creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:21031-200000293536

工學碩士 學位論文

마그네슘 분말의 시료량과 온도에 따른 물과의 반응 특성에 관한 연구

2020年 2月

釜 慶 大 學 校 大 學 院

消 防 工 學 科

高 旻 煥

工學碩士 學位論文

마그네슘 분말의 시료량과 온도에 따른 물과의 반응 특성에 관한 연구

指導教授 : 崔 載 旭

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2020年 2月

釜 慶 大 學 校 大 學 院

消 防 工 學 科

高 旻 煥

高旻煥의 工學碩士 學位論文을 認准함

2020年 2月

委員長 工學博士 崔 俊 鎬 (印)

委 員 工學博士 具 玟 成 (印)

委 員 工學博士 崔 載 旭 (印)

목 차

1. 서 론 ····· 1

2. 이 론 적 배 경 ····· 4

2-1. 마그네슘 분말의 특성 ····· 4

2-2. 화학 반응속도 ····· 5

2-2-1. 화학 반응속도에 영향을 주는 인자 ····· 7

2-2-2. 아레니우스 방정식 및 활성화 에너지 ····· 8

3. 실험장치 및 실험방법 ····· 10

3-1. 실험시료 ····· 10

3-2. 실험장치 ····· 11

3-3. 실험방법 ····· 15

4. 실험결과 및 고찰 ····· 16

4-1. 온도에 따른 수소 발생량 ····· 16

4-1-1. 시료 1g일 경우의 수소 발생량 ····· 16

4-1-2. 시료 2g일 경우의 수소 발생량 ····· 18

4-1-3. 시료 3g일 경우의 수소 발생량 ····· 20

4-2. 시간의 변화에 따른 수소가스 발생량 ····· 22

4-2-1. 시료 1g의 수소가스 발생량 ····· 22

4-2-2. 시료 2 g의 수소가스 발생량 ····· 24

4-2-3. 시료 3 g의 수소가스 발생량 ····· 26

4-3. 온도에 따른 화학 반응속도 ····· 28

4-3-1. 시료 1 g의 온도에 따른 화학 반응속도 ····· 28

4-3-2. 시료 2 g의 온도에 따른 화학 반응속도 ····· 31

4-3-3. 시료 3 g의 온도에 따른 화학 반응속도 ····· 32

4-4. 마그네슘 분말의 활성화 에너지 ····· 33

5. 결 론 ····· 37

참고 문헌 ····· 39

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

List of Figures

[Fig. 1] Schematic diagram of experimental apparatus for hydrogen generated measurement. ····· 14

[Fig. 2] Relation between time and gas volume on 1 g of magnesium powder. ····· 17

[Fig. 3] Relation between time and gas volume on 2 g of magnesium powder. ····· 19

[Fig. 4] Relation between time and gas volume on 3 g of magnesium powder. ····· 21

[Fig. 5] Relation between time and hydrogen generated amount per unit time on 1 g of magnesium powder. ····· 23

[Fig. 6] Relation between time and hydrogen generated amount per unit time on 2 g of magnesium powder. ····· 25

[Fig. 7] Relation between time and hydrogen generated amount per unit time on 3 g of magnesium powder. ····· 27

[Fig. 8] Relation between sample quantity and reaction rate. ····· 30

[Fig. 9] Determination of activation energy for magnesium powder. 35

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

List of Tables

[Table 1] Characteristic of Magnesium powder ····· 10

[Table 2] Chemical reaction rate by temperature 25 ℃, 50 ℃, and 70 ℃ of magnesium powder 1 g ····· 29

[Table 3] Chemical reaction rate by temperature 25 ℃, 50 ℃, and 70 ℃ of magnesium powder 2 g ····· 31

[Table 4] Chemical reaction rate by temperature 25 ℃, 50 ℃, and 70 ℃ of magnesium powder 3 g ····· 32

[Table 5] Variables that depend on amount of sample ····· 34

List of Photo

[Photo 1] Experimental apparatus for amounts of hydrogen generated measurement. ····· 13

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

1. 서 론

최근 국내에서는 전자파의 차단성, 우수한 방열성과 강도가 큰 물리적 특성을 가지는 제품의 수요가 증가하고 있으며, 미국 및 유럽 등 선진 공업국에서는 자동차 경량화에 의한 연비 개선의 목적으로 철강, 알루미늄 또는 아연합금을 마그네슘으로 대체하여 사용하고 있는 실정이다[1-3].

이 중 마그네슘 분말은 탈황제, 용접봉의 소재, 방위산업용 교란탄, 조명탄 및 석유화학 분야의 PP 및 PE를 생산하는 과정에 필요한 촉매제로 광범위한 분야에 사용되고 있으며, 고온 및 내식용 마그네슘합금 분말의 경우 향후 3D 프린트용으로 WE43(마그네슘 주물용 합급)과 같은 소재가 활발히 사용될 것으로 보인다[4].

이러한 마그네슘 분말의 수요 증대에 맞춰 국내는 마그네슘 소재부품 육성사업을 통한 마그네슘 사업의 확대를 추진하고 있으며, 이는 전략물자로 지정되어 있어 국가 간 이동이 자유롭지 못한 마그네슘 분말에 대한 국내사업장의 접근성을 높이고 있다[5,6].

하지만, 마그네슘 분말은 비표면적이 넓어 폭발성과 발화성이 높고 이는 자연발화 및 분진폭발의 위험성 증가의 중요한 요인이 된다. 또한,

마그네슘 분말의 경우 활성이 매우 높고 물과 반응하여 수소를 발생하는 물질로써 화재 및 폭발사고 발생 시 소화수에 의해 격렬히 반응하여 폭발을 일으킬 수 있어 소화 시 어려움이 존재한다[7,8].

실제 국내에선 2016년 청주의 마그네슘 분말 제조 공정의 화재, 2016년 밀양에서 4명의 사상자를 낸 마그네슘 공장 화재, 2019년 밀양특수금속제조공장의 마그네슘에 의한 화재는 물과의 반응을 통해 수소기체를 발생하는 마그네슘의 특성 때문에 화재진화에 있어 큰 어려움을 겪었다[9,10]. 또한, 국가화재정보시스템(NFDS : National Fire Data System)에서 제공하는 화재통계를 보면 매해 꾸준히 물과의 접촉으로 인한 금수성 물질의 화재 및 폭발이 발생하는 것을 확인할 수 있다[11].

그러나, 국내의 경우 마그네슘 분말과 같은 금속화재가 꾸준히 발생함에도 불구하고 관련 기준 및 법령이 미흡한 상태이다. 실제로 국내의 Nam[12]은 금속화재에 관한 법령의 미비점에 관해 언급하고 있으며, Kang[13]도 이러한 국내 금속화재의 위험성에 대하여 언급하고 있다.

현재 우리나라의 경우 「위험물안전관리법」에 의거하여 위험물을 1-6류로 분류하고 있다. 이 중 마그네슘 분말의 경우 제 2류 위험물의 가연성 고체에 포함되어 있으며, 화재발생 시 수계 및 이산화탄소계 소화약제를 금지하고 탄산수소염류 등의 분말 소화설비나 건조한 모래 또

는 흙을 사용하여 질식 소화를 권장하고 있다. 그러나 「화재예방, 소방시설 설치·유지 및 안전관리에 관한 법률」에서는 금속화재를 정의하거나 기준을 두지 않아 금속화재에 대한 예방설비 및 초기진화에 관한 시설이 부족한 실정이다[14,15].

이에 본 연구는 마그네슘 분말을 시료량 1 g, 2 g, 3 g을 사용하여 온도 25 ℃, 50 ℃, 70 ℃에서 물과의 반응성을 실험하였으며, 이를 통해 수소 발생량을 비교하고 반응속도 및 활성화 에너지를 구함으로써 마그네슘 분말과 물의 접촉으로 인한 사고 예방을 위한 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 이론적 배경

2-1. 마그네슘 분말의 특성[16,17)]

마그네슘의 경우 원자량이 24.32이고 비중이 1.74로 금속 중 가장 가벼운 금속에 속하여 마그네슘 분말의 경우 분진 상으로 공기 중에 부유하며 공기와 가연성 혼합기를 형성하여 작은 점화원만으로도 분진폭발을 일으킬 수 있는 물질이다. 또한, 마그네슘 분말의 경우 상온의 물과는 천천히 반응하지만 뜨거운 물과 접촉하면 격렬히 반응하여 수소를 발생시켜 폭발을 일으킬 수 있다.

마그네슘 분말의 경우 화재 시 일반 소화약제는 효과가 미흡하며 화재를 오히려 더 강렬하게 만들거나 폭발성 가스를 발생시켜 가스-공기의 혼합기를 형성함으로써 대형 화재를 일으킬 수 있다.

마그네슘 분말 화재 시 수계, 이산화탄소계, 할론류 소화약제와의 반응식은 다음과 같다.

$$Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2\uparrow \quad (1)$$

$$2Mg + CO_2 \rightarrow 2MgO + C \quad (2)$$

$$2Mg + CCl_4 \rightarrow 2Mg(Cl)_2 + C \quad (3)$$

2-2. 화학 반응속도[18,19)]

화학 반응속도는 단위시간 동안 생성되는 생성물의 mole 수의 정량적인 변화 또는 반응을 통해 감소하는 반응물의 mole 수의 정량적인 변화로 정의하며 반응하는 유체의 단위체적을 기준으로 반응속도를 표현하면 다음과 같이 식 (4)로 표현할 수 있다.

$$v = \frac{1}{V_s}\frac{dn_i}{dt} \tag{4}$$

식 (4)에서 생성물이 기체일 경우 mole 수의 변화를 이상기체 방정식을 사용하여 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$v = \frac{1}{V_s}\frac{P}{R_u T_g}\frac{dV_g}{dt} \tag{5}$$

여기서 V_s는 반응 용액의 부피를 나타내며 V_g는 생성된 수소의 양, R_u는 이상기체 상수, T_g는 포집된 가스의 절대 온도, P는 기체의 압력을 나타낸다.

또한, 화학 반응속도는 반응속도상수를 통하여 반응물의 농도에 대한

영향을 나타낼 수 있다. 식 (6)과 같이 반응물 A와 B가 반응하여 생성물을 생성하는 비가역 반응에서의 농도변화에 따른 화학 반응속도식은 식 (7)과 같이 나타난다.

$$aA + bB \rightarrow Product \tag{6}$$

$$v = k[A]^a[B]^b \tag{7}$$

식 (7)에서 나타낸 k는 농도의 변화에는 영향을 받지 않고 오직 온도의 영향만을 받는 반응속도상수이며, a와 b는 각 반응물의 반응차수(reaction order)로 실험에 의해서 구해진다.

2-2-1. 화학 반응속도에 영향을 주는 인자[20,21)]

화학 반응속도는 반응물의 분자들 사이의 초당 유효충돌횟수에 비례하며 유효충돌수가 많다는 것은 생성물의 분자를 더욱 빠르게 만들 수 있다. 따라서, 유효충돌수를 증가시키거나 감소시킬 수 있는 요인이 화학 반응속도에 영향을 주는 인자이다.

화학 반응에 영향을 주는 인자로는 압력, 반응물의 농도, 온도, 촉매, 표면적이 있다. 반응계의 압력이 증가한다면 질량보존의 법칙에 의해 반응 분자의 수는 변화가 없지만 부피가 감소하여 단위 부피당 분자 수가 많아져 반응속도가 빨라지고, 반응물의 농도가 상승하는 경우에도 농도 상승으로 인한 단위 부피당 분자 수가 많아져 반응속도가 빨라진다. 또한, 온도가 높아지게 되면 반응 분자들의 평균 분자 운동에너지가 증가하여 반응 분자들의 속력이 빨라져 반응속도가 상승하고 표면적이 커질수록 반응 입자간 충돌 확률이 커져 반응속도가 상승하게 된다.

2-2-2. 아레니우스 방정식 및 활성화 에너지[22,23)]

화학 반응속도에 영향을 미치는 요인 중 온도의 의존성을 알아보기 위하여 반응속도 상수의 개념을 도입하고 이는 다음과 같이 식 (8)로 나타낼 수 있다.

$$k = A T^{n} \exp^{-Ea/RT} \tag{8}$$

여기서, A는 반응에 대한 잦음률(frequency factor)이며, T^n의 경우 온도의 의존성을 나타낸다. 하지만 온도의 변화에 따른 T^n의 변화가 상대적으로 매우 작아 무시할 수 있고, n = 0 으로 대체한 아레니우스 방정식으로 반응속도 상수를 표현 가능하며 식은 다음과 같이 식 (9)으로 표현할 수 있다.

$$k = A \exp^{-Ea/RT} \tag{9}$$

이 식에서 $\exp^{-Ea/RT}$ 는 반응을 일으킴에 있어 필요한 에너지를 가진 충돌 분율을 의미하며, E_a는 화학 반응을 진행하기 위해 반드시 극복해야 하는 최소 에너지로 활성화 에너지를 나타낸다.

활성화 에너지는 식 (9)의 양변에 자연로그를 취하여 아래와 같은 식 (10)로 바꾸어 $\ln k$를 1/T에 관한 직선으로 나타내면 기울기와 절편을 이용하여 구할 수 있다.

$$\ln k = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \tag{10}$$

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

3. 실험장치 및 실험방법

3-1. 실험시료

본 실험에서 사용된 시료는 Junsei Chemical Co., Ltd에서 생산되는 마그네슘 분말을 사용하였으며, 시료의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristic of magnesium powder[24)]

Chemical name	Magnesium powder
Product code	70035-1501
CAS NO.	7439-95-4
Molecular weight	24.305
Specific gravity	1.74(H_2O=1)
Meting point	650 ℃
Boiling point	1120 ℃
Purity	98.0 %+
Mesh	20 ~ 50

3-2. 실험장치

마그네슘 분말과 물과의 반응 시 발생하는 수소 발생량을 확인하기 위하여 실험에 사용한 실험장치는 Photo 1에 나타내었으며, 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

실험에 필요한 삼각 플라스크는 하부에 꺾인 관이 붙어 있는 250 ㎖ 삼각 플라스크를 Duran group에서 특수 제작, 사용하였으며 하부의 꺾인 관에 고무관과 눈금이 그려진 유리관을 설치하여 화학 반응으로 발생한 수소가 밀어낸 물의 양을 확인할 수 있게 하였다.

삼각 플라스크 상부에는 기체 뷰렛과 온도계를 설치하여 마그네슘 분말과 물과의 반응을 통해 발생하는 수소가 기체 뷰렛에 포집될 수 있게 하였고 온도계를 통해 내부 증류수의 온도를 계속해서 확인할 수 있게 하였다.

또한, ㈜ 케이시에스에서 제조한 전기식 지시 저울을 사용하여 시료량을 측정하고 Global lab에서 제조한 MS300의 교반기를 이용하여 실험이 진행되는 반응이 원활히 일어날 수 있게 교반시켰으며, 항온조를 이용하여 물을 설정 실험 온도로 맞춰 넣고 삼각 플라스크에 Heating bend를 감은 후 외부에 단열제를 씌워 외부로의 열전달을 억제함으로써 초기 열 손실로 인해 물의 부피가 줄어들어 정확한 수소 발생량을

확인할 수 없는 문제를 최소화하여 실험의 정확도를 높였다.

그리고 대광전기에서 제작한 전압 조정기는 0 V ~ 240 V의 원하는 전압을 출력할 수 있는 장치로 이를 이용하여 원하는 온도에 해당하는 전압을 일정량 계속해서 인가함으로써 Heating bend의 온도를 원하는 설정 온도로 고정하여 플라스크 내부의 증류수 온도가 실험 설정 온도로 유지될 수 있게 하였다.

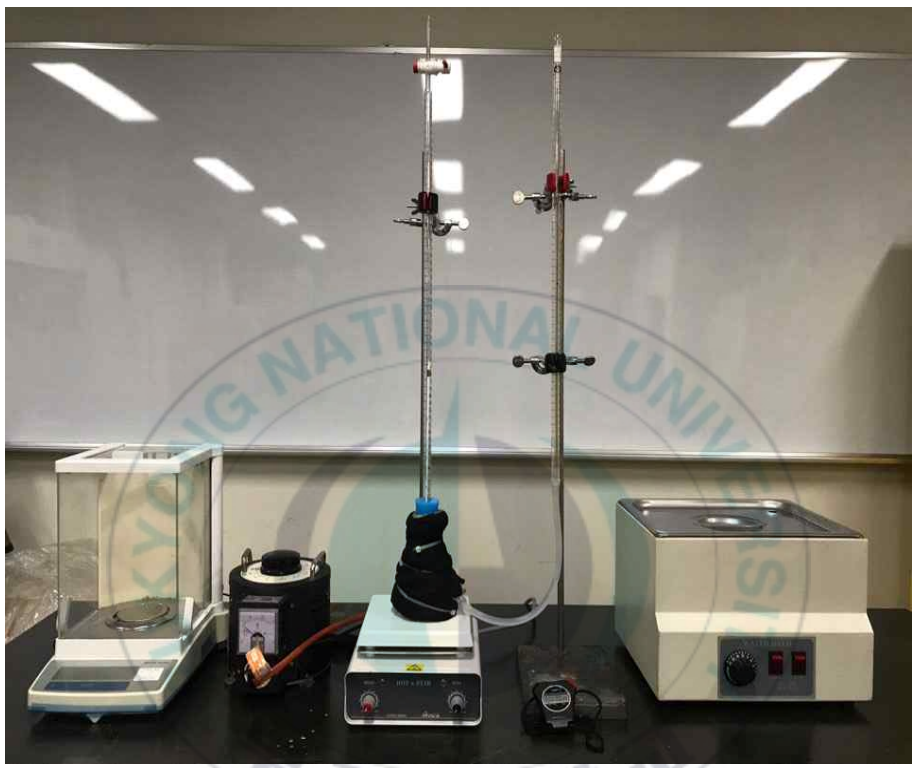
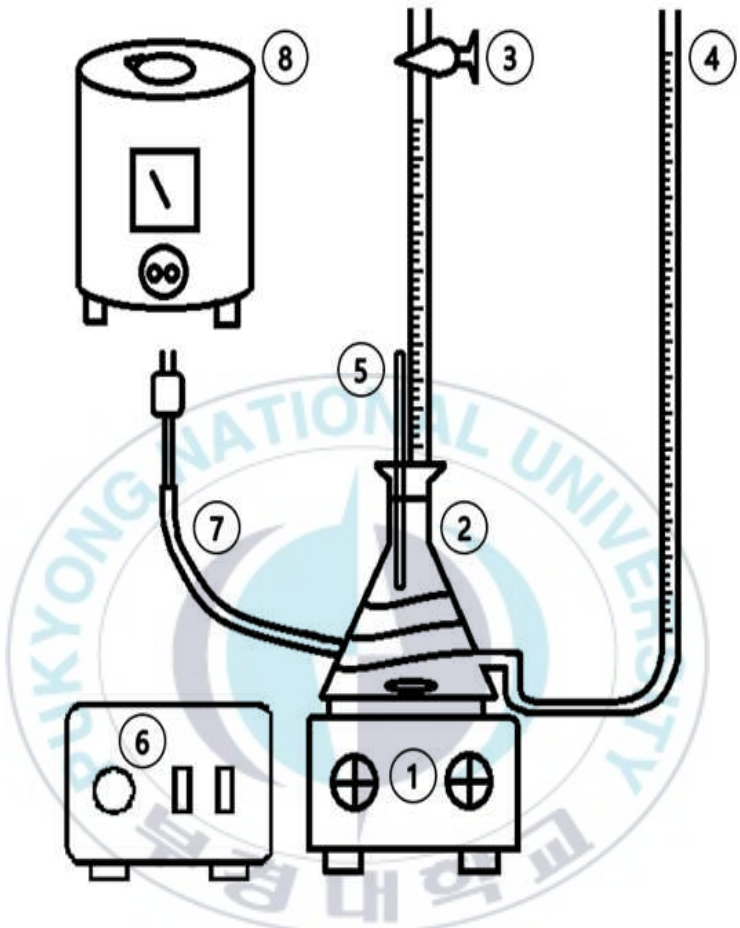


Photo 1. Experimental apparatus for amounts of hydrogen generated measurement.



① Magnetic stirrer
② Erlenmeyer flask
③ Gas burette
④ Burette
⑤ Thermometer
⑥ Water bath
⑦ Heating bend
⑧ Voltage regulator

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for hydrogen generated measurement.

3-3. 실험방법

본 연구는 IMO(International Maritime Organization)에서 제안한 UN 시험방법 및 판정기준에 바탕을 두었으며 실험방법은 아래와 같다[25,26].

(1) 항온조를 이용하여 설정한 실험 온도로 증류수를 가열한다.

(2) 전압 조정기를 이용하여 Heating bend를 설정 온도로 맞춘다.

(3) 전자저울을 사용하여 측정한 시료를 250 ㎖ 삼각플라스크에 교반자와 함께 넣는다.

(4) 사전에 가온한 증류수를 장치에 약 480 ㎖ 채워 넣는다.

(5) 가스 뷰렛의 눈금을 0으로 맞춘 후 교반기를 이용하여 교반시킨다.

(6) 가스 뷰렛과 유리관의 물의 높이를 합쳐서 눈금을 대기압에서 읽고 기록한다.

(7) 필요에 따라 기체를 빼내고 가스 뷰렛의 눈금을 0으로 맞춘다.

시험은 단위질량당 발생하는 수소량을 파악하기 위하여 시료량 1 g, 2 g, 3 g으로 변화시켜 실험을 진행하였으며, 실험 설정 온도는 차가운 물과는 더딘 반응을 보이지만 뜨거운 물과는 격렬한 반응을 보이는 마그네슘 분말의 특성에 해당하는 온도를 도출하기 위하여 온도 25 ℃, 50 ℃, 70 ℃ 변화에 따라 각 항목별 3회 이상 실험하였고 각 항목당 7일간 수소 발생량을 측정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 온도에 따른 수소 발생량

4-1-1. 시료 1g일 경우의 수소 발생량

마그네슘 분말 1g의 수소 발생량을 온도 25℃, 50℃, 70℃에 따라 Fig. 2에 분류하여 나타내었다.

시료량 1g일 때 온도 25℃의 경우 총 5.2㎖의 수소가 발생하였으며 실험 1일 차 2.5㎖의 수소를 발생시켜 실험을 진행하는 동안 가장 빠른 반응속도를 보였다. 온도 50℃의 경우 총 9.9㎖의 수소를 발생시켰으며 실험 1일 차 3.8㎖의 수소를 발생시키며 가장 빠른 반응속도를 보였다. 또한, 온도 70℃의 경우 총 49.4㎖의 수소를 발생시켰으며 실험 1일 차 15.6㎖의 수소를 발생시키며 가장 빠른 반응속도를 보였다.

마그네슘 분말은 찬물에서는 대체로 반응이 작으나 뜨거운 물과 격렬히 반응하는 특성을 가지는 물질로써 25℃에 비해 50℃에서 총 수소 발생량이 약 1.9배 많았고 50℃에 비해 70℃에서는 약 4.99배 많은 수소를 발생시켰으며, 25℃에 비해 70℃에서는 약 9.5배 많은 수소가 생성되었다.

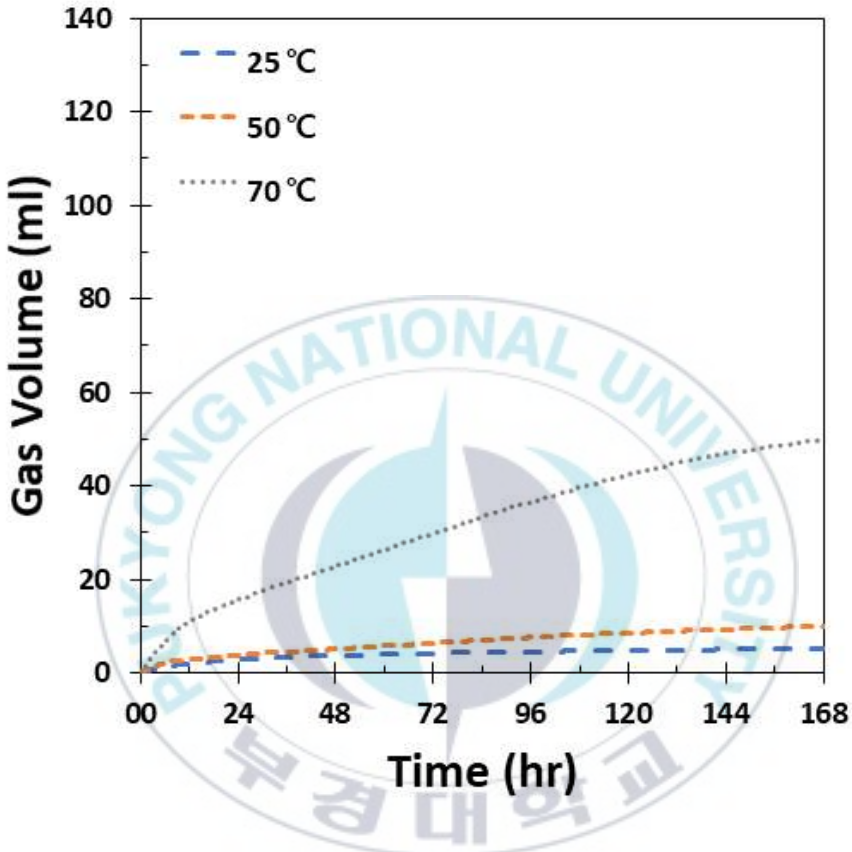


Fig. 2. Relation between time and gas volume on 1 g of magnesium powder.

4-1-2. 시료 2g일 경우의 수소 발생량

마그네슘 분말 2g의 수소 발생량을 온도 25℃, 50℃, 70℃에 따라 Fig. 3에 분류하여 나타내었다.

시료량 2g일 때 온도 25℃의 경우 총 7.4㎖의 수소가 발생하였으며 실험 1일 차 4.0㎖의 수소를 발생시켜 실험을 진행하는 동안 가장 빠른 반응속도를 보였다. 온도 50℃의 경우 총 14.2㎖의 수소를 발생시켰으며 실험 1일 차 5.2㎖의 수소를 발생시키며 가장 빠른 반응속도를 보였다. 또한, 온도 70℃의 경우 총 69.8㎖의 수소를 발생시켰으며 실험 1일 차 21.4㎖의 수소를 발생시키며 가장 빠른 반응속도를 보였다.

총 수소 발생량은 25℃에 비해 50℃에서 약 1.92배 많았고 50℃에 비해 70℃에서는 약 4.92배 많은 수소를 발생시켰으며, 25℃에 비해 70℃에서는 약 9.43배 많은 수소가 생성되었다.

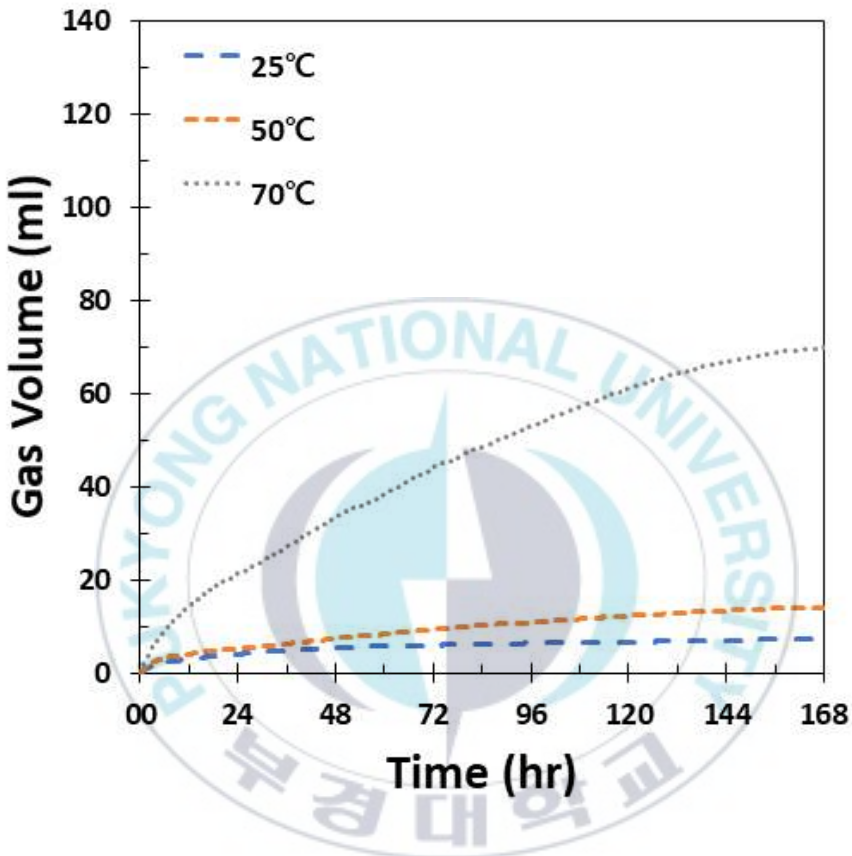


Fig. 3. Relation between time and gas volume on 2 g of magnesium powder.

4-1-3. 시료 3g일 경우의 수소 발생량

마그네슘 분말 3g의 수소 발생량을 온도 25℃, 50℃, 70℃에 따라 Fig. 4에 분류하여 나타내었다.

시료량 3g일 때 온도 25℃의 경우 총 12.6㎖의 수소가 발생하였으며 실험 1일 차 6.8㎖의 수소를 발생시켜 실험을 진행하는 동안 가장 빠른 반응속도를 보였다. 온도 50℃의 경우 총 24.5㎖의 수소를 발생시켰으며 실험 1일 차 8.7㎖의 수소를 발생시키며 가장 빠른 반응속도를 보였다. 또한, 온도 70℃의 경우 총 119.8㎖의 수소를 발생시켰으며 실험 1일 차 35.3㎖의 수소를 발생시키며 가장 빠른 반응속도를 보였다.

총 수소 발생량은 25℃에 비해 50℃에서 약 1.94배 많았고 50℃에 비해 70℃에서는 약 4.89배 많은 수소를 발생시켰으며, 25℃에 비해 70℃에서는 약 9.51배 많은 수소가 생성되었다.

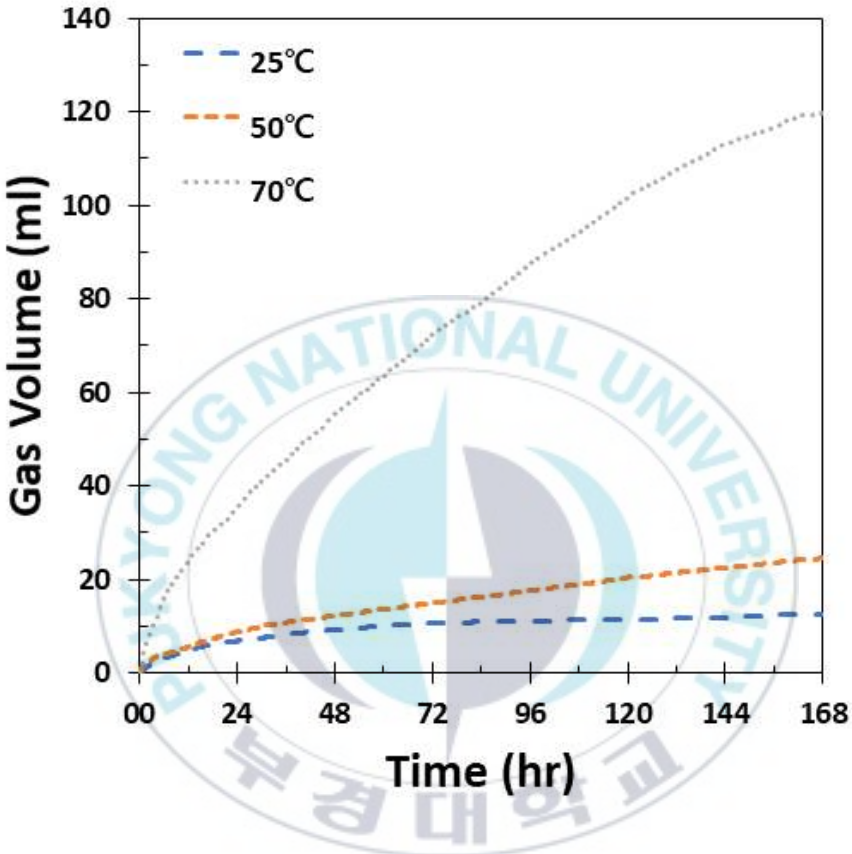


Fig. 4. Relation between time and gas volume on 3 g of magnesium powder.

4-2. 시간의 변화에 따른 수소가스 발생량

4-2-1. 시료 1 g의 수소가스 발생량

Fig. 5는 실험기간 중 가장 많은 수소 발생량을 보였던 1일차의 시간에 따른 시료 1 g의 단위 시간당 수소 발생량을 나타낸 그래프로써 실험 시작 후 1시간에서 가장 많은 수소 발생량을 보였고 이후 점차 감소하는 경향을 보였다.

이를 통해 마그네슘 분말과 물과의 접촉에 의한 수소가스 발생으로 인한 위험성은 빠른 시간내에 증대될 것으로 판단된다.

시험 시작 1시간 후 측정된 단위시간 당 수소발생량은 온도 25 ℃에서 0.0832×10^{-3} [㎖/s]로 나타났으며, 50 ℃의 경우 0.2720×10^{-3} [㎖/s]로 나타났다. 또한, 70 ℃에서는 0.6670×10^{-3} [㎖/s]의 수소가 발생됨을 확인하였다.

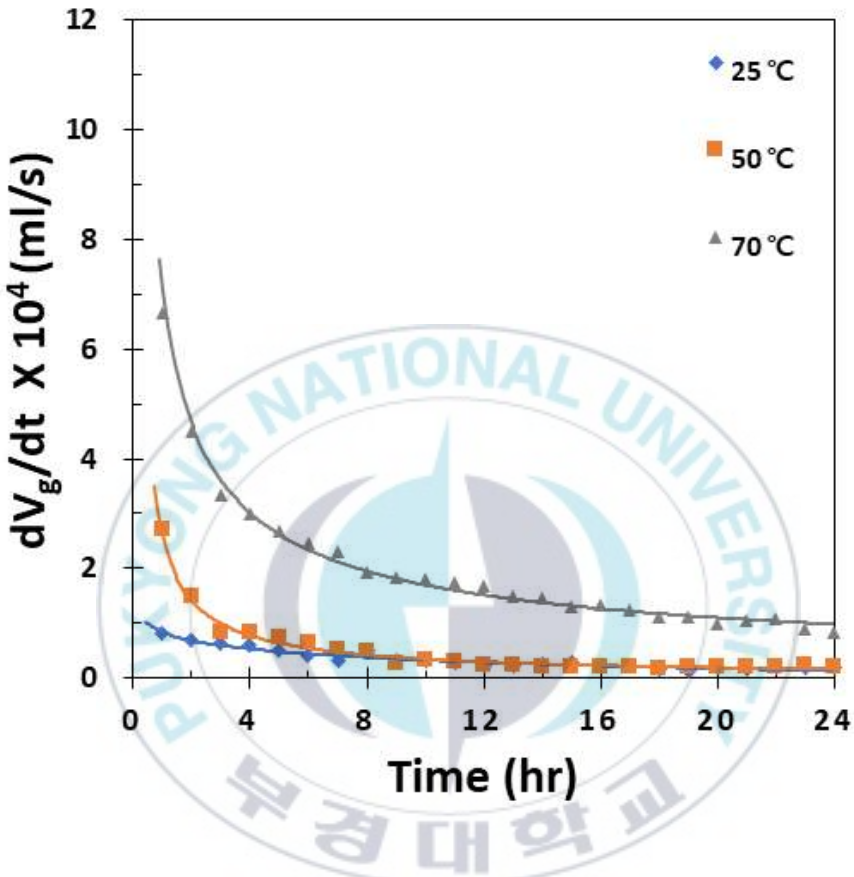


Fig. 5. Relation between time and hydrogen generated amount per unit time on 1 g of magnesium powder.

4-2-2. 시료 2g의 수소가스 발생량

Fig. 6은 실험기간 중 가장 많은 수소 발생량을 보였던 1일차의 시간에 따른 시료 2g의 단위 시간당 수소 발생량을 나타낸 그래프로써 실험 시작 후 1시간에서 가장 많은 수소 발생량을 보였고 이후 점차 감소하는 경향을 보였다.

이때, 시험 시작 1시간 후 측정된 단위시간 당 수소발생량은 온도 25℃에서 0.1547×10^{-3} [㎖/s]로 나타났으며, 50℃의 경우 0.3241×10^{-3} [㎖/s]로 나타났다. 또한, 70℃에서는 0.7517×10^{-3} [㎖/s]의 수소가 발생됨을 확인하였다.

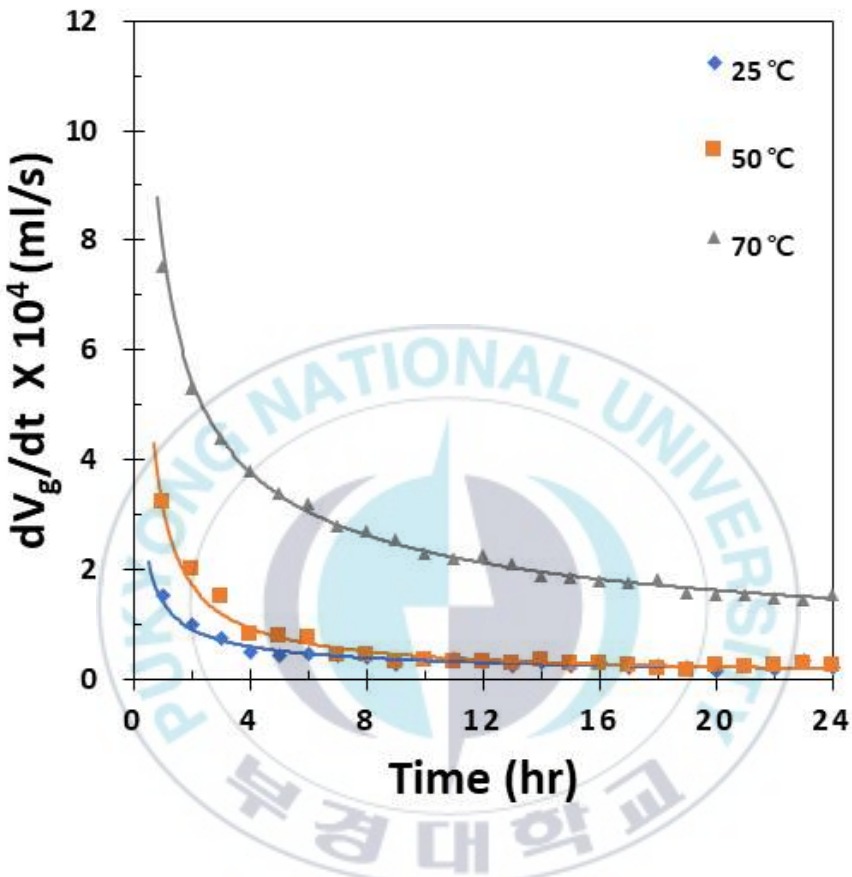


Fig. 6. Relation between time and hydrogen generated amount per unit time on 2 g of magnesium powder.

4-2-3. 시료 3 g의 수소가스 발생량

Fig. 7은 실험기간 중 가장 많은 수소 발생량을 보였던 1일차의 시간에 따른 시료 3 g의 단위 시간당 수소 발생량을 나타낸 그래프로써 실험 시작 후 1시간에서 가장 많은 수소 발생량을 보였고 이후 점차 감소하는 경향을 보였다.

이때, 시험 시작 1시간 후 측정된 단위시간 당 수소발생량은 온도 25 ℃에서 0.2281×10^{-3} [㎖/s]로 나타났으며, 50 ℃의 경우 0.4819×10^{-3} [㎖/s]로 나타났다. 또한, 70 ℃에서는 1.1046×10^{-3} [㎖/s]의 수소가 발생됨을 확인하였다.

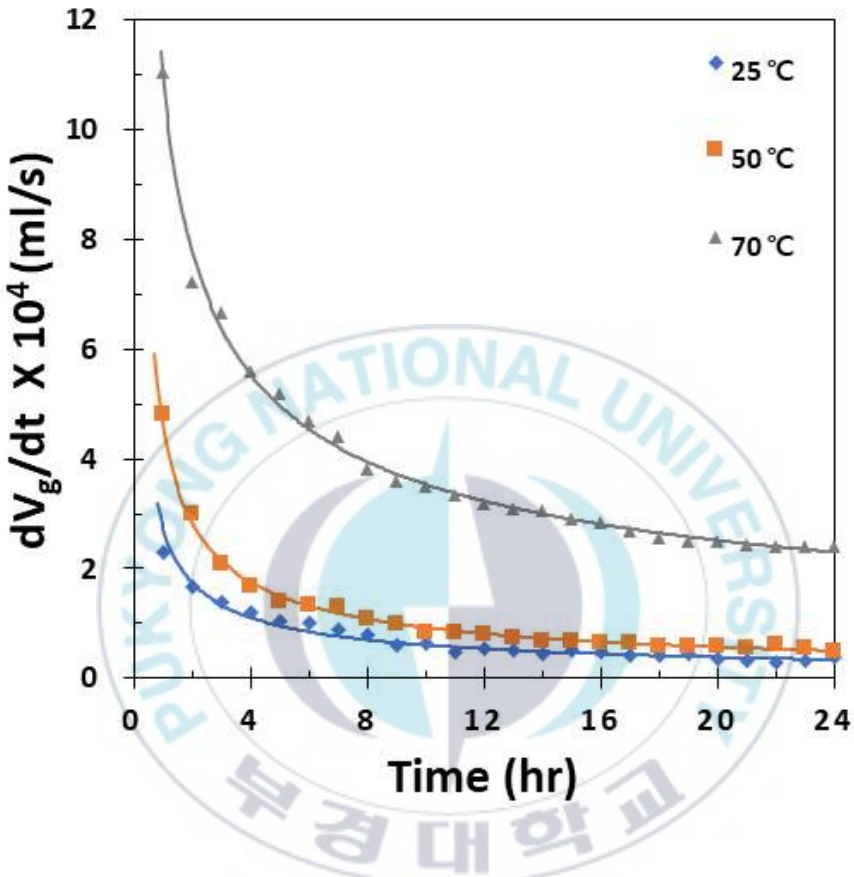


Fig. 7. Relation between time and hydrogen generated amount per unit time on 3 g of magnesium powder.

4-3. 온도에 따른 화학 반응속도

4-3-1. 시료 1 g의 온도에 따른 화학 반응속도

Fig. 8은 각 시료량의 온도에 따른 화학 반응속도를 비교하여 나타낸 그래프로써 온도의 상승함에 따라 화학 반응속도가 증가하고 있음을 확인할 수 있다.

또한, 시료량이 2 g에서 3 g으로 상승함에 따라 50 ℃와 70 ℃에서의 화학 반응속도가 큰 폭으로 증가하는 경향을 보이는데 이는 화학 반응속도에 영향을 주는 두 인자 표면적과 온도의 증가에 따른 화학 반응속도 증가가 복합적으로 나타나기 때문으로 사료된다.

마그네슘 분말 1 g과 물과의 반응에 따른 화학 반응속도를 결정하기 위해 Fig. 5의 그래프에서 가장 많은 수소 발생시켜 높은 위험성이 있을 것으로 판단되는 실험 시작 후 1시간의 단위 시간당 수소 발생량을 식 (5)에 대입하여 화학 반응 속도를 구하였으며, 반응 용액의 부피 V_S는 250 ㎖ 삼각 플라스크를 기준으로 하였다. 또한, 포집된 수소기체의 온도 T_g는 온도계를 이용하여 측정한 결과 실험을 진행하는 상온 25 ℃의 온도와 같았다.

위의 과정을 거쳐 시료 1 g의 25 ℃, 50 ℃, 70 ℃에 따른 화학 반응속도를 계산한 결과 Table 2와 같았으며, 이때 25 ℃에서 50 ℃의 온도 상

승 보다 50 ℃에서 70 ℃의 온도 상승에서 화학 반응속도의 변화가 큰 것을 알 수 있는 데 이는 온도가 낮은 물과의 반응은 더디지만 뜨거운 물과는 격렬히 반응하는 마그네슘 분말의 특성 때문인 것으로 사료된다.

Table 2. Chemical reaction rate by temperature 25 ℃, 50 ℃, and 70 ℃ of magnesium powder 1 g

Sample	T [℃]	$\frac{dV_g}{dt}$ [㎖/s]	v [mol/L·s]
1 g	25	0.0832×10^{-3}	1.36×10^{-8}
	50	0.2720×10^{-3}	2.73×10^{-8}
	70	0.6670×10^{-3}	6.36×10^{-8}

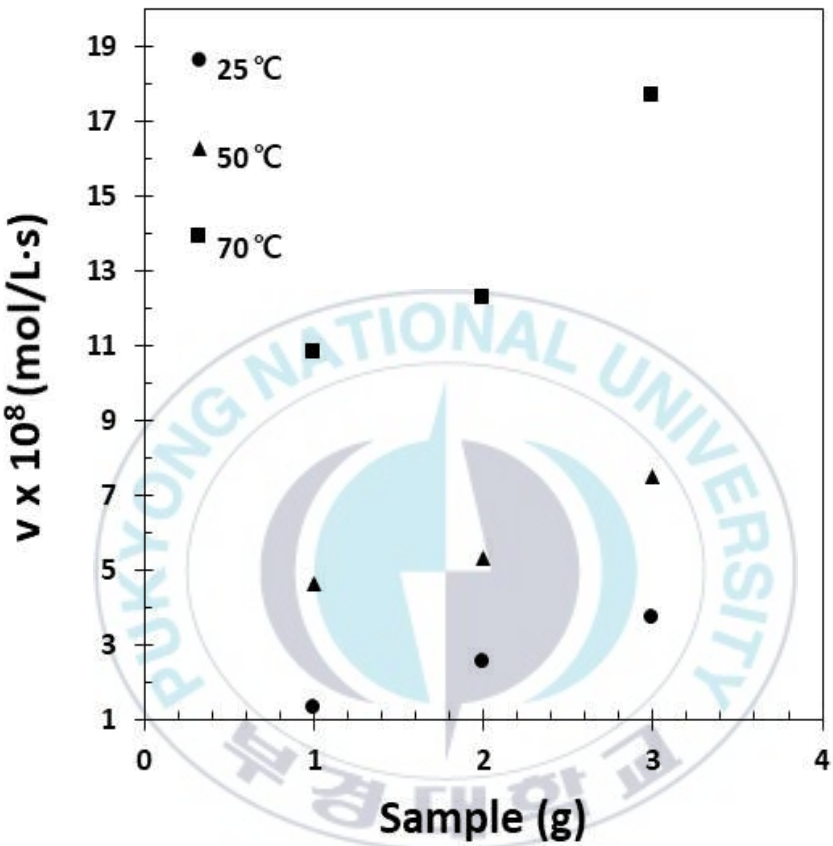


Fig. 8. Relation between sample quantity and reaction rate.

4-3-2. 시료 2 g의 온도에 따른 화학 반응속도

시료 2 g의 온도에 따른 화학 반응속도를 식 (5)를 통하여 구하였다. 이때 발생하는 수소의 양은 Fig. 6이 나타내고 있는 시료량 2 g의 총 수소 발생량 중 가장 많은 수소 발생량을 보였던 1 일차의 시간에 따른 단위 시간당 수소 발생량에 대한 최댓값인 실험 시작 후 1시간의 값을 사용하였으며, 포집된 수소기체의 온도 T_g는 온도계를 이용하여 측정한 결과 실험을 진행하는 상온 25 ℃의 온도와 같았다.

위의 과정을 거쳐 시료 2 g의 25 ℃, 50 ℃, 70 ℃에 따른 화학 반응속도를 계산한 결과 Table 3과 같았다.

Table 3. Chemical reaction rate by temperature 25 ℃, 50 ℃, and 70 ℃ of magnesium powder 2 g

Sample	T [℃]	$\frac{dV_g}{dt}$ [㎖/s]	v [mol/L·s]
2 g	25	0.1547×10^{-3}	2.53×10^{-8}
	50	0.3241×10^{-3}	5.30×10^{-8}
	70	0.7517×10^{-3}	12.29×10^{-8}

4-3-3. 시료 3 g의 온도에 따른 화학 반응속도

시료 3 g의 온도에 따른 화학 반응속도를 식 (5)를 통하여 구하였으며, 이때 발생하는 수소의 양은 Fig. 7이 나타내고 있는 시료량 3 g의 총 수소 발생량 중 가장 많은 수소 발생량을 보였던 1 일차의 시간에 따른 단위 시간당 수소 발생량에 대한 최댓값인 실험 시작 후 1시간의 값을 사용하였다.

또한, 포집된 수소기체의 온도 T_g는 온도계를 이용하여 측정한 결과 실험을 진행하는 상온 25 ℃의 온도와 동일하였다.

위의 과정을 거쳐 시료 3 g의 25 ℃, 50 ℃, 70 ℃에 따른 화학 반응속도를 계산한 결과 Table 4와 같이 나타내었다.

Table 4. Chemical reaction rate by temperature 25 ℃, 50 ℃, and 70 ℃ of magnesium powder 3 g

Sample	T [℃]	$\frac{dV_g}{dt}$ [mℓ/s]	v [mol/L·s]
3 g	25	0.2281×10^{-3}	3.73×10^{-8}
	50	0.4819×10^{-3}	7.88×10^{-8}
	70	1.1046×10^{-3}	18.06×10^{-8}

4-4.마그네슘 분말의 활성화 에너지

화학 반응에 있어 온도의 영향을 정량적으로 파악하고 물질이 반응을 일으키는데 필요한 최소한의 에너지인 활성화 에너지를 구하기 위하여 식 (9) 아레니우스 방정식을 사용하였으며 마그네슘 분말의 활성화 에너지 E_a를 구하기 위하여 Table 2, Table 3 및 Table 4의 값을 사용하였다.

마그네슘 분말 시료량의 온도에 따른 화학 반응속도는 식 (5)를 이용하여 단위 시간당 생성되는 수소기체의 양으로 구하였으며 이를 화학 반응속도와 용액에서 반응을 통해 감소하는 수소 이온 농도와 마그네슘 분말의 표면적 값을 이용하여 식 (7)의 형태로 나타내면 식 (11)과 같이 표현된다[27].

$$v = -\frac{1}{2}\frac{d[H^+]}{dt} = k \cdot A_{Mg}{}^{a} \cdot [H^+]^b = k \cdot A_{Mg} \cdot [H^+]^2 \qquad (11)$$

식 (11)에서 마그네슘 분말의 표면적과 반응 용액의 수소이온농도를 화학 반응속도로 나눠 주면 온도와 반응의 잦음률에 의존하는 반응속도 상수를 구할 수 있다.

마그네슘 분말의 비표면적은 측정을 통해 도출한 값 588.93 [㎟/g] 을

사용하였으며 반응 용액의 수소이온농도는 증류수의 수소 이온 농도 값 10^{-7} [mol/L]을 사용하였다.

마그네슘 분말의 활성화 에너지 계산에 있어 필요한 값들은 식 (11)을 통해 구하였으며 Table 5에 나타내었다.

Table 5. Variables that depend on amount of sample

Sample	$1/T$ [K^{-1}]	v [mol/L·s]	k [m/mol·s]	$\ln k$
1 g	3.35×10^{-3}	1.36×10^{-8}	2.31×10^{6}	14.62
	3.09×10^{-3}	2.73×10^{-8}	4.64×10^{6}	15.35
	2.91×10^{-3}	6.36×10^{-8}	10.80×10^{6}	16.20
2 g	3.35×10^{-3}	2.53×10^{-8}	2.15×10^{6}	14.58
	3.09×10^{-3}	5.30×10^{-8}	4.50×10^{6}	15.32
	2.91×10^{-3}	12.29×10^{-8}	10.43×10^{6}	16.16
3 g	3.35×10^{-3}	3.73×10^{-8}	2.11×10^{6}	14.56
	3.09×10^{-3}	7.88×10^{-8}	4.46×10^{6}	15.31
	2.91×10^{-3}	18.06×10^{-8}	10.22×10^{6}	16.14

식 (10)과 Table 5로부터 마그네슘 분말 시료량의 온도에 따른 결과를 Fig. 9의 그래프에 나타냈다.

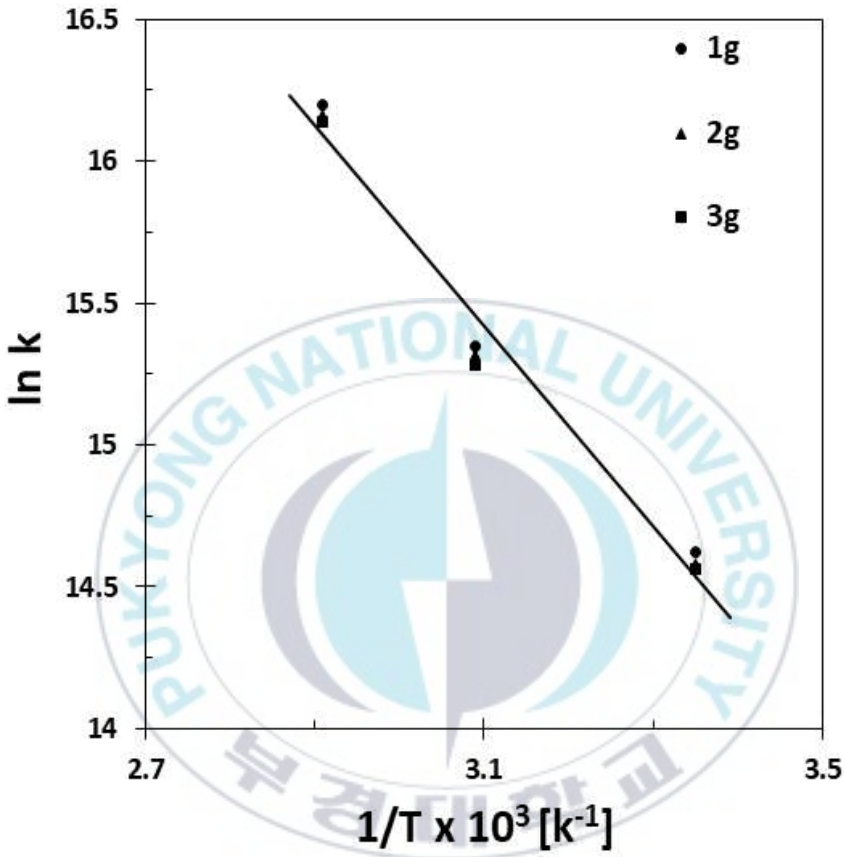


Fig. 9. Determination of activation energy for magnesium powder.

식 (10)에서 $\ln A$와 $\frac{E_a}{R}$는 항상 상수이므로, Table 5를 통해 구한 값들의 평균값을 이용하여 $\ln k$와 $\frac{1}{T}$ 에 대하여 최소자승법으로 정리하면 식 (12)가 얻어진다.

$$\ln k = 26.378 - 3.5361 \times 10^3 \times \frac{1}{T} \tag{12}$$

식 (12)에서 기울기 절대값을 식 (13)에 나타내었다.

$$\frac{E_a}{R} = 3.5361 \times 10^3 \, [K] \tag{13}$$

이를 통해 구한 활성화 에너지는 식 (14)와 같다.

$$E_a = 29.3991 \, [kJ/mol] \tag{14}$$

이때, 상관계수 R 값은 0.9889으로 나타났다.

5. 결 론

본 연구는 마그네슘 분말의 시료량과 온도에 따른 수소 발생량을 확인하기 위하여 IMO(International Maritime Organization)에서 제안한 UN시험방법 및 판정기준에 바탕을 두어 실험을 진행하였다. 이를 통해 7일간 총 수소 발생량을 확인하였으며 시료량과 온도에 따른 화학 반응 속도를 구하였다.

또한, 물질의 반응 특성을 파악하기 위해 시료량에 따른 활성화 에너지를 구함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 시료량 1 g의 온도에 따른 수소 발생량은 25 ℃에서 총 5.2 ㎖, 50 ℃에서 총 9.9 ㎖, 70 ℃에서 총 49.4 ㎖의 수소가 발생함으로써 온도가 증가할수록 수소가스 발생량이 증가하는 것으로 나타났다.

(2) 마그네슘 분말 2 g의 경우 25 ℃에서 총 7.4 ㎖의 수소가 발생하였고, 50 ℃에서 총 14.2 ㎖, 70 ℃ 에서는 총 69.8 ㎖의 수소 발생량을 보였다.

(3) 마그네슘 분말 3 g의 경우 25 ℃에서 총 12.6 ㎖, 50 ℃에서 총 24.5 ㎖, 70 ℃에서는 총 119.8 ㎖의 수소 발생량을 보였다.

(4) 모든 시료량에서 온도가 25 ℃에서 50 ℃로 상승함에 따라 수소 총 발생량은 약 1.9배 많았으며, 50 ℃에서 70 ℃로 상승함에 따라 약 4.9배, 25 ℃에서 70 ℃로 상승함에 따라 약 9.5배 증가하였다.

(5) 시료량과 온도에 증가에 따라 화학 반응속도가 상승하였으며, 낮은 온도의 물과의 반응은 작으나 높은 온도의 물과는 격렬히 반응하는 마그네슘 분말의 특성으로 인하여 25 ℃에서 50 ℃로의 온도변화 보다 50 ℃에서 70 ℃의 온도 변화에서 화학 반응속도가 크게 증가하는 것으로 나타났다.

(6) 마그네슘 분말의 활성화 에너지는 $29.3991\,[kJ/mol]$를 구하였으며, 마그네슘 분말은 저장 및 이송에 있어 물과 접촉할 경우 다량의 수소가스가 발생하여 화재·폭발의 위험성이 높은 것으로 사료된다.

참고 문헌

(1) 박영주, “마그네슘 분말의 발화 개연성에 관한 실험적 연구”, 한국방재학회논문집, Vol. 16, No. 6, pp. 237-238, 2016.

(2) H. Friedrich and S. Schumann, “The Research for a New Age of Magnesium in Automotive Industry”, Materials Processing Technology, Vol. 117, No. 3, pp. 276-2781, 2001.

(3) 한국과학기술정보연구원, “마그네슘합금의 가공 및 개발동향”, pp. 1-4, 1999.

(4) 한국마그네슘기술연구조합, “마그네슘 적용 분야”, http://www.kmt.or.kr, 2009.

(5) 산업통산자원부, “우리나라 주요 전략물자 리스트 150개”, pp. 1-6, 2009.

(6) 과학기술정보통신부, “대한민국 미래 책임질 9대 국가전략 프로젝트 선정”, p. 10, 2016.

(7) 한우섭, “마그네슘 분진의 열분해 및 발화온도 특성”, 한국가스학회지, Vol. 17, No. 5, pp. 69-73, 2013.

(8) 류종우, 최재욱, “최신 위험물질론”, 비전 커뮤니케이션, pp. 177-178, 2013.

(9) 소방방재신문, http://fpn119.co.kr/

(10) 소방청, http://www.nfa.go.kr/nfa/

(11) 국가화재정보센터, “화재통계-발화요인-화학적요인-금수성물질의 물과 접촉”, https://www.nfds.go.kr/stat/general.do, 2019.

(12) 남기훈, 이준식, “금속화재 위험감소 방안에 관한 이론적 연구”, 한국산학기술학회지, Vol. 19, No. 12, pp. 600-606, 2018.

(13) 강현진, “자연발화성/금수성 물질의 소화성능 평가를 통한 최적 소화시스템 구성 연구”, 서울과학기술대학교 에너지환경대학원 석사학위논문, pp. 3-9, 2016.

(14) 법제처, “위험물 안전관리법”, http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=200192#0000, 2019.

(15) 법제처, “화재예방, 소방시설 설치·유지 및 안전관리에 관한 법률”, http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=195299#0000, 2019.

(16) 한국화재보험협회, KFS 552, “마그네슘 저장 방화기준”, pp. 2-3, 1999.

(17) 한국산업안전보건공단, “금수성 물질의 취급·저장에 관한 기술지침”, pp. 4-19, 2000.

(18) 이수경, 김동준, 정영진, 정진도, 하동명, “연소공학”, 동화기술, pp. 84-104, 2014.

(19) 강정희, “바이오가스 중의 황화수소와 암모니아 동시제거를 위한 수세정과 전기산화장치 결합시스템의 개발”, 세종대학교 대학원 박사학위논문, pp. 50-51, 2019.

(20) 박인호, “연마온도가 구리 CMP에 미치는 영향”, 부산대학교 대학원 석사학위논문, pp. 12-14, 2019.

(21) K. H. Z. Gahr, “Micro Structure and Wear of Materoals”, 1st Edition, Newyork, USA, 1987.

(22) S. A. Arrhenius, “Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte”, Journal of Physical Chemistry, pp. 111-114, 1889.

(23) 장소영, “석탄 열 분해 시 생성되는 가스와 촤반응의 유동층 반응기 모델 개발에 관한 연구, 경북대학교 대학원 석사학위 논문, pp. 11-14, 2008.

(24) Junsei Chemical, “Magnesium Powder Product Details”, https://www.junsei.co.jp/productsearch/lfx-detail_e-D-8899.htm, 2019.

(25) United Nations, “Part Ⅲ Classification Procedures, Test Methods and Criteria Relating to Class 2, Class 3, Class 4, Division 5.1, C lass 8 and Class 9”, pp. 366-368, 2009.

(26) 최재욱, “소방화학실험”, 화수목, pp. 155-156, 2018.

(27) 방정아, 윤희숙, 최원호, 정대흥, “기체 부피변화를 이용한 화학반응속도 측정 실험의 이해 및 개선 연구 : HCl 수용액과 고체 Mg

의 반응에 대하여", 대한화학회 논문집, Vol. 50, No. 5, pp. 411-413, 2006.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

A Study on the Reaction Characteristics of Magnesium Powder to Water by the Sample Amount and Temperature

Min-Hwan Ko

Dept. of Fire Protection Engineering, Graduate School, Pukyong National University

Abstract

This study conducted an experiment based on the UN test method and judgment criteria proposed by the International Maritime Organization (IMO) to check hydrogen generation according to the quantity of sample of magnesium powder and temperature. Through this, this study found the total hydrogen generation for 7 days and calculated the chemical reaction rate.

In addition, by calculating the activation energy by the quantity of sample to understand the reaction characteristics of materials, the following conclusions were drawn.

(1) Hydrogen generation in 1 g of the sample by the temperature was 5.2 ㎖ at 25 ℃, 9.9 ㎖ at 50 ℃ and 49.4 ㎖ at 70 ℃. It turned out the hydrogen gas generation increased with the increase of the temperature.

(2) Hydrogen generation in 2 g of magnesium powder was 7.4 ㎖ at 25 ℃, 14.2 ㎖ at 50 ℃ and 69.8 ㎖ at 70 ℃.

(3) Hydrogen generation in 3 g of magnesium powder was 12.6 ㎖ at 25 ℃, 24.5 ㎖ at 50 ℃ and 119.8 ㎖ at 70 ℃.

(4) In all quantities of sample, total hydrogen generation with the increase of temperature from 25 ℃ to 50 ℃ increased about 1.9 times, about 4.9 times with the increase from 50 ℃ to 70 ℃ and about 9.5 times from 25 ℃ to 70 ℃.

(5) The chemical reaction rate increased with the increase of the quantity of sample and temperature, and due to the characteristic of magnesium powder that little reacts to water at a low temperature but fiercely reacts to water at a high temperature, its chemical reaction rate greatly increased in a temperature change from 50 ℃ to 70 ℃ more than from 25 ℃ to 50 ℃.

(6) The activation energy of magnesium powder was 29.3991 $[kJ/mol]$ and it is judged that there is a high risk of fire or explosion as a large quantity of hydrogen gas is generated if magnesium powder contacts water in storage and transportation.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

감사의 글

석사과정을 시작하고 '내가 과연 잘할 수 있을까?'라는 생각을 많이 하였습니다. 그럴 때마다 나아갈 길을 제시해주시고 옆에서 따듯한 격려를 보내 주시며 응원해주시던 최재욱 지도교수님의 은혜에 이 자리를 빌려 다시 한번 감사의 인사를 올립니다.

또한, 학과 발전을 위해 언제나 최선을 다하시며 학생들을 사랑으로 가르쳐 주시는 최준호 교수님, 구민성 교수님, 이치영 교수님, 전준호 교수님께도 감사의 인사를 올립니다.

실험실 생활을 열심히 할 수 있게 때로는 부모처럼 꾸짖어 주시고 힘들 때 친구처럼 다가와준 실험실 최유정 박사과정, 정재훈 선배, 박정욱, 김시윤과 인생의 선배이자 친한 형으로서 힘들 때 기댈 수 있는 버팀목이 되어준 배도현 선배에게도 감사의 말을 전합니다.

언제나 각자의 길에서 최선을 다하고 나의 편이자 오랜 친구로서 옆을 지켜주며 고민을 같이 나누어준 김민우, 김민호, 김학조, 문윤제, 신우승, 임민섭, 정상목, 주현승, 백종민에게도 고마움을 표합니다.

무엇보다도 부족한 저를 무한한 사랑으로 돌보아 주시고 언제나 묵묵히 저를 응원해주시는 저의 부모님과 미래에 대한 두려움을 떨쳐 버릴 수 있게 응원해준 형에게도 감사를 표합니다.

마지막으로, 석사과정의 좋은 기억과 경험을 가지고 제 자신을 돌보며 채찍질하여 저를 응원해주시는 모든 분께 보답하는 사람이 되겠습니다.

2020. 01

고 민 환 올림