

안료제조반응기 분해 폭발사고 원인규명 연구

김관응 · 박재석* · 박상현

한국산업안전공단 산업안전보건연구원 화학물질안전보건센터 · *안전공학연구소

I. 서 론

본 연구에서는 2002년 11월 블루크루드(Blue Crude) 안료제조공정 반응기에서 발생한 폭발사고의 원인을 추정하고 실험을 통하여 원인추정의 타당성을 제시하였다.

우리 공단에서는 위와 같은 중대산업사고 조사보고 발생원인 검토를 통하여 폭발의 원인은 ① 용제 중 불순물에 의한 분해·폭발, ② 반응 중 발생하는 기체에 의한 폭발 ③ 열분해에 의한 폭발 사고로 추정하였다.

본 연구에서는 추정원인 대부분이 안료제조공정에 투입된 용제, 원료, 중간생성물 그리고 촉매 등 상호간의 열안정성 및 폭주반응 발생가능성인 것에 대하여 타당성을 검토하기 위해, DSC와 DTA 등을 이용하여 공정에 투입된 물질 또는 중간생성물 상호간에 분해 용이성의 변화에 대해서 규명하고, 실험결과와 공정조건을 검토하여 폭발원인을 추정하고자 한다.

II. 실 험

1. 실험장치

1) 시차주사열량계(DSC)

열안정성 실험에 사용된 열분석 장치는 미국 TA Instruments Inc.의 DSC 2910 모델을 이용하였다. DSC의 시료용기는 내산, 내알칼리성 재질로 coated된 알루미늄 재질(Co-Al, 내압 2~3기압)의 Hermetic pan을 이용하였다. 시료물질의량은 1.0~3.0mg 취하였고 시료용기에 넣고 Encapsulating press기를 이용, 밀봉하여 사용하였다. 질소분위기(유량 50~60ml/min)에서 승온속도 10°C/min으로 하여 50~600°C 온도범위에서 측정하였다. 열량측정은 Indium metal(m.p 156.4°C, 용해열 781cal/mol)을 이용하여 열량을 보정한 후 반응열을 측정하였다.

2) 시차열분석(DTA)

열안정성평가에 사용된 시차열분석(DTA)기도 미국 TA사의 SDT(Simultaneous DTA-TGA, 사용온도범위:실온~1500°C) 2960을 사용하였다. 시료용기는 백금(Pt) 재질을 사용하였으며, 시료량은 약 15mg을 사용하였다, 질소분위기(유량 50~60ml/min)에서 승온속도 10°C/min으로 하여 50~600°C 온도범위에서 측정하였다.

2. 실험재료

원료물질중 용매(AS-P2, 4-tert-Butyl-o-Xylene)는 사고회사에서 순수한 용매와 회수용매를 수집하여 사용하였다. 원료물질인 NACOPA (4-Chlorophthalic acid monosodium salt), Urea는 Lancaster, Duksan제품을 구입하여 사용하였고, 중간생성물인 4-Chlorophthalic acid는 phthalic acid(SUNSEI)를 구입하여 대신 사용하였다. 원료물질인 NACOPA의 불순물인 클로로무수프탈산(Chlorophthalic anhydride)는 Phthalic anhydride(JUNSEI 제품)를 사용하였다. 또한 Xylene (ALDRICH)은 용매의 황산 혼합 영향 평가 시 참고물질로서 사용하였다.

3. 실험방법

- 1) 열안정성평가 실험에서는 사용하는 분석기기에 질소를 50~60ml/min 속도로 파지하여 질소분위기에서 수행하였고, 승온속도는 10°C/min으로 하였다.
- 2) 시료량은 단일물질의 열안정성평가 실험에서는 DSC의 경우 약 1mg 정도 사용하였고, DTA위 경우에는 약 15mg을 사용하였다.
- 3) 2종류 이상의 시료가 혼합된 혼합위험성평가 실험에서는 동일조건에서 DSC의 경우 약 2~3mg 정도 사용하였고, DTA위 경우에는 약 15mg을 사용하였다.
- 4) 시료가 2종류 이상의 물질이 혼합된 경우에는 시료의 불균일성으로 인한 오차를 줄이기 위해 충분히 저어 주었다.

III. 결과 및 고찰

1. DSC에 의한 열분석 및 황산 혼합 영향평가.

1) 원료, 중간생성물 및 불순물의 열분석 실험결과

원료, 중간생성물 및 불순물등 4종에 대한 각각의 열분석 DSC 실험결과 <Table 1>에 나타 내었다.

<Table 1>를 보면 이들 물질은 각각 300°C 이상의 온도에서 분해가 일어나기 때문에 이들 물질은 열에 대해서 상당히 안정하다고 볼 수 있다. 그러하므로, 이들 물질만의 분해가 사고의 원인이 되기는 어렵다고 추정할 수 있다. 또한, 이들 물질 상호간의 혼합위험성은 없는 것으로 실험결과 나타났다.

2) 용매의 열분석 결과.

공정에 투입된 용매(AS-P2)는 순수한 용매 S(Pu)와 회수하여 재사용한 용매 S(RE)가 반반씩 섞어 사용하였다. 이들 용매 중에서 순수한 용제 S(Pu)의 DSC 열

분석 결과 <Table 1>를 보면, 151.5, 263.9, 348.0°C에서 3개의 발열 Peak를 나타내며, 용제 S(RE)는 116.5, 272.8, 379.2°C에서 3개의 발열 Peak가 나타났다. S(Pu)와 S(RE)를 반반 섞은 용제 S(PU+RE)는 116.5, 272.8, 379.2°C에서 3개의 발열 Peak를 나타내고, S(Pu)와 S(RE)를 반반 섞은 용제 S(PU+RE)는 45.0, 306.1, 385.0°C에서 발열 Peak가 나타났다. 용매 S(PU+RE)의 발열개시온도는 S(RE)보다는 28.5°C 높게 그리고 S(PU)보다는 6.5°C보다는 낮게 나타났다. 또한, 용제 A S-P2와 화학 구조적으로 유사한 크실렌(Xylene)은 세 Peak가 140.3, 312.7, 368.1°C에서 나타났다. 1차 발열개시온도를 보면, 용매(RE)와 용매(PU+RE) 사이에서 나타나고 있다. S(PU+RE)의 발열개시온도는 S(RE)보다는 28.5°C 높게 그리고 S(PU)보다는 6.5°C보다는 낮게 나타나고 있다.

<Table 1> 원료 및 중간생성물, 불순물, 용매 등의 열안정성 데이터

Substance	Onset temp (°C)	Max. temp(°C)	Stop temp(°C)	발열량 Q(°C) cal/g
원료 및 중간 생성물, 원료 불순물				
o NACOPA	312.0	335.8	364.5	22.2
	418.9	467.4	486.6	40.0
o Phthalic Acid	314.7	333.4	358.1	16.2
	428.5	438.5	454.0	26.6
	454.0	472.2	485.8	23.8
o Urea	306.8	327.9	360.7	33.8
o Phthalic Anhydride	310.0	327.9	349.4	9.5
용매				
o S(Pu)	151.5	191.1	210.9	12.1
	263.9	327.1	345.7	9.6
	348.0	434.1	479.8	59.6
o S(Re)	116.5	137.9	123.4	4.0
	272.8	324.3	355.8	9.1
	379.2	426.7	450.1	7.3
o S(Pu+Re)	145.0	158.1	202.9	10.4
	306.1	327.5	351.2	6.3
	385.0	431.0	451.3	6.4
o Xylene	140.3	182.1	190.2	11.5
	312.7	331.3	348.7	10.7
	368.1	417.5	484.9	79.4

3) 혼합 황산의 영향

<Table 2> 원료 및 중간생성물 등의 황산 혼합 영향 데이터

Substance	Onset temp (°C)	Max. temp(°C)	Stop temp(°C)	발열량 Q(°C) cal/g	활성화에너지 E _a , kcal/mol
S+NACOPA+H ₂ SO ₄	83.9	103.4	147.4	130.0	
	162.5	179.2	193.8	47.3	
S+Ph-Acid+H ₂ SO ₄	131.1	158.9		80.23	12.13
S+Urea+H ₂ SO ₄	142.3	166.8	171.8	100.5	14.24
S+Ph-Acid+Urea+H ₂ SO ₄	147.1	158.9	162.5	205.1	10.30
S+Ph-Anhy+H ₂ SO ₄	92.04	132.6	145.9	78.6	

원료 및 중간생성물, 원료불순물 등에 황산을 충분히 섞은 다음, DSC로 분석한 결과는 <Table 2>에 나타내었다. 용매(PU+RE)에 원료물질인 NACOPA를 섞은 다음

황산을 가하고 충분히 섞는다. 이 혼합물을 DSC로 분석한 결과를 보면, 83.9, 162.5°C에서 발열 Peak가 나타나 130.0, 47.3cal/g의 발열량을 갖는다. NACOPA만의 결과와 비교하면, 발열개시온도는 312.0, 418.9°C보다 228.1, 256.4°C 낮게 나타나고 있으며, 발열량은 107.8, 7.3cal/g 증가하였다. 이것은 Free acid 생성단계에서의 발생되는 반응열로서, 이 반응에서는 온도가 84°C부터 분해가 시작될 수 있다. 이와 같은 결과는 NACOPA로부터 황산을 가하여 Free acid를 얻는 공정에서 공정온도를 25~30°C를 유지하므로 이 반응에 의한 분해, 폭발사고는 발생되지 않을

것으로 추정된다.

NACOPA로부터 생성된 4-Chlorophthalic의 acid 황산 혼합 영향 실험에서, 4-Chloro-phthalic acid 대신 phthalic acid를 용매에 섞은 후, 황산을 가하고 DSC로 분석한 결과 80.2cal/g의 발열량을 갖는 Peak가 131.1℃에서 나타났다. Phthalic acid만의 결과와 비교하면, 발열개시온도는 314.7℃보다 183.6℃ 낮게 나타나고 있으며, 발열량은 64.0cal/g 증가한 80.2cal/g를 나타내고 있다. 이 반응은 안료 Blue Crude 제조과정에서 발생할 수 있는 반응으로, 온도가 약 135~140℃ 이상으로 올라가면 4-Chlorophthalic acid가 분해될 수 있으며, 이때 발생하는 반응열은 약 100cal/g 이상일 것으로 추정된다. Free acid 생성반응에 필요한 요소(Urea)의 황산 혼합 영향 실험에서, 용매를 섞은 후, 황산을 섞어 DSC로 분석한 결과를 보면, Peak는 142.3℃에서 나타나며 100.5cal/g의 발열량을 갖는다. 요소만의 결과와 비교하면, 발열개시온도는 306.8℃보다 164.5℃ 낮은 142.3℃로 나타나고 있으며, 발열량은 66.7cal/g 증가한 100.5cal/g를 나타내고 있다. 이 반응은 안료 Blue Crude(TCCPC) 제조과정에서 발생할 수 있는 반응으로, 온도가 약 140℃ 이상으로 올라가면 요소가 분해될 수 있으며, 이때 발생하는 반응열은 약 100cal/g 이다.

원료물질 NACOPA에 들어있는 NACOPA의 화학적 이성질체로부터 생성 가능한 Chlorophthalic anhydride 대신 사용한 Phthalic anhydride의 황산 혼합 영향 실험에서, 용매에 Phthalic anhydride를 가하고 충분히 섞은 후 황산을 가하고 충분히 섞어 DSC로 분석한 결과를 보면, Peak는 92.℃에서 발열이 시작되고 78.6cal/g의 발열량을 나타내고 있다. Phthalic anhydride만의 결과와 비교하면, 발열개시온도는 310℃보다 210℃ 낮은 92℃로 나타나고 있으며, 발열량은 69.1cal/g 증가한 78.6cal/g를 나타내고 있다. 이 반응은 안료 Blue Crude(TCCPC) 제조과정에서 발생할 수 있는 부반응이나 함유량이 적어서 큰 영향은 없을 것으로 추정된다.

NACOPA로부터 Free acid 를 제조한 후, 여기에 요소를 투입하는 공정에서의 황산 혼합 영향 실험에서 Free acid를 제조한 용매액속에 요소를 가하고 충분히 섞은 다음 DSC로 분석한 결과를 보면, Peak는 147.1℃에서 발열이 시작되고 205.1cal/g의 발열량을 나타내고 있다. 이 공정은 Free acid 제조 시 과량 투입된 황산을 요소를 과량 투입하여 중화시키는 공정으로 사고가 발생한 공정이다.

2. 활성화에너지(E_a) 변화 검토

각 반응별 승온속도(α)와 최대발열온도(T_m) 자료(DTA) 및 활성화에너지(E_a)는 <Table 4>에 정리하였다. 질소 1기압조건하에서 단위반응 S+Ph-Acid+H₂SO₄와 S+Urea+H₂SO₄, S(RE+PU)+ Ph-Acid+Urea+H₂SO₄의 각각의 활성화에너지는 12.13 kcal/mol, 14.24kcal/mol, 10.30 kcal/mol이었다. 고체물질이 분해되어 고체와 가스가 방출되는 반응에서 활성화에너지가 매우 적다면, 이 반응은 낮은 주위온도에서도 반응이 진행되

고 밀폐된 용기였다면 발생된 가스에 의하여 폭발이 일어 날수도 있다. 위의 세 단위반응은 잔류황산을 요소로 중화하는 공정에서 생성될 수 있는 단위반응이다. 이들 반응에서의 활성화 에너지는 10~14kcal/mol로 단일물질들이 대부분 30 kcal/mol 정도임을 감안할 때, 매우 낮은 활성화에너지로서, 온도가 낮은 환경에서도 반응이 잘 진행될 수 있다는 것은 의미한다. 이것은 원료물질의 활성화에너지를 황산이라는 촉매가 매우 낮추었기 때문이다. 따라서 안료 Blue Crude 제조공정 중 중화 공정에서 저온에서 중화가 완결될 수 있도록 반응조건을 설정하여야 한다. 중화공정의 반응물 상태가 매우 걸쭉하면 교반의 효과 낮고, 교반효과가 낮으면 부분적으로 단위반응이 일어나 생성된 열이 준 단열상태에 축적되면서 폭발반응이 일어날 수 있다.

<Table 4> 각 반응별 승온속도(α)와 최대발열온도(T_m) 관계자료(DTA) 및 활성화에너지(E_a)

승온속도 ($dT/dt=\alpha, ^\circ\text{C}/\text{min}$)	5	10	15	20	활성화에너지 $E_a(\text{kcal}/\text{mol})$
$\log(\alpha)$	0.70	1.00	1.18	1.30	
S+Ph-Acid+H ₂ SO ₄	2.537	2.395	2.356	2.300	12.13
S+Urea+H ₂ SO ₄	2.472	2.392	2.304	2.322	14.24
S+Ph-Acid+Urea+H ₂ SO ₄	2.502	2.382	2.270	2.286	10.30

IV. 결론

1. 추정원인과의 적합성 고찰

- 가. 안료 Blue crude 제조 시 과량 투입된 황산을 요소로 중화하는 공정에서, 중화 반응을 완결하기 위하여 설정한 온도인 140℃는 반응물 상호간의 혼합위험성에 대한 실험평가 결과로 볼 때, 반응 한계온도(T_c)로 설정되어 있고
- 나. 사고원인분석 실험결과로 볼 때, 이상온도상승으로 인한 설정온도 초과 시 반응물 상호간의 반응에 의한 폭발반응이 일어날 가능성이 충분함.
- 다. 또한, 사고 반응기에는 반응물이 약 70% 차 있었고 반응물은 매우 걸쭉한 상태로 교반이 원활하게 진행되지 못하였을 경우, 교반 불량으로 인하여 중화반응과 함께 Urea나 Phthalic acid와 같은 중화제로 투입된 물질이나 반응 중 생성된 중간체물질 들과 황산과의 반응도 같이 일어날 수 있다. 이와 같은 반응조건에서 반응기 내부는 준 단열상태로서 중화반응이나 단위반응 시 발생된 반응열은 외부로의 방열이 원활하지 못해 폭발반응으로 이어질 가능성이 매우 크다.
- 라. 따라서 이상온도 상승이나 교반불량 결과로 발생된 폭발반응으로 인해 생성된 과압이 파열판 작동불량 및 용량부족 등으로 방출되지 못하고 반응기가 폭발함

2. 재발방지대책

가. 위험성평가의 실시

사고공정뿐만 아니라 모든 회분식 공정에 대한 위험성평가를 실시하여 모든 위험을 도출하고, 위험을 감소할 수 있는 방안을 마련하여야 함.

나. 위험물질의 특성에 대한 연구

원료물질로 투입되는 NACOPA, 용제, 요소, 황산뿐만 아니라 중간생성물인 Phth-alic acid, 황산암모늄, 황산나트륨 그리고 촉매물질 몰리브데이트, 염화제1동 등에 대한 단독 및 혼합위험성을 규명하고, 반응메카니즘을 철저하게 연구하여 이상반응이 일어날 수 있는 제반사항을 면밀히 검토하여야 함

다. 반응기의 안전설비 개선

반응기에 과압, 과온 등의 이상여부를 조기에 파악하기 위해 자동경보장치를 설치하고, 열매유 공급시설, 온도감지장치, 압력감지장치 등과 연동하여 작동할 수 있도록 개선하여야 함.

라. 반응시물레이션 실시

폭주반응 등에 의한 급격한 압력 상승의 우려가 있는 경우, 반응시물레이션을 실시하여 과열판 및 릴리프밸브의 적정 배출용량을 가지도록 설치하여야 함.

마. 작업표준 작성철저

위험성평가 결과를 작업표준에 반영하여, 작업절차 및 제조설비의 조작순서, 주의사항 등을 작업표준에 반영하고, 작업자에게 교육을 실시하여야 함.

참고문헌

- 1) W.C. Lothrop and G.R.handrich, "The Relationship between Performance and Constitution of Pure Organic Eplosive Compounds", Chem. Revs., Vol. 44, No. 49, 1949
- 2) L.bretherick, "Handbook of Reactive Chemical hazards", 4th Ed., Butterworths, S20~22, 1990
- 3) National Safety News, "Evaluating Chemicals for Potential Reactivity", Data Sheet, 1982
- 4) 吉田 忠雄, "自己反應性物質の危險性と安全對策" 化學技術社, Vol. 27, No. 3, pp. 33, 1989
- 5) 吉田 忠雄, 田村 昌三, "自己反應性物質の危險性と火工品の安全", (株)大成出版社, 東京, pp. 16~72, 1989