

혼합위험물질의 열분해특성에 관한 연구

1996. 12. 31



한국산업안전공단
KOREA INDUSTRIAL SAFETY CORPORATION
산업안전연구원
INDUSTRIAL SAFETY RESEARCH INSTITUTE

목 차

제 1 장 서 론	1
1. 연구목적	1
2. 연구기간	2
3. 연구범위 및 내용	2
제 2 장 위험성 평가의 본질	5
1. 감도와 위력	6
2. 분해온도와 분해열	8
3. 열 위험성과 충격 위험성	8
제 3 장 열분해 위험성평가 방법	9
1. 열분석에 의한 위험성평가	9
가. 시차주사 열량계(DSC)	10
(1) 개 요	10
(2) 발열개시온도(T_{DSC})	12
(3) 발열량(Q_{DSC})	13
(4) 전폭성(傳爆性)의 추정	14
(5) 위험성 해석	14
(가) 시료용기에 의한 영향	15
(나) 승온(昇溫)속도에 의한 영향	16

(다) 분위기 기체압력 및 밀봉에 의한 영향	17
나. 열중량 분석(TG)	18
(1) 개요	18
(2) 위험성 해석	19
(가) 승온속도의 영향	19
(나) 시료량에 의한 영향	20
(다) 분위기 기체압력의 영향	20
(라) 분해온도 및 분해속도	21
2. 단열측정에 의한 위험성평가	22
가. 가속속도열량계(ARC)에 의한 측정	23
나. 단열측정 이론	25
(1) 자기발열속도(SHR)	25
(2) 최대반응속도에 이르기까지의 시간(Time to max. rate, t _{mr})	29
(3) 되돌아오지 않는 온도(T _{KR})	31
(4) 열 보정 계수(ϕ)	33
(5) 발생압력과 그 속도	35
(6) 시료용기에 의한 영향	36
(7) 자촉매 효과의 판정	37
다. 단열측정 테이타 응용	38
(1) 화학반응의 제어 유지	38
(2) 제어 상실	40
(3) 용기파열	42
(4) 화학물질 관점	42

3. 분해생성물에 의한 위험성평가	43
가. 분해로-GC/MS에 의한 평가	43
나. TG-MS에 의한 해석	44
다. DSC-GC/MS에 의한 분해	45
 제 4 장 열분해 위험성평가 실험	47
1. 개 요	47
2. 사용기기	48
3. 중합개시제, DTBP 위험성평가 실험	48
가. 개요	48
나. 실험방법	49
다. 결 과	49
(1) 온도에 대한 자기발열	50
(2) 시간에 대한 발열온도	53
(3) 시간에 대한 압력	56
(4) 온도에 대한 최대압력	60
(5) 온도에 대한 압력상승속도	62
(6) 반응열	64
(7) 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)	66
4. o-TSA, p-TSA 위험성평가	69
가. 개요	69
나. 실험방법	70
다. 결 과	71

(1) 단열 측정	71
(가) 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선	71
(나) 온도에 대한 발열속도 및 압력발생 속도	74
(다) 최대반응속도에 이르기까지의 시간	74
(2) 열분석 측정	79
(가) 시차주사 열량계(DSC , PDSC)	79
(나) 열중량분석	83
(3) 분해생성물 확인	87
5. 계면활성제 위험성평가 실험	89
가. 개 요	89
나. 실험방법	89
다. 결 과	90
(1) 단열측정	90
(가) 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선	90
(나) 온도에 대한 발열속도 및 압력발생속도	92
(다) 최대반응속도에 이르기까지의 시간	92
(2) 열분석 측정	95
(3) 분해생성물 확인	95
6. PVC 위험성평가 실험	97
가. 개 요	97
나. 실험방법	98
다. 결 과	99
(1) 단열측정	99

(가) 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선	99
(나) 온도에 대한 발열속도 및 압력발생속도	102
(다) 최대반응속도에 이르기까지의 시간	103
(2) 열분석 측정	103
(3) 분해생성물 확인	107
7. PVC 분산제 위험성평가 실험	109
가. 개 요	109
나. 실험방법	109
다. 결 과	110
(1) 단열측정	110
(가) 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선	110
(나) 온도에 대한 자기발열속도 및 압력발생속도	112
(다) 최대반응속도에 이르기까지의 시간	112
(2) 열분석 측정	114
제 5 장 결론 및 고찰	117
참 고 자 료	127
부 록	131
I. 화학물질의 단열측정(ARC) 데이터 시트	133
II. 화학물질의 열분석(DSC) 데이터 시트	136

제 1 장 서 론

1. 연구목적

최근 정밀화학공업의 발전과 더불어 국내에서도 각종 화학물질의 사용과 그 취급량이 증가하고 있으며 종류 또한 다양해지고 있다. 또한 부가가치가 큰 화학제품을 생산하고자 새로운 합성방법을 개발하여 생산하거나 신제품 개발을 위하여 연구하고 있는 사업장이 현저하게 증가하고 있는 실정이다. 그러나, 이 물질들은 열안전성, 반응 위험특성이나 취급하는 공정에 대한 위험성 평가등 안전을 확보할 수 있는 여러 조치가 미흡한 상태에서 운전되고 있어, 예기치 못한 화재폭발로 인하여 중대재해가 끊임없이 발생되고 있다.

특히 다양한 종류의 화학물질이 관여되는 정밀화학공업분야의 경우, 대부분 소량 다품종을 생산하는 회분식 공정(Batch process) 이어서 생산품목에 따라 운전조건의 변형이 빈번하여 자동제어가 어렵고 공정관리가 복잡하여 화재·폭발, 폭발반응의 위험성이 매우 크다. 또한, 화학제품을 생산하는데 수율이나 순도등 경제적인 측면에서만 검토하고 있지 취급물질이나 공정에 대한 위험성 평가를 수행하지 않은 상태에서 기존공정을 이용하여 생산하므로써 화재·폭발로 인한 중대재해가 계속해서 발생되고 있다.

‘95.산업재해분석(노동부)에 의하면 제조업 재해자 3,241명중 유해·위험물에 기인한 폭발·화재로 45명의 재해자가 발생(1.39%)하여 전체 재해율을 훨씬 넘고 있다. 이와같은 폭발·화재 재해는 대부분 고압용기의 파열과 같은 기계적 폭발을 비롯하여 화학반응에 의한 팽창폭발, 미세한 고체입자의 급격한 연소에 의한 분진폭발 등에 의한 것인데, 이러한 폭발·화재 재해는 당 공단에서 조사한 중대재해

81건중 25건으로 30.9%을 차지하고 있다. 이와같은 화재·폭발의 예는 1990년 ○
○정유에서 발생한 이상반응으로 인한 탱크화재, 1993년 ○○석유화학에서 발생한
열매 충전작업중 폭발사고, 1994년 ○○정밀화학에서 발생한 의약품 원료 건조작
업중 폭발 등으로 주요 사고원인은 물성파악의 미흡이 원인이다.

위험성이 평가되지 않은 신물질이나 전에 취급한적이 없는 물질을 취급하는데는
그 위험성에 대한 자료를 검토하고 평가한 후에 공정에 도입하는 것이 안전한 방
법이다. 이와 관련된 위험성 평가에 관한 연구는 외국에서는 활발하게 진행되고
있으나 국내 연구는 아주 미흡한 실정으로 이에 대한 연구토대의 구축이 시급한
실정이다.

따라서 당 연구실에서는 화학물질로 인한 화재·폭발사고예방 기술연구를 위하
여 “혼합위험물질의 열분해특성 연구”를 수행하게 되었다. 본 연구를 통하여
화학물질뿐만 아니라 혼합위험물질의 열분해특성 자료를 개발하여 위험특성 평가
에 대한 연구기반 조성은 물론 연구결과를 사업장에 보급하여 폭발·화재로 인한
중대 산업사고예방에 기여하고자 한다.

2. 연구기간

1996. 1. 1 ~ 1996. 12. 31

3. 연구범위 및 내용

화학물질의 발화, 연소, 폭발 또는 분해에 의한 위험성에는 여러가지가 있으나
크게 열발화·분해, 착화·연소, 충격, 혼촉(반응)위험성 등이 있는데, 이와같은 위
험성 특히 열발화·분해 위험성을 평가할 수 있는 인자(factor)는 물질의 발열계시

온도, 분해개시온도와 같은 감도인자와 분해열, 연소열, 단열온도상승, 최대발생온도, 압력발생속도, 분해나 연소속도 등이 있다.

이와같은 물질의 위험성을 평가하기 위해서는 각종 장치와 분석기기가 필요하다. 따라서, 본 연구에서는 단열측정장치로서 가장 일반적으로 이용되고 있는 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)를 이용하여 단열조건하에서의 발열개시온도, 단열도달온도, 단열온도상승, 최대발열속도, 최대압력상승온도, 반응열, 활성화에너지 및 최대반응속도에 이르기까지의 시간등에 대한 위험성을 평가하고자 하였다. 또한 비단열측정장치로서 열분석기(DSC, PDSC, TGA)와 분해생성되는 기체의 확인을 위하여 질량분석기를 열중량분석기에 연결(TG-MS)하여 비단열하에서의 발열개시온도, 발열량, 분해개시온도 등을 측정하기로 하였으며 실험에 사용한 화학물질은 국내 사업장에서 현재 생산되고 있는 물질로 하였다.

아울러 본 연구에서는 국내 화학물질 위험성평가에 대한 기술축적이 아주 약한 실정에서 화학반응의 위험성과 위험성 평가방법 및 이에 사용되는 측정 및 분석기기 등에 대한 이론적 바탕과 외국의 연구결과 실패를 종합 정리하고 기 연구된 ARC 및 DSC 데이터를 부록으로 정리하여 향후 관련사업장에서 유용하게 활용할 수 있도록 연구보고서를 구성했다.

이 분야의 연구는 사업장에서는 수행하기 어려운 연구로서, 관련사업장에서 중대산업사고예방에 널리 활용되고 화학물질로 인한 화재·폭발 중대사고방지를 위한 연구기반 조성에 도움이 되기를 기대한다.

여 백

제 2 장 위험성 평가의 본질

화학물질에 열 또는 충격을 가하거나 다른 화학물질과 혼촉되거나 하면 조건에 따라서는 발화·연소나 폭발이 일어나거나 분해되게 된다. 이때 큰 에너지의 방출을 수반하게 되는데, 이때 방출된 에너지는 주위에 위해(危害)를 주는 것이 많다. 이와 같이 화학물질의 발화·연소나 폭발 또는 분해에 의한 위험성에는 여러 가지가 있으나 다음과 같이 크게 4항목으로 분류할 수 있다.

① 열발화·분해 위험성

화학물질 스스로 발열적으로 분해를 개시하거나 공기중의 산소등과 발열적으로 반응이 일어나 이때 발생된 열이 물질 내부에 축열되면 가속도적으로 온도가 상승되어 발화나 급격한 분해 또는 폭발을 일으키는 위험성.

② 착화·연소 위험성

화학물질이 외부의 발화원(에너지)에 의해 착화되어 연소되는 위험성으로 발화원의 종류로는 충격, 마찰, 단열압축과 같은 기계적 발화원, 정전기나 전기적인 실수와 같은 전기적 발화원, 나화, 고열표면, 용융물, 용접불꽃과 같은 열적 발화원 그리고 자연발화등이 있다.

③ 충격 위험성

화학물질이 타격, 마찰 또는 충격에 의해 발화·분해 또는 폭발하는 위험성.

④ 혼촉(반응)위험성

화학물질이 풀이나 그 밖의 화학물질과 혼촉·반응하는 것에 의해 발화 또는 폭발하는 위험성.

1. 감도와 위력

화학물질의 발화·연소나 폭발 또는 분해에 의한 위험성은 화학물질에 가해지는 에너지의 종류와 크기에 얼마나 민감하게 반응해서 발화나 분해에 이르는가 하는 감도와 그때 발생하는 에너지의 크기 및 에너지 발생속도가 얼마나 큰가 하는 위력등 2가지로 평가할 필요가 있다. 예를들면, 어느 화학물질이 완만하게 발열적으로 분해해서 일정량의 에너지를 방출하는 경우와 에너지의 방출량은 같아도 그 방출속도가 특히 커서 폭발이나 폭굉을 생성하는 경우에는 외부에 주는 피해는 크게 다르게 된다.

이러한 에너지 위험을 결정짓는 감도와 위력에 대해서는 화학반응에서 열평형의 관점으로 부터도 계산될 수 있다. 즉, 폭발압력이나 단열온도상승과 같은 인자는 열평형 계산으로 부터 구할 수 있는 경우가 많으나 발화온도나 분해속도와 같은 인자는 열적으로 비평형요소가 강해 이론적으로 구하는 것이 곤란한 경우가 많다. 이러한 감도는 각종 에너지에 의한 분해, 발화, 연소, 폭발등의 반응이 일어나기 용이함을 나타내고, 위력은 분해, 폭발, 반응등에 따라 발생하는 에너지의 발생량 및 발생속도를 나타낸다. 이와같은 인자를 모으면 <표 2-1> 과 같이 된다.

화학물질의 반응이나 분해에 있어서 열적 위험성을 나타내는 인자로서는 분해열, 반응열, 단열온도상승, 최대발생압력 등의 열적인자와 발열개시온도, 발열속도, 압력발생속도, 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr), 활성화에너지(Ea)등의 반응속도 인자로 나눌 수 있는데 재해방지의 관점으로 볼때 이들 두 인자에 대해 검토할 필요가 있다. 또 반응이나 증류를 실제 행하는 경우에는 이들 인자외에 비열, 열전도율, 전열계수 등과 같은 물리적 인자에 대해서도 고려할 필요가 있다.

<표 2-1> 화학물질의 위험성 분류와 그 평가인자

위험성 \ 인 자	감 도	위 력
열발화 · 분해 위험성	발열개시 온도 분해개시 온도 발화온도 등	분해열 연소열 단열온도 상승 최대 발생온도 압력 발생속도 분해 · 연소속도 등
착화 · 연소 위험성	인화점 연소점 최소 발화에너지 등	연소속도 연소열 폭발성 압력 발생속도 등
충격 위험성	타격감도 마찰감도 등	분해열 폭발열 분해속도 압력 발생속도 등
반응 위험성	발열개시 온도 발화온도 등	반응열 연소열 온도 상승속도 압력 발생속도 등

2. 분해온도와 분해열

〈표 2-1〉에 나타나 있는 것과 같이 화학물질의 위험성을 평가하는 감도와 위력에 관한 항목에는 여러가지가 있는데 필요에 따라서는 실험을 실시할 필요가 있다. 감도와 위력항목중의 분해온도와 분해열 또는 발열개시온도와 발열량의 관계는 열분석 등에서 비교적 용이하게 측정할 수 있다.

열분석방법중 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 이용하여 측정한 분해개시온도, 분해열, 최대발열가속도 등은 화학물질의 위력과 감도를 평가하는데 매우 유용하다. 위력을 나타내는 발열량 또는 최대발열가속도와 같은 인자와 감도를 나타내는 발열개시온도와 같은 인자사이에는 상관 관계가 매우 적어 이들 인자들은 서로서로가 독립인자로 있다고 생각된다. 즉, 이들 인자와 화학구조와의 관계가 명확하게 된다면 감도와 위력을 나타내고 인자를 이용해서 화학물질의 위험성을 예측하는 것이 가능하게 되리라고 생각된다.

3. 열 위험성과 충격 위험성

열발화나 분해열 등과 같은 열위험성과 충격 위험성과의 관련성에 대해서는 명확하게 밝혀지지지는 않았으나 분해개시온도가 낮고, 또한 분해열이 크게되면 열 위험성이 크고 또한 충격에 예민한 것이 있다. 폭약류(TNT, Picric acid 등)의 분해온도와 충격에너지와의 관계를 보면¹⁾ 열 위험성과 충격위험성 사이에 명확한 관련성을 찾기 어려우나 과염소산 염류(Perchlorate Salts)등을 사용해서 합성반응을 행하는 때에는 생성물의 일부를 취해 시차주사열량계(DSC)등을 이용하여 얻은 열 분석자료는 타격이나 마찰등의 충격위험성을 예측하는데 상당히 도움이 되는 것으로 생각된다.

제 3 장 열분해위험성 평가방법

화학공정에서 취급되는 물질중에는 열적으로 매우 불안정하며 자기자신 혹은 다른 물질과 화학반응을 일으키는 물질이 많이 있다. 이와같은 반응은 종종 발열 반응이나 급격한 온도와 압력상승 및 발화를 수반하여 대형사고로 이어질 가능성을 갖고 있다. 이와같은 사고를 사전에 방지하기 위해서는 그 물질의 잠재위험성을 정확히 아는 것은 매우 중요한 일이다.

따라서 물질의 위험성평가 방법중에서 열분석에 의한 방법, 단열측정에 의한 방법, 분해생성물에 의한 방법등에 대해 살펴보고, 이와같은 방법으로 위험성평가가 사용되는 측정기기의 특징과 적용등에 대하여 살펴보기로 한다.

1. 열분석에 의한 위험성평가

국제열분석연합(ICTA)에서는 열분석을 “물질이 제어된 온도프로그램에 따를때에 그 물질 또는 반응생성물의 물리적 성질을 온도와외 관계로서 측정하는 일련의 기법”이라고 정의하고 있다.²⁾ 즉, 열분석은 일정승온속도 또는 강온속도에 따른 시간적 변화를 나타내는 동적분석 수법이다. 이 정의에 의하면 일정온도나 단열하에 있어서 열적인 측정방법은 일반적으로 열분석이라 불리워지지 않는다.

열분석에는 많은 종류가 있으나 시차열분석(Differential Thermal Analysis, DTA), 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry, DSC) 및 열중량측정(Thermogravimetry, TG)이 그 대표적인 것이며, 그 밖에 발생가스분석(EGA), 열기계적분석(TMA), 열전기적분석(TEA) 등이 있다.

또한 상기방법을 상호 연결한 TG-DTA, TG-DSC 등과 열분석시 발생하는 분

해생성물을 분석하기 위해서 질량분석계(MS)등을 연결한 TG-MS, DTA-MS, TG-GC/MS, TG-MS-FTIR등의 열분석장치가 사용되고 있다.

가. 시차주사 열량계(DSC)

(1) 개 요

DSC는 열변화가 없는 기준물질(통상 α -alumina을 사용)과 시료물질을 갖춘 조건하에서 동시에 승온시켜 기준물질(Reference)과 시료물질(Sample)사이의 온도차(ΔT)가 생기면 보상회로를 통하여 ΔT 가 0이 되도록 열이 공급된다. 현재 DSC에는 두가지 방식, 즉 입력보상방식과 열유속방식이 사용되고 있는데 이를 간단히 비교하면 다음과 같다.³⁾

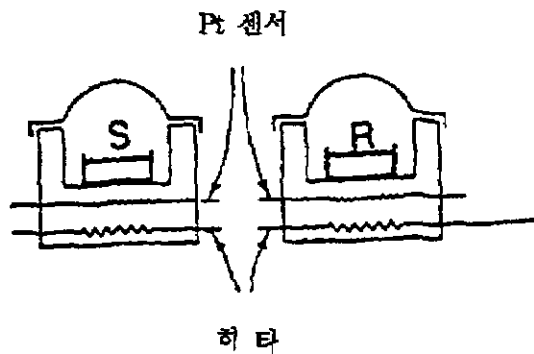
(가) 입력보상방식(Power-compensated DSC)

입력보상방식은 기준물질과 시료물질과의 온도차 $\Delta T (= T_s - T_r)$ 에 대응하여 히타 전류를 가감해 ΔT 를 0으로 되게 하고, 이 히타에 투입된 전력을 재측하여 흡열 및 발열량을 구하는 방식이다. 이 방식은 급속승온이 용이한 장점이 있다.

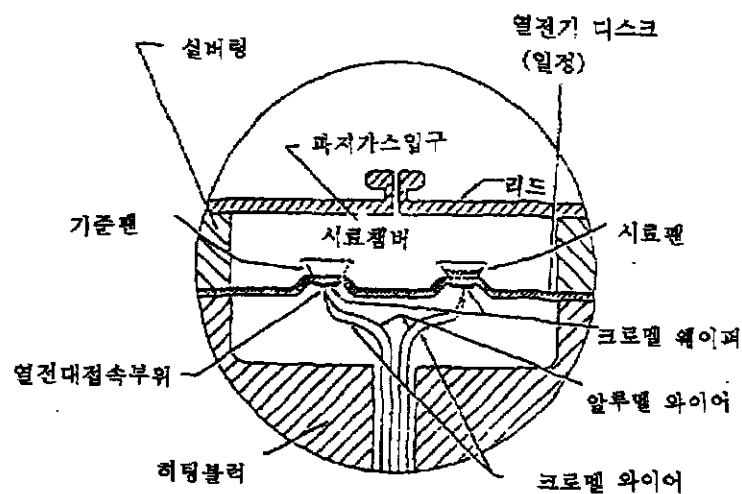
(나) 열 유속방식(Heat flux DSC)

열 유속방식은 시료에 비하여 열용량이 큰 Heat Sink와의 열교환에 의해 시료 온도를 일정하게 하고, 여기에서 시료온도를 T_s , 기준물질온도를 T_r , Heat Sink 온도를 T_b , 열흐름을 Δq 그리고 열전도체의 열저항을 R 이라하면 정상상태(베이스라인 상태)에서는 $\Delta T = T_s - T_r = \text{constant}$ 로서 $\Delta q = 1/R \Delta T (T_b - T_r = \text{constant})$ 에 근거하며 Δq 가 Heat Sink에 흘러들어가게 한다. 시료의 전이가 시작되면 ΔT 에 비례하여 Δq 도 증가 또는 감소하게 되고, 따라서 ΔT 와 ΔT_s 를 관측함으로써 흡열 및 발열량을 구하는 방식이다. 이 방식은 베이스라인이 안정되어 있고 고감도라는 것이 장점이다.

이들 두방식의 장치를 [그림 3-1, 3-2]에 나타나 있다.

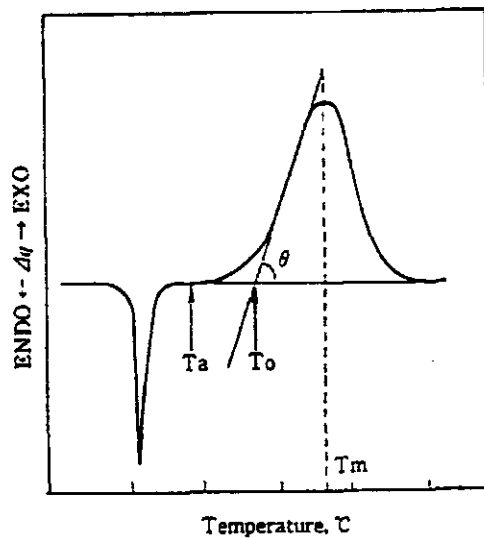


[그림 3-1] 입상보상방식 DSC 개략도



[그림 3-2] 열 유속방식 DSC 개략도

DSC는 수 mg의 적은 시료량으로 반응열 내지 반응개시온도의 측정이 가능하기 때문에 화학물질의 위험성 선별(screening)시험법으로서 유용한 방법이다. DSC의 대표적인 곡선의 모양은 [그림 3-3]과 같다.



[그림 3-3] DSC 곡선

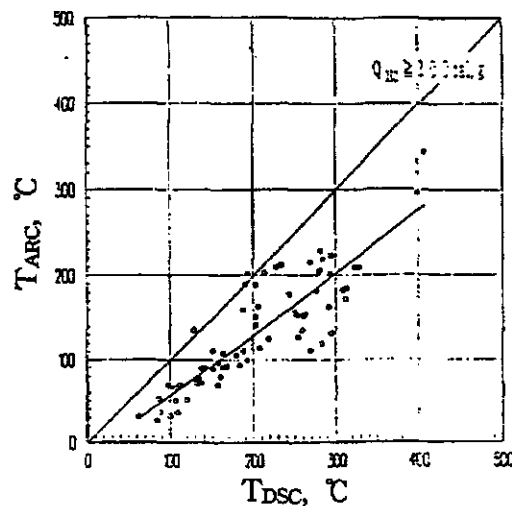
발열개시온도는 베이스 라인(Base line)과 피크(peak)와의 변곡점에서 접선과의 교점 T_o 나 발열이 시작하는 점 T_a 로 생각할 수 있으나, 일반적으로 외삽개시온도(外挿開始溫度) T_o 를 발열개시온도(T_{DSC})로 한다. T_o 는 급격한 발열반응이 일어나는 점으로 안전상의 중요한 의미를 갖고 있으나 T_a 에 대해서도 주목할 필요가 있다. 한편 발열량은(Q_{DSC})은 피크면적으로부터 구해진다. 따라서 발열개시온도(T_{DSC})로부터 반응이 일어나기 쉬운 정도를 발열량(Q_{DSC})로부터 반응의 크기 또한 발열속도($\tan \theta$)로부터 반응의 격렬함 등 안전상 유용한 정보를 얻을 수 있다.

(2) 발열개시온도(T_{DSC})

T_{DSC} 는 승온속도에 따라 변하는데 승온속도가 작아지면 T_{DSC} 도 낮아진다. T_{DSC} 는 증류, 건조, 저장시의 관리온도의 지표기준으로서 사용하는 것이 가능하나 작업온도와의 차에 여유를 두는 것이 좋다. Sterling Organic 회사의 Coates⁴⁾는 자기회사의 간이 발열시험에서의 발열개시온도와 플랜트의 최고작업온도와의 차가 100°C 이상이면 안전하고 그 이하가 되면 위험하다고 하고 있다.

이로 부터 T_{DSC} 보다 100°C 낮은 온도에서 취급하면 발열반응이 개시될 가능성이 적게 되어 상세한 열위험성 평가(예를 들면 ARC등에 의한)를 할 필요가 없다고 말한다. 그러나 Hofelish⁵⁾는 활성화에너지가 20kJ/mol 이하의 반응에서는 위의 사항이 성립되지 않는다고 지적하고 있다.

[그림 3-4]는 田中則章 과 菊池武史⁶⁾가 측정한 물질중에서 비교적 위험성이 큰 ($Q_{DSC} > 200\text{cal/g}$) 물질에 대해서 T_{DSC} 와 T_{ARC} 와의 상관 관계를 나타낸 것이다. 이때 T_{ARC} 는 가속속도열량계(ARC)로 측정한 발열개시온도(보정값)이다. 대부분은 Coates의 100°C 규칙을 만족시키고 있으나 100°C 이상의 차이가 나는 물질도 있어 위험성이 높은 물질은 작업온도와의 차가 상당한 여유가 없는한 ARC등에 의한 위험성평가시험을 행하는 것이 좋다.



[그림 3-4] T_{DSC} 와 T_{ARC} 와의 상관관계

(3) 발열량(Q_{DSC})

Q_{DSC} 가 큰 물질은 위험성이 크기 때문에 주의할 필요가 있다. 吉田⁷⁾이 UN에 제안한 SC-DSC(sealed cell DSC)시험에서는 Q_{DSC} 가 $300\text{J/g}(72\text{cal/g})$ 을 넘는 물질

을 자기반응성 물질의 대상으로 하고 있기 때문에 300J/g이하에 있으면 위험성은 작다고 생각된다. 그러나 기본적으로는 반응열이 모두 물질의 가열에 쓰여진 경우의 단열온도상승이 물질의 부반응개시온도, 발화온도, 화학장치의 설계온도에 도달하는가 안하는가로 판단된다. DSC의 발열량이 커도 발열피크가 넓은 경우는 위험성이 작다.

(4) 전폭성(傳爆性)의 추정

T_{DSC}와 Q_{DSC}의 조합으로 부터 물질의 전폭성의 추정이 가능하다. 화학물질의 폭굉(爆轟)이나 폭연(爆燃)을 지속적으로 일으키는가 일으키지 않는가, 즉 전폭성을 갖고 있는가 없는가를 아는것은 위험성을 아는데 보다 중요하다. 吉田⁸⁾은 전폭성이 있는 물질과 없는 물질의 log Q_{DSC}와 log(T_{DSC}-25)와의 관계를 플롯(plot)한 결과 일정한 상관 관계가 있음을 보여주고 있다.

70% 2,4-Dinitrotoluene과 90% Benzoylperoxide(BPO)을 연결하여 이 직선보다 위에 있는 물질은 전폭성을 가지고 있을 가능성이 있다고 볼수 있다. 그러나 이 선보다 아래에서도 전폭성을 갖고 있는 물질이 있으므로 이 직선에 가깝다고 생각되는 물질은 BAM 50/60 철관시험과 같은 전폭성 표준시험을 할 필요가 있다.

(5) 위험성 해석

화학물질의 열분해 위험성을 조사하는 방법으로서 열분석과 같은 비단열방식에 의한 경우와 가속속도열량계(ARC)와 같은 단열방식에 의한 것이 있다. 단열방식에서는 발열개시온도가 비단열방식의 경우보다 낮게 측정되기 때문에 실제 화학물질의 취급조건에 근접하다고 생각되며 안전대책을 수립하는데 보다 중요한 방식이다. 그러나, 단열시험장치는 제어의 정확도, 가격등을 고려할때 널리 활용되고 있지 않은 실정으로 현재는 주로 열분석, 그 중에서도 DSC이 주로 사용되고 있다. DSC는 실험이 용이하기 때문에 널리 사용되고 있으나, 측정값이 시료의 량, 시료

용기, 승온속도, 분위기 기체, 분위기 기체의 압력 등 여러조건에 의해서 영향을 받기 때문에 측정결과와 해석에 대해서는 많은 주의가 필요하다.

(가) 시료용기에 의한 영향

화합물질을 가열에 의해 분해시킬때에는 시료용기의 재질에 의해서도 영향을 받는 때가 있다. 일반적인 DSC실험에서는 알루미늄(Al)제 용기가 사용되나 할로젠(Halogen)을 함유한 고온하에서 염화알루미늄 등의 할로젠화물이 생성되거나 또는 산성용액중에서 가열하면 발열적인 반응을 해서 실제보다 큰 발열곡선이 얻어지는 것이 있다.

2,4,5-Trichlorophenol(2,4,5-TCP)을 알루미늄(Al)과 금(Gold)으로 된 용기에 넣고 실험했을 때, 금으로 된 용기를 사용하면 발열이 인지되지 않았으나 알루미늄으로 된 용기에서는 2,4,5-TCP와 알루미늄용기와의 반응에 의한 외전상의 발열이 생기고 있다고 보고되어 있다.⁹⁾ 따라서 할로젠을 함유한 물질을 측정시에는 금으로 된 용기나 금으로 도금된 알루미늄용기등과 같이 측정대상물에 대해 불활성재질로 만들어진 용기를 사용하는 것이 정확한 결과를 얻을 수 있다.

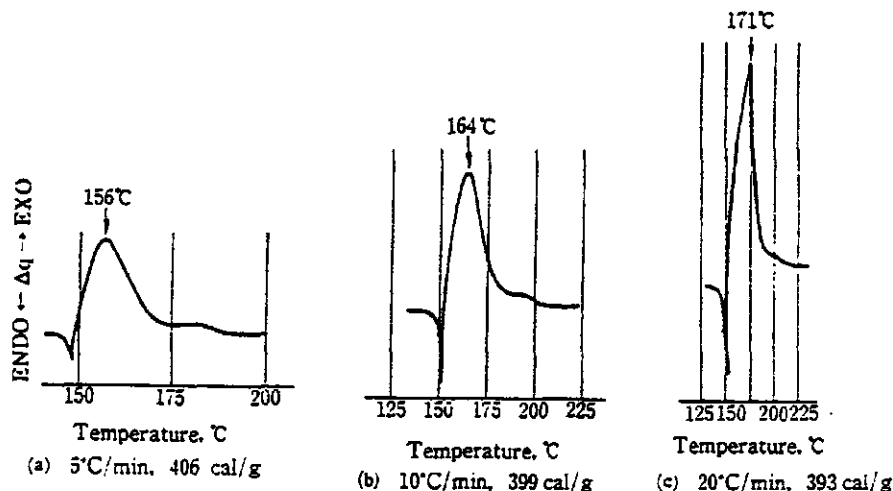
또한 발열량이나 발열개시온도는 시료용기의 모양에 의해서도 상당한 영향을 받는다. Dinitrosopentamethylenetetramine(DPT) 2~3mg을 3종류의 용기(핀볼용기, 평행용기, 개방용기)에 넣고 실험하였을 때 각각의 발열량과 발열개시온도를 보면,^{10),11)} 핀볼용기가 가장 분해온도가 낮고 발열량도 크다. 발열개시온도 : 개방용기 > 평행용기 > 핀볼용기, 발열량 : 핀볼용기(900cal/g) > 평행용기(700cal/g) > 개방용기(590cal/g). 개방용기의 경우는 분해온도는 높고 발열량도 작게 측정되고 있는데 이것을 DPT의 일부가 승화되고 있기 때문으로 생각된다. 평행용기의 경우는 시료의 DSC검출부제로의 접촉이 좋고 또 외부제로의 열의 손실도 적기 때문에 고체시료의 측정에 적절하다고 생각된다.

어느형의 시료용기를 선택할 것인가 하는것은 실험목적에 따라 다르나 반응 메카니즘(Mechanism)을 고려해 부반응이 일어나지 않고 일정한 분해반응이 일어나기 쉬운것을 사용하는 것이 좋다.

(나) 승온(昇溫)속도에 의한 영향

열분석에서는 시료를 승온(昇溫) 또는 강온(降溫)시키기 때문에 DSC곡선이나 열중량측정(TG) 곡선은 승온속도와 함께 변화된다. [그림 3-5]은 시간축을 일정하게 한때의 5-Acetylamino-1,2,3-thiadiazole(AAT)의 DSC곡선을 나타내고 있는 데일반적으로 승온속도가 큰 경우 측정되는 온도, 중량변화등이 높은 온도쪽으로 이동함을 볼 수 있다.¹²⁾ 이 승온속도와 측정값의 어긋남으로 부터 활성화에너지 등과 같은 반응속도인자를 구하는 것이 가능하다.

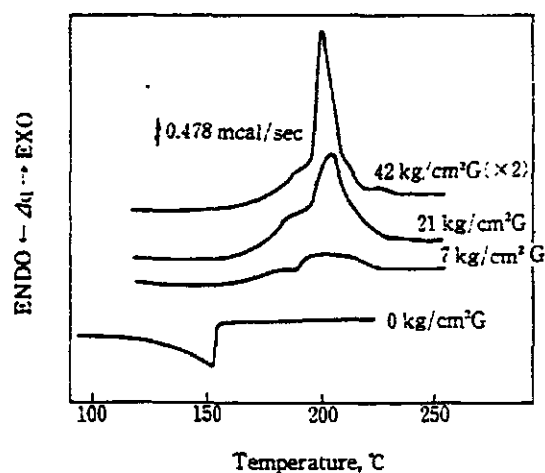
따라서 화학물질의 분해개시온도나 피크온도를 DSC나 TG에서 측정하는 경우에는 안전면을 고려해서 될수 있는 한 작은 승온속도에서 가열하는 것이 바람직하나 승온속도를 내리면 DSC곡선이 판정하기 어려운 곡선으로 될 수 있다.



[그림 3-5]

(다) 분위기 기체압력 및 밀봉에 의한 영향

화학물질중에는 대기압하에서 가열하면 증발되거나 승화되거나 해서 발열적인 분해가 일어나지 않는 경우가 있다. [그림 3-6]는 5-chloro-1,2,3-thiadiazole(CT)의 곡선을 예로서 보여주고 있는 것으로¹³⁾ 분위기기체의 압력을 증가시키거나 (PDSC 이용), 밀봉용기중에서 가열하면(밀봉 DSC) 발열분해하는 것이 있다. 森崎¹⁴⁾의 압력DSC(PDSC)와 밀봉DSC(SC-DSC) 실험결과를 보면, 두 방식에 의한 결과는 유사한 값을 나타내는 것이 많으나 휘발성이 매우 큰 Isoamyl nitrite은 가압방식($Q=137\text{cal/g}$)에서는 증발을 억제시키기 때문에 밀봉양식($Q=727\text{cal/g}$)과 비교해서 발열량이 낮게 나타나고 있다.



[그림 3-6]

한편, 2,3-Epoxy-1-propanol의 밀봉DSC에서 용기내의 잔류공기중의 산소의 영향으로 산화분해가 발생해서 큰 발열량을 나타내고 있어($Q=441\text{cal/g}$) 물질자체의 열분해에 의한 발열량이 정확히 측정되고 있지 않다. 압력DSC와 밀봉DSC의 어느방식이 보다 타당성이 있는가에 대해서는 위의 여러 문제점을 포함하고 시료량, 승온속도등 실험조건에 따라 검토할 필요가 있다.

나. 열중량 분석(TG)

(1) 개요

열중량 분석(TG)은 물질의 온도를 프로그램에 따라 변화시키면서 그 물질의 질량변화를 온도의 함수로 측정하는 방법이다. 따라서 시료를 가열시 분해되는 반응에 있어서 중량이 감소하는 과정을 측정할 목적으로 사용된다. 이 경우 시차열 분석(DTA)이나 시차주사열량계(DSC)의 측정값과 TG의 결과를 비교 검토하면 보다 정확한 정보를 얻을 수 있다. 최근 DTA-TG, DSC-TG 등 이들 데이터를 동시에 측정할 수 있는 장치가 많이 사용되고 있다.

열중량 측정은 열천칭(Thermobalance)이라 불리어지는 자동기록천칭, 가열로, 온도제어부, 기록계등으로 구성되어 있다. 자동기록천칭은 일반적으로 영위법(零位法)이 이용되며 시료와 분동(分銅)의 빔(beam)기울기를 차동변압기(差動變壓器)나 광전소자(光電素子)등으로 검출하여 그 출력에 따른 전류를 시료봉에 있는 피드백 코일에 흐르는 빔(beam)의 기울기로 되돌린다. 이때 전압변화를 온도 또는 시간의 변수로서 기록하면 시료의 감량이 추적될 수 있다.

TG의 천칭에는 여러 종류가 있는데 흔히 사용되고 있는것은 현수형, 수직형 및 수평차동형 등이 있고 압력하에서의 열분석 데이터가 필요한 경우 가압천칭이 사용되기도 한다.¹⁵⁾

TG에서는 이와같은 천칭을 사용함으로써 온도상승에 의한 부력(浮力)이나 대류(對流)에 의한 영향이 있을 수 있으며, 이에 대한 보정이 필요하다. 또한 시료로부터 발생한 가스가 시료용기 부근에서 대유(帶留)하거나 또는 분위기가스의 종류가 시료로부터 발생한 가스와 같을 경우 해리평형압력의 관계로부터 분해반응 등이 억제되어 측정온도가 고온측으로 치우칠 수가 있어 주의가 필요하다.

(2) 위험성 해석

(가) 승온속도의 영향

TG의 경우도 DSC와 같이 분해에 따른 중량감소가 승온속도의 영향을 받아 승온속도가 작을 경우 분해속도는 낮은 온도쪽으로 기우는 경향이 있다. 따라서 화학물질의 분해개시온도를 결정하는 경우에는 될수 있는 한 승온속도가 적은 편이 좋으나, 일반적으로 TG곡선에 있어서 베이스 라인(Base line)으로 부터의 중량감소의 개시를 읽고 이해하는 것은 곤란한데 그 점은 DSC의 경우와 비슷하다.

TG의 경우에도 분해반응이 단일 소반응(elementary reaction)인 경우에는 승온속도가 증가함에 따라 TG곡선을 높은 온도쪽으로 평행이동하는 것이 있다.

5-Acetylamino-1,2,3-thiadiazole(AAT)을 헬륨(He) 1기압하에서 승온속도를 2.5℃/min부터 20℃/min까지 변화시켰을 때의 중량감소율을 절대온도의 역수($1/T$)에 대해 도시(plot)했을 경우¹⁶⁾, 승온속도의 증가와 더불어 TG곡선이 이동한다.

또한 AAT의 분해율이 5~7%범위의 각점에서 승온속도의 대수 $\log a$ 와 절대온도의 역수($1/T$)의 관계를 보면, 각 분해율에서 서로 평행한 직선이 얻어진다. 이 사실로 부터 AAT는 헬륨중에서 분해시킨때에는 단일 소반응(素反應)으로 분해하는 것으로 생각되며 그때의 활성화에너지는 약 33.5kJ/mol로 계산되었다.¹⁷⁾

DPT는 10℃/min이상의 비교적 큰 승온속도에서 가열하면 190℃부근에서 급격한 분해가 일어나 한번으로 반응이 종료된다. 그러나 불활성가스 분위기중에서 5℃/min이하의 승온속도로 가열하면 완만한 분해가 일어난다. 이때의 활성화에너지는 39.4kJ/mol인데 질소압력(52kg/cm²)하에서 DSC로 부터 구해진 활성화에너지는 50.6kJ/mol로 비교적 큰 차이가 있어, DPT를 대기압의 불활성가스 분위기중에서 천천히 분해시킨 경우와 압력하에서 급격한 분해를 시킨 경우와는 그 분해기구(Mechanism)에 차이가 있는 것으로 추정된다.

(나) 시료량에 의한 영향

많은 화학반응에 있어서 반응은 반응율, 예를들면 TG에서는 중량감소율($x = 1 - W/W_0$; W =잔량, W_0 =초기중량)로 가정하는 경우가 많다. 즉 어떤물질의 반응율이 30%일때, 그 남은 물질의 구조나 성질이 변화하지 않고 30% 될 때까지와 같은 반응과정을 거치는 것으로 생각하고 있다. 시료량이 증가하는 것에 따라 그 감소율이 크게 다른 경우는 확산율속반응(擴散律速反應)이나, 예를들면 반응율이 30%이내로 되면 다른 별도의 반응이 일어나고 있는 것이 추정된다.

헬륨 분위기반응중에서 LPO(Lauroyl Peroxide) 시료량의 변화에 의한 TG곡선의 변화를 보면 3단계으로 분해가 진행되며 제1단계 분해에 있어서 시료량이 1.54mg과 7.22mg일때 시료량에 의한 차이는 별로 없어 시료량에 관계없이 일정한 분해 메카니즘에 의해 분해가 진행되는 것으로 생각된다. 또한 제2단계 분해에서는 시료량에 의한 영향이 어느정도 있어 시료량을 좀더 증가시킨 경우는 서로 차이가 많이 나는 반응과정을 나타낼 것으로 생각된다.

(다) 분위기 기체압력의 영향

대기압하에서 가열하면 승화나 증발이 일어나는 물질에서도 분위기기체압력을 증가시키면 발열분해하는 것이 있다. 분위기기체 헬륨의 압력을 변화시켰을때 CT(5-chloro-1,2,3-thiadiazole)는 분위기압력이 상승하게 되면 반응온도가 고온측으로 이동하며 남은량이 현저히 증가함을 알수 있다.¹⁶⁾ CT는 분위기압력이 증가하면 증발이 억제되면서 발열분해가 일어나기 쉽게 되며, 탄화상태의 잔량이 다량 생기는 것으로 생각된다. 따라서 CT의 분해온도를 열분석에서 측정했을 경우에는 TG와 DSC양쪽에 대해서 검토할 필요가 있다. 예를들면 가압하 CT의 발열개시온도를 DSC로 측정했을 때는 160℃부근인데 가압 TG로 부터는 약 130℃에서 중량감소를 개시하고 있어, 그 온도부근에서는 어느정도 CT의 증발도 생각할 수

있고 발열적인 분해도 개시되고 있는 것으로 추측된다. 약 10mg의 CT를 헬륨 40 kg/cm²로 가압하여 1.25℃/min에서 10℃/min사이의 승온속도로 가열한 때의 분해율을 절대온도의 역수(1/T)에 대하여 도시한 것을 보면, 승온속도가 10℃/min을 넘으면 CT는 쉽게 폭발을 일으키나 5℃/min정도 이하의 속도에서는 완만한 발열분해를 나타내고 분해율이 30~40%범위에서 일정한 분해반응이 일어나고 있는 것으로 추정된다.

(라) 분해온도 및 분해속도

물질이 어떤온도에서 분해를 개시하고 어떤온도에서 급격한 분해나 발화가 일어나는가를 아는 것은 이들 물질의 취급상 필요한 것이다. 이들 온도의 측정법으로서는 정온법(定溫法)과 승온법(昇溫法)이 있는데 승온법인 열분석에서는 온도가 승온속도나 시료량에 의존하는 경우가 있다. 따라서 열분석으로 부터 정확한 분해온도나 발화온도를 구하는 것은 곤란하다고 생각하는 것이 무난하다. 그러나 분해위험성이 있는 물질, 특히 중발이나 승화하는 물질을 밀봉용기중이나 가압분위기하에서 발열분해를 행하여 분해온도나 발화온도의 개략적인 값을 알 수 있는 것은 열분석의 장점이다.

DTA나 DSC에 있어서는 발열피크가 샤프(sharp)한 분해온도나 발화온도를 나타내는 경우가 많은데, 그 중에는 가열도중에 시료가 서서히 분해를 일으켜 잔류물로 부터 급격한 분해나 발화가 일어나는 경우도 있다. 이때의 DTA나 DSC의 샤프한 피크를 그 물질의 발화온도로 하는 것에는 문제가 있다.

한편, TG곡선에 있어서는 격렬한 분해나 발화가 일어나는 경우는 큰 중량감소가 인지되기 때문에 DTA등 보다 쉽게 발화온도등을 알 수 있다.

그러나 TG곡선으로 부터 그들이 발열반응인지 흡열반응인지 구별하는 것을 할 수 없다. 따라서 열분석에 있어서 발열적인 분해온도나 발화온도를 논의하는 경

우는 TG곡선과 DTA곡선이나 DSC곡선을 함께 검토할 필요가 있다.

TG에서는 중량 감소율을 온도의 함수로서 나타내는 경우는 많이 있으나 시간의 함수로서도 나타낼 수가 있다. 물질이 급격한 분해를 일으키는 경우에는 기록지 상에서 단위시간당 중량감소량을 읽는 것을 곤란하므로 계산기로 온라인 처리하는 것이 바람직하다.

2. 단열측정에 의한 위험성평가

발열반응이 수반되는 화학공정이나 화학물질의 저장등에 있어서의 위험성은 반응이나 분해에 의한 열의 발생속도와 냉각이나 방열(放熱)등에 의한 열의 제거속도와 불균형으로 부터 야기된다. 따라서 열의 제거가 전혀 이루어지지 않는 단열상태인 경우는 발열에 의한 폭주반응이나 열폭발의 위험성이 증가하게 된다.

앞에서 기술한 열분석은 비단열상태에서의 시험법으로서 이를 단열조건에서 행하면 분해온도나 발열량 등 분해특성에 상당히 큰 차이가 있을 것으로 생각된다.

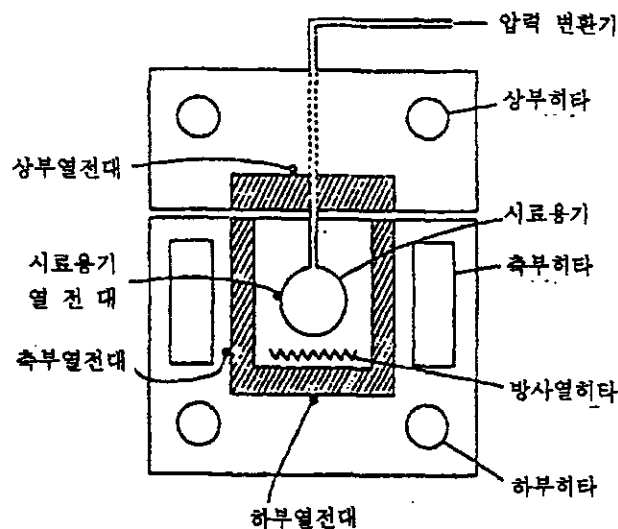
실제로 화학플랜트에서 교반장치가 정지된 경우나 화학물질을 저장하는 경우는 계(System)가 단열상태에 있는 것으로 고려되어야 하는 바, 비단열하에서의 데이터 외에 단열하에서의 데이터도 필요할 것이다. 예를들어 화학물질의 분해나 반응에 있어서 분해열이나 반응열외에 단열상태에서의 온도상승, 발열속도, 발생압력, 압력발생속도, 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)등이 측정될 수 있으면 안전상의 한계조건을 예측할 수 있어 화학설비의 구조, 운전조건, 취급량 등을 결정하는데 큰 도움이 될수 있을 것이다.

단열상태에서의 반응을 측정하는 방법은 원리적으로는 시료의 온도상승과 동일한 열을 외부로 부터 가하여 시료로 부터 열이 외부로 방출되지 않도록 제어하는

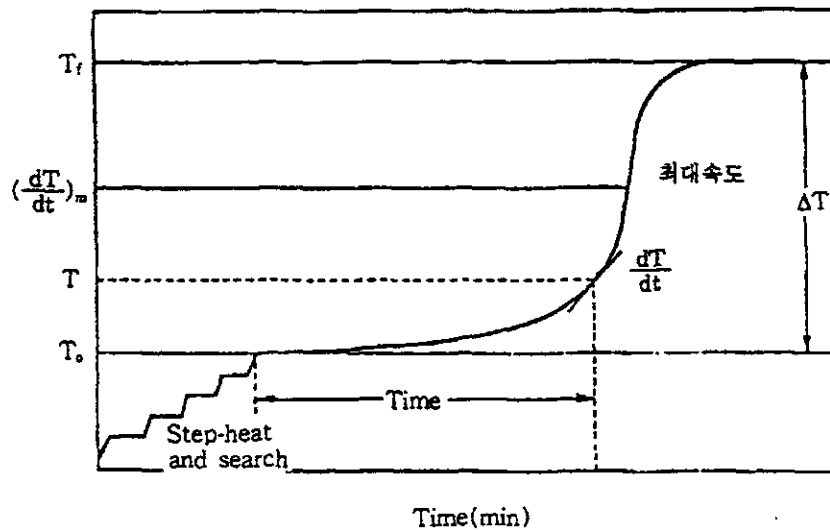
것이다. 이와같은 단열상태에서의 반응을 측정할 수 있는 장치로 미국 Columbia Scientific Co.에서 개발된 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)가 있는데, 수 그램(g)정도의 시료를 단열하에서 측정함으로서 자기발열속도, 발생압력 등을 측정할 수 있어 각종 열 위험성평가, 압력 위험성평가에 이용할 수 있는 장비이다.

가. 가속속도열량계(ARC)에 의한 측정

ARC의 주요한 구성은 단열을 유지하기 위한 온도제어부와 [그림 3-7]에 나타낸 것과 같은 시료를 수납하는 자켓부(외경 28cm, 높이 29cm)로 구성되어 있으며 자켓의 중심에 내용적 약 9ml의 구형 시료용기를 설치하도록 되어 있다. 시료로부터의 발열은 시료용기 표면에 붙어있는 열전대에 의해 검출되고 그 온도상승에 일치하는 열이 자켓내의 히타에 의해 시료를 가열하는 한편 자켓내의 온도구배를 가능한 작게 함으로서 계(System)전체가 단열상태를 유지하도록 제어한다.



[그림 3-7] 가속속도열량계(ARC)의 개략도



[그림 3-8] ARC의 단열하에서의 가열-대기-탐색 과정도

단열하에서의 실험은 일반적으로 반응이 시작되기까지 상당히 긴 시간이 소요되는 경우가 많지만 ARC에서는 시료용기의 하부에 설치되어 있는 방사열 히타에 의해 미리 정해진 초기 설정온도까지 단열적으로 가열하고 그 다음에 일정한 대기 시간(wait)과 시료의 발열유무를 조사하는 탐색과정(search)을 거치게 되어 있다 [그림 3-8 참조]. 이 탐색기간중에 일정 자기발열속도이상의 온도상승이 검출되지 않을 경우 방사열 히타에 의해 시료온도를 일정온도로 상승시켜 동일한 방법으로 단열하에서의 조작을 자동적으로 반복한다. 일정 발열속도를 초월하는 발열현상 [그림 3-8에서 T_0]이 확인되면 시료용기의 온도와 자켓의 온도차를 0.05°C 이내로 제어하여 계전체의 온도를 단열적으로 상승하게 한다. 이와같이 시료의 반응열이 축적되게 되면 시료용기의 온도가 지수적(指數的)으로 상승하게 되어 최대반응속도(dT/dt)_m를 거쳐 단열적인 최대온도(T_f)에 이르게 된다. 이러한 열적-데이터는 계산기내에 입력되는 한편, 시료용기내의 발생압력도 압력변환기(pressure

transducer)에 의해 측정된다. 과압으로 부터 압력변환기를 보호하기 위해 압력이 2500psi이상 증가되었을 때 압력변환기를 자동적으로 차단되도록 한계밸브 (chemiquip pressure limiting valve)가 설치되어 있다.

사용되는 시료용기는 내용적 9ml의 구형용기로서 재질은 Titanium 또는 Hastelloy C로서 내압은 각각 ~ 240kg/cm² 및 ~ 450kg/cm²이다. 특히 용기중량의 영향을 조사하기 위해서 실제무게 75g의 내압력이 큰 Hastelloy C용기(2,450kg/cm²)를 사용하는 경우도 있다. ARC는 시료로 부터 발열을 검출하는 감도가 0.02℃/min 이상으로서 아주 고감도성의 장치이다. 즉 1분간 0.02℃이상의 온도상승이 있는 발열현상이 있으면 계산기가 이를 인식하고 이에 따라 전력이 자켓에 주어짐으로서 단열상태를 유지한다. 이 검출감도는 DTA나 DSC의 감도 0.2~1.5℃/min와 비교하여 보면 상당히 높은 것임을 알 수 있다.

나. 단열측정 이론

(1) 자기발열속도(SHR)

완전한 단열계에 있는 배치시스템에 있어서 내부에서 발생한 열을 전부 시료의 온도상승에 기여한다면 다음식이 성립된다.

$$C_p \frac{dT}{dt} + Q \frac{dC}{dt} = 0 \quad \text{----- (3-1)}$$

여기에서 C_p : 열용량, T : 절대온도, t : 시간, Q : 반응열, C : 시료의 농도 또는 중량이다.

또한, 반응속도의 온도영향에서 반응속도는 절대온도 T 에 지수적으로 증가한다는 아레니우스(Arrhenius)식에 따른다고 하면,

$$\frac{dC}{dt} = -AC^* \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3-2)$$

여기에서, A : 빈도인자, E : 반응의 활성화에너지, R : 기체상수

단열조건하의 발열반응에서 초기온도 T_0 에서 반응으로 부터 생성된 열은 모두 반응속도를 가속시키는 온도를 상승시킬 것이다. 어찌든 반응속도의 가속과 연관된 것은 반응물 농도의 소모이다. 그러므로 반응속도는 온도 T_m 에서 최대값에 이른후에 감소되고 최종적으로 온도 T_f 에서 완결된다.

식(3-1)과 식(3-2)로 부터 다음식이 얻어진다.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q}{C_p} AC \exp(-E/RT) \quad (3-3)$$

여기에서 C_p/Q 가 온도 및 성분에 의존하지 않는다고 하면,

$$\frac{C_p}{Q} = \frac{C_0}{T_f - T_0} = \frac{C_0}{\Delta T_{AB}} \quad (3-4)$$

이 성립된다.

여기에서 T_f : 단열하에서의 도달온도, T_0 : 초기온도, C_0 : 초기농도(중량)

한편, 반응하고 있는 물질의 량이 온도에 대하여 다음과 같이 1차관계가 있다고 가정하면, 그 온도가

$$C = \frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} C_0 \quad (3-5)$$

여기에서 ΔT_{AB} : 단열온도상승, T_0 : 초기온도, T_f : 반응완결온도, C_0 : 반응물의 초기농도

반응열 ΔH_v 은 다음식으로 부터 계산된다.

$$\Delta H_v = M \bar{C}_v \Delta T_{AB} \quad (3-6)$$

여기에서 C_v : 평균열용량, M : 시료의 질량

만약, 시료의 질량과 실험온도 범위에서의 C_v 가 알려졌다면 T에 대해 미분한 후 식(3-5)을

$$\frac{dC}{dt} = -kC^n$$

에 대입하면

$$m_T = \frac{dT}{dt} = K \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right)^n \Delta T_{AB} C_o^{n-1} \quad (3-7)$$

가 얻어진다. 여기에서 M_T = 온도 T 혹은 시간 t에서 측정된 자기발열속도 (Self-Heat Rate, SHR)

식(3-7)을 바꾸어 쓰면,

$$K^* = C_o^{n-1} K = \frac{m_T}{\left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right) \Delta T_{AB}} \quad (3-8)$$

여기에서 K^* : 온도 T에서 psedo-zero-order 속도상수.

식(3-8)에 아레니우스 속도상수 K를 대입하면

$$K^* = C_o^{n-1} A e^{-E/RT} \quad (3-9)$$

식(3-9) 양변에 대수를 취하고 정리하면

$$\ln K^* = \ln C_o^{n-1} A - E/R \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3-10)$$

$\ln K^*$ vs $1/T$ 도식으로 부터 직선이 얻어지게 되는데 이는 반응을 단하는데 매우 중요한 반응차수와 아레니우스 파라메타 E와 A를 그래프로 부터 구할 수 있다.

최대자기발열속도(Max. SHR), m_m 에서 온도 T_m 은 다음식으로 부터 구할 수 있다.

$$\frac{d^2 T}{dt^2} = 0$$

$$nRT_m^2 + ET_m - ET_f = 0 \quad (3-11)$$

혹은

$$T_m = \frac{E}{2nR} \left(\sqrt{1 + \frac{4nR}{E} T_f} - 1 \right) \quad (3-12)$$

온도 T에서 자기발열속도 m_T 는 다음식으로 주어진다.

$$m_T = m_o \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right) e^{E/R \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right)} \quad (3-13)$$

여기에서 m_o : 온도 T_o 에서 초기발열속도

반응이 막 개시되었을 때 반응의 농도는 초기농도 C_o 에서 크게 변하지는 않으므로 식(3-7)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$m_o = K \Delta T_{AB} C_o^{n-1} \quad (3-14)$$

혹은

$$\ln m_o = \ln \Delta T_{AB} C_o^{n-1} A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_o} \right) \quad (3-15)$$

초기 자기발열속도를 초기온도의 역수에 대해 도시(plot)하면 기울기 $-E/R$ 을 갖는 직선이 얻어지는데 이것을 0차선(Zero order line)이라고 부른다. 초기온도가 증가함에 따라 초기 자기발열속도는 0차선을 따라 증가한다.

최대자기발열이 초기 자기발열과 동시에 일어날때 매우 재미있는 현상이 일어난다. 이 온도이상에서 온도는 계속해서 증가해도 반응은 감속된다. 이 온도는 T^* 로 표시되며, $T_m = T_o = T^*$ 그리고 $T_f = \Delta T_{AB} + T^*$ 일때 식(3-11)에 따라 평가될 수 있다.

$$T^* = \sqrt{\frac{E \Delta T_{AB}}{nR}} \quad (3-16)$$

식(3-16)은 이론적으로 다음을 나타낸다. 반응속도에 대한 농도소모효과가 온도상승에 기인한 가속효과보다 더 크게 나타나는 온도 T^* 가 항상 존재한다. 이 현상은 순수한 화학계에서 뿐만 아니라 단일온도상승 ΔT_{AB} 을 보다 낮추게 되는 열 보정계수 ϕ 을 갖고 있는 계에서도 일어날 수 있다.

(2) 최대반응속도에 이르기까지의 시간(Time to max. rate, t_{mr})

n 차 반응의 자기발열속도(SHR)는 식(3-7)에 나타나 있다. 이것은 식(3-7)의 적분형태인 온도-시간($T-t$)관계를 아는데 중요하다. 적분의 상한은 최대자기발열속도의 온도(T_m)으로 한다. 이 선택의 수학적 중요성은 식(3-11)에 나타나 있는 것과 같이 본질적인 역학파라메타의 향으로 표시되는 한계는 용기의 감도, 계의 압력과 같은 잘 정의되어 있지않은 어떤 물리적 파라메타도 포함하지 않는다는 것이다. 물리적으로 최대자기발열속도의 온도(T_m)을 실제로 물리적인 파괴에 이르는 시간을 나타낼수도 혹은 그렇지 않을 수도 있다. 높은 활성화에너지(E_a)을 갖는 반응에 대해서 예를들면 $E > 20,000 \text{ cal/mol}$, 반응시간의 주요부분을 최대반응 속도에 이르기까지의 시간(t_{mr})이다.

T_m 이상에서 반응은 완결될 때까지 보다 빠르게 감속된다. 이러한 한계조건을 적용해서 식(3-7)의 적분된 형태는 식(3-17)이 된다.

$$Q_m = t_m - t = \int_t^{t_m} dt = \int_T^{T_m} \frac{dT}{K \left(\frac{T_f - T}{\Delta T_{AB}} \right) \Delta T_{AB} C_o^{n-1}} \quad (3-17)$$

여기에서 t_m : T_m 에서의 시간, Q_m : t_{mr}

이 식은 숫자적으로 적분할 수 있다. 어째든 개략적인 분석해는 다음의 논의로부터 얻을 수 있다.

많은 속도방정식은

$$K = a T^j e^{-E/RT} \quad (3-18)$$

여기에서 $j = 0$: 아레니우스 식

$j = 0.5$: 충돌이론

$j = 1$: 절대속도 이론

전지수인자(前指數因子)에서 저차수(low-order)온도 효과는 넓게 변하는 지수인자 그 자체에 의해 가려진다. 식(3-17)의 적분을 쉽게하기 위해 j 는 이동하는 분인자로서 쓴다.

2차반응을 예들들면 식(3-7)에 나타나 있는 자기발열속도 m_T 는 식(3-19)과 같이 된다.

$$m_T = K(T_f^2 - 2T_f T + T^2) C_o \Delta T_{AB} \quad (3-19)$$

이동하는 적분인자 j 을 쓰면, 위식(3-19)은 속도에 대해 치환후에 식(3-20)과 같이 표현할 수 있다.

$$m_T = (a_1 T_f^2 - 2a_2 T_f + a_3) T^2 e^{-E/RT} C_o \Delta T_{AB} \quad (3-20)$$

적분하면

$$Q_m = \frac{-1}{C_o \Delta T_{AB} (a_1 T_f^2 - 2a_2 T_f + a_3)} \frac{R}{E} e^{-E/RT} \bigg|_T^{T_m} = \frac{-RT^2}{m_T E} \bigg|_T^{T_m}$$

$$Q_m = \frac{RT_2}{m_T E} - \frac{RT_m^2}{m_m E} \quad (3-21)$$

같은 논거와 수학적인 조작에 기초해 같은 식의 다른 n 차반응에 대해서 얻어질 수 있다. 그러므로 식(3-21)은 t_{mr} 의 개략적인 분석해이다.

Q_m vs T^2/m_T 도해(plot)는 기울기 R/E 와 절편 $-RT_m^2/M_mE$ 을 갖는 직선이 된다.
 높은 활성화에너지(E_a)을 갖는 반응에 대해 2번째 항은 첫번째 항에 비해 상대적으로 덜 중요하다. 그러므로,

$$Q_m \cong \frac{RT^2}{m_T E} \quad (3-22)$$

식(3-7)을 위식에 대입하여 정리하면 식(3-23)이 얻어진다.

$$\ln Q_m = \ln C_o^{-1} \left(\frac{T_f - T}{(\Delta T_{AB})^n \Delta T_{AB} E} \right) - \ln A + \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3-23)$$

2번째 항 $\ln A$ 는 높은 활성화에너지(E_a)

혹은

$$\ln Q_m \cong \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \ln A$$

를 갖는 반응의 넓은 온도범위에 걸쳐 있는 첫번째 항보다 크게 중요하다.

$$\ln Q_m \cong -\ln K \quad \text{혹은} \quad Q_m \cong \frac{1}{K} \quad (3-24)$$

이것은 예측할 수 있는 활성화에너지(E_a)로부터 직선을 나타내는 식이다. 다른 초기온도 T_o 에서 시작하는 그런 곡선류는 또한 식(3-34)과 유사한 식으로 기술될 수 있다.

$$\ln Q_{mo} \cong E/R \left(\frac{1}{T_o} \right) - \ln A \quad (3-25)$$

이것은 0차반응에 대한 $\ln m_r$ vs 온도곡선이다. 이 두식은 다른 개략적인 조건하에 있으므로 두 식보다 예측된 활성화에너지(E_a)는 다르다.

(3) 되돌아오지 않는 온도(T_{NR})

0차 $\ln m_r$ vs 온도관계는 열전달성질을 알고있는 반응용기에 대한 되돌아 오지

않는 온도(Temp. of no return, T_{NR})를 예상하는데 중요하다. T_{NR} 이하에서 모든 반응열을 계로 부터 옮겨질 수 있으므로 결코 증가하지 않을 것이다. T_{NR} 이상에서 반응온도는 급상승하게 되고 결과적으로 폭주반응이 일어날 것이다. T_{NR} 은 다음의 두 열속도식으로 부터 결정될 수 있다.

(가) 초기온도 T_o 에서 화학적인 계로 부터 초기 열방출속도는 식(3-26)와 같다.

$$\overline{MC}_v A e^{-E/RT_o} \Delta T_{AB} C_o^{n-1} \text{ ----- (3-26)}$$

(나) 온도 T_E 에서 화학적인 계로 부터 열교환기로의 열전달속도는 식(3-27)과 같다.

$$Ua(T_o - T_E) \text{ ----- (3-27)}$$

여기에서, U : 모든 열전달 계수

a : 열전달 지역

열평형 상태에서 열방출속도는 열전달속도와 같으므로

$$\overline{MC}_v A e^{-E/RT_o} \Delta T_{AB} C_o^{n-1} = Ua(T_o - T_E) \text{ ----- (3-28)}$$

[그림 3-9]에서 보는 바와 같이 $T_o < T_{NR}$ 일때 식에 대해 두해가 있다. 화학반응계와 열교환기의 온도가 각각 T_o' 와 T_E 이하일때 폭주반응은 일어나지 않는 것으로 기대된다. 어쨌든 T_o 가 T_{NR} 까지 증가하면 단지 하나의 해만 가능하다. 이 점에서 열발생선의 기울기는 열전달선의 기울기와 같거나, 혹은

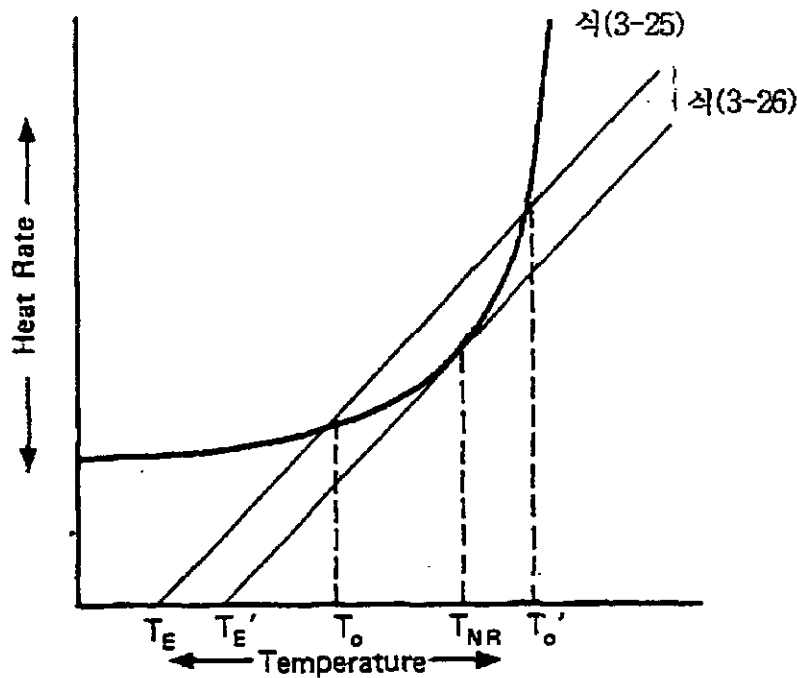
$$\overline{MC}_v A e^{-E/RT_o} \left(\frac{E}{RT_o^2} \right) \Delta T_{AB} C_o^{n-1} \bigg|_{T_o = T_{NR}} = Ua \text{ ----- (3-29)}$$

$$\frac{RT_o^2}{C_o^{n-1} \Delta T_{AB} A e^{-E/RT_o} E} = Q_{mo} \text{의 경우에}$$

$$T_{NR} \text{에서 } Q_{mo} \text{ 혹은 } Q_{T_{NR}} = \frac{MW}{U\alpha} \text{ ----- (3-30)}$$

이다.

$MCv/U\alpha$ 는 설비에 대한 시간선을 나타내고 $Q_{T_{NR}}$ 은 T_{NR} 에서 최대속도에 대한 단열 0차시간이다. 그러므로 T_{NR} 은 [그림 3-9]에서 보는 바와 같이 두선의 교점으로 부터 결정될 수 있다.



[그림 3-9] 자기발열속도 및 열전달속도 대 온도곡선

(4) 열 보정 계수(ϕ)

위에서 기술된 모든 식은 발생된 모든 에너지는 단순히 화학계에 들어간다는 의미에 단열조건에 있는 시료에 대해서 발전되어 왔다. ARC 시스템에서 발생된 열

의 일부분은 시료용기(Bomb)를 가열시키는데 쓰인다. 열 역학적으로 열 균형은 다음과 같이 표현된다.

$$\overline{MC}_v \Delta T_{AB} = (\overline{MC}_v + M_b \overline{C}_{vb}) \Delta T_{AB,S}$$

여기에서, M_b : 용기(Bomb)의 질량, C_{vb} = 용기의 열용량

$\Delta T_{AB,S}$: 시료와 시료 용기를 포함하는 계 전체에 대한 단열온도 상승

그러므로, $\Delta T_{AB} = \phi \Delta T_{AB,S}$

여기에서

$$\phi = 1 + \frac{M_b \overline{C}_{vb}}{\overline{MC}_v} \quad \text{-----} \quad (3-31)$$

ϕ 는 보통 단열온도가 되는 것으로 이해된다. 시료의 온도상승 ΔT_{AB} 와 반응열은 식(3-31)과 (3-6)을 사용해서 실험적으로 결정된 $\Delta T_{AB,S}$ 로 계산될 수 있다. 시료의 단열최종온도 T_f 는 식(3-32)과 같이 된다.

$$T_f = T_o + \phi \Delta T_{AB,S} \quad \text{-----} \quad (3-32)$$

식(3-5)와 (3-7)은

$$C = \frac{T_{f,S} - T}{\Delta T_{AB,S}} C_o \quad \text{-----} \quad (3-33)$$

그리고

$$m_{T,S} = K \left(\frac{T_{f,S} - T}{\Delta T_{AB,S}} \right)^n \Delta T_{AB,S} C_o^{n-1}$$

이다. 이때 아래첨자 S는 측정이 계에 대해서 이루어 졌다는 것을 나타낸다. 유사 0차속도 상수 K^* 와 역학적 파라메타 A,E는 화학물질 각각($\phi=1$)에 기초해서 계산한 것과 같은 방법으로 산출할 수 있다. 0차 혹은 유사 0차인 경우에 ϕ 의 효과는 일정량으로 반응을 감속시킨다.

$$m_o = \varphi m_{o,s} \quad \text{-----} \quad (3-34)$$

여기에서 $m_{o,s}$ 는 시료와 시료용기 모두가 포함된 전계에 대해 실험적으로 결정된 초기속도이다. 식(3-34)을 (3-22)에 대입하면, 화학계에 대해 온도 T_o 에서 t_{mr} , Q_m 은 실험값 $Q_{m,s}$ 으로부터 계산할 수 있다.

$$Q_m = \frac{Q_{m,s}}{\varphi} \quad \text{-----} \quad (3-35)$$

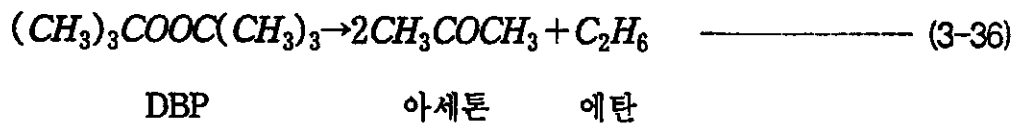
식(3-22)은 개략식으로 타당하다는 것을 말해준다.

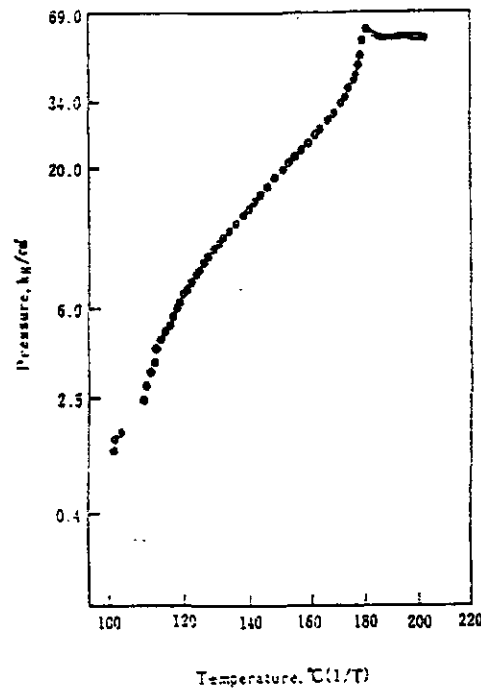
(5) 발생압력과 그 속도

시료용기내에서의 발생하는 압력은 용기내에 있는 분위기 가스의 열에 의한 팽창력, 시료의 증기압, 및 시료의 분해나 산화통에 의한 발생가스 압력의 합계로서 예측된다.

1.06g의 DTBP(Di-tert-butyl peroxide)을 약 9ml용량의 Hastelloy-C 용기(무게 19.4g)에 넣고 단열적 분해를 시켰을때의 발생압력이 [그림 3-10]에 나타나 있다. 발열을 개시하는 109.3℃에서 2.4kg/cm²의 압력이 나타나고 있는데 그것은 모두 잔류 공기의 압력과 DTBP증기압에 의한 것이다.

다음에 DTBP가 분해를 개시해 주로 에탄(ethane)이 발생되는 것이라고 생각되며, (식 3-36) 에탄압력이나 아세톤등의 증기압에 의해 다음으로 압력이 상승해 180.2℃에서 최대압력 61.9kg/cm²로 된다. 그런다음 압력이 조금 낮아졌으나 단열상태이기 때문에 일정 압력으로 되는 것으로 생각된다.





[그림 3-10] DTBP의 단일분해시 온도에 대한 발생압력 곡선

DTBP분해시 압력발생속도는 자기발열속도에 비례해서 압력이 증가되고 있다. 또한 DTBP의 자기발열속도와 압력발생속도(P_{rate})와의 관계를 나타내는 그래프에서 다음과 같은 1차 실험식이 구해진다.

$$\log p = 1.092 \log m - 0.370 \quad (3-37)$$

또한 열 보정계수 ϕ 는 단일하에서 발생압력에도 영향을 주어 일반적으로 ϕ 가 큰 경우 즉, 시료용기가 무거운 경우는 최대발생압력도 작아지는 경향이 있다. DTBP 2g을 $\phi=2.7$ 과 $\phi=8.6$ 의 용기에 넣었을 때의 압력발생을 보면, 120-160°C 온도 영역에서는 $\phi=8.6$ 용기쪽의 압력이 높으나 열용량이 크기 때문에 폭발적인 압력상승을 나타나지 않고, 최종발생압력은 $\phi=2.7$ 의 경우 94.6kg/cm², $\phi=8.6$ 인 경우에는 68.9kg/cm²로 된다.

(6) 시료용기에 의한 영향

단열측정에서 위험요인중 하나인 발열개시온도는 시료량에 조금도 영향을 받지

않는다고 생각된다. 그러나 이 ARC실험에서는 비교적 시료량이 적지않기 때문에 시료와 용기간의 열용량, 열전도도 등의 차이로 부터 발열개시온도가 시료량에 따라 어느정도 영향을 받는다고 생각된다.

DTBP의량을 1g부터 5g까지 변화시키면서 아르곤(Ar)중에서 단열적으로 분해시켰을때의 자기발열개시온도를 보면²⁰⁾ 시료량이 약 1g일때의 발열개시온도는 106℃이나 시료량이 증가함에 따라 발열개시온도가 낮아져, 3g을 넘으면 약 91℃로 된다. 이 이상 시료량을 증가시켜도 발열개시온도는 크게 낮아진다고 생각하기 어려우나 단열하의 실험에서도 일정량 이상의 시료가 필요하다고 생각된다.

한편, 시료량이 증가함에 따른 분해시의 자기발열속도나 발생압력이 크게 되는 것을 당연하다. DTBP을 갖고 실험한 결과를 보면, 발열속도와 발생압력은 시료량에 비례해 크게 되며, 시료량이 5g을 넘었을 때 200kg/cm²이 넘는 압력이 발생되고 있다.

(7) 자촉매 효과의 판정

지금까지의 결과는 자기발열이 확인되기까지 단계적인 온도상승을 행하는 단열 시험법에 의한 것이었으나, 화학물질을 단열적으로 일정온도를 유지시켰을때 자기 발열속도나 시료온도가 어떻게 변화하는가를 검토했다.

화학물질중에는 분해반응시에 분해생성물이 화학물질의 분해를 촉진시키는 자촉매 반응을 나타내는 것도 있다. 일반적으로 자촉매 반응은 촉매효과를 나타내는 물질을 시료의 변화량에 의존하거나 라디칼(Radical)반응을 온도에 의존한다.

따라서 시료를 비교적 낮은 온도로 오랜시간 단열적으로 유지시켰을 때에 자기 발열속도곡선이 낮은 온도쪽으로 치우친 경우, 자촉매 반응이 일어날 가능성이 큰 물질이라고 생각된다.

DTBP 1.08g을 아르곤(Ar)분위기 중에서 90℃에서 단열적으로 유지시켰을때, 분

해에 의한 발열속도와 온도와의 관계를 보면²¹⁾ 아주 천천히 발열이 일어나 1,240 분후에 98.7℃에 이른다. 이때의 자기발열속도는 0.017℃/min이었다. 그러나 이후 분해속도가 급속하게 증가해 약 168℃까지 격렬하게 발열분해가 일어나고 223℃의 단열온도에 이른다. DTBP를 90℃에서 1,240분간 단열유지시켰을 때의 자기 발열속도와 발열속도곡선을 비교해 보면 차이가 전혀 없어, DTBP의 분해반응에서 자촉매효과는 없는 것으로 생각된다. 이것을 확인하기 위해 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)과 온도와의 관계를 조사해 보면 알수 있다. 즉, DTBP를 90℃에서 1,240분간 단열유지시켰을 때의 tmr과 DTBP를 50℃부터 단열적, 단계적으로 온도를 상승시켰을 때의 tmr을 비교해 보면 차이는 없다. 만약, 자촉매효과가 있으면, DTBP를 90℃에서 1,240분간 단열유지시켰을 때의 tmr곡선의 기울기가 좀더 급격하게 되어 보다 짧은 시간에 최대반응속도에 이르러야 한다고 생각된다.

다. 단열측정 데이터 응용

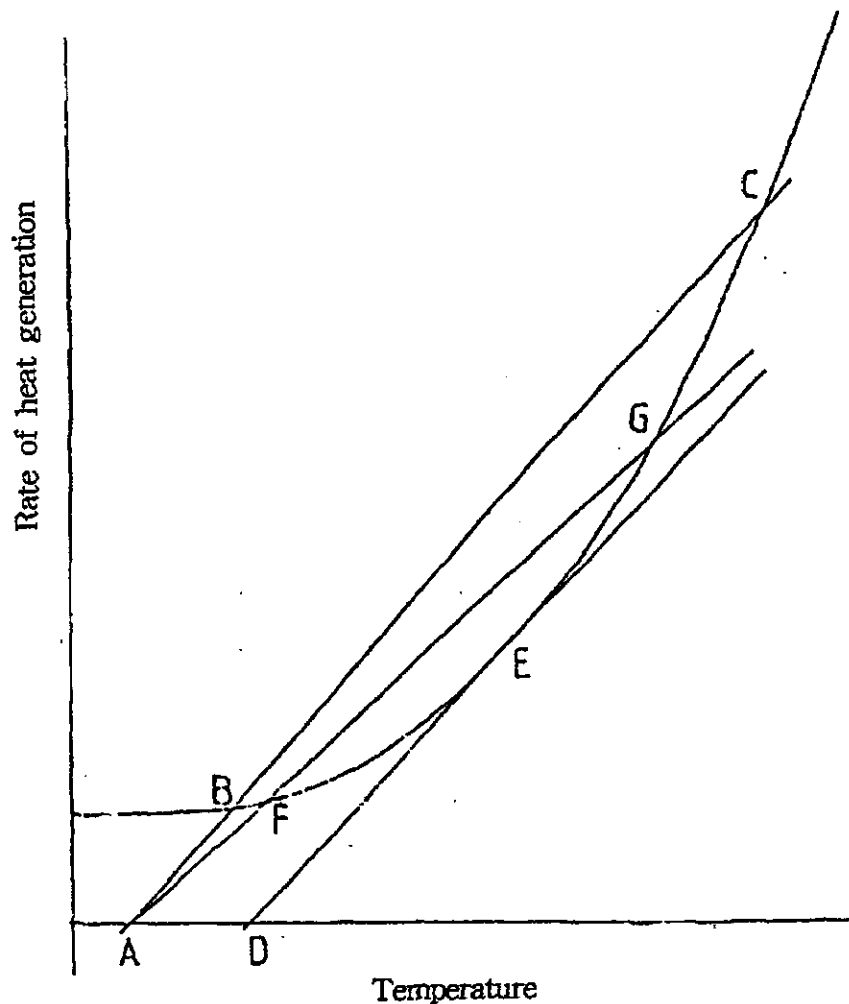
화학물질 계의 열 위험성평가는 많은 관점에 대하여 이루어질 수 있으며, ARC 데이터는 각 관점에서 평가하는데 쓸수 있다.

(1) 화학반응의 제어 유지

화학공정이나 취급, 저장, 운송등의 모든단계에서 관련된 화학물질로 부터 일어날 수 있는 모든 화학반응을 제어하고 또한 유지할 수 있어야 한다. 즉, 계로부터 열의 제어속도는 반응에 의한 열생성속도와 같거나 혹은 크게 제어, 유지되어야 한다. 만약, 이것이 실패되면 반응속도는 최대속도에 이를 때까지 가속을 계속할 것이다. 고전적으로 이것이 열폭발의 핵심이다. ARC는 단열조건하에서 온도의 함수로서 화학물질계의 자기발열속도(Self-Heat Rate, SHR)을 준다. 화학반응을 제어, 유지하는데 ARC에서 얻을 수 있는 자기발열속도 데이터를 이용하는 예는

다음과 같다.

그림[3-11]에서 곡선은 ARC에 의해 얻어진 단열조건에서의 열 생성속도를 나타낸다. 이것은 어떤 온도에서 화학적인 계의 운전제어를 유지하는데 요구되는 최소 냉각속도를 나타낸다. 만약, 반응기의 운전을 고려한다면 그림[3-11]에서 직선 ABC는 반응기의 냉각시스템을 나타낸다. 평균 냉매온도는 점 A이다. 선의 기울기는 냉각의 함수 "UA"로 주어지는데, 여기에서 U는 모든 열전달 계수, A는 열전달 지역이다.



[그림 3-11] DTBP 열분해시 열 생성(제거) 속도 대 온도곡선

이 냉각시스템을 갖춘 반응기는 점 B에서 안전하게 운전된다. 반응물의 온도가 B점 이상으로 약간 증가되면 냉각속도가 열생성 속도보다 크게 되는 것에 의해 제어할 수 있다. 만약, 반응물온도가 점 C를 넘어서면 제어는 상실되고 반응은 폭주하게 될 것이다. 그래서 이와같은 간단한 방법으로 우리는 안전한 정상운전을 위한 주요변수를 상세히 기술할 수 있다. 이에 덧붙여서 우리는 같은 ARC 데이터를 이용해서 비정상적인 운전조건들의 결과를 평가하는데 이용할 수 있다. 예를 들면, 만약 냉매온도가 증가하면, 직선의 냉각선은 원래의 위치와 평행하게 오른쪽으로 움직여 결국 반응기가 가까스로 제어될 수 있는 한 점에 이른다. 이것은 [그림 3-10]에서 선 DE로 나타나고 점 D는 반응기가 안전하게 운전될 수 있는 가장 높은 냉매온도이다.

ABC로 나타나는 정상운전에서 비정상운전(maloperation)의 다른 형태의 효과는 조사될 수 있다. 만약, 냉매유속이 감소되거나 냉각기가 오염되면 냉각선의 기울기는 완만하게 줄어 [그림 3-11]에서 선 AFG로 나타날 것이다. 냉매운동의 변화 없이 안정된 운전점은 B에서 F로 증가하고 되돌아올 수 있는 최대온도도 C에서 G로 떨어지는 것을 쉽게 볼 수 있다.

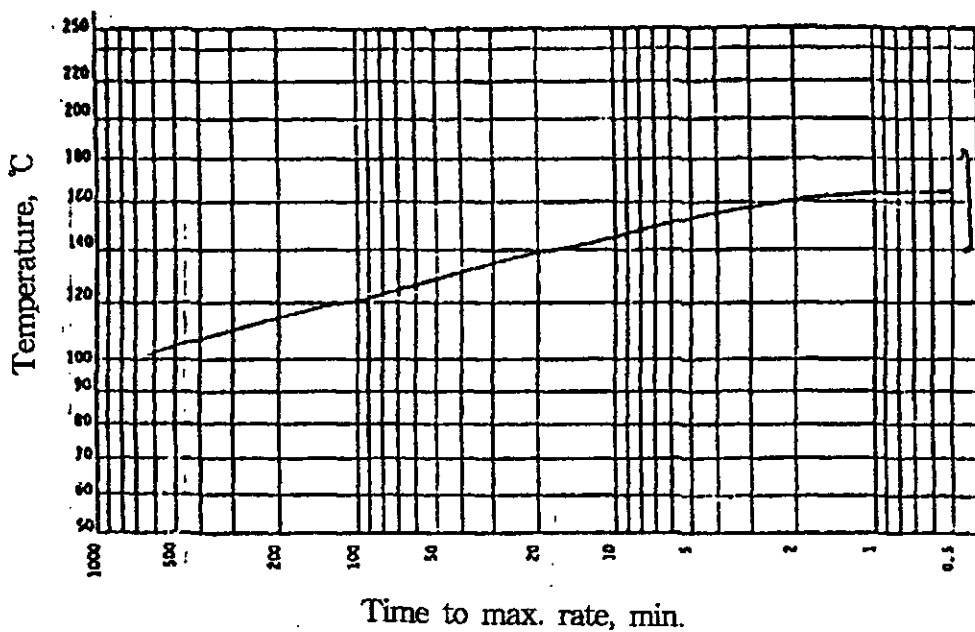
(2) 제어 상실

지금까지 열제어하에서 화학적인 계를 유지하는데 필요한 요점을 논의했다. 만약, 제어가 상실되면 반응이 폭주에 이르기전에 쓸수 있는 시간은 얼마인가를 아는 것은 보수계획 및 시간을 결정하는데 대단히 중요하다.

예를들어, 만약 쓸수 있는 시간이 1주일이라면 대부분의 반응을 심사숙고 할 수 있다. 만약 단지 1초만이 유용하다면 할수 있는 일은 없고 반응기는 아마 바리케이트를 치는 것이 필요할 것이다. 만약 1시간이 유용하다면 상황은 물리적으로 제어하기 위해 약 50분을 쓰고 필요하다면 대피하는데 10분을 쓸 구상을 할 것이

다.

ABC가 작동하는 동안 어떤온도와 최대반응속도의 점사이의 시간은 직접 측정되고 기록된다. 물론, 반응은 단열조건(최악의 경우)에서 일어나고 여기에서 이 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)을 위에서 언급한 사항에 적용할 수 있다. [그림 3-12]은 DTBP의 tmr vs 1/T 그래프이다. 이 그래프에서 보면 약 127℃에서 운전하다 제어가 상실되면 폭주반응에 이르기까지 약 1시간이 남아 있어 이 시간내에 보수작업 및 대피가 이루어져야 한다는 것을 알수 있다. ARC는 tmr을 직접 측정할 수 있는 능력을 갖고 있다는 것은 아주 중요한 일이다.



[그림 3-12] DTBP 열분해시 tmr 대 온도의 역수(1/T)곡선

(3) 용기파열

ARC에 의한 단일반응을 통해서 압력, 온도, 시간에 대한 데이터가 자동적으로 기록된다. 이때 얻어진 압력데이터는 몇개의 형태로 주어진다. 즉, 압력 대 온도 (P vs T), 압력 대 온도의 역수(P vs $1/T$), 압력발생속도 대 온도의 역수(P_{rate} vs $1/T$), 압력발생속도 대 온도상승속도(P_{rate} vs T_{rate}) 등이다. 이와같은 정보는 발열적 반응이 진행되는 용기의 압력 대 시간(P vs T)성질을 예측하는데 유용하다.

이것은 압력제어방법을 결정하는데 매우 유용하다. 어쨌든 이와 관련된 모든 현상은 매우 복잡하고 예측결과의 정확도는 낮다. 특히, ARC가 작동하는 동안 반응열의 비교적 큰 부분이 시료집계(sample holder)의 가열로 잃어버린다. 이 결과 최종온도는 실제적으로 얻을 수 있는 것보다 낮은 값으로 측정된다. 그래서 외삽에 대한 필요성이 불가피하게 된다. 압력계산결과 가끔 환기구의 크기가 너무 커져 결과적으로 매우 큰 safety margine이 포함되는 것을 피할 수 없다.

(4) 화학물질 관점

이제까지 열위험성 평가의 공학적 관점에 대한 ARC데이터의 응용을 고찰했다. 그러한 관점은 중요하나 항상 이에 포함된 화학의 정상적인 이해를 요구한다. 단일조건하의 ARC는 온도와 반응물 농도사이에 하나의 등가가 존재한다. 온도상승속도와 시약소모의 속도는 또한 등가이다. 이런 생각을 갖고 ARC데이터는 반응메카니즘을 확인하고 역학적 파라메타를 결정하는데 사용할 수 있다는 것은 분명하다. 우선, 발열의 시작과 끝을 고려하는 것에 의해 유용한 정보를 얻어질 수 있다. 분명히 단일온도상승은 모든 반응열을 이용할 수 있다. 비슷하게 발열이 완료된 후 다시 식을때 시료집계에 남아있는 압력은 반응중에 발생된 기체의 전량을 결정하는데 쉽게 쓰일 수 있다.

단일 아레니우스 반응에서 활성화에너지(E_a), 지수(指數)인자와 반응차수는 열

데이타와 그 밖의 것으로 부터 쉽게 계산될 수 있다. 이 계산과 단일반응의 기본이 되는 가정의 타당성의 점검은 계산된 역학적 파라메타로 부터 실험적 결과를 예측하는데 ARC S/W를 사용해서 점검할 수 있다.

3. 분해생성물에 의한 위험성평가

화학물질이 열, 충격등에 의해 분해될 때의 생성물질을 확인하는 것은 이들 생성열로 부터 발생열량을 계산하는 경우외에 분해 메카니즘을 추정하는 것도 필요하다. 또, 그 분해과정이 단열과정으로 진행되고 있으므로 부반응이 일어나고 있는가 등을 확인하는 것도 중요한 정보를 준다.

그러나 분해시키는 조건에 따라서 생성물이 크게 다르게 되는 경우도 고려하고 또한 압력발생속도와 위력과 관련된 요인도 변화되는 것으로 생각된다. 즉, 화학물질의 분해 메카니즘을 승온속도, 분위기가스의 종류, 압력등의 조건에 의해 상당한 차이가 나게 된다고 생각된다. 분위기압력에 의한 영향부분만 아니라 DSC 등 열분석과 GC와 MS를 조합시키는 방법에 의해 분해생성물을 측정하는 것에 의해 각종 화학물질의 분해 메카니즘을 검토하고 있다.

가. 분해로-GC/MS에 의한 평가

Dinitrosopentamethylenetetramine(DPT)은 분위기가스의 압력이 높게 되면 발생열량이 크게되는 경향이 있어(대기압:550cal/g, 54기압:770cal/g), DPT 가열중에 부분적인 승화등을 고려해 넣어도 분해 메카니즘에 차가 생기는 것으로 추측된다.

DPT 약 0.5g을 19ml의 고압솥(autoclave)속에 넣고, 헬륨(He) 가압분위기중에서 가열분해되었을 때의 가스크로마토그래프(GC)와 분해생성물의 몰 퍼센트(mole

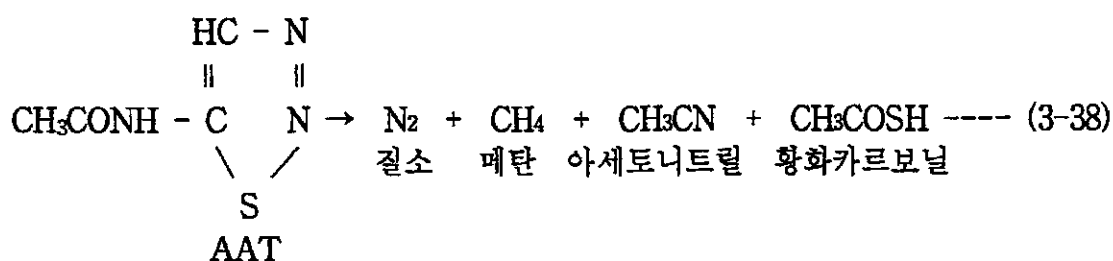
per cent)을 보면, 분위기압력이 낮은 경우에는 흡열성물질의 일산화질소나 아산화 질소가 생성되고 압력이 높게되면 발열성물질인 메탄(CH_4)이나 에탄(C_2H_6)이 발생 된다. 발생열량에 차가 생기는 것은 이들 생성열의 차이에 의한 것이다. 이와같이 분위기압력에 따른 발생열량, 나아가서는 분해 메카니즘이 다른 화학물질이 있으므로 대기압하의 실험을 보고 결론짓는 것은 위험하다.

나. TG-MS에 의한 해석²²⁾

앞에서 기술한 바와 같이 열분석에 있어서 승온속도의 변화와 함께 DSC나 TG 곡선이 평행이동하는 때는 대부분 단일 메카니즘으로 반응이 진행되고 있다고 생각해도 좋다. 따라서 화학물질의 분해반응과 같은 경우에는 반응의 전영역에 걸쳐 일정한 분해물이 생성되고 있는 것으로 추측된다. 또, DSC곡선등이 평행이동되지 않을 경우는 경쟁반응 등과 같은 부반응이 생기고 있는 것으로 추정되며, 반응속도등의 해석을 할 수 없게 된다. 그러나 어떠한 반응이 진행되고 있는가는 발생가스나 분해잔류물을 분석할 필요가 있는데 TG-MS와 같은 동시측정장치에 의해 연속적으로 분석하는 것이 바람직하다.

AAT를 헬륨분위기중에서 승온속도를 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$, $25^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 가열분해시키면, TG곡선은 승온속도와 함께 평행이동되는 것을 알 수 있다.

이 결과로 부터 AAT는 승온속도의 변화에 관계없이 일정한 분해반응 메카니즘에 의해 분해가 진행되고 있는 것으로 추정된다. AAT를 분해관($\sim 4\text{ml}$)에 넣고, 헬륨 1기압, 300°C 정지상태에서 분해시키었을 때 GC-MS 분석결과를 보면 질소, 메탄, 이산화탄소, 물, 황화카르본닐, 아세토니트릴 등이 확인되었다. AAT는 불활성기체 분위기중에서 주로 다음과 같은 분해가 일어나는 것으로 생각된다.



AAT의 TG곡선에서 일정한 분해반응이 일어나고 있는가를 확인하기 위해 열칭(TG)으로 부터 분해생성물을 질량분석계(MS)에 도입해 일정의 질량수에 대응하는 이온전류치를 연속적으로 기록된 결과를 보면 $m/e=76(\text{CH}_3\text{COSH})$, $60(\text{COS})$, $41(\text{CH}_3\text{CN})$, 및 $28(\text{N}_2)$ 이 AAT의 전분해 영역에 걸쳐 같은 모양으로 검출되고 있어 N_2 , CH_3CN , CH_3COSH 등이 동시에 생성되고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 위의 AAT 분해식을 화학량론적으로는 검토의 여지가 있으나 정성적으로는 정확한 것으로 생각된다.

다. DSC-GC/MS에 의한 분해

화학물질 분해생성물의 해석을 고압솥(autoclave) 등 분해로를 쓰면 가능하나 발열개시나 피크온도 부근의 시료를 채취해 온도와 연관시켜 분석하는 것은 곤란한 경우가 많다. DSC를 사용한 때에는 발열곡선을 보고 여러온도에서 가열을 정지시켜 시료를 취해 꺼낸후, 용매에 용해시키거나 해서 분석하면 여러온도에서의 생성물은 알수 있고, 그 온도 영역에 있어서 분해 메카니즘의 해석이 가능하게 된다.

니트로페놀초산(NPA)의 세 이성체(o-,m-,p)의 아르곤(Ar)가압하에서의 DSC곡선을 보면 이성체에 의한 분해형태, 분해온도에 차이가 있음을 알 수 있다. 각 피크온도에서 가열을 중지하고 시료를 에탄올(ethanol)에 녹여 GC-MS에서 분석한 결과를 보면 NPA 오르토(o-), 파라(p-) 이성질체의 제1단계 발열은 주로 이산화

탄소의 이탈에 의한 것으로 니트로톨루엔(Nitrotoluene)이 상당량 생성되고 있다.

그외에 니트로벤즈알데히드(Nitrobenzaldehyde), 니트로벤질알코올(Nitrobenzyl-alcohol)도 동시에 생성되고 있으나, 이산화질소(NO_2)는 유리되지 않고 있다. 이후 가열을 계속하게 되면 니트로톨루엔이 안정되게 잔존하고, 그밖에 소량중에 톨루이딘(Toluidine)이 있어 니트로톨루엔 분자간의 산화, 환원반응이 일어나고 있는 것으로 생각되고 있다. 또 오르토이성체(o-isomer)의 경우, 파라이성체(p-isomer)보다 이산화질소기($-\text{NO}_2$)와 아세트산기($-\text{CH}_3\text{COOH}$)의 위치가 근접하게 되어 있으므로 분자간 반응이 생기기 쉬워 분해개시온도가 보다 낮고, 또 포름아닐린(Formaniline)과 같은 물질도 생성되기 쉽게 되는 것으로 생각된다. 그밖에 파라이성체에서는 오르토 이성체보다 니트로벤질알코올의 생성량이 많이 생성되고 있다.

한편, 메타이성체(m-isomer)에서는 니트로톨루엔의 생성은 없으나 주생성물은 니트로벤즈알데히드로, 단순한 탄산 이탈반응이 일어나고 있지 않은 것으로 생각된다.

제 4 장 열분해 위험성평가 실험

1. 개 요

화학물질의 열분해 위험성을 나타내는 주요인자로서 발열개시온도, 분해개시온도, 발화온도, 분해열, 단열온도상승, 최대발생압력, 압력발생속도, 분해나 연소속도 등이 있는데 이들 인자를 측정하는 방법으로는 열분석과 같은 비단열방식에 의한 것과 단열방식에 의한 것이 있다.

본 연구에서는 비단열방식 뿐만 아니라 단열방식에 의해서도 이들 인자를 측정하여 상호 데이터를 비교 평가함으로써 보다 정확한 위험성평가가 될 수 있도록 하였다. 비단열방식에 의한 측정을 위해 시차주사열량계(DSC, PDSC)와 열중량분석계(TGA)를 사용하였으며, 이로부터 발열개시온도, 분해개시온도, 발열량 등을 측정하였고 또한 시료량, 승온속도, 분위기기체, 분위기기체의 압력변화에 의한 영향 등에 대하여 실험하였다. 단열방식에 의한 측정을 위해 가속속도열량계(ARC)를 사용하였으며 발열개시온도, 단열온도상승, 최대발생압력, 압력발생속도 등을 측정하였다. 또한 화학물질 열분해시 발생하는 분해가스도 안전상 중요한 인자가 되므로 이를 확인하기 위해 열중량분석기에 질량분석기를 연결(TG-MS)하여 열분해시 발생하는 가스를 확인하였다. 즉, 열중량분석기(TGA)로 열분해시키면서 이때 발생하는 분해가스(EG)를 TGA와 연결된 질량분석기(MS)로 동시에 측정하여 연속적인 분석을 하였다.

본 연구에 사용된 화학물질은 모두 국내사업장에서 현재 사용 및 생산되고 있는 물질을 수집하여 실험에 사용하였다. 사용한 물질은 중합반응 개시제로 많이 쓰이고 또한 ARC 기준물질인 디터셔리부틸퍼옥사이드(Di-tert-butylperoxide,

DTBP), 삭카린과 안료중간체인 오르토, 파라톨루엔술폰아미도(o-,p-Toluenesulfonamide, o-TSA, p-TSA) 농약등의 계면활성제로 쓰이는 소디움 디옥틸술폰석신에이트(Sodium dioctylsulfonsuccinate), PVC 그리고 PVC 분산제로 쓰이는 폴리알코올 계통의 BHT, PVA, CA, AS, SI, SN 등이었다.

2. 사용기기

본 실험에 비단열측정장치로 사용한 시차주사열량계(DSC)는 TA Instruments Inc의 DSC(Differential Scanning Calorimeter)2910과 가압하여 사용할 수 있는 PDSC(Pressure Differential Scanning Calorimeter) 그리고 열중량분석(TGA)과 시차열분석(DTA)을 동시에 수행할 수 있는 SDT 2960(Simultaneous DTA-TGA)을 사용하였다. 열분해시 발생하는 분해가스를 확인하기 위해 SDT 2960에 연결 사용한 TG-MS는 Hidden Analytical Ltd제품을 사용하였다. 또한 단열측정장치는 CSI사(Columbia Scientific Industries Co.)의 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)를 사용하였으며, 시료용기는 Titanium(wall thickness 0.032 in., busting pressure 45,000psi)으로 압력측정을 위해 구경 1/8 in., 길이 1 in.인 튜브가 부착된 공칭직경 1 in의 Bomb을 사용하였다.

3. 중합개시제, DTBP 위험성평가 실험

가. 개요

DTBP(Di-tert-butylperoxide)는 액체 유기과산화물로 분해는 비교적 간단한 것으로 알려져 있다. 그러므로 DTBP는 가속속도열량계(ARC)로 실험한 결과를 평

가하는데 표준물질로서 이용되고 “Round Robin” 재현성 시험에 채택되어 왔다.

국내사업장에서 사용중인 DTBP을 ARC측정장치를 이용하여 측정한 결과와 CSI사에서 측정한 데이터를 상호 비교함으로써 향후 ARC실험결과에 대한 신뢰성 확보차원에서 DTBP 위험성평가 실험을 행하였다.

나. 실험방법

(1) 시약

이 실험에 사용한 DTBP(Di-tert-butyl peroxide)는 국내 ○○석유화학(주)에서 수입하여 판매하고 있으며 순도는 99%의 액체이다. DTBP는 에틸렌(Ethylene)이나 스티렌(Styrene) 중합반응시 개시제로서 주로 쓰이고 있다.

본 실험에서 DTBP는 톨루엔에 1:4 비율로 희석하여 사용하였는데, 이때 사용한 톨루엔은 일본 순정화학(純正化學)(주)의 99.5% 특급시약을 사용하였다.

(2) 측정기기

본 실험에 사용한 측정장치는 가속속도열량계(ARC)을 사용하였으며 시료용기는 Titanium을 사용하였다.

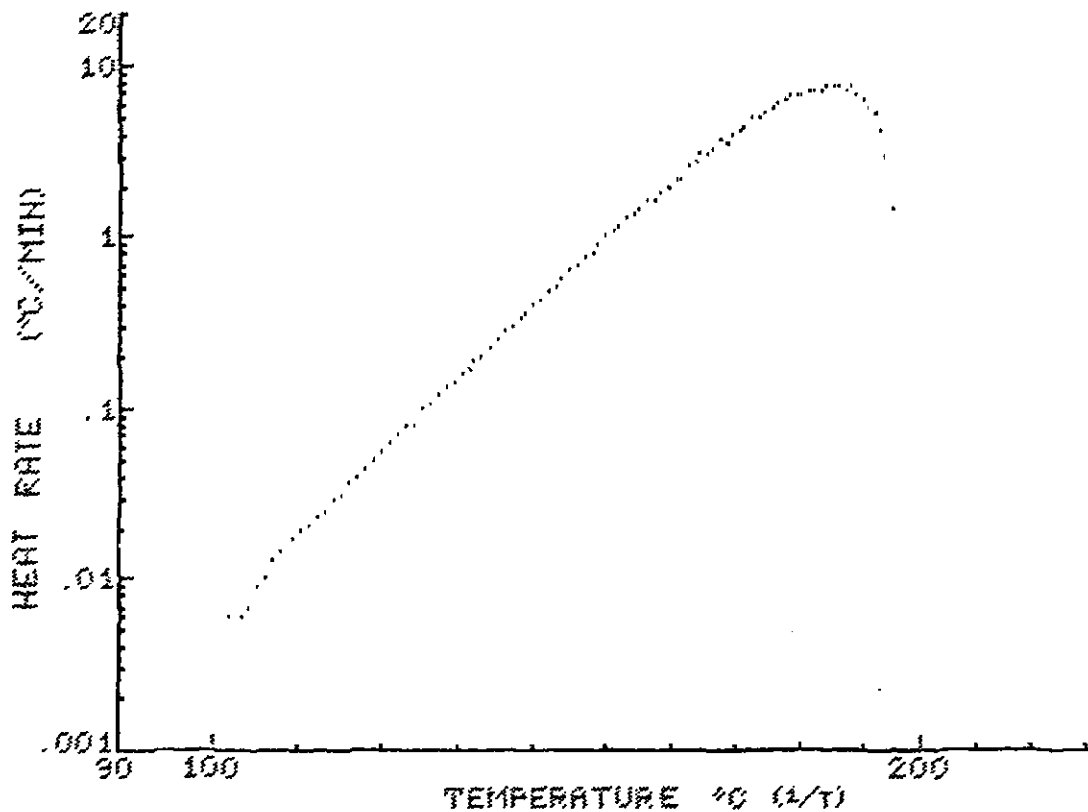
(3) 실험

톨루엔에 희석된 DTBP(1:4 무게비) 6.13g을 Titanium bomb(6.25g)에 넣고 공기 분위기하에서 실험하였으며, 측정조건은 Slope sensitivity 0.005℃/min, Heat step temp. 3℃/min, Wait time 15분으로 하여 80℃~300℃ 온도범위에서 측정하였으며, 이 조건은 CSI사에서 수행한 측정조건과 같은 것이다.

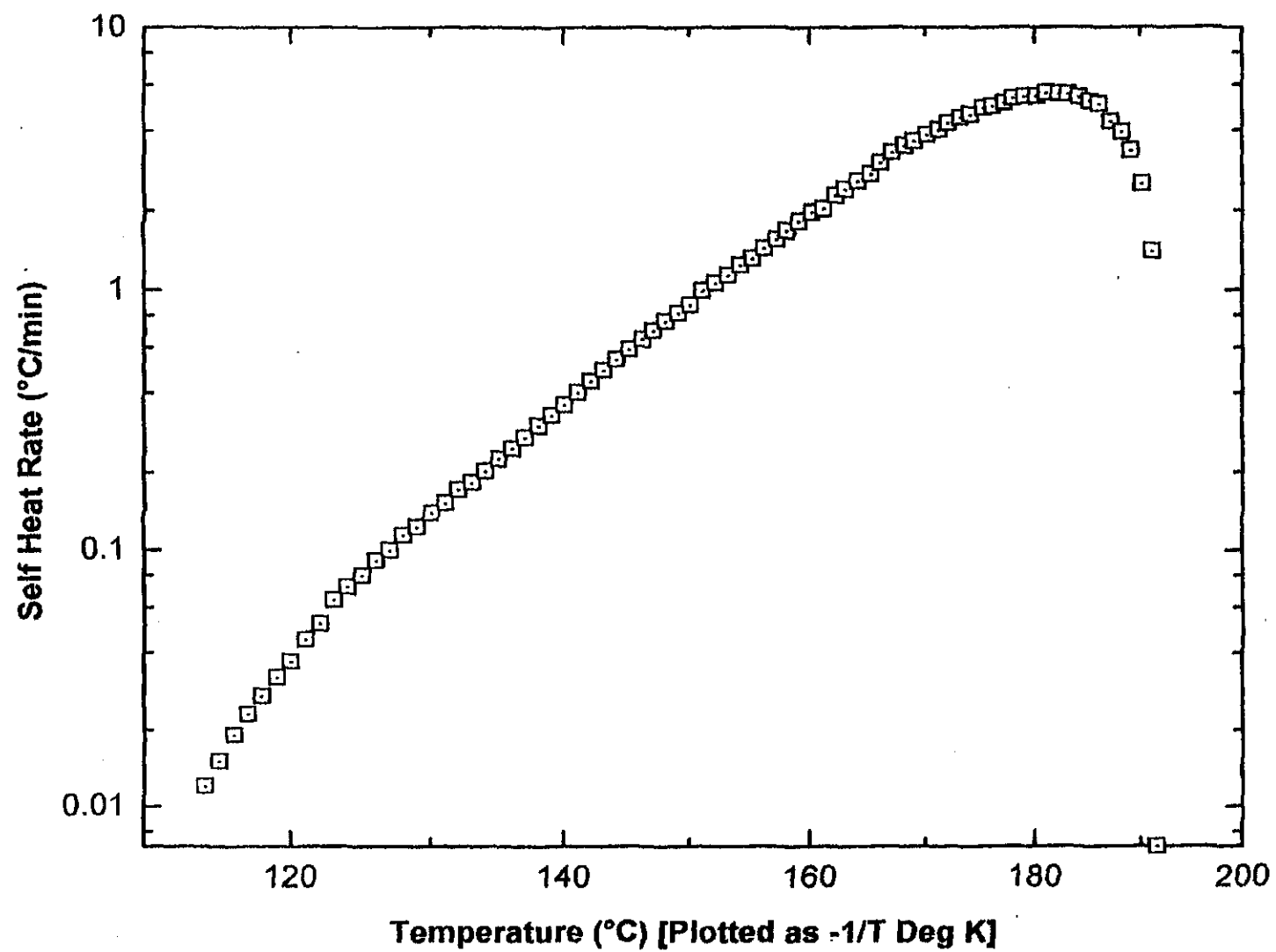
다. 결 과

(1) 온도에 대한 자기발열

DTBP를 톨루엔에 희석시킨 다음 6.13g을 취하여 Titanium bomb(무게 6.25g)에 넣고 80℃~300℃ 온도범위에서 열분해시킨 후, 온도에 대한 발열온도곡선을 [그림 4-1-b]에 나타내었다. 114.06℃에서 발열이 개시되었고(T_0) 이때의 자기발열속도 (SHR)는 0.012℃/min이었다. DTBP를 ARC 기준물질로서 CSI사에서 제공한 실험결과²³⁾에서는([그림 4-1-b]), 발열개시온도(T_0)가 102.13℃이었으며, 이때의 자기발열속도는 0.06℃/min이었다. DTBP는 181.1℃에서 최대발열속도 5.56℃/min을 나타내었으며, [그림 4-1-b]에 나타나 있는것과 같이 이에 도달하기까지 자기발열속도는 일정하게 증가되었다. CSI사 실험결과에서도 이와 유사하게 185.2℃에서 최대발열속도 7.58℃/min을 나타내었다.



[그림 4-1-a] 중합개시제 DTBP(CSI)의 온도에 대한 자기발열속도곡선



[그림 4-1-b] 중합개시제 DTBP의 온도에 대한 자기발열속도 곡선

열분석이나 단열측정등의 실험에 있어서는 시료량이 시료용기의 중량에 비하여 적은 경우가 많기 때문에 측정되는 발열속도, 단열온도상승, 발생압력 등의 위험요인이 용기의 용량에 크게 영향을 받는다. 이는 열보정계수 ϕ 가 열평형조건에서 시료의 단열성에 직접 관계되기 때문이다. 즉, 얼마나 많은 열이 시료로부터 용기를 가열시키느냐 하는 지표가 되기 때문이다.

따라서, 시료량이 용기에 비하여 소량인 경우는 발열속도, 단열온도상승속도, 단열도달온도, 발생압력 등이 시료량이 많은 경우에 비하여 낮게 측정되므로, ARC의 측정결과를 실험규모의 설비에 적용할 경우에는 반드시 열보정을 행할 필요가 있다. ARC실험에서 시료의 단열성은 데이터를 적용하는데 고려되어야 할 중요한 변수가 된다. 특정 시간에 있어서 시료의 단열성은 다음 식(4-1)으로 정의되는데 이는 화학물질에 의해 보유되어지는 반응열($q_{s,t}$)을 시료에 의해 발생되어지는 전체 열량($q_{T,t}$)으로 나눈 비로서 나타낼 수 있다.

$$\alpha = \frac{q_{s,t}}{q_{T,t}} \quad \text{-----} \quad (4-1)$$

열 정상상태(Thermal steady-state)가 시료와 용기사이에 언제나 존재하는 즉, 온도변화가 일정하거나 또는 작은 반응에 있어서는 시료에 의해 생성되어지는 열이 앞장의 식(3-1)에 의해 정의된 것과 같이 시료와 용기의 열용량에 따라 구분된다. 열보정계수 ϕ 는 특정시료가 단열적이고 열 정상상태의 조건하에서는 윗식의 α 와 다음과 같은 관계를 갖는다.

$$\phi = \frac{1}{\alpha} \quad \text{-----} \quad (4-2)$$

열 정상상태의 가정하에서 α 와 ϕ 가 모두 시간에는 의존되지 않지만 이들은 대부분의 경우 온도에 의존한다. 그리고 시료의 비열(C_{ps})은 대부분 반응에서 열용량변화가 반응물이 생성물을 생성할때에 발생되기 때문에 온도와 조성에 의존한

다.

시료에 의해 생성되는 열발생속도가 시료에서 용기로의 열전달속도 보다 더 빠른 경우와 같이 시료와 용기사이의 열안정상태가 존재하지 않는 조건하에서는 그 문제가 더욱 복잡하게 되며, 시료의 단열성이 그 계에서 성분의 열용량에 의존하는 온도와 조성외에 시료와 용기사이의 반응속도와 열전달의 함수이기 때문에 직접적으로 식(4-1)이 사용되어야 한다.

앞 [그림 4-1]의 데이터가 ARC의 운전범위 $25^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$, $0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 정도에서 얻어졌기 때문에 실험중에 거의 열평형조건이 존재한다고 가정해도 합리적이다.

앞의 DTBP 데이터에서 열보정계수 ϕ 는 $114.06^{\circ}\text{C} \sim 191.56^{\circ}\text{C}$ 온도범위에서 폭주반응이 일어나는 바, 이 경우 평균온도는 152.81°C 이며 이 평균온도에서 DTBP의 평균비열은 0.50cal/g 이고²³⁾ Titanium용기의 비열은 0.129cal/g 이다.¹⁸⁾

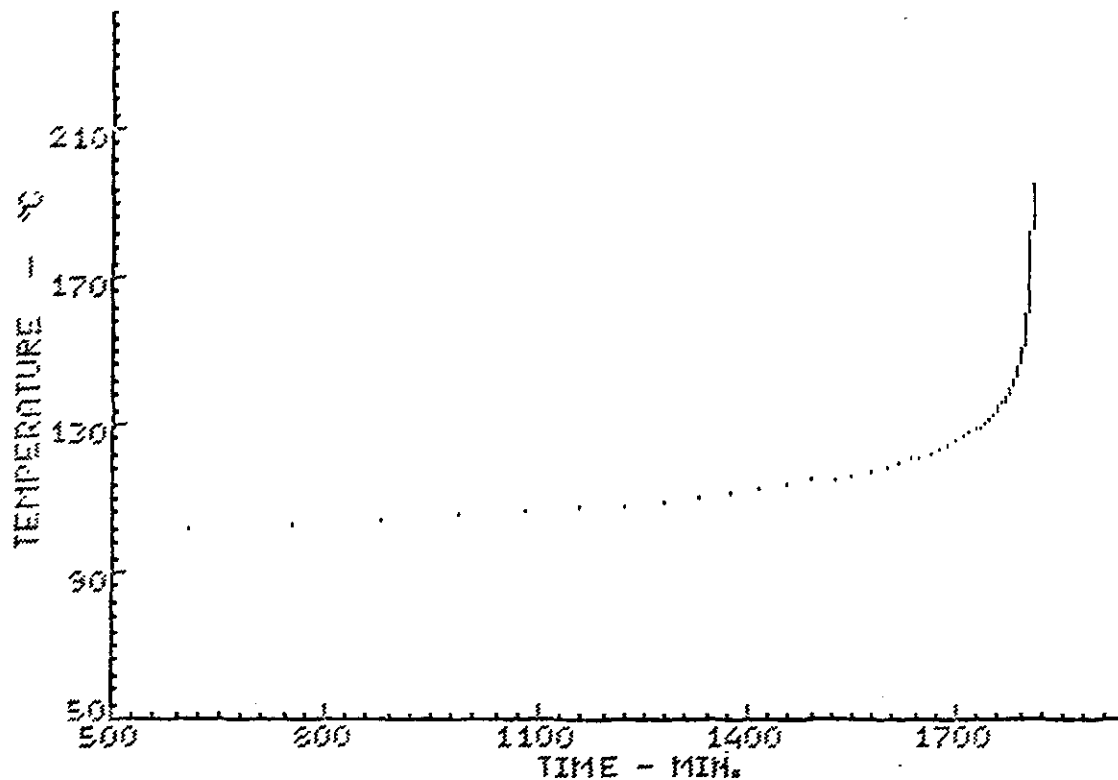
따라서 본 실험에서 시료DTBP 및 Titanium용기 무게가 6.13g 및 6.25g , 그리고 그들의 비열이 각각 0.50cal/g , 0.129cal/g 이므로 식(3-1)로부터 $\phi=1.26$ 이었고 식(4-1)로부터 $\alpha=0.79$ 이었다. 한편 CSI에서의 DTBP²³⁾결과를 보면 $\phi=1.42$, $\alpha=0.70$ 이었다. 이것은 이 실험 조건하에서 평균적으로 반응으로 부터 발생된 열이 Titanium용기를 가열하는데 소비되는 것이 21%이며 72%가 단열적이라 볼 수 있다.

(2) 시간에 대한 발열온도

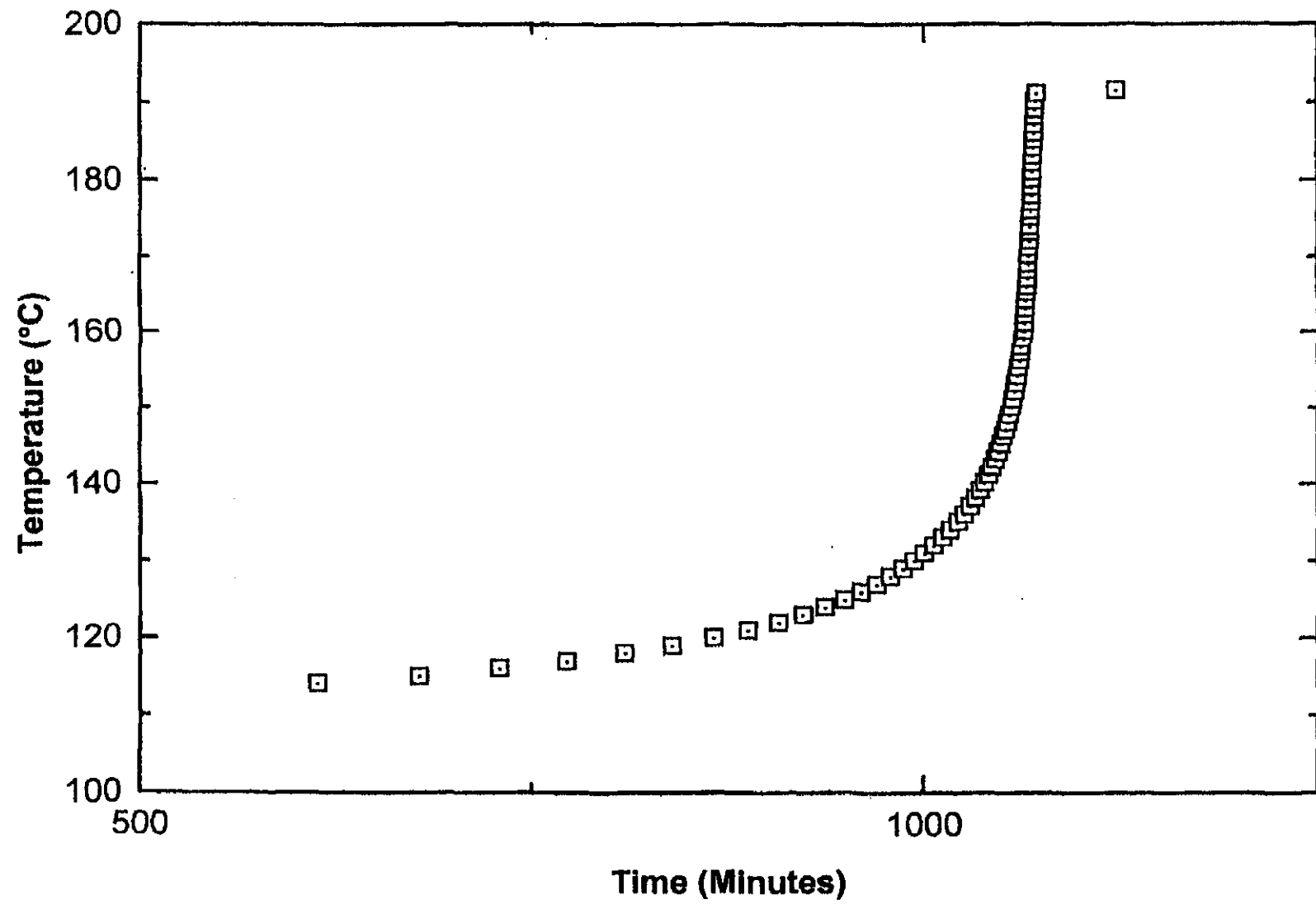
시간에 대한 발열온도는 [그림 4-2]에 나타낸 바와 같이 발열반응이 시작되기까지의 시간(t_0)은 10시간13분, 발열개시온도(T_0)는 114.06°C 이었고 CSI데이터는 $t_0=10\text{시간} 07\text{분}$, $T_0=102.13^{\circ}\text{C}$ 로서 상호 비교하였을때 거의 일치한다고 볼 수 있다.

단열도달온도(T_f)는 191.56 이었으며 CSI데이터는 195.21°C 였다. 상기 실험결과

를 용기의 열손실이 없다고 가정하는 완전단열조건에서의 폭주반응에 의한 단열온도상승, $\Delta T_{AB} = (T_f - T_o) \times \phi$ 식에 의해 보정하면 97.65℃이었고 CSI데이터는 132.48℃이었다. 따라서 반응에 의해서 도달할 수 있는 최대온도 T_{max} 는 $T_{max} = \Delta T_{AB} + T_o$ 에 의해서 211.71℃로 추정할 수 있다.



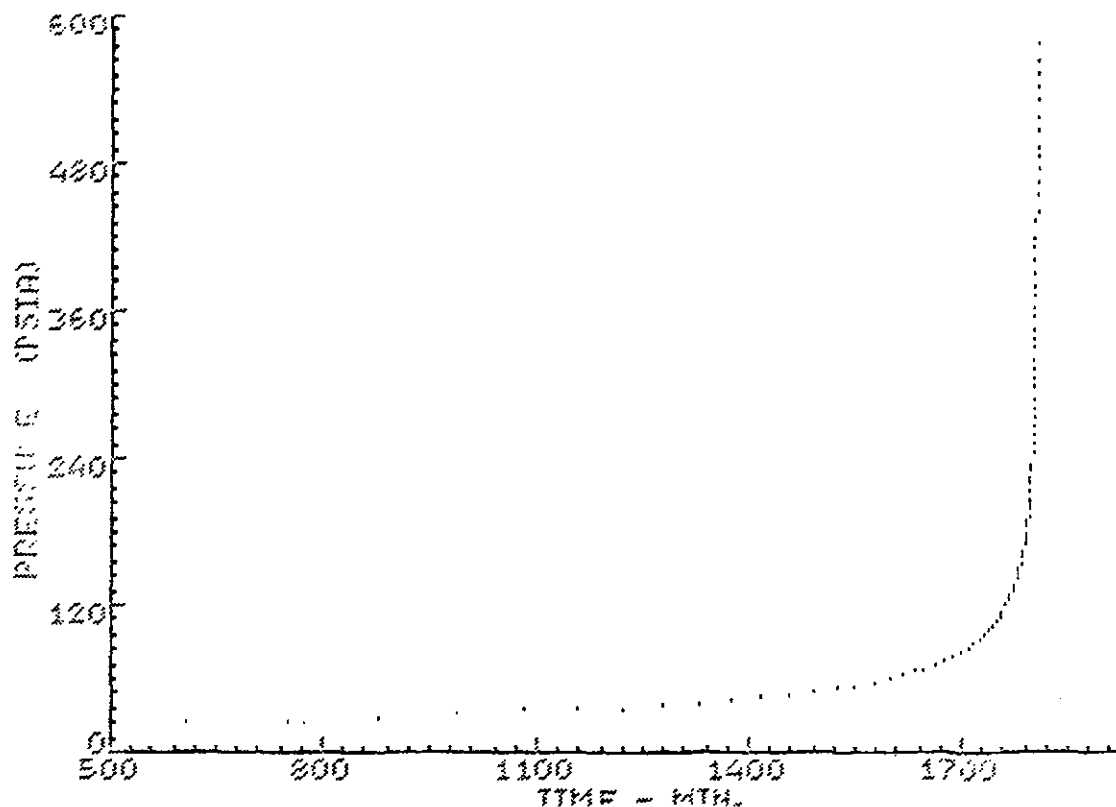
[그림 4-2-a] 중합개시제 DTBP(CSI)의 시간에 대한 발열온도 곡선



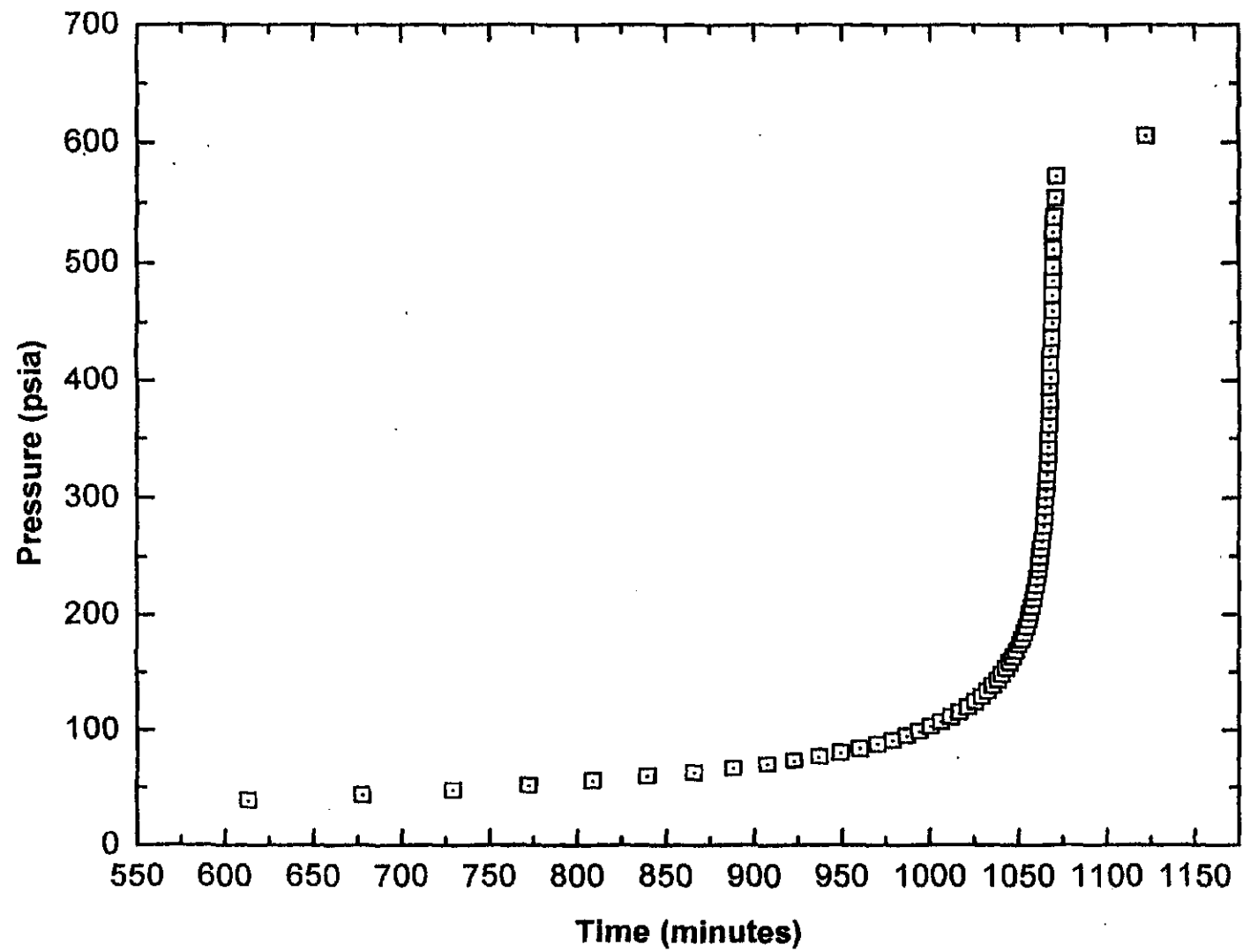
[그림 4-2-b] 중합개시제 DTBP의 시간에 대한 발열온도 곡선

(3) 시간에 대한 압력

DTBP의 시간에 대한 압력곡선을 [그림 4-3]에 나타내었다. 191.56℃에서 최대 압력 605psi를 나타냈으며([그림 4-3-b]), 최대압력에 이르기까지의 시간은 18시간 43분이었고 CSI데이터([그림 4-3-a])는 194.14℃에서 최대압력 560.0psi를 나타냈으며, 최대압력에 도달하는 시간은 30시간08분으로 차이가 있음을 알 수 있다. 이와같은 현상은 시료용기와 시료에 대한 열보정계수 ϕ 값의 차이($\phi=1.26, 1.42$)때문으로 생각된다. ϕ 값이 큰 경우 자기발열속도가 늦어짐으로서 반응시간이 길어지게 된다고 생각할 수 있다.



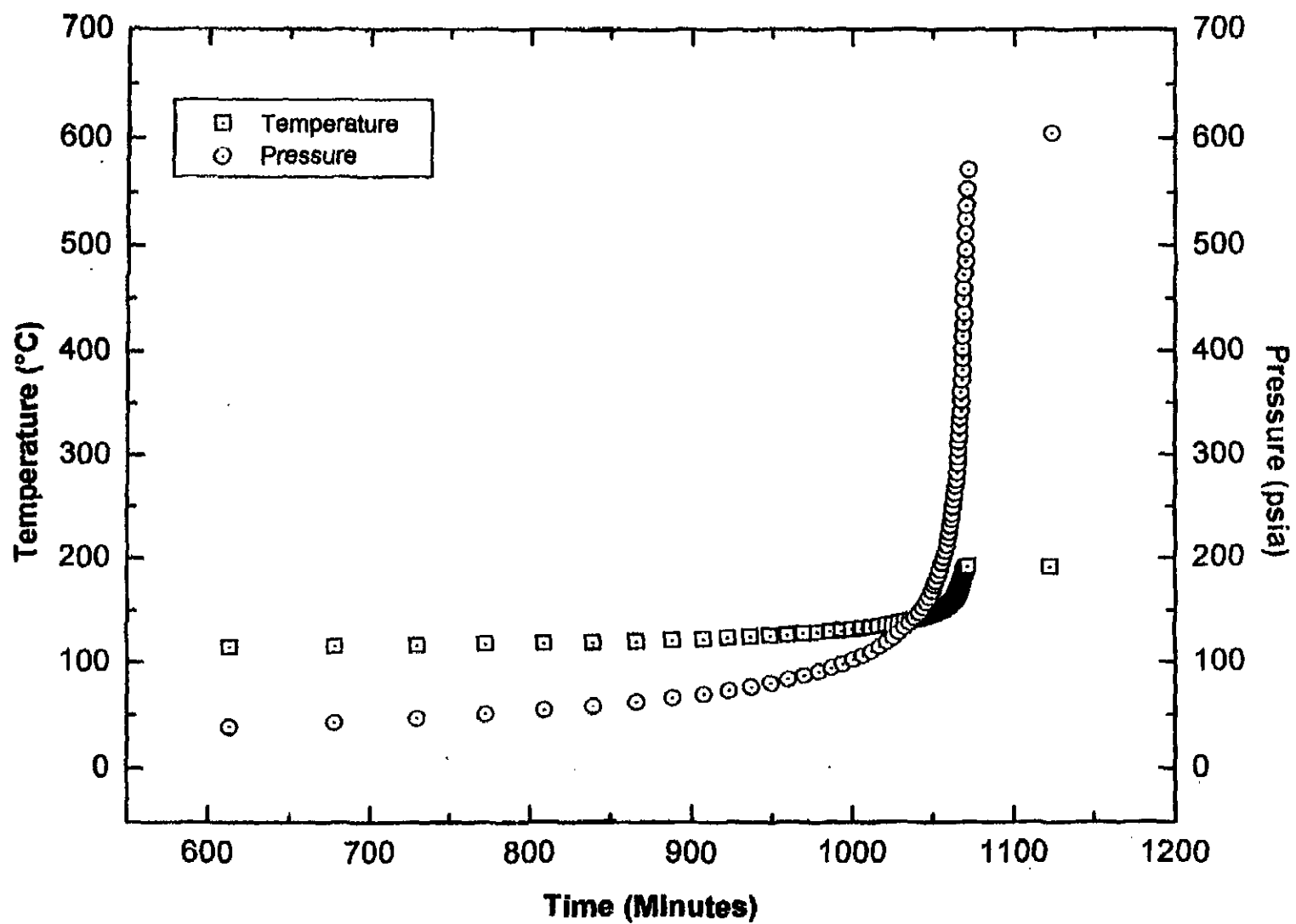
[그림 4-3-a] 중합개시제 DTBP(CSI)의 시간에 대한 압력곡선



[그림 4-3-b] 중합개시제 DTBP의 시간에 대한 압력곡선

시료용기내에서 발생하는 압력은 주로 용기내에 있는 분위기기체가 열에 의해 팽창될 때 생기는 팽창력과 시료자체의 증기압 그리고 시료의 분해나 산화에 의해 생성된 생성기체압력의 합계로서 나타나는데, 이 경우에는 주로 시료의 분해와 회석용액인 톨루엔에 의해 생성된 기체압력으로 생각할 수 있으며, 분해시 발생하는 기체는 주로 에탄(ethane)과 아세톤(acetone)이다.

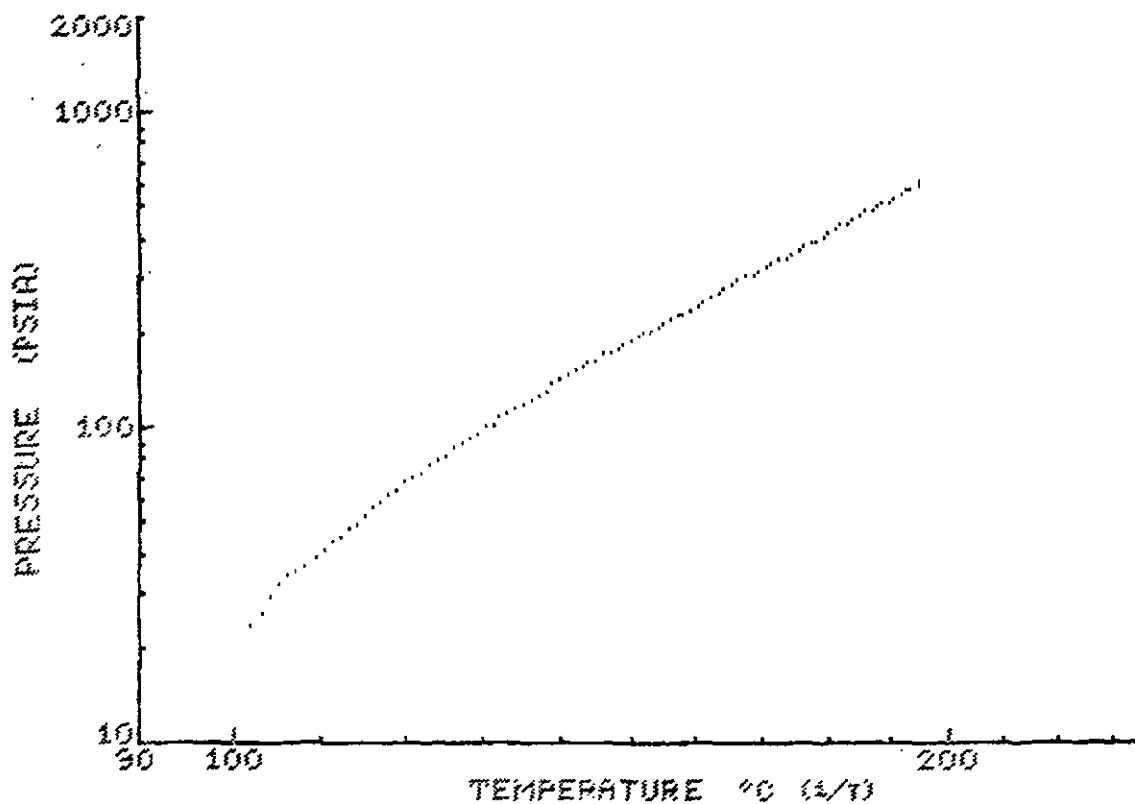
반응시간에 따른 온도와 압력곡선을 [그림 4-4]에 나타내었다.



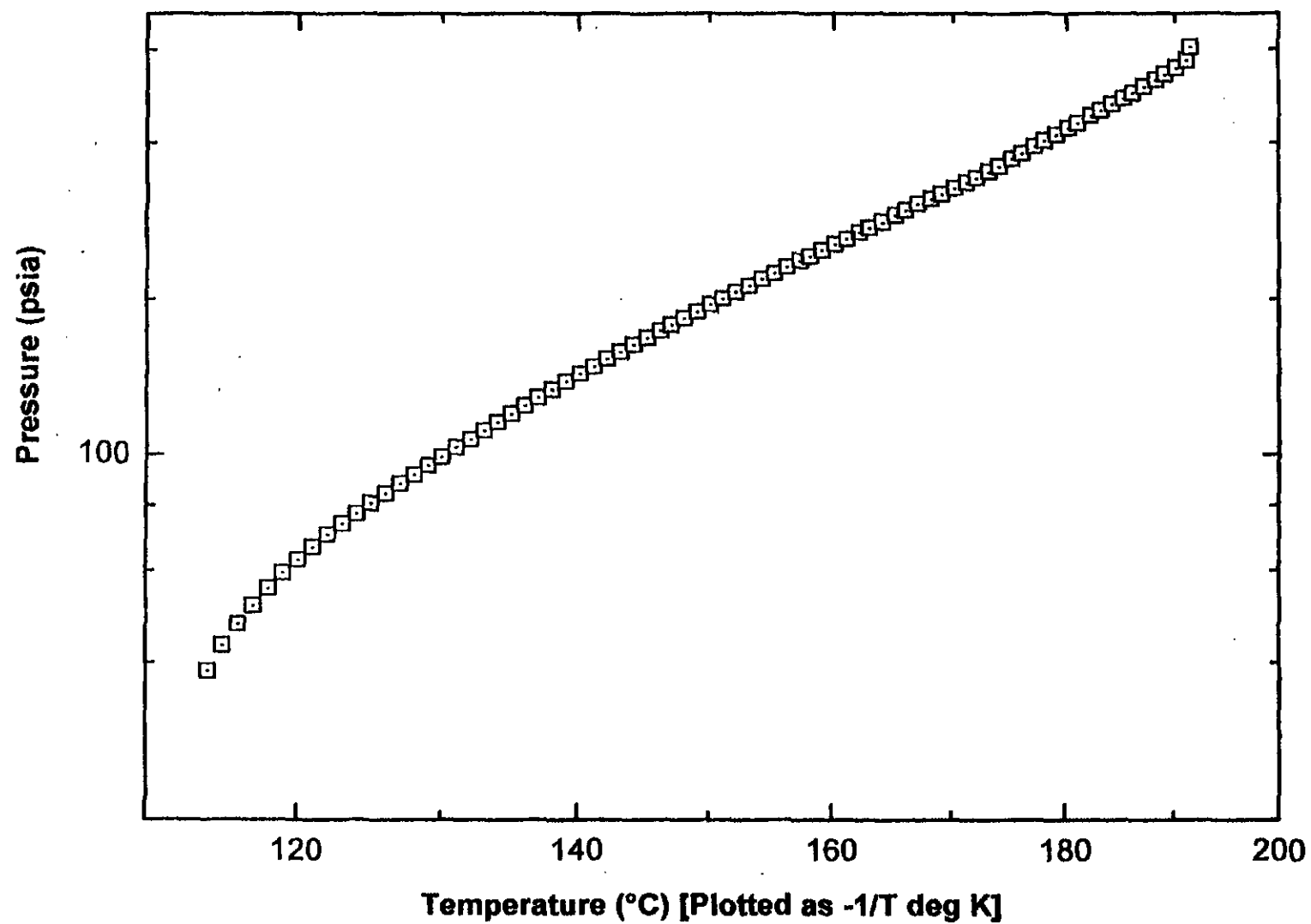
[그림 4-4] 중합개시제 DTBP의 시간에 대한 온도와 압력곡선

(4) 온도에 대한 최대압력

[그림 4-5]는 온도에 대한 압력곡선을 나타낸 것으로서 최대압력에 이르는 온도는 191.56℃이었으며 이때의 최대발생압력은 605.0psi였다. CSI에서 측정한 결과는 194.1℃에서 560.0psi이었다. 반응속도, 압력증가속도, 반응최대온도, 최대압력 및 최대속도에 이르기까지의 시간은 시료의 단열성 및 기타요인에 따라 달라지게 된다. 따라서 DTBP의 열분해에서도 단열조건에 따라 605.0psi보다 훨씬 더 높은 압력이 발생할 수 있다고 보아야 한다.



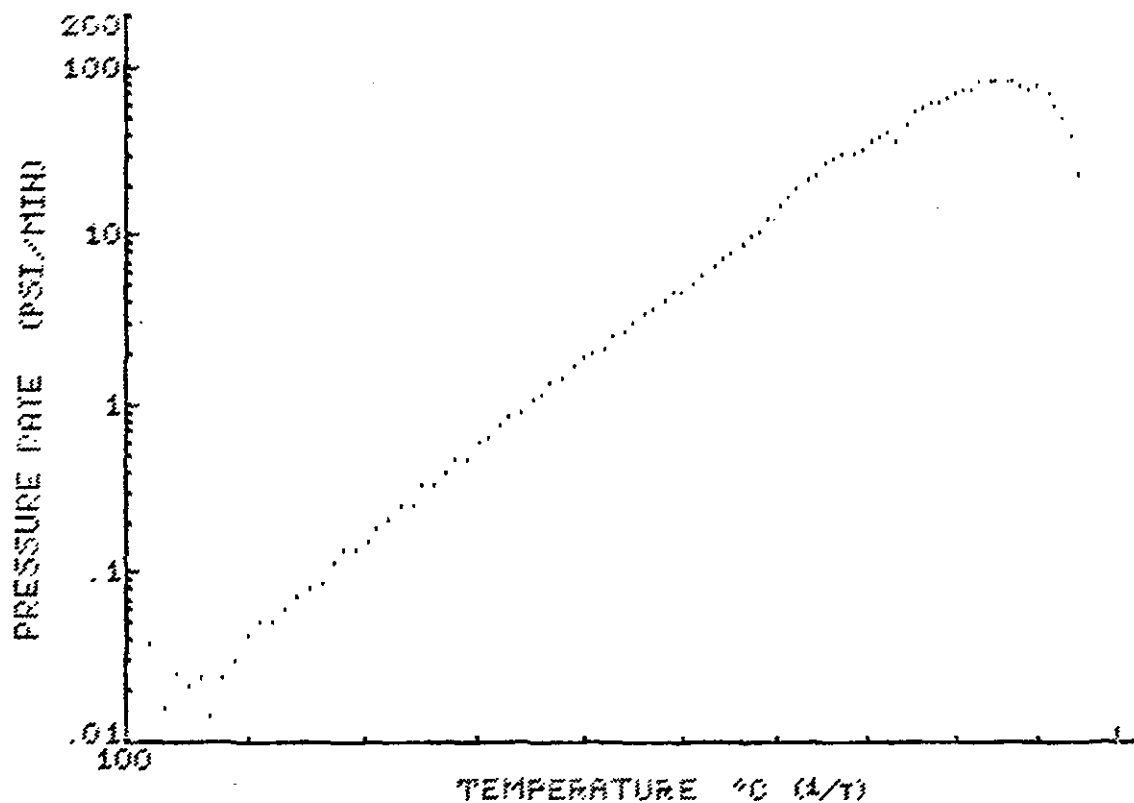
[그림 4-5-a] 중합개시제 DTBP(CSI)의 온도에 대한 압력곡선



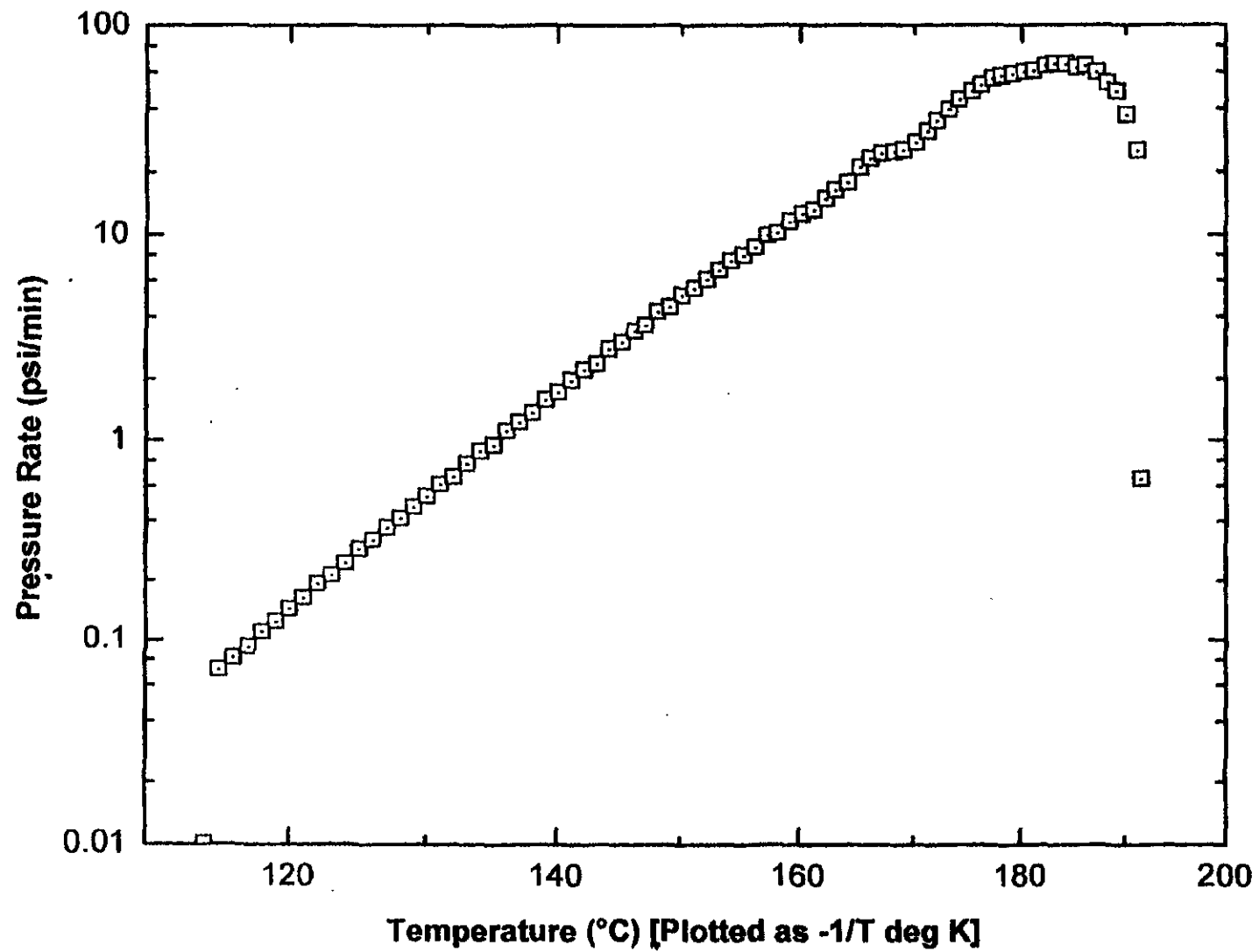
[그림 4-5-b] 중합개시제 DTBP의 온도에 대한 압력곡선

(5) 온도에 대한 압력상승속도

온도에 대한 압력상승곡선은 [그림 4-6]에 나타나 있는 것과 같이 자기발열온도와 유사하게 나타난다. 즉 자기발열속도와 압력상승속도는 직선적으로 비례하기 때문이다. 여기서 최대압력상승속도는 65psi/min 정도로서 압력상승속도가 높은 편이었다.



[그림 4-6-a] 중합개시제 DTBP(CSI)의 온도에 대한 압력상승곡선



[그림 4-6-b] 중합개시제 DTBP의 온도에 대한 압력발생속도 곡선

(6) 반응열

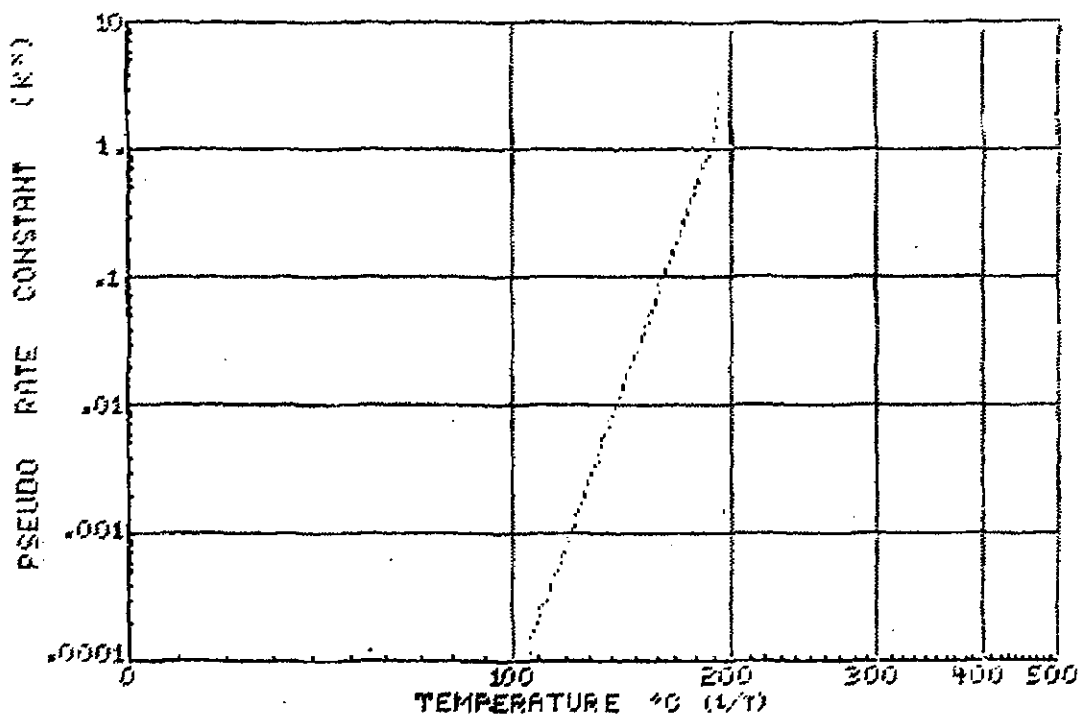
DTBP의 열분해반응에서 반응열은 단열온도상승(ΔT_{AB})으로 부터 다음식에 의해 구할 수 있다.

$$\Delta H = \Delta T_{AB} \times C_{p,s} \quad (4-3)$$

여기서, ΔT_{AB} 는 앞에서 정의한 바와 같이 $\Delta T_{ABS} \times \phi$ 이고 $\phi=1.26$ 일때 $\Delta T_{ABS} \times \phi = 97.65^\circ\text{C}$ 이다. 그러므로 DTBP의 평균비열 $0.5\text{cal/g}^\circ\text{C}$ 로 부터 구한 반응열(ΔH)은 48.8cal/g 로 CSI에서 측정한 값 66.24 보다는 약간 낮은 값이다.

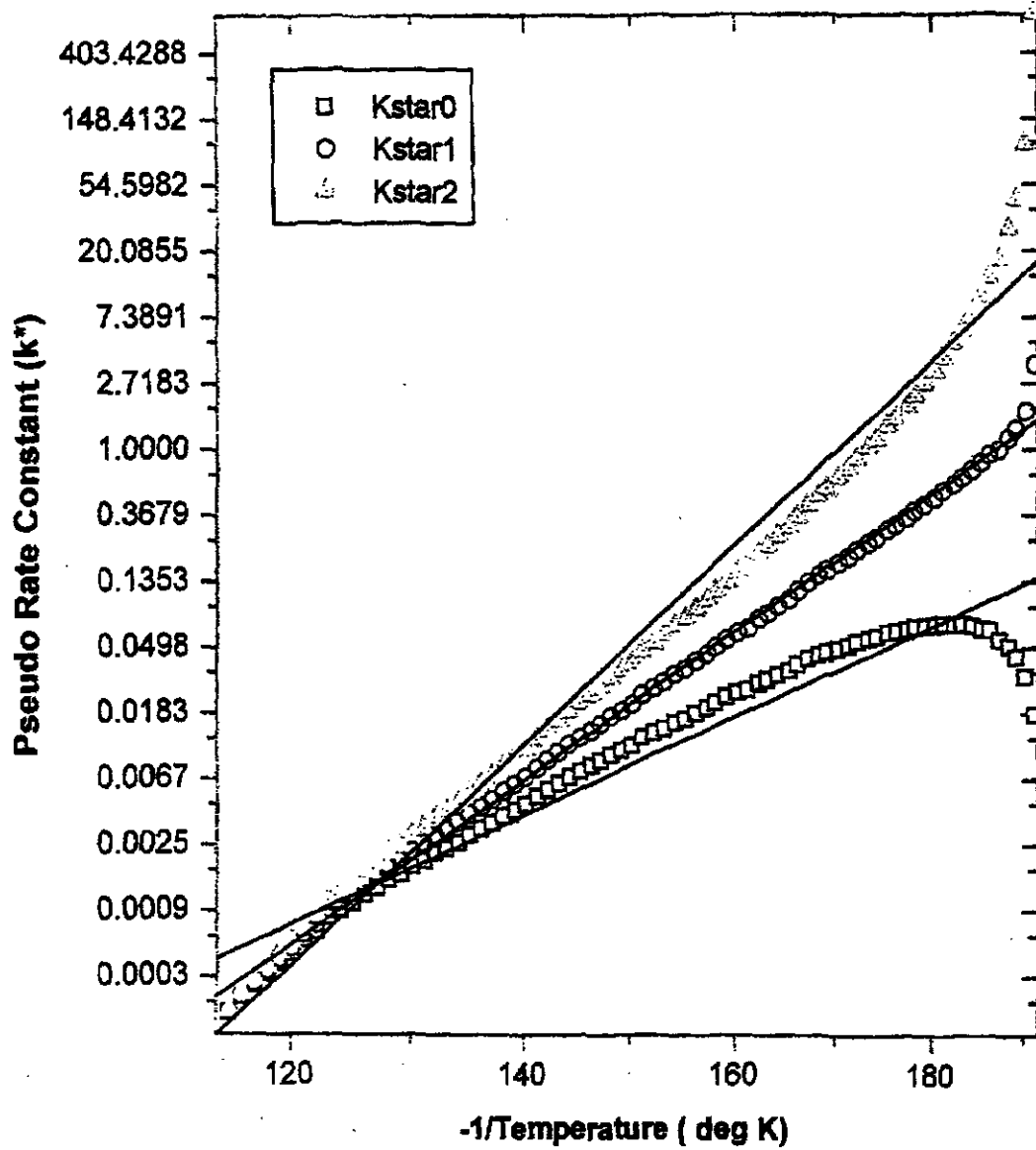
활성화에너지(E_a)는 아레니우스(Arrhenius)형의 반응속도식과 n차반응을 가정할 경우 식(4-4)에 의해 $\ln K^*$ 와 $1/T$ 을 도시(plot)하여 그 기울기로부터 구할 수 있다.

$$\ln K^* = \ln C_c^{-1} A - E_a/RT \quad (4-4)$$



[그림 4-7-a] 중합개시제 DTBP(CSI)의 K^* 대 $1/T$ ($\phi=1.26$)

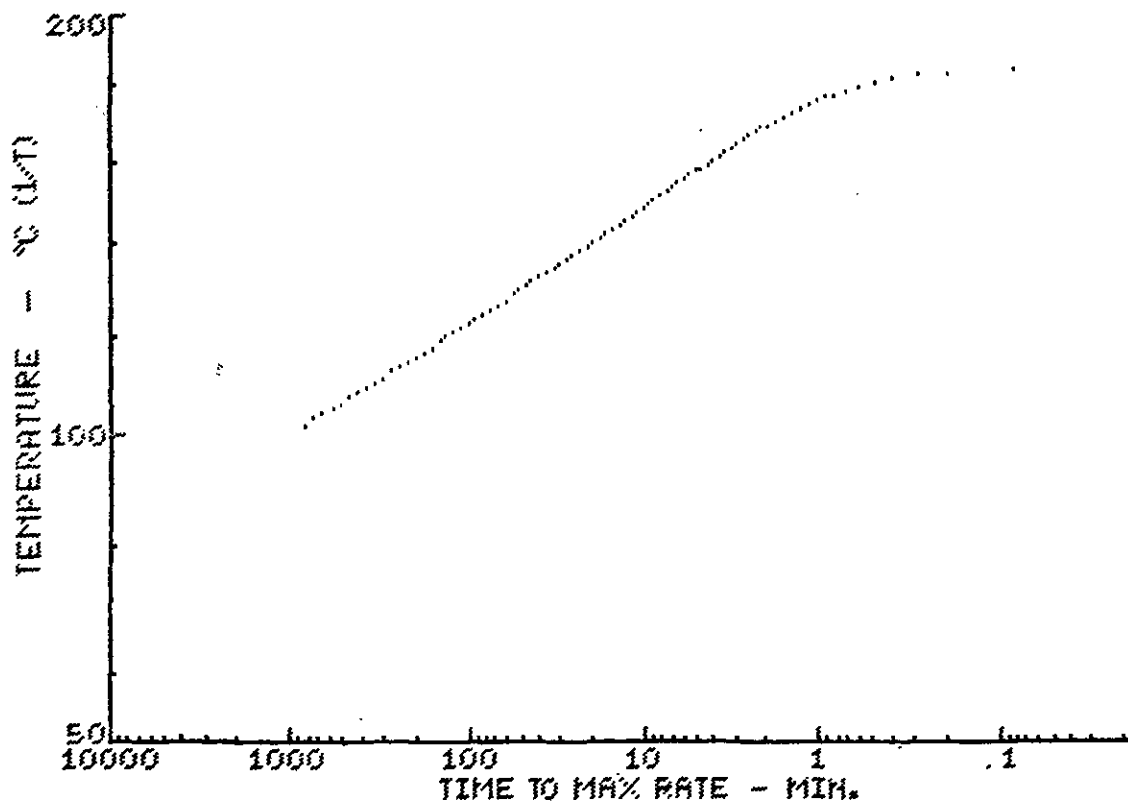
[그림 4-7]은 DTBP 열분해반응 실험결과를 $n=0,1,2$ 에 대하여 K^* 와 $1/T$ 의 관계를 나타낸 것으로 $n=0$ 을 가정할 경우 $E=24.73\text{kJ/mol}$



[그림 4-7-b] 중합개시제 DTBP의 K^* 대 $1/T$

(7) 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)

화학물질을 단일상태로 유지시킨 경우, 발열이 개시된후 어느정도의 시간이 경과하였을때 최대반응속도(tmr)에 이르는가를 아는것은 매우 중요한 사항중의 하나이다. [그림 4-2]의 시간에 대한 발열온도곡선에 의하면 최대반응속도는 발열개시후 7시간35분후에 5.56℃/min에 도달하였다. CSI에서 측정한 데이터는 20시간이었다.



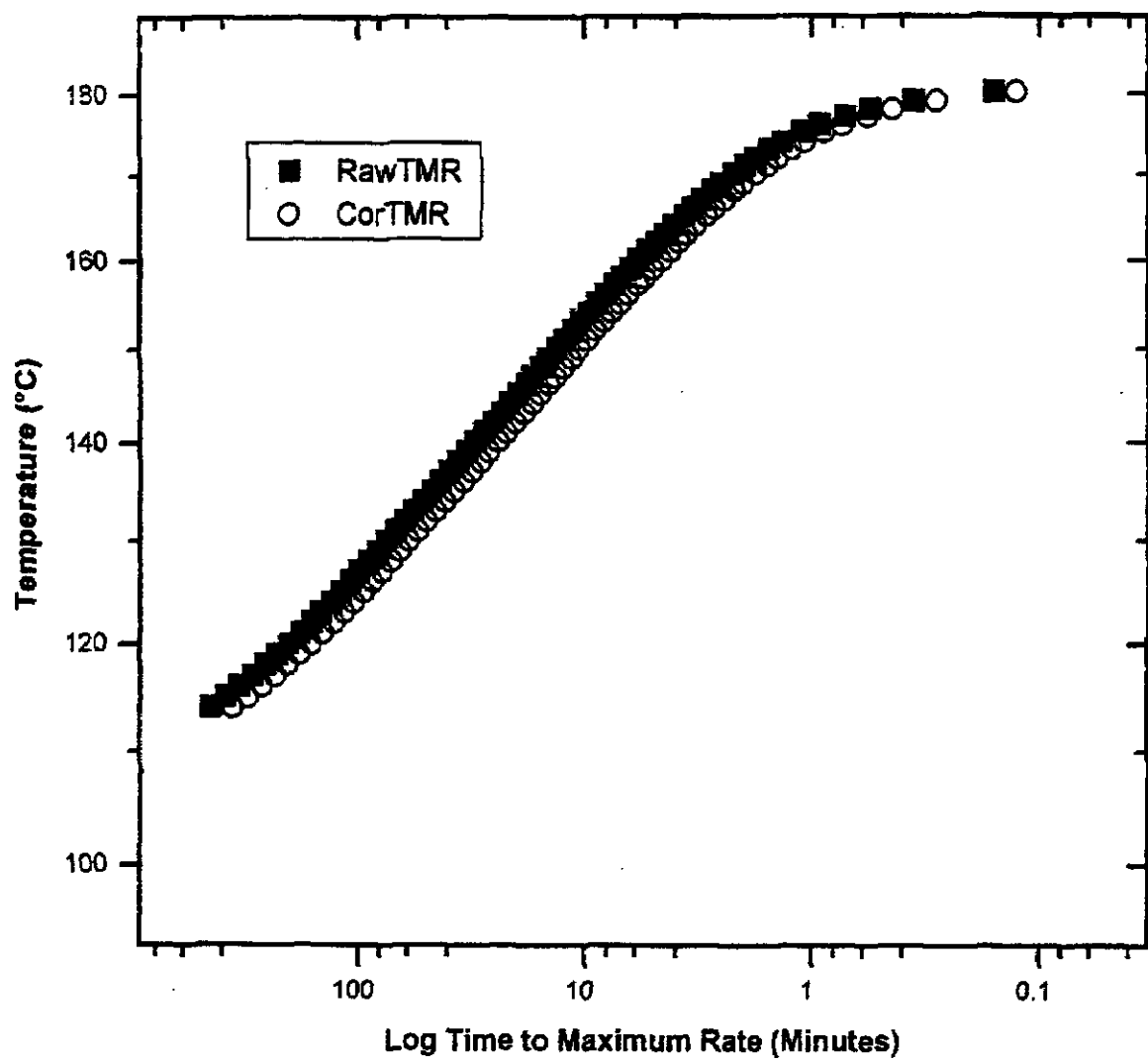
[그림 4-8-a] 중합개시제 DTBP(CSI)의 최대반응속도에 이르기까지의 시간

[그림 4-8]은 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)과 절대온도의 역수(1/T)로 도시한 것이다. [그림 4-8-b]에 의하면 단열조건하에서 154℃를 유지하게 되면 10분 이내에 최대반응속도에 이르게 됨을 예측할 수 있다. 그렇지만 이 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)도 열 보정계수 ϕ 의 영향을 받는 것으로 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$tmr = tmr.s / \phi \quad \text{-----} \quad (4-5)$$

윗식에 의해 보정된 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)은 6시간 01분 CSI 측정값은 14시간 02분이였다.

이상의 결과로 부터 [그림 4-8-b]에 있어서 $\phi=1.0$ 의 경우 154℃유지시 7분45초 이내에 폭발반응이 일어난다고 추정할 수 있다.

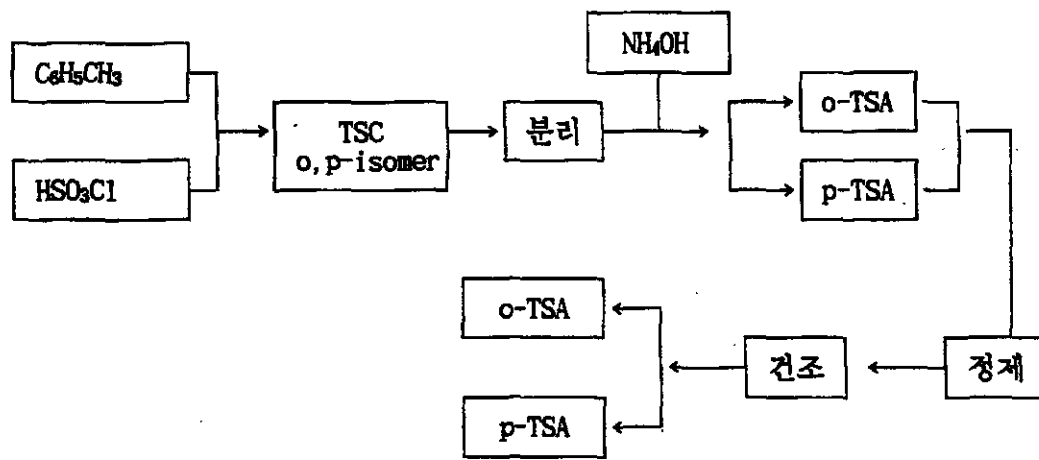


[그림 4-8-b] 중합개시제 DTBP의 최대반응속도에 이르기까지의 시간

4. o-TSA, p-TSA 위험성평가

가. 개요

o-TSA(o-Toluene sulfonamide)와 p-TSA(p-Toluene sulfonamide)는 삭카린 및 안료합성시 중간체로서 사용되고 있는데 개략적인 제조방법은 다음과 같다.



여기에서 TSC : Toluene Sulfonyl Chloride

TSA : Toluene Sulfonamide

[그림 4-9] o, p-TSA 제조공정도

톨루엔과 염화술포닐을 반응시켜 톨루엔 술포닐클로라이드 o,p-혼합물(1:1)을 얻고 이것을 분리한 다음 암모니아로 처리하여 crude 오르토, 파라톨루엔 술포아미드(TSA)을 얻는다. 이 crude TSA를 정제하고 유동층 기류건조기에서 스팀(100~110℃)을 이용하여 열풍건조시키면 수분함량 0.1%정도의 o-, p-TSA가 얻어진다. 이렇게 얻어진 o-TSA는 삭카린중간체로 p-TSA는 안료중간체로 쓰인다.

나. 실험방법

(1) 시약

이 실험에 사용한 o-, p-TSA는 국내 ○○물산(주)에서 합성제조하고 있다. o-TSA(CAS : 88-19-7)는 F.W=171.22, 순도 99.3%(ref.>99%), m.p 155.3℃(ref. 156~158℃)의 백색분말이며 p-TSA(CAS : 70-55-3)는 F.W=171.22, 순도 99.85%(ref.>99%), m.p 137.0℃(ref. 138~139)의 결정성 고체로 수분함량은 0.1%정도이다.

(2) 측정기기

본 실험에 사용한 측정기기는 단열측정에서는 가속속도열량계(ARC) Titanium 용기를 사용하였으며 비단열측정에서는 시차주사열량계(DSC, PDSC), 열중량분석기(SDT) 등을 사용하였으며, 열중량분석시 발생하는 분해가스 확인을 위해 열중량분석장치에 TG용 질량분석기(Mass spectrometer)를 연결하여 사용하였다.

(3) 실험

가속속도열량계(ARC) 실험에서, o-TSA, p-TSA 각각 1.71g, 1.578g을 Titanium bomb 6.25g, 6.38g에 넣고 공기분위기하에서 실험하였으며, 측정조건을 slope sensitivity 0.02℃/min, heat step temp. 5℃/min, wait time 15분, start temp. 50과 200℃ 그리고 end temp. 450℃로 하여 측정하였다.

열보정계수(ϕ) 값을 계산하기 위한 시료의 비열은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 측정하였다. 즉, 발열개시온도와 단열도달온도 사이의 비열을 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 측정한 다음 그 중간값을 그 물질의 비열로 하고 식(3-30)을 이용하여 ϕ 값을 구하였다. 이때 Titanium용기의 비열은 참고문헌 18에 있는 값을 이용하였다.

o-TSA의 경우, DSC을 이용하여 295.0℃~355℃ 사이의 비열을 측정한 다음 그 중간값인 325.0℃때의 비열 1.0437cal/g/℃을 o-TSA의 비열로하여 ϕ 값 1.488을 구했다.

p-TSA의 경우는 210℃~390℃ 사이의 비열을 구한 다음 그 평균값 300℃때의 비열 3.2137cal/g/℃을 p-TSA의 비열로하여 ϕ 값 1.17을 구했다.

열분석실험에서는 시차주사열량계(DSC)로 발열개시온도 발열량등을 측정하였고 승온속도, 분위기기체 및 분위기기체의 압력등의 변화에 의한 시료량 측정값의 변화를 실험하였다. 또한 TG에 의한 열분해 실험에서도 승온속도, 시료량, 분위기기체를 변화시키면서 분해시키었고 이때 발생하는 가스를 SDT에 연결된 TG-MS를 이용하여 추정하여 보았다.

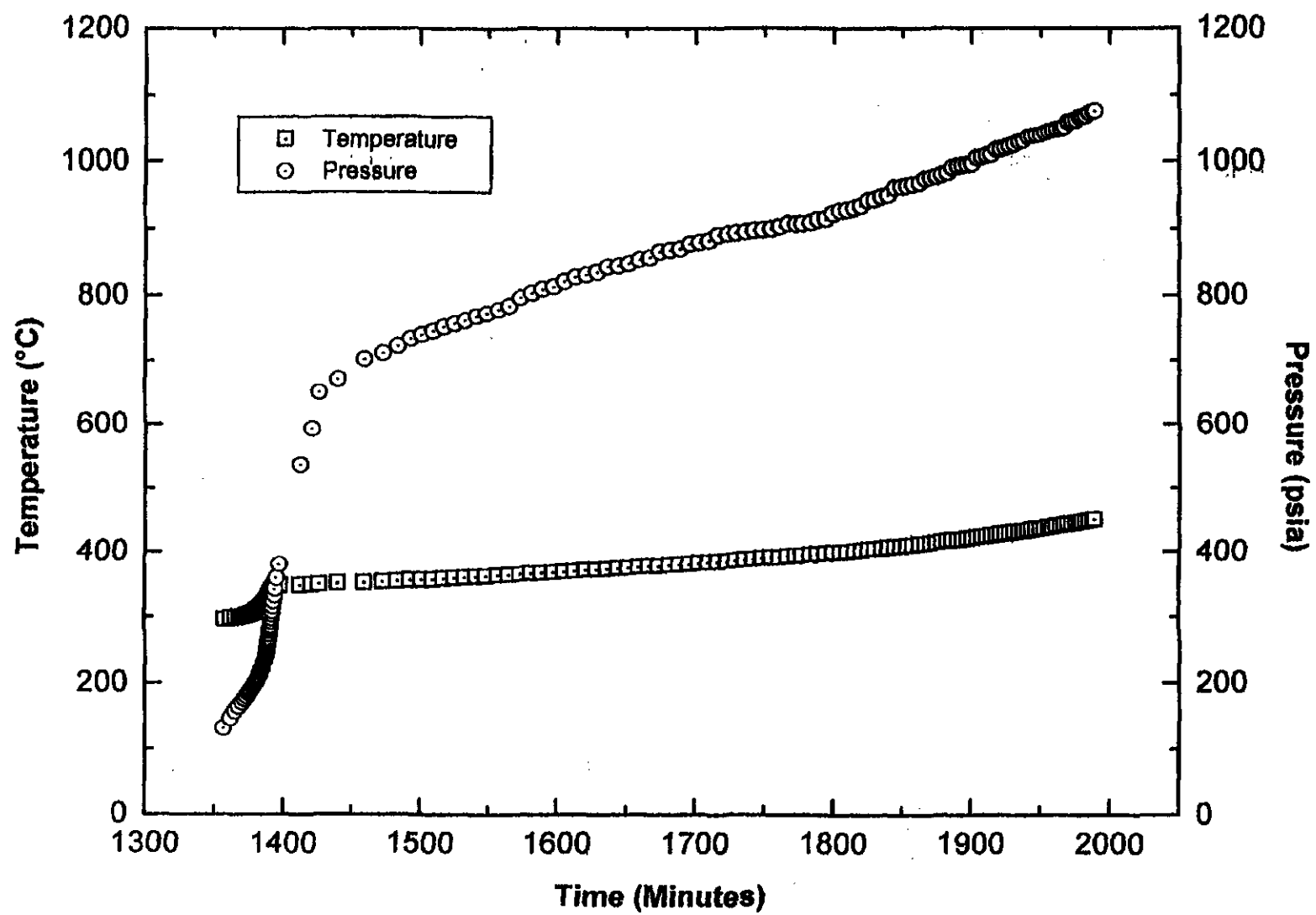
다. 결 과

(1) 단열 측정

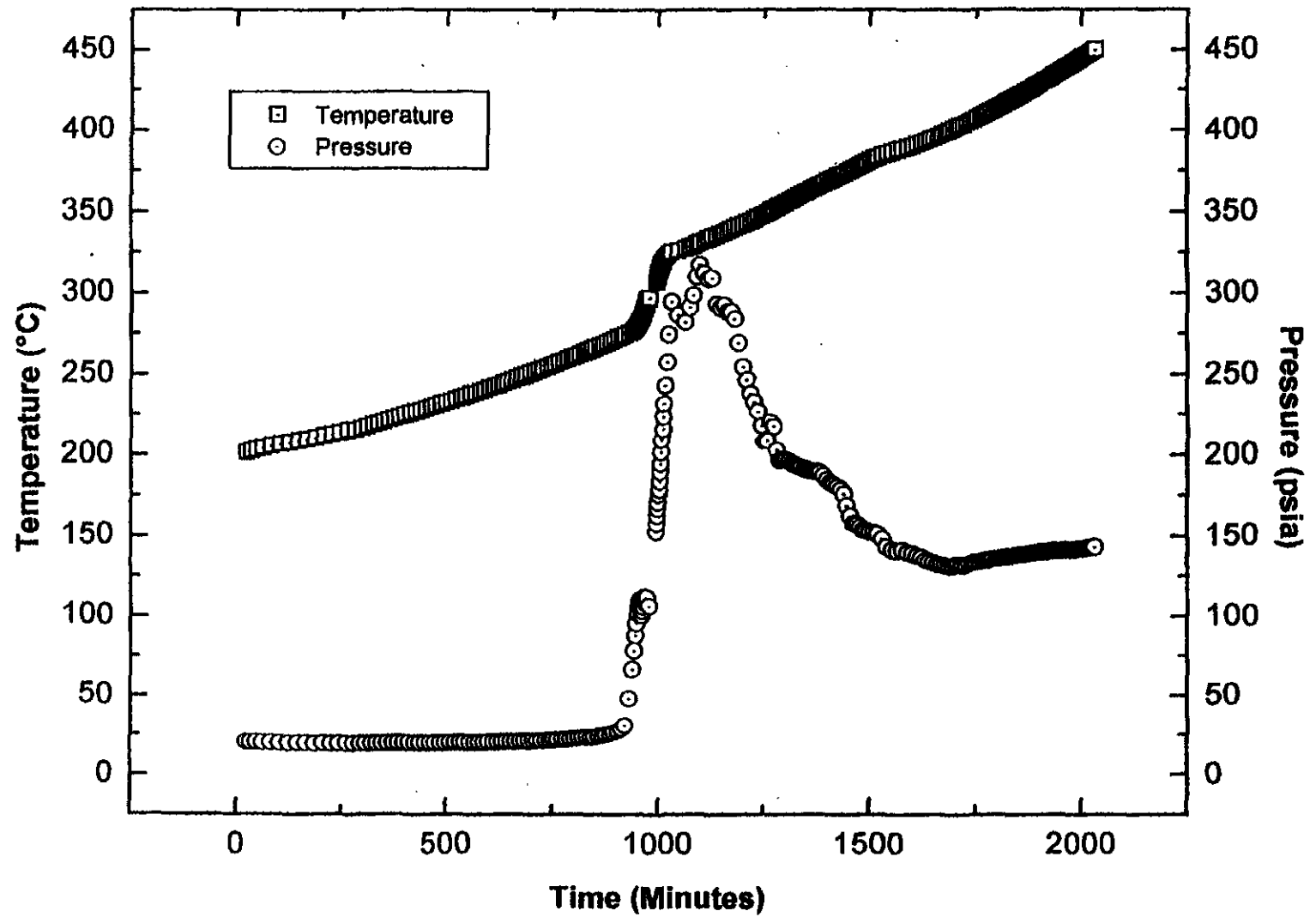
(가) 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선

o-TSA와 p-TSA의 열분해에 대한 단열측정결과 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선을 [그림 4-10], [그림 4-11]에 나타내었다. 시간에 대한 발열온도는 [그림 4-10]에 나타낸 바와 같이 o-TSA의 경우 50℃에서 반응이 시작되어 22시간 37분 후 295.54℃에서 발열이 시작되어 서서히 증가하다가 300℃ 부근에서 급격히 온도가 상승되어 24시간 19분 후 351.61℃을 나타내고 이후 서서히 증가하였다.

p-TSA의 경우에는 200℃에서 반응이 시작되어 24분 후 201.24℃에서 발열이 시작되어 276℃까지 서서히 증가한 후 324℃까지는 급격한 온도상승을 보이고 이후 다시 서서히 온도가 증가하였다.



[그림 4-10] o-TSA의 시간에 대한 온도 및 압력곡선



[그림 4-11] p-TSA의 시간에 대한 온도 및 압력곡선

따라서 열손실이 없는 완전한 단열하에서의 폭주반응에 의한 단열온도상승 ΔT_{AB} 은 o-TSA의 경우, ϕ 값($\phi=1.488$)을 고려하면 83.43°C 이며, 반응에 의해 도달할 수 있고 최대온도($T_{\max}$)는 379.0°C 로서 높다. 한편 p-TSA의 경우, ϕ 값($\phi=1.17$)고려할 경우 단열온도상승은 220.85 이며, 최대온도($T_{\max}$)는 422.09°C 이다.

발열개시온도, 단열온도상승 및 반응에 의해 도달할 수 있는 최대온도($T_{\max}$) 등이 p-TSA 보다는 o-TSA의 경우가 약간 높다. 또한 o-TSA의 열분해 반응에서 최대발생압력은 온도가 상승되면서 증가하다가 300°C 부근에서 급격히 증가하여 반응시작 23시간 16분후 350°C 온도에서 650psi 를 나타내고 이후 서서히 증가하였다.

p-TSA의 경우도 최대발생압력은 온도가 상승되면서 276°C 까지 서서히 증가하다 이후 압력이 급격히 증가하여 반응시작 18시간 20분후 331.06°C 온도에서 317psi 를 나타내고 이후 압력은 감소되었다.

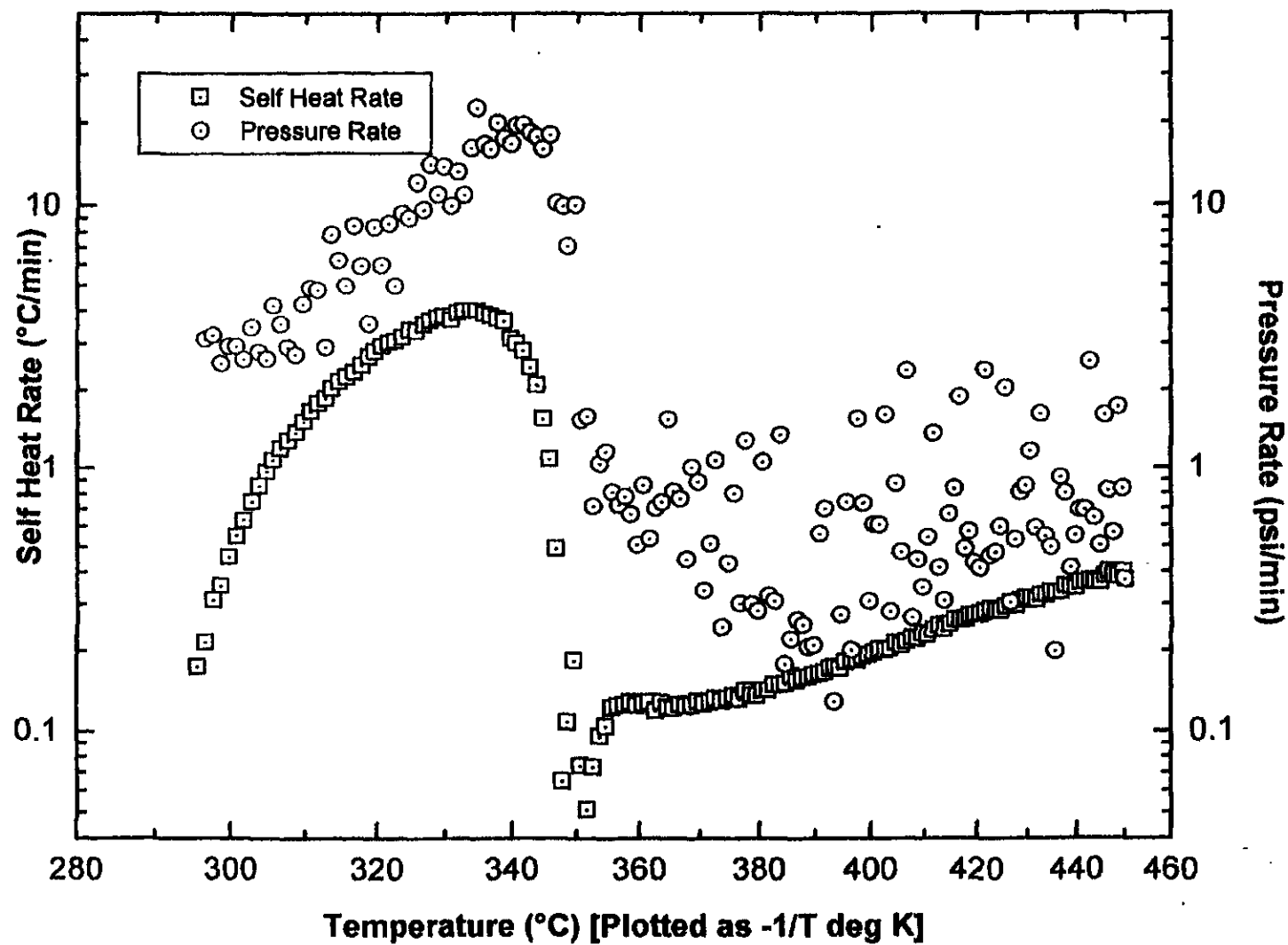
(나) 온도에 대한 발열속도 및 압력발생 속도

o-, p-TSA의 온도에 대한 발열속도 및 압력발생속도를 [그림 4-12], [그림 4-13]에 나타내었다. 최대발열속도에 이르는 시간과 온도는 o-TSA의 경우, 발열개시후 32시간 55분에 332.56°C 이었으며, 이때의 자기발열속도는 $4.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 비교적 작았다. 또한 p-TSA의 경우에는 발열개시후 15.5분후에 294.4°C 이었으며, 이때의 자기발열속도는 $1.25^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 o-TSA 경우 보다도 더 낮았다.

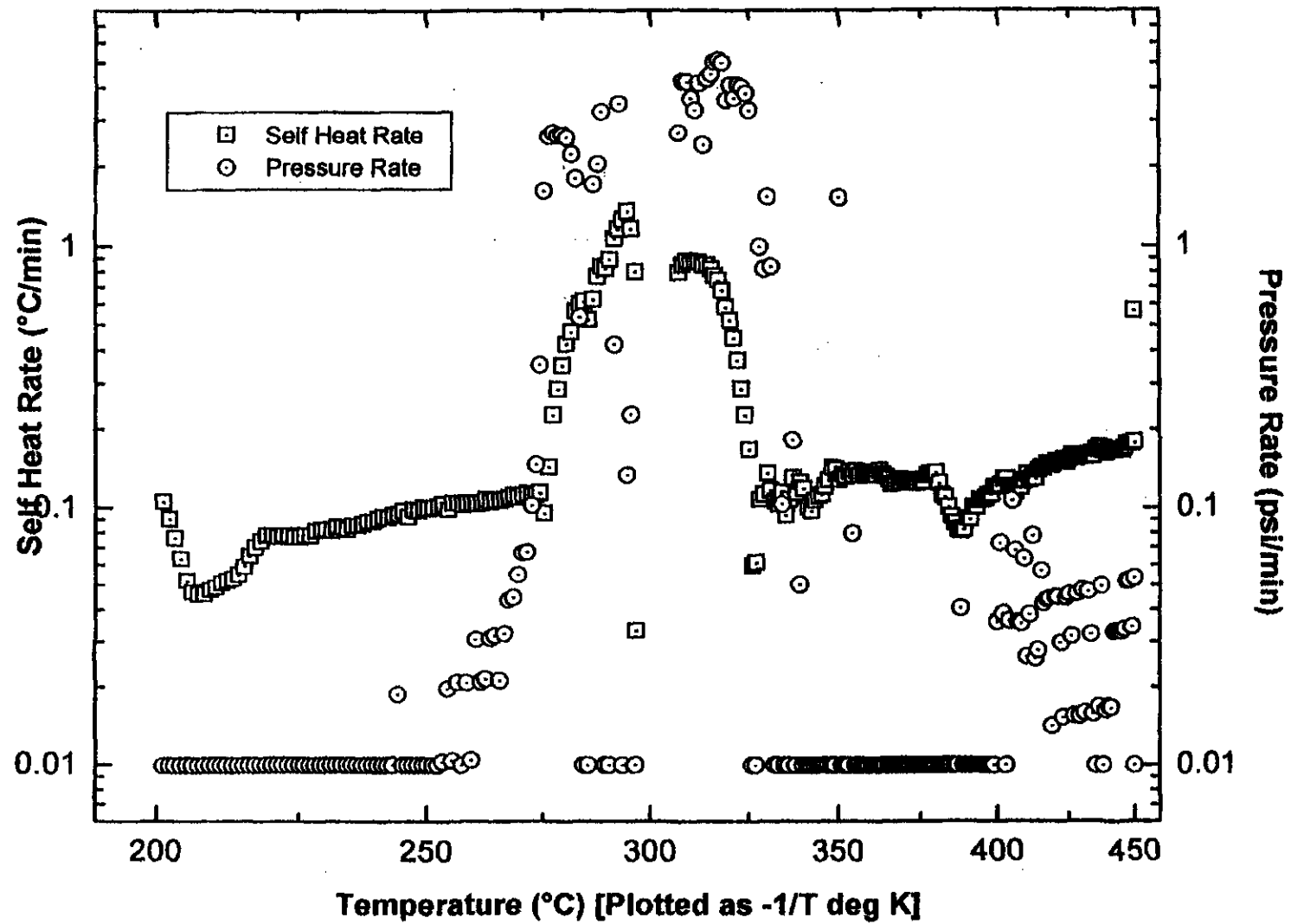
최대발생압력속도의 경우 o-TSA는 337°C 에서 $20.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 최대를 나타냈으며, p-TSA는 317°C 에서 최대발생압력속도 $5.15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 을 나타내었다.

(다) 최대반응속도에 이르기까지의 시간

최대반응속도에 이르기까지의 시간(t_{mr})은 위험성을 예측하는데 매우 중요한 파라메타이다. [그림4-14]와 [그림4-15]에서 o-TSA의 경우, 50°C 에서 반응을 시작하여 295.5°C 에서 발열이 시작되었으며 이때의 자기발열속도는 $0.174^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었다.



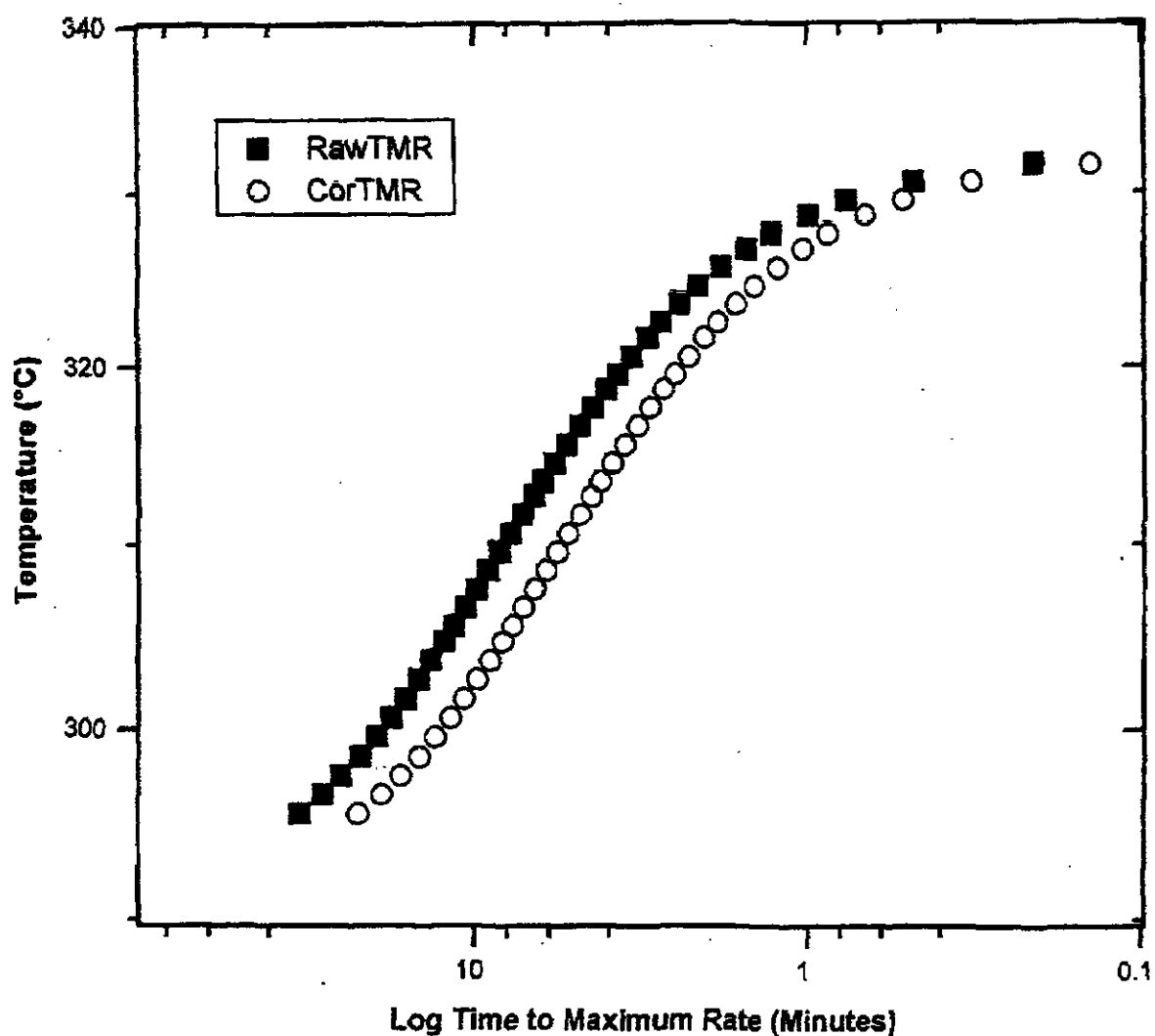
[그림 4-12] o-PSA의 온도에 대한 발열 및 압력발생속도 곡선



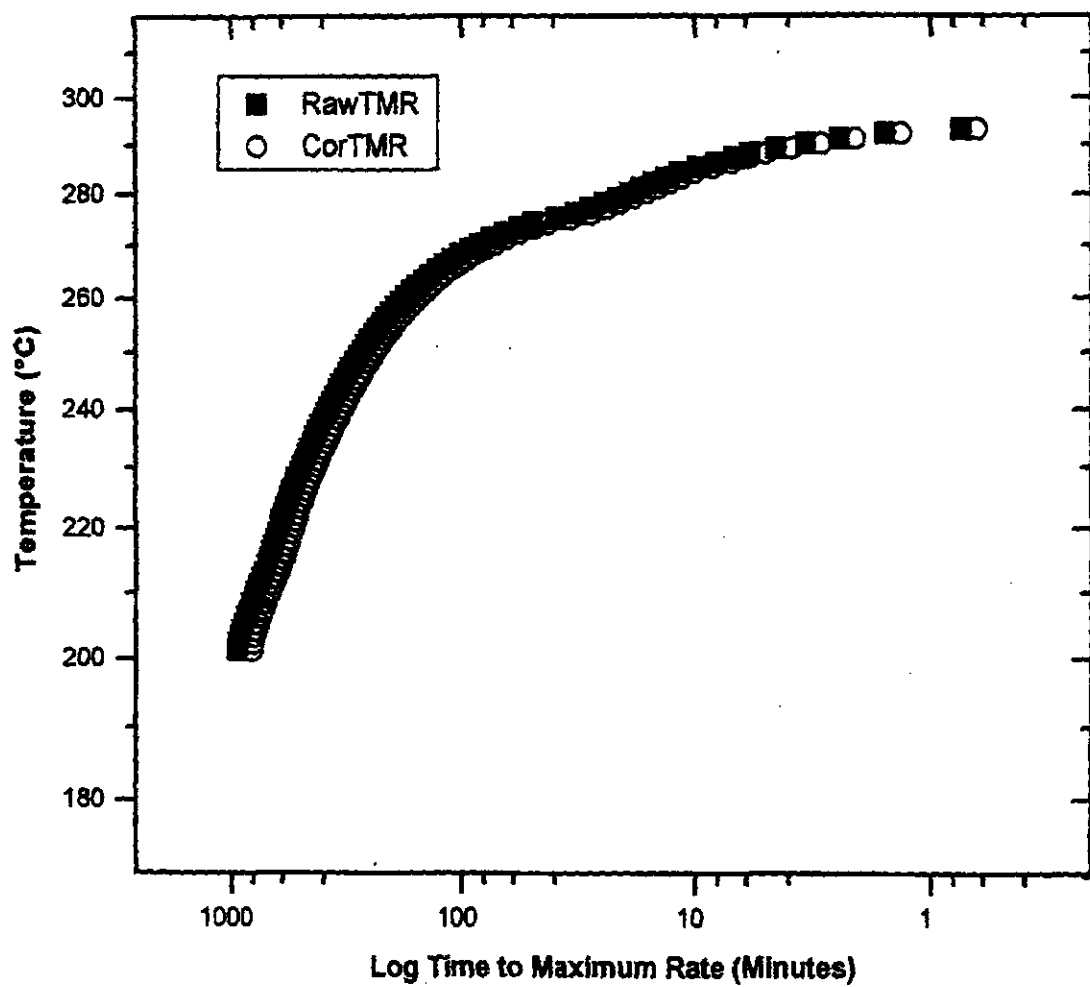
[그림 4-13] p-TSA의 온도에 대한 발열 및 압력발생속도 곡선

이후 32시간 55분후에 332.5℃에서 최대자기발열속도 4.0℃/min을 나타내었다. p-TSA는 200℃에서 반응을 시작하여 201.2℃에서 자기발열속도 0.105℃/min 발열이 시작되었으며 발열개시후 15.5분후에 최대자기발열속도 1.35℃/min를 나타냈으며 이때의 온도는 294.4℃이었다.

열 보정계수(ϕ)을 고려했을 때, 최대반응속도에 이르기까지의 시간은 o-TSA ($\phi=1.49$)의 경우 22시간 12분, p-TSA($\phi=1.17$)의 경우 13분이었다.



[그림 4-14] o-TSA의 최대반응속도에 이르기까지의 시간



[그림 4-15] p-TSA의 최대반응속도에 이르기까지의 시간

(2) 열분석 측정

DSC, PDSC, SDT 측정에서 승온속도를 5℃/min, 10℃/min, 20℃/min로 하고 시료량은 DSC, PDSC의 경우 1.0mg정도였으며, SDT의 경우 10~20mg을 사용하였다. 또한 분위기기체는 헬륨, 질소, 공기를 사용하였으며 분위기기체의 유속은 80ml/min이었다.

분위기기체압력의 영향 실험(PDSC)의 경우 압력을 상압, 7kg/cm², 14kg/cm²로 변화시켜 수행하였다. DSC의 시료는 Al 재질의 Hermetic pan(밀봉용기)에 넣어 사용하였으며, 분위기기체 및 가압하에서의 실험에서는 밀봉하지 않은 상태로 측정하였다. 또한 SDT실험에서는 Pt pan을 사용하였으며, DSC에서 열량측정은 Indium metal(m.p 156.4℃, 융해열 781cal/mol)²⁴⁾을 이용하여 보정후 측정하였다.

(가) 시차주사 열량계(DSC, PDSC)

1) 승온속도의 영향

o-TSA와 p-TSA의 열분해시 승온속도에 따라 어떠한 영향을 받는지를 조사하고자 헬륨 분위기하에서 승온속도를 5℃/min, 10℃/min, 20℃/min으로 변화시키면서 일정시료(0.8mg~1.2mg)를 정량하여 실험한 결과를 <표 4-1>에 요약하였다.

o-TSA 및 p-TSA는 승온속도가 변해도 녹는점(측정값 o-TSA:155.3, p-TSA:137.0℃)에는 변화가 거의 없었으며, <표 4-1>에서 나타난것과 같이 발열개시온도(T_o), 발열최대온도(T_m) 발열종료온도(T_f) 및 발열량은 승온속도가 커질수록 대체적으로 증가한다.

吉田⁸⁾은 발열량이 72cal/g(300J/g)을 넘으며 자기반응성물질로 취급하고 있는데, 이 기준에 의하면 o-TSA 및 p-TSA는 비교적 안정하다고 할 수 있다.

〈표4-1〉 o-, p-TSA 분해에 대한 승온속도의 영향

물질명	시료량 (mg)	승온 속도 (℃/min)	발열개시온도		발열최대 온도(℃)	발열종료 온도(℃)	발열량 (J/g)	비고
			Ta(℃)	To(℃)				
o-TSA	0.85	5	280.0	287.4	311.5	351.5	157.1	밀봉
	0.76	10	345.8	348.6	355.3	371.2	162.0	"
	0.87	20	360.0	360.8	372.5	383.4	168.1	"
p-TSA	1.21	5	260.0	280.7	301.7	327.0	148.5	밀봉
			327.0	330.0	335.0	365.0	102.7	"
	1.19	10	277.0	290.9	314.6	321.0	196.8	"
			321.0	323.9	338.2	365.2	59.2	"
	1.02	20	300.0	318.0	345.0	364.5	238.5	"
			364.0	364.5	356.5	372.4	19.4	"

2) 분위기 기체의 영향

화학물질은 분위기기체에 따라 발열분해의 특성이 달라지는 경우가 많다. 즉 공기중에서의 열분해특성과 헬륨이나 질소와 같은 불활성 기체중에서의 분해특성이 달라질 수가 있다. 그러나 o-TSA 및 p-TSA의 분해특성은 <표 4-2>에 나타난 것과 같이 시료를 밀봉하지 않은 상태에서 실험결과 공기중에서나 불활성 분위기하에서나 별다른 차이가 없음을 알수 있다.

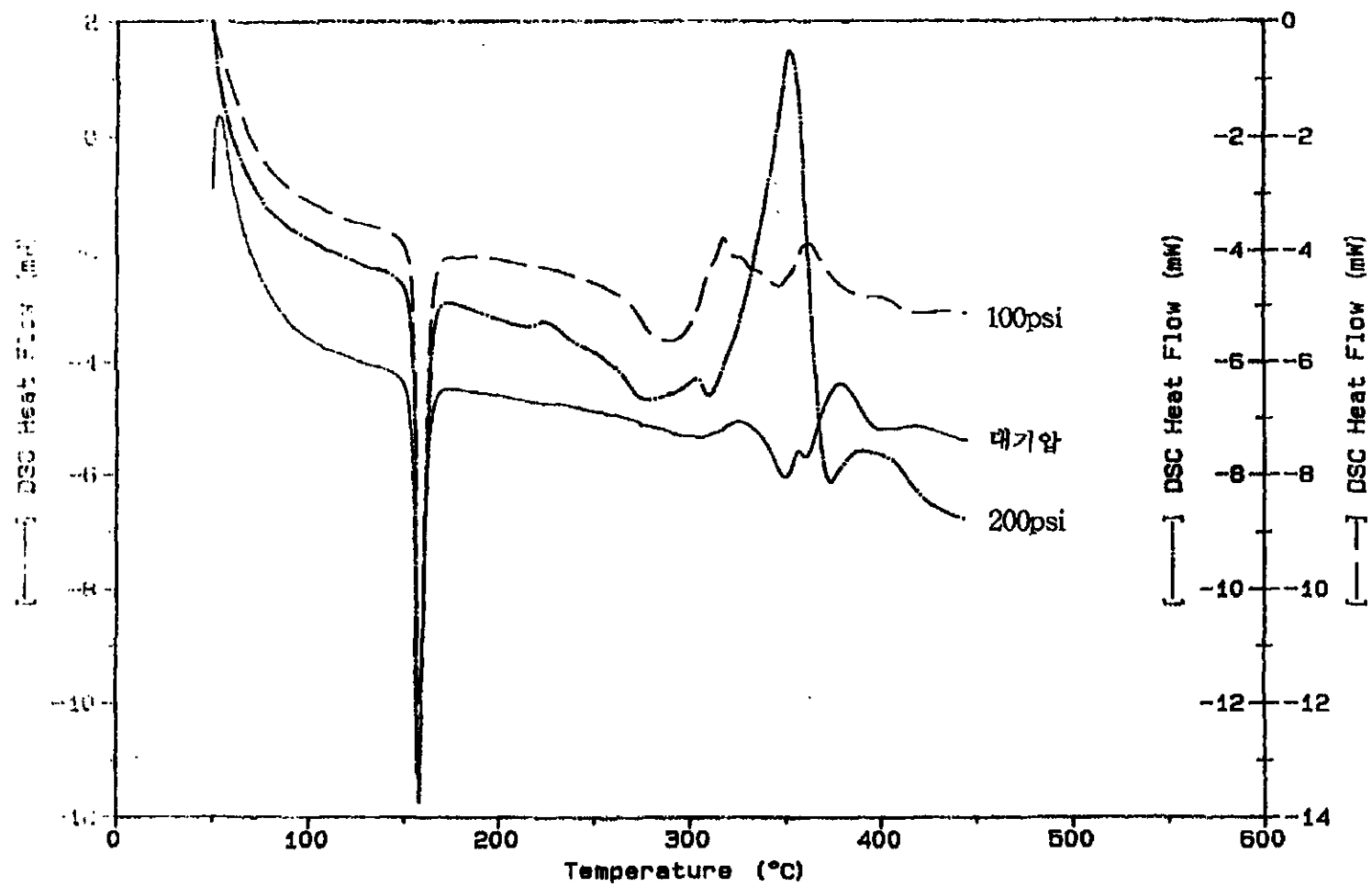
3) 분위기기체 압력의 영향

분위기기체의 변화에 따른 영향은 거의 없음으로 분위기 기체압력의 변화에 대한 영향은 평가하기 위해 시료를 밀봉하지 않은 상태로 실험하였다.

<표 4-2> o-, p-TSA 분해에 대한 분위기 기체 및 압력에 의한 영향

물질명	시료량 (mg)	승온속도 (℃/min)	분위기 기체	분위기 기체압력 (kg/cm ²)	발열개시온도 (℃)		발열최 대온도 (℃)	발열종료 온도(℃)	발열량 (J/g)
					Ta	To			
o-TSA	0.72	20	N ₂	0	359.7	361.7	375.4	380.0	91.08
	0.88	20	N ₂	7	362.2	363.7	376.6	382.1	121.0
	0.82	20	N ₂	14	362.0	365.4	380.0	385.4	167.6
	0.72	20	Air	0	360.0	362.3	374.1	385.0	91.0
	0.89	20	Air	7	293.0	301.8	319.1	335.1	103.0
	0.92	20	Air	14	310.0	325.4	338.4	351.2	626.3
p-TSA	0.96	20	N ₂	0	363.2	363.9	372.5	385.2	87.6
	0.94	20	N ₂	7	362.0	364.2	375.1	386.4	93.15
	0.97	20	N ₂	14	362.0	368.4	374.2	385.6	135.1
	0.92	20	Air	0	328.0	329.0	344.1	354.2	34.28
	1.27	20	Air	7	382.0	324.3	341.9	360.1	522.3
	1.30	20	Air	14	277.0	313.1	340.6	359.0	503.5

<표 4-2>에서 볼수 있듯이 분위기기체가 질소일때 o-,p-TSA의 발열개시온도, 발열량 등은 모두 분위기기체압력에 영향을 거의 받지 않으나, 분위기기체가 공기 일때는 발열개시온도 및 발열량이 분위기기체압력의 영향을 받아 압력이 커질수록 발열개시 온도는 더 낮은 온도쪽으로 이동하고 발열량은 더 많아진다. [그림 4-16]에서 보는 바와 같이 공기압력이 0 혹은 7kg/cm²일때는 두번에 걸쳐 분해가 일어난다. 공기압력이 14kg/cm²으로 증가되면 한번에 분해가 일어나면 그 발열량도 증가함을 알수 있다.



[그림 4-16] o-TSA의 분위기기체(공기) 압력의 영향

(나) 열중량분석

1) 승온속도의 영향

o,p-TSA 열분해시 중량감소가 승온속도의 영향을 받는다. [그림 4-17]에 o-TSA 15mg정도를 헬륨기체(유속 70ml/min) 분위기하에서 승온속도를 5.0℃/min, 10℃/min, 20℃/min으로 변화시켜 가열분해시켰을 때 중량감소율을 나타낸 것으로 승온속도가 낮을수록 분해온도가 저온측에서 나타나는 것을 보여주고 있다. 승온속도가 크면 분해속도나 중량변화속도가 고온쪽으로 이동하는 단일 소반응의 특징을 보여주고 있다. 즉, 승온속도에 따라 분해곡선이 평행이동하는 것은 이 분해반응이 단일 메카니즘으로 진행된다는 것을 알려주고 있다. 또한 p-TSA도 o-TSA와 유사한 결과를 보여주고 있다.

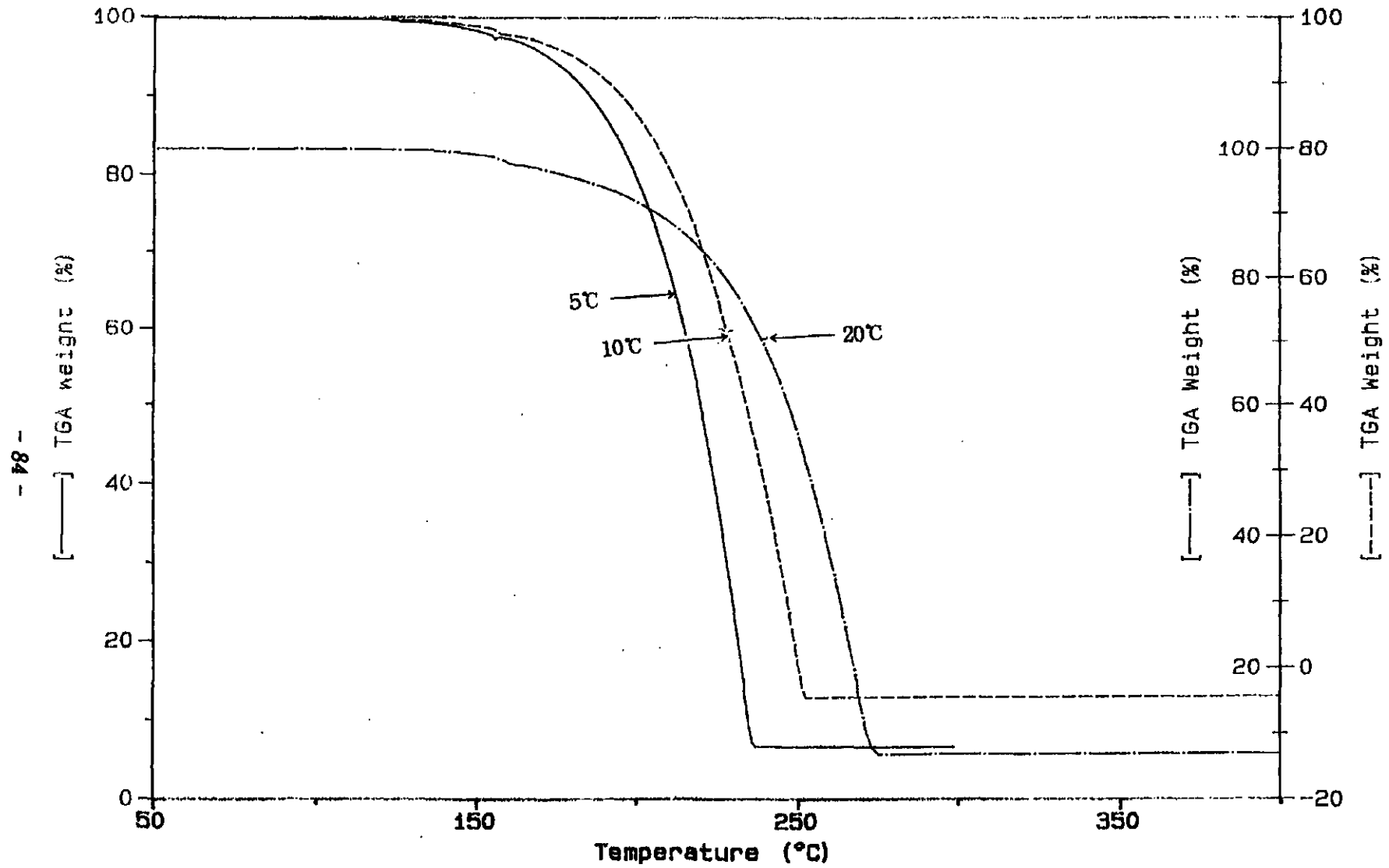
2) 시료량의 영향

[그림 4-18]은 p-TSA를 헬륨기체(유속 70ml/min) 분위기하에서 시료량변화에 의한 중량감소율을 나타낸 것으로 3mg~12mg으로 변화시킨 결과 분해온도는 시료량이 적을수록 낮은 온도에서 나타난다.

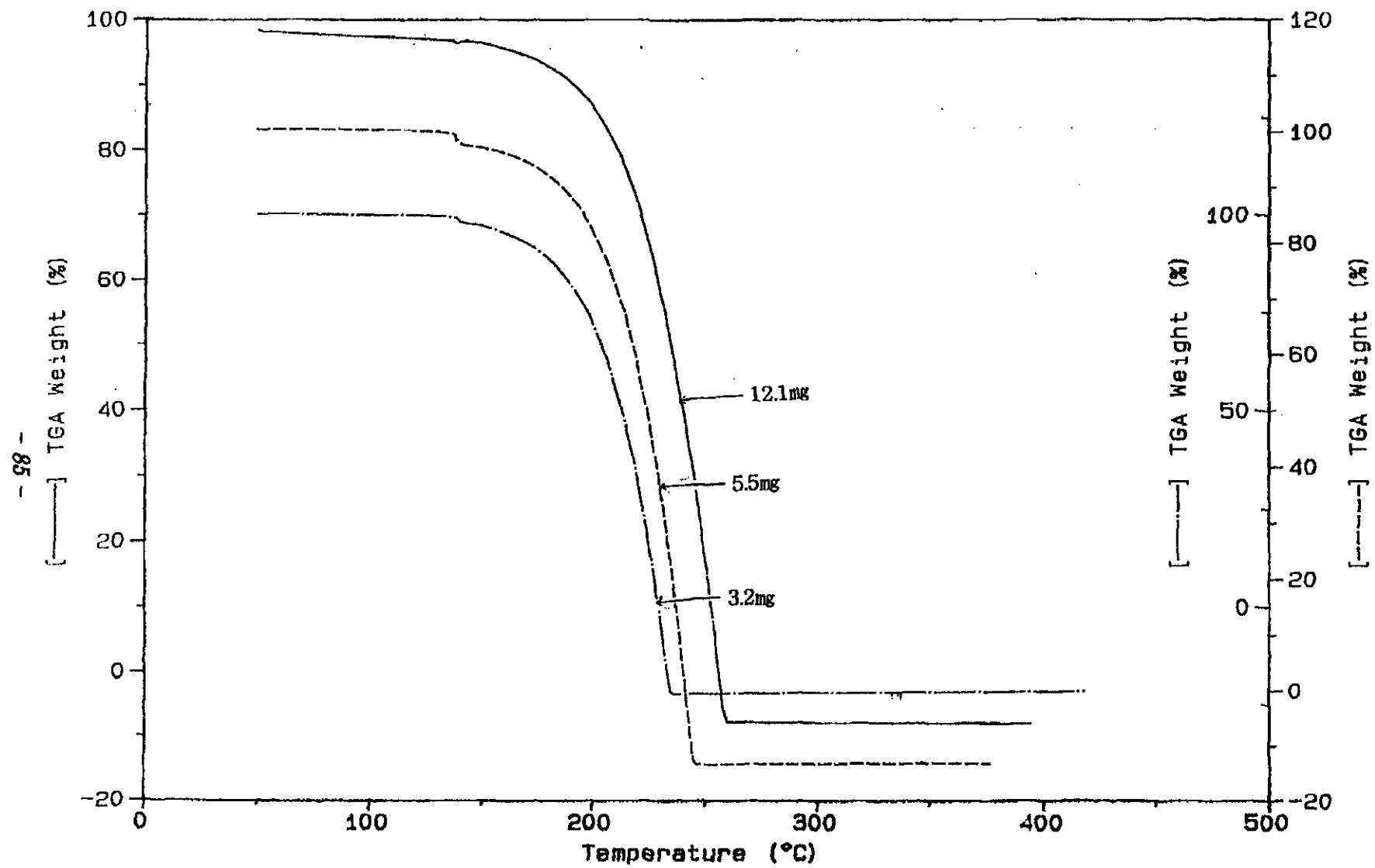
3) 분위기기체의 영향

o,p-TSA 열분해시 분위기기체의 영향을 알아보기 위해 분위기기체를 헬륨, 공기, 질소로 바꾸어 실험하여 보았다. 이때 사용한 시료량은 12~14mg정도이고 승온속도는 10℃/min로 하였으며 분위기기체는 70ml/min의 속도로 흘러 보냈다. [그림 4-19]는 이의 결과를 나타낸 것이다.

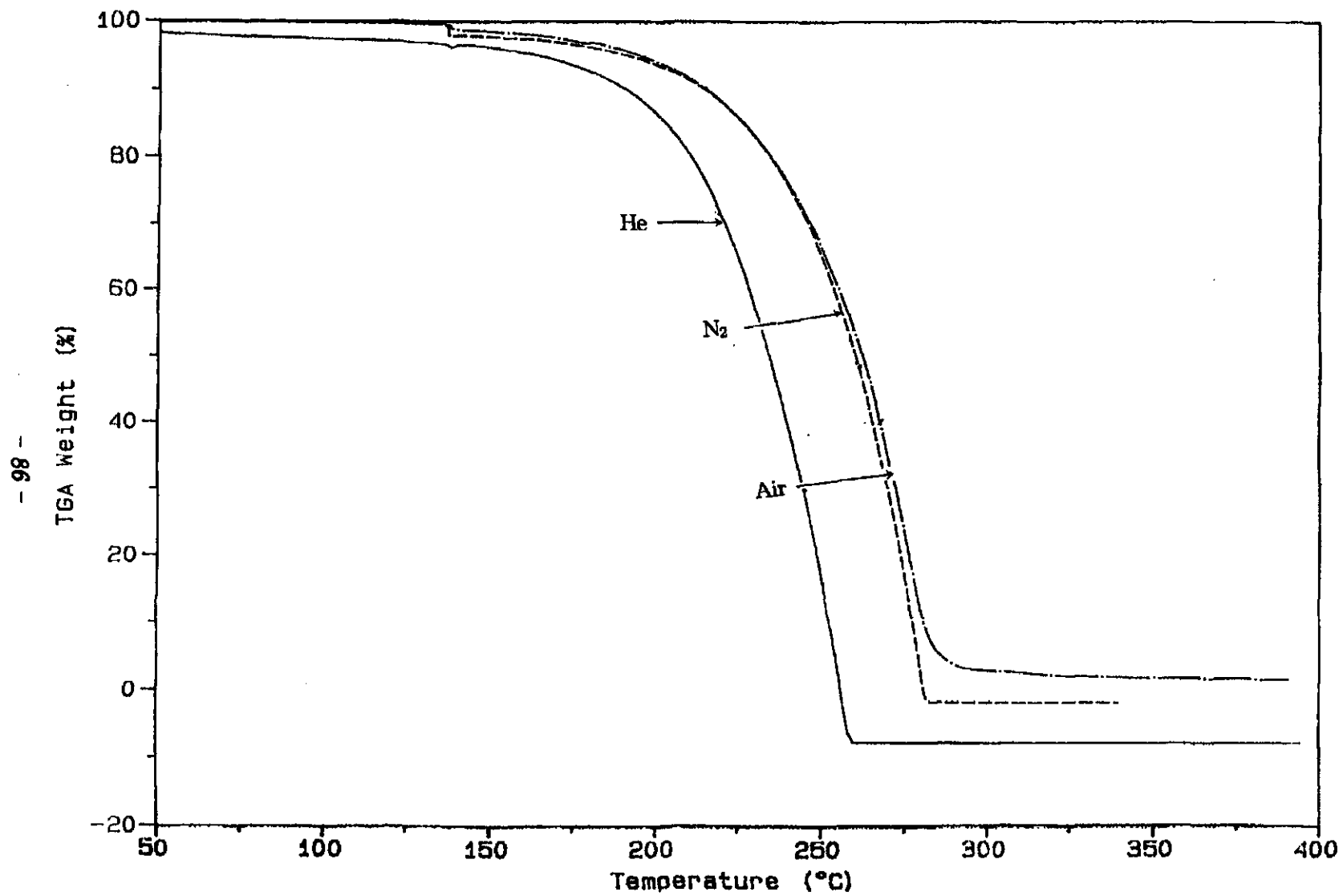
[그림 4-19]에서 보는 바와 같이 분위기기체에 따라 분해가 차이가 있음을 보여주고 있다. 즉, o-TSA, p-TSA 분해곡선은 헬륨기체에서 공기와 질소보다 낮은 온도에서 나타난다.



[그림 4-17] o-TSA의 열분해시 중량감소에 미치는 승온속도의 영향



[그림 4-18] p-TSA의 열분해시 시료량 변화의 영향



[그림 4-19] p-TSA 열분해시 분위기기체의 영향

(3) 분해생성물 확인

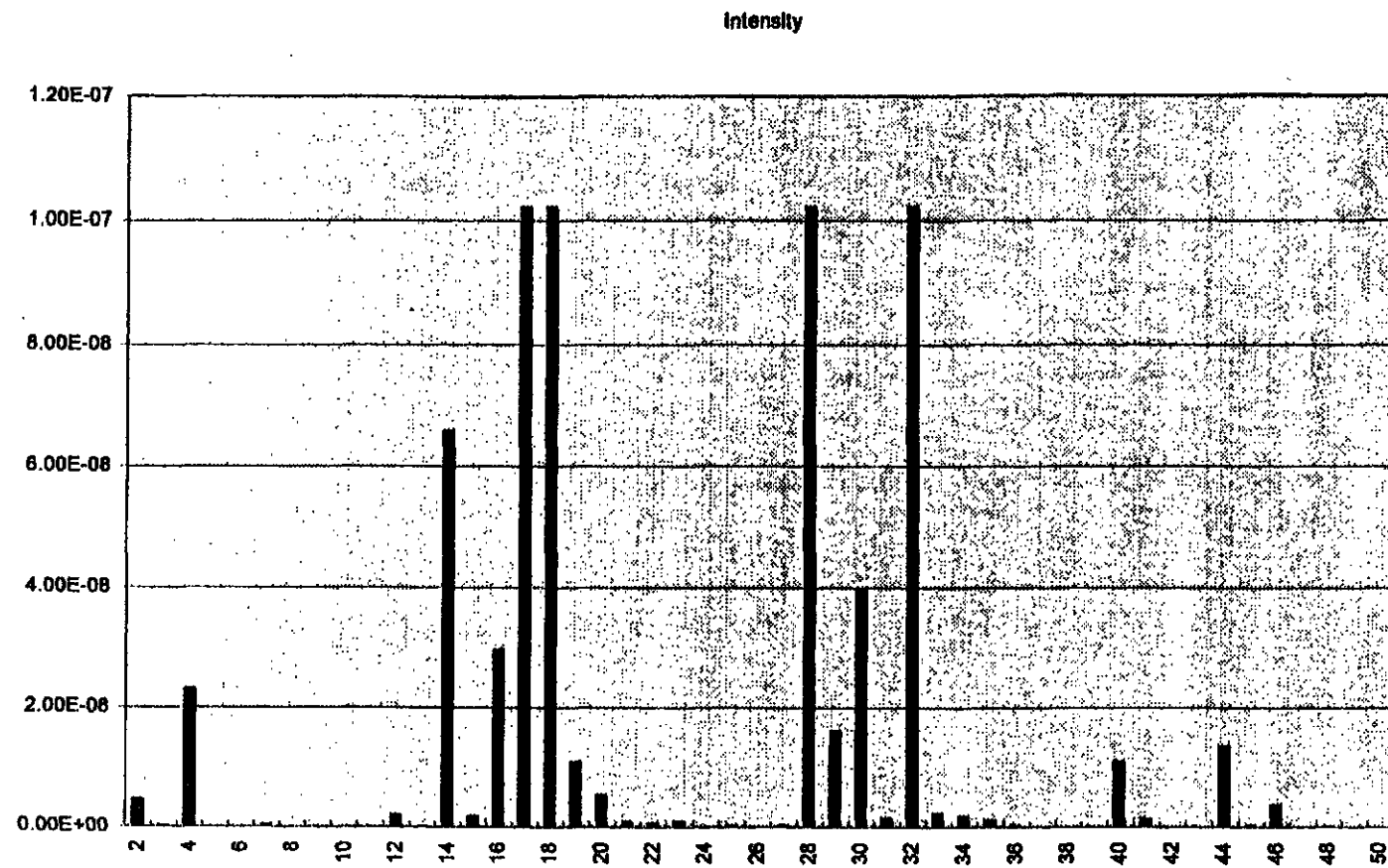
화학물질이 열분해시 발생하는 기체는 대부분 이산화탄소, 물 그리고 가연성 기체, 독성가스 등이다. 이때 물이나 이산화탄소와 함께 발생하는 가연성기체 나 독성가스는 산업재해라는 측면에서 매우 중요한 역할을 한다. 즉 가연성기체는 2차 재해의 주요원인이 될수 있고 독성가스는 근로자를 중독시키는 원인이 되기 때문이다. 따라서, 화학물질 열분해시 발생하는 기체의 확인은 매우 중요한 일이다. 이와 같은 이유로 화학물질 열분해시 발생하는 기체를 확인하기 위해서, 열중량 분석기(TG)에 질량분석기(MS)를 연결하여 열중량분석시 발생하는 기체를 연속적으로 분석하여 보기로 하였다. 이것은 단지 추정확인일 뿐 물질을 완전히 확인하는 것은 더 많은 다른 장비(예, GC,IR)을 이용하여야 할 수 있다.

[그림 4-20]은 승온속도 20℃/min, 시료량 16.4141mg, 분위기기체 헬륨(70ml/min) 조건하에서 열중량 분석했을때 TG-MS 데이터이다.

[그림 4-20]에서 $m/e = 46, 30, 16, 14$ 로 부터 NO_2 , NO , N , O 를 예상할 수 있고, $m/e = 64, 48, 32, 16$ 등으로 부터 SO_2 , SO , S , O_2 , O 를 예상할 수 있다.

이로부터 o-TSA는 SO_2 및 NO_2 및 그 분해생성물로 분해되어 발생되고, $m/e = 91$ 이 있는 것으로 보아 이 물질은 SO_2 , NO_2 , 톨루엔으로 분해가 일어나는 것으로 생각된다.

또한 $m/e=80$ 피크는 아주 약하지만 SO_2NH_2 인 것으로 추정된다. p-TSA의 경우도 o-TSA와 유사한 분해패턴을 보이고 있다.

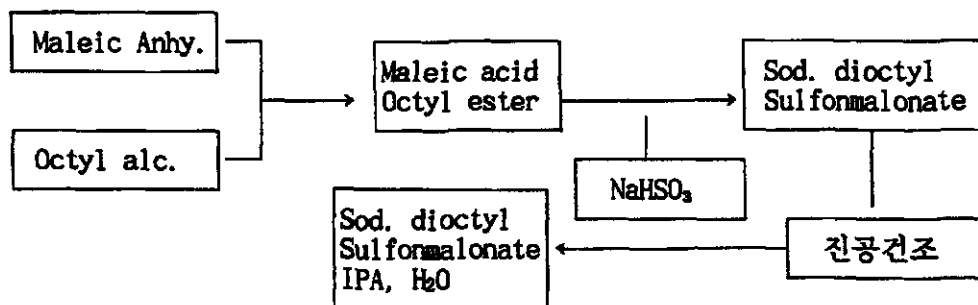


[그림 4-20] o-TSA 열분해시 발생된 기체의 mass-spectrum

5. 계면활성제 위험성평가 실험

가. 개 요

농약등의 계면 활성제로서 많이 쓰이는 Sodium dioctyl sulfonmalonate 의 제조 방법의 개요는 다음과 같다.



[그림 4-21] Sodium dioctylsulfonamide 제조공정도

말레인산 무수물과 옥틸알코올을 반응시켜 dioctyl ester 화합물을 얻고 여기에 Sodium hydrogen sulfite(NaHSO₃)을 반응시켜 crude Sodium dioctyl sulfonmalonate을 얻는다. 이 crude물질은 진공건조(온도 70~120℃)시켜 수분을 >0.2%로 제거한다. 이때 Sodium dioctyl sulfonmalonate에는 Methyl alcohol과 물이 무게 비로(2:1:1)로 조성되어 있다. 무색의 점성을 띤 액체로서 황냄새가 있다.

나. 실험방법

(1) 시약

이 실험에 사용한 Sodium dioctyl sulfonmalonate는 국내 (주)○○에서 제조하고 있다. 이 물질은 Methanol과 물(1 : 1)에 1 : 1의 비율로 혼합되어 있으며 무색의

점성이 매우 큰 물질이다. 수분함량은 > 0.2%이다.

(2) 측정기기

Sodium dioctylsulfonsuccinate 열분해특성 실험에 사용한 기기는 단열측정장치인 가속속도열량계(ARC)를 사용하였고 비단열측정에서는 시차주사열량계(DSC, PDSC), 열중량분석기(SDT)등을 사용하였으며, 열분해시 발생하는 분해가스를 확인하기 위해 열중량분석장치에 TG용 질량분석기(MS)를 연결하여 사용하였다.

(3) 실험

가속속도열량계(ARC)실험에서, Sodium dioctylsulfonsuccinate 1.55g을 Titanium Bomb(6.36g)에 넣고 공기분위기하에서 실험하였다. 측정조건은 Slope sensitivity 0.02°C/min., Heat step temp. 5°C/min, Wait time 15분, Start temp. 50°C 그리고 End temp. 450°C로 하여 측정하였다.

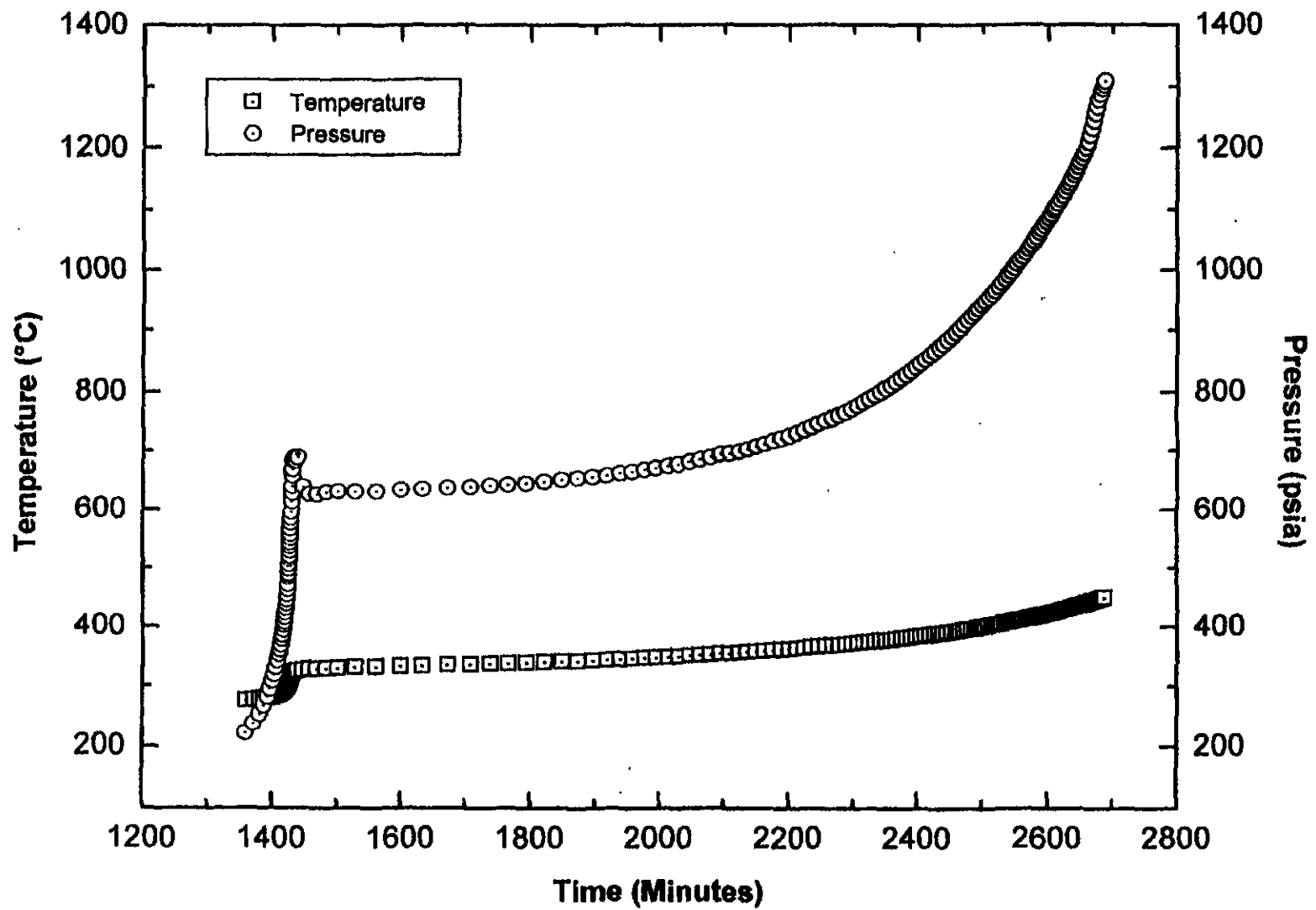
열분석실험에서는 열중량분석기(TG, DTA)을 이용한 열분해 실험만을 수행하였으며, 승온속도, 분위기기체를 각각 변화시키면서 측정하였고, 이때 발생하는 분해가스는 SDT(TG-DTA)에 연결된 TG용 MS를 이용하여 확인하였다.

다. 결 과

(1) 단열측정

(가) 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선

sodium dioctylsulfonsuccinate 1.55g을 공기분위기하에서 열분해시켰을때 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선을 [그림 4-22]에 나타내었다. 시간에 대한 발열온도는 [그림 4-22]에 나타낸 것과 같이 22시간 41분후 276.2°C에서 발열반응이 시작되어 23시간 49분후 311.34°C에 이르고 이후에는 온도가 서서히 증가하였다.



[그림 4-22] Sodium dioctylsulfonsuccinate의 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선

따라서, 열손실이 없는 완전한 단열하에서의 폭주반응에 의한 단열온도상승 ΔT_{AB} 는 $\phi=1.46$ 을 고려할 경우 대략 83.47°C 이며, 반응에 의해 도달할 수 있는 최대 온도 $T_{\max}$ 는 359.67°C 이다.

또한 이 반응에서 최대발생압력은 반응시작후 23시간 55분후 323.35°C 에서 690.4psi 였고 이후 서서히 증가하였다. 이때 발생압력은 주로 H_2O , Methanol 증기압력과 sodium dioctylsulfonsuccinate의 분해서 발생되는 분해가스(예, SO_2)에 의한 것으로 생각된다.

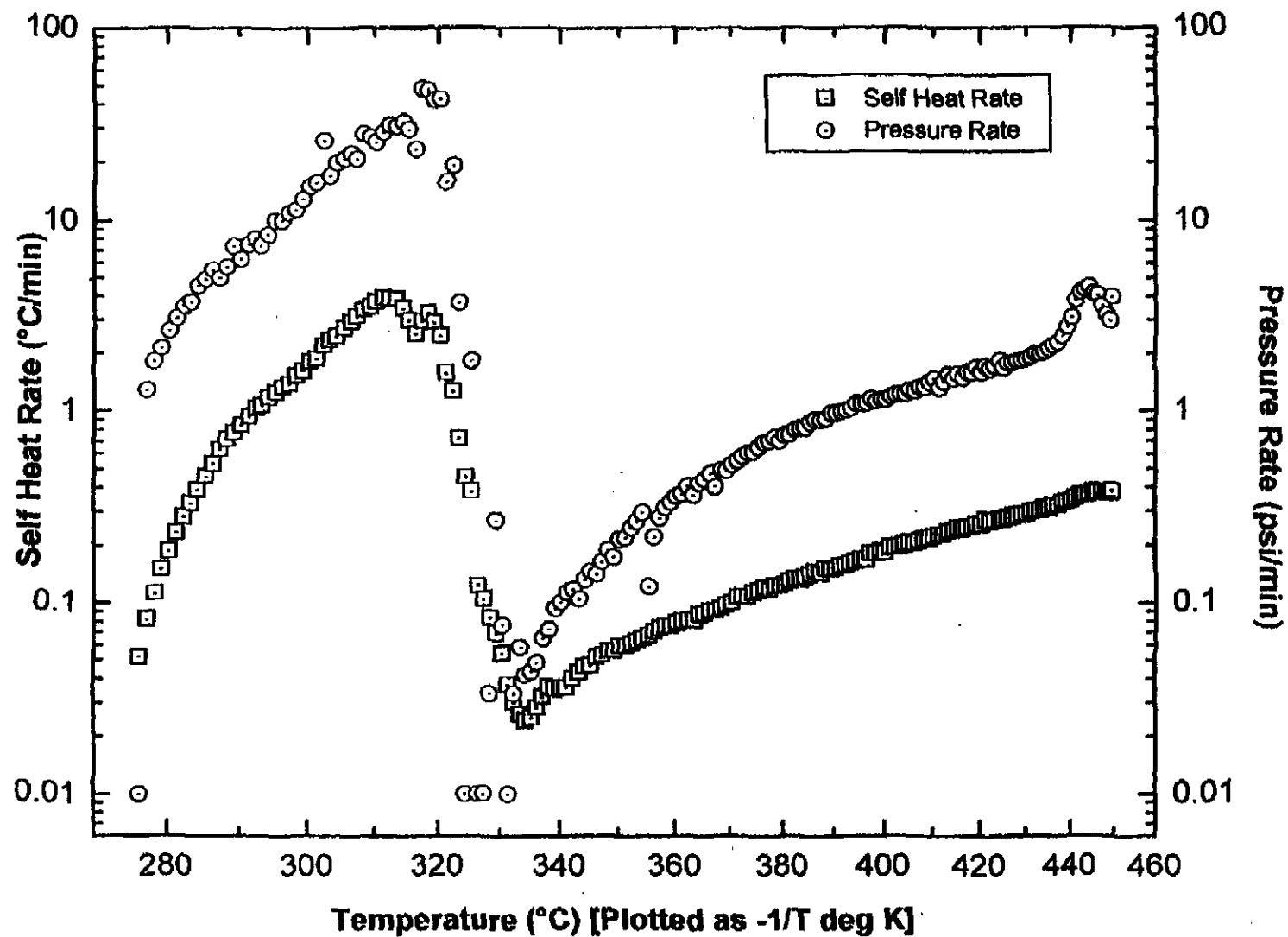
(나) 온도에 대한 발열속도 및 압력발생속도

Sodium dioctylsulfonsuccinate 열분해반응에 대해서 온도에 대한 자기발열속도 및 압력발생속도를 [그림 4-23]에 나타내었다. 이 [그림 4-23]에 의하면 자기발열속도와 압력발생속도가 서서히 증가하다가 311.34°C 부근에서 최대자기발열속도와 최대압력발생속도를 나타내고 이후 서서히 감소하다가 339.39°C 부근에서 다시 증가함을 알 수 있다. 발열곡선에서 보면, 발열개시 1시간 8분후에 최대발열속도에 도달하였으며, 이때 온도는 311.34°C 이었고 자기발열속도는 $3.93^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었다.

또한 발열속도곡선에 의하면 자기발열속도와 압력발생속도는 거의 직선관계를 보이므로 자기발열속도와 압력발생속도가 거의 일치함을 알 수 있다.

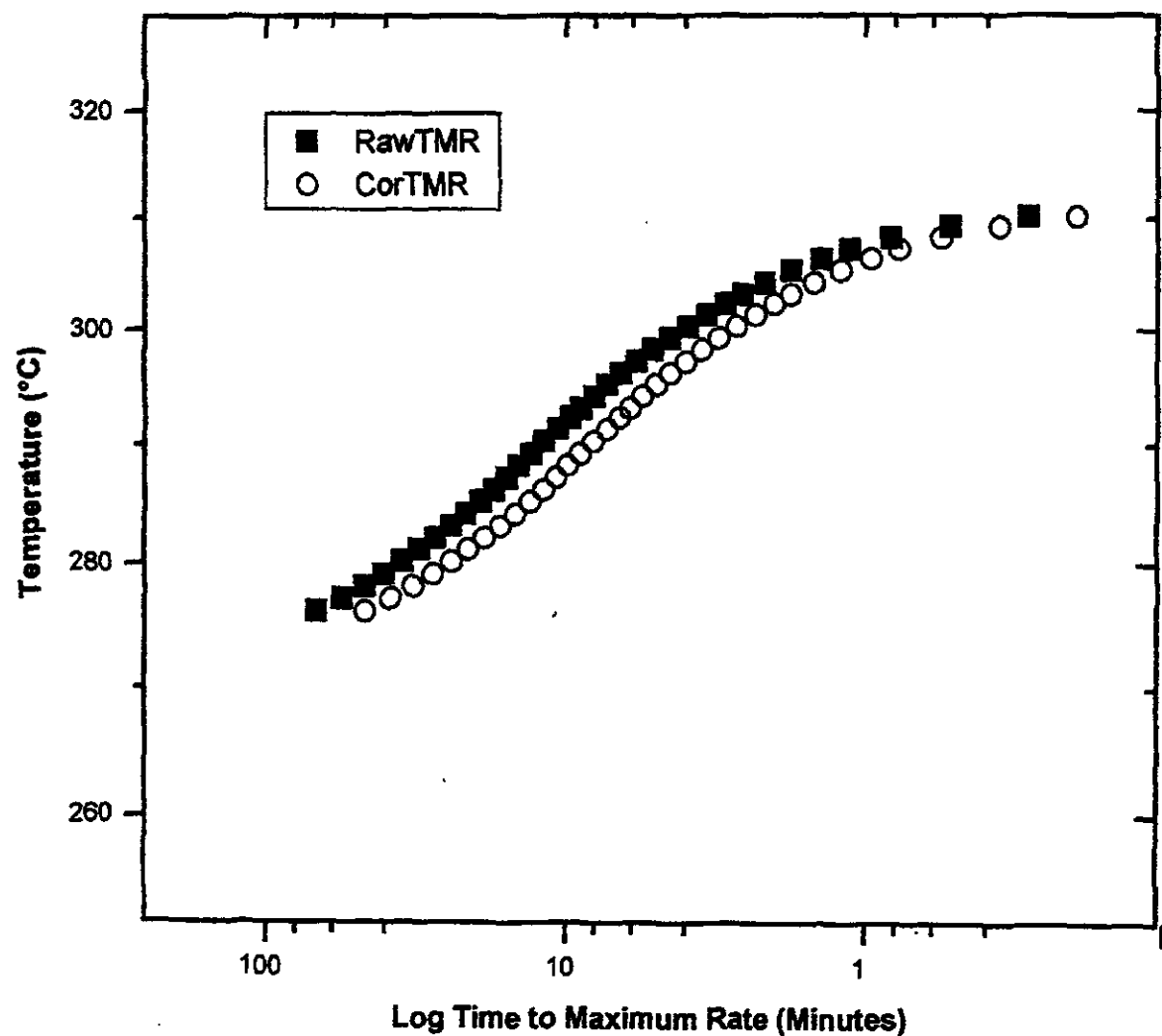
(다) 최대반응속도에 이르기까지의 시간

최대반응속도에 이르기까지의 시간(t_{mr})은 위험성을 예측하는데 중요한 요소이다. Sodium dioctylsulfonsuccinate 열분해반응에서 최대반응속도($\phi=1.46$ 일때)는 반응시작후 23시간 49분 발열개시후 1시간 8분후에 $3.931^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이었으며 열보정계수로 보정하면 발열개시후 최대반응속도에 이르는 시간은 47분으로 비교적 빠른 시간에 최대반응속도를 이르고 있다.



[그림 4-23] Sodium dioctylsulfonsuccinate의 온도에 대한 자기발열속도 및 압력발생속도 곡선

[그림 4-24]는 $\phi=1.46$ 일때 최대반응속도에 이르기까지의 시간(tmr)과 절대온도의 역수($1/T$)를 도시한 것으로 단일조건하에서 280℃로 유지하게 되면 32분 이내에 최대반응속도에 이르게 되며 ϕ 의 영향을 고려하면 $\phi=1.0$ 일때 22분 이내에 폭주반응이 일어난다고 추정할 수 있다.



[그림4-24] Sodium dioctylsulfonsuccinate의 최대반응속도에 이르기까지의 시간

(2) 열분석 측정

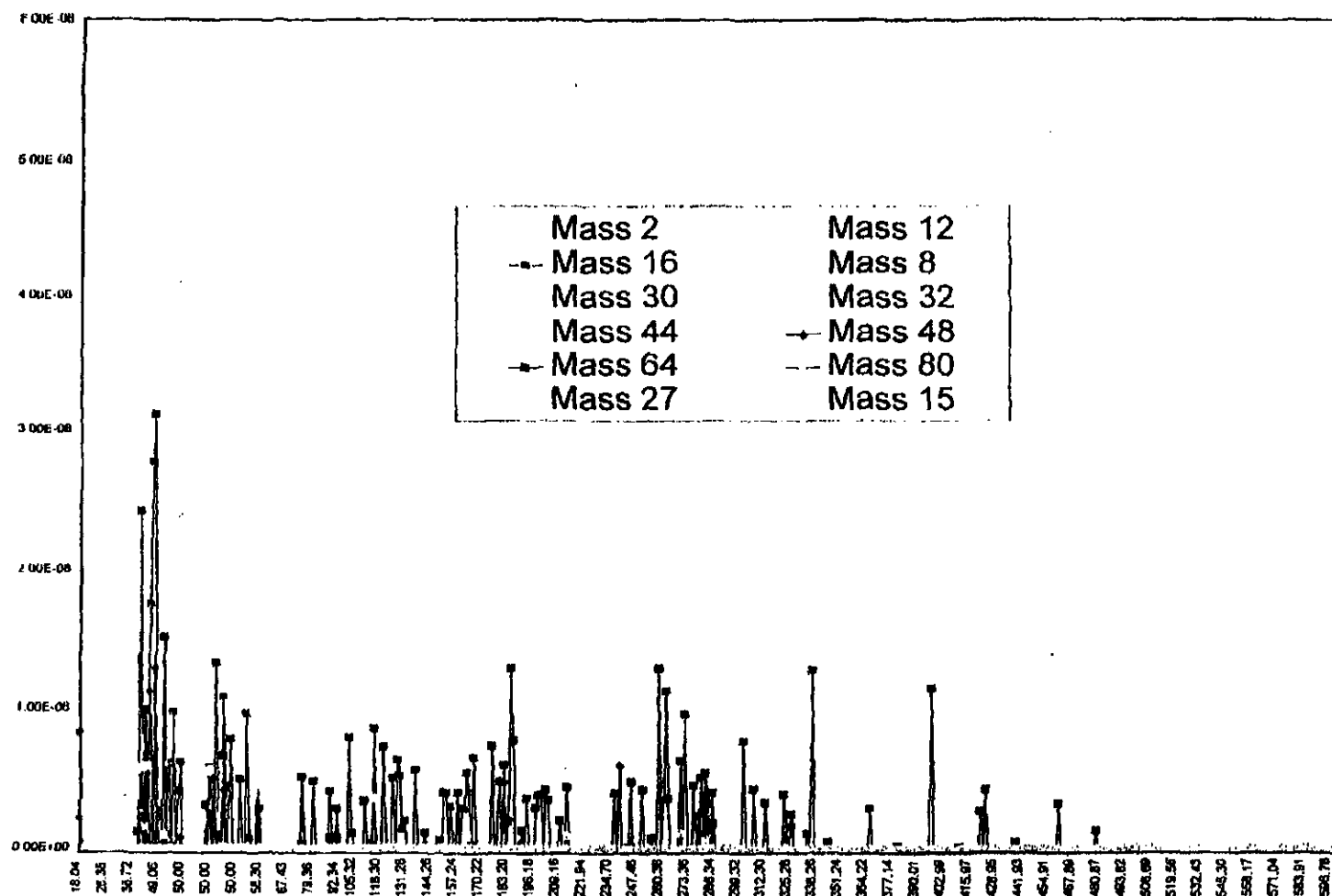
Sodium dioctylsulfonsuccinate 열분석실험에서는 열중량분석(TG-DTA)실험만을 수행하였다. 열중량분석실험에서 승온속도와 분위기기체에 대한 영향을 조사하였다. 승온속도를 5℃/min, 10℃/min, 20℃/min으로 하고 시료량을 약 20mg정도로 하였고 헬륨가스를 80ml/min유속으로 흘리면서 실험했다. 분위기기체 변화실험에서는 분위기기체를 헬륨, 질소, 공기를 사용하였으며 기체의 유속은 80ml/min으로 하였다. 또한 열중량분석 실험에서 Pt pan을 사용하였다.

승온속도 영향에 대한 실험결과 50~100℃사이에 일어나는 1차분해에서 약 20~25%의 중량감소가 일어나는데 이때는 승온속도의 영향이 크게 나타나지는 않으나 220℃~300℃사이에 일어나는 2차분해(90% 중량감소)에서는 승온속도가 클수록 분해곡선은 고온쪽으로 이동하는 경향을 나타내었다.

분위기기체 영향에 대한 실험에서 분위기기체를 헬륨, 질소, 공기로 바꾸어 실험하였으며, 이때 시료량은 18~21mg정도였으며 승온속도는 10℃/min, 분위기기체 유속은 80ml/min이었다. 실험결과 약 25%정도의 무게감소가 50~100℃사이에서 일어났는데 이때는 분위기기체에 의한 차이는 거의 없었다. 그러나 250℃ 부근에서 55~90%의 중량감소가 일어났는데, 이때는 헬륨과 질소분위기보다 공기분위기일때 더 높은 온도쪽으로 곡선이 이동하는 현상이 일어났다.

(3) 분해생성물 확인

[그림 4-25]은 승온속도 20℃/min, 시료량 19.8906mg, 분위기기체 헬륨(70ml/min) 조건하에서 열중량분석했을 때 발생하는 기체의 Mass-spectrum이다. [그림 4-25]에서 $m/e = 80, 64, 48, 16$ 으로 부터 SO_3, SO_2, S, O_2 등을 예상할 수 있고, $m/e = 15, 16$ 으로 부터 CH_4 가 발생됨을 예상할 수 있다. 이와같은 가연성, 유독 성기체는 50~100℃사이에서 주로 발생되고 있다.

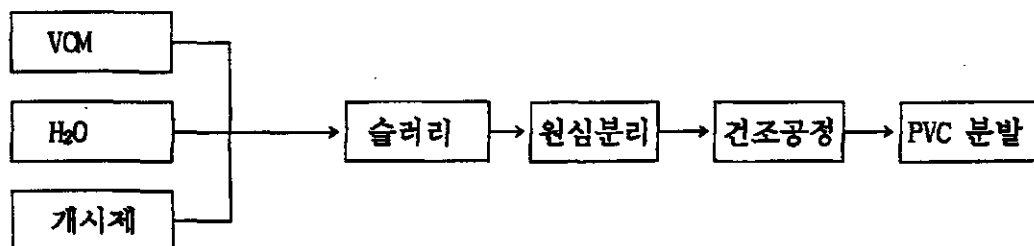


[그림 2-25] Sodium dioctylsulfonuccinate 열분해시 발생된 기체의 Mass-spectrum

6. PVC 위험성평가 실험

가. 개 요

PVC(Poly Vinyl Chloride)는 각종 수지제품을 만드는 원료로서 VCM(Vinyl Chloride Monomer)을 중합시켜 얻는데 개략적인 제조방법은 다음과 같다. VCM을 순수(H_2O)에 현탁시키고 여기에 개시제로서 과산화물(DTBP)을 neat상태로 넣고 중합시키면 고체와 물(1:1)이 섞여있는 슬러리 상태로 된다. 이것을 원심분리기를 이용하여 수분이 23~29%의 cake상태로 하고 유동건조시키면 수분 0.15%, 입자크기 150μ 의 PVC분말이 얻어진다.



[그림 4-26] PVC 제조 공정도

VCM 중합공정에서 입자형성시 표면을 보호하기 위해 poly vinyl alcohol 계통의 분산제가 들어가는데량은 VCM 10ton당 6kg정도이며 BHT, PVA, CA, AS, SI, SN 등이 있다.

개시제로서 사용되는 DTBP(Di-tert-butyl peroxide)는 벤젠이나 톨루엔과 같은 용매에 희석시켜 쓰기도 하는데 사용량은 neat상태로 VCM 10ton당 peroxide 3~4kg을 쓴다.

나. 실험방법

(1) 시약

이 실험에 사용한 PVC는 국내 ○○종합화학에서 제조하고 있으며 백색의 결정성 고체입자로서 수분 0.15%이하, 입자크기 150μ 이다. 수분에 대한 영향을 평가하는데 사용한 PVC·H₂O는 수분함량을 10%로 하였다. 실제 공정에서는 원심분리후 건조공정으로 들어가는 PVC의 수분함량은 23~29%이다. PVC·H₂O (10%)는 PVC분말 9g+순수(증류수) 1g의 비율로 만들어 사용하였다.

(2) 측정기기

본실험에 사용한 측정장치는 단열측정에서는 가속속도열량계(ARC)와 Titanium 용기(Bomb)를 사용하였으며, 비단열측정에서는 열중량분석기(TG, DTA)등을 사용하였으며, 열중량분석시 발생하는 분해가스를 확인하기 위해 열중량분석장치에 TG용 MS를 연결하여 사용하였다.

(3) 실험

가속속도열량계(ARC) 실험에서 PVC분말 1.04g을 Titanium용기(6.28g)에 넣고 공기 분위기하에서 실험하였으며, 측정조건은 Slope sensitivity 0.02°C/min, Heat step temp. 5°C/min, Wait time 15분, Start temp. 5°C 그리고 End temp. 450°C로 하여 측정하였다. PVC 수분영향 실험에서는 10%수분을 함유한 PVC 2.35g은 Titanium용기(6.60g)에 넣고 공기분위기하에서 위의 PVC와 같은 조건으로 실험하였다.

PVC 및 PVC·H₂O의 ϕ 값을 계산하기 위해 필요한 평균비열은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 측정 사용하였다.

열중량분석 실험에서는 승온속도와 분위기기체를 변화시키면서 분해시키었고,

이때 발생하는 분해가스를 TG용 MS를 이용하여 확인하여 보았다.

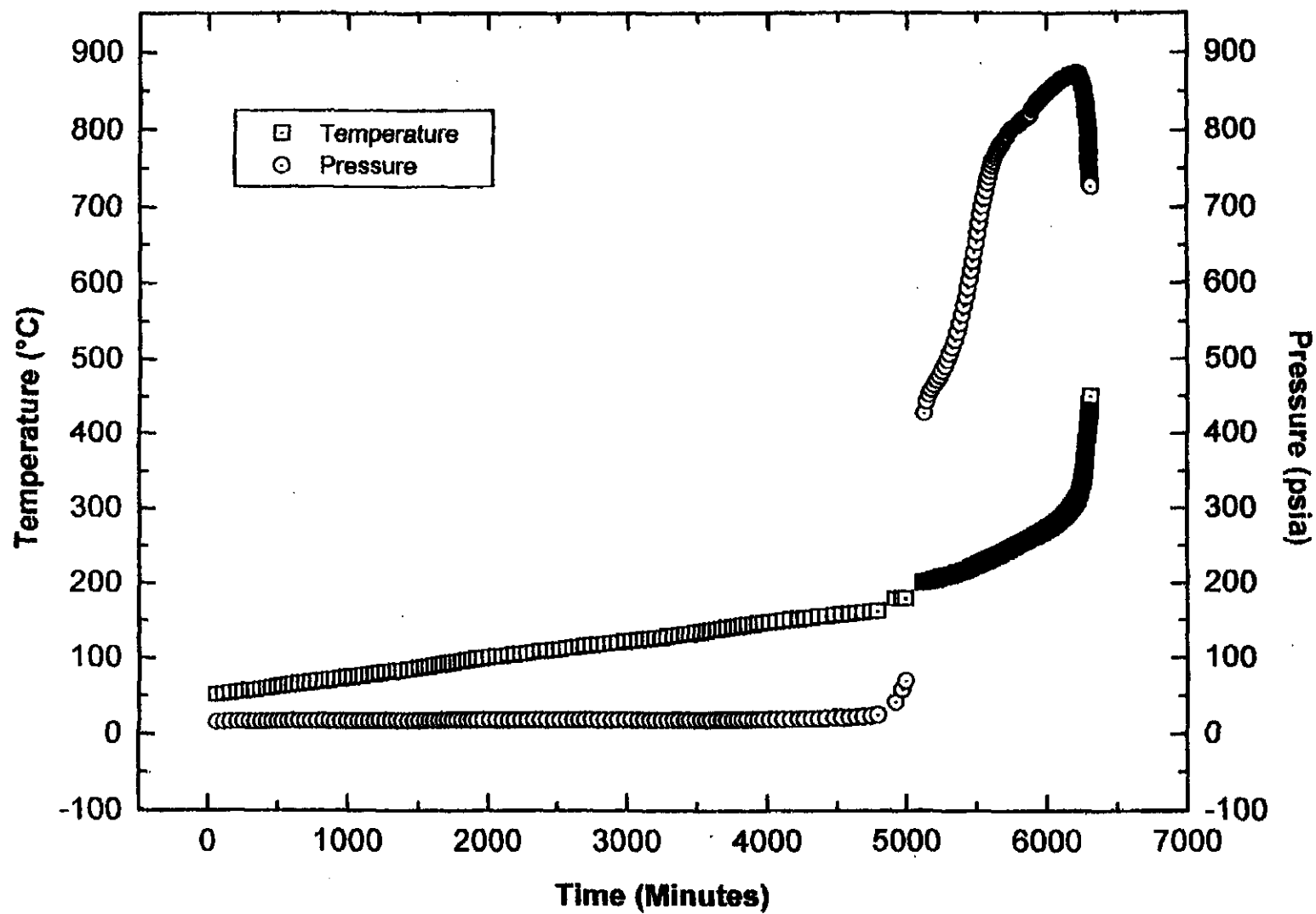
다. 결 과

(1) 단열측정

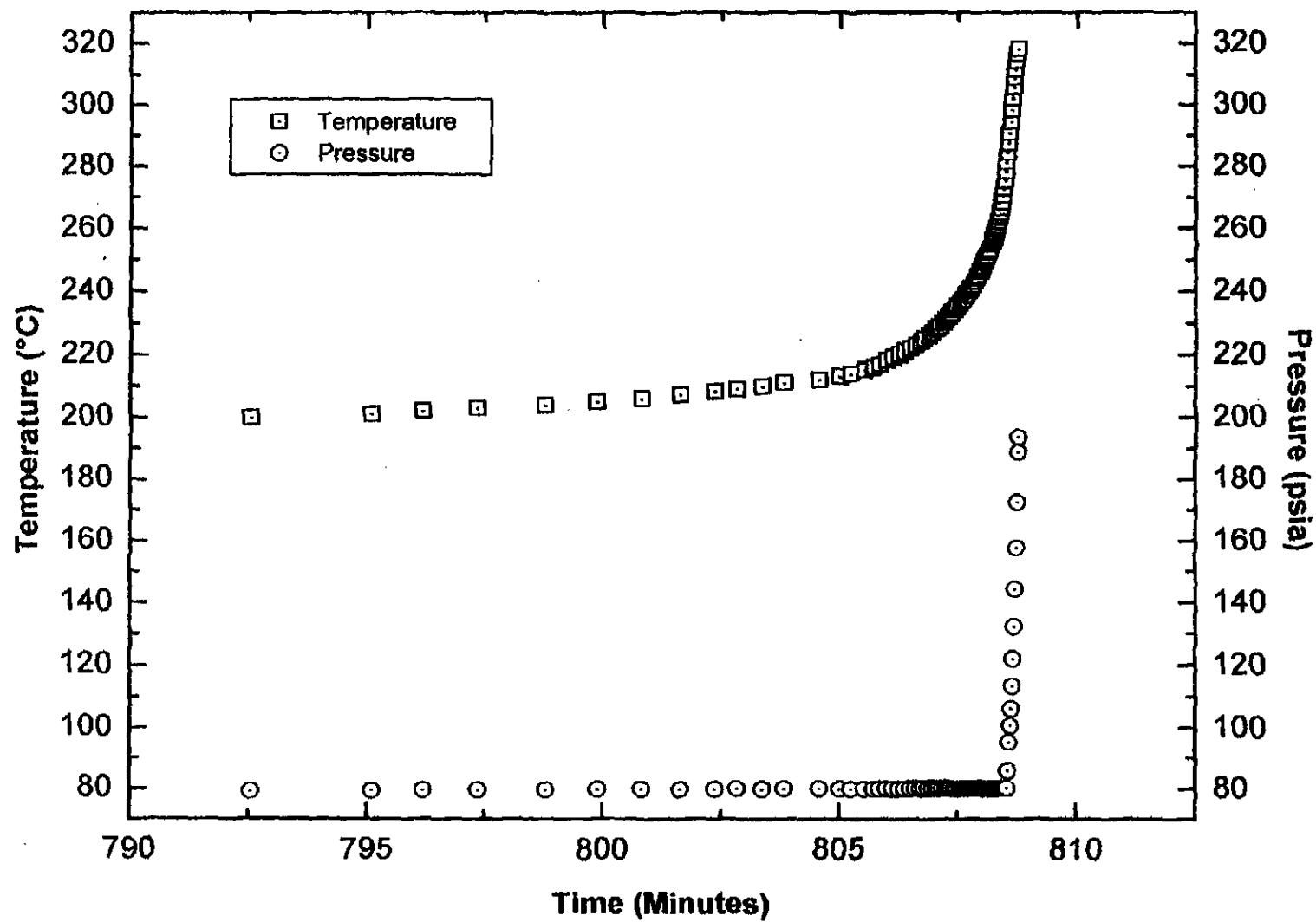
(가) 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선

PVC 열분해시킨 결과 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선을 [그림 4-27]에 나타내었다. 시간에 대한 발열온도는 [그림 4-27]에 나타난 바와 같이 반응시작 1시간 05분후 50.76℃에서 발열이 시작되어 발열개시후 84시간 22분, 199.48℃까지 자기 발열속도 0.2~0.3℃/min을 유지하며 서서히 증가하다가, 이후 온도가 급상승하여 449.84℃에 이르렀다. 이때 시간이 발열개시후 104시간 04분이었고 급격한 발열의 시작된후 19시간 42분후이었다. 즉 온도가 250.36℃증가하는데 19시간 42분이 소요되었다. [그림 4-28]은 10%물이 함유된 PVC.H₂O의 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선이다. [그림 4-28]에 나타난 바와 같이 반응시작 13시간 13분후 199.90℃에서 0.06℃/min으로 발열이 시작되어 약 12분동안 온도가 12℃증가하다가 이후 온도가 급격히 상승하여 발열개시후 13시간 29분후, 318.24℃에서 용기파열이 일어나면서 반응이 종료되었다. 급격한 온도상승이 일어나면서 용기가 파열될 때까지 4분 03초동안 105.21℃가 증가하였다.

또한 PVC 열분해반응에서 압력은 발열개시후 84시간 22분까지 압력이 아주 조금씩 증가하다가 이후 급격하게 증가하여 발열개시후 102시간 23분후, 308.58℃에서 최대압력 873.9psi을 나타냈으며, 이후 서서히 감소하여 449.84℃, 727.5psi에서 반응이 종료되었다. 압력이 급격히 상승하여 최대압력에 이르기까지 걸린 시간 (Δt)은 18시간 01분이었고 상승된 압력(Δp)이 803.9psi이었다.



[그림 4-27] PVC의 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선



[그림 4-28] PVC·H₂O의 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선

한편 10%물을 함유한 PVC·H₂O의 경우, 발열개시때 압력이 79.3psi를 나타냈는데 이는 대부분 수증기압력으로 생각된다. 발열개시후 16분 02초동안 압력의 변화는 거의 없었고 온도만 199.9℃에서 290.79℃로 90.89℃ 증가하였다. 이후 압력은 급상승하여 318.24℃, 193.7psi를 나타내고 용기가 파열되었다. 이때 소요된 시간(Δt)이 12초, 온도상승(ΔT)이 30.77℃, 압력상승(ΔP)이 107.8psi이었다.

PVC 열분해시 급격한 압력상승시 온도에 대한 압력상승비는 0.74psi/min이었으나, 10%물이 함유되었을 때는 압력상승속도가 539psi/min로 PVC 보다 훨씬 압력상승속도를 갖는다. 이와같이 이후 짧은시간에 급격한 압력상승으로 인하여 용기가 파열된 것으로 추정된다.

○○종합화학에서 PVC건조공정에서 운전온도가 140℃이므로 안전하다고 생각되지만 급격한 분해가 일어나는 제반조건 즉, 단열조건하에서 온도가 280℃를 넘는다면 급격한 압력상승에 의한 폭발도 생각할 수 있다.

PVC의 경우, 용기 등으로서 열손실이 없는 완전한 단열하에서의 폭주반응에 의한 단열온도상승 ΔT_{AB} 는 최종단열온도를 447.67℃, 발열개시온도를 199.48℃, $\phi = 1.79$ 을 고려할 때 443.27℃이며, 도달할 수 있는 최대온도, T_{max} 는 642.75℃로 매우 높다.

(나) 온도에 대한 발열속도 및 압력발생속도

PVC 열분해반응에 대하여 온도에 대한 자기발열속도 및 압력발생속도를 [그림 4-29]에 나타내었다. 이 그림에 의하면 발열개시후 82시간 13분동안 자기발열속도 0.02~0.03℃/min, 압력발생속도 0.01psi/min을 나타내다가 이후 자기발열속도는 반응이 종료될 때(449.84℃)까지 계속증가하여 속도가 3.285℃/min이었으며, 압력발생속도는 199.48℃에서 최대압력발생속도 2.76psi/min을 나타내고 이후 감소하여 309.62℃에서 0.01psi/min을 나타내었다.

10% 물이 들어있는 PVC·H₂O의 경우 반응시작 13시간 13분후 자기발열속도 0.06℃/min으로 발열이 시작되어 용기파열로 반응이 중지될때까지 계속 증가하였으며, 최대자기발열속도는 194.5℃/min이었으며, 압력발생속도는 발열개시후 16분 동안 0.01psi/min의 압력상승속도를 나타내다가 이후 급격히 상승하여 용기가 파열될 때까지 증가하였으며, 용기가 파열될때 압력발생속도는 815.0psi/min이었다.

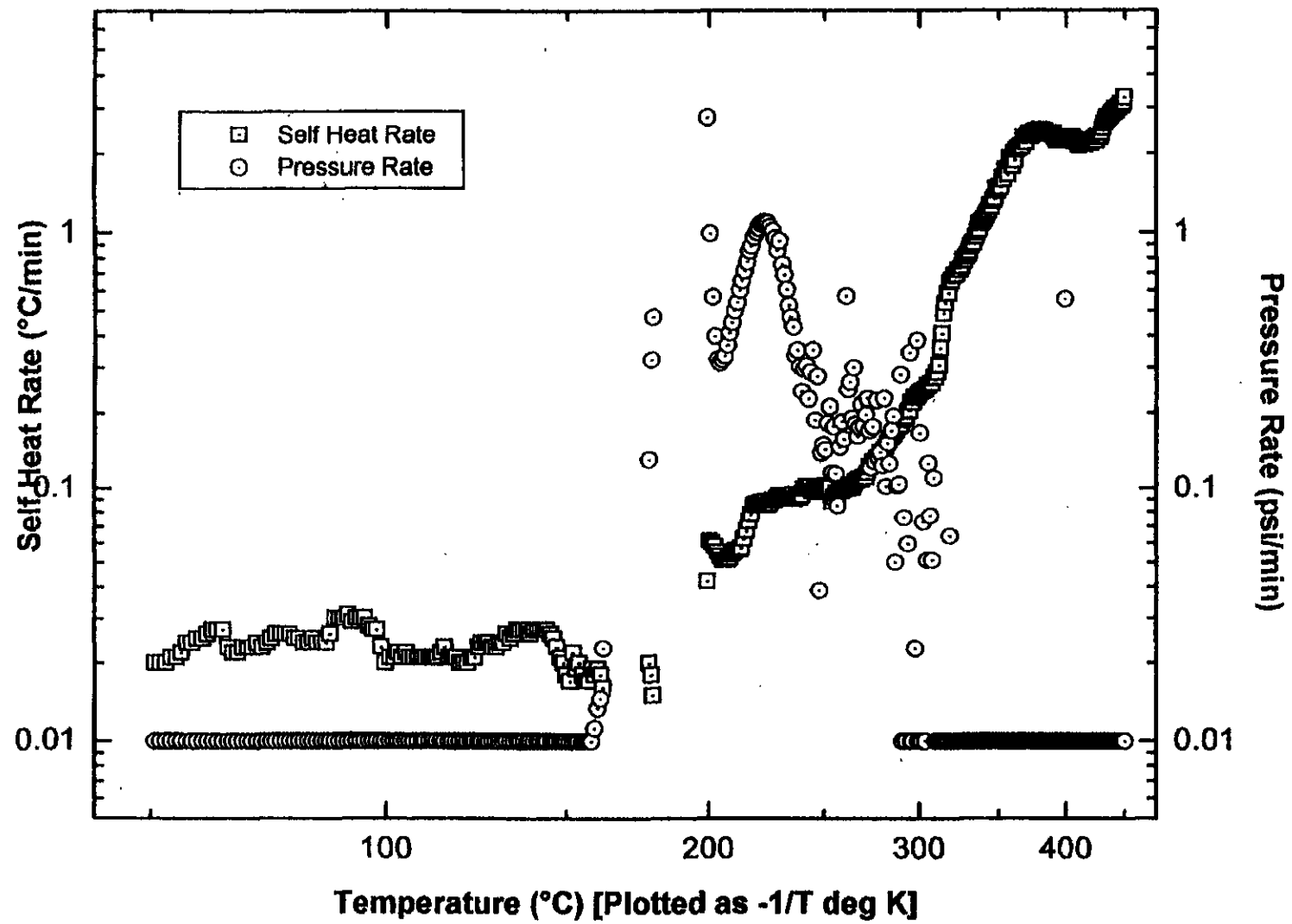
(다) 최대반응속도에 이르기까지의 시간

PVC 및 PVC·H₂O의 경우 최대반응속도에 이르기까지의 시간에 대하여 도시하면 [그림 4-30] 및 [그림 4-31]와 같다. PVC($\phi=1.786$)의 경우 250℃로 온도를 유지하면 약 550분, ϕ 값을 고려하면 $\phi=1.0$ 일때 약 307분이내에 폭주반응이 일어나는데, 수분이 10%함유된 PVC·H₂O($\phi=1.18$)의 경우, [그림 4-31]를 보면 200℃로 온도를 유지하면 약 11분, $\phi=1.0$ 에 대하여 10분이내에 폭주반응에 이르게 됨을 알수 있다. 이와같이 폭주반응에 이르는 시간(tmr)에 현격한 차이가 있는 것은 수분의 영향이라고 평가할 수 있다.

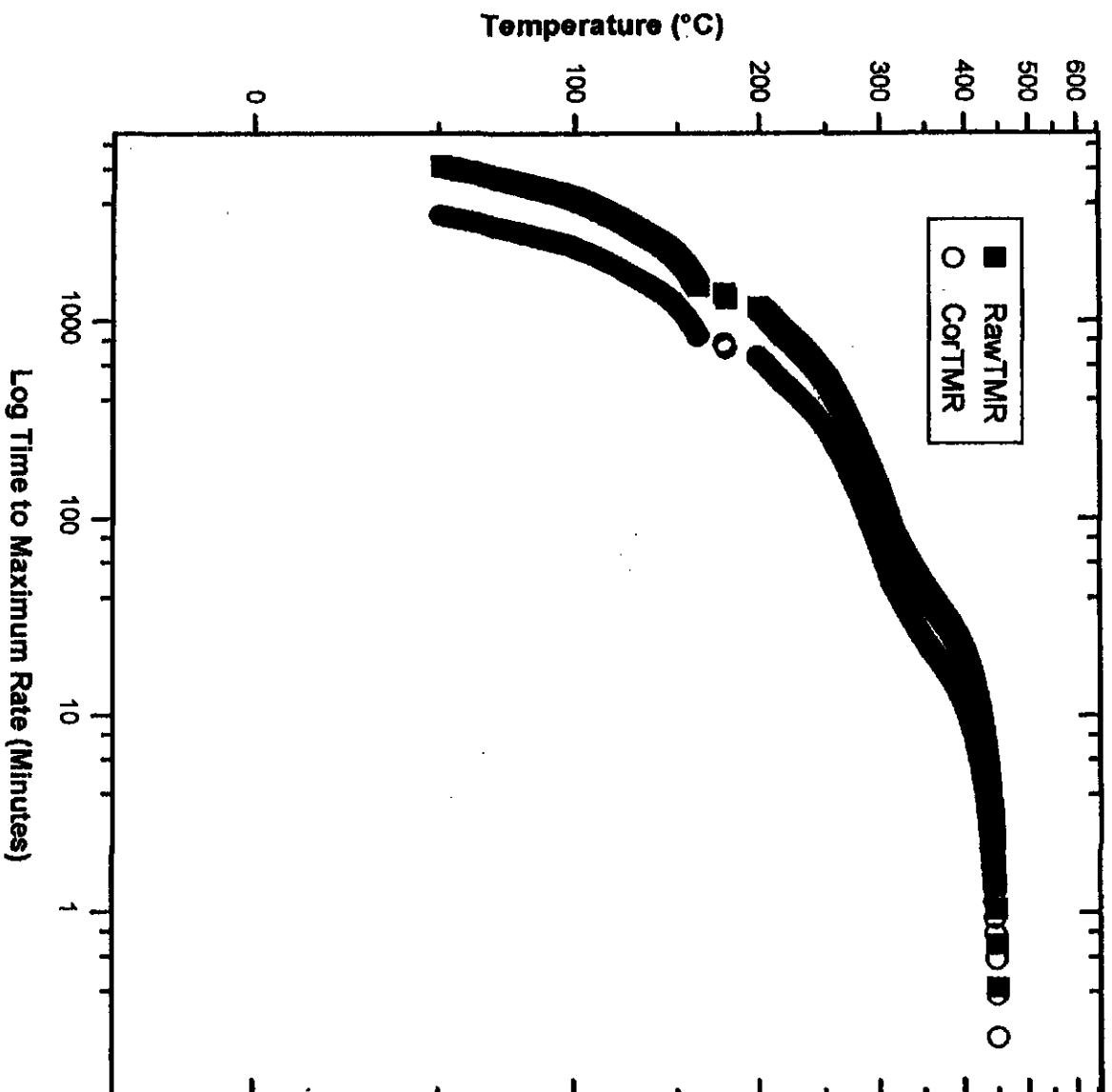
(2) 열분석 측정

열중량분석에서 승온속도와 분위기기체를 변화시키면서 측정하였다. 승온속도를 5, 10, 20℃/min, 분위기기체를 헬륨, 질소, 공기로 변화시켰다. 이때 사용한 PVC의 유리전이온도(Tg)는 86.98℃이었고 개방용기를 이용하여 측정하였다.

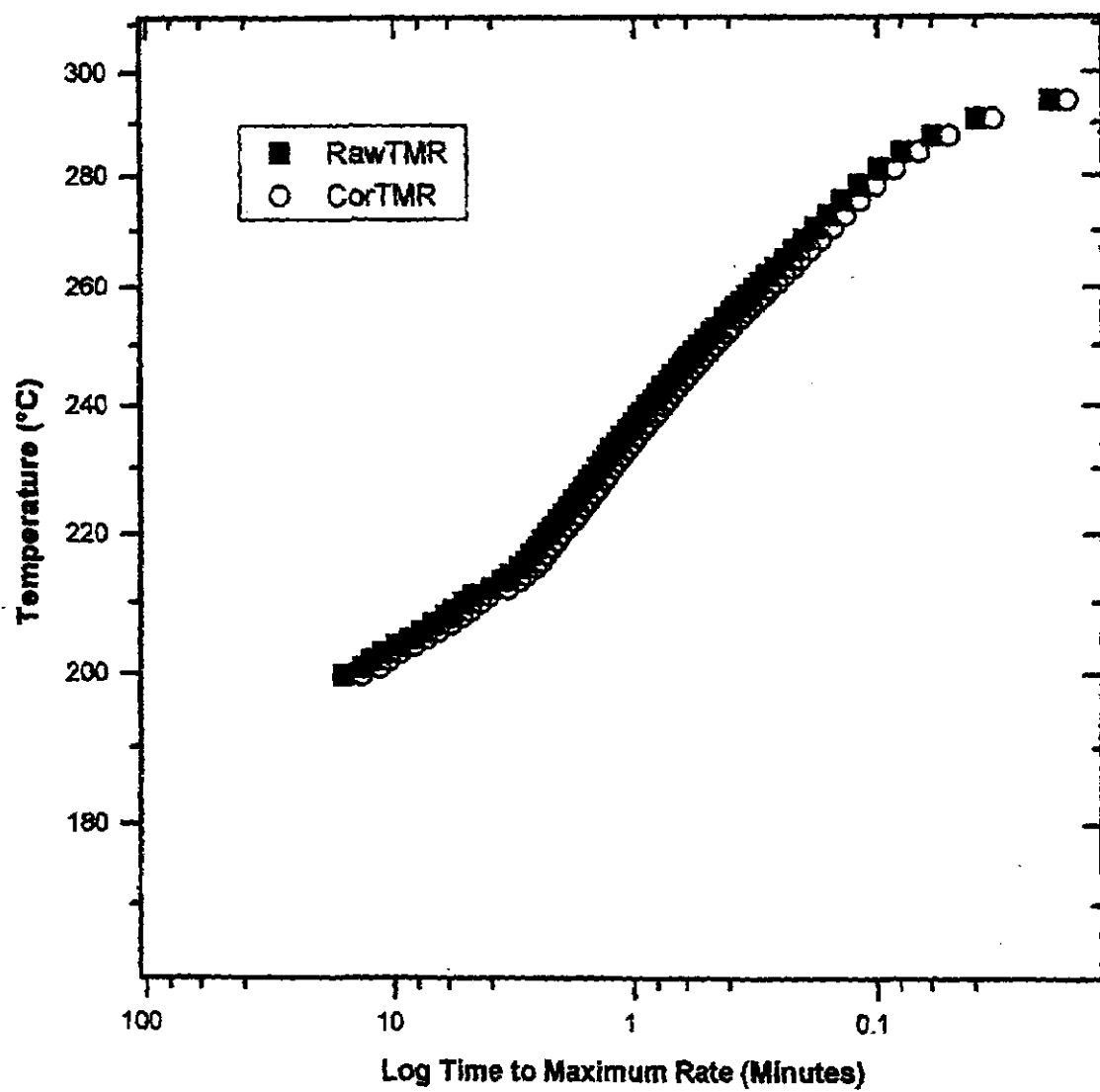
PVC 및 10% 수분함유 PVC·H₂O의 열분해시 승온속도 및 분위기기체의 변화에 대한 영향을 조사하였다. 승온속도를 5℃/min, 10℃/min, 20℃/min로 하고 분위기기체를 헬륨, 질소, 공기로 변화시켰을 때, 승온속도 및 분위기기체의 변화에 의한 분해온도나 분해패턴의 변화는 거의 없었고, PVC 및 PVC·H₂O 모두 승온속도가 클수록 잔류물의 량이 증가하는 경향이 있다.



[그림 4-29] PVC의 온도에 대한 자기발열속도 및 압력발생속도



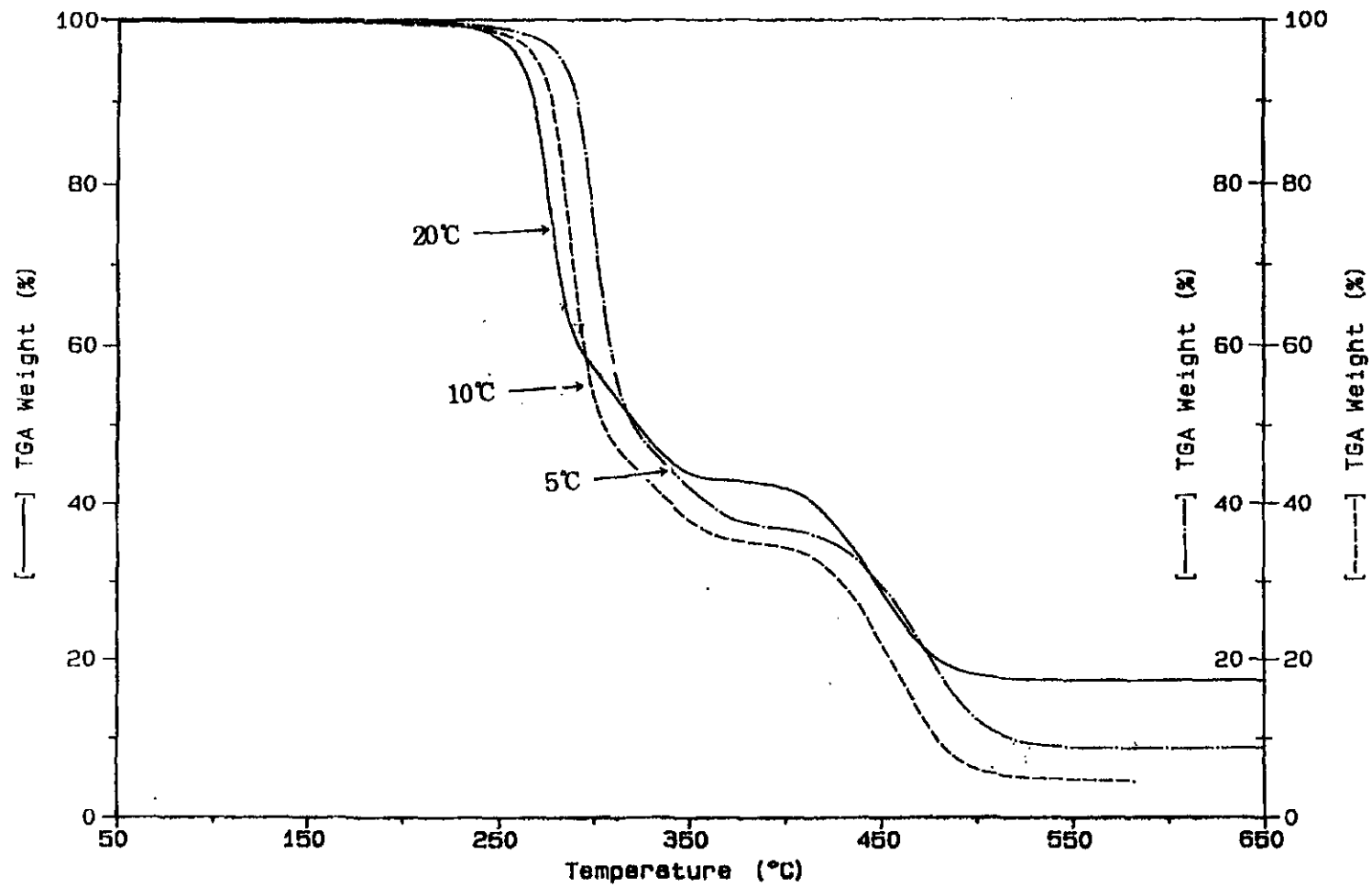
[그림 4-30] PVC의 최대반응속도에 이르기까지의 시간



[그림 4-31] PVC · H₂O의 최대반응속도에 이르기까지의 시간

(3) 분해생성물 확인

PVC 및 PVC·H₂O 열분해시 발생하는 분해생성물을 열중량 분석기에 연결된 TG용 MS를 이용하여 확인하여 보았다. 이때 열분해 조건은 PVC, PVC·H₂O 각각 승온속도 5℃/min 및 10℃/min로 하였으며, 시료량은 9.9815mg, 6.6358mg이었고 분위기기체는 헬륨이고 유속은 80ml/min이었다. mass-spectrum에서 m/e=35, 36, 37, 38피크에 있는 것으로 부터 HCl 및 Cl이 존재하는 것으로 확인되었다. m/e=71.72피크로 부터 Cl₂가 존재하는 것으로 추정가능하고 m/e=62 부근에 피크들로 부터 vinyl chloride 모노머가 아닌가 추측된다. PVC와 PVC·H₂O 분해생성물의 mass 패턴은 비슷하나 차이점은 PVC에 수분이 10% 들어있는 PVC·H₂O 일때 PVC보다 낮은 온도에서 분해생성물이 발생된다([그림 4-32]).



[그림 4-32] PVC 열중량분석시 승온속도변화에 대한 영향곡선

7. PVC 분산제 위험성평가 실험

가. 개 요

염화비닐모노미(VCM) 현탁중합시 사용되는 분산제로서는 BHT, PVA, CA, AS, SI, SN 등이 있는데, 이들은 주로 Poly vinyl alcohol과 실리콘이 주성분이다. VCM중합시 분산제의 역할은 입자형성시 입자가 응집되지 않고 균일하게 하며 폼(foam)을 제거하고 스케일(scale)을 방지하여 가공조건을 좋게 한다. 시료량은 VCM 10ton당 6kg(0.06%)을 사용한다. 이와같은 분산제는 비교적 열에 안정하지만 단열 및 비단열 조건하에서 열에 대해 어떠한 거동을 하는지 알아보코자 하였다.

나. 실험방법

(1) 시약

이 실험에서는 ○○종합화학에서 수집한 분산제 중 PVA, SN, CA를 갖고 단열 실험을 PVA와 SI를 갖고 열분석실험을 하였고 열중량분석 실험에서는 PVA와 CA를 사용하였다. 이들은 대부분 결정성 고체상태이었다.

(2) 측정기기

본 실험에서 사용한 측정장치는 단열측정에서는 가속속도열량계(ARC)를 사용하였고 비단열측정에서는 시차주사열량계(DSC, PDSC), 열중량분석기(TG-DTA)등을 이용하였다.

(3) 실험

가속속도열량계(ARC) 실험에서 PVA, SN, CA를 각각 1.58g, 1.57g, 1.55g을 Titanium 용기(Bomb) 6.45g, 6.37g, 6.36g에 넣고 공기 분위기하에서 실험하였으

며, 측정조건은 Slope sensitivity 0.02℃/min, Heat step temp. 5℃/min, Wait time 15분 등 표준조건으로 하였고 Start temp.을 PVA, SN은 200℃, CA는 50℃로 하였고 End temp.은 모두 450℃로 하였다.

열분석실험에서는 PVA는 승온속도 영향을 SI는 승온속도와 분위기기체(공기)의 압력변화에 대한 영향을 조사했다. 열중량분석 실험에서는 PVA와 CA의 승온속도의 변화에 대한 분해곡선의 변화에 대해서 조사했다.

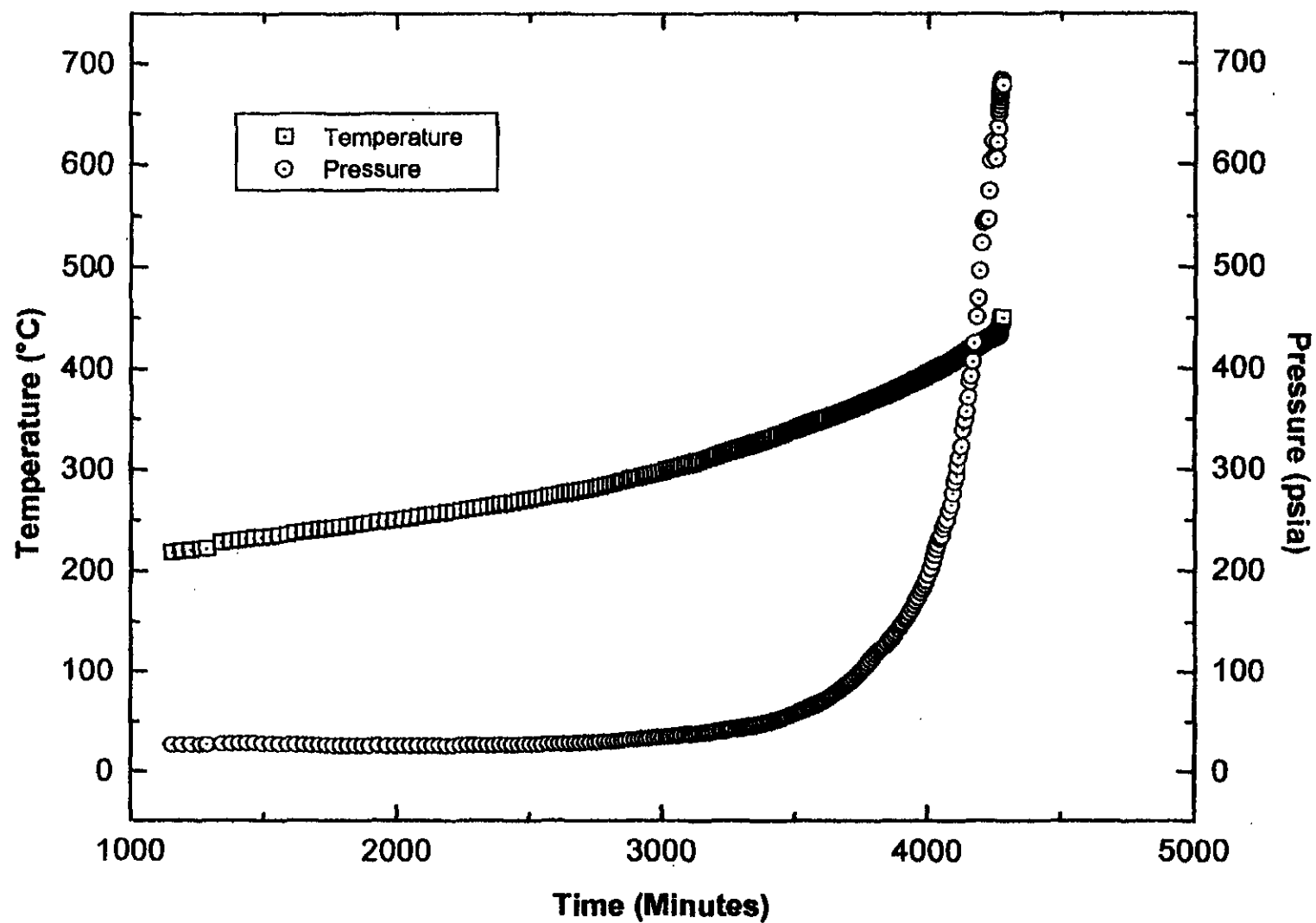
다. 결 과

(1) 단열측정

(가) 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선

VCM(vinyl chloride monomer) 현탁중합시 분산제로서 사용되는 CA의 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선을 [그림 4-33]에 나타내었다. 시간에 대한 발열온도는 [그림 4-33]에 나타난 것과 같이 반응시작 19시간 16분후 218.47℃에서 반응이 종료될 때까지 계속해서 증가하였다. 이때 발생된 압력은 발열개시때 27.2psi에서 서서히 증가하다 발열개시후 55시간 27분, 375.34℃부터 급격히 증가하여 448.26℃에서 최대압력 683.5psi을 나타내며 종료되었다. 이 열분해반응에서 설정된 반응 종료온도가 450℃이어서 반응이 449.87℃에서 반응의 종료된 것이지 CA의 열분해 반응이 종료된 것으로 생각되지는 않는다. 따라서 이 반응을 계속 진행시켰으면 압력을 더 크게 되었을 것으로 생각된다.

CA와 같은 분산제인 PVA 및 SN에 대한 열분해실험에서 반응조건인 50~450℃ 범위에서 온도가 증가함에 따라 압력이 서서히 증가하는 형태를 나타내었다. PVA의 경우 반응시작후 4시간 54분, 205.06℃에서 발열이 시작되었으며, 이때의 압력을 87.5psi이었다.



[그림 4-33] 분산제·CA의 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선

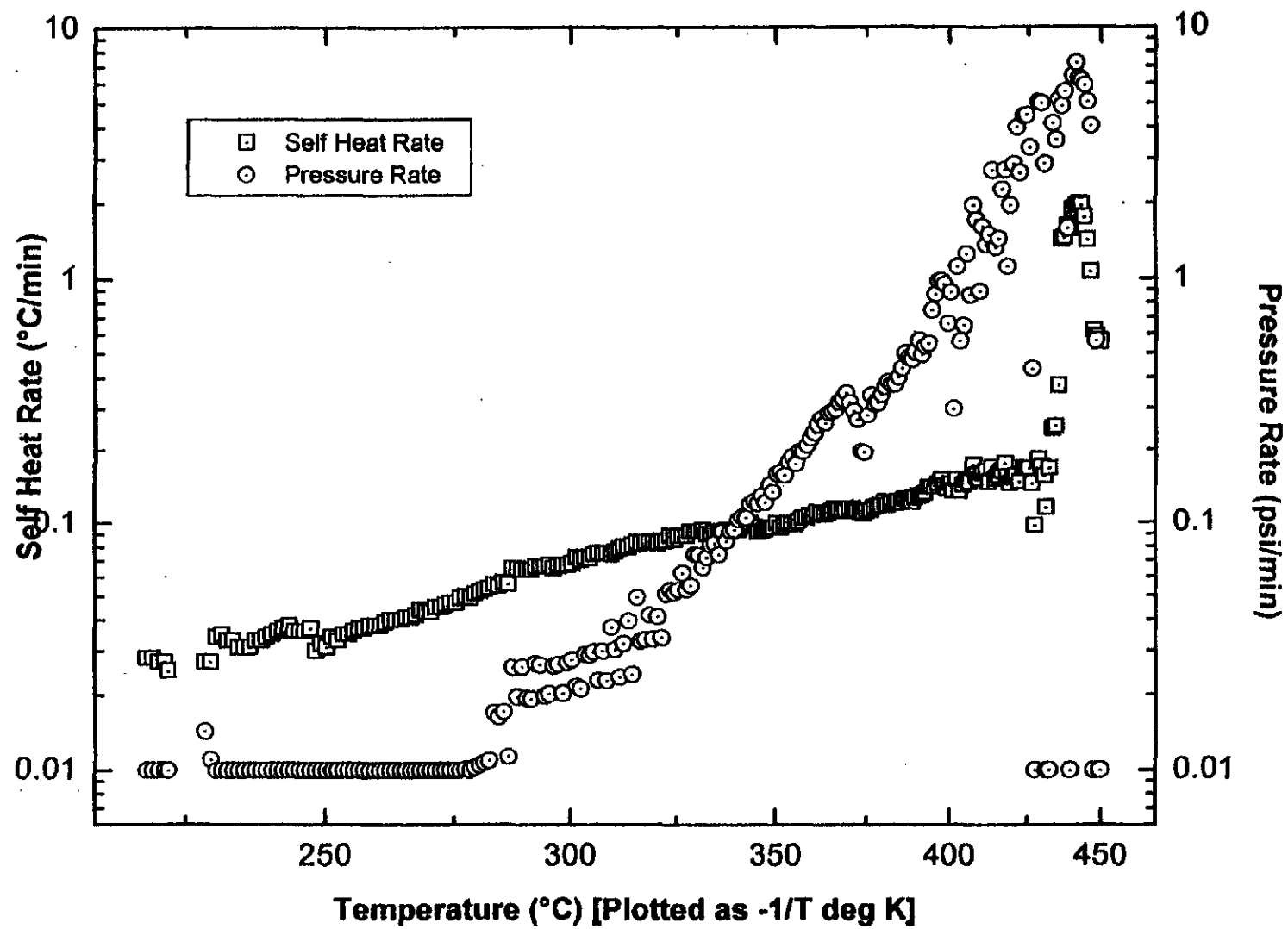
이후 450.01℃에서 종료될 때까지 온도는 서서히 증가하였고 종료시 압력 또한 667.4℃로 서서히 증가되었다. SN의 경우도 반응시작 18시간 55분후, 278.47℃에서 발열이 시작되었고 이때의 압력은 30.8psi이었다. 이후 발열온도와 압력을 서서히 증가하여 반응이 종료되었을 때 온도는 449.95℃이었고 압력은 115.9psi이었다. 분산제인 CA, PVA 및 SN 모두 반응설정온도(50~450℃) 범위에서 반응이 완결되지 않고 계속 진행중임을 알 수 있다. 시간에 대한 발열온도 및 압력곡선으로 부터 설정온도 범위에서 분산제는 열에 대해 비교적 안정하나 만약 온도가 이 설정온도범위를 넘어 고온으로 간다면 위험할 수도 있다는 것을 보여주고 있다.

(나) 온도에 대한 자기발열속도 및 압력발생속도

분산제 CA는 반응시작후 19시간 16분후, 218.47℃에서 자기발열속도 0.028℃/min으로 발열을 시작하여 발열개시후 51시간 54분후인 442.40℃에서 최대자기발열속도 1.980℃/min을 나타내고 이후 감소되었다([그림 4-34]). 최대압력발생속도는 441.39℃에서 7.22psi/min을 나타내고 이후 감소하였다. PVA의 경우에는 448.38℃에서 최대자기발열속도 0.704℃/min을 나타내었고 최대압력발생속도는 4.15psi/min이었다. SN의 경우 반응종료온도인 449.95℃에서 최대자기발열속도 0.299℃/min이었고 최대압력발생속도는 0.29psi/min이었다.

(다) 최대반응속도에 이르기까지의 시간

분산제 CA($\phi=1.63$)의 경우 발열개시후 51시간 54분후, 442.40℃에서 최대반응속도를 나타내었다. $\phi=1.0$ 에 대하여 보정하면 최대반응속도에 이르기까지의 시간은 31시간 51분이 된다. PVA 및 SN의 경우는 반응설정온도 범위내에서 반응이 완결되지 않고 진행중이었으므로 최대반응속도를 결정한다는 것은 의미가 없는 것으로 생각된다.



[그림 4-34] 분산제 CA의 온도에 대한 자기발열속도 및 압력발생속도 곡선

(2) 열분석 측정

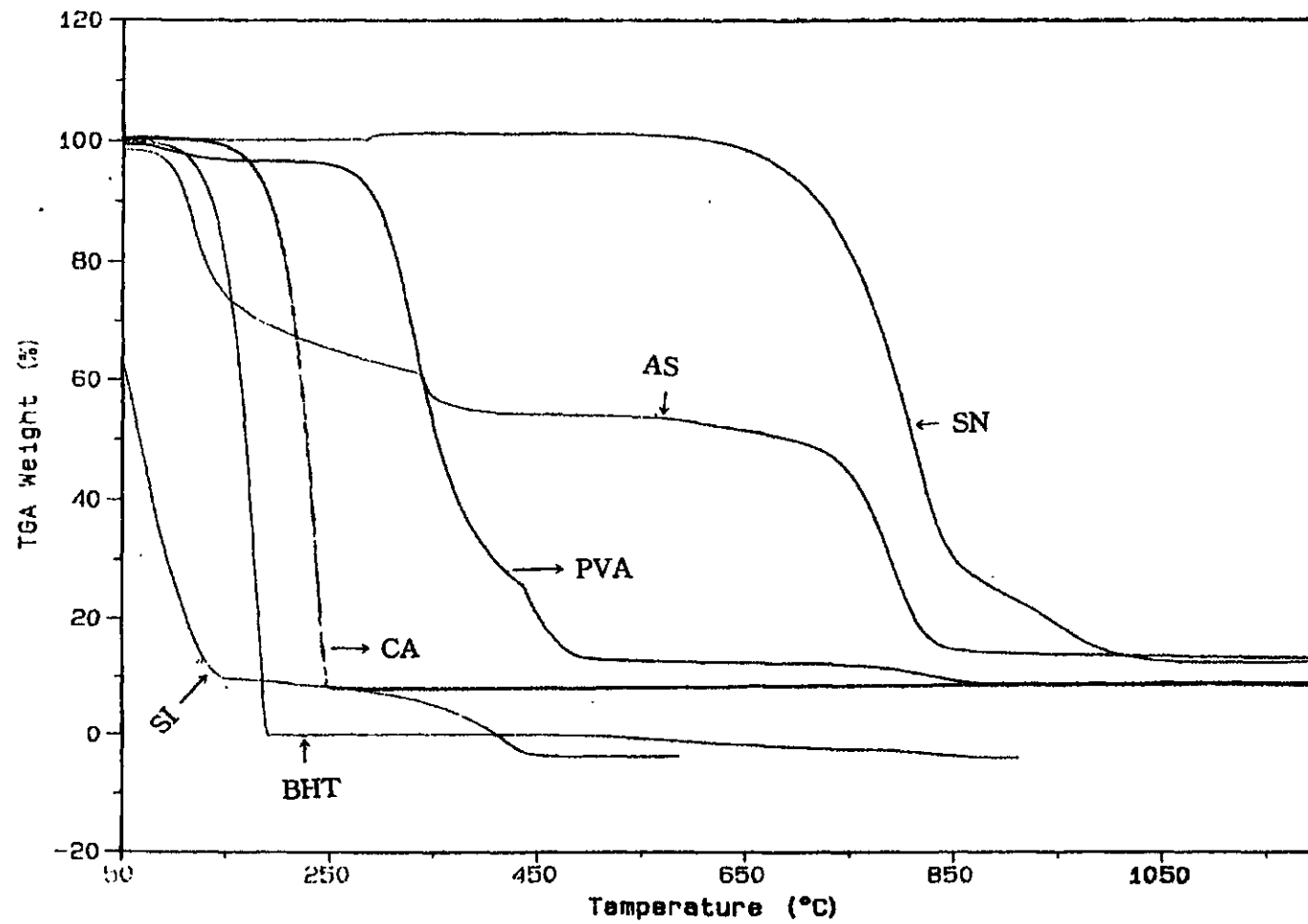
(가) 시차주사열량계(DSC, PDSC)

분산제 PVA에 대해 공기 분위기하에서 분위기기체압력에 대한 발열개시온도 및 발열량의 변화에 대해서 알아 보았다. 이때 분위기기체의 압력은 0, 7, 14kg/cm²로 변화시키었으며 승온속도는 20℃/min, 개방형 시료용기를 사용하였다.

<표 4-3>에 그 결과를 나타내었는데, 이표로 부터 분위기기체인 공기의 압력이 증가할수록 발열개시온도는 더 낮아지고 발열량은 증가함을 알 수 있다. 이것은 만약 어떤 화학반응이 공기 분위기하에서 진행된다면 반응압력이 증가할수록 더욱 더 위험하다는 것을 보여준다. 분산제 SN의 경우에도 압력이 커질수록 발열개시온도는 더 낮아지고 발열량은 커진다. CA는 승온속도가 5, 10, 20℃/min로 커질수록 발열개시온도는 높은 온도쪽으로 이동하고 발열량도 증가한다.

<표 4-3> PVA 분산제에 대한 열분석 데이터

물질명	시료량 (mg)	분위기 기 체	압 력 (kg/cm ²)	승온속도 (℃/min)	발열개시온도		발열량 (J/g)
					Ta(℃)	To(℃)	
PVA	0.90	공기	0	20	242.0	257.1	89.1
	0.85	"	7	20	236.0	247.1	573.8
	1.11	"	14	20	218.0	233.9	645.2
SN	3.17	헬륨	0	5	355.4	385.9	174.6
	2.50	"	0	10	404.0	404.6	423.9
	3.70	"	0	20	409.4	410.5	619.0
	3.07	공기	0	20	398.4	400.4	349.0
	3.17	"	7	20	402.3	403.6	407.5
	3.26	"	14	20	417.4	425.6	653.1



[그림 4-35] PVC분산제 열중량분석시 온도에 대한 중량감소 곡선

(나) 열중량 분석

[그림 4-35]을 분산제 BHT, CA, PVA, SI, AS, SN 열중량분석시 온도에 대한 중량감소 그림이다. 이 그림으로 부터 이들 분산제는 $SI < BHT < CA < PVA < AS < SN$ 순으로 분해온도가 고온쪽으로 이동함을 알 수 있다. 즉 위의 순서로 열에 대해서 안정하다고 할 수 있다. 이중에서 에멀전형태의 SI는 휘발성 용제에 PVA와 CA를 승온속도를 변화시키면서 분해시켰을때, 승온속도가 5, 10, 20℃/min로 커질수록 분해곡선을 고온쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다.

제 5 장 결론 및 고찰

화학물질의 열 위험성을 평가하는 것은 폭발·화재를 방지하기 위해서는 아주 중요한 사항중의 하나라 할 수 있다. 이를 위해서 폭발·화재를 야기하는 각종 위험성을 나타내는 인자를 찾아내고 측정 평가할 수 있는 위험성평가는 화학물질로 인한 폭발·화재를 방지하는데 필수적인 사항이라고 할 수 있다.

국내 화학공업의 발전과 더불어 수입에 의존하던 화학물질을 자체개발하여 생산하는 경우에는 위험성에 대한 평가가 함께 이루어져 설비의 보완은 물론 예방 및 방호장치등을 완벽하게 검토하여야 한다. 또한 신공정에 처음 물질을 도입하여 사용할 경우에는 예상하지 못한 사고가 일어날 수 있으므로 물질에 대한 위험성 평가가 반드시 선행되어야 한다.

본 연구에서는 주로 열분해위험성 평가에 관한 실험적 방법, 즉 단열상태에서 화학물질의 위험성평가는 가속속도열량계(ARC)를 이용한 측정을 그리고 비단열 상태에서의 위험성평가는 열분석 측정(DSC, PDSC, TG)을 중심으로 그 평가방법을 광범위하게 검토하고, 열분해시 발생하는 분해가스를 확인하기 위해 열중량분석기(TG)에 질량분석기(Mass spectrometer)가 연결된 동시 측정장치를 이용하여 연속적으로 분석하였다.

위험성 평가실험에 사용된 물질은 국내사업장에서 생산되고 있는 물질로 삭카리 중간체로 쓰이는 o-Toluenesulfonamide (o-TSA) 등 9종의 물질을 선정하여 실험을 수행하였는 바 요약된 결과는 다음과 같다.

구 분	DTBP(CSD)	DTBP	o-TSA	p-TSA	계면활성제
열보정 계수(ϕ)	1.423	1.26	1.488	1.17	1.46
발열개시온도(T_0), $^{\circ}\text{C}$	102.13	114.06	295.54	201.24	276.20
T_0 에서 자기발열속도 (m_0), $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	0.006	0.012	0.174	0.105	0.052
T_0 에서 압력(P_0), psi	23.5	38.6	131.6	20.5	222.6
최대자기발열속도, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$	7.583	5.562	4.0	1.246	3.931
최대자기발열속도에 서의 온도 $^{\circ}\text{C}$	185.25	181.10	332.56	294.40	311.34
최대자기발열속도에 서의 압력 psi	460.7	436.2	268.5	111.7	552.5
최대자기발열속도에 서의 압력발생속도 psi/min	560	60.62	10.45	0.13	28.62
최대발생압력, psi	560.0	605.0	701.5	310.3	690.4
최대압력상승속도 psi/min	-	65.0	20	5.15	48.33
발열개시부터 최대자 기발열속도에 이르기 까지 시간(tmr)	20시간 (14시간02분)	7시간35분 (6시간01분)	32시간55분 (22시간06분)	15시간47분 (13시간29분)	1시간08분 (46.9분)
최종단열온도(T_{AB}), $^{\circ}\text{C}$ (반응최대온도, T_{max})	195.21 (234.61)	191.56 (211.71)	351.61 (379.00)	390.0 (422.09)	333.39 (359.67)
단열온도상승(ΔT_{AB}), $^{\circ}\text{C}$ ($\Delta T_{AB} = T_{AB} - T_0$)	93.08 (132.48)	77.5 (97.65)	56.07 (83.43)	188.76 (220.85)	57.19 (83.47)
반응열, cal/g	(66.24)	(48.825)	(87.07)	(709.75)	(102.76)

(주) ()값은 $\phi=1.0$ 으로 보정된 값.

구 분	PVC	PVC-H ₂ O	CA	SN	PVA
열보정 계수(ϕ)	1.786	1.18	1.63	1.09	1.05
발열개시온도(T_0), °C	199.48	199.90	218.47	278.47	205.46
T_0 에서 자기발열속도 (m_0) °C/min	0.042	0.06	0.028	0.064	0.023
T_0 에서 압력(P_0), psi	427.3	79.3	27.2	30.8	17.5
최대자기발열속도, °C/min	3.114	194.5	1.98	0.299	0.704
최대자기발열속도에서 의 온도, °C	446.60	298.29	442.4	449.95	448.38
최대자기발열속도에서 의 압력, psi	735.0	106.3	669.6	115.9	657.7
최대자기발열속도에서 의 압력발생속도, psi/min	0.01	280.0	6.27	0.29	4.15
최대발생압력, psi	873.9	193.7	6.43	0.29	14.57
최대압력상승속도 psi/min	2.76	815.0	683.6	115.9	667.4
발열개시부터 최대자 기발열속도에 이르기 까지 시간(t_{mr})	19시간41분 (11시간12분)	16분09초 (13분38초)	51시간54분 (31시간51분)	22시간05분 (20시간15분)	33시간23분 (31시간48분)
최종단열온도(T_{AB}), °C(반응최대온도, T_{max})	447.67 (642.75)	-	449.87 (595.65)	449.95 (465.38)	405.01 (462.26)
단열온도상승(ΔT_{AB}), °C($\Delta T_{AB}=T_{AB}-T_0$)	248.19 (443.27)	-	231.4 (377.18)	171.48 (186.8)	244.95 (257.2)
반응열, cal/g	(474.79)	-	3,454.21	1,064.96	3,153.58

(주) ()값은 $\phi=1.0$ 으로 보정된 값.

(주)

- ① 열보정계수(ϕ) : 열분석이나 단열측정등과 같은 실험에서 시료량이 시료용기의 중량에 비하여 적은 경우가 많기 때문에 측정되는 여러 파라메타가 용기의 용량에 크게 지배된다. 이와같은 시료량과 시료용기의 중량과의 차이로 인한 벗어남을 보정해 주는 계수로 다음식에 의해 구할 수 있다.

$$\phi = \frac{M_b C_{vb}}{M_s C_{vs}}$$

M_b : 시료용기의 무게

M_s : 시료의 무게

C_{vb} : 시료용기의 평균비열

C_{vs} : 시료의 평균비열

- ② 발열개시온도(T_o) : 자기발열속도(Self-heat rate)가 $0.02^\circ\text{C}/\text{min}$ (Slope sensitivity)을 넘기 시작하는 온도

- ③ 최종단열온도(T_{AB}) : 자기발열속도가 $0.02^\circ\text{C}/\text{min}$ (Slope Sensitivity)이하로 되는 온도

- ④ 단열온도상승(ΔT_{AB}) : 단열상태에서 발열개시부터 최종단열온도까지 시료발열에 의한 온도 상승분

$$\Delta T_{AB} = T_{AB} - T_o$$

- ⑤ 반응최대온도(T_{max}) : 단열상태에서 올라갈수 있는 최대온도

$$T_{max} = \Delta T_{AB} + T_o$$

$$= (T_f - T_o) \times \phi + T_o$$

- ⑥ 반응열(ΔH) :

$$\Delta H = C_s \times (\Delta T_{AB}) \frac{\text{Mol. Wt}}{\text{Purity}}$$

1. DTBP의 가속속도열량계(ARC)에 의한 단열측정에 있어서, 발열개시온도(T_0)는 당 연구실 시료($\phi=1.26$)인 경우 114.06°C 이었으며, CSI제공사자료에 의하면 ($\phi=1.423$) 102.13°C 이었다. 단열도달온도(T_f)는 191.56°C 이고 CSI데이터는 195.21°C 이었다. 그리고 발열개시에서 종료까지의 시간은 각각 7시간 35분과 20시간이었다.

가. 단열온도상승(ΔT_{AB})은 77.5°C 로 CSI데이터 93.08°C 보다 낮았으며, 열분해 반응에 의해서 도달될 수 있는 온도(T_{max})는 211.71°C 로 CSI데이터 234.61°C 보다 약간 낮았다.

나. 열분해반응중 최대발열속도는 181.10°C 에서 $5.562^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 CSI데이터 185.25°C 에서 $7.583/\text{min}$ 보다 약간 낮은 온도에서 CSI보다 낮은 발열속도를 나타내고 있으며, 발열개시후 최대발열속도에 이르기까지의 시간은 7시간 35분으로 20시간이 소요된 CSI측정결과 보다 짧은 시간에 도달하였다. $\phi=1.0$ 으로 보정하면 최대발열속도에 이르기까지의 시간은 각각 6시간 01분과 14시간 02분이었다.

다. 최대발생압력은 605.0 psi 이었으며, CSI측정결과는 560.0 psi 로 CSI데이터 보다 35 psi 정도 높게 나왔다. 또한 최대압력상승속도는 $65.0\text{ psi}/\text{min}$ 으로서 상당히 높은 편이다.

라. 반응열은 48.825 cal/g 으로 CSI측정결과인 66.24 cal/g 보다 약 18 cal/g 정도 적게 나왔다.

마. 최대반응속도에 이르기까지의 시간(t_{mr})은 154°C 로 저장시 10분이내에 최대반응속도에 도달하여 폭주반응이 일어나게 된다. 그러나 $\phi=1.0$ 으로 보정하면 154°C 로 유지시 7분 45초이내에 폭주반응이 일어난다고 유추할 수 있다.

2. o-TSA($\phi=1.488$)와 p-TSA($\phi=1.17$)의 경우, 발열개시온도(T_o)는 295.54℃와 201.24℃이었고, 단열도달온도(T_d)는 각각 351.61℃와 390.0℃로 p-Isomer의 경우가 보다 높게 나왔다. 발열개시에서 종료까지의 시간은 각각 32시간 55분, 15시간 47분이었다. $\phi=1.0$ 으로 보정하면 22시간 6분과 13시간29분이었다.

가. 단열온도상승(ΔT_{AB})은 o-TSA 및 p-TSA 각각 56.07℃, 188.76℃이었으며, 반응에 의해 도달될 수 있는 최대온도(T_{max})는 351.61℃와 390.0℃로 p-Isomer의 경우가 보다 높았다. $\phi=1.0$ 으로 보정하면 ΔT_{AB} 는 각각 232.23℃와 220.95℃이고, T_{max} 는 527.77℃와 422.09℃로 비교적 높으며, 이 경우에는 p-Isomer가 o-Isomer보다 더 높은 것으로 추정된다.

나. 반응중 최대발열속도는 o-TSA의 경우, 332.56℃에서 4.0℃/min이고 p-TSA의 경우는 294.4℃에서 1.246℃/min로서 o-, p-TSA 모두 낮으며, 발열개시후 최대발열속도에 이르는 시간은 각각 32시간55분, 15시간47분이고, $\phi=1.0$ 으로 보정하면 22시간06분, 13시간29분으로 p-TSA가 o-TSA보다 최대발열속도에 이르는 시간이 빠르다.

다. 최대발생압력은 o-TSA가 268.5psi이고 p-TSA는 111.7psi이며, 최대압력상승속도는 각각 10.45psi/min, 0.13psi/min으로 o-TSA는 비교적 높은 편이나 p-TSA는 낮은 편이다.

라. 반응열은 o-TSA가 87.07cal/g, p-TSA가 709.75cal/g으로 p-TSA가 o-TSA보다 훨씬 크다.

마. 최대속도(폭주반응)에 이르기까지의 시간은 o-TSA의 경우 300℃에서 20분, p-TSA의 경우 250℃에서 300분이었으며, $\phi=1.0$ 을 고려하

면 각각 11분과 220분이었다.

사. 시차주사열량계(DSC)에 의한 o-,p-TSA 열분해실험에서 승온속도를 증가시킬수록 발열개시온도, 발열최대온도, 발열종료온도, 발열량이 증가하고 분위기기체 변화에 대한 영향은 거의 없으나, 공기 분위기하에서 압력을 증가시켰을 때, 발열량은 압력이 커질수록 증가하였다.

마. o-,p-TSA의 ARC 및 DSC 데이터를 상호 비교하면 아래와 같다.

구 분	o-TSA		p-TSA	
	발열개시온도(℃)	반응열(cal/g)	발열개시온도(℃)	반응열(cal/g)
DSC *	362.0	21.7	329.0	8.2
ARC	295.5	87.07	201.0	709.8

자. o-, p-TSA 열중량분석시 승온속도가 낮을수록 분해온도는 저온측으로 이동하고 또한 시료량이 적을수록 저온측으로 이동한다. 분위기기체가 공기나 질소인 경우 헬륨일 때 보다 고온측으로 이동한다. 또한 열중량분석시 발생하는 기체는 주로 NO₂, SO₂, 불루엔등이 발생하는 것으로 추정된다.

3. 계면활성제인 Sodium dioctyl sulfonsuccinate($\phi=1.46$)의 가속속도 열량계(ARC)에 의한 단열측정결과 발열개시온도(T_0)는 276.20℃이었으며, 단열도달온도(T_f)는 333.39℃이었으며, 발열개시에서 종료까지의 시간은 3시간 59분이었다.

가. 단열온도상승(ΔT_{AB})는 57.19℃이었으며, 반응에 의해 도달할 수 있는 온도(T_{max})는 359.67℃로 추정되어 아주 높음을 알 수 있다.

나. 반응중 최대발열속도는 311.34℃에서 3.931℃/min이고 발열개시후 최대속도에 이르는 시간은 1시간08분으로 $\phi=1.0$ 으로 고려하면 46.9분이다.

다. 최대발생압력은 552.5Psi로 상당히 높으며 이때 최대압력상승속도는 28.62Psi/min으로 아주 높다.

라. 반응열은 102.76cal/g이었으며, 활성화에너지(Ea)는 1차반응을 가정하였을 때 116.37kcal/mol이었다.

마. 최대속도에 이르기까지의 시간은 300℃로 유지할 때 4.0분이내에 도달하게 되며 ϕ 의 영향을 고려하면 $\phi=1.0$ 일 때 3.0분이내에 폭발반응이 일어난다.

바. Sodium dioctylsulfonsuccinate 열중량분석실험에서 승온속도가 클수록 분해곡선은 고온쪽으로 이동하며, 분위기기체가 공기일때가 헬륨이나 질소일때 보다 더 분해곡선이 높은쪽으로 이동한다. 또한 이때 발생하는 분해생성물은 SO₃, SO₂, CH₄으로 추정되고 있다.

4. PVC($\phi=1.79$)와 10%수분을 함유한 PVC·H₂O($\phi=1.18$)의 단열측정결과 발열개시온도(T₀)는 각각 199.48℃, 199.9℃이었으며, 단열도달온도(T_f)는 PVC의 경우, 447.67℃이었으며, PVC·H₂O의 경우는 318.24℃에서 시료용기(Bomb)의 파열이 일어났다. 또한 PVC의 경우 열분해반응 설정온도(50~450℃) 구간에서 온도가 계속해서 증가하고 있다.

가. 설정온도 구간에서 최대발열속도는 446.6℃에서 3.114℃/min이며, 발열개시후 최대속도에 이르기까지의 시간은 19시간41분($\phi=1.0$, 11시간01분)이었다. PVC·H₂O의 경우 298.29℃에서 최대발열속도 194.5℃

/min로 아주 높았으며, 318.24℃에서 파열되었다. 또한 발열개시후 최대발열속도에 이르기까지의 시간은 16분09초이고 $\phi=1.0$ 으로 보정하면 13분41초로 아주 짧은 시간에 최대발열속도에 도달되었다.

나. 최대발생압력은 PVC의 경우가 735.0psi이고 PVC·H₂O의 경우가 106.3psi이었다. 최대압력상승속도는 Max SHR에서 각각 0.01, 280.0psi/min이었다. PVC, H₂O의 경우 시료용기 파열직전의 압력상승속도는 815.0psi였다. 압력이 284.43℃에서 80.2psi이었고, 318.24℃에서 파열시 압력이 193.7psi였다. 이 구간에서 $\Delta t=13.2$ 초, $\Delta P=113.5$ psi로 $\Delta P/\Delta t=8.6$ psi/sec이 되어 짧은 시간에 급격한 압력상승으로 인하여 시료용기가 파열되었다.

다. 반응열은 PVC($\phi=1.786$)의 경우 474.79cal/g이며, 250℃로 온도를 유지하면 약 550분, $\phi=1.0$ 에 대하여 보정하면 307분이내에 폭발반응이 일어난다. 또한 PVC·H₂O의 경우 200℃로 온도유지시 약 11분이내에 폭발반응에 이르고 $\phi=1.0$ 에 대하여 보정하면 10분이내에 폭발반응에 이른다.

라. PVC 및 PVC·H₂O를 열중량분석했을때 분위기기체나 승온속도에 의한 영향은 거의 없다. 또한 PVC 및 PVC·H₂O 열중량분석시 발생되는 분해가스는 HCl, Cl₂등이 발생하는 것으로 추측된다.

5. PVC분산제 PVA, SN, CA 열분해반응에서 발열개시온도(T_0)는 각각 205.06℃, 278.47℃, 218.47℃였으며, 설정온도(200℃~450℃) 범위내에서 반응이 완결되지 않고 서서히 온도가 상승하였다.

가. 설정온도 영역내에서 최대발열속도는 PVA, SN, CA의 경우 각각

448.38℃에서 0.704℃/min, 449.95℃에서 0.299℃/min, 442.4℃에서 1.98℃/min으로 매우 낮았다.

나. 또한 설정온도 범위내에서 최대발생압력은 각각 657.7psi, 115.9psi, 669.6psi였으며, 최대발생압력속도는 4.15psi/min, 0.29psi/min, 6.27psi/min이었다.

다. 최대반응속도에 이르기까지의 시간은 33시간23분, 22시간05분, 51시간 54분

라. 반응열은 3,153.58cal/g, 1,064.96cal/g, 3,454.21cal/g으로 매우 높았다.

마. 분산제 PVA와 SN에 대한 열분석결과를 보면 공기를 분위기기체로 사용하였을 때 압력이 증가할수록 발열개시온도는 저온쪽으로 이동하고 발열량은 증가한다. 또한 분산제 BHT, CA, PVA, SI, AS, SN을 열중량분석시 SI<BHT<CA<PVA<AS<SN 순으로 열분해온도는 증가한다.

참 고 자 료

- (1) 五十嵐喜雄 “アセチレン系 有機化合物の 危険性評価” 総合安全工学研究所(1986), 岡崎一正, 工業火薬, 24(6), 308(1963)
- (2) G. Lambardi, "For Better Thermal Analysis". International Conference for Thermal Analysis(1977)
- (3) Peter J. Haines, "Thermal Methods of Analysis", Blackie Academic and Professional, (1995)
- (4) Coates, C.F., W.Riddell, "Chemistry and Industry, 7, Feb., 84(1981)
- (5) Hofelesh, T.C., R.C. Thomas, "International Symposium on Runaway Reactions," 74(1989)
- (6) 田中則章, 菊池武史, 化学 ペロセスの 安全性評価技術“ pp.426~32, (1993)
- (7) United Nations, Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods, ST/SG/AC. 10/c. 4/R, 10.April(1991)
- (8) 吉田忠雄, 田村昌三 編著 “反応性化学物質と 火工品の 安全” 大成出版社(1988)

- (9) 安藤隆之, 森崎繁, 第21回 安全工學研究 發表會 要旨集(1988)
- (10) 森崎繁, 安藤隆之, 労働性 産業研究所 安全資料, RIIS-SD-87, No.1, (1988)
- (11) S.Morisaki, M. Naito, T.Yoshida, J. Hazar. Mater., 5,49(1971)
- (12) 森崎繁, 駒宮功額, 内藤道夫, 労働性 産業安全研究所 特別研究報告, RIIS-SRR-83-1,(1983)
- (13) S.Morisaki, Thermochim. Acta, 47, 87(1981)
- (14) 森崎繁, 安藤隆之, 労働省 産業安全研究所 安全資料, RIIS-SD-88, (1988)
- (15) S.Morisaki, K.Komamiya, Thermochim. Acta. 62(1975) 239.
- (16) S.Morisaki, Thermochim. Acta, 47, 85(1981)
- (17) T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1881(1965).
- (18) D.I.Townsend, J.C.Tou, "Thermal Hazard Evaluation by ARC", Thermochimica Acta, 37 pp1~30(1980)
- (19) 森崎繁, 日化, 3, 364(1979)
- (20) 森崎繁外 2人, 反応性 物質の 熱安定性に関する研究, RIIS-SRR-83 -1.(1983)

(21) E. Jahnke et al., Tables of Higher Functions. 6th ed., pp.18,
McGraw - Hill, N.Y,(1960)

(22) 森崎繁, 東京大學學位 論文,(1985)

(23) ARC Experimental Report. Report No 91/08. operator : Phill
O'kane BSC

여 백

부 록

- I. 화학물질의 단열측정(ARC) 데이터 시트
- II. 화학물질의 열분석(DSC) 데이터 시트

여 백

부록 I. 화학물질의 단열측정(ARC) 데이터 시트

물 질 명	실 험 조 건					측 정 결 과				
	시료량 (g)	분위기 기 체	초기압력 (kg/cm ²)	시료용기	초기설정 온도(℃)	발열개시 온도(℃)	단열도달 온도(℃)	최대발생 압 력 (kg/cm ²)	활성화 에너지 (kcal/mol)	반응 차수 (n)
1. t-Butyl-2-ethylhexanoicacid	2.05	Ar	0	Hastelloy,c	40.0	60.1	158.3	48.5	33.7	1
2. Lauoyl Peroxide	1.94	Air	0	"	40.0	61.6	140.8	29.3	32.8	1
3. Benxoylperoxide(99.2%)	2.00	Air	0	"	50.0	91.5	187.1	40.5	101.1	1
	1.97	Ar	0	"	50.0	86.4	190.1	43.8		
4. t-Butylbenzoate	1.65	Air	0	"	50.0	81.3	190.2	80.8		1
	1.99	Ar	0	"	50.0	85.5	182.8	78.0	40.5	
5. t-Butylperpivalate, 순도 70%(농도)	1.77	Air	0	Titanium	30.0	39.1	200.0	85.5	34.7	1
6. t-Butylperpivalate, 순도 50%(농도)	2.65	Air	0	"	40.0	45.9	167.4	44.8	33.4	1
7. p-Toluenesulfonylhydrazide	1.16	Ar	0	Hastelloy,c	50.0	106.3	198.2	37.1	44.5	1
8. Dinitrosopentamethylene tetramine	1.06	Ar	0	"	50.0	130.6	246.1	172.0	56.0	1
9. Azoisobutyronitrile	1.23	Air	0	"	50.0	81.2	166.4	47.1	70.0	1
	1.23	Ar	0	"	50.0	80.9	164.9	40.4		
10. 2,2'-Azobis-2,4-dimethyl valeronitrile	1.10	Air	0	Titanium	40.0	50.6	127.5	16.9	32.4	1
	0.93	Ar	0	"	30.0	42.6	127.3	12.0		

물 질 명	실 험 조 건					측 정 결 과				
	시료량 (g)	분위기 기 체	초기압력 (kg/cm ²)	시료용기	초기설정 온도(℃)	발열개시 온도(℃)	단열도달 온도(℃)	최대발생 압 력 (kg/cm ²)	활성화 에너지 (kcal/mol)	반응 차수 (n)
11. azodicarbonamide	1.08	Air	0	Hastelloy,c	50.0	110.9	184.5	83.9	49.5	1
	1.34	Ar	0	"	70.0	151.2	241.6	49.5	-	
12. 4,4'-oxybisbenzenesulfonyl hydrazide	1.37	Air	0	Titanium	80.0	96.3	221.1	47.2	~80	1
	1.34	Ar	0	"	80.0	116.2	213.7	32.7		
13. Nitromethane	1.35	Air	0	Hastelloy,c	120.0	231.0	-	용기파열	47.2	1
14. o-Nitroanisole	1.92	Air	0	"	50.0	271.3	-	"	65.5	1
15. 2,4-Dinitrotoluene	1.79	Air	0	"	80.0	246.6	-	"	-	-
16. p-Nitroaniline	1.61	Ar	0	Titanium	100.0	271.3	-	"	105.6	0
17. p-Nitrophenol Na salt 2hydrate	1.00	Air	0	Hastelloy,c	150.0	216.0	306.5	133.1	140.2	0~1
18. p-Nitrobenzenesulfonic acid	1.31	Ar	0	"	80.0	166.2	282.8	37.7	47.9	1
19. o-Nitrophenolsulfonyl chloride	1.69	Air	0	"	50.0	122.5	334.7	223.8	40.7	1
20. Sodium picrate	1.50	Air	0	"	50.0	206.2	-	용기파열	55.9	0
21. 2,4-Dinitroaniline	1.11	Air	0	"	150.0	271.2	400.6	224.5	70.0	1
22. Phenyl hydrazine	2.41	Air	16.5	Titanium	20.0	172.8	300.1	73.0	34.1	0

물 질 명	실 험 조 건					측 정 결 과				
	시료량 (g)	분위기 기 체	초기압력 (kg/cm ²)	시료용기	초기설정 온도(℃)	발열개시 온도(℃)	단열도달 온도(℃)	최대발생 압 력 (kg/cm ²)	활성화 에너지 (kcal/mol)	반응 차수 (n)
23. 5-Amino-1,2,3-thiadiazole	0.85	Air	0	Hastelloy,c	50.0	101.6	203.2	115.7	39.0	1
24. 5-chloro-1,2,3-thiadiazole	1.10	Air	0	"	50.0	126.3	176.4	201.3	59.7	1
25. 5-Acetylamino-1,2,3-thia diazole	1.06	Air	0	Titanium	100.0	208.0	284.1	66.3	-	-
26. Diphenyl diazomethane	3.45	Air	0	"	30.0	31.3	202.8	52.9	-	-
27. Nicotineamido-N-oxide	2.00	Air	0	Hastelloy,c	50.0	236.5	309.0	48.5	-	-
28. Nicothinic acid N-oxide	2.00	Air	0	"	50.0	235.6	331.9	133.0	-	-
29. Calcium per chlorite	5.02	Air	0	Titanium	50.0	91.4	237.0	106.2	28.6	1

부록 II. 화학물질의 열분석(DSC) 데이터 시트

물 질 명	실 험 조 건					측 정 결 과				
	시료량 (mg)	분위기 기 체	초기압력 (kg/cm ²)	승온속도 (℃/min)	시료용기	발열개시 온도(℃)	발열종료 온도(℃)	반응열 (cal/g)	활성화 에너지 (kcal/mol)	반응 차수 (n)
1. t-Butyl-2-ethylhexanoic acid	1.38	질소	0	5	편발	69.0	137	213.8	31~33	0.8~0.9
2. Lauroyl peroxide	2.52	공기	0	10	헤르메틱	67.0	142	169.5	33~36	0.7~0.9
3. Benzoyl peroxide(99.2%)	1.20	질소	0	10	"	98.0	142	316.9	-	-
4. t-Butyl peroxybenzoic acid	1.70	"	0	5	"	86.0	172	283.3	23~29	0.7~1.0
5. t-Butyl perpivalate, 순도 70%(농도)	3.38	"	34	10	편발	60.0	138	191.9	-	-
6. t-Butyl perpivalate, 순도 50.4%(농도)	3.06	"	34	10	"	57.0	140	134.9	-	-
7. p-Toluenesulfonyl hydrazide	0.58	공기	0	5	헤르메틱	124.0	195	253.8	27.4	-
8. Dinitrosopentamethylene tetramine	0.57	"	0	5	"	166.0	226	493.4	66.4	~0.7
9. Azoisobutyronitrile	0.55	"	0	5	"	102.5	137	356.5	82.3	-
10. 2,2'-Azobis-2,4-dimethyl valeronitrile	0.60	"	0	5	"	63.0	123.5	303.1	21.2	-
11. Azodicarbonamide	0.51	"	0	5	"	180.0	228	137.1	41.5	-

물 질 명	실 험 조 건					측 정 결 과				
	시료량 (mg)	분위기 기 체	초기압력 (kg/cm ²)	승온속도 (°C/min)	시료용기	발열개시 온도(°C)	발열종료 온도(°C)	반응열 (cal/g)	활성화 에너지 (kcal/mol)	반응 차수 (n)
12. 4,4'-Oxybisbenzenesulfonyl hydrazide	0.60	공기	0	10	헤르메틱	146	201	207.4	53.2	-
13. Nitromethane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
14. o-Nitroanisole	2.11	질소	48.0	10	핀볼	342	452	426.2	-	-
15. 2,4-Dinitro toluene	1.19	"	48.0	10	"	295	379	739.4	-	-
16. p-Nitroaniline	2.20	"	51.5	5	"	310	407	624.7	73~79	0.8~0.9
17. p-Nitrophenol Na salt.	2.15	공기	0	10	"	304	-	-	-	-
18. p-Nitrobenzenesulfonic acid	2.25	질소	48.0	10	"	125.5	310	747.4	-	-
19. o-Nitrophenylsulfonyl chloride	2.70	공기	0	10	헤르메틱	125	225	166.9	-	-
20. Sodium Picric acid	1.06	"	0	10	"	283	311	808.2	-	-
21. 2,4-Dinitroaniline	3.09	질소	48.0	10	"	302	447	778.5	-	-
22. Phenyl hydrazine	2.60	"	34.0	10	핀볼	253	379	137.2	28.0	~0.7
23. 5-Amino-1,2,3-thiadiazole	0.58	"	0	10	헤르메틱	151	203	281.6	-	-
24. 5-Chloro-1,2,3-thiadiazole	1.46	"	41.0	10	핀볼	150	238	464.4	-	-
25. 5-Acetylamino-1,2,3-thiadi azole	0.64	"	0	10	헤르메틱	209	283	131.1	37.8	-

물 질 명	실 험 조 건					측 정 결 과				
	시료량 (mg)	분위기 기 재	초기압력 (kg/cm ²)	승온속도 (°C/min)	시료용기	발열개시 온도(°C)	발열종료 온도(°C)	반응열 (cal/g)	활성화 에너지 (kcal/mol)	반응 차수 (n)
26. Diphenyl diazomethane	2.47	공기	0	10	헤르메틱	56	132	184.8	-	-
27. Nicotineamido N-oxide	2.24	"	34	10	"	300	355	311.8	-	-
28. Nicotinic acid N-oxide	2.27	"	34	10	"	270	331	325.1	-	-
29. Calcium perchlorite	2.73	"	0	10	"	192	360	100.8	-	-

혼합위험물질의 열분해특성에 관한 연구

연구보고서 (화안연 96-3-11)

발 행 일 : 1996. 12. 31

발 행 인 : 원 장 이 한 훈

연구수행자 : 선임연구원 김 관 용

발 행 처 : 한국산업안전공단

산업 안전 연구원

화공안전연구실

주 소 : 인천광역시 부평구 구산동 34-4

전 화 : (032) 5100-844~7, 860
