



녹아웃 드럼 내 황화철 슬러지 잔사의 화재 · 폭발
위험성평가



차 례

I. 서 론	233
1. 개요 및 목적	233
2. 평가범위 및 평가항목	236
II. 평가 장비 및 방법	240
1. 입도분석	240
2. 성분분석	243
3. 열분석	249
4. 열안정성	254
III. 결과 및 고찰	257
1. 황화철 슬러지 잔사의 기본특성 평가	257
2. 폭발분위기 형성 가능성 평가	271
3. 황화철 슬러지 잔사의 산화반응성 검토	277
IV. 요약 및 결론	289

I. 서론

1. 개요 및 목적

1) 재해 발생 개요

2009년 6월 울산 소재 OO(주)의 #2 CDU(Crude Distillation Unit) Flare 녹아웃드럼(Knock-Out Drum, Y-V12) 내부 청소작업을 위해 OO산업(주) 근로자 김○○등 2명이 녹아웃드럼 내부에 들어가서 황화철 등이 함유된 슬러지 제거작업을 실시하였다. 10시 30분경 슬러지 제거 작업 중 연기로 추정되는 증기가 발생하여 시야확보가 불가능하자 작업을 중단하고 녹아웃드럼 외부로 나온 후 OO산업(주) 작업반장인 피재자 임○○이 녹아웃드럼 입구에서 소화호스를 이용하여 드럼 내부로 물을 분사하던 중 화염이 분출되어 피재자 임○○등 3명이 화상을 입은 재해가 발생하였다.

사고가 발생한 녹아웃드럼은 Aromatic 공정에서 배출되는 off-gas 및 PSV 토출가스를 처리하는 Flare System에 포함된 설비로써 액체상태의 배출물질에 의한 Flare 운전의 불안정성을 해소하기 위하여 flare stack 전단에 설치된 상분리장치(phase separator)이다. 따라서 정상적으로 운전되는 상태에서 일반적으로 off-gas를 포함하여 Up-stream에서 배출된 물질 중에 포함된 액체, 슬러지 등의 물질들은 녹아웃드럼에서 제거된다. 사고 발생 사업장의 경우, 장기간의 운전으로 발생된 슬러지는 통상 2년에 한번씩 제거하였으나 사고 발생 당시에는 6년 만에 개방되어 비교적 많은 양의 슬러지가 드럼 내에 존재했다. 다음 그림 1은 사고 발생일 까지 재해 발생경과를 나타낸 모식도이다.

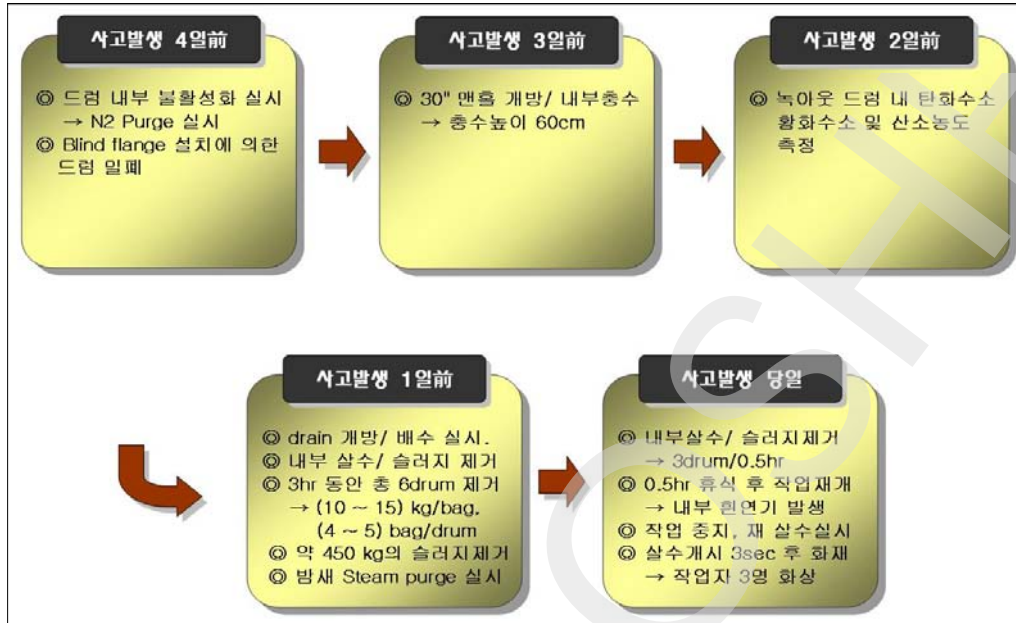


그림1. 재해 발생 개요

그림1에서 보는 바와 같이 작업개시일이 아닌 다음날 화재사고가 발생하였다. 사고 조사보고서상에 기재된 사업장 관계자의 진술에 의하면 사고개시일 저녁에 드럼에서 하얀 연기가 발생되어 사고당일 새벽까지 Steam purge를 실시한 것으로 되어있다. 이산화황 가스는 황화철이 산화철로 산화되는 과정에서 발생하는 것으로 통상 흰 연기의 형태로 발생한다. 따라서 작업개시일 이후에 드럼 내에서 산화반응이 지속적으로 발생했음을 추정할 수 있다.

2) 황화철의 잠재적 위험성

일반적으로 석유화학공정 특히 원유를 정제하는 공정에서는 원료 처리과정에서 황화수소 가스가 발생된다. 장기간 연속적으로 운전되는 공정 특성상 발생된 황화수소 가스는 공정 내 배관 및 장치 표면에 존재하는 산화철과 반응하여 다양한 형태의 황화철을 형성하여 장치 내 dead space 혹은 down-stream

의 저장조 등에 누적될 수 있다. 이러한 황화철은 일반적으로 공정이 운전 중인 경우에는 별 문제가 없으나 유지/ 보수 및 검사 등을 위하여 해당 설비가 대기에 노출되어 산소(공기)가 지속적으로 공급되는 조건이 만족되면 산화반응에 의해 발생한 열의 축적을 통해서 황화철의 자기발화가 발생 될 수 있다. 또한 해당 설비 내에 폭발범위를 형성할 수 있는 충분한 가연성물질이 존재하는 경우 자연 발화된 황화철이 착화원이 되어 2차 폭발로 연결될 수도 있다. 따라서 황화철의 누적이 의심되는 설비를 대기 중에 open하는 경우에는 사전에 충분한 불활성화를 통해서 황화철의 반응성을 경감내지 제거시켜야 하며, Steaming-out등에 의한 설비 내 가연성 물질의 제거도 동반되어 실시되어야 한다. 대표적인 황화철의 제거 방법으로 산화 혹은 중화 방법이 사용되며 그 예로써 계면활성제와 산화제의 혼합물인 Zym-flow(Amine oxide)나 Potassium permanganate(KMnO₄)가 사용되기도 한다.²⁴⁾

3) 위험성평가 목적

본 위험성평가 보고서에서는 재해가 발생된 사업장에서 채취한 시료(황화철 슬러지로 추정)를 기초로 하여 해당 시료의 자연발화가능성 및 착화 원으로써의 기여가능성 등을 검토하고자 한다. 이를 통하여 재해발생원인 규명 및 재해 발생 방지를 위한 실험적 자료를 제공하여 동종업종에서의 유사재해 예방에 기여하고자 한다.

24) Chem. Eng., July, 2007, p34

2. 평가 범위 및 평가 항목

1) 평가 범위

기본적으로 화재 및 폭발이 형성되기 위해서는 산소, 가연성 물질 및 착화원의 3요소가 존재해야 한다. 사고 조사보고서에 의하면 녹아웃 드럼의 슬러지 제거 작업 전에는 질소 퍼지를 통하여 불활성 분위기를 유지하였으나 작업 중에는 불활성화에 대한 언급이 없는 것으로 보아, 사고 발생 당시 드럼은 대기 중에 open된 상태라고 추정할 수 있다. 따라서 본 위험성평가에서는 재해 발생 원인을 규명하기 위하여 다음 두 가지에 초점을 맞춰서 위험성평가를 진행하였다.

- 사고가 발생한 녹아웃 드럼 내에서 폭발분위기 형성 가능성
- 착화원으로써 황화철 슬러지 잔사의 자연발화적 산화반응 발생여부

위험성평가를 위해서 녹아웃 드럼으로부터 입수된 시료는 총 4종으로 그 약어 및 설명은 <표 1>과 같다.

<표 1> 위험성평가 대상 시료²⁵⁾

약어	설명
FS1	화재사고 발생 전 채취된 drum에서 분취한 슬러지
FS2-1	화재사고 발생 후 녹아웃 드럼의 up-stream inlet line부근에서 채취한 시료
FS2-2	화재사고 발생 후 녹아웃 드럼의 up-stream outlet line 위치에서 채취한 시료
FS2-3	화재사고 발생 후 녹아웃 드럼의 man-hole 에서 채취한 시료

25) 부산지역본부 중대재해예방센터기술지원팀, 재해발생사업장에서 샘플링하여 입수된 시료임

2) 평가 항목

<표 1>에서 보인 평가 대상 시료는 샘플링 시점 및 위치가 상이하며, 또한 공기와의 접촉에 의한 반응을 방지하기 위하여 물에 함침된 상태로 의뢰되었다. 사고발생 당시 녹아웃드럼 내 슬러지의 형태, 전체 퇴적된 슬러지 중 공기 중에 노출된 슬러지의 존재유무 및 분율에 대한 정보가 없기 때문에 의뢰된 시료가 사고 발생 당시 녹아웃 드럼내의 슬러지를 대표한다고 볼 수는 없다.

이는 해당 시료를 사용하여 수행된 시험 평가 결과가 가질 수밖에 없는 근본적인 오차발생의 요인이 될 수 있음을 의미하며, 특히 열적 특성을 평가하는 시험은 해당 시료에 함유되어 있는 물이 일반 유기용제에 비하여 상대적으로 큰 증발잠열을 갖기 때문에 결과에 미치는 영향은 더욱 크게 된다. 또한 각각의 시험 평가를 위해서는 의뢰된 시료로부터 필요한 양 만큼의 샘플링 절차가 동반된다.

따라서 각 시험 결과의 비교·평가를 진행하기에 앞서 대상 시료의 일반화를 위한 전처리 과정이 필요하며, 본 보고서에서 수행된 황화철 잔사물에 대한 물리적 위험성평가는 다음과 같이 크게 세부분으로 구분하여 진행하였다.

(1) 황화철 슬러지 잔사의 기본특성 평가

<표 1>에서 보인 4종류의 시료에 대하여 다음 <표 2>와 같이 물리적 위험성평가를 위한 기본특성 평가를 실시하였다. 가스크로마토그래피(GC-MS) 및 이온크로마토그래피(IC)를 통하여 각 시료 내 휘발성분 및 가연성가스(H_2S)의 존재여부 및 함유량에 대한 평가를 실시하고, 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석(TGA)을 통하여 각 혼합물내에 포함되어 있는 저비점 물질의 유무 및 온도에 따른 변화정도를 분석하여 다음 단계에서 수행되는 평가 실험의 방향 결정에 대한 기준으로 사용하였다.

〈표 2〉 시료 별 기본특성 평가항목

시험항목	대상샘플				시험방법 및 시험장비
	FS1	FS2-1	FS2-2	FS2-3	
성분분석 (휘발분)	○	○	○	○	용매(이황화탄소)추출에 의한 GC-MS분석
성분분석 (H ₂ S)	○	○	○	○	용매(이황화탄소)추출에 의한 Ion Chromatography 분석
입도 (습식)	○	○	○	○	레이저 회절에 의한 습식분석, KS L 1614 : 2001
열분석 (DSC)	○	○	○	○	원심분리처리 후 고체층 분석, ASTM E 2160-04
열분석 (TGA)	○	○	○	○	원심분리처리 후 고체층 분석, ASTM E 1868-02

(2) 폭발분위기 형성 가능성 검토

(1) 시료의 기본 특성 평가결과에서 도출된 결과를 기초로 하여 사고 당시 녹아웃 드럼 내에서 존재했을 휘발성 탄화수소에 의한 폭발분위기 형성 가능성을 알아보기 위하여 다음과 같은 항목에 대한 평가를 실시하였다. 26)

〈표 3〉 폭발분위기 형성가능성 검토를 위한 평가항목

시험항목	대상샘플		비고(평가방법 및 목적)
	FS1	FS2	
수분 및 고형분 분석	○	○	원심분리 후 상등액 및 고형분 내에 존재하는 가연성 휘발분의 정량적 평가를 통한 슬러지 내 함유 휘발분 추정
열분석 (TGA)	○	○	원심분리 후 고형분 내에 존재하는 총 휘발분(수분포함) 분석결과 및 수분분석을 통해서 고형분 내 가연성 휘발분 추정

26) 황화수소의 경우 폭발분위기 형성 검토 물질에서 제외하였음.

단, 상기 가능성 검토는 4종류의 모든 시료에 대하여 실시하지 않고, 전처리 시행 전 시료에 대한 평가 결과를 반영하여 FS2군에서는 대표할 수 있는 1개 시료(FS2-1) 및 FS1 2종류에 대하여만 평가를 진행하였다.

(3) 산화반응에 의한 자연발화 가능성 검토

사고조사보고서에서는 사고당시 녹아웃 드럼내에 가연성 물질에 의한 폭발 분위기 형성이 가능했음을 가정하고, 다양한 착화원의 발생 가능성에 대하여 검토가 이루어졌다. 시험 평가를 위하여 의뢰된 황화철 슬러지 잔사는 샘플링에 따라서 변경될 수 있으나 대략 40% 이상의 수분을 함유하고 있음이 TGA 분석결과 밝혀졌다. 따라서 본 보고서에서는 화재폭발 사고 발생 전날부터 녹아웃 드럼에서 흰색의 연기가 발생했다는 사고보고서의 내용과 황화철 관련 문헌 조사 결과에 근거하여 다음 <표 4>의 전처리된 황화철 슬러지 잔사에 대하여 산화반응성 검토를 통해서 해당 반응이 착화 원으로써의 작용 가능성을 평가하였다.

<표 4> 황화철 슬러지 잔사의 산화반응성 검토

시료명	평가항목	비고
PFS-CF	열분석, 입도, 강제산화, 대기개방산화	황화철 슬러지 잔사를 원심분리 처리 후 고형분(침전물)에 대한 평가 실시
PFS-FD	열분석, 입도, 강제산화, 대기개방산화	황화철 슬러지 잔사를 진공여과 처리 한 후에 단증류 장치를 사용하여 불활성분위기 하에서 건조시킴
FS-Rea.	열분석, 입도, 강제산화, 대기개방산화	시판되는 FeS형태의 황화철물질로써 전처리된 시료와의 반응성 상대평가를 위한 비교기준

<표 4>에서 볼 수 있는 바와 같이 전처리는 슬러지 잔사 내에 존재하는 수분을 제거하기 위한 것으로써 원심분리와 진공여과 방식을 사용하였으며, 열분석, 입도 등을 통해서 각 전처리 시료의 특성을 평가하였다.

II. 평가 장비 및 방법

1. 2. 2)에서 밝힌 바와 같이 본 보고서에서는 황화물 잔사 슬러지의 위험성 평가를 3가지 부분으로 구분하여 실시하고자 한다. 따라서 본 장에서는 이를 위하여 상용된 대표적인 평가 장비의 소개 및 사용 방법 등에 대해서 간략히 소개한다.

1. 입도분석(Particle Size Analysis)

입도 분석기는 일정한 부피의 에멀전(Emulsion)이나 분말(powder) 상태의 시료에 대하여 입도 및 입도분포를 측정하는 분석 장비이다..

상업적으로 생산되어 사용하고 있는 입도 분석기는 분석 원리에 따라 현미경법, 침강법, 광산란법(Laser scattering) 등 크게 세 분류로 나눌 수 있다. 또한 시료의 분산 상태에 따라 습식과 건식으로 나눌 수 있는데 습식은 물, 알코올과 같은 액상의 매질에 측정하고자 하는 물질을 분산시켜 분석하는 방법이며 건식은 압축공기 혹은 진공으로 가루형태의 시료를 날리면서 측정하는 방법이다. 본 시험에 사용된 시험장비 LS 13320은 광산란법에 적합하도록 설계되어 있으며 습식 방식으로 시료를 투입한다.

광산란법은 시료 입자들에 의해 산란된 빛의 패턴을 측정하여 입자 크기 및 분포를 측정하는 방법이다. 시료를 투입하여 적정한 농도의 시료가 순환하는 cell에 레이저가 투사되면 이 레이저는 입자에 의해 표면에서 산란되게 되고, 수십개의 검출기(각각의 검출기는 고유의 각도값을 가짐)가 산란되는 레이저의 빛의 각도를 측정하게 되며 이를 통해 입자의 크기 및 분포를 측정하게 된다.

1) 시험장비

본 시험장비는 ISO-13320-1의 Laser Scattering Method에 적합하도록 설계되었으며 습식 방법으로 시료를 투입하도록 되어 있다.

(1) 장비명

가) 장비명 : LS 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer

나) 제조사 : Beckman Coulter



[그림 2] 입도분석 장치

(2) 장비 구성 및 사양

가) 장비 구성 : 렌즈, 검출기 등이 내부에 장착된 본체와 습식 시료투입부로 구성되어 있다.

나) 측정 가능한 입도범위 : 0.04 ~ 1000 μm

(3) 시험 중 주의사항

분산매 선택시 시료가 녹지 않는 액체로 선택하여야 한다.

2) 시험 방법

(1) 시험 규격 : KS L 1614 (파인세라믹 분말의 레이저 회절 · 산란법에 의한 입도분포 측정 방법)

(2) 시험 절차

- 가) 시료의 준비 : 시료를 굴절률을 알고 있는 분산용 액체(에탄올)에 분산시키며 필요할 경우 sonicator를 사용한다.
- 나) 시험 순서 : Software program의 실행 순서를 선택하여 실행시키면 세척, bubble 제거, blank 측정 등의 과정을 거친 후, 시료를 투입하면 입도 측정이 시작된다. 이 때 투입되는 시료의 농도는 obscuration 8~12 % 내에 있어야 한다.

(3) 결과 평가

총 3회 측정하여 재현성 최대허용편차에 들어오는 결과값에 대하여 통계적 처리 절차를 거쳐 최종 입도값으로 결정한다. 재현성 허용 편차는 <표 5>, <표 6>와 같다

〈표 5〉 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이상의 시료

입도 평균값	최대허용편차
X ₁₀	5 %
X ₅₀	3 %
X ₉₀	5 %

〈표 6〉 입도의 재현성(Reproducibility) 최대허용편차 - 10 μm 이하의 시료

입도 평균값	최대허용편차
X ₁₀	10 %
X ₅₀	6 %
X ₉₀	10 %

2. 성분분석(GC/MS)

황화철 슬러지 잔사내 함유되어 있는 가연성 휘발물질의 성분분석(정성 및 정량)을 위하여 GC/MS를 사용하였다. GC(Gas Chromatography)는 적당한 방법으로 전처리한 시료를 운반가스(Carrier Gas)에 의하여 크로마토 관내에 전개시켜 분리되는 각 성분의 크로마토그램을 이용하여 목적성분을 분석하는 방법으로 일반적으로 유기화합물에 대한 정성(定性) 및 정량(定量)분석에 이용한다. 크게 시료도입부, 분리관, 검출기로 구성되며 성분의 양과 일정한 관계가 있는 전기신호(電氣信號)로 변환시키는 검출계 및 기록계(또는 다른 데이터 처리장치)를 통해서 분리된 각 성분에 대응하는 일련의 곡선 피이크(Peak)가 되는 크로마토그(Chromatogram)를 얻게된다. 일반적으로 GC에서는 사용목적에 따라서 <표 7>과 같은 다양한 종류의 검출기를 사용할 수 있다.

〈표 7〉 가스크로마토그래피 검출기의 종류

검출기 종류	구성
열전도도 검출기 (Thermal Conductivity Detector, TCD)	금속 필라멘트(Filament)또는 전기저항체(Thermister)를 검출소자(檢出素子)로 하여 금속판(Block)안에 들어 있는 본체와 여기에 안정된 직류전기를 공급하는 전원회로, 전류조절부, 신호검출 전기회로, 신호 감쇄부
수소염이온화검출기(Flame Ionization Detector, FID)	수소염소노즐(Nozzle), 이온수집기(Ion Collector)와 함께 대극(對極) 및 배기구(排氣口)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도조절부, 신호감쇄부 등으로 구성
전자포획형 검출기(Electron Capture Detector, ECD)	전자 포획형 검출기는 방사선 동위원소(^{63}Ni 3H)로부터 방출되는 β 선이 운반가스를 전리하여 미소전류를 흘려보낼 때 시료중의 할로젠이나 산소와 같이 전자포획력이 강한 방법
불꽃광형 검출기(Flame Photometric Detector, FPD)	불꽃광형 검출기 수소염에 의하여 시료성분을 연소시키고 이 때 발생하는 염광의 광도를 분광학적으로 측정하는 방법 운반가스와 조연가스의 혼합부, 수소공급구, 연소노즐, 광학필터, 광전자증배관 및 전원 등으로 구성
알칼리열 이온화검출기(Flame Thermionic Detector, FTD)	수소염이온화검출기(FTD)에 알칼리 또는 알칼리토류 금속염의 튜브를 부착 운반가스와 수소가스의 혼합부, 조연가스 공급구, 연소노즐, 알칼리원, 알칼리원 가열기구, 전극 등으로 구성

GC/MS에서 MS는 Mass Spectrometer를 의미한다. 질량분석기로 해석할 수 있다. 또는 MSD라고도 하는데 Mass Selective Detector, 즉 질량 선택적 검출기라고도 한다. GC에 연결되는 FID 또는 ECD 같은 검출기의 한 종류라기보다는, 하나의 독립된 분석기기라고 볼 수 있다. 일반 검출기와 달리 MS는 미지 시료 중에 포함된 화학물질의 정성분석이 가능한 것이 가장 큰 특징이다. MS는 GC와 별도로 분리되어 있으며 컬럼으로 연결된다. 컬럼에서 분리된 분자는 진공상태의 MS에서 이온화되어 분자구조가 깨지는데, 각 물질마다 고유한 질량 스펙트럼(mass spectrum)을 가지게 된다. 이를 이용하여 어떤 성분인지 알 수 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : GC/MS & Head space sampler
- 제작사 : Agilent사 5973 Mass Selective detector,
6890 N Network GC system
HP사 7694 head space sampler



[그림 3] GC/MS(Gas Chromatography Mass Spectrometer) system

나) 장비 구성 및 사양

- 성분분석 장비는 크게 GC, MS, Head space sampler로 구성되며 Head space sampler에서 사전 처리된 시료가 GC의 시료주입구로 이송되어 RT(Retention time)에 따라서 분리된 후 정성분석을 위하여 MS로 이동된다. 여기서는 MS의 구성에 대해서 자세히 알아본다. MS는 시료주입부, 이온발생원, 질량에 따른 분리기, 검출기, 진공장치, 컴퓨터로 구성되며, 각각에 대해서 살펴보면 다음과 같다.

① Interface(시료주입부)

- MS로 시료를 도입하는 부분이며, 압력을 유지하는 역할을 하는 곳이다. GC에서 컬럼의 한쪽이 검출기와 연결되는 것처럼 MS 내의 ion source 까지 컬럼이 연결되어 있으며, 온도도 매우 고온으로 유지된다. 보통 시료분자는 대기압에서 진공상태로 시료주입부를 통해 이동하게 되는 것이다.

② Ion source(이온 발생원)

- Ion source, Analyzer 그리고 detector는 펌프에 의해 진공상태로 유지된다. 이온원은 GC 컬럼에서 분리되어 interface를 통해 들어온 분자를, 여기에서 발생하는 전자와 충돌하여 이온화시키는 역할을 한다. 따라서 물질은 양이온으로 되는데, 어떤 분자들은 질량수가 작은 여러 조각으로 나누어진 양이온이 되기도 한다. 분자를 이온화시키는 방법에는 EI(Electron Ionization)와 CI(Chemical Ionization) mode가 있다. EI는 분자가 전자에 의해 이온화되는 방법으로, 일반적으로 많이 사용되는 방법이다. CI mode는 화학물질을 사용하여 물질의 분자구조 또는 분자량을 알아내는 방법으로 Positive와 Negative 방식이 있다. 화학물질로는 메탄, 이소부탄 및 암모니아가스 등을 사용한다.

③ Analyzer(질량에 따른 분리기)

- 이온원에서 이온화되거나 쪼개진 양이온들은 전자기장이 형성되어 있는 analyzer로 이동된다. 전자기장에 의해 가속화된 양이온은 질량 대 전하비(m/z)에 따라 전기장 또는 자기장하에서 분리된다. 즉 Analyzer에서는 양이온을 가속화시키는 역할을 하는데, Ion trap 과 Quadrupole 방식이 대표적이다. Quadrupole은 4개 막대로 구성되어 있으며, 여기에서 DC와 RF가 지속적으로 흐르게 되고, 이온을 선택적으로 통과시키는 것이다.

④ Detector(검출기)

- 특정한 질량 대 전하 비(m/z)를 가진 이온의 수를 검출한다. 이온은 셀수 있는 기구에 의해 감지되고, 이러한 검출기의 결과는 증폭되어 기록계에서 기록되는데 이렇게 기록된 것이 질량 스펙트럼이다.

⑤ Vacuum system(진공장치)

- Ion source, analyzer 그리고 detector는 진공으로 유지시키는 역할을 한다. 최적의 기기상태에서 분석을 하려면 MS내 존재하는 불순물을 없애야 하고, 분자의 자유행로를 최대한 확보하기 위함이다. 공기 중 포함되어 있는 질소, 산소 및 물 등의 성분은 분석시 불순물로 작용할 수 있다. 진공을 유지하기 위해서는 펌프가 필요한데 Low vacuum과 high vacuum을 유지하기 위해 2대의 펌프가 필요하다. high vacuum은 10^{-3} ~ 10^{-6} torr 수준이며 turbo 또는 diffusion 펌프를 이용한다.

⑥ Data system(컴퓨터)

- 결과를 정성하는데 중요한 기능을 한다. 소프트웨어에는 화학물질의 분광학적 자료가 DB화 되어 있다. 따라서 시료에서 얻은 질량 스펙트럼을 DB에 있는 스펙트럼 자료와 비교하여 어느 물질인지 찾아내는 것이다. 이DB는 'library'라고 하며 대상물질에 따라 다양한 library가 필요하기도 하다. 예를 들면, 농약에 대한 library가 따로 있기도 하다.

(2) 시험방법

- Head space sampler 분석 조건

구분	분석조건
Matrix Boiling Point	100 °C
Sample Oven	100 °C
Sample Valve	110 °C
Transfer Line	120 °C
GC Cycle	45 min
Sample Equilibration	15 min
Vial Pressurization	0.2
Loop Fill	0.2
Loop Equilibration	0.05
Sample Inject	1

- Gas Chromatography 분석 조건

구분	분석조건
Capillary column	HP-1 (0.32 mm×1.8 μm×30 m)
Injection mode	Split (20:1)
Injection volume	1.0 μl
Injection temperature	250 °C
Source temperature	290 °C
Oven temperature programming	40 °C to 250 °C ramp
Carrier gas	N2 0.8 mL/min

- MS 분석 조건

구분	분석조건
Detector	Agilent 5973N MSD (mass selective detector)
Capillary column	HP-1 (0.32 mm×1.8 μ m×30 m)
Injection mode	Split (200:1)
Injection volume	hs
Injection temperature	250 °C
Source temperature	290 °C
Oven temperature programming	40 °C to 250 °C ramp
Carrier gas	He 1.2 mL/min
Electric energy	70 eV
Resulting EM voltage	1388
Database for searching	Wiley 138 Library

3. 열분석(DSC, TGA)

열분석이란 물질의 물리적 변수(physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 8>와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

〈표 8〉 열분석 측정방법의 종류

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	ΔT	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열흐름	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	$\Delta L(\%)$	m

1) 시차주사열량계(DSC ; Differential scanning calorimeter)

DSC(시차주사열량계)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 전도된 전력(Transmitted power)에 상당하며 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 표시된다. 전도된 에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이

(Glass transition), 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



a. DSC



b. Cooler

[그림 4] DSC(Differential scanning calorimeter)

나) 장비 구성 및 사양

- DSC는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.

〈표 9〉 DSC measuring cell 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) °C
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 μ W

(2) 시험방법

가) 적용 대상 : 금속, 유기 화합물, 고분자 등

나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 μ l 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과에 재현성에 영향을 줄 수 있다.

다) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 알루미늄(Al) 재질의 pan을 sealing tool을 이용하여 밀봉한 후, piercing kit를 이용해 pan의 lid에 작은 구멍을 내어 공기와 접촉하도록 하였다. 시료량은 1 ~ 2 mg, 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 측정하였으며, 승온속도를 1, 2, 5, 10 °C/min으로 변화시키면서 20 ~ 500 °C의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

2) 열중량분석기(TGA ; Thermo gravimetric analyzer)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서의 분해

거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생한 가스를 정성분석할 수 있다.

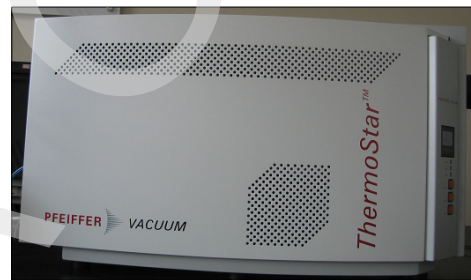
(1)시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : TGA/DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



a. TGA



b. Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 5] TGA(Thermo gravimetric analysis)

나) 장비 구성 및 사양

- Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C 의 작동 범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있으며 본 시험에서 가스분석은 제외하였다.

〈표 10〉 TGA 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(실온 ~ 1,100) °C
온도 정밀도	± 0.25 K
저울 측정 범위	≤1 g
Balance resolution	0.1 µg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 µl

(2) 시험방법

- 가) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µl로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과와 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 5 mg 분취하여 alumina (aluminum oxide) 재질의 시료용기에 넣어 저울에 올려놓은 후, 질소 및 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 5 °C/min의 승온속도로 25 ~ 700 °C 온도범위에서 측정하였다.

4. 열안정성(Thermal Stability)

황화철 슬러지 잔사의 산화반응 민감성을 평가하기 위하여 영국 HEL사에서 개발한 시험기인 열안정성 시험기(Thermal Screening Unit, TS^u)로 측정하였다. TS^u는 온도 프로그램에 따른 화학물질의 물리적 성질을 온도의 함수로 측정하는 열분석 장치의 일종이다. 열전대와 압력 센서가 있어 열적 및 압력 거동을 동시에 측정할 수 있어 시료의 온도 변화, 압력 변화, 온도 및 압력 상승 속도 등의 결과를 바탕으로 초기 시험에서 폭발반응 여부 및 시료의 저장온도 안정성 분석 등을 판단할 수 있는 자료를 얻을 수 있다.

1) 시험장비

(1) 장비명 및 제조사

- 가) 장비명 : TS^u(Thermal Screening Unit)
- 나) 제조사 : HEL사(영국)

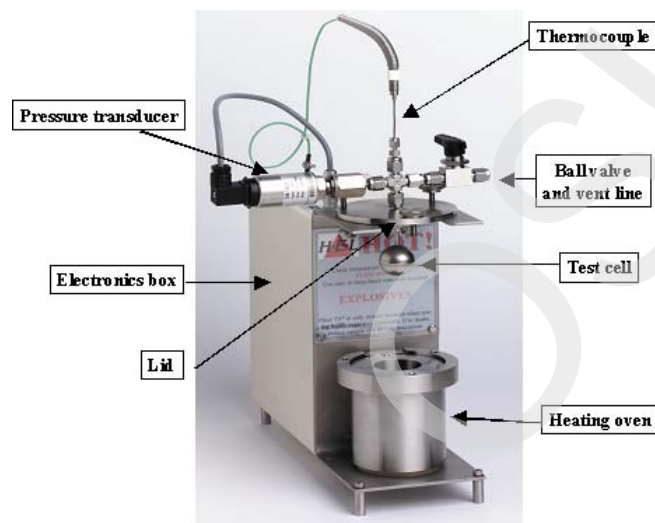
(2) 구성 및 역할

- 가) Test Cell : 시료를 담는 용기로서 Hastelloy 재질로 용량은 8 ml이며 200 bar까지 견딜 수 있다.
- 나) Heating oven : Test cell을 넣어 가열하게 되며 실온에서 400 °C까지 (0.5 ~ 5) °C/min의 속도로 가열할 수 있다.

(3) 시험 중 주의사항

- 가) 시험용기가 과열되면 누출될 수 있기 때문에 흡 후드 안에 설치해야 하며 앞 창문을 내려놓고 사용해야 한다.
- 나) 실험 후 오븐이 실내 온도로 냉각되었는지 확인해야 하며,

냉각 후에도 응축되지 않은 가스의 상당한 압력이 있을 수 있기 때문에 장치를 분리하기 전에 볼 밸브를 서서히 열어 주어야 한다.



[그림 6] TS^U(Thermal Screening Unit) 시험기

2) 시험방법

TS^U는 온도 프로그램 하에서 시료의 온도 및 압력 변화를 측정하는 장치로 200 bar의 압력을 견딜 수 있는 테스트 셀에 시료를 투입한 후 뚜껑에 장착하여 오븐에 넣어 가열하게 된다.

(1) 적용 대상 : 액상 및 고체상의 시료

(2) 조건 및 주의사항 : 미지의 물질, 폭발 가능성 물질 등의 위험한 물질의 최초 시험 시에는 시료 크기를 최소화하여 열전대 끝을 닿을 정도로 투입한다.

(3) 시험 절차

- 가) 시험 용기에 압력을 가하여 압력이 일정한지 확인한다.
- 나) 시험 용기에 시료를 투입한 후, 뚜껑에 나사를 조이고 오븐 내에 장착한다.
- 다) 설정된 온도 프로그램에 따라 시험을 수행한다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 황화철 슬러지 잔사의 기본특성 평가 결과

1) 대상 시료 별 입도분석 결과

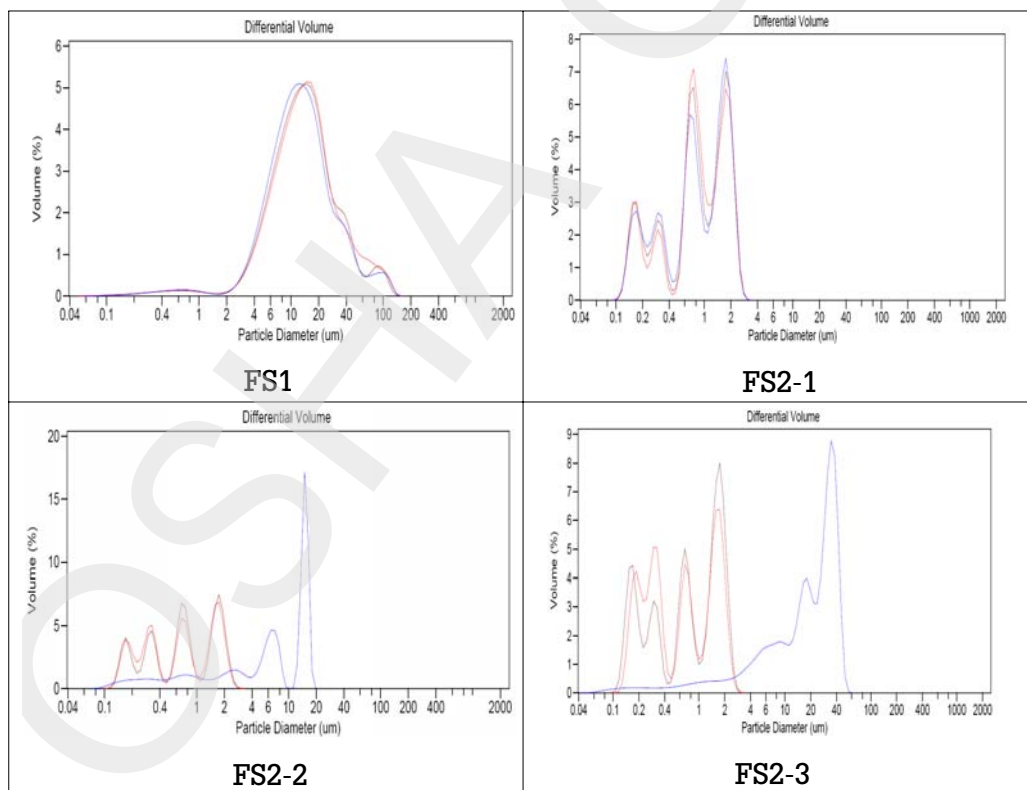
FS1, FS2-1, FS2-2, FS2-3의 4종류의 시료로부터 샘플을 채취하여 습식 레이저 회절분석에 의한 입도분석을 실시하였다. 모든 시료에 대한 분석조건은 아래와 같이 동일하게 적용하였다.

- 모든 시료에 대하여 60min 간 초음파 처리를 실시
 - 시료의 특성 상 장시간 보존 후 물과 분리되어 하부에 적층되어 입자간 응집이 발생하여 초음파 처리를 실시.
- 측정을 위한 pump의 출력값은 100 %을 설정.
 - pump의 출력은 최대 출력의 (0 ~ 100) % 까지 조절 가능하며, 측정을 위한 사전 예비측정 단계에서 시료의 특성(측정 중 시료의 침전 및 파쇄에 의한 농도변화 정도)을 고려하여 조절.
- 모든 시료에 대하여 3회 측정 후 평균값을 해당 시료의 입도로 결정.

〈표 11〉 습식 레이저 회절에 의한 입도분석 결과(체적평균)

	FS1			FS2-1			FS2-2			FS2-3		
	10%	50%	90%	10%	50%	90%	10%	50%	90%	10%	50%	90%
1회	4.817	12.43	36.61	0.187	0.835	1.960	0.182	0.685	1.855	0.185	0.656	1.847
2회	4.982	13.38	38.24	0.183	0.836	1.974	0.178	0.713	1.914	0.164	0.760	1.958
3회	5.087	13.87	42.34	0.181	0.856	1.976	0.435	6.907	16.04	2.630	20.53	39.32
평균	4.962	13.23	39.06	0.184	0.842	1.970	0.180	0.699	1.865	0.708	0.699	1.903

<표 11>은 4종류의 시료에 대한 입도분석 결과를 나타낸다. 결과에서 알 수 있듯이 FS1을 제외하고 다른 3종류의 평균입도는 유사한 것을 알 수 있다. 모든 시료에 대하여 3회 측정을 실시하는데 FS2-2와 FS2-3의 경우 각각 3번째 입도가 매우 크게 관측되었다. 이는 시료가 가지는 비중으로 인하여 시료 투입 초기와 달리 후반에 응집된 시료가 일시에 관측되었기 때문이다. 특히 회절분석에 의한 체적평균입도의 경우는 관측된 입자를 평균입경을 갖은 구형으로 가정하여 계산하는 방식을 취하기 때문에 아주 적은 양의 응집된 입자가 있더라도 평균입도에는 큰 영향을 주어 평균입도의 전이(Shifting)를 발생시킨다. 이러한 현상은 [그림 7] 및 수평균입도로 환산된 입도분석 결과와 비교하면 이해할 수 있다.

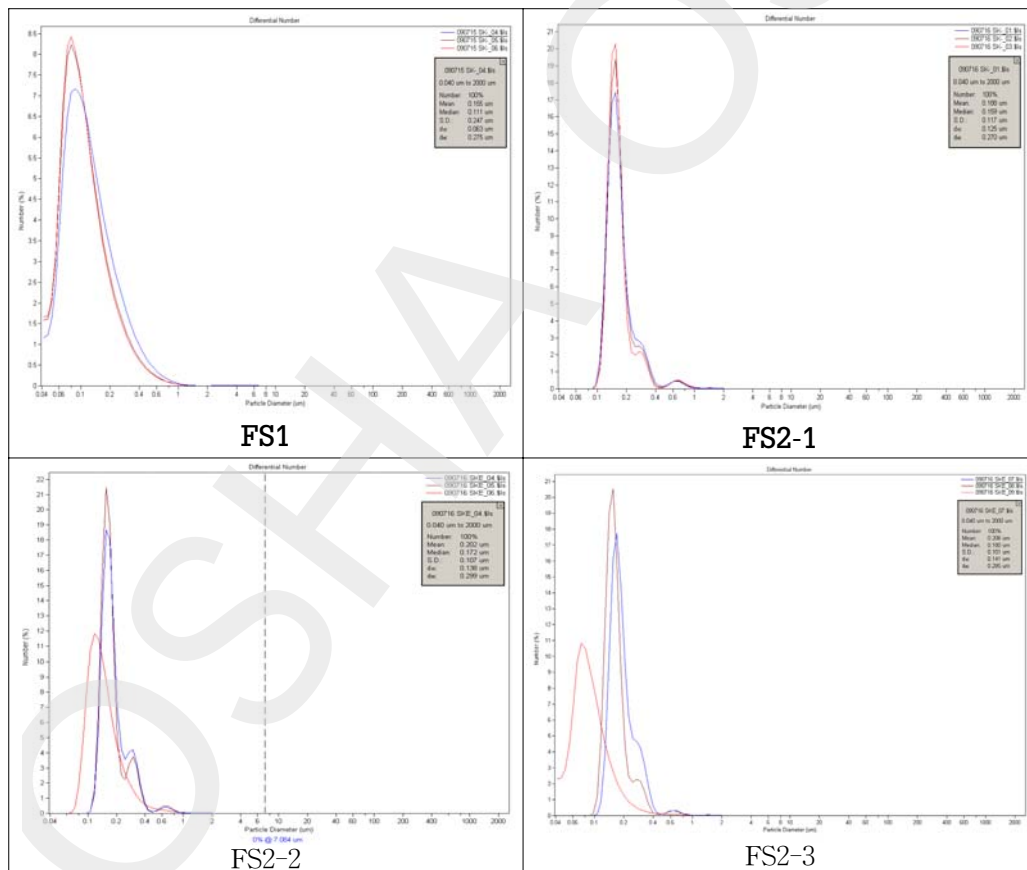


[그림 7] 습식 레이저 회절 분석에 의한 입도분석 결과(체적평균)

다음 <표 12>는 동일한 입도분석 결과를 수평균을 사용하여 분석한 결과이다.

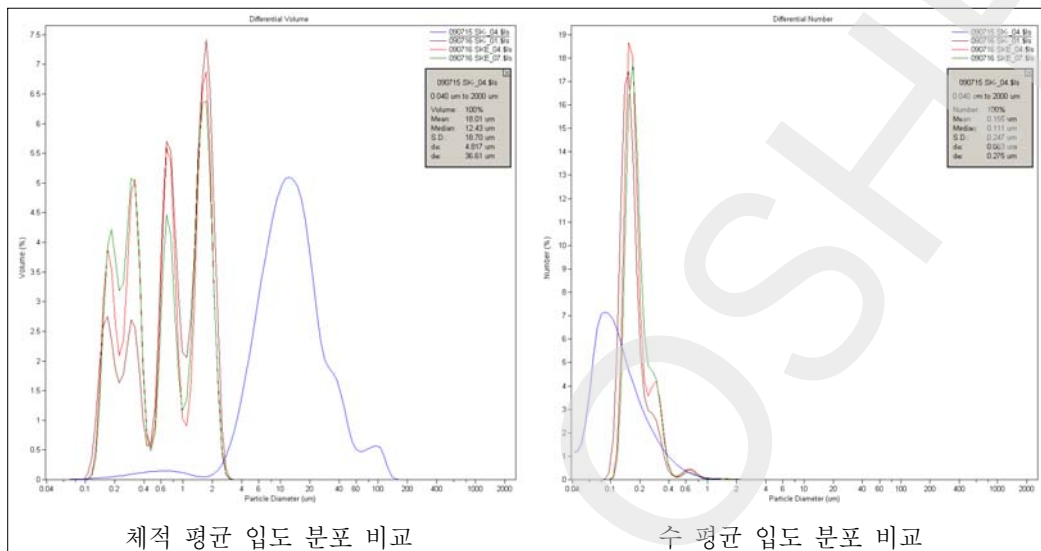
<표 12> 습식 레이저 회절에 의한 입도분석 결과(수평균)

횟수	FS1			FS2-1			FS2-2			FS2-3		
	10%	50%	90%	10%	50%	90%	10%	50%	90%	10%	50%	90%
1회	0.063	0.111	0.275	0.125	0.159	0.270	0.138	0.172	0.299	0.141	0.180	0.295
2회	0.060	0.160	0.232	0.127	0.158	0.260	0.136	0.166	0.296	0.126	0.157	0.281
3회	0.060	0.098	0.226	0.126	0.155	0.249	0.096	0.136	0.246	0.056	0.084	0.155
평균	0.061	0.123	0.2443	0.126	0.157	0.260	0.123	0.158	0.280	0.108	0.140	0.244

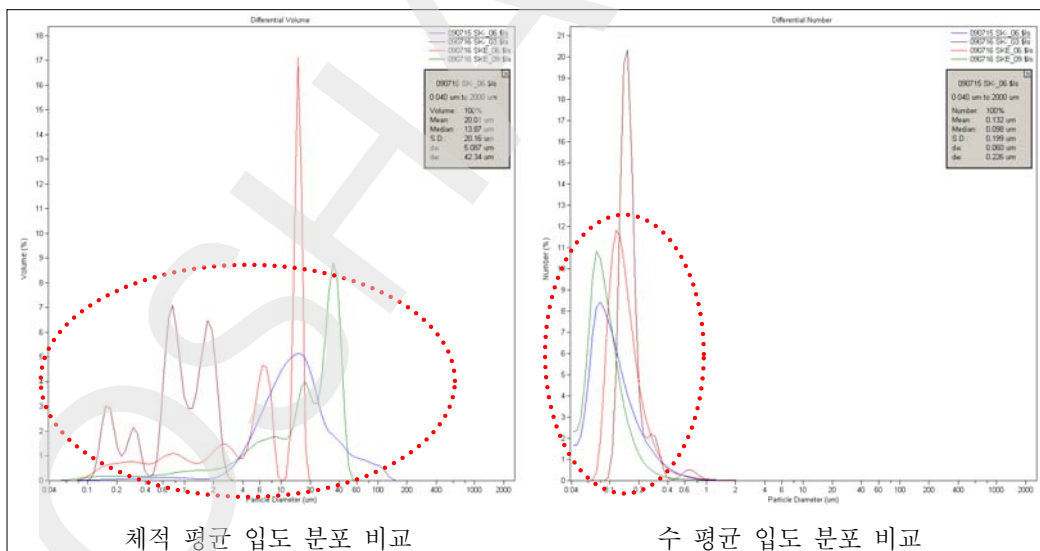


[그림 8] 습식 레이저 회절 분석에 의한 입도분석 결과(수평균)

다음 [그림 9], [그림 10]은 각 시료에 대하여 총 3회 측정 결과 중 초기측정 결과와 3번째 측정결과의 입도분포를 시료별로 비교한 것이다.



[그림 9] 시료별 1st 측정 결과 입도 분포 비교



[그림 10] 시료별 3rd 측정 결과 입도 분포 비교

그림에서 알 수 있듯이 마지막으로 갈 수로 큰 입도의 비중이 증가하나 수 평균으로 환산된 입도에서는 그 영향이 미비함을 알 수 있다. 따라서 황화철 슬러지의 경우 시료의 특성 및 입도분포 데이터의 해석 결과로부터 판단하건데 수평균 입도를 슬러지 상태 해당 시료의 입도 값으로 사용하는 것이 타당할 것으로 판단된다. 각 시료별 최종 평균 입도는 <표 13>과 같으며 평균입도값에는 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다.

〈표 13〉 황화철 슬러지 잔사의 입도분석 최종결과

입도[μm] ²⁷⁾	FS1	FS2-1	FS2-2	FS2-3
1	0.155	0.188	0.202	0.206
2	0.135	0.186	0.196	0.177
3	0.132	0.182	0.162	0.101
평균	0.141	0.185	0.186	0.161

2) 대상 시료별 가연성 성분분석 결과

4종류(FS1, FS2-1, FS2-2, FS2-3)의 시료에 대하여 시료 내 존재하고 있는 가연성 휘발분(탄화수소류)의 정성 및 정량 평가를 위하여 GC-MS 분석을 실시하였다. 그리고 사고 당시 탱크내 존재 하였을 것으로 추정되는 가연성 가스인 황화수소(H_2S)의 존재여부도 평가하였다.

27) 습식입도 분석에서 입자의 사이즈를 표현하는 방식으로는 Median값과 Mean값이 있다. Median값은 전체 입도분포(PSD : Particle Size Distribution)에서 측정된 입자 누적 50 %이하의 평균값을 지칭하며, Mean값은 전체 측정된 입자의 평균값을 나타내는 것으로 입도분포 특성(단분산, 다분산, bimodal distribution 등)에 따라서 두 값이 같을 수도 큰 차이를 보일 수도 있다. 본 측정결과와 경우 다분산 경향을 보이는 관계로 평균 입도값으로 Mean 값을 채택하였다.

〈표 14〉 황화철 잔사 슬러지의 GC-MS 분석결과

약어	검출 성분(CAS No.: GC%)	함량[%]
FS1	Octane(111-65-9 : 0.06), Nonane(111-84-2 : 0.027), Benzene(71-43-2 : 0.038), Toluene(108-88-3 : 0.02), Xylene(106-42-3 : 0.033)	0.091
FS2-1	-	-
FS2-2	-	-
FS2-3	-	-

최초 의뢰된 시료(FeS slurry)로부터 분취된 분석대상 시료(물+FeS slurry)에 추출용 용매(이황화탄소)를 사용하여 시료를 전처리 하였다. <표 14>에서 보는 바와 같이 FS1(화재 사고 전 채취된 황화철 슬러지 잔사)을 제외한 나머지 시료에 대해서는 기기의 분석한계 관점에서 의미가 있는 데이터는 얻어지지 않았다. 시료는 Gas chromatography, Mass 및 표준물질을 사용하여 정성 및 정량분석을 실시하였으나, 시료 자체의 불 균질성 및 수차례의 샘플링 등으로 인하여 상기 결과가 Knock-out drum의 FeS slurry내 휘발성물질의 함량을 정확히 대변한다고 볼 수 없으며, 상기 데이터를 사고당시 드럼 내 폭발분위기 형성 가능성 평가를 위한 기초데이터로 사용하기에는 다소 무리가 있을 것으로 판단된다. 그러나 녹아웃 드럼의 유지보수를 위한 개방 이후에 해당 드럼 내에 별도의 유기용제의 혼입이 없다고 가정할 수 있을 경우에는 <표 14>에서 측정된 값을 사고 당시 드럼내 휘발분의 최소 추정치로 근사하기위한 기준으로 사용하는 데에는 무리가 없을 것으로 판단된다.

〈표 15〉 황화수소 정량 분석결과

약어	FS1	FS2-1	FS2-2	FS2-3
함량 [%]	0.048	0.018	미량	0.007

GC-MS 분석에서와 동일한 4가지 시료에 대하여 Ion Chromatography를 이

용한 황화철 슬러지 잔사 내 잔류 황화수소 분석을 실시하였으며 그 결과는 <표 15> 와 같다. 가연성 휘발분 분석과는 달리 모든 시료에서 그 양의 정도는 틀리나 황화수소가 검출되었다. 그러나 휘발분 분석에서와 같이 시료의 불균질성 및 샘플링에 의한 오차발생으로 인하여 측정된 결과 값이 사고 발생 당시 드럼 내 존재 했을 황화수소의 양을 정확히 대변한다고 볼 수는 없을 것으로 판단된다.

3) 대상 시료별 열분석 평가 결과

(1) 시차주사열량분석(DSC)

4종류 시료의 온도변화에 대한 열적특성을 알아보기 위하여 시차주사열량분석을 실시하였다. 분석 장치의 특성 상 미량의 시료가 투입되기 때문에 시료에 포함되어 있는 다량의 물에 의한 영향을 최소화하기 위하여 원심분리에 의한 사전처리를 실시하였다. 사전처리 조건 및 분석 조건은 다음과 같다.

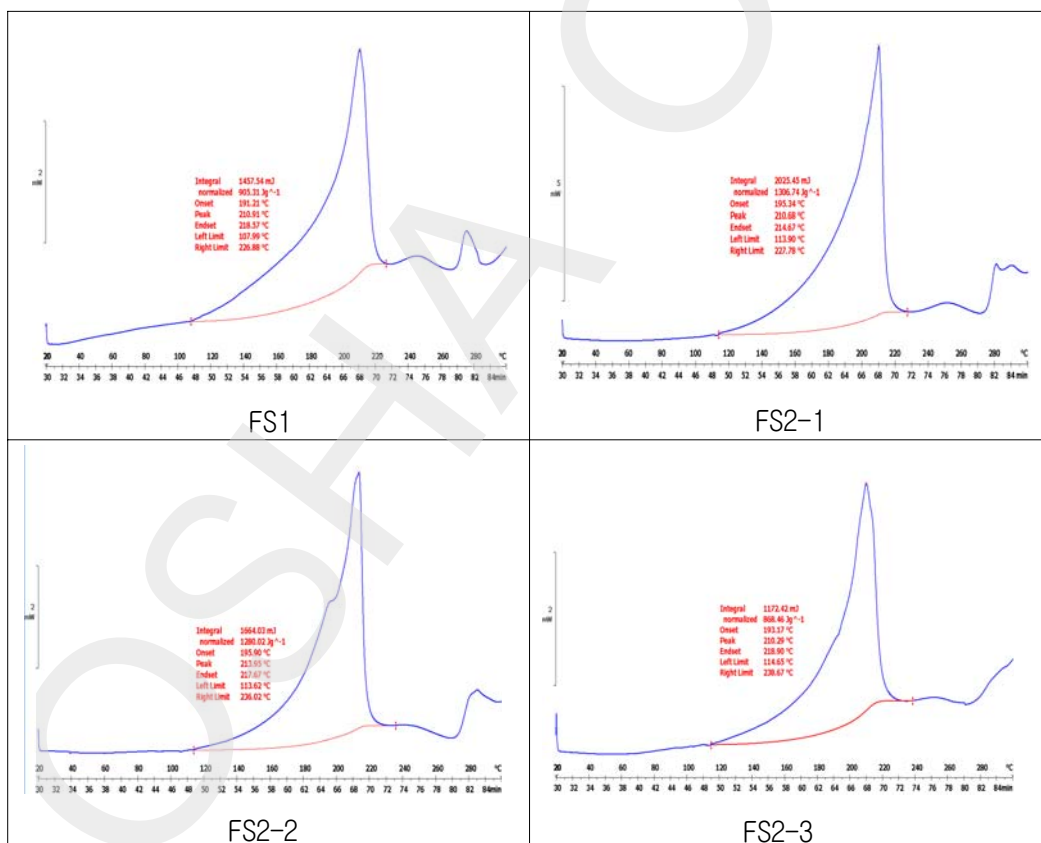
가) 사전처리 조건

- 처리방법 : 원심분리
- 제작사 : 한일과학산업주식회사(한국)
- 모델명 및 사양
 - Mega 17R (Tube Insert type)
 - 최대회전수 : 17,400 rpm
 - 최대 상대원심력 : $33,172 \times G$
 - 최대 허용 용량 : $6 \times 100 \text{ ml}$ (1 tube = 100 ml)
 - 온도 조절 범위 : $-20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$
- 조건 : 투입량 = 20 g, 원심력 = 20,000 G, 온도 = 25°C

나) DSC 분석조건

- 온도 Scan 범위 : (30 ~ 300) °C
- 승온속도 : 5 °C/min
- Crucible 조건 : Pierced cap, Al crucible
- 분위기 조건 : Air (Purge rate = 50 ml/min)

원심분리 종료 후 상등액을 분리한 고체 시료 중 일부를 불활성분위기가 확보된(산소농도 = 0.9 %) Glove box안에서 채취하여 분석을 실시하였으며, 그 결과는 <표 16> 및 [그림 11] 과 같다.



[그림 11] 전처리된 황화철 슬러지 잔사의 DSC 분석 diagram

〈표 16〉 전처리된 황화철 슬러지 잔사의 DSC 분석

	FS1	FS2-1	FS2-2	2-3
발열개시온도 [°C]	107.99	113.90	113.62	114.65
외삽발열개시온도 [°C]	191.21	195.34	195.90	193.17
구간최대온도 [°C]	210.91	210.68	213.95	210.29
발열량 [J/g]	905.31	1306.74	1280.02	868.46

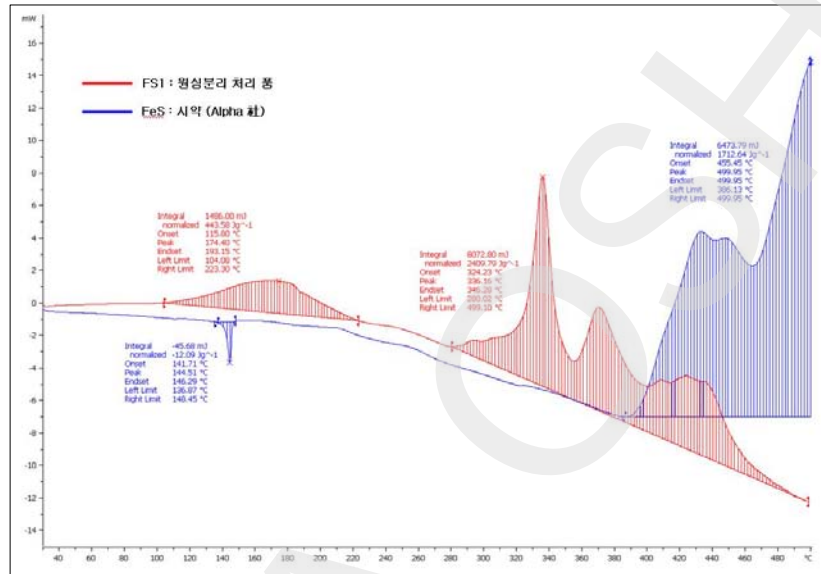
<표 16> 및 [그림 11]에서 알 수 있듯이 물을 포함한 100 °C 미만의 비점을 갖는 저비점 물질이 없어지는 온도(표의 발열개시온도를 의미함)에서부터 상당한 양의 발열이 관찰되었으며, 최대발열온도 및 발열량이 4종류의 시료에 대해서 비슷한 수준으로 나타났다. 지속적인 활성분위기를 유지하기 위하여 분석용 Crucible 상단에 구멍(pierced)을 뚫고 Air purge를 실시하였으며 샘플링 시료마다 함유된 수분의 차이가 있기 때문에 시료마다 발열량 크기에 차이가 발생했다. 일반적으로 발열 및 반응성이 비교적 큰 과산화물의 분해열(Benzoyl peroxide = 1043.38 J/g, Lauroyl peroxide = 1095 J/g)과 비교했을 때 수분에 의한 잠열 효과 등을 감안하더라도 해당 시료의 발열량은 상당한 것으로 볼 수 있다. 이 결과로부터 해당 시료에 포함되어 있는 황화철은 완전히 산화된 형태가 아니며, 사고발생 후의 시료 또한 100% 산화된 형태의 황화철은 아님을 추정할 수 있다. 의뢰된 시료가 순수한 FeS 형태의 황화철인지를 정성적으로 알아보기 위하여 시약 형태의 FeS 및 FS1을 동일한 조건에서 DSC 분석을 실시하였다.

〈표 17〉 순수 FeS 및 FS1의 DSC 결과분석

	1 st Peak			2 nd Peak		
	T _o [°C]	T _{peak} [°C]	Q[J/g]	T _o [°C]	T _{peak} [°C]	Q[J/g]
FS1	115.8	174.4	443.58	324.2	336.2	2 490.8
FeS ²⁸⁾	141.7	144.5	-12.1	455.5	499.9	1 712.6

28) 순수 FeS : 제조사=Alpha(미국), Purity = 99.09%, Lot. No = B04U009

두 시료간의 차이를 알아보기 위하여 DSC 온도 Scan 범위는 앞서 시료분석 조건보다 더 넓은 구간에서 실시하였으며, 그 결과는 <표 17> 및 [그림 12]와 같다.



[그림 12] 순수 FeS 및 FS1의 DSC 분석결과 diagram

일반적으로 석유정제공정에서 생성되는 황화철 관련 물질들은 FeS형태로만 있지 않으며 FeS, FeS₂, Fe₃S₄ 및 FeO(OH)형태의 산화철 형태로도 존재할 수 있다. 측정 결과에서 볼 수 있듯이 의뢰된 시료와 순수 FeS는 시험된 조건에서 아주 상이한 결과를 보였다. 따라서 의뢰된 황화철 슬러지 잔사는 순수한 FeS 형태의 황화철 혼합물이라고 볼 수는 없을 것으로 판단된다. 물론 저온에서 발생하는 발열 peak이 시료 내 포함된 탄화수소류에 기인한 것이라고 볼 수 있으나 이를 고려하더라도 300 °C이상의 고온에서 보이는 열적 변화 형태가 두 물질이 동일한 물질이라고 보기는 어렵다. 좀 더 자세한 비교를 위해서는 X선 회절에 의한 성분분석 등이 이루어져야 하나 본 위험성평가 보고서에서는 집합된 형태의 황화철 슬러지 잔사의 특성을 평가의 주요 대상으로 하기 때문에 의 슬러지내 포함된 황화철의 형태를 규명하는 것은 포함시키지 않았다.

(2) 열중량분석(TGA)

DSC 분석에서와 동일한 전처리 절차를 거친 4종류의 시료에 대하여 열중량 분석(TGA)과 분석 시 발생하는 Gas의 성분을 알아보기 위하여 MS(Mass Spectroscopy)분석을 동시에 실시하였다. TGA 및 MS 분석 조건은 아래와 같다.

가) TGA 분석조건

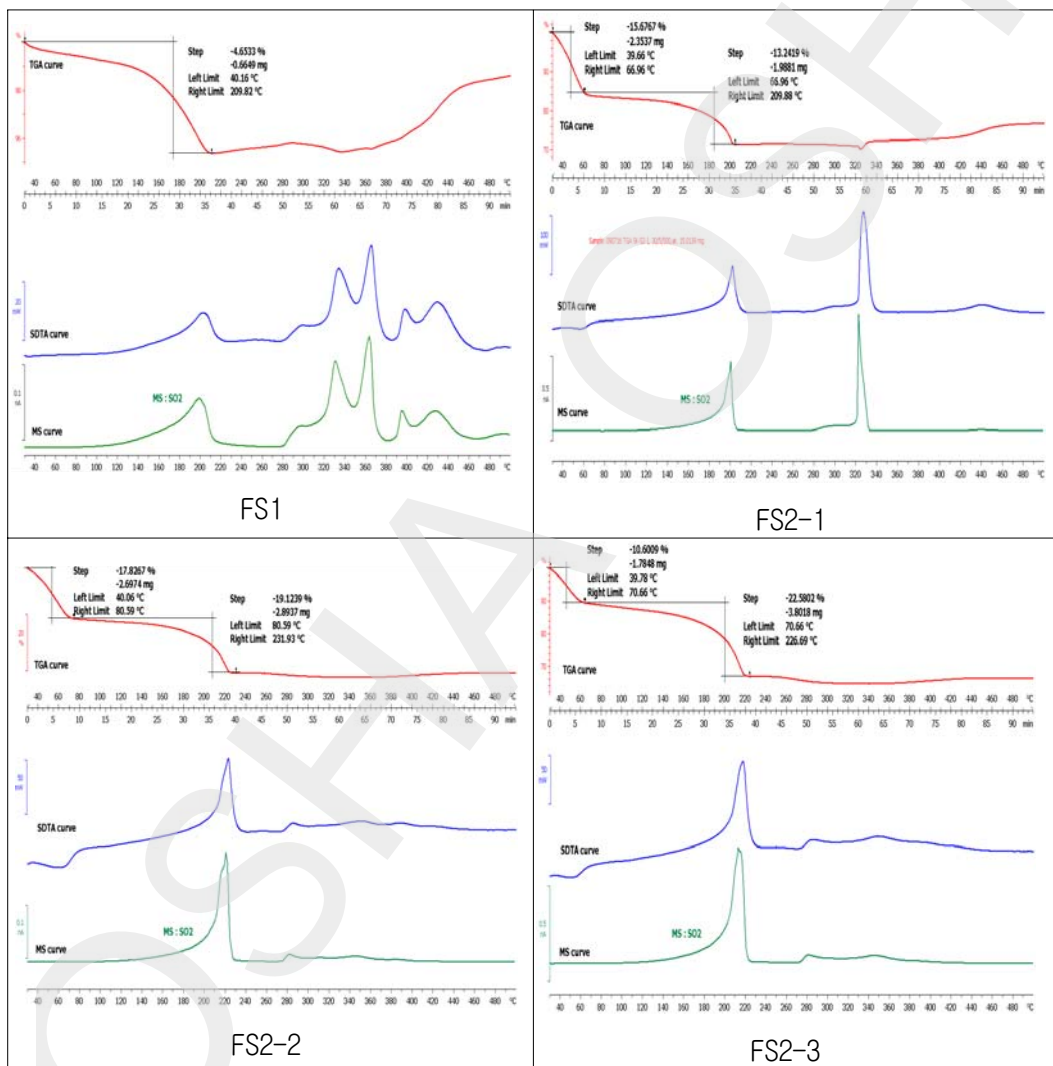
- 온도 Scan 범위 : (30 ~ 500) °C
- 승온속도 : 5 °C/min
- Crucible 조건 : Open cap, Al₂O₃ crucible
- 분위기 조건 : Air (Purge rate = 50 ml/min)
- MS 분석조건 : Gas 전달 Line 온도 = 200 °C

<표 18>은 4종의 시료에 대한 TG-MS 분석 결과를 요약한 것이다. FS1을 제외하고 대략 30% 전후의 중량감소가 보인다. 특이한 것은 FS1의 경우 200 °C 이후에 약 3 %의 중량 증가를 보이는데, 이는 산화에 의한 것으로 추정된다. [그림 13]은 각각의 시료에 대한 TGA Diagram과 동시에 진행된 MS분석에 의한 SO₂ 가스 검출을 도시한 것이다. 모든 시료에서 SDT curve에서 발열이 관측되는 200 °C를 전후해서 이산화황가스의 검출이 관측되며, FS1과 FS2-1의 경우 300 °C 이후에서 다시 이산화황 가스의 검출이 보인다.

〈표 18〉 전처리된 황화철 슬러지 잔사에 대한 TG-MS 분석결과 요약

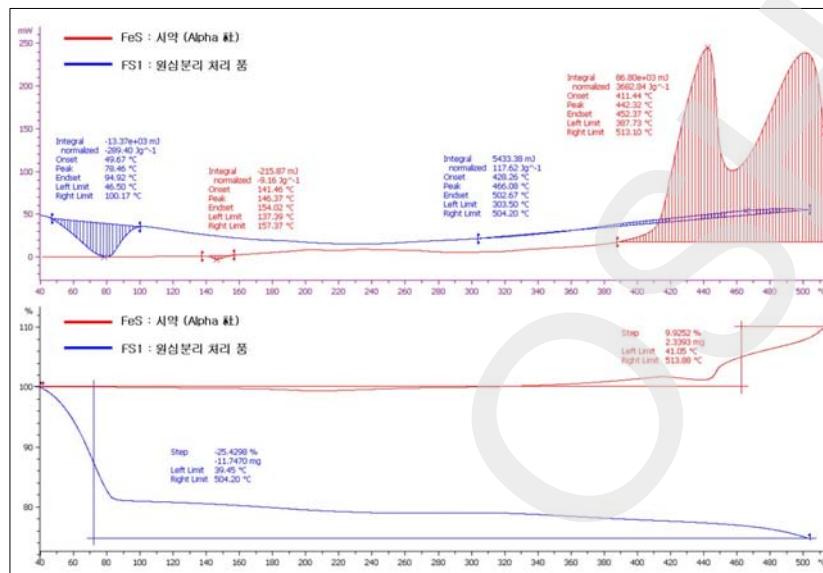
	FS1	FS2-1		FS2-2		FS2-3	
온도범위[°C]	30~210	30~67	67~210	30~81	81~232	30~71	71~227
질량손실율[%]	5	16	13	18	19	11	23
발생가스	SO ₂	SO ₂		SO ₂		SO ₂	

특히 이 구간에서는 SDT와 TG를 동시에 보면 정도의 차이는 있으나 발열과 중량의 증가가 동시에 일어나고 있음을 알 수 있다. 이는 황화철 슬러지 잔사의 산화반응에 의한 것으로 추정된다.



[그림 13] 전처리된 황화철 슬러지 잔사의 TGA 분석 결과 Diagram

DSC와 동일하게 TG에 대해서도 순수 FeS와 비교하여 분석을 실시하였다. [그림 14]는 두 시료에 대한 TGA 분석결과 Diagram이다.



[그림 14] 순수 FeS 및 FS1의 TGA 분석결과 diagram

결과에서 순수 FeS의 경우 FS1과 달리 약 140 °C를 전후로 약간의 흡열(약 9.1 J/g)이 보이다가 400 °C를 넘어서면서 큰 발열(약 3700 J/g)을 나타내었다. TG에서 관측되는 발열은 SDT에 의해 관측되는 것으로 DSC에 비해서 정확도가 떨어지기는 하지만 두 시료의 비교를 위한 정성적인 변화의 기준으로 는 문제가 없다. 두 시료의 TG결과를 비교하면 FS1의 경우에는 약 90°C 이전에 급격한 중량변화를 보인 후에 종결점(500 °C)까지 꾸준한 중량감소(25 %)를 보였다. 그러나 FeS의 경우 400 °C이전에는 큰 중량감소를 보이지 않으며 이후 종결점(500 °C)까지 발열과 함께 약 10 %의 중량 증가를 보였다. 또한 그림에는 표시되지 않았으나 동시 진행된 MS 분석결과 앞서 진행된 MS 분석결과와 동일하게 발열이 관측되는 400 °C 이후에 이산화황가스의 검출이 관측되었다. 이는 DSC 분석에서와 유사하게 FS1이 순수FeS와는 다른 물질이라는 것을 간접

적으로 입증하는 근거가 된다. 지금까지의 열분석 결과를 보면, 분석 장비의 특성 때문에 비록 소량의 시료를 사용하여 대표성에 대한 문제가 있기는 하지만 의뢰된 시료가 순수 FeS와는 다르며, 정도의 차이는 있으나 모든 시료가 Air 분위기에서 산화에 의한 발열 및 이산화황 가스의 발생이 있었다는 것이다. 물론 발생된 이산화황가스가 시료 내에 존재하고 있는 일부 황의 산화에 의한 것일 수도 있으나 시료의 외관과 공기 중 장기간 방치 시 붉은색의 녹이 발생하는 것으로 추정하건데 해당 시료는 공기 중에서 반응하여 일정량의 발열을 발생할 수 있는 황화철 혼합물이라고 볼 수 있다.

2. 폭발분위기 형성 가능성 평가

슬러지 상태의 시료에 포함되어 있는 가연성 물질의 양과 사고당시 녹아웃 드럼 내의 상태를 분석하여 슬러지에 포함되어 있는 가연성물질에 의한 폭발분위기 형성 가능성을 평가하였다. 근본적으로 폭발한계는 표준시험방법 및 측정장치를 사용하여 측정하는 것이 가장 정확하나 분석 대상 시료의 상태가 상당량의 물을 포함하고 있으며 본래의 슬러지 형태로 실시된 정성적 폭발한계 측정 시험에서 폭발로 보이는 현상은 관찰되지 않았다. 따라서 정성분석 결과와 가정을 사용하여 사고당시 황화철 슬러지 잔사에 의한 녹아웃 드럼내의 폭발분위기 형성가능성을 평가하였다.

1) 황화철 슬러지 잔사 내 가연성물질의 폭발한계 추산

시료 내에 포함되어 있는 가연성물질은 분석기기의 분석한계 내에서 신뢰할 수 있는 정밀도를 갖는 것으로 <표 14>와 같다. 검출된 5종의 물질은 순수 탄화수소류이며, 기본특성 평가에서 검출된 황화수소는 정량평가에 한계가 있어서 혼합물 폭발한계 추산과정에서 황화수소의 기여도는 무시하고자 한다. <표 19>는 검출된 물질들에 대하여 혼합물의 폭발한계 추산을 위하여 필요한 기본적인 특성값들을 나타낸다. 정성분석결과와 <표 19>에서 주어진 폭발한계 값을 사용하여 르샤틀리에 법칙을 적용하면 혼합물의 폭발한계 값을 추정할 수 있다. 이를 위해서는 다음과 같은 몇 가지 가정이 필요하다. 우선 폭발분위기를 형성할 수 있는 가연성혼합물은 분석결과에 의해서 벤젠 등 5종에 한하며, 녹아웃 드럼 내에서 슬러지 상부로 증발된 가연성 혼합물은 이상기체의 거동을 보인다고 가정한다. 물론 실제로는 수분의 증발에 의한 영향 및 증발된 구성 성분간의 관계를 고려하면 실제기체는 이상기체의 거동을 보이지 않을 수 있다.

〈표 19〉 폭발한계 추정을 위한 탄화수소류의 기본 특성치²⁹⁾

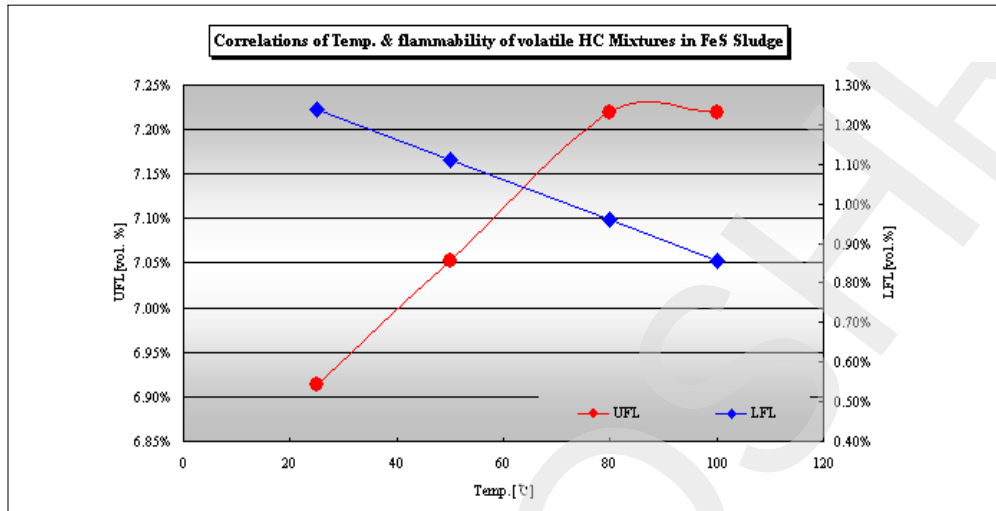
	Benzene	Toluene	Xylene	Octane	Nonane
CAS No.	71-43-2	108-88-3	108-38-3	111-65-9	111-84-2
Chem. Structure	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₁₈	C ₉ H ₂₀
Mw [g/mol]	78.11	92.14	106.16	114.22	128.2
Density [g/ml]	0.8765	0.8669	0.864	0.703	0.718
Boiling point[°C]	80.09	110.58	139	125.68	150.82
$\Delta H_{\text{combustion}}$ [kJ/mol]	3135.6	3733.9	4331.8	5074.1	5685.1
$\Delta H_{\text{vap.}}$ [kJ/mol]	30.75	33.59	36.33	34.77	37.15
LFL[%]	1.4	1.2	1.1	0.8	0.7
UFL[%]	7.1	7.1	6.0	6.5	5.6

그러나 본 보고서에서는 사고당시 슬러지 내 잔류 가연성물질에 의한 폭발 분위기 형성 가능성 평가가 주된 목적이기 때문에 이러한 기체의 실제 거동을 규명하는 것은 검토에서 제외하였다. 또한 수분은 폭발에 있어서 불활성물질로써의 역할이 크기 때문에 보수적인 관점에서는 수분을 제외한 분석결과가 더 안전하다고 볼 수 있다.

[그림 15]는 이렇게 산출된 황화철 잔사 슬러지 내 가연성 혼합물의 온도에 따른 폭발한계 추산결과를 보여준다. 폭발하한값은 연소열, 온도 및 폭발하한치의 관계식에 의해서 산출된 값이며, 폭발상한값은 실험적으로 유도된 폭발한계와 온도와의 관계(100°C 증가 시 8% 씩 증가)를 사용하였다.³⁰⁾

29) Density : 25°C의 값, LFL & UFL : 측정값(CPH), $\Delta H_{\text{combustion}}$: 25°C에서 연소열(CHP), : 끓는점에서 증발잠열, CHP : Chemical Properties Handbook, McGraw-Hill, 1999)

30) 화학공정안전, 동화기술



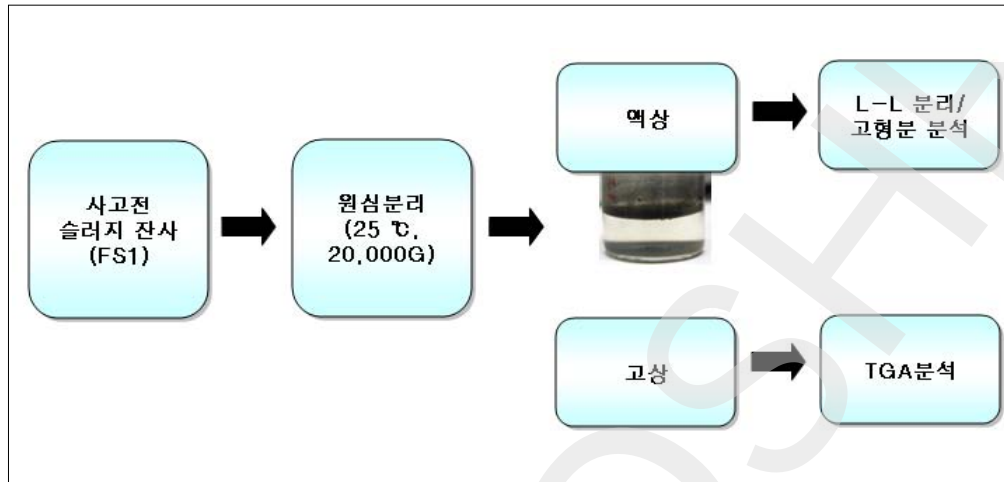
[그림15] 온도에 따른 황화철 슬러지 내 잔류 탄화수소의 폭발한계 추정

폭발하한치는 온도에 따라서 0.857 %(100 °C)에서 1.240 %(25 °C)의 범위를 보였으며, 폭발상한치는 6.914 %(25 °C)에서 7.219 %(100 °C)의 범위를 보였다.

2) 물질수지에 의한 녹아웃 드럼 내 가연성 물질의 양 추산

(1) 슬러지내 가연성 혼합물의 양 추정

사고조사보고서에 의하면 사고발생 당시 녹아웃 드럼 내에는 제거하지 못한 슬러지가 상당량 잔류되어 있었다. 이러한 슬러지 내에는 가연성 탄화수소 류가 함침 되어 있었을 것으로 추정된다. 따라서 사고조사보고서의 내용 및 시료의 전처리를 통하여 사고당시 녹아웃 드럼내에 잔류하여 폭발분위기 형성에 기여할 수 있는 휘발성 물질의 양을 추산하여 앞서 추산된 폭발범위를 형성할 수 있는지를 평가하였다. 물질수지를 위한 시료(FS1)의 처리 과정은 [그림 16]과 같다.



[그림 16] 물질수지를 위한 시료처리 절차

사고 전 채취한 슬러지인 FS1을 원심분리기를 이용하여 고상과 액상으로 분리한 후에, 액상은 액-액 분리를 실시하여 유분과 수분층으로 분리(그림 내 바이엘 상단과 하단)하여 각각에 대하여 건조중량 분석에 의한 고형분 분석을 실시하였다.

〈표 20〉 물질수지를 위한 황화철 슬러지 잔사 처리 결과

CF처리		액-액 분리		TGA분석	
액상	3.617 g	유분	0.145 g	유분	1.120 g
고상	18.327 g	수분	3.259 g	수분	3.541 g
Total	21.944 g	고형분	0.213 g	고형분	13.666 g
		Total	3.617 g	Total	18.327 g

고상은 원칙적으로 칼피셔 등에 의한 수분 분석을 실시하여 유분과 정량적으로 분리하여 분석해야 하나 해당 장비를 보유하지 않은 관계로 TGA를 이용하여 추산하였다. TGA는 질소 purge 분위기하에서 실시되었으며, 보수적인 관점에서 120 ℃이하의 수분으로 간주하고 그 이상의 감소분을 유분으로 추정하

였다. 이렇게 산출된 결과는 <표 20>과 같으며 수분이 포함되지 않은 황화철 잔사(불활성화를 위하여 살수를 시행하기 전)내에 포함된 유분의 함량은 약 8.35 %에 해당하며, 시료내에 포함된 수분의 양을 고려할 경우 슬러지내의 약 5.7 %의 유분, 즉 가연성 탄화수소가 존재한다고 추정할 수 있다.

(2) 사고발생 전 녹아웃 드럼내의 상부 체적 산출

사고조사 보고서에 의하면 황화철 슬러지 잔사가 채취된 녹아웃 드럼은 <표 21>과 같은 설계사양을 갖는다.

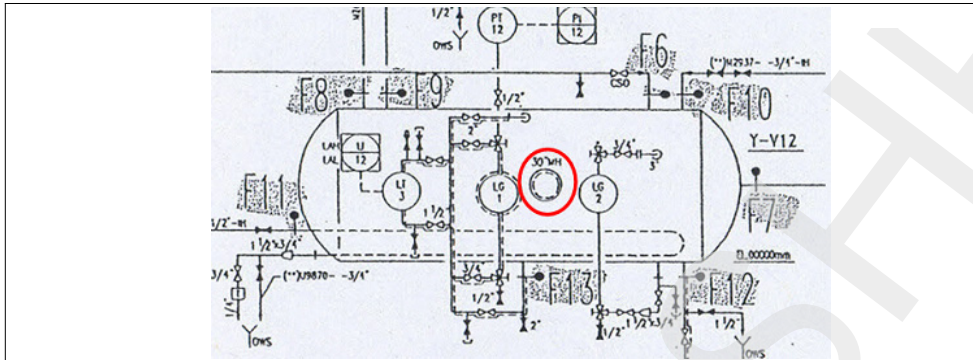
<표 21> 사고발생 녹아웃 드럼의 설계 사양

용량	압력(kg/cm ²)		온도(℃)		사용재질	설치년도 (사용년수)
	운전	설계	운전	설계		
2,140mm내경 8,720mm길이 10.5mm두께	- 0.2	1.75	35	455	본체 : A285C 부속품 : A-105-1	1968년 (41년)

보고서에 의하면 총 15 drum의 슬러지를 녹아웃 드럼으로부터 제거되었으며, 이중 6 drum은 사고발생 전날 녹아웃 드럼으로부터 제거되었다고 했다. 또한 개의 drum에 약 (10 ~ 15) kg의 bag이 (4 ~ 5)개가 투입된 것으로 조사되었기 때문에 사고발생 전 녹아웃 드럼 내에 존재하였던 슬러지는 약 9 drum에 해당되는 것으로 추정된다. 따라서 슬러지의 밀도(약 1.63 kg/L(측정값))로부터 녹아웃 드럼(Hemisphere head가정) 상부의 부피를 추산하면 약 36m³이 된다.

앞서 계산된 폭발한계값을 이용하면 녹아웃 드럼 내에 폭발분위기를 형성하기 위하여 존재해야 하는 탄화수소의 범위는 약 (1.9 ~ 8.9)kg이 된다.³¹⁾ 잔류 슬러지양과 유분함량으로부터 추산되는 사고발생 당시 녹아웃 드럼내의 가연성 탄화수소의 양은 약 16.9 kg이 된다.

31) 해당 증기가 이상기체의 거동을 따르며 25 ℃, 1기압의 조건을 가정하여 산출된 값임.



[그림 17] 녹아웃 드럼의 평면도

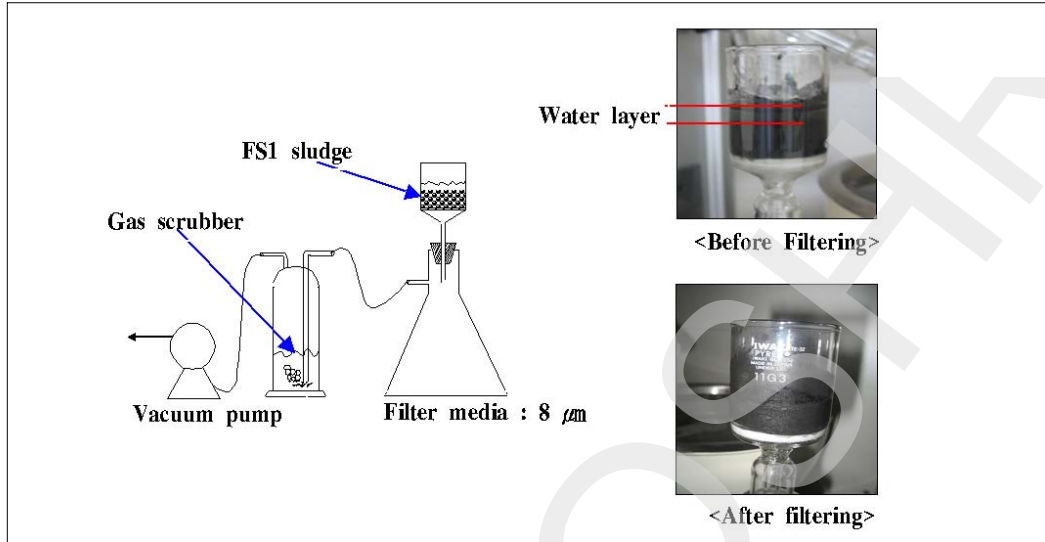
만일 이중에서 (11.2 ~ 52.6) %가 증발한다면 녹아웃 드럼내부는 충분히 폭발성 분위기를 형성 할 수 있다. 물론 탱크 내 잔류 탄화수소 중에서 53%이상이 증발한다면 폭발상한을 벗어나기 때문에 폭발이 발생하지 않을 수 있으나, 맨홀의 개방이나 다른 조작(살수에 의한 내부 강제 순환)으로 인하여 외기의 공기가 유입되면 순간적으로 폭발분위기가 형성될 가능성이 있다고 볼수 있다. 물론 사고발생 전 슬러지를 침적하고 있었던 물의 상태, 슬러지의 부분적인 대기노출 정도에 대한 정보와 드럼의 내외부로 환기에 대한 상태가 정확하지 않기 때문에 제한적인 실험적 결과 및 이론적인 가정을 전제로 하여 추산된 지금까지의 결과가 사고발생 당시 녹아웃 드럼의 모든 상황을 대변한다고 할 수는 없다. 그러나 실제 열분석 및 분리 등의 조작을 위한 실험과정에서 수행된 칭량(weighing)과정에서 상온에서도 상당히 빠른 속도로 휘발되는 성분이 있는 것이 정성적으로 관찰되었다. 이는 실제적으로 TGA에서 분석되지 않은 더 휘발성이 높은 가연성물질이 드럼내부에 존재했을 가능성을 보여주는 것이다. 따라서 물의 증발에 의한 폭발특성 감소 영향이 있기는 하지만 분위기 형성을 위한 탄화수소가 드럼 내에 충분히 존재했다는 실험적 결과로부터 경우에 따라서는 사고발생 당시 드럼 내부는 폭발성 분위기를 형성했을 가능성이 있다고 판단된다.

3. 황화철 슬러지 잔사의 산화반응성 검토

황화철의 잠재적 위험성은 오래전부터 알려져 왔고, 이를 방지하기 위한 여러 가지 방법들도 제안되었으며 이에 대한 내용은 개요 부분에서 개략적으로 언급하였다. 문헌에 의하면 황화철은 공기와 접촉 시 자신의 산화반응에 의해 발생된 축열로 인하여 백열(白熱)현상을 보이며 인근의 인화성 물질의 연소를 촉발할 수 있음이 보고되고 있다. 본 위험성평가의 대상이 되는 시료는 『1. 황화철 슬러지 잔사의 기본특성 평가』에서 살펴 본 바와 같이 순수한 FeS와는 다른 특성을 보였다. 따라서 본 Part에서는 의뢰된 시료(황화철 슬러지 잔사 중 사고 전 채취 시료인 FS1, 이하 FS1이라 함)에 대하여 산화반응성 정도를 평가함으로써 해당 시료가 사고당시 녹아웃 드럼 내에서 착화 원으로써 기여했을지 여부에 대한 가능성을 검토하였다.

1) 시료의 전처리 및 기본특성 평가

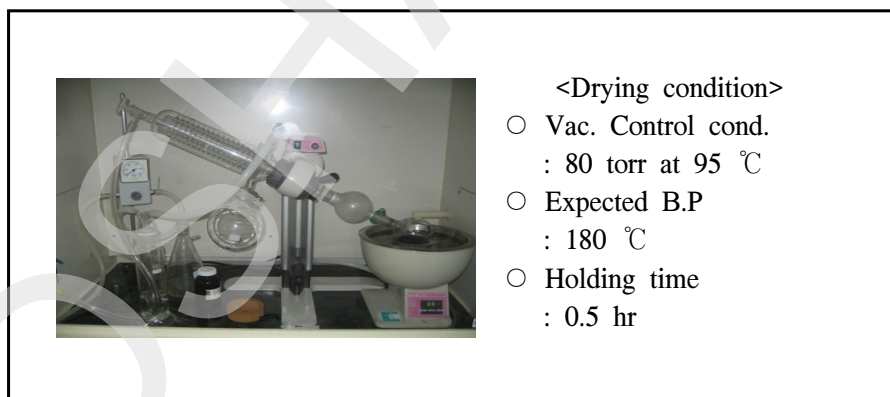
앞서 실시한 황화철 슬러지 잔사에 대한 기본 평가에서 sludge 형태의 시료는 상온에서 공기중에 노출되었을 때 특이한 반응성을 보이지는 않았다. 그러나 사고 발생 당시 녹아웃 드럼내의 상태에 대한 정보가 불확실한 상태에서 해당 슬러지의 반응성이 없다고 단정하기는 어려울 것으로 판단된다. 또한 평가 대상 시료가 순수한 FeS가 아닌 것으로 판단되기 때문에 해당 시료의 공기중 반응성과 관련된 특성을 순수 FeS의 반응특성으로 귀속시키는 것 또한 무리가 있다. 따라서 시료가 물이 존재하지 않는 건조된 형태로 대기 중에 노출되었을 때 어떠한 반응 특성을 보이는가를 알아보기 위하여 별도의 전처리를 실시하고 전처리된 시료에 대한 기본적인 특성을 평가할 필요가 있다.



[그림 18] 산화성 검토를 위한 FS1 전처리(여과) 장치

(1) 진공여과 및 건조

FS1 시료를 진공여과(Vacuum filtration)를 실시한 후에 Lab. scael의 증류장치를 이용하여 감압 증류에 의한 건조를 실시하였다. [그림 18] 및 [그림 19]는 전처리를 위한 여과장치 및 증류장치의 모식도이다.



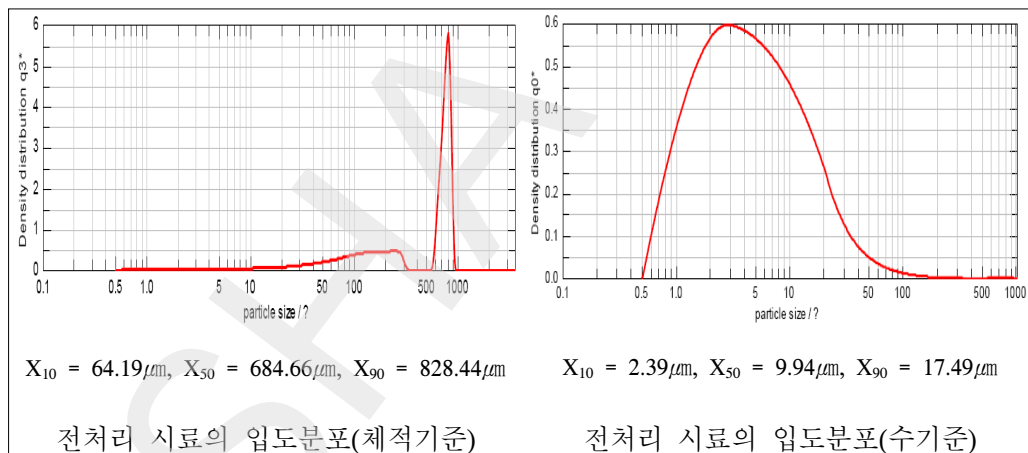
[그림 19] 산화성 검토를 위한 FS1 전처리(건조) 장치

(2) 건식입도 분석 및 열분석

황화철의 산화반응은 표면에 있는 황과 산소가 반응하여 산화철이 되는 것으로 입자의 특성(크기 및 표면형태)에 따라서 그 반응성이 크게 영향을 받을 수 있다. 일반적으로 슬러지 형태의 물질은 여과 후 건조를 실시하게 되면 응집에 의하여 처리 전 물질이 갖는 1차 입자(Primary particle)보다 큰 2차입자(Secondary particle)가 생성된다. 별도의 분쇄를 실시하지 않는 경우 생성된 2차입자가 해당 시료의 입도관련 특성을 대표하기 때문에 전처리 이후 시료에 대한 입도 및 열분석 특성을 재 평가할 필요가 있다.

가) 건식입도 분석

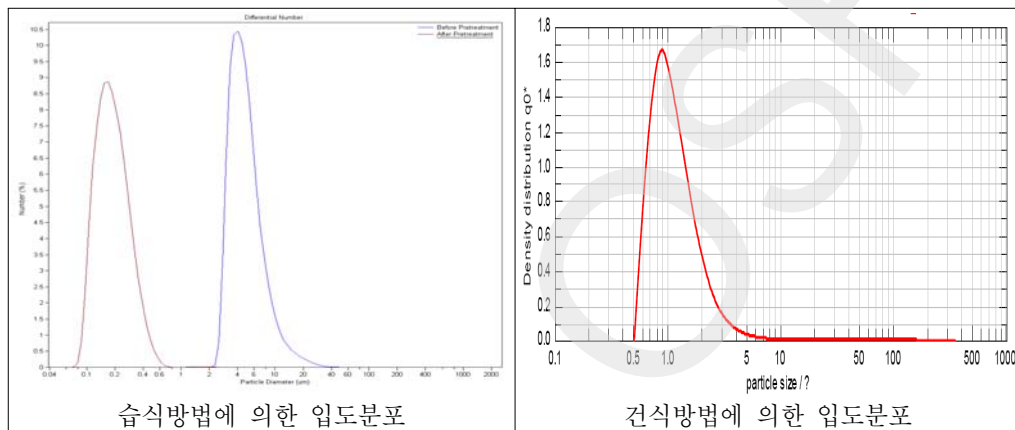
레이저 회절을 이용한 건식입도 장치를 사용하여 여과 후 건조된 시료에 대한 입도분석을 실시하였으며, 그 결과는 [그림 20]과 같다.



[그림 20] 레이저회절에 의한 전처리 시료의 건식입도분석결과

전처리 실시 후의 시료입자는 체적 및 수 기준입도분포 두 경우에서 모두 증가된 결과를 보였다. 이는 입자간 응집에 의한 것으로 습식분석에 의한 평균 입도(4종 시료의 수평균 입도 : $0.14\mu m \sim 0.18\mu m$)보다 약 90 배 정도 증가한 것이다. 체적기준 입도분포를 보면 $500\mu m$ 이상의 입자가 보이는 것으로 보아 응

집에 의한 입도증가가 발생했음을 간접적으로 추정할 수 있다. 물론 분석 방식에 의한 측정입도의 차이가 발생할 수 있으나 이는 순수 FeS의 입도분석 결과를 고려하더라도 전처리 실시 후 입도의 증가가 입자간 응집에 의한 것이라고 판단할 수 있다. <표 22> 및 [그림 21]은 순수 FeS에 대한 습식 및 건식 입도 분석 결과(수평균입도)를 나타낸다.



[그림 21] 분석방법에 따른 순수 FeS의 입도분포 비교

[그림 21]에서 볼 수 있듯이 건식 방식이 습식 방식에 비해서 비교적 넓은 분포를 보이기는 하나 이는 입자간 응집에 의한 것으로 습식분석에서도 전처리를 실시하지 않을 경우(파란색 선)는 큰 입도를 보였다.

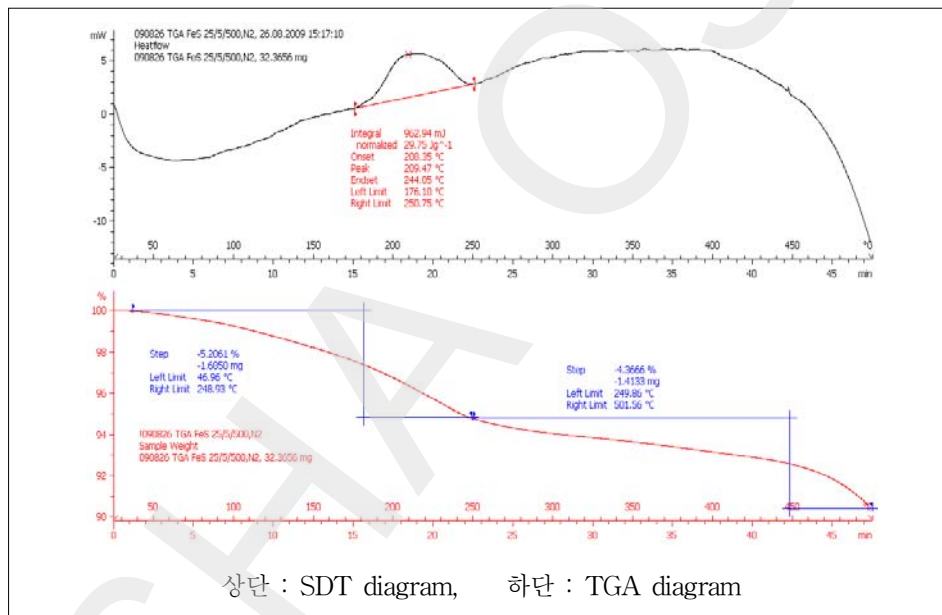
<표 22> 분석방법에 따른 순수 FeS의 입도분석 비교

	습식 레이저 회절			건식 레이저 회절		
	X ₁₀	X ₅₀	X ₉₀	X ₁₀	X ₅₀	X ₉₀
평균입도[μm]	0.115	0.183	0.325	0.64	1.22	1.79
비고	전처리 : Sonic 60 min 분산매 : water 분산제 : NaPyP(Sodium pyrophosphate)			전처리 미 실시. 분산압력 : 4.0 barG		

<표 22>에서 보인바와 같이 측정 방식에 따라서 평균입도에 변화가 있기는 하지만 그 정도는 슬러지 전처리 전후에 발생한 입도변화와는 큰 차이가 있다. 이상의 결과에서, 측정방식에 의한 입도증가(수 평균 입도 기준 약 6배)를 고려하더라도 전처리에 의한 평균입도의 증가는 발생함을 알 수 있다.

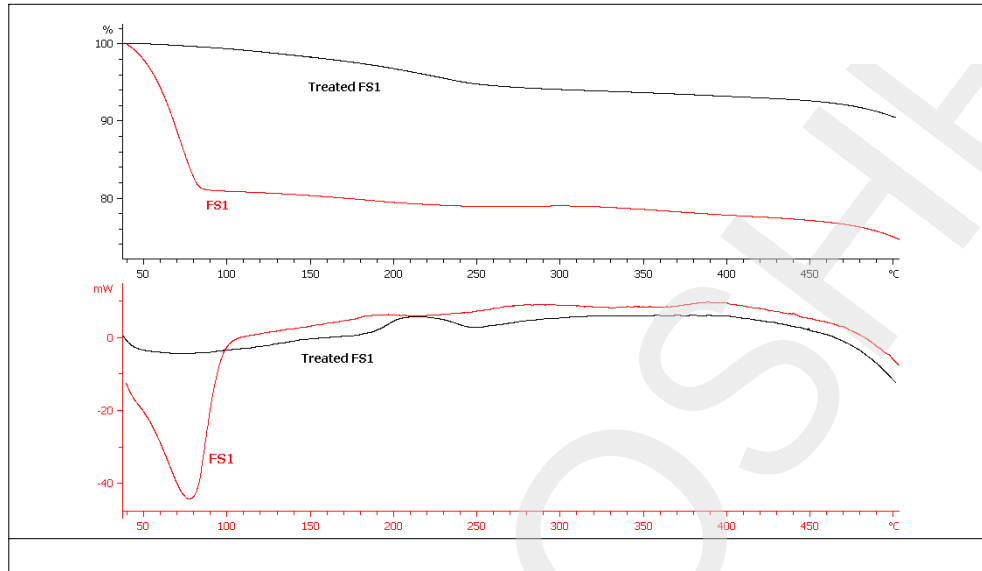
나) 열분석

산화시험을 위하여 전처리된 시료의 열적 특성을 평가하기 위하여 TGA 분석을 실시하였다.



[그림 22] 전처리 시료의 TGA 분석결과 Diagram

[그림 22]은 전처리를 실시한 시료의 열중량분석(TG & SDT)결과를 나타낸다. 중량변화(전처리 실시에 의한 휘발분 감소)를 관찰하기 위하여 질소분위기에서 측정되었으며, 전처리 실시 전 시료보다 중량변화율이 감소(평균 30 % → 10 %)하였다. [그림 23]은 전처리 FS1에 대하여 전처리 전후의 TGA 분석 결과를 비교한 것이다.



[그림 23] 순수 FeS의 TGA 분석결과 Diagram(N₂, Al₂O₃ crucible)

전처리 후 시료의 경우, 질소분위기에서 측정되었음에도 불구하고 SDT 결과에서 200 °C 부근에서 미세한 발열이 관찰되는데, 이는 미확인 잔류 유기물질의 분해에 의한 것이거나, 시료 내 황화철과 유리황(Isolated Sulfur)의 반응에 의한 다른 형태의 황화철 형성에 기인하는 것으로 추정된다.

이상의 결과에서 전처리를 통해서 입도의 변화는 발생했으나, 열분석 결과에서 휘발분의 감소에 의한 차이를 제외하고 전처리 전후에 특이할 만한 열적특성변화가 관찰되지 않았기 때문에 전처리에 의한 황화철 슬러지 잔사의 특성에 큰 변화는 없었다고 판단 할 수 있다.

2) 전처리된 시료의 강제 산화시험

고압시차주사열량분석(HP-DSC) 및 열안정성시험기를 사용하여 전처리된 시료의 반응성 분위기(공기)하에서의 민감성을 평가하였다.

가) 고압시차주사열량분석

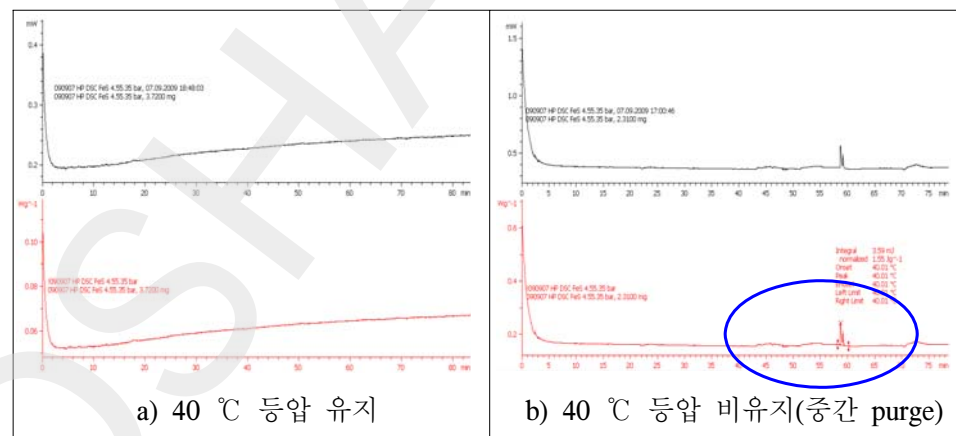
○ 분석장비 및 분석조건



- 분석장비
 - 제작사 : METTLER TOLEDO
 - Model : HP DSC827
 - Temp. Range : (22 ~ 700) °C
 - Pressure Range : (0 ~ 10) MPa
 - Heating rate : (0.1 ~ 50) °C/min
 - Temp. accuracy : ± 0.2 °C
 - Temp. reproducibility : ± 0.1 °C
 - Measurement range : 700 mW
- 분석조건
 - Crucible :
 - Heating mode : Isothermal(40°C)
 - Pressure : (0.45 ~ 0.54) MPa
 - Measurement range

[그림 24] 고압시차주사열량분석기(HP-DSC)

○ 결과



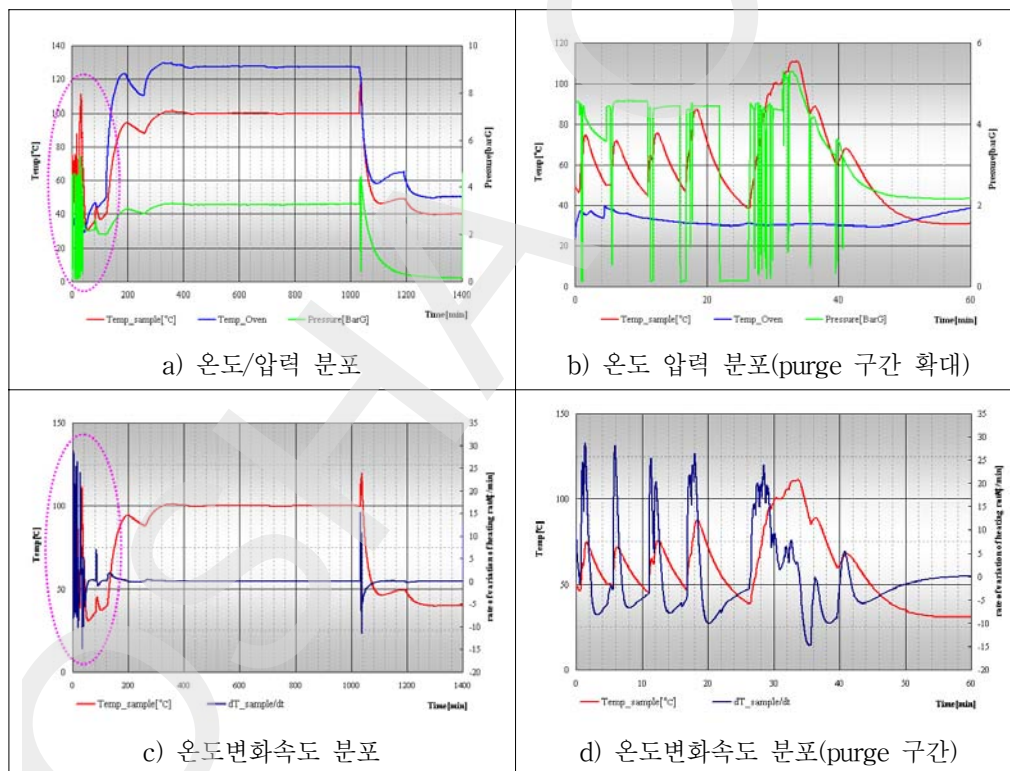
[그림 25] 전처리 시료에 대한 HP-DSC 분석 Diagram

[그림 25]은 전처리 후 시료를 HP-DSC를 이용하여 일정온도에서 공기로 가

압한 후 시간에 따른 열량 변화를 관찰한 것이다. a)는 등압을 계속 유지한 것이고 b)는 도중에 잠시 purge를 실시하여 압력변화를 일시적으로 준 것이다. 일정압력을 유지하는 경우에는 발열로 보이는 peak이 보이지 않았으나, 일시적인 압력변화(purge)가 발생한 경우 적지만 발열 현상([그림 25] b)의 파란원 부분이 관찰되었다.

나) 열안정성기 시험

비교적 많은 시료의 투입이 가능한 열안정성시험기를 사용하여 소량의 시료를 사용한 열분석 시험 결과를 보완하고 가압 및 변화(purge)에 의한 영향을 평가하였다.



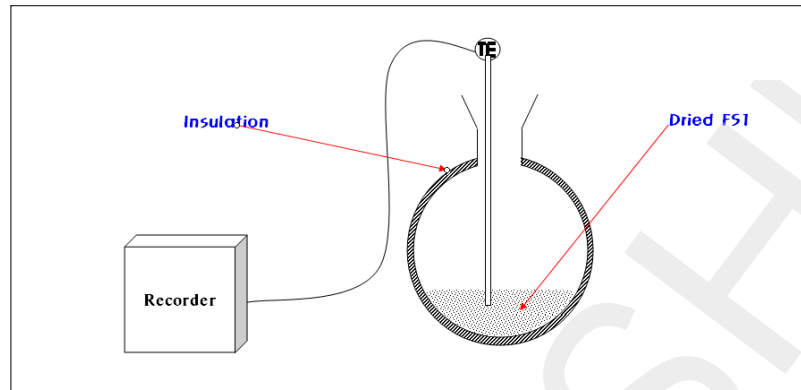
[그림 26] 전처리 시료에 대한 열안정성시험기 평가 결과

시험은 SUS cell을 사용하였고, 사고현장에서 시행된 steam purge를 고려하여 100 °C 등온조건에서 시험을 실시하였다. 압력은 HP-DSC와 유사한 (3.5 ~ 5) barG로 가압하였다. [그림 26]은 시험 중 cell 온도 및 압력 분포를 나타낸다. 열안정성시험기 평가 결과에서도 고압시차주사열량계와 유사한 결과가 얻어졌다. [그림 26]의 “a) 온도/압력 분포”에서 보듯이 등온-가압구간에서는 발열로 보이는 온도변화가 관찰되지 않았다. 특이한 것은 실험초기의 가압-해압 반복에 의한 비연속적인 purge 구간에서 상당한 온도 상승을 보였다. 특히 가열을 furnace의 온도가 내부온도보다 현저히 낮았음에도 불구하고 v/v를 개방하여 해압을 한 후에 가압을 실시하면 순간적으로 내부온도가 상승하여 최대 110 °C까지 상승하였으며, 이때 최대내부온도 상승속도는 약 30 °C/min에 이르렀다. 그러나 이후 진행된 약 10 hr의 등온-가압구간에서는 온도변화가 없었으며, 종료되는 시점에서 다시 가압을 하자 재차 내부 온도가 상승하였다.

이는 HP-DSC 에서 일시적으로 보였던 발열 peak와 유사한 현상으로 열안정성시험기의 경우 투입되는 시료가 많기 때문에 온도상승의 변화폭이 더욱 크게 관찰된 것으로 판단된다. 일반적으로 기체와의 반응에서 기체의 압력이 높아지면 반응성이 증대한다. 그러나 전처리된 FS1의 경우는 공기가 존재하더라도 purge 등에 의한 시료주변 지속적인 재순환을 통한 신선한 공기와의 접촉 기회의 증가가 없는 경우는 반응민감성이 오히려 감소되어 지속적인 가압조건에서는 산화반응으로 보이는 발열반응이 관찰되지 않았다.

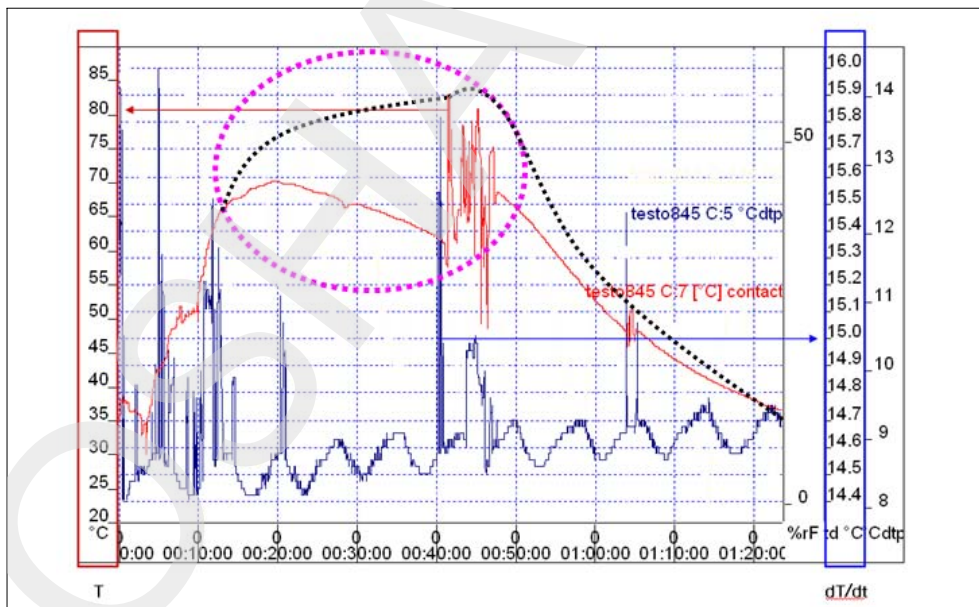
3) 전처리된 시료의 대기개방 산화시험

본 part에서는 초자기구 및 온도기록계를 사용하여 공기중에 노출된 전처리 시료의 산화반응성 정도를 평가했으며, 이를 위해서 사용된 시험기구의 개략도는 [그림 27]과 같다.



[그림 27] 대기개방 산화시험 기구

플라스크에 전처리된 시료를 투입하고 온도 측정을 위한 열전대를 시료 내에 삽입한 후에 열손실에 의한 축열 효과의 손실을 방지하기 위하여 플라스크 주변을 보온하였다. 열전대에 의해 측정된 시료 내 온도는 자동온도 기록계를 통하여 별도의 저장장치에 기록되었다. 시험 결과는 [그림 28]과 같다.

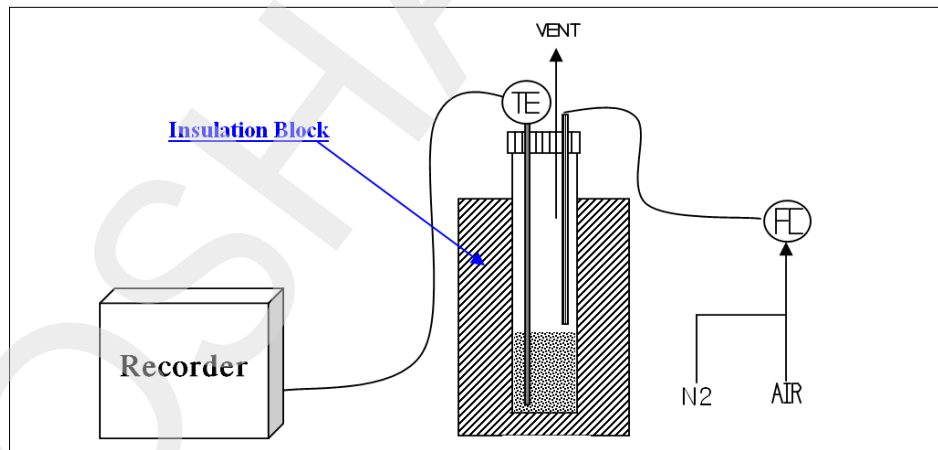


[그림 28] 전처리 시료의 개방산화 시험결과

결과에서 붉은선은 실제 측정된 시료의 온도변화 분포를 나타낸다. 대기개방 후에 열안정성시험 결과와 유사하게 초기 급격한 온도 상승을 보이다가 서서히 내려오는 경향을 보인다. 분홍색 원안의 불규칙한 온도변화는 평가 중 온도센서의 위치 이동에 의한 온도변화를 보여주는 것으로 시료 내에서도 반응성의 정도가 상이하며, 그 결과로 시료 내부에 위치에 따른 온도 분포가 발생됨을 알 수 있다. 검정색선은 외란이 없었을 경우를 가정하여 10분 후 재 관측된 온도와 초기 온도변화 곡선을 연결하여 시험 시작 후 내부온도 분포 변화를 가정한 것이다. 순간적인 최대 온도상승 속도는 약 $16\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 열안정성시험의 약 50% 수준에 해당되었다.

4) Wet cake 시료의 산화시험

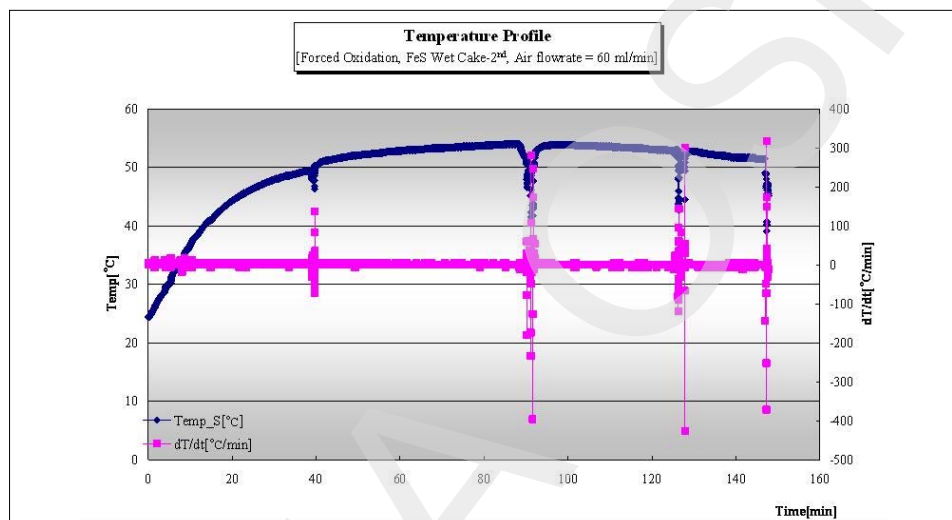
실제적으로 녹아웃 드럼내 슬러지는 건조된 상태가 아니기 때문에 흡습율에 의한 산화반응 변화정도를 살펴보기 위하여 건조를 실시하지 않은 FS1(진공여과만 실시)에 대하여 [그림 29]와 같은 장치를 사용하여 산화시험을 실시하였다.



[그림 29] 대기 개방산화 시험장치

앞서 실시된 플라스크 개방시험과 비교하여 보온 및 산소의 공급을 원활하

게 하기 위하여 유량조절기(FC)에 의한 공기의 공급을 실시하였다. 시료를 투입 한 후에 질소를 40 ml/min 속도로 30분간 상부 치환을 실시한 후에 Air로 교체하여 산화반응을 위한 산소의 공급을 원활하게 하였다. 외부로의 방열에 의한 영향을 제거하기 위하여 시험장치 주변을 보온하였으며 그 결과는 [그림 30]과 같다.



[그림 30] FS1(wet cake)의 산화반응에 의한 온도변화

그림에서 일시적인 온도하강은 시료의 위치별 온도편차를 보이기 위하여 센서의 위치를 이동한 것에 기인하다. Air purge를 실시한 후에 일정시간 동안 지속적인 온도상승을 보이나 그 정도는 이전의 개방산화 시험이나 열안정성 시험기에서 보였던 급격한 경향을 나타내지는 않았으며 최대온도도 50 °C 밖에 상승하지 않았다. 보온 및 산화반응을 위한 산소공급은 앞서 시행된 실험보다 유리한 조건이었으나 결과는 더 낮은 반응특성을 보였는데, 이는 wet cake속에 함유된 휘발성 성분의 증발에 의한 방열에 기인한 것으로 추정된다. 실험을 실시한 후에 시료가 투입된 용기의 상단에는 상당한 양의 액체가 응축되어 있었다. 따라서 FS1의 산화반응성은 흡습율에 영향을 받는 것으로 판단된다.

IV. 요약 및 결론

지금까지 녹아웃 드럼 화재사고의 원인을 규명하기 위하여 사고현장에서 채취된 황화철 슬러지 잔사에 대한 위험성평가를 실시하였으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

○ 황화철 슬러지 잔사는 샘플링 시점 및 위치에 따라서 차이는 있으나 수평균 기준 습식 입도 분석결과 (0.141 ~ 0.186) μm 의 평균입도를 갖는다.

○ 사고 발생 전 황화철 슬러지 잔사는 수분의 영향이 있기는 하지만 분석대상 시료를 기준으로 약 0.1 %의 탄화수소 및 0.05 %의 황화수소를 함유한다.

○ 수분의 영향을 배제한 원심분리를 실시한 황화철 슬러지 잔사는 시료에 따라 차이는 있으나 공기(산소)분위기에서 약 (870 ~ 1300) J/g의 발열량을 보이며, 이는 발열 및 반응성이 큰 과산화물과 비교했을 때 동등한 발열 특성을 보인다. (Benzoyl peroxide $\approx$ 1040 J/g, Lauryl peroxide $\approx$ 1100 J/g)

○ TG-MS 분석 결과 황화철 슬러지 잔사는 산소분위기 하에서 산화반응으로 추정되는 반응에 의하여 발열이 발생하며, 이때에 이산화황가스도 발생된다.

○ 순수 FeS와 비교 평가한 결과로부터 의뢰된 황화철 슬러지는 FeS로만 이루어진 혼합물은 아니며, 가연성 탄화수소도 일부 함유되어 있기 때문에 해당 슬러지의 위험성을 평가함에 있어서 여러 문헌에서 인용되는 FeS의 위험성을 그대로 적용하기에는 무리가 있다.

○ 정성분석결과 및 물질수지로부터 추정된 화재사고 발생 전 황화철 슬러지 잔사(FS1)내 가연성 혼합물은 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 (1.24 ~ 6.91) %의 폭발범위를 갖

으며, 이는 녹아웃 드럼 내에 해당 탄화수소가 기체의 형태로 (1.9 ~ 8.9) kg 존재하는 것을 의미한다.

○ 사고조사보고서에 기술된 사실로부터 추정되는 잔류 슬러지양 및 물질수지로부터 사고발생 전 녹아웃 드럼 내 잔류하여 폭발분위기를 형성할 수 있는 탄화수소량은 약 17 kg으로 추정된다.

○ 산화반응 평가를 위한 장치 및 평가 방법에 따라서 차이가 있기는 하지만 순수 FeS는 특별한 산화반응 특성(공기 분위기에서 발열)을 보이지는 않았으나 황화철 슬러지 잔사의 경우에는 경우³²⁾에 따라서 상이한 결과를 보이기는 했으나, 순간적으로 최대 30 °C/min의 온도상승 속도 및 최대 70 °C의 온도상승을 보였으며 이는 40 °C를 기준으로 했을 경우, DSC 분석에서 발열개시온도에 도달하는 온도상승이다.

○ 건조를 실시하지 않은 wet cake 형태의 황화철 슬러지 잔사에 대한 산화반응 특성 평가 결과, 초기 일정수준의 발열에 의한 온도상승이 관찰되기는 하나 자연발화와 같은 급격한 산화반응이 관찰되지는 않았다. 이는 내재되어 있는 휘발성 물질의 증발에 의한 축열 저해 현상에 기인하는 것으로 판단된다.

사고 발생 당시 녹아웃 드럼의 상태(잔류 물의 양 및 슬러지의 침적된 형태)에 따라서 영향을 받을 수는 있지만 열분석 결과에서와 같은 발열반응이 발생한다면 황화철 슬러지 잔사의 산화반응에 의한 휘발성 물질들의 증발은 가능할 것으로 보인다. 또한 이로 인한 녹아웃 드럼 내의 폭발성 분위기 형성 가능성도 전혀 없다고는 할 수 없다. 특히, 사고 발생 당일 전에 침적시켰던 물을 밤새 drain 시킴으로 물에 의한 불활성화 효과가 감소되고 수분의 감소로 인하여 밤새 탱크 내 폭발성 분위기 형성의 가능성은 더욱 커졌을 수도 있을 것으로 추

32) 열안정성 시험기에 의한 강제산화 시험결과

정된다.

지금까지의 결과로부터 황화철 슬러지의 산화반응에 의한 자연발화가 화재 사고의 착화원으로서 작용했을 가능성은 낮은 것으로 판단된다. 그러나 사고당시 드럼 내 상태에 대한 정보가 부족하고 함습을 및 공기와의 접촉 특성에 따라서 해당 슬러지의 산화반응 특성이 변화되기 때문에 황화철 슬러지 잔사의 산화반응을 화재사고의 발화원으로써 완전히 배제할 수는 없을 것으로 보인다. 또한 시료가 순수한 FeS 형태의 황화철은 아닌 것으로 추정되며 문헌에 의하면 황화철은 그 형태에 따라서 최대 3400 ~ 5400 J/g의 산화 반응열을 보이는 경우도 있다고 보고되고 있다.

따라서 원유정제공정에서 사용되는 녹아웃 드럼의 유지보수 작업은 제거대상이 되는 황화철 자체의 위험성을 충분히 인지하여 되도록이면 유지보수 기간을 짧게하여 드럼 내 적층되는 슬러지의 양을 최소화하고, 가능하다면 작업 시간을 단축하여 해당 슬러지가 공기에 노출될 수 있는 시간을 최소화할 필요가 있다. 또한 산화반응은 상당한 정도의 발열을 동반하기 때문에 드럼 내 휘발성 물질의 농도 및 슬러지의 온도를 관리할 필요가 있다. 특히 하루 이상의 작업이 예상되는 경우에는 야간에 드럼 내 슬러지의 산화반응에 의한 축열 현상이 발생하지 않도록 불활성화(질소치환, 물에 의한 완전침적 등)를 재 실시 할 필요가 있으며, 익일 입조작업을 실시하기 전에 드럼 내의 휘발성 물질의 농도 및 슬러지의 온도를 확인하여야 할 것으로 판단된다.

