

Multimax Reactor System을 이용한 안료제조시 중화공정의 열적위험성 평가

이근원[†] · 한인수

한국산업안전공단 산업안전보건연구원 화학물질안전보건센터
(2008. 10. 9. 접수 / 2008. 12. 14. 채택)

Evaluation of Thermal Hazard in Neutralization Process of Pigment Plant by Multimax Reactor System

Keun-Won Lee[†] · In-Soo Han

Chemical Safety and Health Research Center, Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA
(Received October 9, 2008 / Accepted December 14, 2008)

Abstract : The identification of thermal hazards associated with a process such as heats of reaction and understanding of thermodynamics before any large scale operations are undertaken. The evaluation of thermal behavior with operating conditions such as a reaction temperature, stirrer speed and reactants concentration in neutralization process of pigment plant are described. The experiments were performed by a sort of calorimetry with multimax reactor system. The aim of the study was to evaluate the results of heat of reaction in terms of safety reliability to be practical applications. It suggested that we be proposed safe operating conditions and securities for accident prevention on reactor explosion through this study.

Key Words : thermal hazards, pigment plant, neutralization process, calorimetry, multimax reactor system, heat of reaction

1. 서론

화학공업의 특징 중의 하나는 수요자의 요구에 따라 부가가치가 높은 화학물질을 다품종 소량 생산하는 형태이다. 화학물질의 제조 시 회분식공정은 취급하는 물질이나 반응형태, 조작방법 등이 달라도 반응공정은 동일한 설비로 운전하는 경우가 많아 원료물질이나 반응중간체 및 부산물, 제품, 촉매 등과 같은 공정물질이 반응조건에 따라 발현될 수 있는 개별물질에 대한 잠재위험성과 이들 물질상호간 반응위험성에 정보가 부족하기 때문에 연속공정에 비하여 안전상의 문제점이 많다^{1,2)}. 이들 사고는 공정조건을 면밀하게 검토하고, 인적 오류나 설비결함에 의한 운전조건 변경 시의 대처방법과 공정조건에 대한 충분한 검증 실시하였다면 사고를 예방 할 수도 있는 사고였다. 또한 회분식공정의 전형적인 사고는 화학반응으로 생성된 열을 완전하게 제어할 수 없게 되었을 때 발생하

는 폭주반응이나 예상하지 못한 반응으로 진행되어 발생하는 이상반응에 의한 사고이다²⁻⁷⁾.

본 연구의 대상공정은 2002년 11월 울산광역시 소재한 OO칼라(주)에서 발생한 폭발사고로 사망 2명의 인적 피해와 재산상의 손실이 발생한 안료제조공장의 중화공정으로 선정하였다⁸⁾. 실험조건 선정은 한국산업안전공단에서 제공한 사고보고서를 토대로 사고 내용을 정밀 분석하여 결정하였다. 실험은 반응물질의 운전조건에 따라 다중반응열량계(Multimax reactor system)를 이용하여 열적 위험성 평가를 통해 안료제조공장의 중화공정에 대한 안전 운전 조건제시와 안전성 확보로 동종 혹은 유사공정의 화학사고 예방에 기여하고자 한다.

2. 실험

2.1. 실험물질

본 실험에서는 용매물질로 4-tert-Butyl-o-Xylene (AS-P2), 원료물질인 NACOPA(4-chlorophthalic acid monosodium salt)와 요소(urea)를 사용하였다. 중간

[†] To whom correspondence should be addressed.
leekw@kosha.net

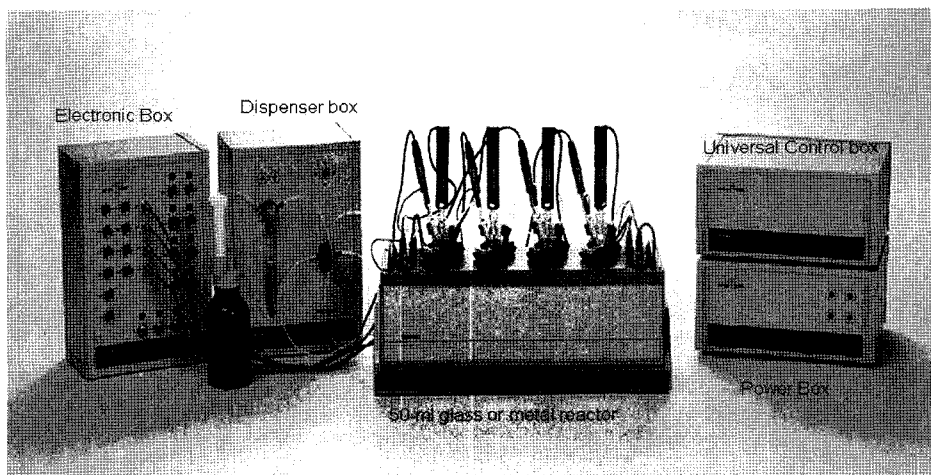


Fig. 1. Photography of multimax reactor system.

생성물인 프탈산(4-chlorophthalic acid)와 NACOPA 부산물인 무수프탈산(4-chlorophthalic anhydride)과 중화제인 황산(H_2SO_4)을 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

다중반응열량계(Multimax reactor system)는 스위스 Mettler Toledo사에서 개발한 반응열량계로 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 4개의 개별적인 소형반응기 블럭이 들어있는 반응기 박스(reactor box)와 고압반응시스템, 상압반응시스템, 원료투입 시스템, pH 제어 및 추적(monitring)시스템 등으로 구성되어 있다. 반응기 박스내의 4개의 소형반응기는 개별적으로 교반속도(0~1,500rpm), 반응기 내용물의 온도(Tr)와 자켓온도(Tj)를 제어하고 추적한다. 냉매(cryostat, tap water)반응기 블럭을 냉각하고 전기적 가열 시스템에 의하여 온도를 제어하고 정확하게 조절한다. 이때 자켓의 온도범위는 0~180℃이다. 고압반응시스템은 고압용 금속 반응기(hastelloy, 200 bar)와 가스 헤드헤더 그리고 압력 조절기로 구성되어 있다. 상압반응기 시스템은 50mL용 Round bottom 유리용기와 Dosing 시스템으로 구성되어 있다.

실험은 반응온도, 교반속도 및 반응물의 영향 등을 고찰하기 위하여 다음과 같은 방법으로 수행하였다. 반응온도의 영향은 용매인 AS-P2 20mL와 NACOPA 2.23g(0.01mol)을 유리반응기에 투입한 후 25℃에서 30분간 200rpm으로 교반을 실시하였다. 다음은 반응열량 측정에 필요한 기준 열량값을 얻기 위하여 10동안 보정열량계(calibration heater)를 작동시키고 15분 동안 안정화를 시켰다. Free acid를 생성하기 위하여 과량의 황산(98%) 1.6mL(0.03

mol)을 Dispenser box를 사용하여 5분 동안 반응기에 투입한 후 25℃에서 30분간 교반을 실시하였다. 잔존 황산을 중화시키기 위해 요소 1.80g(0.03mol)을 매뉴얼로 반응기로 투입한 후 25℃에서 30분간 교반을 실시한 후 반응온도의 영향을 알아보기 위하여 각 실험마다 120℃, 130℃, 140℃, 150℃까지 0.96℃/min로 승온시켰다. 각 반응온도(120℃, 130℃, 140℃, 150℃)에서 Tr-Tj가 안정화 될 때까지 온도를 유지시킨 후 다시 보정열량계를 작동시켰다.

교반속도의 영향은 반응온도의 영향에서와 같은 방법으로 실험을 실시하였으며 다만 교반의 속도를 0, 200, 600rpm으로 설정하여 반응온도 130℃와 140℃에서 실험을 실시하였다. 황산농도의 영향은 과량으로 투입되는 황산 및 요소의 농도 영향을 알아보기 위해 반응온도의 영향에서와 같은 방법으로 실험을 실시하였다. 이때 Dispenser box로 투입되는 황산의 양을 1mL(0.02mol), 1.6mL(0.03mol), 2.1mL(0.04mol)으로 설정하여 반응온도 140℃에서 각각 실험을 실시하였다. 또한, 요소의 양을 1.2g(0.02mol), 1.80g(0.03mol), 2.4g(0.04mol)로 설정하여 반응온도 140℃에서 각각 실험을 실시하였다. 실험이 완료된 후에 반응시스템과 연결된 컴퓨터(PC)를 사용하여 제작사에서 제공된 Win RC MM 프로그램으로 데이터를 분석하고 반응열량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응온도의 영향

상온에서 용매 AS-P2 20mL와 NACOPA 2.23g(0.01mol)을 glass reactor에 투입 한 후 30분간 교반하였

다. Free acid를 생성하기 위하여 과량의 황산 1.6 mL(0.03mol)을 Dispenser box를 사용하여 5분 동안 반응기에 투입한 후 상온(25℃)에서 30분간 교반을 실시하였다. 잔존황산을 중화시키기 위해 요소 1.8g (0.03mol)을 Manual로 반응기에 투입한 후 25℃에서 30분간 교반을 실시한 후 원하는 반응온도까지 승온한다. 이때 반응온도는 120, 130, 140, 및 150℃ 이고, 교반속도는 200rpm으로 설정하고 승온속도는 0.96℃/min이었다.

반응온도의 영향을 알아보기 위해 시간경과에 따른 반응기내 반응열량 분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 반응온도가 120, 130 및 140℃로 증가함에 따라 최대발열량 및 반응열이 증가함을 보였다. 반응온도가 140℃에서 150℃로 증가하였을 때는 최대발열량 및 반응열이 약간 감소함을 보였으나, 동일 시간동안(최대발열피크 부근 15분)에는 발생한 열량은 크게 증가하였다. 반응열의 증가 폭이 120~140℃에서는 거의 일정하게 증가하는 경향을 보이 나, 140℃에서 150℃로 증가하였을 때는 피크가 급격히 증가함을 알 수 있는데 이는 격렬한 발열반응이 일어났다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 반응온도가 140℃ 이상으로 운전할 때 에는 반응물의 온도제어가 쉽지 않다는 것을 추정할 수 있다. 또한, 최대발열량이 반응온도 140℃의 2.6Watt 보다 150℃에서는 2.3Watt로 낮게 나타났는데 이는 승온과정 초기와 등온과정 초기에 급격한 반응열이 발생한 관계로 최대발열량 피크가 낮은 것으로 사료된다.

3.2. 교반속도의 영향

실험방법은 반응온도의 영향과 동일하게 진행하였으며, 교반속도를 0, 200, 및 600rpm만 변화시키

Table 1. Analysis results of heat of reaction with temperature

Reaction temperature(℃)	Q _r max(W)	ΔH(J) × 10 ⁻³	Reaction time(min)	Remarks
120	1.2	4.11	270	The heat rate of reaction increased gradually
130	1.5	4.43	100	The heat rate of reaction increased gradually
140	2.6	4.76	160	The heat rate of reaction increased suddenly during of 15 minutes at the beginning of isothermal process
150	2.3	5.23	180	The heat rate of reaction increased suddenly during of 15 minutes at the beginning of isothermal process and the final of heating process

Table 2. Analysis results of heat of reaction with stirrer speed

Reaction temperature(℃)	Stirrer speed (rpm)	Q _r max(W)	ΔH(J) × 10 ⁻³
130	0	1.3	4.39
	200	1.5	4.43
	600	1.0	4.51
140	0	4.5	5.14
	200	2.6	4.76
	600	2.9	5.07

면서 승온속도는 0.96℃/min으로 일정하게 유지하면서 반응온도는 130℃와 140℃에서만 두 가지의 경우만 실험을 행하면서 교반속도에 따른 반응열량의 분석결과를 요약하여 Table 2에 나타내었다.

반응온도 130℃에서의 교반속도의 증가에 따라 반응열은 약간씩 증가하는 경향을 보였으며, 최대 발열 피크는 약간 증가하다가 감소하는 경향이 나타났다. 이는 교반이 증가함에 따라 승온과정에서 반응이 더 일어나는 것으로 사료된다. 반응온도 140℃에서 교반이 있을 경우 교반속도가 증가할수록 반응열과 최대발열피크도 약간 증가함을 보였으나 교반이 없을 때 반응열과 최대발열피크가 가장 높았다. 교반이 없을 경우에는 승온과정에서 반응이 거의 일어나지 않고 일정 온도(140℃) 이상에서 급격히 반응이 일어남과 동시에 반응기 내부의 온도상승으로 부반응도 일어날 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 본 중화공정에서 반응온도 140℃ 이상에서 교반이 중지되거나 온도제어를 실패할 경우 폭주 반응의 우려가 예상 된다.

3.3. 반응물 농도의 영향

실험은 반응온도의 영향과 같은 방법으로 수행하였고, 황산 및 요소 투입량을 변화시키면서 실험을 실시하였다. 이때 반응온도는 140℃, 교반속도는 200 rpm에서 승온속도는 0.96℃/min으로 일정하게 유지하면서 반응물(황산, 요소)의 영향을 검토하였다. 먼저 황산 투입량의 영향을 알아보기 위해 요소의 양을 1.8g(0.03mol)에 황산 투입량을 1, 1.6 및 2.1mL를 변화시키면서 반응열량 분석결과를 Table 3에 나타내었다. 황산의 농도가 높을수록 최대발열피크의 시작점은 시간적으로 더 늦게 발생한다. 과잉반응물인 요소를 일정하게 하고 한정반응물인 황산의 농도를 변화시켜가며 중화반응에서 생성되는 생성물의 양을 다르게 발생하도록 실험한 결과 황산의 농도를 높게 할수록 반응열은 많이 발생하였다. 최대발열피크는 증가하다 감소하였는데 이는 반응온

Table 3. Analysis results of heat of reaction with sulfuric acid (urea : 1.8g)

H ₂ SO ₄ input(mL)	Q _{rmax} (W)	ΔH(J) × 10 ⁻³	Remarks
1 (0.02mol)	1.5	2.76	The peak heat release rate of the reaction occurred at 137°C under heating process
1.6 (0.03mol)	2.6	4.76	The peak heat release rate of the reaction occurred at 140°C at the beginning of isothermal process
2.1 (0.04mol)	1.9	6.34	The peak heat release rate of the reaction occurred at after 50minutes under isothermal process

Table 4. Analysis results of heat of reaction with urea (sulfuric acid : 1.6mL)

Urea input (g)	Q _{rmax} (W)	ΔH(J) × 10 ⁻³	Remarks
1.2 (0.02mol)	1.3	5.46	The peak heat release rate of the reaction occurred at after 60minutes under isothermal process
1.8 (0.03mol)	2.6	4.76	The peak heat release rate of the reaction occurred at 140°C at the beginning of isothermal process
2.4 (0.04mol)	3.2	4.25	The peak heat release rate of the reaction occurred at 138°C under heating process

도의 영향에서 살펴본 바와 같이 승온과정에서 발생하여 일어난 현상으로, 등온과정에서 발생하였다면 2.6W보다 높을 것으로 예상된다.

요소 투입량의 영향을 알아보기 위해 황산의 량을 1.6mL(0.03mol)에 요소 투입량을 1.2, 1.8 및 2.4g를 변화시키면서 온도와 반응열량 분석결과를 Table 4에 나타내었다. 요소 투입량의 영향에서 볼 수 있듯이 과잉반응물인 요소의 농도가 높을수록 최대발열피크도 높게 나타났다. 한정반응물인 황산의 농도를 일정하게 하고 과잉반응물인 요소의 농도를 변화시키면서 일정한 중화반응 생성물이 발생하도록 실험을 실시한 결과 요소의 농도가 높을수록 최대발열피크는 상승하였고 반응열은 약간 감소하는 경향이 있었다. 황산의 농도가 낮을수록, 요소의 농도가 높을수록 140°C의 등온과정의 초기 및 승온과정에서 최대 발열피크가 발생하는 것으로 보아 요소의 투입량의 영향이 큰 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 안료제조공장의 반응기 폭발사고에 대한 안전성 확보를 위해 multimax reactor system을 이용하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 반응온도가 120, 130 및 140°C로 증가함에 따라 최대발열량 및 반응열이 증가함을 보였다. 반응열의 증가 폭이 120~140°C에서는 거의 일정하게 증가하는 경향을 보이나, 140°C에서 150°C로 증가하였을 때는 온도차가 급격히 증가함을 보아 격렬한 발열반응을 일어났다. 이러한 결과는 반응온도가 140°C 이상으로 운전할 때에는 반응물의 온도제어가 쉽지 않다는 것을 알 수 있었다.

2) 교반이 있을 경우 교반속도가 증가할수록 반응열과 최대발열피크도 약간 증가함을 보였다. 교반이 중지되었을 경우 반응열과 최대발열피크가 가장 높았으며, 승온과정에서 반응이 거의 일어나지 않고 일정 온도(140°C) 이상에서 급격히 반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 중화과정에서 반응온도 140°C 이상에서 교반이 중지되거나 온도제어를 실패할 경우나 폭주반응의 우려가 예상된다.

3) 황산의 농도가 낮을수록, 요소의 농도가 높을수록 140°C의 등온과정의 초기 및 승온과정에서 최대 발열피크가 발생하는 것으로 보아 요소의 투입량의 영향이 큰 것으로 판단된다.

참고문헌

- 이근원 등, “안료제조공정에서의 화학반응위험 특성 평가”, 2006 한국안전학회 추계학술발표회 논문집, pp. 81~85, 2006.
- 이근원, 화학반응공정의 공정인자 및 열거동 평가(II), 연구원 2006-79-769, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원, 2006.
- Francis Stoessel, “What is Your Thermal Risk?”, Chem. Eng. Pro., pp. 68~75, 1993.
- Chemical Safety and Hazard Investigation Board(CSB) : Hazard Investigation Improving Reactive Hazard Management, Report No. 2001-01, 2002.
- L. bretherick, “Handbook of Reactive Chemical hazards”, 5th Ed., Butterworths, 1995.
- A. Lunghi et al., “Hydroxyurea Explosion: A Thermoanalytical and Calorimetric Study”, Jr. of Loss Prevention in the Process Industries, No. 15, pp. 489~495, 2002.
- 김관용, “화학반응공정의 반응인자 및 열 거동 평가(I)”, 연구원 2005-95-567, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원, 2005.
- Keun-Won Lee et al., “Evaluation of Thermal Stability in Neutralization Process of Pigment Plant”, Journal of the KOSOS, Vol. 22, No. 4, pp. 43~50, 2007.