시멘트 혼화제 제조시 에스테르화공정의 열 안정성 평가

이근원† · 이정석 · 최이락 · 한인수
한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질안전보건센터
(2009. 4. 6. 접수 / 2009. 8. 3. 채택)

An Evaluation of Thermal Stability on Esterification Process in Manufacture of Concrete Mixture Agents

Keun-Won Lee† · Jung-Suk Lee · Yi-Rac Choi · In-Soo Han
Chemical Hazard Research Team, Center for Chemical Safety and Health,
Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA
(Received April 6, 2009 / Accepted August 3, 2009)

Abstract : The early identification of thermal hazards associated with a process such as the heats of reaction, exothermic decompositions, and the understanding of thermodynamics before any large scale operations are undertaken. The evaluation of reaction factors and thermal behavior on esterification process in manufacture of concrete mixture agents are described in the present paper. The experiments were performed in the differential scanning calorimetry (DSC), C 80 calorimeter, and thermal screening unit(TSu). The aim of the study was to evaluate the thermal stability of single material and mixture in esterification process. We provided the thermal data of chemical materials to present safe operating conditions through this study.
Key Words : thermal stability, esterification process, concrete mixture agents, differential scanning calorimetry(DSC), C 80 calorimeter, thermal screening unit(TSu)

1. 서 론

회분식공정은 동일설비에서 다품종의 화학물질을 수요에 따라 제조하는 공정으로서 생산계획, 제품의 변경, 취급물질 및 작업내용의 변경 등이 수시로 발생하는 공정이다. 생산제품별로 화학반응, 증류, 추출 등의 단위조작이 반복됨으로 반응기 내부의 상황 즉, 생성물의 종류, 발열량 등이 시시각각으로 변화한다. 또한, 취급하는 물질들이 다양한 반응조건에서 운전됨으로서 개별물질에 대한 잠재위험성과 이들 물질상호간 반응위험성에 관한 정보가 부족하기 때문에 사고의 개연성이 크다[1-3].

2000년도 이후 국내에서 발생된 회분식 반응공정의 주요 폭발사고를 보면, 2002년 8월에 경기도 평택 "OO(주)"의 접착제 제조반응기 폭발사고로 사망 3명, 부상 12명의 인명 피해를 입었다. 또한 2002년 11월 울산의 OO칼라에서 발생한 사고는 사망 2명의 인적 피해와 재산상의 손실이 발생하였다4). 또한, 2007년 8월 전북 소재 ○○상사(주) 전주공장에서 회분식 반응기 내부의 톨루엔 증기가 점화원에 의해서 폭발하면서 사망사고가 발생하였다. 그리고 2005년 대덕연구단지내 OO연구소에서 발생한 파이롯 플랜트(pilot plant) 시험 운전 중 발생한 폭발사고는 사전에 공정운전조건에 대한 적정성을 충분한 검증 없이 시험운전하다 발생한 사고로 볼 수 있다. 이러한 사고는 화학반응으로 생성된 열을 완전하게 제어할 수 없게 되었을 때 발생하는 폭주반응이나 예상하지 못한 반응으로 진행되어 발생하는 이상반응에 의한 사고이다. 이러한 사고의 발생원인은 공정물질의 열 거동, 이상반응에 대한 위험성에 대한 인식 및 정보 부족, 공정의 미숙한 운전절차 등에 기인되는 경우가 많다[4-6].

본 연구에서는 회분식 공정사고 중 2006년 3월 (주)○○의 시멘트 혼화제 제조공장에서 화재폭발사고가 발생한 공정[7]을 대상으로 원료물질의 열안정성을 평가하였다. 사고 발생공정은 에스테르

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

화 반응공정으로 시차주사열량계(DSC), 정밀열량계(C-80), 열안정성시험기(TSu)를 이용하여 사업장의 공정물질로 사용되는 주원료, 촉매, 중합금지제 등의 단일 혹은 혼합물의 열안정성 평가를 통해 원료물질의 열적특성을 제시하여 시멘트 혼화제 제조시 에스테르화 반응공정의 안전성 확보에 기여하고자 한다.

2. 연구 대상공정

2.1. 대상공정

연구 대상공정은 2006년 3월 (주)○○에서 폭발사고가 발생된 콘크리트 혼화제 제조반응기의 에스테르화 반응공정을 선정하였다[7]. 에스테르화 반응공정은 Methacrylic acid (MAA)에 Methoxy poly ethyleneglycol (MPEG)를 에스테르화시키는 공정으로 촉매로서 PTSA를 사용하고 중합금지제로 PTZ을 사용한다. 반응 중에 생성되는 물을 제거하기 위하여 사이크로헥산(CYC)을 첨가하여 공비혼합물로서 물을 제거한다. 반응온도는 120℃이며 총 반응시간은 18시간 이며, 반응 종료 후 약 3시간 동안 에스테르화 반응으로 생성된 물을 제거하기 위해 사이크로헥산으로 환류(recycle)시킨다. 이 때의 에스테르화 반응식은 Fig. 1과 같다.

2.2. 사고개요

사고당시 에스테르화 반응기내 반응물의 점도증가로 인하여 교반기의 과부하로 인해 경보(alarm)가 울려서 작업자가 교반을 중지시켰다. 교반 정지 후 이상제품(off spec.)의 반응물을 배출하기 위해 에스테르화 반응기 하부에 3인치 후래시블 호스(flexible hose)를 제거하고 일반 호스를 연결하였다. 공정에 공기(process air) 공급용 배관의 1인치 밸브를 개방하여 에스테르화 반응기 하부에 설치된 임시 호스를 통하여 이상제품의 반응물이 배출되는 과정에서 반응기가 폭발하면서 화재가 발생하였다. 이 사고공정의 반응기는 SUS 304로 제작되었고, 반응기의 설계압력은 3kg/cm^{2}이고 안전장치로 파열압력이 3kg/cm^{2}인 파열판이 설치되어 있었다.

3. 실 험

3.1. 실험물질

본 연구에서 사용한 실험물질은 (주)00에서 제공한 원료물질로서 Methoxy polyethylene glycol(MPEG)와 Methacrylic acid(MAA)사용하였고, 촉매는 PTSA와 용제로는 사이크로헥산(CYC)를 사용하였다. 본 실험에서는 사고공정의 레시피(recipe)에 따라 사용한 양을 중량비율로 계산하여 실험하였다.

3.2. 실험장치 및 방법

3.2.1. 시차주사열량계(DSC)

본 연구에 사용된 실험장치는 미국 TA Instruments Inc.(model 2910)사의 시차주사열량계(DSC)를 사용하였다. 시차주사열량계의 시료용기는 내산, 내알카리성 재질로 코팅된 알루미늄 재질(Co - Al, 내압 2~3kg/cm^2)의 Hermetic pan을 이용하였다. 실험은 공기를 50~60mL/min의 속도로 퍼지 하면서 공기분위기에서 실시하였으며, 승온속도는 5℃/min으로 하였다. 시료량은 단일물질의 경우 약 2mg을 사용하였다. 2종류 이상의 혼합물질의 경우 시료량을 3~5 mg을 사용하였으며 MPEG이 들어가는 혼합물은 자석교반기에서 MPEG이 녹는 온도인 55~60℃로 가열하여 혼합한 후, 시료를 채취하여 시료 pan에 투입하였다. 열량측정은 Indium metal(m.p 156.4℃)을 이용하여 온도를 보정한 후 열량을 계산하였다.

3.2.2. C 80 열량계

본 연구에서 사용한 C 80은 프랑스 Setaram사에서 제작한 Calvet 형태의 열량계이다. 시료용기(cell)는 합금(hastelloy C)재질의 High pressure cell(부피 7.5mL)을 사용하였다. 정밀열량 측정은 원료물질을 MAA의 경우는 210mg, MEPG의 경우에는 160mg을 취하여 고압 셀(high pressure cell)에 넣는다. 시

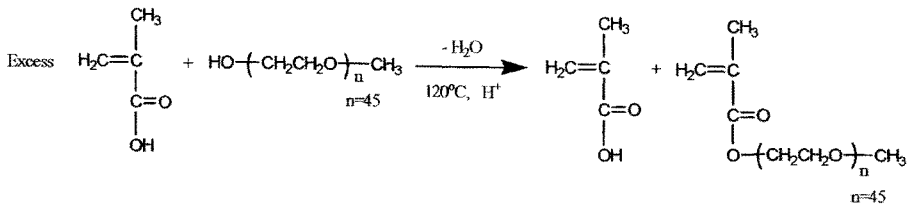

Fig. 1. Reaction formula of esterification.

험분위기는 공기 밀폐계에서 승온조건은 1℃/min 속도로 300℃까지 승온시킨 이후에는 자연 냉각시켰다. 주 원료물질인 MEPG과 MAA의 혼합몰비는 1:3으로 MPEG 103mg과 MAA 3.9mg을 취하여 개별물질과 같은 방법으로 실험하면서 열적변화를 관찰하였다.

3.2.3. 열안정성시험기(TS^{u})

TS^{u}(Thermal screening unit)는 영국 HEL사에서 개발한 시험기로서 열 위험성을 스크린 하는 실험장치이다. 이 장치는 밀봉셀을 사용하며, 온도와 압력을 동시에 측정할 수 있는 실험 장치이다. 원료물질인 MPEG와 MAA 및 촉매 등 단일물질의 실험의 경우 약 5mL를 직접 bomb에 투입하여 실험을 실시하였다. 중합금지제 미 투입시 영향을 확인하기 위한 실험 방법은 다음과 같다. 먼저, 전자저울을 이용하여 MPEG 20g을 3구 둥근바닥 플라스크에 넣고, 촉매인 PTSA 0.27g을 계량하여 온도 55~60℃를 유지하면서 MPEG이 충분히 녹을 때까지 자석교반기로 교반하였다. 다음은 MAA 2.55g을 취하여 3구 플라스크에 넣고 함께 교반한다. 마지막으로 CYC 2.03g을 취하여 3구 플라스크에 투입하여 충분히 교반시켰다. 상기 혼합물은 교반한지 약 30분이 지난 후 MAA의 자체 중합으로 인해 겔화(gelation) 되어 교반이 불가능하게 되었고 이 상태의 겔을 5g 취하여 bomb에 투입하였다. 실험조건은 25~30℃에서 약 30분 동안 안정화시킨 후 승온속도 5℃/min으로 490℃까지 가열하면서 열적변화를 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 시차주사열량계(DSC) 분석 결과

주 원료에 대한 열분석 DSC 실험결과를 Fig. 2~4에 각각 나타내었다. MAA의 경우에는 147℃에서 흡열피크가 나타나기 시작하여 158℃ 부근에서 최대 흡열량을 나타내었다. 270℃ 부근에서 발열이 개시되었으며, 300℃에서 최대 발열피크를 보였으며 발열량은 124.3J/g이었다. MPEG의 경우에는 녹는점인 52℃에서 최대 흡열 피크를 보였으며, 164℃ 정도에서 열분해가 일어나면서 발열이 개시되었다. 이때 발열량은 340~380.4J/g이었다.

주원료 물질인 MPEG과 MAA를 혼합하였을 경우는 MPEG의 발열량이 340~380J/g으로 MAA의 첨가로 발열량이 1048J/g으로 크게 증가한 것으로 보아 191℃ 부근에서 에스테르화 반응이 일어나는 것으로 보인다. 사고 보고서에 따르면[7] 중합금지제(PTZ)의 미투입시 70~80℃에서 중합체(polymer)

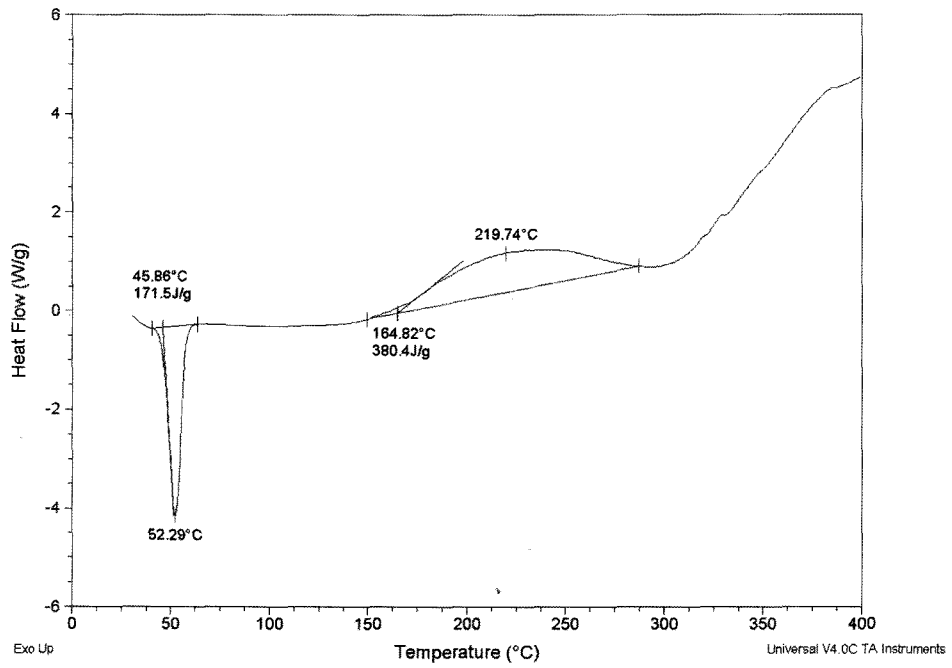

Fig. 2. DSC thermogram of MPEG.

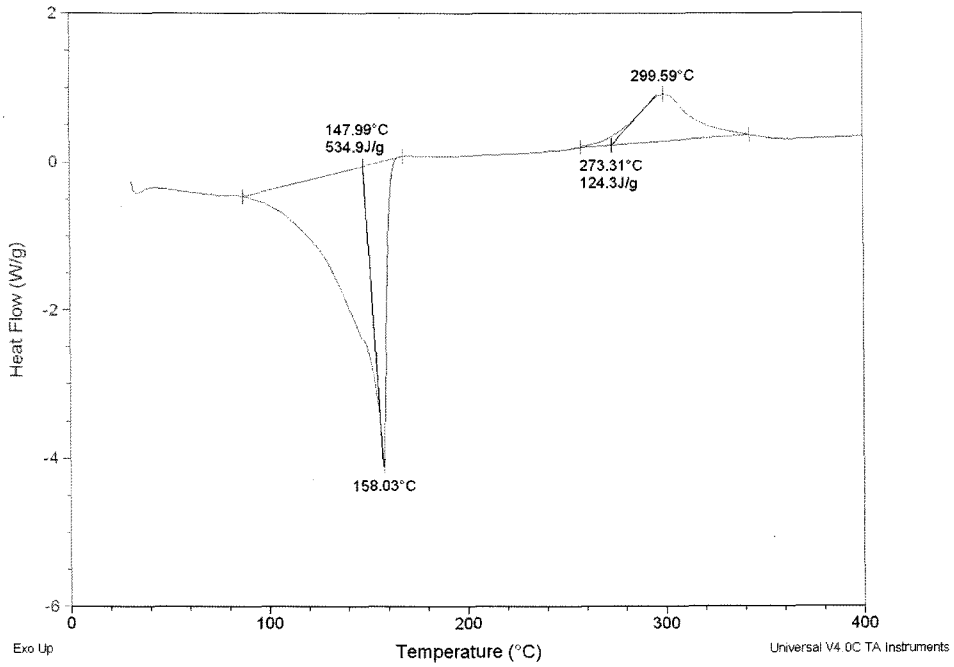

Fig. 3. DSC thermogram of MAA.

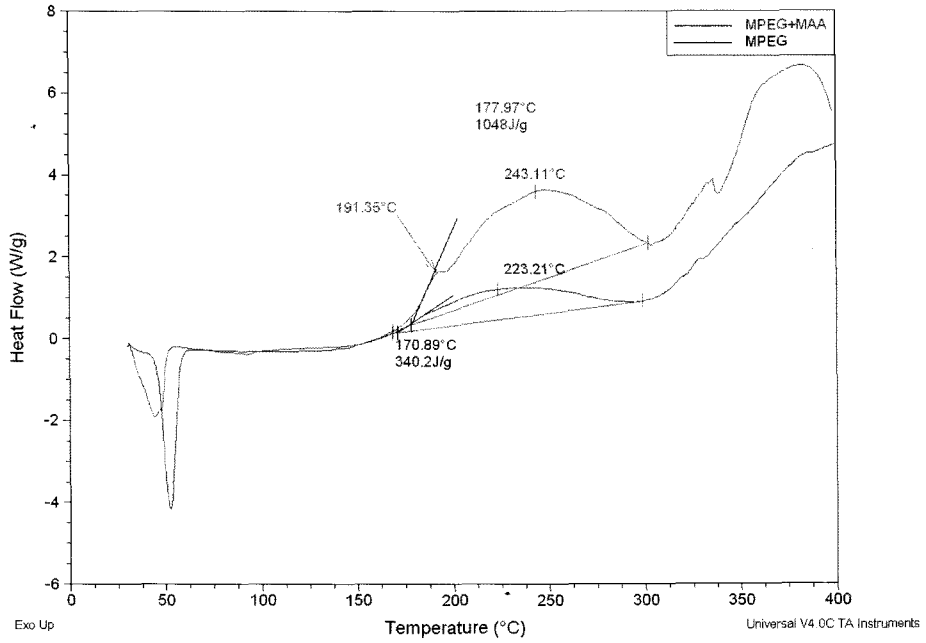

Fig. 4. DSC thermograms of mixtures of MPEG and MAA.

가 형성되기 시작한다는 보고가 있으나, DSC의 분석 결과 MAA가 과량임에도 중합열이 관찰되지 않았다. 이는 실험장치의 특성상 시료 샘플의 양이 적기 때문에 중합열이 발생되지 않는 것으로 사료된다. 따라서, 정확한 열적 특성 파악을 위해 시료의 양이 많이 사용되는 반응열량계 등에서 추가적인 실험이 필요한 것으로 판단된다.

4.2. 정밀열량측정기(C 80) 분석 결과

정밀열량측정은 원료물질이나 중간제품의 중합 여부나 반응성 확인을 위해 주 원료물질에 대한 열적 거동 평가하였다. 주 원료에 대한 정밀열량계(C 80) 분석 곡선을 Fig. 5~7에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 MEPG의 경우 발열 개시온도 126℃ 최고 상승온도 145℃이며, 발열량은 113J/g이었다. 가열 초반에 MPEG의 용융에 의한 흡열이 관찰되며, 이후 발열이 개시되어 급격한 peak의 변화를 보였다. 300℃ 후반에서 관측되는 피크는 장치의 온도 프로그램에 기인한 일시적인 변화로 발열과의 관계가 있는 것으로 사료된다. Fig. 6의 MAA의 분석 결과 발열 개시온도가 152℃, 최고상승온도는 156℃이며, 발열량은 530J/g이었다. MAA의 발열량은 문헌값에 따르면 653J/g으로, 약 81%의 MAA가 중합한 것으로 추정된다.

Fig. 7은 원료 혼합물(MPFG+MAA)의 C-80 분석 곡선을 나타내었다. 분석 결과 MPEG와 MAA의 몰

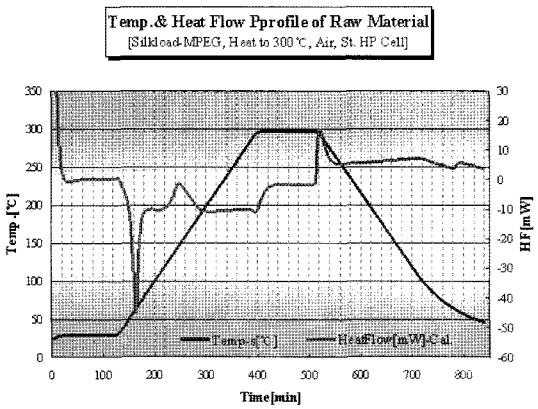

Fig. 5. Temperature and heat flow diagrams of MPEG in C 80.

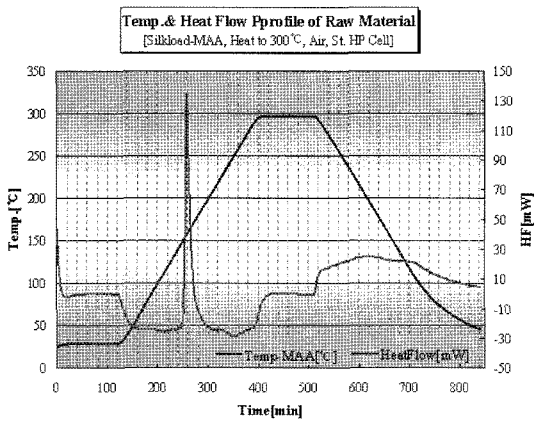

Fig. 6. Temperature and heat flow diagrams of MAA in C 80.

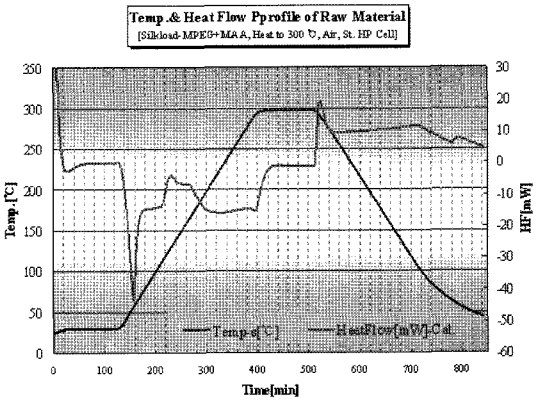

Fig. 7. Temperature and heat flow diagram of mixture of MPFG and MAA in C 80.

비는 1:3이며, 질량비는 약 8배 정도로 발열 개시온도가 112℃, 최고상승온도가 129℃이며, 발열량이 127J/g이었다. 반응개시 초기에 MPEG의 용융 피크를 보이며, 발열이라고 추정 가능한 피크는 MPEG과 유사한 것으로 나타났다.

4.3. 열안정성시험기(TS^U) 분석 결과

원료물질인 MAA의 경우 시간경과에 따른 온도와 압력변화를 Fig. 8에 나타내었다. 시료의 온도가 120℃부근에서 압력변화를 보이면서 시료의 온도가 290℃에서 최대압력 상승이 11bar까지 증가하였다. Fig. 9에는 원료물질인 MAA와 MPEG의 혼합하였을 때의 온도 및 압력변화로서 MPEG의 단일물질의 압력변화와 비교하여 급격한 압력변화는 나타나지 않았다.

사고원인 조사보고서에 따르면[7] 반응기 내부에 겔화(gelation)가 된 반응물을 제거하다가 폭발하였기 때문에 본 연구에서는 반응물의 사고원인 분석을 위해 중합금지제(PTZ)를 넣지 않고 겔화가 된 시료물질을 만들었다. 원료물질(MAA+MPEG), 촉매(PTSA) 및 용제(CYC)를 혼합하여 겔화가 된 반응물질을 이용하여 열안정성 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 이 시료는 240℃ 정도에서 압력이 상승하기 시작하여 시료온도가 400℃에서 최대압력이 40 bar까지 증가하였다.

5. 결 론

본 연구는 시멘트 혼화제 제조시 에스테르화 공정의 원료물질에 대한 열안정성을 평가하였다. 공정물질로 사용되는 주원료(MPEG+MAA)와 촉매(PTSA)의 열안정성 평가를 시차주사열량계(DSC),

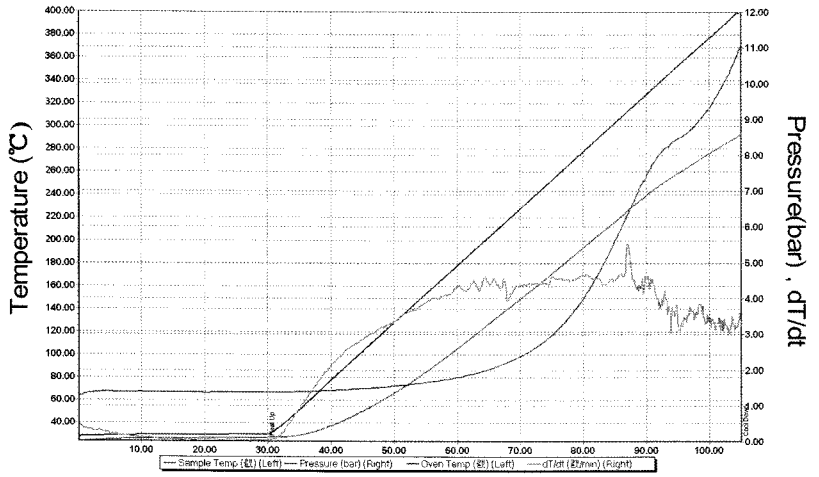

Fig. 8. Thermal screening of MAA in TS[U].

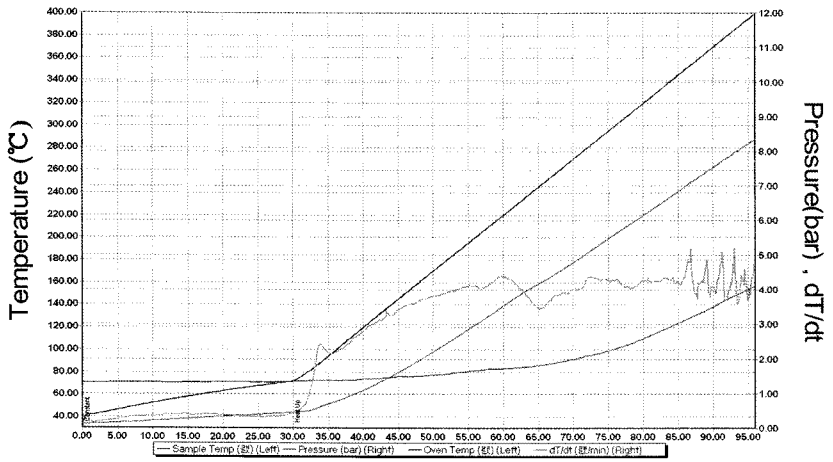

Fig. 9. Thermal screening of mixture of MAA and MPEG in TS[U].

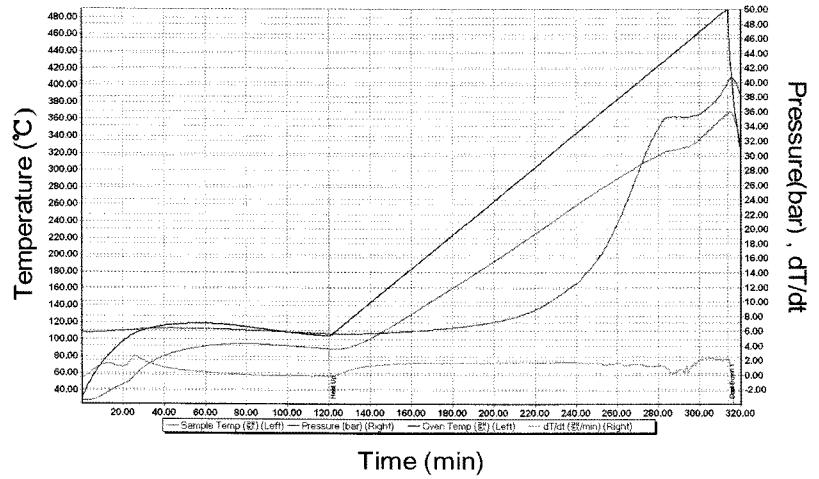

Fig. 10. Thermal screening of mixture of MAA, MPEG, PTSA, and CYC in TS[U].

정밀열량계(C 80) 및 열안정성시험기(TSu)를 이용하여 실험을 수행하였다. 이들 실험 결과를 중심으로 얻은 결론은 다음과 같다.

DSC 분석 결과 MAA의 경우에는 270℃ 부근에서 발열이 개시되었으며, 발열량은 124.3J/g이었다. MPEG의 경우에는 164℃정도에서 열분해가 일어나면서 발열이 개시되었으며, 발열량은 340~380.4 J/g이었다. MPEG와 MAA를 혼합하였을 경우는 191℃ 부근에서 에스테르화 반응이 일어난 것으로 보이며, MAA가 과량임에도 중합열이 관찰되지 않았다. C 80 분석 결과 원료 혼합물(MPFG+MAA)의 발열 개시온도가 112℃, 최고상승온도가 129℃이며, 발열량이 127J/g이었다. 초반에 MPEG의 용융 피크를 보이며, 특이할 만한 발열은 보이지 않았다. TSu 분석 결과 MAA와 MPEG의 혼합하였을 때의 온도 및 압력변화로서 MPEG의 단일물질의 압력변화와 비교하여 급격한 압력변화는 나타나지 않았다. 중합금지제를 넣지 않은 겔화(gelation)가 된 시료를 이용하여 열안정성 변화를 살펴 본 결과 시료온도가 400℃에서 최대압력이 40bar까지 증가하였다. 본 연구공정의 과학적인 사고원인과 안전운전 조건 제시를 위해 다양한 운전조건에서의 반응열량계 등의 추가적인 실험적 연구가 필요한 것으로 사료된다.

참고문헌

1) 이근원, "화학반응공정의 반응인자 및 열 거동 평가(II)", 연구원 2006-79-769, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원, 2006.
2) Theodor Grewer, "Thermal hazard of chemical reactions", Third impression, Elsevier, 2004.
3) Francis Stoessel, "What is your thermal risk?", Chem. Eng. Pro., pp. 68~75, 1993.
4) 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.
5) L.bretherick, Handbook of Reactive Chemical hazards, 5th Ed., Butterworths, 1995.
6) 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.
7) 한국산업안전공단, "교반기 과부하로 인한 화재", 중대산업사고속보 KOSHA-CCPS-0603, 2006(3).