

A-12

질산암모늄의 열적 안전성에 대한 염화물의 영향

권경옥, 히로쉬 코세키*, 이성은**, 오규형**
한국소방검정공사 소방기술연구센터
*일본 소방연구소, **호서대학교 소방학과

The effect of chlorides on the thermal stability of ammonium nitrate

Kyungok Kwon, Hiroshi Koseki*, SungEun Lee**, Kyuhyung Oh**
Korea Fire Equipment Inspection Corporation
*National Research Institute of Fire and Disaster
**Dept. of Fire Protection Engineering, HOSEO University

1. 서론

질산암모늄은 대부분의 비료에 있어서 필수적인 성분으로 비료제조 또는 폭발원 등으로 많이 이용되고 있다. 질산암모늄으로 인한 사고(1921년 독일 Oppau, 1947년 미국 Texas City, 1947년 프랑스 Brest)는 여러번 반복되는데 근본적인 원인은 질산암모늄염의 열적분해성질이 잘 알려지지 않아 주의 등을 소홀히 하는데서 기인하는 것으로 생각되었다. 그동안의 연구결과로 질산암모늄 처리과정을 보정하여 최근 10년간 폭발사고가 줄어드는 듯 했는데, 2001년 9월 21일 프랑스 남부 토투즈 교외의 AZF(Azote de France)라는 비료를 제조하는 화학공장에서 약 400톤의 질산암모늄(AN)의 거대한 폭발사고를 계기로 질산암모늄의 위험성에 대해 지속적인 연구의 필요성이 대두되고 있는 실정이다. 이 공장에서 제조되는 화합물은 주로 질산암모늄을 주성분으로 하는 비료인데, 폭발은 불합격된 물질들을 보관하는 창고에서 발생한 것으로 밝혀졌다. 폭발원인은 근처의 같은 업종의 공장에서 흘러 들어온 요소, 염소 또는 염화물, 연료기름과 같은 것이 불순물로 첨가되어 질산암모늄의 자기분해반응을 일으켜 결국은 폭발하게 된 것으로 추정되고 있다. 이 사고는 2년이 지난 지금까지도 사고 원인 조사가 이루어지고 있을 정도의 대형 폭발사고로서 25억 Euro의 재산손실과 29명이 사망하였고 2,500명 이상이 부상을 입었다.

또한 용융된 질산암모늄은 금속분말이 존재하면 200°C이하의 온도에서 격렬하게 반응하거나 폭발한다: aluminum, antimony, bismuth, cadmium, chromium, cobalt, iron, copper, lead, magnesium, manganese, potassium, sodium, nickel, tin, zinc, titanium, brass, stainless steel. 질산암모늄이 접촉하여 발화하거나 반응을 나타내는 물질은 요소, 황, 아질산칼륨, 톱밥, 설탕, 숯, 디시안디아미드, 과망간산칼륨, 아세트산, 무수아테트산이 있다. 50% 농도 이상의 고온

의 질산암모늄 수용액은 단일조건 및 제한된 범위 내에서 폭발적으로 분해될 수 있다.

이번 연구에서는 질산암모늄 분해시 염화물 불순물의 첨가가 분해에 미치는 영향을 정량적으로 규명하기 위하여 수행되었다. 이러한 질산암모늄 분해시의 불순물이 미치는 영향에 대한 자료는 대형사고를 사전에 방지할 수 있는 기본자료로서 활용될 수 있을 것으로 기대된다. 질산암모늄에 소량으로 염화물을 첨가하여 기기분석을 통하여 위험도를 분석하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 시약

질산암모늄(칸토화학, ACS급, 99.0% assay), 염화암모늄(와코화학산업(주), ACS급, 95.0% assay), 바륨염(와코화학산업(주), ACS 급, 99.0% assay), 칼슘염(와코화학산업(주), ACS 급, 95.0% assay), 염화나트륨(와코화학산업(주), ACS 급, 95.0% assay)을 사용하였다.

2.2 실험기기 및 실험방법

- DSC(Differential scanning calorimetry)

DSC (DSC 8230 리가구)를 사용하여 질산암모늄과 혼합물의 분해를 측정하였다. 2mg의 시료를 스테인레스스틸 셀에 넣어 측정하였고 열속은 10K/min으로 하였다. 보정시료로서는 알루미늄을 같은 양으로 사용하였다.

- MCPVT(Modified closed pressure vessel test)

MCPVT 측정은 Fig. 1의 변형 제작된 형태의 MCPVT를 이용하여 측정하였다. MCPVT는 온도와 압력을 측정할 수 있는 대규모 스케일의 DTA시스템으로서 용기 겉덮개에 3개의 연결구가 있는데, 하나는 30mm의 모세관 튜브인데 1MHz의 스트레인형 센서로 압력을 측정하기 위한 것이고, 두번째 연결구는 온도 측정용 K-type의 온도센서를 장치하고, 세번째 연결구는 공기 배출용 압력과열판(Ni-Mo 합금, 450°C에서 활성압력 35MPa)으로 시료의 촉매효과가 일어나지 않도록 강철용기 내에 유리관 시료용기를 사용하였다.

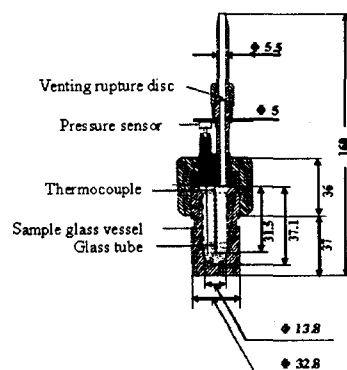
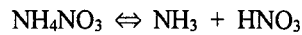


Fig. 1. MCPVT vessel

온도계는 유리덮개 보호장치를 장착하였고, 압력용기의 부피는 $6.0 \times 10^{-6} \text{m}^3$ 로 하였다. 압력용기에 온도센서, 압력센서와 시료를 장치한 후에 디지털 프로그램으로 가열조건을 제어할 수 있는 전기로에 넣었다. 0.2kHz의 속도로 시료채취 데이터가 기록될 수 있도록 하였고 최대압력상승률(dp/dt)_{max}는 압력-시간 곡선의 일차 미분의 두지점으로부터 구했다. 질산암모늄과 혼합물 시료의 양은 500mg으로 하였으며 가열 증가율은 10K/min을 적용하였다.

3. 결과

Fig. 2-4는 질산암모늄에 염화물을 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1%, 2% 첨가한 혼합물의 온도에 따른 발열곡선을 나타내었다. 질산암모늄은 250°C에서 반응을 하기 시작해서 300°C이상에서 전부 반응이 일어난다. 열속은 360°C에서 최대 18mW이다. 초기 단계는 암모니아와 질산으로 분해되는 가스화 반응으로 흡열분해가 일어나는 것을 보여주고 있다 :



이어서 암모니아와 질산은 복합적으로 반응 하여 최종적으로 질소, 물과 같은 열역학적으로 안정한 산물을 형성하면서 열을 방출한다. 염화물의 존재는 반응 초기단계에서 질산암모늄의 열분해를 촉진시켜 격렬한 반응을 일으키게 하는 것으로 즉 0.1%, 0.5%의 염화물이 첨가된 질산암모늄은 반응 초기단계에서 가속화되고 전체반응에서 두개의 피크가 나타났다. 질산암모늄의 염화물의 농도가 1%와 2%에서는 주반응은 240°C에서 개시되어 단시간동안에 100mW에 이르는 최대 열속과 더불어 질산암모늄이 폭발하는 것을 보여주고 있다. 염화물은 질산암모늄의 분해와 비슷한 효과를 낸다. 그러나 0.5%의 NH_4Cl 과 CaCl_2 의 질산암모늄 혼합물은 폭굉을 일으키는 것으로 나타났다.

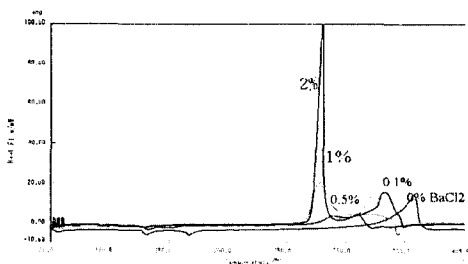


Fig. 2. Effect of BaCl_2 in DSC

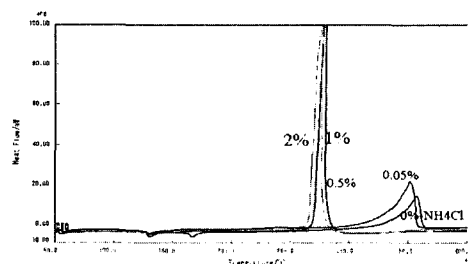


Fig. 3. Effect of NH_4Cl in DSC

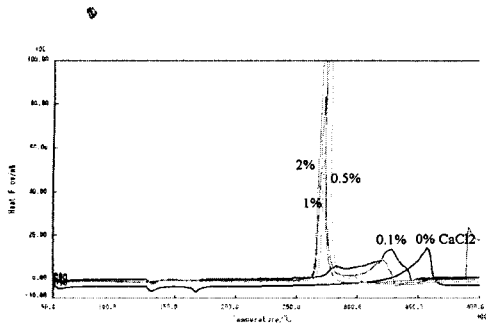


Fig. 4. Effect of CaCl₂ in DSC

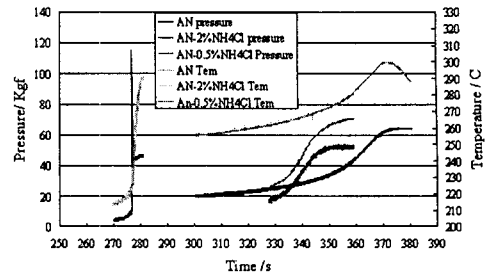


Fig. 5. Effect of NH₄Cl MCPVT

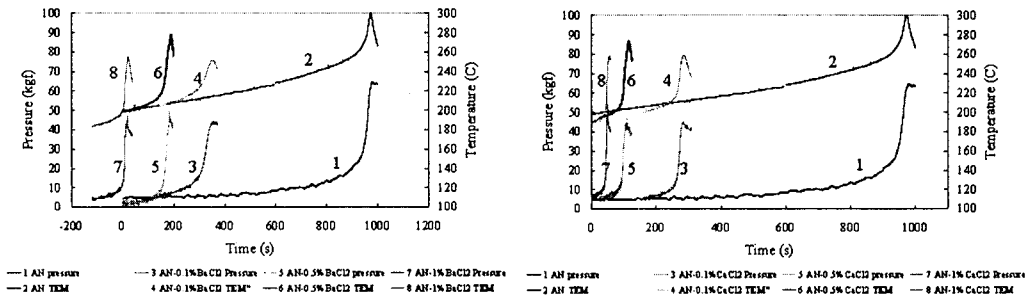


Fig. 6. Effect of BaCl₂ in MCPVT

Fig. 7. Effect of CaCl₂ in MCPVT

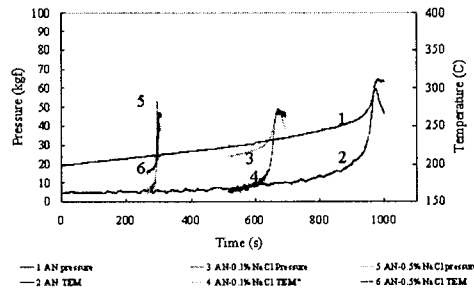


Fig. 8. Effect of NaCl in MCPVT

Fig. 5~8은 MCPVT의 측정결과이다. 염화물 존재시 MCPVT내에서 압력상태는 DSC내에서 열속과 비슷한 것으로 나타났다. 질산암모늄의 분해는 240°C에서 376°C에 걸쳐서 진행된다. 염화물 첨가와 함께 질산암모늄의 분해가 더욱 촉진되고 분해온도는 더욱 낮아지는 것으로 나타났다. 질산암모늄-2% NH₄Cl의 최대압력상승률(dP/dt)_{max}는 839.4 MPa/s에 이른다. 이때의 혼합물은 BPO, Bropiol와 같은 가장 격렬한 분해반응으로 분류될 수 있다. 분류에서는 기준물질의 사용량을 1g으로 설정하고 있어 우리가 적용한 질산암모늄 혼합물의 양이 0.5g 임을 고려할 때에 질산암모늄염의 안정성에의 영향을 결과값의 두배로 계산하여 비교할 수 있으며 결론적으로 염화물은 질산암모늄의 분해 촉진에 큰영향을 주는 인자로서 추정할 수 있다.

첨가물로서 불순 첨가물의 성질에 따라 질산암모늄의 안전성에 영향을 미치는데 예를 들어 Fe_2O_3 와 Fe(II)-salts 같은 산화물의 첨가는 질산암모늄의 안전성을 감소시키는 반면에 탄산나트륨과 같은 염기의 첨가는 안전성을 증가시킨다. 황산나트륨 역시 안전성을 증가시킨다. 또한 대기도 물질의 안전성에 여러 가지 영향을 주는 것으로 알려져 있으며 즉 대기에 포함된 산소는 질산나트륨을 안정화시키며 이러한 현상은 니트로 화합물에서 잘 알려져 있다. 만약 질산암모늄이 대기 대신 질소 또는 진공상태 하에 있게 되어 산소가 없는 조건으로 되면 안전성은 오히려 상당히 감소될 수 있다. 이와 같은 원리로 질산암모늄이 분해되는 동안 질소 분해생성물이 발생이 예상되며 이 질소의 생성은 질산암모늄을 불안정하게 하여 분해를 촉진시킬 수 있다. 이 결과는 우리 실험결과에 잘 나타나있는데 질산암모늄의 분해온도가 상당히 낮은 $210^{\circ}C$ 부근에서 발견되었다. 또한 염화물의 첨가는 질산암모늄의 분해온도를 현저하게 낮추는 것으로 나타났다.

4. 고찰

DSC(Differential Scanning Calorimetry)와 MCPVT의 기기 분석을 통하여 질산암모늄의 염화물 첨가에 대한 안정성 측정 정보인 분해표시 최대 피크와 온도자료를 얻었으며 이를 분석하여 여러 가지 첨가 불순물의 영향과 대기상태에서의 질산암모늄의 안전성을 규명하였다.

두가지 기기분석의 데이터는 유사한 결과를 주었으며, 질산암모늄에 소량의 염화물 첨가는 느린 반응을 격렬한 반응으로 진행하도록 하는 분해촉진 물질로서 작용하는 것으로 나타났다. 고농도 0.5%~1%의 염화물 첨가는 질산암모늄의 폭발을 폭굉으로 나타나게 하였고, 분해온도도 저온으로 되어 더욱 위험을 초래하는 것으로 나타났다. 질산암모늄의 대규모 저장을 위한 Krank Kamenestkii 이론을 이용한 온도는 $200^{\circ}C$ 로서 알려져 있는데 여기에 소량의 불순물의 첨가는 이 온도는 매우 저온으로 이동할 수 있게 할 수 있다는 것을 시사하고 있다.

참고문헌

1. M-A. Kordek, Toulouse Accident, OECD-IGUS-EOS meeting, France, March 2002.
2. R.J.A. Kersten, A.C. van der Steen, A.F.L. Creemers, G. Opschoor, The Ammonium Nitrate Explosion in Toulouse, France-The Incident and its Consequences for Industrial Activities, CCPS, AIChE, 17th Annual International Conference and Workshop, USA, October 2002.
3. The United Nations, Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, second revised edition, 1995.
4. M-A. Kordek, Update of Seveso II Directive Relating to Aammonium Nitrate, OECD-IGUS-EOS meeting, Germany, March 2003.

5. Wim Mak, Definition of AN Entries with respect to Definition of Organic Contents OECD-IGUS-EOS meeting, Germany, March 2003.
6. A.K. Brown, New UK Ammonium Nitrate regulations, OECD-IGUS-EOS meeting, Germany, March 2003.
7. A.K. Brown, Rationalisation of Ammonium Nitrate Entries in ADR, OECD-IGUS-EOS meeting, Germany, March 2003.