

# 염기성 물질 누출사고 대응을 위한 최적의 중화제 선정연구

김주석\*, 최아영, 엄수현  
국립소방연구원

## A Study on the Selection of the Optimal Neutralizer for the Response of Leakage of Basic Substances

Joo-Seok Kim\*, A-Young Choi, Su Hyun Eom  
National Fire Research Institute

**요약** 화학물질의 이송 및 취급과정에서 누출로 인한 인명과 재산피해가 발생한다. 산 또는 염기성 물질이 누출되었을 때 물리적 또는 화학적 대응 방법을 통하여 제거해야 한다. 산성 물질의 누출사고 시 사용할 수 있는 중화제는 선행 연구를 통해서 탄산수소 나트륨이 최적의 중화제로 사용할 수 있는 것을 실험적으로 확인이 되었다. 염기성 물질을 누출 사고에 대응에 필요한 최적의 중화제를 선정하고자 3종의 약산과 염기성 물질 중화제 제품으로 중화 실험을 수행하였다. 수산화나트륨 수용액과 암모니아수의 중화 반응에 시트르산, 황산알루미늄, 옥살 산 및 시판품을 사용하였다. 시트르산 수용액은 물의 함유로 다른 중화제보다 반응온도가 낮게 측정되었다. 옥살산은 반응성이 좋아 온도가 급격히 상승하고 증기가 발생하였다. 반응 종료 후 흰색의 염을 생성하였다. 황산알루미늄은 염기성 물질과의 반응성 낮아 중화에 많은 양이 사용되었다. 염기성 중화제 제품은 중화 반응 온도가 낮고, 반응성 좋으나 잔류물을 처리해야 하고 고가의 제품으로 다량으로 사용 시 비용이 부담된다. 중화제의 반응성과 경제성을 고려하면 누출사고 현장에서 사용하기 좋은 중화제는 시트르산과 시트르산 수용액으로 확인된다.

**Abstract** Leakages during the transportation and handling of chemicals leakages can cause damage to property and injure those contacted. When a leak is due to an acid or basic substance, the material concerned must be removed physically or chemically. In the event of acid leakages, it has been experimentally shown that sodium hydrogen carbonate (baking soda) is an optimal neutralizer. In the present study, neutralization experiments were conducted with three types of weak acids to select optimal neutralizers for the management of leakages of basic liquids. Citric acid, aluminum sulfate, oxalic acid, and commercial products were used to neutralize aqueous ammonia and sodium hydroxide. Aqueous citric acid solution had a lower reaction temperature than other neutralizers due to the amount of water present, whereas oxalic acid was highly reactive, caused a rapid increase in temperature, generated steam, and produced a white salt residue. On the other hand, aluminum sulfate reacted only slowly with basic substances, and large amounts were needed. Basic neutralizers had low reaction temperatures and excellent reactivities but left residues and were expensive. Considering reactivities and economic feasibility, citric acid and aqueous citric acid solution were identified as optimum neutralizers for managing leakages of basic substances.

**Keywords** : Neutralization Reaction, Basic Substances, Neutralizers, Leakage Accident, Neutralization

본 논문은 소방청 소방현장 활동지원 기술개발사업(1761002660)의 연구비 지원을 받아 수행되었음.

\*Corresponding Author : Joo-Seok Kim(National Fire Research Institute)

email: kimtin@korea.kr

Received August 3, 2023

Revised September 8, 2023

Accepted October 6, 2023

Published October 31, 2023

## 1. 서론

화학물질의 위험성으로 누출사고 시 막대한 인명과 재산피해를 발생시킬 수 있다. 2012년 구미에서 누출된 불산 기체를 중화하기 위해서 적합한 중화제(소석회)를 분무하여 중화시켜야 하는데 물을 분무하여 큰 피해가 발생하였다. 이로 인해 화학 사고에 대한 정확한 대응이 필요하다는 것을 인식하였다[1-7]. 화학물질의 취급과정에서 화학물질의 누출사고가 빈번하게 발생하고 있다. 화학물질안전원 화학물질 종합정보시스템에 의하면 최근 5년간(2018년~2022년) 화학물질 사고 발생 건수는 306건, 사고물질은 120개로 확인되었다[8]. 사고물질 중 사고 발생 건수 상위 6개의 물질은 화학산업에서 다량이 취급되고 있는 물질로 염산, 암모니아, 황산, 질산, 수산화나트륨, 과산화수소로 확인되었다. 6개 물질 중 과산화수소를 제외하면 산성 또는 염기성 물질이다[9].

산성 또는 염기성 화학물질의 누출 시 대응 방법은 흡수, 증기 발생 억제, 방지법 설치와 같은 물리적 방법과 흡착, 응고와 같은 화학적 방법을 사용한다[10]. 대응 과정에서 발생한 소량의 잔류물은 중화제를 사용하여 안전하게 처리한다. 화학물질 누출 대응 기관은 사고 대응 과정에서 발생하는 잔류물을 제거하기 위해 중화제를 보유하고 있다[11]. 현재 산성과 염기성 물질의 누출 시 대응하기 위해 고가의 중화제를 보유하고 있다. 시중에서 쉽게 구할 수 있고, 낮은 가격의 경제적인 중화제가 필요하다. 일반적으로 중화제는 안전하고 해가 없는 화학물질 또는 유기물로, 이송이 쉽고 다량으로 저장할 수 있고, 피부접촉 시 무해 해야 하며, 중화반응 후 중성염을 생성해야 한다. 중화반응으로 생성된 중성염은 환경에 영향을 최소화해야 한다. 그리고 중화반응을 급격하게 일으키지 않는 물질로 생성된 염은 자연환경에서 완전분해되어야 한다[12].

2020년 중앙119구조본부에서 산성 화학물질 누출 시 사용할 수 있는 염기 중화제에 관한 연구하여 건강 위험성과 경제성을 고려한 탄산수소 나트륨을 산성 물질 중화제로 소방현장에 배치하고 활용하고 있다[13,14].

2021년 7월 전북임실 순천-완주 고속도로에서 25t 탱크로리가 넘어져 수산화나트륨 100 L 가 누출된 사고가 발생하였다. 수산화나트륨과 같은 염기성 화학물질의 누출 시 활용할 수 있는 중화가 잘되고 가격이 저렴하고, 취급 및 저장이 쉬운 산성 중화제가 필요하다.

본 연구는 강염기와 중화 반응이 가능한 약염기로 누출사고에 적합한 약산성물질 3종과 제품을 비교 누출사

고 현장에서 활용될 수 있는 중화제를 찾는 실험적인 연구이다.

## 2. 실험

### 2.1 실험대상

중화 실험에 사용된 염기성 물질은 수산화나트륨 수용액(NaOH), 암모니아수(NH<sub>4</sub>OH)이다. 산화나트륨 수용액(NaOH)은 5 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 암모니아수는 9 %, 25~30 %로 실험을 하였다. 염기성 물질은 시약급의 제품을 사용하였다.

중화제로 사용되는 물질은 중화제의 요구사항을 만족하는 물질로 추정되는 시트르산, 암모니아 가스 누출시 중화제의 주성분으로 사용하는 황산알루미늄, 약산으로 유기산으로 유해성은 있으나 자연에 중성염 형태로 존재하는 옥살산을 선정하였다. 시중에서 판매되고 있는 염기성 물질 중화제 SPill-X-C를 사용해서 염기성 물질 중화 실험을 하였다.

Table 1에 의하면 염기성 물질 2종은 유해성(Health Hazard) 3으로 피부 노출 금지 물질로 수산화나트륨 자체는 안전하나 외부 환경에 의한 위험성이 존재하는 물질이다. 암모니아수는 가열하면 발화할 수 있는 물질이다. 시트르산은 유해성 1로 약간 유해한 물질로 분류된다. 황산알루미늄도 유해성은 있지만, 기체 상태의 암모니아를 중화 하기 위해서 구슬 형태로 만들어 사용하고 있다. 화학물질 누출사고 현장 대응요원들은 밀폐된 레벨 A의 화학 보호복을 착용하고 작업한다. 중화 작업 과정에서 중화제가 피부에 노출되는 확률이 낮으므로 유

Table 1. Risk Indication by NFPA 704 of Basic Substance and Neutralizers

Division	Material	NFPA			
		Health Hazard	Fire Hazard	Reactivity	Special Hazard
Base Substance	Sodium Hydroxide	3	0	1	ALKALI
	Ammonia Solution	3	1	0	CORROSIVE
Neutralizers	Citric Acid	1	0	0	-
	Aluminum Sulfate	2	1	0	-
	Oxalic Acid	3	1	0	-
	SPILL-X-C	-	-	-	-

해성이 있는 옥살산이 중화제로 사용할 수 있는지 실험을 하였다. 염기성 물질 중화제 SPILL-X-C에 포함된 푸말산의 유해성 2 화재 위험성(Fire Hazard) 1의 유해성 물질로 확인된다.

### 2.2 실험방법

염기성 물질 50 mL를 기준으로 실험을 하였다. 중화 여부를 염기성 지시약 페놀프탈레인 및 pH paper를 사용하였다. 중화 여부는 지시약의 색상변화, pH paper를 사용하여 확인하였다. 반응이 완결된 후 pH 미터로 중화 여부를 확인하였다. 열전대(k-type)를 설치하여 중화 과정에서 온도변화를 측정하였다. 열전대는 비커 중앙 액체 표면 아래 약 1 cm에 설치하고 온도를 측정하였다. 비커는 중화 반응으로 끓어 넘침을 방지하기 위해서 높이가 높은 툴 비커를 사용하였다.

중화제의 사용량은 수산화나트륨 수용액(5 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %), 암모니아수(9 %, 25~30 %)의 농도와 분자량으로 Table 2와 같이 염기성 물질의 함유량과 물수를 계산하였다.

Table 2. Contents of Basic Substances used in the Neutralization experiments.

Material	Contents (wt%)	Volume (mL)	Molecular Weight (g/mol)	Weight (g)	Molecular (mol)
Sodium Hydroxide	5	50	40	2.5	0.0625
	20	50	40	10	0.25
	30	50	40	15	0.375
	40	50	40	20	0.5
	50	50	40	25	0.625
Ammonia Solution	9	50	40	4.5	0.1125
	25 ~ 30	50	35.04	12.5 ~ 15	0.3567 ~ 0.4281

농도별 염기성 물질 50 mL의 중화에 필요한 중화제 양을 당량 반응 기준으로 계산하였다. Table 3 에 의하면 중화에 필요한 이론적인 양은 옥살산, 시트르산, 시트르산 수용액, 황산알루미늄 순으로 증가하였다.

중화 실험은 지시약(페놀프탈레인)을[15,16] 먼저 투입 후, 색상을 확인하고, 이론적으로 계산된 중화제를 일시에 투입하여 5분 유지 후 지시약과 pH paper를 사용하여 중성(pH 7 근처) 여부를 확인하였다. 이론 중화제 양과 실제양의 차이가 발생하였다. 중화가 완료될 때까지 중화제를 추가하였다. 중화 반응온도의 측정은 실제적인 중화제 양에 대해 사전실험을 완료 후 일시 투입하

Table 3. Neutralizing Agent Requirements by Concentration of Basic Substances

Material	Citric Acid (g)	Aqueous Citric Acid Solution (1:1) (mL)	Aluminum Sulfate (g)	Oxalic Acid (g)
5% NaOH	4.0	6.5	10.0	3.0
20% NaOH	18.0	26.8	20.0	12.0
30% NaOH	24.0	40.0	30.0	18.0
40% NaOH	32.0	53.6	40.0	24.0
50% NaOH	40.0	63.0	50.0	30.0
9% NH <sub>4</sub> OH	20.0	30.0	30.0	15.0
25-30% NH <sub>4</sub> OH	45.0	77.0	50.0	30.0

여 중화 반응 과정에서 발생한 열에 의한 온도상승을 확인하였다. 염기성 또는 산성 물질의 누출사고에서 대응하는 소방대원의 안전 확보를 위해서 중화반응에서 발생하는 온도를 확인하는 것이 필요하다.

## 3. 실험 및 고찰

### 3.1 수산화나트륨 수용액-염기성물질

#### 3.1.1 수산화나트륨 수용액-시트르산

수산화나트륨 수용액과 시트르산의 중화반응은 수산화나트륨 수용액 3몰당 시트르산 1몰이 반응하며 시트르산삼나트륨(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>)과 물(H<sub>2</sub>O)이 생성된다. Table 3에 의하면 50% 수산화나트륨 수용액의 중화반응에서 측정된 최고온도는 고체 113.80 °C, 수용액 88.30 °C로 측정되었다. 물이 함유된 시트르산 수용액은 물의 비열로 인해 중화반응 최고온도가 낮아진 것으로 판단된다. Fig. 1과 같이 50 % 수산화나트륨 수용액에 고체의 시트르산을 일시에 투입하면 순간적인 반응으로 발열하여 온도가 상승하여 연기(fume) 및 비등 현상이 발생하고 고체의 염으로 추정되는 잔류물이 확인되었다. 중화 완료 여부는 지시약의 색상이 변화와 pH 시험지를 사용하였다. Fig. 3과 같이 시트르산 수용액의 중화 반응에서는 잔류물이 없는 액상의 형태로 중화 되었다. 수산화나트륨과 시트르산의 중화 과정에서 사용된 중화제의 사용량은 사전실험을 통해 이론적인 중화제 계산량보다 고상 10 %, 수용액 5 % 추가 투입하여 중화 지시약 색상변화와 pH paper로 중화가 완료된 것을 확인하였다.

Table 4에 의하면 수산화나트륨의 농도가 증가할수록 반응 최고온도가 상승하였다. 40 %의 수산화나트륨 수용액의 중화 반응온도는 100 °C 를 초과하였다. Fig.

1의 시트르산의 온도상승 그래프를 보면 1분 이상 시간이 경과 후 급격하게 반응이 시작되었다.

온도상승곡선이 최고온도 근처에서 파형으로 측정되는 이유는 중화반응에서 생성되는 물이 100 ℃이상의 온도로 인해서 순간 끓어넘침 현상으로 판단된다.

수산화나트륨 수용액의 농도 증가할수록 점도가 증가한다. 중화반응에서 고상의 시트르산과 반응을 하기 위해 혼합에 시간이 소요되는 것으로 판단된다.

40, 50% 수산화나트륨수용액과 시트르산 수용액은 중화 반응 최고온도는 79.95℃, 88.30℃ 로 확인되었다. Fig. 1 시트르산 수용액의 온도상승 곡선을 보면 100 ℃ 이하로 완만하게 온도가 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

수용액 상태의 시트르산을 사용하면 중화 반응열이 높은 비열의 물로 인해서 온도가 낮아지는 것으로 판단된다. 25 ℃의 상온에서 100 g 의 시트르산은 물 100 g 에 녹는 것을 확인하였다. 누출 현장에서 시트르산은 물과 혼합하여 수용액 상태로 사용하면 고체 형태의 시트르산보다 반응온도를 낮추어 반응열로 인한 2차 사고를 줄일 수 있을 것이다.

시중에 세척용으로 판매하는 시트르산의 중화력을 비교하고자 시중에서 판매하고 있는 세척용 시트르산과 50% 수산화나트륨 수용액과 중화반응을 하였다. Fig. 2에 의하면 세척용이 시약보다 중화반응이 시작에 걸리는 시간이 단축되는 것을 확인하였다. 세척용 시트르산이 반응이 빠른 이유는 시약보다 입자크기가 작기 때문으로 판단된다. 반응온도와 온도상승 형태도 시약급 시트르산과 유사하였다. 염기성 물질 누출사고 시 세척용으로 판매되는 시트르산도 사용이 가능할 것으로 생각된다.

### 3.1.2 수산화나트륨 수용액-황산알루미늄

수산화나트륨 수용액 4몰당 황산알루미늄암모늄 1몰이 반응하며 황산나트륨( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 수산화알루미늄( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), 수산화암모늄( $\text{NH}_4\text{OH}$ )이 생성된다. Table 4에 의하면 수산화나트륨과의 중화 과정에서 온도가 크게 상승하지 않았다.

Fig. 3과 같이 황산알루미늄계 명반은 수산화나트륨 수용액과 반응하여 응집하여 침전이 발생하였다. 침전물 생성으로 중화 반응이 잘 일어나지 않아 이론 중화제 양보다 30% 추가로 투입하였다. 수산화나트륨 수용액과 황산알루미늄의 중화반응이 잘 일어나도록 입자크기를 작게 하여 실험을 하였다. 반응이 잘 일어나지 않고 더 많은 침전물이 생성되었다. 침전물이 생성되는 이유는

황산알루미늄의 물에 용해되지 않고 수용액과 반응하여 응집반응이 발생한 것으로 판단된다. 따라서 황산알루미늄은 염기성 물질 중화제로 사용하기에 적합하지 않은 중화제로 확인된다.

Fig. 1과 같이 중화반응에서 온도상승은 크지 않으나, 수산화나트륨 수용액의 농도 증가에 따른 온도변화를 확인할 수 있었다. 반응성이 좋지 않으나 중화반응이 잘 일어나지 않는 것으로 확인되었다. 황산알루미늄을 중화제로 사용하면 다량의 잔류물질이 발생하므로 중화제로는 좋지 않을 것으로 판단된다.

### 3.1.3 수산화나트륨 수용액-옥살산

수산화나트륨 수용액 2몰당 옥살산 1몰이 반응하여 옥살산나트륨( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ), 물( $\text{H}_2\text{O}$ )이 생성된다. 40%, 50% 수산화나트륨 수용액을 제외하고 온도가 상승하지 않았다. 중화반응에 사용된 옥살산은 이론 양보다 10% 더 사용되었다.

Fig. 3과 같이 50% 수산화나트륨 수용액을 옥살산과 반응 시 온도상승, 증기(fume) 발생 및 비등 현상이 발생하였다. 중화반응 후 염으로 추정되는 잔류물이 발생하였다. 중화반응으로 생긴 염으로 추정된다. 시트르산 수용액은 Fig. 1과 같이 반응 후 투명한 액상으로 생성된 염이 수용성인 것으로 확인된다. Fig. 3와 같이 50% 수산화나트륨 수용액과 중화 반응에서 옥살산 나트륨으로 추정되는 백색의 고체가 발생하였다. 옥살산도 시트르산 처럼 반응성이 좋으나 중화 과정에서 생성되는 열의 제거와 잔류물의 처리가 필요하다. 시트르산의 중화로 생성된 염은 물에 잘 녹아 잔류물을 제거할 때 물과 혼합하여 흡착 또는 응고 처리가 쉬우나, 옥살산의 중화로 생긴 염은 물에 잘 녹지 않는 고상의 물질이다. 옥살산의 중화반응으로 생성된 염은 비커 내벽에 부착되어 제거가 쉽지 않았다.

### 3.1.4 수산화나트륨 수용액-SPill-X-C

수산화나트륨 수용액과 SPill-X-C 반응 후 다량의 갈색의 침전물이 생성된다. 수산화나트륨 수용액과 SPill-X-C의 중화 반응온도는 시트르산의 중화 반응에 의한 온도상승과 비교했을 때 유사한 경향을 보였다. SPill-X-C는 MSDS(물질안전보건자료)에 의하면 산성백토(Fuller's earth)와 푸마르산(Fumaric acid)의 혼합물이다. Table 4의 중화 반응최고 온도는 시트르산과 유사한 것으로 확인된다.

50 % 수산화나트륨 수용액과 시판품(SPill-X-C)과의 중화 반응에 사용한 양은 시트르산 이론 양을 기준으로 하여 지시약과 pH paper로 중화 시점을 확인한 결과 시트르산의 이론 양보다 50 % 더 투입되는 것으로 확인되었다. SPill-X-C은 담황색 또는 담회색의 미세한 분말로 중화 반응 완료 후 젖은 모래 같은 잔류물이 생성되는 것을 확인하였다. Fig. 3처럼 투입한 중화제는 반응 후 부피가 증가하였다. 잔류물은 젖은 모래와 유사하다. 시판품(SPill-X-C)은 염기성 물질 중화제로 널리 사용되고 있다. 분말 형태의 제품으로 화학사고 대응 부서에서 보유하고 있다. 고가의 제품으로 다량의 누출사고보다는 실험실이나 공장에서 소량으로 누출되었을 때 사용한다.

50 % 수산화나트륨 수용액 수용액은 최대 100 °C 이상까지, 온도가 상승한다. SPill-X-C의 중화 반응의 온도 발생을 비교한 결과 초기 반응성은 SPill-X-C이 좋으나 반응 최고온도 도달 후 시트르산과 유사한 온도변화를 확인할 수 있었다.

Table 4. Maximum temperature of neutralization reaction (°C)

Material	Citric acid	Citric acid Aqueous Solution	Aluminum Sulfate	Oxalic Acid	SPill-X-C
5% NaOH	20.30	21.10	13.95	26.90	29.15
20% NaOH	59.00	49.10	22.00	26.90	57.05
30% NaOH	83.55	53.90	24.60	25.25	67.2
40% NaOH	105.90	78.95	34.60	58.25	92.3
50% NaOH	113.80	88.30	49.30	98.75	111.55

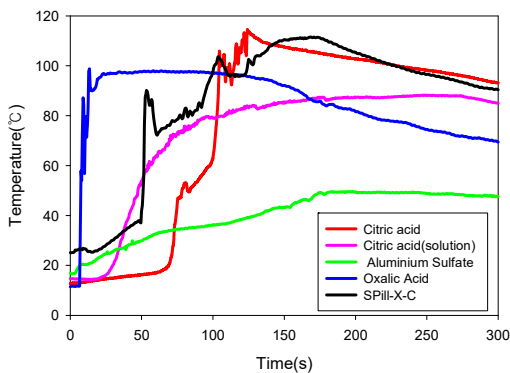


Fig. 1. Comparison of temperature rise in 50% aqueous sodium hydroxide solution and Basic Substances neutralization reaction.

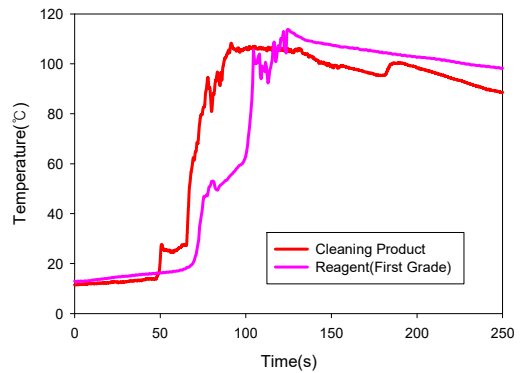


Fig. 2. Comparison of temperature rise in sodium hydroxide solution and citric acid (cleaning product) neutralization reaction

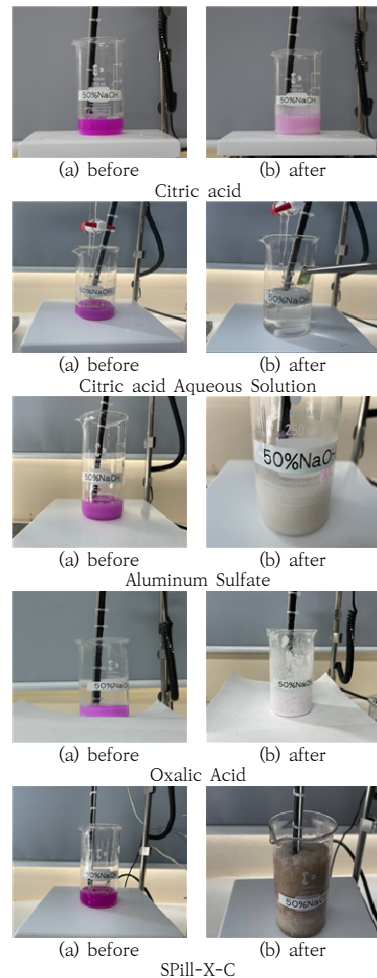


Fig. 3. 50% aqueous sodium hydroxide solution and Basic Substances neutralization reaction.

### 3.2 암모니아수-염기성물질

#### 3.2.1 암모니아수-시트르산

암모니아수 3몰당 시트르산 1몰이 반응하며 구연산트리암모늄염( $C_6H_{17}N_3O_7$ ), 물( $H_2O$ )이 생성된다. 암모니아 대부분은 기체 상태로 존재한다. 실험에 사용된 염기성 물질은 암모니아수로 9 %와 25~30 % 사이의 농도를 가진 암모니아수를 사용하였다. 암모니아수와 시트르산의 사용된 중화제의 사용량은 이론 양보다 5 % (고상), 3 % (수용액)를 추가 사용하여 지시약 색상변화와 pH paper로 중화가 완료된 것을 확인하였다.

25~30 % 암모니아수 중화 시 시트르산을 일시에 투입하면 온도가 급상승하여 연기(fume) 발생 및 비등 현상이 발생한다. Table 5에 의하면 시트르산과의 중화반응에서 25~30 % 암모니아수는 약 80 °C 까지, 상승하였다. 반응 초기 급격하게 온도가 상승하였다. 시트르산과 25~30 % 암모니아수가 반응할 때 급격히 끓어오르다가 반응이 완결되면 Fig. 5와 같이 투명한 액상이 된다. 반응이 종결 후 지시약에 의한 색상변화와 pH paper를 투입하여 색상의 변화를 확인하였다. pH paper의 색상은 중성으로 중화 여부를 확인하였다. 암모니아수의 물의 함량이 높아 용해도가 높은 시트르산이 암모니아수에 녹아 중화반응이 일어난 것으로 판단된다.

시트르산을 25~30 % 암모니아수에 일시에 투입 시 발열하면서 다량의 거품이 발생하였다. 25 % 암모니아수의 끓는점은 약 37.7 °C로 중화 과정에서 반응하지 않은 암모니아로 추정된다. 시트르산 수용액의 경우는 Fig. 4의 온도상승 곡선처럼 완만하게 온도가 상승하였다. 시트르산 수용액에 함유된 물에 의해 중화 반응 시 발생하는 열을 흡수하여 온도가 천천히 상승한 것으로 추정된다. 25 % 이상의 암모니아수 중화 시 고상의 시트르산보다 시트르산 수용액이 완만한 온도상승으로 비등 현상과 흠 발생을 저감 할 수 있을 것으로 판단된다.

#### 3.2.2 암모니아수-황산알루미늄

암모니아수 3몰당 황산알루미늄 1몰이 반응하며 수산화알루미늄( $Al(OH)_3$ ), 황산암모늄( $(NH_4)_2SO_4$ )이 생성된다. Fig. 4에 의하면 반응온도 그래프를 보면 반응이 잘 일어나지 않는 것으로 확인된다. 황산알루미늄은 물에 녹지 않아 중화반응이 잘 일어나지 않는 것으로 추정된다. 황산알루미늄을 투입한 암모니아수는 Fig. 5와 같이 일부는 백색의 부유물이 생성되었고, 지시약의 색상은 염기성으로 확인되었다. 침전물로 인하여 중화반응이 잘

일어나지 않아 이론 양보다 40 % 추가로 투입하였다.

암모니아수에 황산알루미늄을 투입하면 Fig. 4와 같이 온도가 상승하지 않는 것을 확인하였다. 황산알루미늄의 물에 대한 용해도가 낮아 분쇄하여 입자 상태로 중화 반응을 진행하였으나 중화 반응이 잘 일어나지 않았다. 따라서 황산알루미늄은 염기성 물질 중화제로 적합하지 않은 것으로 판단된다.

#### 3.2.3 암모니아수-옥살산

암모니아수 2몰당 옥살산 1몰이 반응하며 암모늄옥살레이트( $C_2H_8N_2O_4$ ), 물( $H_2O$ )이 생성된다. 5 % 암모니아수는 중화 반응이 일어나면서 Table 5와 같이 반응온도 최고 57.45 °C 까지 상승하였다. 25~30 % 암모니아수는 옥살산을 투입 후 급격하게 반응한다. 반응 온도는 113.95 °C 까지 상승하고 비등 현상이 발생하였다. Fig. 5와 같이 흰색의 염의 형태의 잔류물이 발생하였다. 중화반응에 사용된 옥살산은 이론 양보다 20 % 투입되었다.

중화 과정에서 반응온도가 100 °C 이상으로 상승하면서 수분과 암모니아 가스로 추정되는 연기가 발생하였다. 암모니아수 누출사고 시, 옥살산은 높은 중화열과 연기가 생성되므로, 중화제로는 사용 시 주의해야 할 것이다. Fig. 5의 옥살산 중화반응에서 생성된 염이 외부로 분출되었다. 사전실험을 통해서 확인된 염의 분출을 대비하기 위해 안전 매트를 비커 아래 설치하고 실험을 진행하였다.

#### 3.2.4 암모니아수-SPill-X-C

암모니아수와 시판품(SPill-X-C) 중화 반응하여 갈색의 침전물을 형성하였다. Table 5에 의하면 시판품(SPill-X-C)의 중화 반응 온도는 시트르산, 옥살산의 중화 반응온도보다 낮게 측정되었다. 암모니아수에 함유된 물로 반응에서 온도가 상승하지 않은 것으로 확인된다.

Table 5. Maximum temperature of neutralization reaction (°C)

Material	Citric acid	Citric acid Aqueous Solution	Aluminum Sulfate	Oxalic Acid	SPill-X-C
9% $NH_4OH$	58.50	47.75	17.15	57.45	57.30
25-30% $NH_4OH$	80.75	70.10	18.50	113.95	62.05

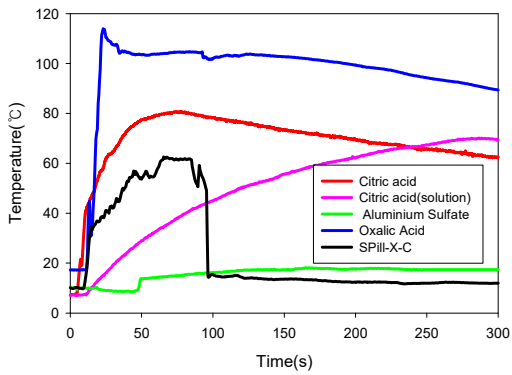


Fig. 4. Comparison of temperature rise in the process of neutralizing 25-30% ammonia water and Basic Substances neutralization reaction.

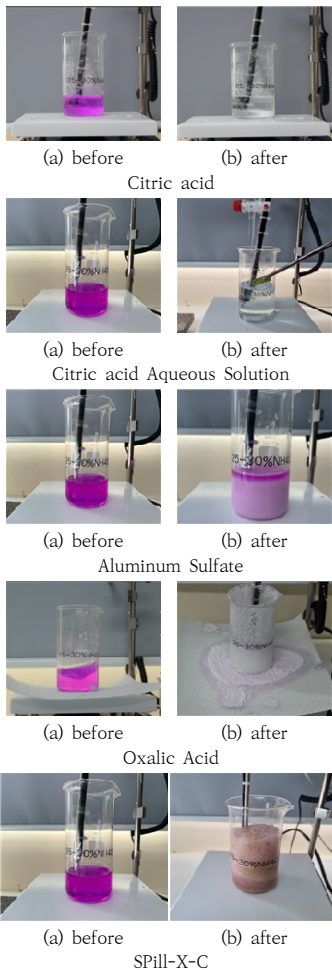


Fig. 5. 25-30% ammonia water and Basic Substances neutralization reaction.

25~30 % 암모니아수의 중화에 사용된 시판품 (SPill-X-C)의 투입량은 시트르산과 25~30 % 암모니아수 이론 양을 기준으로 하여 지시약과 pH paper로 중화시점을 확인한 결과, 이론 양보다 30 % 더 투입되었다. Fig. 5과 같이 반응 후에 지시약의 색깔이 붉은색을 띠고 있다가 1분 후 붉은색이 사라졌다. 다른 중화제와 같이 중화제 투입 후 비등 현상이 발생하였다. 반응이 완료되고 나면 젖은 모래와 같은 잔류물이 발생하였다. 다른 중화제보다 반응온도는 낮으나 반응 완료 후 잔류물의 발생과 높은 가격이 단점이다

Fig. 4의 25~30 % 암모니아수의 중화 반응 온도의 변화 형태는 50 % 수산화나트륨 수용액의 중화 반응 온도 변화와 유사한 것으로 판단된다. 시판품(SPill-X-C)이 불규칙한 입자 모양의 물질로 액상 물질을 흡수 시간의 차이로 인해서 온도상승 곡선의 형태가 일정하지 않은 것으로 추정된다.

### 3.3 중화반응 최고온도

중화 실험과정에서 중화제의 투입 방법은 이론적으로 계산된 양 기준으로 추가 투입하여 실제 중화반응에 사용량을 확인하였다. 중화 과정에서 중화열로 인한 온도 상승이 중화 과정에서 가장 위험한 요인이다. 열의 발생으로 증기 또는 흠 발생으로 인체의 피해를 가할 수 있을 것이다. 따라서 중화반응으로 생성된 열로 인한 온도 상승 시간이 길어질수록 대응 관점에서 안전할 것이다. Table 6에 의하면 5~50 % 수산화나트륨 수용액의 최고온도 도달시간의 평균은 시트르산 수용액, SPill-X-C, 옥살산, 시트르산 순으로 짧아지는 것을 확인하였다. 9~30 % 암모니아수 최고온도 도달시간의 평균값은 시트르산 수용액, 중화제(시판품), 시트르산, 옥살산 순으로 짧아지는 것을 확인하였다. 황산알루미늄의 경우 최고온도 도달시간이 SPill-X-C 다음으로 길지만, 반응성이 낮아 완전히 중화되지 않으므로 비교 대상에 제외하였다.

Table 6. Average time to reach maximum temperature when neutralizing Basic Substances

Basic Substances	Neutralizing Agent			
	Citric Acid	Aqueous Citric Acid Solution	Oxalic Acid	SPill-X-C
5% ~ 50% NaOH	79.4	194.8	97.6	189.8
9 ~ 30% NH4OH	60.0	240.0	20.0	95.0

### 3.4 중화제의 경제성

염기성 물질을 1 kg 중화에 필요한 중화제 가격을 분석하였다. 화학물질 누출시 안전한 제거를 위해서 다량의 중화제를 사용할 것이다. Table 7은 실험에서 사용된 염기성 물질의 가장 높은 농도의 염기성 물질 1kg을 중화시킬 때 필요한 중화제의 이론 양의 중화제 구매 비용을 계산하였다.

염기성 물질 1 kg을 중화시킬 때 사용되는 중화제 비용은 시트르산 수용액이 가장 저렴하고, SPill-X-C 이 비싸다. SPill-X-C은 시트르산 수용액의 7배, 시트르산의 6배 이상의 비용이 소요될 것으로 계산된다. 옥살산과 황산알루미늄은 시트르산의 2배 정도의 비용이 필요하다.

Table 7. Cost Comparison of Basic Substances(per kg)

Material	Citric Acid	Aqueous Citric Acid Solution	Aluminum Sulfate	Oxalic Acid	SPill-X-C
50% NaOH	4,028	3,172	7,472	8,590	23,552
25-30% NH4OH	4,532	3,877	7,472	8,182	26,496

### 3.5 염기성 물질의 최적 중화제

산성 화학물질 누출 시 염기성 중화제의 선정에 관한 연구[13]에서 탄산수소 나트륨이 중화 온도가 낮고, 물에 대한 용해도가 좋아 분무주수 형태로 사용할 수 있었다. 그리고 가격 면에서도 다른 물질보다 저렴해서 최적의 염기성 중화제로 확인되어 현장에서 사용이 권장되고 있다.

실험에 사용된 산성 물질 중 황산알루미늄을 제외하고 80 ℃ 이상의 온도상승을 확인하였다. 황산알루미늄은 물에 녹지 않아서 중화반응이 일어나지 않는 것으로 추정된다. 옥살산은 염기성 물질과 반응성이 좋아 중화가 잘 되지만 중화반응에서 생성된 잔류물이 2차 오염을 발생시킬 것으로 판단된다. 시트르산은 고체는 염기성 중화제 시판품과 유사한 중화반응을 확인하였다. 시트르산 수용액은 다른 중화제보다 반응 최고온도가 낮고, 물에 대한 용해도가 높아 탄산수소 나트륨과 같이 분무주수 형태로 사용이 가능할 것이다. 물에 대한 용해도가 높고, 생성되는 중성염이 물에 잘 녹은 물질이 산성 또는 염기성 물질의 중화제로 사용하기 적합한 물질로 판단된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 염기성 물질 화학사고 대비를 위한 중화제. 사용량 및 반응성 확인하고자 시중에서 쉽게 구할 수 있는 약산성물질인 시트르산, 황산알루미늄과 옥살산을 대표적인 염기성 물질인 수산화나트륨 수용액과 암모니아수의 중화 실험을 수행하였다.

시트르산과 50 % 수산화나트륨 수용액의 중화 과정에서 온도가 113.80 ℃ 까지, 상승하였다. 중화 반응열로 인해서 증기가 발생하였고 이로 인해서 액상이 끓어 넘치는 현상이 발생하였다. 시트르산 수용액과 50 % 수산화나트륨 수용액의 중화반응 최고온도는 88.30 ℃로 고상보다 30 ℃ 정도 낮게 측정되었다. 25~30% 암모니아수와 시트르산의 중화반응 최고온도는 80.75 ℃, 시트르산 수용액은 70.10 ℃로 측정되었다. 암모니아수가 수산화나트륨 수용액보다 수분의 함량이 높아서 중화 반응 온도가 상대적으로 낮게 나온 것으로 추정된다.

50 % 수산화나트륨 수용액과 25~30% 암모니아수의 황산알루미늄 중화반응 최고온도 49.30 ℃, 18.50 ℃로 다른 중화제보다 반응 최고온도가 낮았다. 황산알루미늄은 결정 형태로 수용액에 쉽게 용해 않는다. 물에 쉽게 녹지 않아 중화반응이 잘 일어나지 않는 것으로 확인된다. 일부의 황산알루미늄이 반응하지만, 부유물 같은 잔류물이 생성되어 중화반응이 진행되지 않았다. 황산알루미늄은 수용액 상태의 염기성 물질을 중화제로 적합하지 않은 것으로 판단된다.

50 % 수산화나트륨 수용액과 25~30% 암모니아수의 옥살산 중화반응 최고온도 98.75 ℃, 113.95 ℃로 다른 중화제보다 반응 최고온도가 높다. 중화반응 시 단시간에 온도가 급격히 상승으로 증기와 흡이 발생하였다. 그리고 중화 생성물로 염으로 추정되는 흰색의 물질이 생성된다. 옥살산은 약산성의 유기산으로 염기성 물질의 중화가 가능한 물질이지만 중화반응에서 중화 열의 제거와 반응 완료 후 생성되는 잔류물의 처리가 필요할 것이다.

제품으로 판매되는 SPill-X-C 와 50 % 수산화나트륨 수용액, 25~30 % 암모니아수의 중화반응 최고온도는 111.55 ℃, 62.05 ℃로 암모니아수의 중화제에 효율적이라고 판단된다. 그 이유는 SPill-X-C의 성분이 모래와 같은 성분으로 수분이 많을수록 흡수력이 좋아 반응성이 좋은 것으로 판단된다. SPill-X-C는중화 반응 후 젖은 모래와 유사한 형태의 잔류물이 발생하므로 반응 완료 후 제거가 필요하다.



액상으로 된 염기성 물질(수산화나트륨 수용액 및 암모니아수)의 중화에 사용된 시트르산, 옥살산, 황산알루미늄 및 SPill-X-C의 중화반응에 대한 반응성과 경제성을 고려한 순위를 매기면 시트르산 수용액, 시트르산, SPill-X-C, 옥살산, 황산알루미늄의 순으로 확인되었다. 산성 물질 중 염기성 물질 누출사고 대응을 위한 최적의 중화제는 시트르산으로 확인된다. 그리고 염기성 물질의 상태(수분함량)에 따라 액상 수용액 또는 고상의 시트르산으로 사용할지 판단할 필요가 있을 것이다.

## References

- [1] Emergency response guidebook. U.S. Department of Transportation. Pipeline and Hazardous Materials Safety Administration, 2016.
- [2] Accident prevention material key information guide, Ministry of Environment, 2016.
- [3] NFPA 471 Recommended practice for responding to Hazardous Materials Incidents, 2002.
- [4] National institute of chemical safety, Key-Info Guideline(2014)
- [5] National institute of chemical safety, Technical guidelines for selection of accident scenario, 2014. <http://nics.me.go.kr/front/main/main.do>
- [6] National institute of chemical safety, 2016 Emergency Response Guidebook, 2017. <http://nics.me.go.kr/front/main/main.do>
- [7] Lee, T. H, D. J. Lee, J. D. Park, and C. H. Shin, "Study of the Characteristics Analysis of Laboratory Chemical Accidents", Korean Institute of Fire Science & Engineering, vol. 30, No. 3. pp. 110-116. June 2016. DOI: <https://doi.org/10.7731/KIFSE.2016.30.3.110>
- [8] National Institute of Chemical Safety ,Chemical Substance Information System: <https://icis.me.go.kr/main.do> (accessed Jul. 10, 2023)
- [9] Cho, C.-H., "A Reviews of Statistical Analysis of Recent Domestic Chemical Accidents : Focus on Raw Data of the NFA" Korean Journal of Hazardous Materials, Vol. 11, No. 1, pp. 49~57, 2023. DOI: <https://doi.org/10.31333/kihm.2023.11.1.53>
- [10] D. Seo, B.-w. Lee, "A Study on the First Response for Damage Minimization in Hazardous Substances Incident", Korean Journal of Hazardous Materials 2018, 5(2), 118-126.
- [11] H. G. Son, A study on the Selection of the Neutralizing Agent on Hazardous Acids Leakage, Master's thesis, Kangwon National University, Samcheok, Korea, pp.38-39, 2018.
- [12] J. S. Kim "An Experimental Study on the Neutralization of Basic Hazardous Substances for the Response of Chemical Accidents" KSIEC Spring Meeting, Korea Satiety of Industrial and Engineering Chemistry, Jeju Korea, vol 1. pp. 159, May 2023.
- [13] C. H. Cho, D. W. Lee, H. P. Kim, "A Study on the Selection of Improved Base Neutralizer for Acid Chemical Leakage", Korean Journal of Hazardous Materials, Vol. 8, No. 1, pp.54~59, 2020. DOI: <https://dx.doi.org/10.31333/kihm.2020.8.1.54>
- [14] Cho, C.-H., Choi, S. W., Kim, J. I., Lee, S. H., Kim, T. W. "Study on the Chemical Accidents Investigation and Effective Response System in Korea 2020", Korean Journal of Hazardous Materials, Vol. 9, No. 2, pp. 68~75, 2021. DOI: <https://doi.org/10.31333/kihm.2021.9.2.68>
- [15] Jeon, Yeong-Hwa, Hong, Lan-Sun, Kang, Young-Jin, and Kang, Seong-Joo, "An Analysis and Improvement of the Experiment of the Acid-Base Neutralization Reaction," Journal of the Korean Chemical Society, vol. 48, no. 2, pp. 189-194, Apr. 2004. DOI: <https://dx.doi.org/10.5012/jkcs.2004.48.2.189>
- [16] Y. H. Cheon, L. S. Hong, S. J. Kang, "An Analysis and Improvement of the Experiment of the Acid-Base Neutralization Reaction", Journal of the Korean Chemical Society, Vol. 48, No. 2, pp.54-59, 2004.

김 주 석(Joo-Seok Kim)

[정회원]



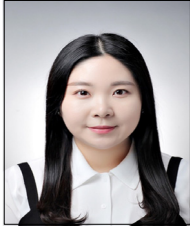
- 2002년 8월 : 연세대학교 화공생명공학과 (공학석사)
- 2022년 8월 : 호서대학교 안전공학과 (공학박사)
- 2003년 2월 ~ 2006년 4월 : 건설화학공업(주) 기술연구소
- 2006년 11월 ~ 2019년 5월 : 소방청 중앙소방학교 공업연구소
- 2019년 5월 ~ 현재 : 소방청 국립소방연구원 공업연구소

<관심분야>

화공안전, 안전공학, 위험물 안전

최 아 영(A-Young Choi)

[정회원]



- 2011년 2월 : 국립금오공과대학교 고분자공학 전공 (공학석사)
- 2016년 3월 ~ 현재 : 소방청 국립소방연구원 책임연구원

<관심분야>

소방장비, 소방안전, 재난대응, 유해물질 분석

---

엄 수 현(Su Hyun Eom)

[정회원]



- 2013년 2월 : 인하대학교 산업공학과 (공학석사)
- 2022년 8월 : 한서대학교 산업보건안전학과 (보건학박사)
- 2015년 10월 ~ 2021년 10월 : 한국RMS(주)
- 2021년 11월 ~ 현재 : 소방청 국립소방연구원 연구원

<관심분야>

보건학, 산업공학, 소방안전