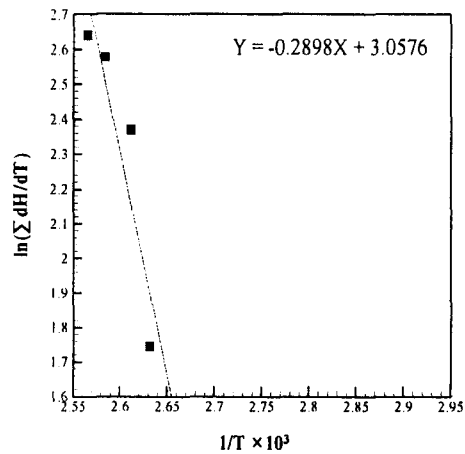


Fig. 4 Activation energy of MEKPO in air. (at heat rate 5°C/min).

#### 4.2 MCPVT 시험에 의한 압력거동

Fig. 5는 MCPVT 시료용기에 MEKPO를 넣고 전기로내에서 온도를 상승시켰을 경

우에 있어서 시간변화에 따른 폭발압력을 나타낸 것으로서, 시간이 변화함에 따라 폭발압력이 증가하였고, 7.5sec에서 29.06 kgf/cm<sup>2</sup>의 최대폭발압력을 나타내었다. 그러나 7.5sec 이상부터는 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 6은 MEKPO의 폭발압력으로부터 시간변화에 따른 최대압력상승속도를 나타낸 것으로 7.5sec에서 최대압력상승속도 41.71 kgf/cm<sup>2</sup>·sec를 구하였다.

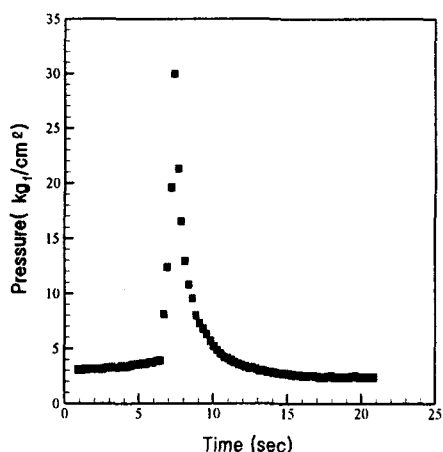


Fig. 5 Curve of pressure on MEKPO.

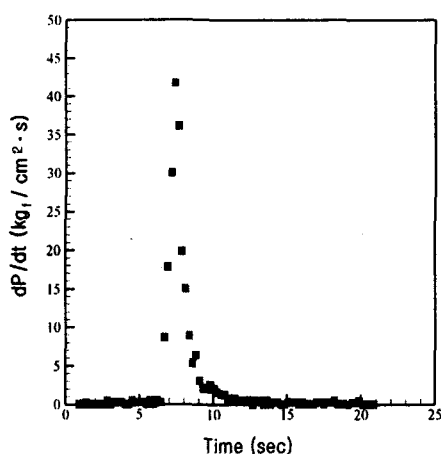


Fig. 6 Curve of maximum pressure rising velocity to MEKPO.

#### 4. 결론

MEKPO에 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가하여 열분해속도와 압력발생거동에 대한 위험성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) MEKPO와 MEKPO에 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 첨가하여 DTA에 의한 열분해 특성을 실험한 결과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 첨가량이 증가할수록 열분해 개시온도가 101.6℃, 72.6℃, 68.1℃ 및 60.8℃로 낮아졌다.

2) MEKPO와 MEKPO에 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 1%, 3%, 5% 첨가하였을 때 얻어진 열분해 곡선을 미분법에 의해 구한 활성화에너지는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 첨가농도가 1%에서 5%로 증가함에 따라 0.576, 0.355, 0.284 및 0.258 kcal/mol로 낮아졌다.

3) 소형압력용기시험에 의한 용기내의 최대압력은 MEKPO와 MEKPO에 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 1%, 3% 및 5%로 첨가했을 경우 황산의 첨가량이 증가함에 따라 29.06 kgf/cm<sup>2</sup>,

29.92 kg<sub>t</sub>/cm<sup>3</sup>, 40.94 kg<sub>t</sub>/cm<sup>3</sup> 및 66.19 kg<sub>t</sub>/cm<sup>3</sup>로 증가하였다.

4) 시간의 변화에 따른 최대압력상승속도(dp/dt)는 MEKPO와 MEKPO에 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>을 1%, 3% 및 5%로 첨가했을 경우 황산의 첨가량이 증가할수록 41.76 kg<sub>t</sub>/cm<sup>3</sup> · sec, 73.97 kg<sub>t</sub>/cm<sup>3</sup> · sec, 76.52 kg<sub>t</sub>/cm<sup>3</sup> · sec 및 211.73 kg<sub>t</sub>/cm<sup>3</sup> · sec로 증가하였다.

## 참고문헌

1. Thermal Decomposition Characteristics of Organic Peroxides, Occupational Safety & Health Research Institute, 2001.
2. 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.
3. X. Li, H. Koseki, Y. Iwata, J. W. Choi and Y. S. Mok, "Risk Evaluation of Methyl Ethyl Ketone peroxide and Mixtures with Sulfuric Acid", J. DE Phys. IV France, 12, Pr7, pp.393~402, 2002.
4. Nonhisa Ujikawa, Masumi Takamura, and Tatsuya Kojima, "Evaluation of Curing Agent Using DSC", proceedings of the International Composite EXPO, 1998