

# 안료제조시 중화공정의 열안정성 평가

이근원<sup>†</sup> · 한인수 · 박상현<sup>\*</sup>

한국산업안전공단 산업안전보건연구원 · \*국립방재연구소  
(2007. 5. 30. 접수 / 2007. 7. 30. 채택)

## Evaluation of Thermal Stability in Neutralization Process of Pigment Plant

Keun-Won Lee<sup>†</sup> · In-Soo Han · Sang-Hyun Park<sup>\*</sup>

Occupational Safety & Health Institute, KOSHA

<sup>\*</sup>National Institute for Disaster Prevention

(Received May 30, 2007 / Accepted July 30, 2007)

**Abstract** : Lack of understanding of the process chemistry and thermodynamics are the major reasons that can lead to thermal runaway reaction in the chemical reaction process. The evaluation of reaction factors and thermal behavior in neutralization process of pigment plant are described in this paper. The experiments were performed in the C 80 calorimeter, and Thermal Screening Unit(TS<sup>u</sup>). The aim of the study was to evaluate the results of thermal stability in terms of safety reliability to be practical applications. It suggested that we be proposed safe operating conditions and securities for accident prevention through this study.

**Key Words** : thermal stability, pigment plant, thermal behavior, runaway reaction, C 80 calorimeter, thermal screening unit(TSu)

### 1. 서 론

화학공업의 특징 중의 하나는 수요자의 요구에 따라 부가가치가 높은 화학물질을 다품종 소량 생산하는 형태이다. 특히, 회분식공정은 취급하는 물질이나 반응형태, 조작방법 등이 달라도 반응공정은 동일한 설비로 운전하는 경우가 많아 원료물질이나 반응중간체 및 부산물, 제품, 촉매 등과 같은 공정물질이 반응조건의 변화에 따라 개별물질에 대한 잠재위험성과 이들 물질상호간 반응위험성에 관한 정보가 부족하기 때문에 연속공정에 비하여 안전상의 문제점이 많다<sup>1)</sup>. 이러한 사고의 발생원인은 공정물질에 대한 위험성 평가 및 정보 부족, 발열거동, 이상반응 등의 위험성에 대한 인식 부족, 실제 공정의 운전조건에 대한 불충분한 인지 등으로 발생된다<sup>2-5)</sup>. 화학반응 공정은 원료물질, 반응 중간체, 촉매 등과 같은 공정물질이나 반응조건에 따라 운전·제어방식이 다양하기 때문에 연구개발 단계에서 공

정인자의 변화에 따른 반응 위험성을 여러 조건에서 분석할 필요가 있다. 회분식공정의 전형적인 사고는 화학반응으로 생성된 열을 완전하게 제어할 수 없게 되었을 때 발생하는 폭주반응이나 예상하지 못한 반응으로 진행되어 발생하는 이상반응에 의한 사고이다. 따라서 설비 결함이나 인적오류 등에 의한 오작동 등의 원인으로 폭주반응이 일어나는 경우가 많다<sup>6)</sup>. 미국 화학물질안전조사국(CSB)의 사고 데이터 조사결과에 의하면 약 25 %의 사고가 부실한 위험요인 확인으로 인하여 일어났다고 보고되고 있다<sup>3)</sup>.

국내에서 발생한 회분식 반응기 폭발사고를 보면, 2002년 8월에 경기도 “평택 OO(주)”의 접촉제 제조 반응기 폭발사고로 사망 3명, 부상 12명의 인명 피해를 입었다. 또한 2002년 11월 울산의 OO칼라에서 발생한 사고는 사망 2명의 인적 피해와 재산상의 손실이 발생하였다<sup>6)</sup>. 그리고 2005년 대덕연구단지내 OO연구소에서 발생한 Pilot plant 시험 중 발생한 폭발사고는 사전에 공정운전조건에 대한 적정성을 충분한 검증 없이 시험운전하다 발생한 사고로 볼 수 있다. 이러한 사고는 공정의 운전조건의 변경에 따른 적절한 조치 미흡이나 처음 가동하는 신

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
leekw@kosha.net

규공정에서 발생한 사고로서 공정 중에 생성된 중간생성물에 대한 파악이 제대로 이루어지지 않아서 발생한 사고이다. 이들 사고는 공정조건을 면밀하게 검토하고, 인적오류나 설비결함에 의한 운전조건변경 시의 대처방법과 공정조건에 대한 충분한 검증 실시하였다면 예방 할 수도 있는 사고였다. 따라서, 화학물질의 반응조건 변화에 따른 이상반응 및 폭발반응 위험성에 대한 평가가 필요하다<sup>7-9)</sup>.

본 연구에서는 2002년 11월에 발생한 화학공정사고 중 안료제조공정을 선정하였으며, 반응인자의 선정은 한국산업안전공단에서 발행한 사고조사보고서 분석하여 결정하였다. 실험은 정밀열량계(C-80) 및 열안전성시험(TS<sup>h</sup>)를 이용하여 공정화학물질의 열안정성 및 혼합위험성을 고찰하였다. 이들 실험결과를 통해서 안전운전 조건을 제시하여 안료제조 시 중화공정의 안전성 확보로 화학사고 예방에 기여하고자 한다.

## 2. 연구 대상공정

### 2.1. 안료 제조공정 개요

본 연구에 선정된 공정은 2002년 11월 울산광역시 온산공단 내에 소재한 ○○칼라(주)의 블루크루드(blue crude) 안료제조공정의 반응기에서 폭발사고가 발생한 공정으로 공정개요와 제조반응식 및 사고공정의 온도 변화 추이를 Fig. 1에 나타내었다.

#### (1) Free acid 생성 공정

블루크루드(blue crude) 안료제조공정은 반응기(R-108)에 용제(4-tert-butyl-o-xylene)을 넣고 질소가스로 퍼지하면서, 원료인 NACOPA(4-chlorophthalic acid monosodium salt)를 투입하여 1시간동안 교반한 다음, 1시간 반에서 2시간 동안에 걸쳐서 98% 황산을 투입하고 25~30℃를 유지하면서 교반하면서 6시간 동안 반응을 진행시킨다. 반응결과 생성된 물질은 4-클로로프탈산(4-chloro-phthalic acid)으로 Free acid라 한다.

#### (2) 잔존황산의 중화공정

반응기 R-108에서 R-107로 반응물을 이송한다. 25~30℃를 유지하면서 요소(urea)를 약 1시간에 걸쳐 투입(1차 투입)완료한 후에 열매유를 잠근 상태에서 2시간동안 교반을 한다. 충분히 혼합되면 열매유밸브를 열어 반응기 내부온도를 2시간에 걸쳐 140℃

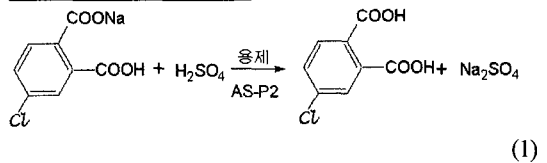
까지 가열하고, 열매유를 중단시킨 후 교반하여 130~135℃까지 냉각시킨다.

### (3) Blue crude (TCCPC)제조공정

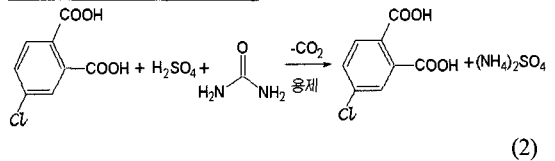
130~135℃에서 요소(2차 투입)하고, 염화1동(CuCl), 암모늄 폴리브레이트를 투입하여 10~11시간동안 반응하면, 대기압상태에서 195℃까지 상승한다. 195~200℃에서 3시간을 유지시키면 반응이 완료된다.

### (4) 제조반응식

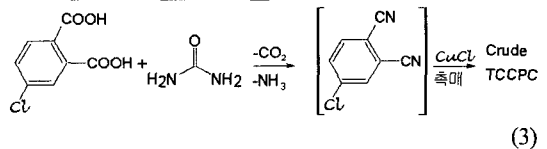
1단계 : Free Acid의 생성



2단계 : 과량의 황산 중화



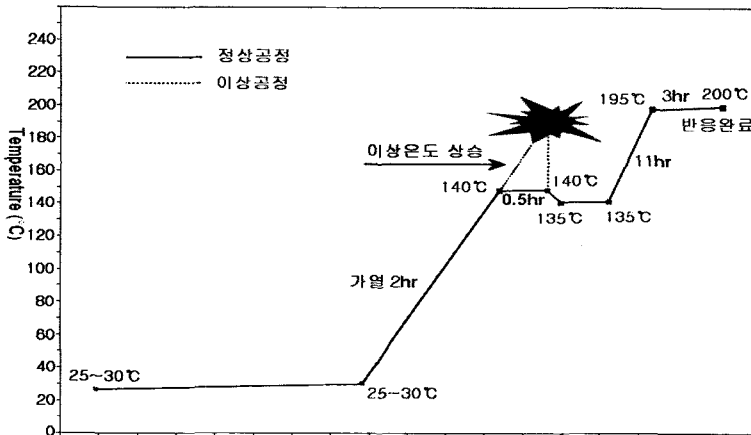
3단계 : Crude TCCPC 생성



### 2.2. 사고공정의 개요

2002년 11월 4일 14:00경 반응기(R-108)에 질소를 투입하고 배기팬을 가동하면서 용제(AS-P2 : 4-tert-butyl-o-xylene)와 원료 NACOPA (4-chlorophthalic acid monosodium salt, 95%)를 투입하였다. 25~30℃에서 1시간동안 교반하였고 교반하는 동안 배기팬은 가동 중지하였다.

15:10경 질소를 투입하고 98% 황산을 1시간에 걸쳐서 투입함과 동시에 배기팬을 가동하였다. 이때 반응기의 온도는 25~30℃를 유지하였다. 17:00경 25~30℃에서 6시간 교반하였다. 이때, 배기팬은 가동을 중지시켰다. 22:50~23:50경 반응기 R-108에서 R-107로 반응물을 이송하였다. 이때 반응물은 반죽상태로 이송하는데 어려움이 있어 1시간이 소요 되었다. 23:50~01:00 열매유를 잠그고 25~30℃를 유지하면서 요소(urea)를 투입하였다(요소 1차 투입). 그리고 25~30℃에서 2시간동안 교반하였다. 이



| 시간   | 11.4. 14:00   | 22:50  | 02:00경  | 05:00경                   | 05:30  |
|------|---|--|---|--------------------------|--|
| 정상공정 | - 반응기 R108에 질소 투입<br>- 용제(AS-P2), NACOPA 투입<br>- 25~30°C 1hr 교반, 배기팬 중단<br>- 황산 투입, 배기팬 가동<br>- 25~30°C 유지, 6hr 교반 (배기팬 중지) | - 반응기 R108→R107로 이송(1hr)<br>- 요소 투입 (>1hr)<br>- 25~30°C 유지, 2hr 공기중에서 교반 | - 작존 황산 중화<br>- 열매온도 230°C 조절<br>- 열매유 밸브 열어 반응기 내부 온도 140°C 설정<br>- 가열(약2hr) | - 140°C에서 30분 교반<br>- 폭발 | - TCCPC 합성<br>- 130~135°C까지 냉각 3hr유지<br>- 요소, 염화1동, 암모늄 폴리브레이트 투입<br>- 195°C에서 10~11hr 반응<br>- 195°C~200°C(3hr 유지) |
| 이상공정 |   |  |   |                          |  |

Fig. 1. Trend of temperature change with time elapsed.

때 반응기 내부는 반응물이 70%정도 차 있었고 공기 중에서 교반하였다. 02:00 직전 경 열매의 온도를 230°C로 맞춘 상태에서 열매유 밸브를 열어 반응기 내부온도를 140°C까지 약 2시간 동안 가열하였다. 5:00 경 반응기의 온도가 140°C 도달되었을 것으로 추정하고, 열매유 밸브를 잠그기 위해 1층 사무실에 있던 한 작업자가 2층으로 올라갔다. 05:08경 폭발음과 동시에 반응기 상부는 공장 지붕위로 날아갔고 반응기 하부는 1층으로 내려앉았다. 이를 요약하여 시간경과에 따른 온도변화 추이를 Fig. 1에 나타내었다.

### 3. 실험

#### 3.1. 실험물질

본 실험에서는 용매물질로 4-tert-Butyl-o-Xylene (AS-P2), 원료물질인 NACOPA(4-chlorophthalic acid monosodium salt)와 요소(urea)를 사용하였다. 중간생성물인 프탈산(4-chlorophthalic acid)와 NACOPA 부산물인 무수프탈산(4-chlorophthalic anhydride)과 중화제인 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 사용하였다.

#### 3.2. 실험장치

##### 3.2.1. 정밀열량계(C 80)

실험에 사용한 정밀열량계(C80)는 프랑스 Setaram 사 제품으로 Calvet 형태의 열량계이다. 시료용기(cell)는 Hastelloy C 재질의 Safety cell(부피 7.5mL, 내압 200 bar)을 사용하였으며, 사용온도 구간은 실온에서 300°C이다. 시료물질의 반응분위기와 반응물 영향을 평가하기 위해서 실험 및 분석방법은 다음과 같이 수행하였다.

##### (1) 반응분위기 분석

Safety cell에 용매 AS-P2 1mL를 앰플(ampoule)에 넣고 NACOPA 111mg를 투입 후 교반자를 이용하여 10분간 교반하였다. 황산 147mg를 1분에 걸쳐서 투입한 후 30분간 교반한 후 요소 90mg를 투입하고 10분간 교반하였다. 혼합된 시료를 담은 앰플을 Safety cell에 장착하였다. Safety cell은 기기본체에 설치하고, 반응분위기를 맞춰주기 위해서 공기 라인 또는 질소 라인을 Safety cell에 삽입하였다. 이 때 인입되는 라인이 시료에 접촉되지 않도록 설치하였다. 기기본체에 Safety cell을 설치 후 공기 또는 질소 라인을 열고 유량을 분당 30mL로 맞추어 흘러주었다. Safety cell 장착 후 Heat flow가 안정되도록 2시간 동안 안정화를 진행시킨 후 분당 0.9°C/min 속도로 300°C까지 승온 시키면서 열적변화를 측정하였다.

(2) 반응인자 분석

Safety cell에 장착되는 하단 앰플에 시료 AS-P2, NACOPA, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 투입하고 상단 앰플에는 요소를 투입하였다. 하단 앰플에 용매 AS-P2 1mL를 넣고 NACOPA 111mg를 투입 후 교반자를 이용하여 10분간 교반 후 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 147mg를 1분에 걸쳐서 투입한 후 30분간 교반하였다. 상단 앰플에는 요소 90mg를 투입하였다.

앰플은 상단과 하단으로 나누어지며 하단 앰플에 상단 앰플을 삽입하여 Safety cell에 설치하였다. 기기 본체에 Safety cell을 설치 후 30℃에서 Heat flow가 안정되도록 2시간 동안 안정화를 진행시킨 후 긴 니들을 이용하여 상단의 앰플을 깨서 상단 앰플에 있던 요소가 하단 앰플에 떨어지도록 하였다. 상단 앰플을 깨 후 3시간 동안 시료의 열적변화를 측정하였다.

3.2.2. 열안정성시험기(TS<sup>U</sup>)

TS<sup>U</sup>(Thermal screening unit)는 영국 HSL사에서 개발한 열안정성 시험기로서 발생열과 압력을 동시에 측정할 수 있는 실험 장치이다. 시료셀(cell)은 Hastelloy 재질로 되어있고, 용량은 8mL, 구경 1/4 inch, 내압 200 bar로 밀봉하여 Stainless steel vessel에 넣고 사용한다.

실험방법은 AS-P2 용매 4mL에 NACOPA 446mg과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 588mg를 투입 후 마지막으로 요소 360mg를 투입하였다. 이 때 시료의 혼합은 상온, 상압상

태에서 25mL 비커로 진행한 후 봄베(bomb)에 일정량을 샘플링 하였다. 시료 혼합 시 마그네틱 교반기를 이용하여 일정속도로 교반하였다. 사고공정에서는 용매로 AS-P2와 회수용매를 1:1 혼합하여 사용하였으나 실험에서는 회수용매를 구할 수 없어 AS-P2만을 사용하였다. 또한, 비커(25mL)에 시료를 투입 시에는 용매 AS-P2 4mL를 넣고, 자석 교반자를 이용하여 교반하면서 NACOPA 446mg를 투입 후 약 10분간 교반하였다. 이 후 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 588mg를 5분에 걸쳐서 투입하고 30분간 교반하였다. 마지막으로 요소 360mg를 투입 후 30분간 교반한 후 시료 봄베에 8mL을 샘플링 하였다. 교반효과를 분석하기 위한 실험에서는 시료가 들어있는 봄베에 교반자를 넣고 열안정성 시험기에 장착 하였다. 이후 열안정성 시험기 하단에 마그네틱 교반기를 설치하여 실험하였다. 승온속도는 0.9℃/min으로 300℃까지 가열하면서 시료의 온도와 압력변화를 측정하여, 온도 및 압력상승속도 등을 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. C 80 분석 결과

4.1.1. 반응분위기의 영향

시료용기에 [용매 + NACOPA + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 요소]을 넣고 C-80을 이용하여 공기(Air)와 질소(N<sub>2</sub>) 분위기에서의 반응영향을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서

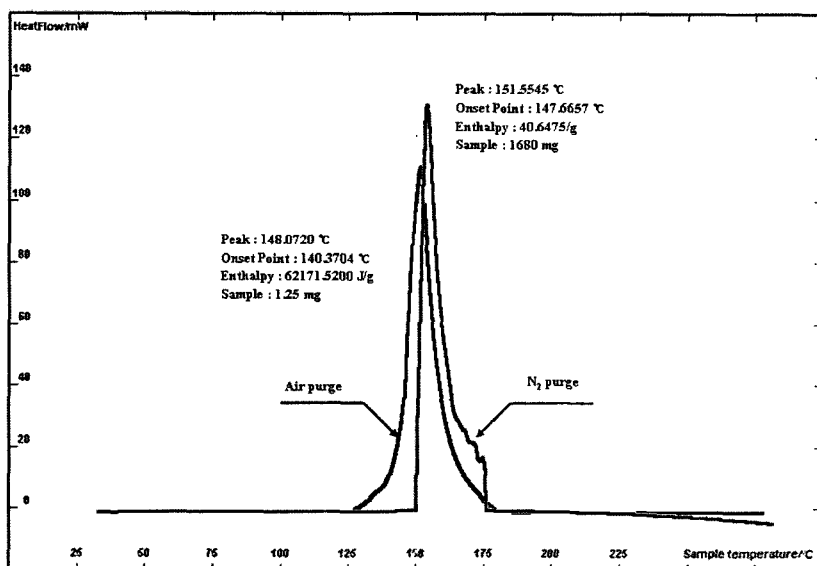


Fig. 2. Heat flow at air and nitrogen purge atmosphere.

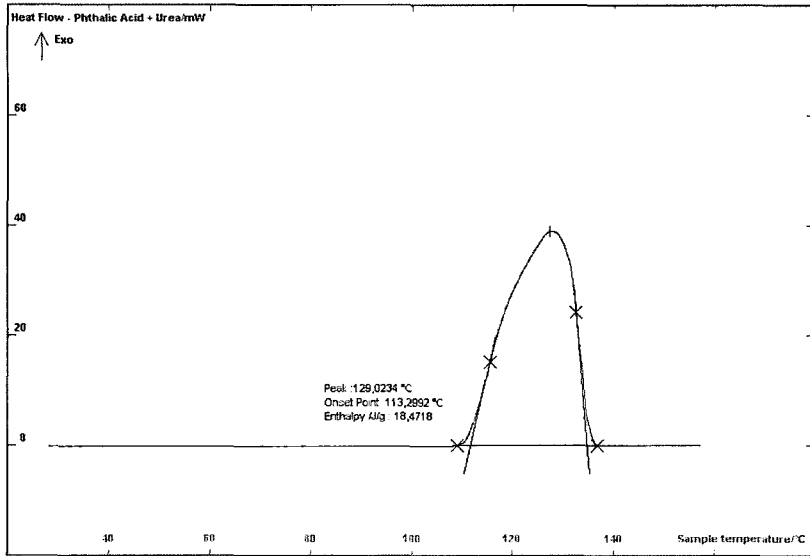


Fig. 3. Heat flow of phthalic acid and urea with temperature.

보는 바와 같이 공기분위기 반응 시 반응개시온도 ( $T_0$ )는 140.3°C, 반응최대온도( $T_p$ )는 148.0°C이고 발열량은 62,171J/g이었다. 또한,  $N_2$  반응 분위기 반응 시 반응개시온도( $T_0$ )는 147.6°C, 반응최대온도( $T_p$ )는 151.5°C이고 발열량은 40J/g이었다. 용매 + NACOPA +  $H_2SO_4$  + 요소] 반응은 질소분위기에서 반응 시보다 공기분위기에서 반응 시 더 빠름을 알 수 있었다. 반응분위기에 따른 발열량은 Fig. 2에서 면적의 넓이로 비교하면 큰 차이가 없는 것으로 보이나, 실

제 시료 투입량의 차이로 인해 단위질량당 발열량이 큰 차이가 나타남을 알 수 있다. C 80의 장치특성으로 인해 반응공정의 발열량을 정확히 추정하기 위해서 반응열량계(RC 1) 등에 의한 추가적인 실험이 필요하다.

#### 4.2.2. 중화반응시 요소의 영향

NACOPA로부터 4-Chlorophthalic acid를 합성하는 과정에서 과량 투입된 황산을 중화하기 위하여

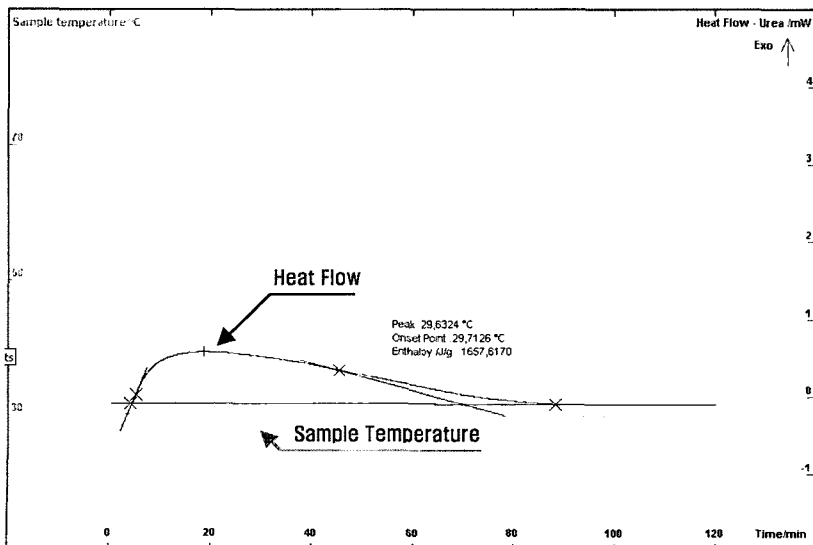


Fig. 4. Heat flow of sulfuric acid and urea at 30°C.

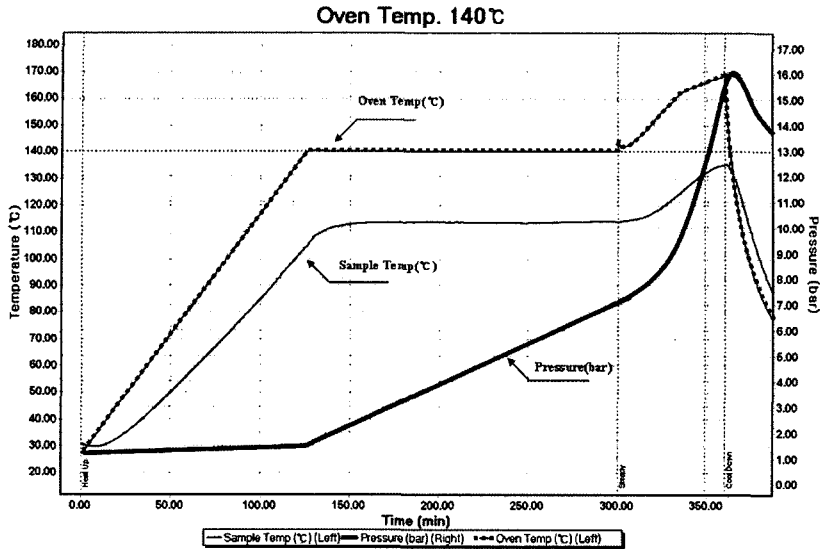


Fig. 5. Effect of temperature and pressure change with time elapsed at 140°C of oven temperature.

투입되는 요소의 영향을 알아보기 위해 3시간 동안 온도에 따른 시료의 열적 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Phthalic acid와 요소를 용매에 녹인 후 분석한 결과 요소는 황산 중화를 위해 공정에 투입되거나 황산외에 Phthalic acid와도 반응하는 것이 실험결과 관찰되었다. 이때 반응개시온도( $T_0$ )는 113.2°C, 반응최대온도( $T_p$ )는 129.0°C이고 발열량은 18.4J/g이었다. 또한 [용매 + Phthalic Acid + 요소] 반응은 110°C 부근에서 반응이 개시됨을 알 수 있었다.

상온에서 요소와 황산의 중화반응을 알아보기 위해 반응분위기 온도 30°C에서 요소 투입 후 90분 동안 반응시킨 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 황산 중화를 위해 공정에 투입되는 요소는 상온에서도 열적 변화가 관찰되는 것으로 보아 황산과 반응하는 것을 알 수 있었다. 즉, 중간생성물인 Phthalic acid와 요소가 반응함을 알 수 있었고, Phthalic acid와 요소 반응개시온도는 공정 반응보다 약 30°C 낮은 온도에서 발생하였다.

## 4.2. 열안정성 시험기(TS<sup>U</sup>) 분석 결과

### 4.2.1. 반응온도의 영향

실험물질은 AS-P2 용매 4mL에 NACOPA 446mg과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 588mg를 투입 후 요소 360mg 혼합하여 오븐온도 140°C, 150°C, 160°C 및 180°C로 변화시키면서 반응온도의 영향을 살펴보았다. 오븐온도를 변화시키면서 시간경과에 따른 압력의 변화를 전형적인 것 하나만 Fig. 5에 나타내었다. 오븐온도가 140°C

인 경우 샘플(sample)의 온도는 약 110~120°C를 유지하였으며, 압력이 완만하게 상승하였으며 최대 압력은 약 7.0 bar로 나타났다. 오븐온도가 150°C인 경우 샘플의 온도는 120~130°C로, 최대압력은 7.5 bar로 나타났다.

오븐온도가 160°C의 경우에는 샘플의 온도는 130~140°C를 유지하였으며, 압력 상승속도 선형적(liner)으로 증가하였으며, 최대압력은 약 8.5 bar로 나타났다. 오븐온도가 180°C인 경우 샘플의 온도는 약 140~150°C로 유지하면서 압력이 급격히 상승함을 알 수 있었고, 최대압력은 약 13.5 bar를 나타내었다. 오븐온도가 180°C인 경우 샘플온도가 오븐온도 보다 높은 것을 알 수 있는데 이는 샘플의 분해열이나 반응열에 기인된 것으로 사료된다. 즉, 온도가 증가함에 따라 압력발생 속도가 증가함을 알 수 있었고, 샘플의 온도가 140°C이상의 경우에는 급격한 압력 상승으로 압력을 제어하지 못하면 폭주반응으로 갈 수 있을 것으로 사료된다. 폭주반응의 정확한 예측을 위해서는 반응열량계 등 추가적인 실험이 필요하다.

### 4.2.2. 승온속도의 영향

공정혼합물의 열안정성 실험에서 승온속도를 0.5°C/mim, 0.9°C/mim, 1.5°C/mim 및 2.0°C/mim으로 변화시키면서 실험을 수행하였다. 시료는 공기분위기에서 [용매 + NACOPA + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 요소]를 사용하였으며 시간경과에 따른 열안정성 분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

**Table 1.** Results of thermal stability with heating rate

| Heating rate (°C/min) | T <sub>0</sub> (°C) | T <sub>max</sub> (°C) | dT/dt <sub>max</sub> (°C/min) |
|-----------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------------|
| 0.5                   | 139.8               | 241.7                 | 6.6                           |
| 0.9                   | 139.4               | 239.0                 | 5.1                           |
| 1.5                   | 139.8               | 232.4                 | 11.5                          |
| 2.0                   | 135.5               | 228.3                 | 34.7                          |

발열개시온도(T<sub>0</sub>)는 승온속도가 1.5°C/mim까지는 큰 영향이 없지만, 승온속도가 2.0°C/mim일 때에는 발열개시온도가 낮아지고, 분해온도가 빨라지는 것을 알 수 있다. 최대발열속도(dT/dt<sub>max</sub>)는 승온속도가 0.9°C/mim 이상일 때 크게 상승하는 것으로 보아 승온속도가 빨라지면 반응 혼합물의 발열에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 급격한 발열반응은 최대발열속도 차가 2°C/min이상 증가하면 발열반응으로 평가한다. 본 연구의 [용매 + NACOPA + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 요소] 반응 혼합물은 상당한 발열반응이 수반됨을 예측할 수 있다. 따라서, Free acid 제조를 위해 과량 투입된 황산에 요소를 투입하여 황산을 중화시켜 제거하는 공정에서 승온속도의 영향을 받을 것으로 판단되며, 승온속도를 0.9°C/mim 이하로 유지하여만 안전성을 확보할 수 있을 것으로 판단된다.

**4.2.3. 황산 투입량의 영향**

실험물질은 AS-P2 용매 4mL에 NACOPA 446mg를 투입 후 10분간 교반하였다. 요소 360mg에 황산의 투입량을 0mg, 290mg, 588mg 및 1,162mg를 변화시키면서 실험하였다. 실험은 승온속도 0.9°C/min, air 반응분위기에서 교반 없이 황산 투입량을 변화시키면서 시간경과에 따른 열안정성 분석 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 황산의 투입량이 많아질수록 반응개시온도(T<sub>0</sub>)는 높아졌다. 황산을 실제 반응조건 따라 당량(정량)비율로 넣을 때 반응개시온도가 139°C로 나타났으며, 발생압력은 최대압력이 발생하였다. 또한, 황산의 투입량이 많아질수록 최대발열속도가 빨라짐을 알 수 있었고, 특히, 황산을 투입량이 당량보다 소량 혹은 투입하지 않았을 때 최대발열속도(dT/dt<sub>max</sub>)는 2°C/min 미만으로 시료의 온도변화는 거의 나타나지 않았다. 그러나, 황산의 투입량이 증가할수록 압력변화는 급격한 기울기를 가지게 되며 빠른 시간 내에 최대압력까지 상승한다. 따라서, 황산의 투입량이 당량보다 많이 넣었을 경우에는 급격한 압력상승으로 폭발의 위험이 예상된다.

**Table 2.** Results of thermal stability with sulfuric acid

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> weight (mg) | T <sub>0</sub> (°C) | T <sub>max</sub> (°C) | P <sub>max</sub> (bar) | dT/dt <sub>max</sub> (°C/min) |
|--|---------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------------|
| 0  | 117.5               | 238.3                 | 9.18                   | 1.81                          |
| 290  | 122.7               | 239.0                 | 22.03                  | 1.06                          |
| 588  | 139.4               | 239.0                 | 28.8                   | 5.1                           |
| 1162                                       | 166.3               | 237.7                 | 21.3                   | 26.9                          |

**Table 3.** Analysis results of thermal stability with stirrer

| Classification | T <sub>0</sub> (°C) | T <sub>max</sub> (°C) | P <sub>max</sub> (bar) | dT/dt <sub>max</sub> (°C/min) |
|----------------|---------------------|-----------------------|------------------------|-------------------------------|
| No agitation   | 139.4               | 239.0                 | 28.8                   | 5.1                           |
| Agitation      | 143.3               | 237.6                 | 24.6                   | 10.8                          |

**4.2.4. 교반의 영향**

교반효과를 분석하기 위한 [용매 + NACOPA + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 요소]의 혼합 시료가 들어있는 볼베에 교반자를 넣고 열안정성시험기에서 교반유무에 따른 실험을 행하였다. 실험은 승온속도 0.9°C/min, 공기 반응분위기에서 실시하였으며 교반 유무에 따라 열안정성 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 교반시 발열개시온도는 높아지나 최대발열속도도 빨라짐을 알 수 있다. 교반시 반응속도가 빨라져 온도가 상승하면서 일시에 압력이 방출됨에 기인 한 것으로 사료된다. 또한, 교반이 없는 경우에는 최대압력이 교반한 경우 보다는 높게 올라가나, 최대발열속도는 교반을 한 경우가 더 높게 상승하는 것으로 나타났다. 교반속도의 영향을 알아보기 위해서는 열안정성 시험기의 장치특성상 시료양이나 교반효과를 충분히 검토하기 어렵기 때문에 반응열량계 등을 이용하여 구체적인 교반효과와 분석이 필요하다.

**5. 결론**

본 연구에서는 안료제조 공장의 중화반응 공정을 선정하여 공정물질의 열안정성 및 혼합위험성을 정밀열량계(C-80)와 열안정성시험기(TS<sup>®</sup>)를 이용하여 평가하였다. 실험결과를 근거로 중화반응 공정의 열안정성 평가결과는 다음과 같다.

C 80 분석결과, [용매 + NACOPA + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 요소]의 반응개시는 공기분위기에서 질소분위기에서 보다 약간 빨리 시작되면, 반응 발생열량이 매우 큼을 알 수 있었다. 중화반응시 중간생성물인 Phthalic acid와 요소가 반응함을 알 수 있었고, 요소반응개시온도는 사고 공정반응 보다 약 30°C 낮은 온도에서 발생하였다.

열안정성 시험기(TSu) 분석 결과, 반응물의 온도

가 증가함에 따라 압력발생 속도가 증가함을 보이고, 반응물의 온도가 140℃이상의 경우에는 급격한 압력 상승으로 압력을 제어하지 못하면 폭발반응으로 갈 수 있을 것으로 사료된다. Free acid 제조를 위해 과량 투입된 황산에 요소를 투입하여 황산을 증화시켜 제거하는 공정에서 승온속도의 영향을 받을 것으로 판단되며, 승온속도를 0.9℃/min 이하로 유지하여만 안전성을 확보할 수 있을 것으로 판단된다. 황산을 실제 반응조건 따라 당량비율로 넣을 때 반응개시온도가 139℃로 나타났으며, 황산의 투입량이 당량보다 많이 넣었을 경우에는 급격한 압력상승으로 폭발의 위험이 예상된다. 교반시 발열개시 온도는 높아지나 최대발열속도도 빨라짐을 알 수 있었으며, 교반이 없는 경우에는 최대압력이 교반한 경우 보다는 높게 올라갔다. 교반효과나 폭발반응의 가능성 등 과학적인 사고원인을 파악하기 위해 반응열량계 등을 이용한 추가적이 연구가 필요한 것으로 사료된다.

### 참고문헌

- 1) 이근원 등, “안료제조공정에서의 화학반응위험 특성 평가”, 2006 한국안전학회 추계학술발표회 논문집, pp. 81~85, 2006.
- 2) Francis Stoessel, “What is Your Thermal Risk?”, Chem. Eng. Pro., pp. 68~75, 1993.
- 3) Chemical Safety and Hazard Investigation Board(CSB) : Hazard Investigation Improving Reactive Hazard Management, Report No. 2001-01, 2002.
- 4) L.bretherick, “Handbook of Reactive Chemical hazards”, 5th Ed., Butterworths, 1995.
- 5) 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.
- 6) 김관웅, “화학반응공정의 반응인자 및 열 거동 평가(I)”, 연구원 2005-95-567, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원, 2005.
- 7) Pohanish, R.P. and Greene, S.A. : Wily Guide to Chemical Incompatibilities, 2nd, ed., 2003.
- 8) R.J.A. Kersten et al., “Results of a Round Robin with Di-tertiary-butyl Peroxide in Various Adiabatic Equipment for Assessment of Runaway Reaction Hazards”, Jr. of Loss Prevention in the Process Industries, No. 18, pp. 145~151, 2005.
- 9) Melhem, G.A. : The Reactivity Management Roundtable, A Brief Dverview, Minutes of the 32nd DIERS User Group Meeting, Las Vegas, Nevada, 2003.