

ARC를 이용한 발포제 ADCA의 열분해 특성 연구

김 관 응

한국산업안전공단 산업안전보건연구원 안전공학연구소

1. 서 론

오랜 동안의 경험으로부터 조건설정이 표준화되어 있는 석유화학공업과는 달리 정밀 화학공업에 있어서는 대상이 되는 공정의 반응조건 등을 제조자 스스로 결정해야 하는 경우가 많다. 또한, 취급하는 화학물질의 열분해 또는 반응위험성에 대한 위험성평가는 물론 물질안전자료(MSDS)도 확보되지 않은 상태에서 취급되는 경우가 많아 폭발·화재로 인한 중대재해의 잠재적 위험성이 매우 높은 상태이다.

환경부의 화학물질 유통량조사(1998년)에 의하면, 국내에서 산업용 화학물질을 사용하고 있는 사업장수는 13,051개 업소 이고 사용되고 있는 화학물질수는 29, 283종에 234.1백만톤에 이른다. 또한 국내에서 제조(합성, 추출, 정제)되고 있는 화학물질도 3,480종에 181.2백만톤에 이르고 있다. 산업안전보건법상 위험물질중 폭발성물질로 지정되어 있는 아조화합물은 플라스틱 발포제, 가교제 및 안·염료로서 주로 사용되고 있으며 국내 플라스틱 발포제의 생산량은 '96년 37,400톤으로 매년 30% 이상 증가하고 있다¹⁾. 발포제는 열분해에 의해 다량의 포(泡)를 생성시키는 물질로서 비교적 낮은 온도에서 분해하여 다량의 기체를 발생시켜야 하는 특성으로 인하여 건조공정, 운송 및 저장시 열분해 폭발의 위험성이 매우 크다. 이와같은 위험성으로 인한 사고가 발포제 다이니트로소펜타메틸렌 테트라민(Dinitrosopentamethylene tetramine, DPT) 저장용기 폭발사고이다²⁾.

따라서, 본 연구에서는 화학물질의 열분해·발화 및 혼합에 기인한 폭발·화재사고를 예방하는데 필요한 위험성특성자료를 개발하여 사업장에 보급하기 위하여 발포제 아조다이카본아미드(Azodicarbonamide, ADCA) 입도별 4종을 선정하여 가속속도열량계(Accelerating rate calorimeter, ARC)를 이용한 단일분석을 수행하여 열분해시의 열적 특성을 측정하고 그 결과를 고찰하였다. 본 연구의 결과는 공정에서의 최적운전조건수립이나 적정저장온도결정 등에 필요한 자료를 제공할 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실 험

2.1. 실험시료

시료는 발포제로 많이 사용되고 있는 ADCA를 국내 제조업체로부터 구입해서 사용하였으며, 입자의 크기는 2~3, 6.1~7.2, 14~16, 23.75 μm 등 4종을 사용하였다. ADCA는 순도 97%, FW 116.08이며 분해시 질소, 이산화탄소, 일산화탄소 등을 발생시키는

황색고체 분말이다.

2.2. 실험장치 및 방법

단열분석실험에 사용한 ARC는 미국 CSI사(현재는 THT사에 매각 되었음)에서 개발된 것으로 세계적으로 널리 사용되고 있는 단열형 열량계이다³⁻⁷⁾. ARC는 시료로부터 발열을 검출하는 감도가 0.02°C/min 이상인 고감도성의 장치로서, 이 검출감도는 DTA나 DSC의 감도 0.2~1.5°C/min과 비교하여 상당히 높다. 이 열량계는 수 g 정도의 시료를 단열하에서 측정함으로써 발열개시온도, 최대반응온도 등을 정밀도 높게 측정할 수 있어 각종 열적인 해석이 가능한 자료를 얻을 수 있는 장치이다.

ARC는 시료량을 약 1.0g 정도로 하여 공기분위기하에서 초기설정온도 50°C, 종료온도 400°C, 자기발열검출감도(Slope sensitivity) 0.02°C/min, Heating step 5°C, 대기시간(Wait time) 15분의 조건으로 하여 측정하였다. ARC의 시료용기(Bomb)⁸⁾는 Hastelloy-C(무게 약 20g, 두께 0.032 inch, 내부직경 1.0inch, 내용적 8.6ml, 비열 0.10cal/g°C(25°C), 내압 약 300kg/cm²G)를 사용하였고, 시료와 시료용기 사이의 온도차이는 열보정계수(ϕ)⁹⁾를 이용하여 보정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 온도에 대한 자기발열속도

ADCA 각 입도별 ARC 분석 결과를 Table 1에 요약하였고 온도에 대한 자기발열속도(SHR) 곡선을 Fig.1에 나타내었다. Table 1에 나타난 바와 같이 발열이 시작되는 온도인 발열개시온도(T_0)는 시료입도가 2~3 μ m인 경우 136.19°C로서 23.75 μ m일 때 151.2°C보다 15.02°C 낮은 온도에서 발열이 일어난다. 이와같은 결과로 볼 때, ADCA는

Table 1. Adiabatic thermal analysis results of ADCA by ARC

Experimental conditions		Experimental results				
Particle size(μ m)	Sample weights(g)	Initial temp. , (°C)	Max · self heat rate °C/min	Temp · at max self heat rate, °C	Final temp · , °C	Adiabatic temp · rise, °C
2~3	1.01	136.19	272.66	187.57	210.73	73.84
6.1~7.2	1.04	141.08	501.50	182.14	210.66	69.58
14~16	1.02	150.96	592.00	207.67	222.71	71.75
23.75	1.03	151.21	635.00	215.53	233.86	82.65

136~151°C에서 발열이 시작되었으며 입도가 작을수록 보다 낮은 온도에서 자기발열이 시작되어 발열개시온도(T_0)는 입도가 2~3 μ m < 6.1~7.2 μ m < 14~16 μ m < 23.75 μ m 순으로

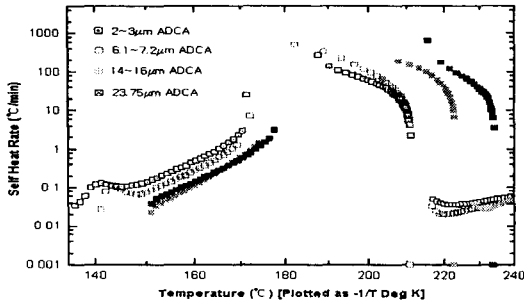


Fig. 1. Influence of particle size on the self heat rate curves in adiabatic thermal decomposition of ADCA by ARC

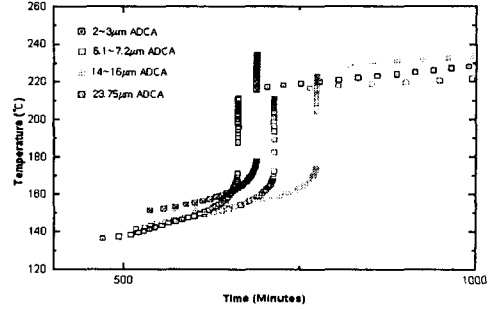


Fig. 2. Time and temperature curves in adiabatic thermal decomposition of ADCA by ARC

고온쪽으로 이동하는 것을 알 수 있다. 최대자기발열속도(SHR_{max})는 $270\sim 630\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 매우 높은 것으로 보아 반응이 매우 격렬하게 일어남을 알 수 있으며, 시료입도가 작을수록 최대자기발열속도(SHR_{max})는 작았다. 최대반응온도(T_{max})는 $172.14\sim 215.53\text{ }^\circ\text{C}$ 로 나타났으며 시료입도가 작을수록 보다 저온부에서 나타났다. 발열종료온도(T_f) 또한 $210\sim 234\text{ }^\circ\text{C}$ 로 나타나 시료입도가 작을수록 낮은 온도에서 발열이 종료되었다. 단열온도상승(ΔT_{AB})은 대체적으로 $70\sim 83\text{ }^\circ\text{C}$ 정도 상승하였다.

3.2. 시간에 대한 온도

초기설정온도($50\text{ }^\circ\text{C}$)에서 발열반응이 시작되기까지 소요된 시간은 Fig. 2에서 볼 수 있는데 $2\sim 3\mu\text{m}$ ADCA가 445.33분(7시간 25분), $6.1\sim 7.2\mu\text{m}$ 가 567.43분(9시간 28분), $14\sim 16\mu\text{m}$ 가 507.85분(8시간 28분), 그리고 $23.75\mu\text{m}$ 가 517.60분(8시간 37분)이 소요되어 입도가 커질수록 발열이 시작되는데 더 많은 시간이 소요되었다. 또한 자기발열이 시작된 후 발열이 최대가 되기까지 걸린 시간은 $2\sim 3\mu\text{m}$ ADCA가 192.41분(3시간 12분), $6.1\sim 7.2\mu\text{m}$ 가 196.44분(3시간 16분), $14\sim 16\mu\text{m}$ 가 202.86분(3시간 23분), 그리고 $23.75\mu\text{m}$ 가 151.47분(2시간 31분)으로 대략 2시간 20분에서 3시간 후에 최대자기발열속도에 도달하였다. 그리고 ADCA의 열분해에 의한 자체발열은 발열이 시작된 후 $2\sim 3\mu\text{m}$ ADCA는 194.43분(3시간 14분), $6.1\sim 7.2\mu\text{m}$ 는 210.66분(3시간 31분), $14\sim 16\mu\text{m}$ 는 222.71분(3시간 43분), 그리고 $23.75\mu\text{m}$ 는 233.86분(3시간 54분) 후에 종료되었으며, 단열도달온도(T_f)는 $2\sim 3\mu\text{m}$ ADCA가 $210.73\text{ }^\circ\text{C}$, $6.1\sim 7.2\mu\text{m}$ 가 $210.66\text{ }^\circ\text{C}$, $14\sim 16\mu\text{m}$ 가 $222.71\text{ }^\circ\text{C}$, 그리고 $23.75\mu\text{m}$ 가 $233.86\text{ }^\circ\text{C}$ 이었고, ADCA 분해에 의해 상승된 단열온도상승(ΔT_{AB})은 $2\sim 3\mu\text{m}$ ADCA가 $73.84\text{ }^\circ\text{C}$, $6.1\sim 7.2\mu\text{m}$ 가 $69.58\text{ }^\circ\text{C}$, $14\sim 16\mu\text{m}$ 가 $71.75\text{ }^\circ\text{C}$, 그리고 $23.75\mu\text{m}$ 가 $82.65\text{ }^\circ\text{C}$ 로서 약 $70\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 온도상승이 있었다. 여기에서 $\Delta T_{AB}=T_f-T_0$ 이다. 위의 결과를 시료용기

(Bomb)로의 열손실이 없다고 가정한 즉, 완전한 단열하에서의 ADCA의 열분해에 의한 단열온도상승 ΔT_{AB} 는 $\Delta T_{AB}=(T_f-T_0)\times\phi$ 식에 의해서 2~3 μm ADCA는 73.84 $^{\circ}\text{C}$ 에서 156.54 $^{\circ}\text{C}$ 로, 6.1~7.2 μm 는 69.58 $^{\circ}\text{C}$ 에서 149.60 $^{\circ}\text{C}$ 로, 14~16 μm 는 71.75 $^{\circ}\text{C}$ 에서 150.68 $^{\circ}\text{C}$ 로, 그리고 23.75 μm 는 82.65 $^{\circ}\text{C}$ 에서 177.70 $^{\circ}\text{C}$ 로 되었다. 따라서 ADCA의 열분해에 의해서 도달될 수 있는 최대온도 T_{max} 는 $T_{\text{max}}=\Delta T_{AB}+T_0$ 에 의해서 2~3 μm ADCA는 292.73 $^{\circ}\text{C}$, 6.1~7.2 μm 는 290.68 $^{\circ}\text{C}$, 14~16 μm 는 301.64 $^{\circ}\text{C}$, 그리고 23.75 μm 는 328.91 $^{\circ}\text{C}$ 로 추정할 수가 있다.

Table 2. Calculated results of thermal inertia(ϕ) on the adiabatic temperature rise, final adiabatic temperature and time to maximum self heat rate in the adiabatic thermal decomposition reaction of ADCA by ARC

Thermal inertia(ϕ)	Particle size(μm)	Adiabatic temperature rise($^{\circ}\text{C}$)		Final adiabatic temperature($^{\circ}\text{C}$)		Time to max · self heat rate, T_{MR}	
		Observed	Calculated	Observed	Calculated	Observed	Calculated
2.12	2~3	73.84	156.54	210.73	292.73	3h 12min	1h 31min
2.15	6.1~7.2	69.58	149.60	210.66	290.68	3h 16min	1h 31min
2.10	14~16	71.75	150.68	222.71	301.64	3h 23min	1h 37min
2.15	23.75	82.65	177.70	233.86	328.91	2h 31min	1h 10min

3.3. 시간에 대한 압력

최대발생압력은 2~3 μm ADCA가 61kg/cm²G, 6.1~7.2 μm 가 66.3kg/cm²G, 14~16 μm 가 52.1kg/cm²G, 그리고 23.75 μm 가 58.5kg/cm²G로서 매우 높은 압력을 나타내었고, 최대압력에 이르기까지의 시간(T_{MR})은 자기발열속도가 최대에 이르기까지의 시간과 거의 같은 2시간 30분에서 3시간 정도 소요되었으며 열보정계수(ϕ)로 보정하였을 때 1시간~2시간 내에 최대압력에 도달되었다.

3.4 온도에 대한 최대 압력

최대압력을 나타내는 온도는 2~3 μm ADCA가 187.57 $^{\circ}\text{C}$, 6.1~7.2 μm 가 182.14 $^{\circ}\text{C}$, 14~16 μm 가 207.67 $^{\circ}\text{C}$, 그리고 23.75 μm 가 215.53 $^{\circ}\text{C}$ 로서 ADCA 입도가 클수록 최대압력을 나타내는 온도는 보다 높은 온도쪽으로 이동함을 볼 수 있다. 여기서 ARC에서 측정된 최대압력이 ADCA 열분해시 발생하는 최대압력은 아니다. 분해속도, 압력증가속도, 최대온도, 최대압력 및 최대속도에 이르기까지의 시간은 시료의 단열성과 기타 요인에 따라 달라지게 된다. 따라서 ARC에 의한 ADCA 열분해에서도 단열조건에 따라 측정된 값보다 훨씬 더 높은 압력이 발생할 수 있다고 보아야 한다.

3.5. 분해열 및 활성화에너지

Table 3의 분해열(Q)은 Table 2의 단열온도상승(ΔT_{AB})값과 시료의 비열(cal/g · °C)로 부터 $Q = \Delta T_{AB} \times C_p$ 식을 이용하여 구할 수 있는데, 2~3 μm ADCA의 경우 35.41kcal/mol, 6.1~7.2 μm 는 32.94kcal/mol, 14~16 μm 는 39.44kcal/mol, 그리고 23.75 μm 일 때 39.98kcal/mol이었다. 활성화에너지(Ea)는 자기발열속도와 온도의 관계를 아레니우스(Arrhenius)형의 반응속도식과 n차 반응을 가정할 경우 $\ln K^*$ 와 $1/T$ 를 도시하여 그 기울기로부터 구할 수 있다. K^* 와 $1/T$ 의 곡선에서 $n=0, 1$ 을 가정했을 경우의 활성화에너지값을 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Decomposition heats and activation energies in the adiabatic thermal decomposition reaction of ADCA by ARC

Particle size(μm)	Decomposition energy(kcal/mol)	Activation energy(kcal/mol)	
		n = 0	n = 1
2~3	35.41	50.01	54.40
6.1~7.2	32.94	58.47	58.53
14~16	39.44	59.45	65.82
23.75	39.98	60.63	68.80

4. 결 론

ARC를 이용하여 각종수지의 발포제로서 널리 쓰이고 있는 ADCA 의 단열분해 특성 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 발열개시온도(T_0)는 136~151°C로서 시료입도가 작을수록 보다 낮은 온도에서 발열이 시작되는데 이와 같은 결과로부터 ADCA의 입도가 작을수록 발열반응이 일어나기가 용이하다는 것을 알 수 있다.

2) 최대자기발열속도(SHR_{max})는 270~630°C/min로 매우 크게 나타나 반응이 매우 격렬하게 진행됨을 알 수 있고, 최대자기발열속도를 나타내는 온도(최대반응온도)는 182~215°C 구간에서 나타나는데 입도가 작을수록 낮은 온도쪽에서 나타난다.

3) ADCA 단열분석시 발열이 시작된 후 자기발열속도가 최대가 되는 최대반응속도에 도달하기까지 시간(T_{MR})은 약 2시간 30분~3시간 20분 정도 소요되는데, 열보정계수(ϕ) 값으로 보정시 1시간 10분~1시간 30분만에 최대반응속도에 도달되어 비교적 빠르게 도달되었다. 만약 단열조건하에서 150°C를 유지하게 되면 10분이내에 최대반응속도에 이르게 된다.

4) 최종단열온도(T_f)는 실험값이 210~230°C이었다. 열보정계수(ϕ)를 이용하여 보정하였을 때 290~330°C로 상승되었다. 또한 ADCA시료 약 1.0g 정도가 단열분해되었을

때 발생된 열에 의하여 70~82℃의 단열온도상승(ΔT_{AB})이 있었고, 이 실험값을 열보정 계수(ϕ)를 이용하여 보정하였을 때 150~177℃ 정도의 단열온도상승이 있었다.

5) 발열개시부터 최대자기발열속도(SHR_{max})에 도달하기까지 평균 1.0~2.0℃/min 속도로 상승하였고, 0.68~0.82kg/cm²G/min 속도로 압력이 상승하였다. 그러나 입도의 차이에 따라 정도의 차이는 있으나 170~200℃ 온도구간에서 약 10℃/sec의 아주 빠른 온도상승과 20~48kg/cm²G/sec의 짧은 시간내에 매우 큰 압력상승이 일어나는 급격한 분해반응구간이 있었다. 이와 같은 폭주반응도 시료 입도가 작을수록 보다 낮은 온도에서 시작되었다.

6) 반응열은 35~40kcal/mol 정도였으며, 활성화에너지(E_a)는 이 분해반응을 0차 반응($n=0$)으로 진행된다고 가정했을 경우 50~60kcal/mol로 나타났으며 1차 반응($n=1$)으로 진행되었을 경우에는 54~68kcal/mol이었다.

참고문헌

- 1) Korea Fine & Specially Chemical General Book 1998, Chemical Information Service, pp. 551~553, 1997.
- 2) 神戸市水上消防署, “火災”, Vol. 29, No. 5, pp. 20~ , 1980.
- 3) Townsend, D. I. and Tou, J. C.: “Thermal Hazard Evaluation by an Accelerating Rate Calormeter”, Thermochemica Acta, Vol. 37, pp. 1~ , 1980.
- 4) wilberforce, J. K. “Applications of the Accelerating Rate Calorimeter in Thermal Harzard Evaluation”, I. Chem, E. Symposium Series No. 85, pp. 32 9~ , 1984.
- 5) Ottaway, M. R.: “The Thermal Harzard Evaluation by Accelerating Rate Calorimeter”, Analytical Proceeding, Vol. 23, 1986.
- 6) Coates, C. F., “The ARC in Chemical Harzard Evaluation”, Thermochemica Acta, Vol. 85, pp. 369~ , 1985.
- 7) Kim, K. E., Lee, K. W., “A Study on the Thermal Decomposition Characteristics of Nitrophenylhydrazine,” J. of the KIIS, Vol. 16, No. 2, 2001.
- 8) Rew E., “Accelerating rate calorimeter(ARC) instrumental manual(P/N 851, 9001)”, CSI, 1990.
- 9) Phill O’Kane BSc. “Accelerating rate calorimeter experimental report”, report No. 91/08, CSI, 1991.
CSI, 1990.