

# 국외출장 결과보고 요약문

## 1. 출장개요

- 목 적 : 2019년 제2회 열분석 및 열량측정 컨퍼런스(Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference, JTACC)에 참석하여 강연 참가 및 전문가들과의 교류를 통해 열분석 관련 최신 동향 및 분석기법을 습득하여 연구역량을 강화하고, 위험성연구부의 화학사고 예방 및 원인 규명을 위한 연구 및 전문사업 수행 시 적극 활용하고자 함
- 기 간 : 2019. 06. 17(월) ~ 06. 22(토) (4박 6일)
- 대상국가 및 방문기관 : 헝가리(부다페스트), 다누비우스 호텔 헬리아
- 출장자 인적사항 : 산업안전보건연구원 산업화학연구실 화학물질연구센터 위험성연구부 최이락 차장대우(전문직 4급)

## 2. 수행사항

- 2019년 제2회 열분석 및 열량측정 컨퍼런스(JTACC) 참석
- 위험성연구부 수행 연구전문사업 결과 발표
  - 열량계를 이용한 터셔리부틸페록시말레이트의 열적 위험성 평가  
(Thermal hazard evaluation of tert-butyl monoperoxymaleate by calorimetric technique)
- 강연, 포스터 발표 세션에 참가하여 다양한 물질에 대한 열분석 관련 최신 동향 및 분석기법 파악
- 분석기기 전시 부스에 참관하여 실험기자재의 최신 동향 및 기술 비교

## 국외출장 결과보고

---

# 제2회 열분석 및 열량측정 컨퍼런스 참가 결과

(2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference  
and 7<sup>th</sup> V4 Thermoanalytical Conference / JTACC+V4 2019)

---

2019. 07. 11.

## ○ 목 적

- 열분석\*은 화학물질의 열적 안정성을 평가하기 위한 대표적인 분석 방법으로 정확한 시험결과 해석에 있어 분석자의 전문성과 숙련도가 중요함.

\* 온도를 변화시키면서 물질의 물리적, 화학적 성질을 온도 또는 시간의 함수로 측정하는 방법

- 제2회 열분석 및 열량측정 컨퍼런스(Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference, JTACC)에 참가하여 강연 참석 및 전문가들과의 교류를 통해 열분석 관련 최신 동향 및 분석기법을 습득하여 연구역량을 강화하고, 위험성연구부의 화학사고 예방 및 원인규명을 위한 연구 및 전문사업 수행 시 적극 활용하고자 함.

□ JTACC (Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference)

- JTAC\*(Journal of Thermal Analysis and Calorimetry) 저널에서 주관하는 학회로 「7차 V4 (체코-헝가리-폴란드-슬로바키아) 열분석 회의」와 공동으로 개최되며, 2019년에 2차로 열림.

\* 1969년에 창간된 이래 134권에 18,786건의 논문을 발행한 학회지(Impact Factor 2.209)로써 제약, 생명과학, 나노재료, 고에너지물질(바이오디젤, 고분자 등) 등 다양한 분야의 열분석, 열량 측정 및 실험 열역학과 관련한 모든 측면을 다루는 저널임

○ 기 간 : 2019. 6. 17.(월) ~ 6. 22.(토) : 4박 6일

○ 출 장 지 : 헝가리(부다페스트), Danubius Hotel Helia

○ 출 장 자 : 산업화학연구실 위험성연구부 최이락 연구원

○ 학 회 명 : 2nd Journal of Thermal Analysis and Calorimetry Conference and 7th V4 (Joint Czech-Hungarian-Polish-Slovakian) Thermoanalytical Conference / JTACC+V4 2019

## II 출장 내용

### □ 출장일정

일 정	수행내용
6.17.(월)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 이동 : 인천공항 → 부다페스트 프란츠리스트 공항</li> </ul>
6.18.(화)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 학회 등록</li> <li>○ Plenary Speeches               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Thermal analysis of carbon nanomaterials : advantages and problems of interpretation</li> </ul> </li> <li>○ Poster Session 1</li> </ul>
6.19(수)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Energetic materials session               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Enhanced hydrogen storage by doping catalysts and nanoconfinement and thermal analysis study</li> <li>- Energetic performance and reaction mechanism of nano-aluminum based microsphere</li> <li>- Decomposition of hydrogen peroxide investigated with differential calorimetric techniques</li> </ul> </li> <li>○ Pharmaceuticals, Fuel, Biofuels, Cultural Heritage session               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Kinetic of thermal decomposition of light and heavy crude oils by thermal analysis</li> </ul> </li> <li>○ Poster Session 2</li> </ul>
6.20(목)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Plenary Speeches &amp; Sponsor Lecture               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Thermal analysis for combustion research : data interpretation and challenges</li> <li>- Solid-solid phase transition or melting peak : dsc with microscope will let you know</li> </ul> </li> <li>○ Nanofluid, Heat, Energy, Exergy session               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Further investigation on calorimetric approach to appraise thermal explosion in propylene purification process</li> </ul> </li> <li>○ Theory, Thermochemistry, Hazard, Calorimetry session               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Explosion accident of DMPAT and its thermal hazard</li> <li>- Pyrolysis characteristics of materials for 220kV cable and ignition route analyses</li> </ul> </li> <li>○ Polymers, Pyrolysis, Kinetics session               <ul style="list-style-type: none"> <li>- An intersection method for evaluation the activation temperature of a chemical reaction</li> </ul> </li> <li>○ Poster Session 3               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Thermal Hazard Evaluation of Tert-butyl Monoperoxymaleate by Calorimetric Technique (최이락 발표)</li> </ul> </li> </ul>
6.21.(금)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 이동 : 부다페스트 프란츠리스트공항 출발(21일) → 인천공항 도착(22일)</li> </ul>

## □ 학술대회 주요 내용

### ○ Thermal analysis of carbon nanomaterials

- 발표자 : Alexander Bannov (Novosibirsk State Technical University)
- 주요내용
  - 열분석은 나노물질의 특성분석에 광범위하게 적용 가능하며 FTIR, TGA 등을 이용해 나노입자의 분자구조 및 조성분석을 통해 화학적 표면처리 후 표면 특성 변화를 확인할 수 있음.
  - 탄소나노튜브(CNT)를 이용한 나노복합재료의 열안정성 및 분해 거동을 관찰한 결과, 기능화된 탄소나노튜브 복합재료의 결정화 온도와 열분해온도가 증가함.

### ○ Enhanced hydrogen storage by doping catalysts and nanoconfinement and thermal analysis study

- 발표자 : Li-Xian Sun (Guilin University of Electronic Technology)
- 주요내용
  - 친환경 대체에너지로써 수소를 사용하기 위해서는 경제적이고 효율적이며 안전한 수소저장물질(HSMs)이 매우 중요한데 수소를 고체 표면에 고정하여 이용하는 고체저장방법을 통해 수소의 위험성을 줄일 수 있음.
  - Mg, La, Ni, alanate, borohygraphene, MOF 등의 물질을 이용해 금속 표면을 개질하여 열분석 등을 통해 수소가 금속에 흡착됨을 확인함으로써 수소 가스의 운송을 위한 매체로 활용가능성을 연구하였음.

### ○ Energetic performance and reaction mechanism of nano-aluminum based microsphere

- 발표자 : Tao Yan (Beijing Institute of Technology)
- 주요내용
  - 높은 반응 엔탈피를 갖는 나노알루미늄(nAl)입자를 로켓의 고체연료 추진체에 첨가하여 연소속도, 연소안정성 등을 증가시킬 수 있으나 저장 및 제조공정에서 응집되기 쉬워 표면의 패시베이션(passivation)이 필요함.
  - 불소중합체를 passivating 물질로 사용하여 다공성의 나노알루미늄 미립자를 제조하여 DSC, TGA, MS, FTIR 등을 이용하여 분석한 결과, 순수한 nAl에 비해 열안정성이 증가하여 추진체 첨가제로써 nAl의 대체가능성을 확인하였음.

- Decomposition of hydrogen peroxide investigated with differential calorimetric techniques
  - 발표자 : Ekkehard Füglein (NETZSCH-Gerätebau GmbH)
  - 주요내용
    - 과산화수소는 강력한 산화력을 가진 동시에 산소를 방출하면서 자기분해되어 폭발하거나 가연물을 발화시켜 연소를 일으킬 수 있음.
    - 단열열량계인 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 과산화수소의 발열개시온도, 시간에 따른 온도 및 압력변화, TMR(Time to Maximum Rate)을 측정하여 열적 폭주반응을 일으키는 자기발열반응 여부 및 열적 위험성을 확인하였음.
  
- Kinetic of thermal decomposition of light and heavy crude oils by thermal analysis
  - 발표자 : Michelle Gonçalves Mothé (Federal University of Rio de Janeiro)
  - 주요내용
    - 원유의 품질은 비중에 의해 경질원유와 중질원유로 구분되며, 원유의 품질관리 분석에 있어 열분석은 매우 유용한 도구임.
    - 원유의 상업적 거래기준인 API도( $11^\circ$ ,  $17^\circ$ ,  $27^\circ$ )별 시료에 대해 TG-DSC-FTIR 분석을 실시하였으며 Friedman and Ozawa-Flynn-Wall kinetic model을 이용하여 활성화에너지를 계산하였음.
  
- Thermal analysis for combustion research : data interpretation and challenges
  - 발표자 : Wei-Ping Pan (Western Kentucky University)
  - 주요내용
    - 클린 석탄 생산기술은 대기오염물질 발생량을 줄이고 연료 열량을 높이는 데 있음.
    - 발전소 보일러, DTP(Drop Tube Furnace), TGA를 이용해 석탄 열분해 과정에서 발생하는 휘발성 유기화합물(VOCs)을 승온속도별로 분석한 결과, TGA는 수밀리그램의 적은 양의 시료량으로 인해 발생하는 VOCs의 농도가 매우 낮으나 열분해와 산화조건 하에서 VOCs 형성 프로파일을 제공할 수 있고, DTP는  $2000\text{ }^\circ\text{C/s}$ 의 승온속도를 이용해 파라미터를 조절함으로써 보일러의 연소 과정을 모사할 수 있는 장점을 가지고 있기 때문에 TGA 및 DTP를 함께 사용할 경우 보다 정확한 VOC를 분석할 수 있음.

○ Solid-solid phase transition or melting peak : dsc with microscope will let you know

- 발표자 : Daniël Roedol (TA instrument)

- 주요내용

- DSC 분석에 있어 현미경 카메라 액세서리를 사용할 경우, 용융 흡열로 잘못 해석될 수 있는 흡열의 고체-고체 상전이를 식별할 수 있으며 또한 상전이와 체적 차원 변화(승화, 증발, 전이와 관련된 수축)가 일어나는 물질의 물리적 변화를 관찰할 수 있음.

○ Further investigation on calorimetric approach to apprise thermal explosion in propylene purification process

- 발표자 : Chi-Min Shu (National Yunlin University of Science and Technology)

- 주요내용

- 2014년 대만에서 석유화학공단에 공급하는 프로필렌 공급관이 파손되면서 누출 및 연쇄폭발 사고가 발생하여 사망자 32명과 부상자 321명의 대형참사가 발생함.
- TGA-GC-MS 및 FTIR 등의 열분석을 이용하여 예상되는 과열의 원인으로 세 가지 경우를 제시함. ① 황 제거 공정에서 발생한 탱크의 과열, ② 프로필렌 건조에 사용되는 활성 알루미늄의 높은 흡착력으로 인해 발생한 발열 중합 반응 ③ 가스상태의 프로필렌으로부터 흡착 및 반응열 제거 실패
- 이로 인해 발화된 프로필렌이 배관을 파열시켜 누출 및 폭발로 이어지는 원인을 제공한 것으로 추정하였음.

○ Explosion accident of DMPAT and its thermal hazard

- 발표자 : Horng-Jang Liaw (National Kaohsiung University of Science and Technology)

- 주요내용

- 2017년 대만에서 DMPAT(o,o-dimethyl phosphoramidothioate)의 열분해에 의해 폭발사고가 발생하여 1명이 사망하고 1명이 부상을 입었음.
- DMPAT의 열적 위험성을 평가하기 위해 PHI-TEC II, ATR, TGA-DSC, DC/MS, TGA-FTIR를 이용하여 분석한 결과, DMPAT의 열분해 개시온도는 120 °C, 분해가스는 인화성의 methanethiol과 dimethyl sulfide이며, 증발된 DMPAT는 공기와 반응하여 50 °C의 온도에서도 열을 방출함.
- 외부 열원에 의해 50 °C 이상으로 가열되면서 발생한 DMPAT 증기가 공기와

반응하면서 산화열을 발생, 액상의 DMPAT가 열분해온도(120 °C) 이상으로 가열되어 발열분해 되면서 발생된 가스로 인해 과압이 발생하여 폭발로 이어진 것으로 추정함.

○ Pyrolysis characteristics of materials for 220kV cable and ignition route analyses

- 발표자 : Qiyuan Xie (University of Science and Technology of China)
- 주요내용
  - 중국의 고압 전기 케이블에서 발생한 화재사고와 관련하여 220 kV 전기 케이블에 사용되는 4개의 재료들에 대한 열분해 특성을 조사하였음.
  - TGA 분석 결과, 절연 스크린 물질이 다른 재료보다 더 낮은 온도에서 열분해가 일어나며 이는 고압 케이블이 아크에 의한 발화되는 동안 취약지점이 될 수 있기 때문에 난연성을 보강해야 함.

○ An intersection method for evaluation the activation temperature of a chemical reaction

- 발표자 : Yi Cheng (Nanjing University of Science and Technology)
- 주요내용
  - 열분석에서는 화학반응이 실제 일어나는 활성화 온도(activation temperature,  $T_r$ )를 개시온도( $T_o$ )로 나타내고 있으나 개시온도는 승온속도에 따라 변할 수 있어 이론적으로나 실제적인 방법으로 적용함에 있어 불확실성이 따름.
  - 계산식을 이용해 피크온도( $T_p$ )와 개시온도의 외삽선의 교차점에서 활성화 온도를 얻을 수 있으며 예시로 Polylactic acid/starch, RDX 등 6개 시료의 발열 및 흡열 분해반응에서 활성화 온도는 등온 조건하에서 얻어진 온도와 잘 맞는 것을 증명함. 반면에 개시온도는 30~70 °C의 차이를 보임.

○ Thermal stability analysis of benzotriazole as an additive in lithium-ion batteries

- 발표자 : Chi-Min Shu (National Yunlin University of Science and Technology)
- 주요내용
  - 리튬이온배터리(LIBs)는 고온 환경에 노출될 경우에서 전자가 이동하면 화학 반응이 발생하고, 전해질의 증기로 인해 압력이 증가하여 폭발이 발생할 수 있음



- DSC와 VSP를 이용하여 유기용매, 전해질 등에 대한 열안정성을 평가한 결과, benzotriazole의 첨가로 전극의 산화반응이 제한되었으며, 전해질의 가스 생성을 감소시킴.

### Ⅲ 시사점 및 특이사항

#### ○ 학술대회 관련

- JTAC(Journal of Thermal Analysis and Calorimetry) 학술지에서 주관하는 JTACC는 2017년에 처음 개최된 이후 2019년에 2번째로 열렸으며, 1969년에 설립된 JTAC의 50주년 기념행사도 동시에 진행됨.
- 2019년 JTACC에는 43개국 500여명의 연구자들이 참여였으며 5개의 plenary session, 16개의 invited session, 150개의 구두발표, 200개의 포스터발표가 진행됨.
- 헝가리 혁신기술부(Ministry of Innovation and Technology), 헝가리과학원(Hungarian Academy of Sciences), 부다페스트 기술경제대학(Budapest University of Technology and Economics), 헝가리 화학회(Hungarian Chemical Society), SpringerNature에서 후원하거나 파트너로 참여함.
- 학술대회의 포스터 발표는 인쇄물 없이 20대의 디지털 스크린을 설치하여 정해진 시간에 발표하도록 하였으며, 그 외 시간에도 참가자들이 관심있는 포스터를 쉽게 찾아서 볼 수 있도록 하였음.

#### ○ 연구동향 파악

- 위험성연구부에서 수행한 사업성과를 발표하였으며 과산화물의 열분해 특성 분석에 적합한 DSC 실험조건 등에 대해 피드백을 받았음.
- 분석기기 전시 부스 참관 및 다양한 분야의 세션에 참가함으로써 세계적인 연구 동향을 파악할 수 있었으며 특히, 열분석기와 GC-MS, FTIR의 연결을 통해 분해시 발생하는 가스의 종류와 농도를 확인함으로써 화학물질의 보다 정확한 열적 및 화재·폭발 위험성을 평가할 수 있기 때문에 이들 기기의 도입을 필수적으로 고려할 필요가 있음.

- 화학산업 기술이 고도화됨에 따라 반도체 원료 등 다양하고 새로운 물질이 원료로 이용되어 반응공정의 위험성은 더욱 커지고 있기 때문에 다양한 물질에 대한 열위험성을 예측해야할 필요가 있음. 세라믹, 에너지물질, 연료, 유기/무기물질, 금속, 나노물질, 고분자 등 다양한 물질에 대한 열분석을 다루는 JTACC에 향후에도 적극 참여하여 선진 연구자와의 교류 및 연구동향 파악, 정보수집 등을 통해 위험성연구부의 화학사고 원인규명 및 위험성평가에 적극 활용할 필요가 있다고 사료됨.

## **IV** 수집자료

---

○ JTACC 초록집 1부

덧붙임 : 발표 포스터 1부.

# Thermal Hazard Evaluation of Tert-butyl Monoperoxymaleate by Calorimetric Technique

Yirac Choi, Jungsuk Lee, Donghyun Seo, Ousup Han, Keunwon Lee

Chemicals Safety & Health Research Center

Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA

## I. Introduction

Tert-butyl monoperoxymaleate(TBPM) is mainly used as organic peroxide curing agents for thermoset resins and has highly reactive and unstable exothermal features. In south Korea, due to its unstably reactive nature, TBPM has caused several thermal runaway reactions, fire and explosions accidents in the manufacturing processes.



[Figure 1] TBPM is ignited in the process of drying in chamber of 40 °C, and the fire was rapidly expanded to the outside by explosive decomposition.


This study was conducted to investigate the thermal hazard of TBPM under dynamic conditions using calorimetric technique. From the results, the proper choice of safety conditions for storage, transportation and manufacturing were determined for avoiding violent runaway reaction.

## II. Experimental

### 1) Materials

TBPM was obtained from the plant where the accident occurred.

[Table 1] TBPM Properties

	CAS Number	Decomposition temperature(°C)	Appearance	NFPA Index
	1931-62-0	114 ~ 116	White solid	Nh(3), Nf(3), Nr(0)

### 2) Differential Scanning Calorimetry (DSC)

DSC measurements were performed using DSC1 instrument which was obtained from Mettler Toledo, Switzerland. The measurements were performed under air gas atmosphere with flow rate 50 ml/min. The samples were placed in aluminum crucibles and the samples weights were 1-2 mg. The measurements were started from ambient temperature to 600 °C and non-isothermal tests of the scanning rate selected for the programmed temperature ramp were 2, 5 and 10 °C/min.

### 3) Thermogravimetric analysis (TGA)

TGA measurements were performed using TGA/DSC1 instrument which was obtained from Mettler Toledo, Switzerland. The measurements were performed under air and nitrogen gas atmosphere with flow rate 50 ml/min. The samples were placed in aluminum oxide crucibles and the samples weights were 5-6 mg. The measurements were started from ambient temperature to 600 °C and heating rate was 10 °C/min for all samples.

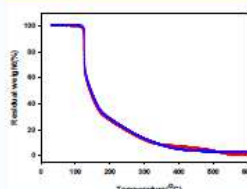
## III. Results

Figure 2 shows the TGA scans of TBPM degraded in nitrogen and air. TBPM degrades in a single step at 130 °C. There also appears to be an additional step that occurs in the temperature region 130-600 °C.

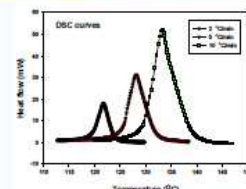
Figure 3 and Table 1 demonstrates a comparison of thermal curve of decomposition of TBM with three type of  $\beta$  by DSC. When  $\beta$  value was lower, the decomposition reaction could be detected at a lower temperature. On the other hand, if  $\beta$  value was higher, THE  $T_{onset}$  determined could delay decomposition and the  $T_{max}$  was correspondingly higher.

[Table 2] Result of DSC tests of TBPM at various with scanning rate of 2, 5 and 10 °C min<sup>-1</sup>

Sample mass (mg)	Scanning rate (°C/min)	Onset Temperature (°C)	Peak of Temperature (°C)	$\Delta H$ (J/g)
1.31	2	119.54	121.77	1056
1.32	5	125.38	128.13	1060
1.40	10	129.71	133.24	1149

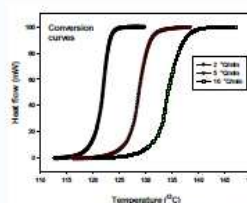


[Figure 2] TGA curves for TBPM

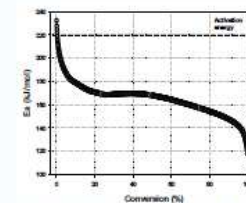


[Figure 3] DSC curves for TBPM

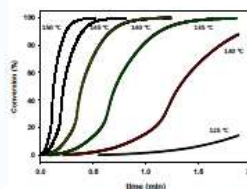
Displayed in Figure 4 are the results obtained on the TBM using Mettler Toledo DSC kinetics software(STAR). Apparent activation energies ( $E_a$ ) were derived from the DSC data by comparing the percent conversion, or  $\alpha$ , as a function of the temperature for different heating rate ( $\beta$ ). This technique first developed by Vyazovkin is referred to as "Model-Free Kinetics" and assumes Arrhenius type behavior for the chemical reactions.



[Figure 4] Degree of conversion is as a function of decomposition temperature at different heating rates



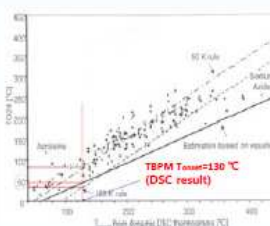
[Figure 5] Activation energy as a function of conversion for TBPM



[Figure 6] Prediction of conversion/time curves at selectable temperatures

Conversion (%)	125	130	135	140	145	150
10	1.70	0.86	0.44	0.23	0.12	0.065
20	-	1.08	0.58	0.31	0.17	0.094
30	-	1.18	0.63	0.34	0.19	0.11
50	-	1.32	0.71	0.39	0.22	0.12
75	-	1.62	0.91	0.52	0.30	0.18
90	-	-	1.13	0.66	0.40	0.24

[Table 3] Prediction of conversion/time curves at selectable temperatures



[Figure 7] Comparison of ADT24, TD24, 100 K and 50 K rules. (Source: Pestre et al. 2000)

Figure 7 shows the result of TD24 estimation using the temperature obtained from the DSC analysis of the TBPM. Temperature at which TMRad<sup>1)</sup> is 24 hours is called the TD24<sup>2)</sup>. Estimation of TD24 of the TBPM based on the extrapolated onset temperature of 130 °C is in the temperature range from 40 to 80 °C.

1) Temperature at which time to maximum rate is 24 hrs (°C)  
2) Time to maximum rate under adiabatic conditions (h)

## IV. Conclusion

As a result of evaluation of thermal stability using TGA and DSC, TBPM can decompose quickly and cause a runaway reaction and thermal explosion at 130 °C or less. Estimation of TD24 of the TBPM based on the extrapolated onset temperature of 130 °C is in the temperature range from 40 to 80 °C. The temperature of the drying chamber where the accident occurred was set at 40 °C. This can be dangerous for the TBPM drying process, so the process should be controlled at less than 40 °C. Explosive decomposition behaviors exceeding 1000 J/g even in an inert atmosphere. These results exceed 800 J/g, which is the evaluation criterion for the thermal stability of chemical substances.