

유기과산화물의 혼합위험특성연구

김관응 · 박상현

한국산업안전공단 산업안전보건연구원 안전공학연구실

1. 서 론

국내 화학제품제조업에서 염·안료, 접착제 등과 같은 부가가치가 매우 큰 제품을 제조하는 정밀화학산업 분야의 특징은 대부분이 중소규모 사업장이며, 원료 투입후 일정 과정의 공정을 거친 후 생산물이 얻어지는 회분식공정이 대부분이다. 회분식 공정은 동일 장치를 이용한 소량다품종 생산방식에 의한 잦은 공정변경과 변경공정의 반응조건 등을 제조자 스스로 결정해야 하는 것이 많다. 따라서 오조작이나 분해 및 이상반응 발생 시 조기 제어 미흡 등으로 인한 화재·폭발 위험성이 매우 크다. 실제로 회분식 반응기에 의한 사고가 빈번히 발생하였고 사고에 의한 피해도 심각하다. 최근 국내 화학 공장에서의 사고는 취급·제조하는 화학물질의 분해·폭발 등의 이상반응에 의하여 야기되고 있는 추세로서 최근 3년간 사회적 물의를 빚은 중대산업사고를 분석한 결과 총 12건 중 4건이 반응기 폭발사고로 18명 사망, 84명 부상 및 약 129억원의 재산피해가 발생하였다.

이와 같은 화학물질로 인한 중대재해를 예방하기 위한 대책으로서는 제품의 제조를 위해 투입되는 원료 화학물질에 대한 잠재적 위험성을 사전에 파악하는 것과 이들 물질을 이용하여 제품을 생산하기 위한 각 공정에 대한 위험성평가가 필요하다. 무엇보다도 중요한 것은 제조 시 투입된 화학물질과 운전온도, 압력, 농도, 이물질(異物質)의 존재유무, 촉매 등과 같은 공정인자 내지 공정조건과 연계된 화학반응에 대한 위험성평가는 필요하다.

따라서, 본 연구는 화학물질들 사이의 혼합시 발생할 수 있는 화학적 반응에 의한 혼합위험성을 정량적으로 규명하여, 기술자료 등이 부족한 관련 사업장에 보급하여 제조·취급과정에서의 잠재위험성을 파악하는데 활용하고자 수행하였다. 불포화 폴리에스테르수지(UPR) 제조 시 촉매로 사용되고 있는 MEK-PO(메틸에틸케톤 퍼옥사이드)와 EPS 중합개시제로서 사용되고 있는 벤조일퍼옥사이드(BPO)이 산, 알카리와 같은 혼합금지물질과 혼합 시 열안정성에 미치는 영향에 대해서 평가하였다. 혼합금지물질은 황산과 염산 및 수산화나트륨을 사용하였으며, 이들 물질의 농도와 혼합비의 변화에 따른 과산화물의 열안정성에 미치는 영향을 평가하였다. 연구결과는 유기과산화물인 MEK-PO, BPO 제조 및 취급사업장에서 제조공정에서의 각 공정의 운전조건수립과 운송·저장 시 안전한 취급조건수립에 유용하게 활용할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

2. 실험

2.1. 실험시료

본 연구에 사용된 유기과산화물은 국내에서 생산, 판매되고 있는 제품중에서 메틸에틸케톤퍼옥사이드(MEK-PO)와 벤조일퍼옥사이드(BPO)를 사용하였다. MEK-PO는 안정제로서 다이메틸프탈레이트(DMP)가 45% 함유되어 있는 순도 55%의 제품을 사용하였다. MEK-PO는 퍼옥사이드(Peroxide) 및 하이드로퍼옥사이드(Hydroperoxide)의 혼합물로서 Monomer, Dimer, Trimer의 혼합형태로 존재하나 물질들의 조성은 제법에 따라 차이가 난다¹⁾. BPO는 수분(H₂O)이 5% 함유된 95% 제품을 사용하였다. 또한, MEK-PO와 BPO의 혼합위험성평가에는 시약급의 염산(Merck, 32%), 황산(Merck, 95~98%), 수산화나트륨(YAKURI, 96%)을 사용하였다.

2.2 실험장치

2.2.1 DSC(시차주사열량계)

MEK-PO와 BPO의 발열개시온도, 분해열 등에 미치는 혼합금지물질인 H₂SO₄, HCl, NaOH용액의 영향을 정량적으로 파악하기 위하여 열분해 실험에 사용된 열분석장치는 미국 TA Instruments Inc.의 DSC 2910 모델을 사용하였다. DSC의 시료용기는 내산, 내알칼리용 알루미늄 재질(Co-Al, 내압 2~3기압)²⁾의 Hermetic Pan을 밀봉하여 사용하였다. 열량측정은 Indium Metal(m.p 156.4°C, 용해열 781cal/mol)³⁾을 이용하여 열량을 보정한 후 분해개시온도 및 반응열을 측정하는데 사용하였다.

2.2.2. ARC(가속속도열량계)

MEK-PO(55%)와 산(황산, 염산) 그리고 알칼리 용액(수산화나트륨)과의 혼합용액의 단열조건에서의 혼합위험성을 평가하기 위해서 단열형 열량계인 ARC를 사용하였다. ARC^{4,5)}는 미국CSI(Columbia Scientific Industries)사 제품을 영국 THT(Thermal Hazard Technology)사에서 리모델링 하여 사용하였다. 시료용기(Bomb)는 구형(球型) Hastello y-c Bomb(무게 16~20g, 내부직경 25mm, 내용적 8.6ml, 두께 0.8mm, Stem 3.17mm, 내압 >700 Bar)를 사용하였다. ARC는 Calibration하여 보정하였고, 표준용액(20% DTBP/Toluene 용액)으로 신뢰성을 검증 후 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. DSC

MEK-PO(55%)와 H₂SO₄, HCl, NaOH,용액을 혼합, 교반 정치 후 유기층에서 시료를 취하여 10°C/min의 승온속도로 가열하여 시료의 분해위험성을 평가하였다. 황산(98%) 0.01, 0.1, 1, 3, 6N용액 각각에 MEK-PO(55%)을 동량(1:1, w/w) 혼합 후 1시간 정도 교반, 정치 후 유기층만을 분석에 사용하였다. HCl, NaOH의 경우에는 0.01, 0.1, 1, 3, 6N 용액 각각에

MEK-PO(55%)와의 혼합비(w/w)를 2/1, 1/1, 1/2, 1/5로 하여 각각의 농도에서 측정하였다. DSC의 Co-Al 시료용기(Hermetic Pan)에 유기층 시료 1.5~2.5mg을 취하여 넣고 Encapsulating Press기를 이용 밀봉하여 측정에 사용하였다. 측정조건은 질소분위기(유량 50~60ml/min)에서 승온속도 10°C/min으로 하여 30~250°C 온도범위에서 측정하였다. BPO(95%)는 0.01, 0.1, 1, 3, 6N H₂SO₄, HCl, NaOH을 혼합비(w/w) 2/1, 1/1, 1/2, 1/5로 혼합하여 MEK-PO(55%)일 때와 같은 방법으로 실험을 수행하였다.

2.3.2. ARC

ARC용 시료용기(Bomb)는 구형(球型) Hastelloy-c Bomb를 사용하였고, 시료량은 2~4g으로 하여 공기분위기에서 측정하였다. MEK-PO(55%)와 0.01, 1, 6N-H₂SO₄, HCl, NaOH용액을 약 2g씩 혼합하여 Bomb에 넣어 측정하였다. ARC 초기측정조건은 초기설정온도 30°C, 종료온도 300°C, 자기발열검출온도(Slope Sensitivity) 0.02°C/min, Heating Step 5°C/min, 대기시간(Wait Time) 15min으로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MEK-PO의 DSC 분석

3.1.1 H₂SO₄의 혼합 영향 평가

MEK-PO(55%)와 0.01, 0.1, 1, 3, 6N-H₂SO₄ 혼합용액(w/w=1/1)의 DSC 분석결과를 보면, MEK-PO(55%)는 98.5°C에서 분해가 시작되나 0.01, 0.1, 1, 3, 6N-H₂SO₄용액이 혼합되면 H₂SO₄ 농도가 증가할수록 분해개시온도(T_a)가 -36.9, -47.3, -50.3, -56.9, -58.9°C 저온으로 이동하여 T_{a,DSC}는 61.6, 51.2, 48.1, 41.6, 39.6°C를 나타내고 있다. 이 때 MEK-PO와 3, 6N-H₂SO₄과 혼합 시에는 열이 발생되었으며, 혼합되는 H₂SO₄의 농도가 증가할수록 T_{a,DSC}는 급격하게 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 또한 분해열(Q_{DSC})은 232.9cal/g에서 H₂SO₄용액의 농도가 증가할수록 242.8, 307.2, 342.1, 410.2, 550.1cal/g으로 증가하여 吉田忠雄의 Q_{DSC} 위력⁶⁾ 등급을 참고하면, MEK-PO(55%)와 진한황산용액이 혼합 시 T_{a,DSC}가 40°C부근이고 발열이 일어나며 Q_{DSC}가 500cal/g 이상인 결과로 볼 때, 폭발적인 분해가 일어날 수 있고 그 위력 또한 매우 클 것으로 예상할 수 있다.

3.1.2. HCl의 혼합 영향 평가

MEK-PO(55%)의 안정성에 미치는 HCl용액의 혼합영향을 평가한 결과, T_{a,DSC}는 혼합되는 HCl의 농도에는 그 영향이 크게 나타나고 있지만, 혼합비의 영향은 크게 나타나고 있지 않다. Q_{DSC}은 HCl용액의 농도가 증가하면 341.2, 347.2, 386.0, 529.0, 586.1cal/g으로 증가하고 있다. Q_{DSC}도 혼합비가 증가하면 증가하지만 혼합비의 영향은 농도변화 영향보다 작게 나타나고 있다. 이 결과는 MEK-PO의 분해 시 촉매량의 염산이 존재하여도 농도가 증가할수록 분해가 낮은 온도에서도 쉽게 일어나고, 이때의

분해, 폭발의 위력도 증가함을 알 수 있다.

3.1.3. NaOH의 혼합 영향 평가

혼합되는 NaOH용액의 MEK-PO(55%)의 열안정성에 미치는 영향평가의 결과, 농도 변화에 영향은 $T_{a,DSC}$ 의 변화에 크게 나타나고 있지만 혼합비의 변화는 영향을 거의 주지 않고 있다. 또한 3N-NaOH에서는 DSC 피크가 2개 이상 나타나고, MEK-PO와 3N-NaOH와 혼합 시 열이 발생되었다. Q_{DSC} 은 NaOH 용액의 농도와 혼합비가 증가할수록 증가하나 혼합비에 의한 영향은 별로 없으나 농도변화에 대한 영향은 매우 크게 나타나고 있다. 이와 같은 결과는 MEK-PO의 분해 시 촉매량의 NaOH가 존재하여도 농도가 증가할수록 분해가 보다 쉽게 일어날 수 있고, 이때의 분해, 폭발의 위력은 혼합/접촉되는 NaOH의 농도에 크게 의존하고 있다고 볼 수 있다..

3.2. MEK-PO의 ARC 분석

3.2.1. H₂SO₄의 혼합 영향 평가

황산용액의 농도가 0.01, 1, 6N로 증가할수록 $T_{a,ARC}$ 는 MEK-PO(55%)의 51.7°C보다 -11.5~-17.0°C 저온으로 이동하여 40.2~34.7°C를 나타내고 있다. 발열최대온도(Max. rate temp.)는 194.2~202.1°C로 MEK-PO의 242.2°C 보다 낮은 온도로 농도가 증가할수록 이동하는 경향을 나타내고 있다. 최고압력(Max. P.) 또한 87.5, 92.4, 110.6bar로 MEK-PO의 65.8bar에 비하여 높게 나타나고 있으며, H₂SO₄의 농도가 증가하면 증가하는 경향을 나타내고 있다. 발열개시온도부터 발열최고온도에 도달하기까지 소요된 시간(tmr)은 351.0~249.4분으로 MEK-PO의 560.2분보다 209.2~310.8분 단축되고 있어 tmr도 혼합되는 황산용액의 영향을 크게 받고 있음을 알 수 있다.

3.2.2. HCl의 혼합 영향 평가

HCl용액의 농도가 증가함에 따라 $T_{a,ARC}$ 는 각각 37.6, 35.9, 31.1°C로 MEK-PO의 51.7°C보다 낮은 온도에서 발열이 시작되고 있으나 농도변화에 대한 영향은 크게 나타나고 있지 않다. 발열최대온도(Max. rate temp.)는 215.4~211.2°C로 MEK-PO의 242.2°C 보다 약 30°C 낮은 온도에서 나타나고 있으나 농도 의존성은 크지 않다. 최고압력상승속도(Max. P. rate)도 MEK-PO(55%)의 1,140.3bar/min에서 1,201.1, 1372.5, 2208.5bar/min으로 농도가 증가할수록 증가하는 경향을 보여주고 있다. 최고압력(Max. P.) 또한 MEK-PO의 65.8bar보다 19~25bar 높게 나타나고 있으나 농도 의존성은 크지 않게 나타나고 있다. MEK-PO와 혼합되는 HCl용액의 농도가 증가할수록 tmr은 단축되는 경향을 나타내고 있다.

3.2.3. NaOH의 혼합 영향 평가

1, 6N-NaOH용액은 MEK-PO와 혼합 시 발열이 격렬하게 일어나고 있어 발열이 종료된 후 실험을 시작하였다. 따라서 발열이 발생하지 않는 0.1N-NaOH용액의 경우와

다르게 발열개시온도($T_{a,ARC}$)가 높게 나타나고 있다. 1N 이상의 NaOH 용액은 MEK-PO와 대체적으로 산(H_2SO_4 , HCl)보다 격렬하게 반응을 하고 있어 혼합영향은 더 크게 나타나고 있다.

3.3. BPO의 DSC 분석

3.3.1. H_2SO_4 의 혼합 영향 평가

BPO(95%)의 $T_{a,DSC}$ 는 H_2SO_4 용액의 농도변화의 영향을 받지 않고 일정하며, 혼합되는 H_2SO_4 용액의 양에도 관계없이 $T_{a,DSC}$ 는 일정하게 나타나고 있다. Q_{DSC} 는 0.01N- H_2SO_4 용액을 제외하고는 H_2SO_4 의 농도가 증가할수록, BPO에 혼합되는 H_2SO_4 의 양이 증가할수록 Q_{DSC} 은 증가한다. 3, 6N- H_2SO_4 의 경우에는 75°C부근에서 약한 발열이 나타나고 있으나 큰 영향은 없는 것으로 나타나고 있다.

3.3.2. HCl 의 혼합 영향 평가

$T_{a,DSC}$ 는 HCl 용액의 농도가 1N 이하($C_{HCl} \leq 1N$)일 때는 영향이 없으나, 3N- HCl 용액의 경우에는 1차 발열(T_{a1})이 일어나고, 107°C에서 제 2차 발열(T_{a2})이 일어나고 있다. 6N- HCl 용액의 경우에는 1차 발열(T_{a1})이 BPO의 발열개시온도 107°C보다 -72°C 낮은 35°C에서 일어나고 있으며, 2차 발열(T_{a2})은 106°C에서 일어나고 있다. 그러나, $T_{a,DSC}$ 는 1, 2차 모두 혼합비에는 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타나고 있다. Q_{BPO} 도 1N 이하의 농도에서는 큰 영향을 나타내고 있지는 않으나 1N 이상의 농도에서는 크게 증가하고 있다.

3.3.3. NaOH의 혼합 영향 평가

NaOH용액의 혼합영향도 HCl 과 유사한 결과를 나타내고 있는데, 1N 이하의 NaOH 농도($C_{NaOH} \leq 1N$)에서는 $T_{a,DSC}$ 는 변화가 없으나, 3N 이상의 NaOH용액($C_{NaOH} < 1N$)의 경우에는 $T_{a,DSC}$ 가 -70~-72°C 저온으로 이동하고, Q_{DSC} 또한 크게 증가하는 것으로 나타나고 있다.

4. 결론

MEK-PO(55%)와 BPO(95%)의 혼합/접촉금지물질(Incompatible Materials)인 산(황산, 염산), 염기(수산화나트륨)과 혼합 시 나타나는 위험성의 변화를 DSC와 ARC로 분석하였다. 열안정성에 미치는 혼합/접촉금지물질의 영향을 평가하기 위하여 농도와 혼합비를 변화시켜가면서 혼합 후 열분해위험성의 변화를 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) MEK-PO의 발열개시온도($T_{a, MEK-PO}$)는 혼합되는 H_2SO_4 , HCl , NaOH용액의

농도가 증가하면 저온으로 이동하여 0.1N 이상의 NaOH용액과 1N 이상의 H₂SO₄, HCl용액의 경우에는 T_{a,MEK-PO}가 50°C이하로 나타나고 있다. 발열량(Q_{DSC})도 농도의 영향을 받아 크게 증가하나, 혼합비 변화에 따른 영향은 T_{a,MEK-PO}, Q_{DSC} 모두 거의 없다.

- 2) MEK-PO의 발열개시온도(T_a)에 대한 단열효과(T_{a,DSC}-T_{a,ARC})는 46.8°C, 반응열(Q)에 대한 단열효과(Q_{DSC}-Q_{ARC})는 724.1cal/g으로 나타나고 있다.
- 3) 단열조건에서는 최대압력(Max. pressure.), 반응열(Q_{adia})은 혼합물질(H₂SO₄, HCl, NaOH)의 농도에 비례해서 증가하고, 최대반응속도에 도달하기까지 소요된 시간(tmr)은 단축되고 있다.
- 4) H₂SO₄, 1N 이하의 HCl, NaOH용액은 BPO의 열안정성에 영향을 주지 않으나, 1N 이상의 HCl, NaOH용액은 T_a에 영향을 주어 2개의 발열피크(T_{a,1}, T_{a,2})를 나타내고 있다. T_{a,1}은 농도가 증가함에 따라 저온으로 이동하나 T_{a,2}는 변하지 않고, 발열량(Q₁, Q₂)은 농도가 증가하면 증가한다.

참고문헌

- 1) U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board "Hazard Investigation -Improving Reactive Hazard Management-" Report No. 2001-01-H
- 2) Bailey, P. S. et al., J. Chem. Education., Vol. 52, pp. 525~, 1975.
- 3) Leleu, Cahiers, Vol. 99, pp. 279~, 1980.
- 4) D. I. Townsend, J. C. Tou, "Thermal Hazard Evaluation by ARC", Thermochemica Acta, Vol. 37, pp. 1-30, 1980.
- 5) Kwan-Eung Kim, and Keun-Won Lee, "A Study on the Thermal Decomposition Characteristics of Nitrophenylhydrazine", J. of the KIIS, Vol. 16, No. 2, pp. 75-79, 2001.
- 6) 吉田忠雄, 丁大玉, 化學物質の安全技術, 東京ク°로그레스システム, 1996.
- 7) C. G. Coates and Riddel, Chemistry and Industry, Vol. 7, pp. 84~, 1981.