

# 니트로화합물의 혼합위험특성연구

김관응

한국산업안전공단 산업안전보건연구원 안전공학연구실

## 1. 서론

국내 화학공업에 있어서 두드러진 특징중의 하나는 의약품, 염·안료 등과 같은 부가가치가 매우 큰 제품을 제조하는 정밀화학공업이 대부분을 차지하고 있으며, 반응기는 회분식으로 대상이 되는 공정의 반응조건 등을 제조자 스스로 결정해야 하는 것이 많아 오조작이나 열분해반응이나 폭주반응과 같은 이상반응 발생 시 조기 제어 미흡 등으로 인한 화재·폭발 등 중대사고가 발생할 위험성이 매우 크다. 실제로 회분식 반응기에 의한 사고가 빈번히 발생하였고 사고에 의한 피해도 심각하다. 최근 국내화학공장에서의 사고는 취급·제조하는 화학물질의 분해·폭발 등의 이상반응에 의하여 야기되고 있는 추세로서 최근 3년간 사회적 물의를 빚은 중대산업사고를 분석한 결과 총 12건 중 4건이 반응기 폭발사고로 18명 사망, 84명 부상 및 129억 여원의 재산피해가 발생하였다.

이와 같은 화학물질로 인한 중대재해를 예방하기 위한 대책으로서는 제품의 제조를 위해 투입되는 개개의 화학물질에 대한 위험성을 사전에 정량적으로 파악하는 것과 이들 물질을 이용하여 제품을 생산하기 위한 각 공정에 대한 위험성평가가 필요하다. 무엇보다도 중요한 것은 제조 시 투입된 화학물질과 운전온도, 압력, 농도, 이물질(異物質)의 존재유무, 촉매 등과 같은 공정인자 내지 공정조건과 연계된 화학반응에 대한 위험성평가는 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 화분식 반응공정에서의 화학물질의 분해·폭발반응특성을 연구하여 제조·취급과정에서의 잠재위험성을 파악하고 기술자료 등이 절대적으로 부족한 중소규모 화학공장에 보급하여 중대산업사고를 예방하기 위하여 니트로화합물의 혼합위험특성에 관한 연구를 수행하였다. 연구결과는 제조시 반응조건수립은 물론 증류·건조공정에서 각 공정의 안전운전조건 수립과 운송·저장시 안전한 취급조건 수립에 많은 사업장에서 유용하게 활용할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험시료

본 연구에 사용된 니트로화합물(Nitrocompounds)은 국내 OO화학(주)에서 생산되어

시판, 수출되고 있는 제품 중에서 무기니트로화합물로서 질산암모늄(Ammonium nitrate, AN)과 유기니트로화합물로서 니트로기(-NO<sub>2</sub>)가 2개 벤젠핵에 치환된 2,4-다이 니트로톨루엔(2,4-Dinitrotoluene, 2,4-DNT)과 1개 벤젠핵에 치환된 일치환니트로화합 물로서 p-니트로톨루엔(p-nitrotoluene, PNT), m-니트로톨루엔(m-nitrotoluene, MNT), o-니트로톨루엔(o-nitrotoluene, ONT) 등 5종을 사용하였다. 순도는 대부분 공업용으로 서 95~98%이었으며, AN을 제외한 유기니트로화합물은 이성질체(Isomer)가 들어 있는 데, 2,4-DNT의 경우 2,6-isomer가 20% 정도 포함되어 있다. AN의 첨가제 및 코팅제 로서 사용되는 Sinorincro ADT과 97PGaloryl Ath626M(GAL) 등을 사용하였다.

## 2.2 실험장치

시차주사열량측정기(Differential Scanning Calorimeter, DSC는 미국 TA Instruments Inc.의 모델 2910을 사용하였으며, 고압하에서 니트로화합물의 열분해특 성을 측정하기 위하여 고압용 시차주사열량측정기인 HPDSC(High Pressure DSC (미 국 TA사, 측정범위 0~68kg/cm<sup>2</sup>G)를 사용하였다.

## 2.3. 실험방법

승온속도의 차이에 따른 DSC측정에 의한 발열개시온도( $T_{onset}$ )의 변화를 알아보는 실험에서는 승온속도를 20, 15, 10, 5, 2°C/min로 변화시키고 시료량은 약 1.5mg, 질소 분 위기하에서 측정하였다. 고압용 시차주사열량계(HPDSC)에 의한 분석 시 DSC와 같은 조건하에서 압력을 0, 27kg/cm<sup>2</sup>G로 변화시키면서 측정하였다. DSC의 시료용기는 알루미늄(Al)재질의 Hermetic pan(내압 2~3기압)<sup>7)</sup>을 Encapsulating press기를 이용하여 밀 봉 후 사용하였다. 산(HCL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH)과 알카리(NaOH, KOH) 혼합용 액의 경우에는 co-Al 재질의 시료용기를 사용하였다. 열량측정은 Indium metal(mp 156.4°C, 용해열 781cal/mol)<sup>9)</sup>을 이용하여 열량을 보정한 후 측정하였다. 산(HCL, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>)과 알카리(NaOH)의 농도는 0.1-, 1-, 3-, 6-N로 농도를 변화시키어가면 서 발열개시온도( $T_{onset}$ ), 발열량( $Q_{DSC}$ ), 활성화에너지( $E_a$ ) 등을 측정하였다. 질소기체 중 에서의 측정은 질소기체로 DSC셀(Cell)을 약20kg/cm<sup>2</sup>G정도로 가압, 방출 조작을 3~4 회 반복하여 셀 내부를 완전히 질소기체로 치환시킨 후 실험을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 승온속도 영향

AN, 2,4-DNT, PNT, MNT, ONT를 질소분위기하에서 압력을 각각 0 과 27kg/cm<sup>2</sup>G로 하고 승온속도를 20, 15, 10, 5, 2°C/min까지 변화시켰 DSC로 분석한 결 과 승온속도가 감소함에 따라 AN의 DSC곡선이 저온측으로 이동하는 것을 알 수 있 다. 발열개시온도( $T_{onset}$ ), 발열량( $Q_{DSC}$ ), 활성화에너지( $E_a$ )등도 승온속도가 작을 수록 DSC의 발열곡선은 낮은 온도쪽으로 이동하였다. 2,4-DNT도 승온속도가 감소함에 따

라 DSC곡선이 저온측으로 이동하는 것을 알 수 있다.

### 3.2. 압력변화의 영향

압력이  $27\text{kg/cm}^2\text{G}$ 일 때, AN의  $T_{\text{onset}}$ 는 1기압 일때보다 약  $7\sim 8^\circ\text{C}$  높은  $290\sim 280^\circ\text{C}$ 이였고, 2,4-DNT의 경우에도 약  $8\sim 9^\circ\text{C}$  높은  $339\sim 286^\circ\text{C}$ 이었다. PNT의 경우  $T_{\text{onset}}$ 는 1기압 일때보다 약  $26\sim 64^\circ\text{C}$  높은  $387\sim 343^\circ\text{C}$ , MNT의 경우 약  $69\sim 23^\circ\text{C}$  높은  $382\sim 333^\circ\text{C}$ , ONT의 경우 약  $38\sim 13^\circ\text{C}$  높은  $361\sim 333^\circ\text{C}$  온도에서 나타났다. 분위기기체의 압력이  $27\text{kg/cm}^2\text{G}$ 일 때, PNT의  $Q_{\text{DSC}}$ 는  $636\sim 628\text{cal/g}$  으로  $0\text{kg/cm}^2\text{G}$ 일 때보다  $75\sim 69\text{cal/g}$  크게 나타나고 있다. MNT의  $Q_{\text{DSC}}$ 는  $588\sim 558\text{cal/g}$  으로  $0\text{kg/cm}^2\text{G}$ 일 때보다  $83\sim 69\text{cal/g}$  크게 나타나고 있으며, ONT의  $Q_{\text{DSC}}$ 는  $676\sim 575\text{cal/g}$  으로  $0\text{kg/cm}^2\text{G}$ 일 때보다  $101\sim 85\text{cal/g}$  크게 나타나고 있다

### 3.3. 염기(NaOH)의 혼합영향

시료 약  $1.5\text{mg}$ 을 0.1-, 1-, 3-, 6-N NaOH 약  $1.5\text{mg}$ 과 혼합한 다음 DSC 분석하였을 때, AN의 경우  $T_{\text{onset}}$ 는  $272^\circ\text{C}$ 보다  $-4\sim -11^\circ\text{C}$  낮은  $268\sim 261^\circ\text{C}$ 로서 NaOH의 농도가 0.1N에서 6N로 변함에 따라  $T_{\text{onset}}$ 가 저온측으로 이동하나 정도의 크기는 크게 나타나지 않고 있다. 또한  $Q_{\text{DSC}}$ 는  $412\text{cal/g}$ 보다  $29\sim 54\text{cal/g}$  높은  $441\sim 466\text{cal/g}$ 으로 나타났다. 그러나 2,4-DNT의 경우,  $T_{\text{onset}}$ 는  $295^\circ\text{C}$ 보다  $-103\sim -234^\circ\text{C}$  낮은  $191\sim 62^\circ\text{C}$ 이고  $Q_{\text{DSC}}$ 는  $502\text{cal/g}$ 보다  $49\sim 60\text{cal/g}$  높은  $551\sim 562\text{cal/g}$ 으로 나타나 AN보다 NaOH의 효과가 더 크게 나타나고 있다.

### 3.4. 산(HCL)의 혼합영향

시료 약  $1.5\text{mg}$ 을 0.1-, 1-, 3-, 6-N HCL 약  $1.5\text{mg}$ 과 혼합한 다음 DSC 분석하였을 때, AN은 HCL과 혼합하여 DSC로 측정하면 저온과 고온측에 2개의 발열피크가 나타나고 있다. 0.1N-HCL이 혼합된 경우  $T_{\text{onset}}$ 는  $272^\circ\text{C}$ 보다  $107^\circ\text{C}$ ,  $32^\circ\text{C}$  낮은  $165^\circ\text{C}$ ,  $240^\circ\text{C}$ 에서 두 개의 발열곡선으로 나타난다. 두 개의 발열피크의 크기(발열량)는  $165^\circ\text{C}$ 에서 나타나는 피크는  $42\text{cal/g}$ 으로 작지만  $240^\circ\text{C}$ 에서 나타나는 피크는  $401\text{cal/g}$ 으로 크게 나타나고 있다. HCL의 농도가 0.1N HCL에서 6N HCL로 진해지면 2개의 발열곡선의 크기는 달라져서  $T_{\text{onset}}$ 는  $272^\circ\text{C}$ 보다  $218^\circ\text{C}$ ,  $132^\circ\text{C}$  낮은  $54^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$ 에서 각각의 발열곡선으로 나타난다. 또한  $Q_{\text{DSC}}$ 는 0.1N-HCL 일 때  $42/401\text{cal/g}$ 에서  $240/108\text{cal/g}$ 으로 나타났다. 따라서 산의 농도에 따라  $T_{\text{onset}}$ 나  $Q_{\text{DSC}}$ 이 크게 변하고 있음을 알 수 있다. 그러나 2,4-DNT의 경우,  $T_{\text{onset}}$ 는 0.1N-HCL 일 때  $295^\circ\text{C}$ 보다  $4^\circ\text{C}$  낮은  $291^\circ\text{C}$ 에서 하나의 발열피크가 나타나고 있으며, 6N-HCL 일때는  $15^\circ\text{C}$  낮은  $280^\circ\text{C}$ 에서 발열피크가 나타나고 있다. 따라서 2,4-DNT의 열해 시 HCL의 효과는 크지 않다고 볼 수 있다. 2,4-DNT의  $Q_{\text{DSC}}$ 는 0.1N-HCL일 때  $556\text{cal/g}$ 으로  $54\text{cal/g}$  증가하였고, 6N-HCL 일때는  $563\text{cal/g}$ 으로 HCL 농도의 증가에 따른 발열량의 증가는 크게 나타나지 않고 있다.

### 3.5. 혼합제량의 변화에 대한 영향

2,4-DNT 약 1.4~1.5mg에 1N-NaOH를 1:1(1.6mg), 1:2(2.9mg), 1:3(4.4mg) 비율로 각각 혼합한 다음 DSC 분석한 결과, 1N NaOH의 량이 1, 2, 3배로 증가함에 따라 2,4-DNT의  $T_{onset}$ 는 295°C에서 각각 122, 148, 160°C 낮은 108, 82, 70°C에서 나타났으며, 발열량( $Q_{DSC}$ )은 502cal/g보다 8, 10, 21cal/g 증가한 510, 512, 523cal/g을 나타내었다. 2,4-DNT의 열분해 시  $T_{onset}$ 에 미치는 효과는 NaOH의 농도뿐만 아니라 NaOH의 량에도 의존함을 나타내 주고 있다. 그러나, 발열분해위험성의 크기를 나타내는  $Q_{DSC}$ 는 NaOH의 량에 따라 8~21cal/g정도 증가하는 것으로 보아 NaOH의 량의 증가는 2,4-DNT의 열분해 시  $Q_{DSC}$ 의 변화에는 큰 영향은 없는 것으로 나타나고 있다.

### 3.6. 타물질과의 혼합영향

PNT 약 1.5mg에 무기산용액인 6N-HCL, 6N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 6N-HNO<sub>3</sub>,과 무기염 용액인 6N NaOH, 6N KOH, 중성염인 NaCl, 유기산 Acetic acid(CH<sub>3</sub>COOH), 유기물인 Aniline을 1:1(약 1.5mg) 비율로 혼합한 다음 DSC 분석하였을 때, 무기산이 혼합되었을 경우 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과 염산(HCL)의 경우에는  $T_{onset}$ 가 -85, -90°C 낮아져 큰  $T_{onset}$ 의 낮아짐 효과는 없으나, 같은 무기산이라도 질산(HNO<sub>3</sub>)의 경우는 2개의 발열피크가 180/230°C에서 나타나고 있으며  $T_{onset}$ 가 140/90°C 저온으로 이동하였다. DSC 발열곡선에서 230°C의 피크는 염산이나 황산과 비슷한 정도의  $T_{onset}$  낮아짐이 나타났으나 180°C의 피크는 이들 피크보다 저온에서 나타나고 있다. NaCl, Acetic acid, Aniline등과 2-니트로톨루엔의 혼합물은 순수한 2-니트로톨루엔과 같은 정도의 열적인 안정성을 갖고 있다는 것을 알 수 있다. 즉, NaCl, Acetic acid, Aniline등의 혼합은 2-니트로톨루엔의 열안정성에 변화를 주지 않는다는 것을 알 수 있다. 6N NaOH나 6N KOH와의 혼합물은 2-니트로톨루엔만의  $T_{onset}$ 보다 약 40, 50°C정도  $T_{onset}$ 를 낮아지게하는 효과를 나타내고 있다.

### 3.7. 첨가제 및 코팅제 혼합영향

AN 약 1.5mg과 AN Coating Agent인 Galoryl Ath626M(GAL) 약1.5mg의 혼합물(AN+GAL), AN 약 1.5mg과 Internal Additive for Prilled AN인 Sinorincro ADT 97P 약 1.5mg의 혼합물(AN+ADT), 그리고 AN 약 1.5mg과 Galoryl Ath626M 약1.5mg과 Sinor-incro ADT 97P 약 1.5mg의 혼합물(AN+GAL+ADT)을 DSC 분석하였을 때, AN과 Galoryl Ath626M이 혼합된 AN+GAL의 경우 발열개시온도( $T_a$ )는 AN만의  $T_a$  201°C보다 34°C높은온도에서 AN이 분해개시되고 있음을 볼 수 있다. 발열피크의 모양은 AN만의 분해피크보다 매우 예리하게 되면서 높은 온도쪽으로 이동하였음을 알 수 있다. 또한 AN과 Sinor-incro ADT 97P이 혼합된 AN+ADT의 경우  $T_a$ 는 AN만의  $T_a$  201°C보다 19°C높은온도에서 AN이 분해개시되고 있음을 볼 수 있다. 발열피크의 모양은 AN+GAL의 경우와 유사한 AN만의 분해피크보다 매우 예리하게 되면서 높은온도쪽으로 이동하였음을 알 수 있다. AN과 Galoryl Ath626M, Sinor-incro ADT 97P이 각

가 1:1:1로 혼합된 AN+GAL+ADT의 경우  $T_a$ 는 AN만의  $T_a$  201°C보다 42°C 높은 243°C에서 AN이 분해개시되고 있음을 볼 수 있다. 이들 혼합물의 DSC분석시 발열량 ( $Q_{DSC}$ )의 변화를 보면 AN+GAL의 경우 AN만의  $Q_{DSC}$  412cal/g보다 143cal/g 높은 555cal/g, AN+ADT의 경우 421cal/g 높은 843cal/g 그리고 AN+.GAL+ADT의 경우에는 216cal/g 높은 628cal/g이었다.

#### 4. 결론

화학제품제조업에서 가장 관심 있는 사항은 폭발반응이나 열분해와 같은 열 위험성에 있는데 이것들은 계에서 이들 화학물질의 열역학이나 반응역학에 의해 대부분 지배된다. 많은 물질이 상온 상압하에서는 안정하다가도 조건이 변하거나 이물질(異物質)이 혼입(混入)되면 열안정에 큰 변화를 일어나 매우 위험하게 된다. 화학물질이 어느 특정한 물질과 혼합 시 매우 불안정하게 되어 위험한 물질로 변하게 된다는 사실을 규명한다는 것은 이들 물질을 갖고 다른 화학제품을 제조할 때나 저장 및 운송 시에는 반드시 필요한 정보이다. 본 연구에서는 무기니트로화합물로서 AN, 유기 다이니트로화합물로서 2,4-DNT 그리고 유기 모노니트로화합물로서 모노니트로톨루엔 이성체 3종 등 모두 5종이 니트로화합물에 대해서 승온속도, 분위기기체의 압력의 변화, 고체와 액체상 태일때의 열안정성의 변화를 측정하였다. 그리고 산(HCL), 염기(NaOH, KOH)에 대한 열안정성과 이들 산, 알카리의 농도변화에 따른 열적인 안정성의 변화를 조사하였다. 또한 HCL 이외의 다른 무기산( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ )과 유기산인 초산( $CH_3COOH$ ) 등 여러물질에 대한 열안정에 미치는 영향에 대해서 측정하였다. 또한 질산암모늄(AN)에 ADT 97P, Galory ATH626M 과 같은 첨가제가 혼입되어 있을 때의 열적인 안정성의 변화등에 대해서 DSC, HPDSC를 이용한 실험연구를 수행하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) DSC 측정 시 승온속도가 20, 15, 10, 5, 2°C/min 변함에 따라 발열개시온도( $T_{onset}$ )는 282°C에서 243°C로 변하여 승온속도의 설정에 따라 39°C의 차이를 나타내고 있다. 이와 같은 현상은  $T_{onset}$ 뿐만 아니라 발열량( $Q_{DSC}$ )에서도 나타나고 있으며, AN을 비롯한 2,4-DNT, 모노니트로화합물에서도 같은 현상을 나타내고 있다. 따라서 DSC 측정결과를 갖고 이들 니트로화합물의 발열개시온도를 논할 때에는 다른 열량계의 측정결과를 참조하는 것과 같은 특별한 주의가 필요하다

(2) 화학물질의  $T_{onset}$ 는 물질의 물리화화적인 특성에 따라 압력의 영향을 받기도 한다. 압력이 증가하면 발열곡선이 고온 또는 저온측으로 이동하기도 한다. 압력이 27기압으로 증가하면 AN의 발열개시온도는 약 8~12°C정도 상승하게 되는데, 이와 같은 현상은 다른 니트로화합물에서도 비슷하게 나타나고 있다. 발열량 또한 압력증가의 영향을 받는데 주로 휘발성이 있거나 승화성이 있는 물질은 압력이 증가하면 발열량도 크게 나타나고 있다.

(3) 니트로화합물에 NaOH 용액을 같은량 넣고 DSC로 열분해 시키면 발열개시온도의 변화에는 유기, 무기니트로화합물 시이에 차이를 나타내고 있다. 무기니트로화합물인 AN은 발열개시온도의 저하가 두드러지게 나타나지는 않고 있으나, 유기니트로화합물인 2,4-DNT는 약 100~200℃ 낮게 나타나고 있다. 이와 같은 현상은 모노니트로화합물에서도 나타나고는 있지만 다이니트로화합물인 2,4-DNT와 같은 큰 발열개시온도의 낮아짐 현상은 아니다.

(4) 발열개시온도는 HCL에 대해서도 영향을 받는데, NaOH와 반대의 경향을 나타내어 AN은 약 100~200℃ 이상 낮게 나타나고 있지만 2,4-DNT와 같은 유기니트로화합물은 영향이 크게 나타나고 있지 않는다.

(5) 니트로화합물은 NaOH, HCL 이외에도 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>은 큰 발열개시온도의 낮아짐 현상이 나타났으나 CH<sub>3</sub>COOH, NaCl, Aniline등은 발열개시온도의 변화에 큰영향은 없었다.

(6) AN에 첨가제 GAL, ADT가 혼입되었을 때, AN의 발열개시온도, 발열량등에는 변화는 거의 없었으나, 발열곡선의 모양이 AN보다 예리하게 나타나는 특징을 보여주고 있다.

## 참고문헌

- 1) 吳栢均, 危險物質論, 技多利, pp.749~765, 1994.
- 2) 化學防災指針. pp. 225-236, 日本化學會 編. 丸善株式會社.
- 3) A. G. Keenen, K. Notz, and N. B.Franco, Synergistic Catalysis of Ammonium Nitrate Decomposition, J. of the American Chemical Society, Vol. 92, No. 2, pp. 3168-3171, 1969.
- 4) National Safety Council, Ammonium Nitrate Fertilizer, data Sheet 1-699-82,
- 5) 原 泰毅, 松原 廣之, 長田 英世, 니트로화합물의 열반응성,(제11보)모노니트로 톨루엔 및 다이니트로톨루엔이성체의 열반응성의 비교, 공업화학학회지, Vol. 38, No. 6, pp. 338-344, 1977.
- 6) K. R. Brower, Jimmie C. Oxley, and Mohan Tewari, Evidence for Homolytic Decomposition of Ammonium Nitrate at High Temperature, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 93, No. 10, pp.4029-4033, 1989.
- 7) Michael E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Chapman and Hall, p.30, 1988.
- 8) R.H.Perry and C.H.Chilton, Chemical Engineering Handbook, 5th, ed., pp.3~111, 1973.