

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

증발농축에 의한 폐수처리 공정물질의 물리적위험성 평가

2020년도 화학물질 위험성평가 보고서

증발농축에 의한 폐수처리 공정물질의 물리적위험성 평가

요 약 문

본 보고서에서는 우리나라의 폐수발생현황과 폐수처리 관련 재해발생 현황 및 사고 사례와 폐수처리 방법에 대해서 개략적으로 살펴보고, 2020년 경기도 소재 폐수처리 사업장에서 발생한 화재폭발 사고의 원인을 규명하기 위해서 사고발생 사업장 및 유사 공정을 운영 중인 사업장에서 채취한 시료에 대하여 다양한 장비를 활용하여 물리적위험성 평가를 실시하였다.

통계청 자료에 의하면 2018년 기준 우리나라 전국 폐수발생량은 4,278천m³/일이며, 폐수배출업소는 약 52,000개소가 있으며, 이중 24%인 12,377개 업소가 외부위탁에 의해서 발생폐수를 처리하는 것으로 나타났다. 그리고 2010년부터 2020년 6월까지 안전보건공단 통계시스템의 재해사례를 분석한 결과, 폐수처리와 관련된 재해자는 64명이 발생한 것으로 조사되었다. 폐수배출 업체로부터 폐수를 위탁받아 처리하는 폐수처리 업체는 사업장 별로 간이 반응검사, 소규모 실험 등 내부기준을 세우고 사전 위험성을 제거하기 위하여 노력하고 있으나, 사업장의 분포특성 때문에 일부 사업장의 경우는 전국의 다양한 폐수가 혼합되어 불특정 반응에 의한 위험성이 있는 것으로 조사되었다.

사고발생 사업장 및 유사한 폐수처리 사업장에서 채취한 시료에 대한 수소이온농도 분석에서 중화된 시료는 사업장의 특성에 따라서 (4~6)사이의 pH 값을 나타내었다. 열적특성 평가에서 사고현장 채취시료는 중화공정 이후의 시료에서 발열peak이 관측되었으며, 시료 주변의 활성/불활성 분위기와 관계없이 열적분해에 의한 반응이 발생하는 것으로 평가되었다. 사고현장 채취 시료에 대하여 화재폭발 특성을 평가하기 위해서 실시한 인화점 및 자연발화점 평가에서는 끓음에 의한 기포발생과 높은 고형분 농도로 인하여 규격에서 정의한 인화점과 자연발화점은 측정이 불가능하였다.

압력용기를 이용한 열적 민감성 평가결과에서는 모든 시료가 오리피스 구경 1mm에서 파열판이 파열되지 않았기 때문에 USA-PVT No.가 “1.0”으로 폭발성물질을 평가하는 기준에 의한 열적민감성은 “아니오”로 평가되었다. 그러나 사고발생 공정의 건조기에서 채취한 시료는 (140~160)°C의 온도범위에서 급격한 온도상승과 증기분출을 동반하는 분해반응 거동을 보였으며, 시험 종료 후 용기 내부는 급격한 온도상승으로 인한 분해와

팽창으로 인하여 사고 현장의 폭발 반응기 주변과 유사한 모습의 탄화된 스케일이 관측되었다. 정밀열량측정장치(C-80)를 이용하여 시차주사열량계 분석에서 발열경향을 보인 시료인 4종에 대해서 분석을 실시하였다. 그 결과, 물질의 출입이 불가능한 C-80의 밀폐계 특성과 높은 증발잠열을 갖는 물로 인하여 급격한 발열 peak이 관측 되지는 않았다. 그러나 열안정성 분석에서와 유사하게 (140~180)°C의 온도구간에서 순간적인 압력의 증가가 관측되었으며, 내부증발 물질의 증기압 증가 이외에 해당 온도구간에서 분해반응처럼 압력을 상승시키는 현상이 발견됨을 확인하였다. 가혹조건에서 사고원인 물질의 물리적위험성을 평가하기 위해서 실시한 가속속도열량계 분석에서는 내부온도가 약 165°C에 도달하면서 자기발열이 시작되어 10시간 후에 내부 압력이 용기의 한계 압력인 200bar를 초과하여 용기가 파열되었으며, 이 때 관측된 최대온도상승속도와 최대압력상승속도는 각각 422°C/min와 2,076bar/min로 단열조건에서 해당 분해 반응의 격렬함이 더욱 증대되었음을 확인하였다.

마지막으로 사고원인 물질과 폭발사고의 개연성을 평가하기 위해서 실시한 속도론적 해석 결과, 건조기 농축시료의 분해반응은 약 117kJ/mol의 활성화에너지와 2.008E¹¹/min의 빈도계수를 갖는 것으로 분석되었다. 그리고 분석된 속도론적 데이터를 이용한 TMR 분석에서 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 ADT₂₄가 103°C로 예측되었고, 스팀이 공급되는 자켓의 온도인 120°C를 기준으로 한 TMR은 5.8시간으로 분석되었다.

일반적으로 증발농축에 의한 폐수처리 공정은 주요 취급물질이 물이기 때문에 화학 물질을 취급하는 다른 제조업 공정과 비교하여 상대적으로 안전하다고 인식되고 있다. 그러나 분석된 결과로부터 온도조절이 실패되거나 진공조건이 깨지는 등의 비정상상태가 발생하여 내부온도가 건조기 내에 농축된 잔류물의 발열개시온도에 근접하게 되면 폭발적 분해반응에 의한 압력상승으로 인하여 물리적 폭발을 동반한 화재가 발생할 가능성이 있음을 확인하였다.

이상의 결과로부터 증발농축에 의한 폐수처리 공정을 운전함에 있어서 본 평가보고서에서 검토한 사고와 유사한 재해를 예방하기 위하여 다음과 같은 안전대책을 고려할 수 있다. 먼저 폐수저장조에 통상의 입고기준을 이탈하는 폐수를 신규로 위탁받는 경우에는 사전에 기존의 폐수와 반응여부를 확인한다. 그리고 정상운전 이탈 시 비정상 반응을 유발할 수 있는 물질을 제한하고, 시스템 내부에 반응성 물질의 과도한 농축을 예방하기 위해서 건조 공정을 종결하기 위한 정량화된 종점조건을 확립할 수 있도록 한다. 또한 진공도에 따라서 건조기 내부온도가 과열될 위험성이 있기 때문에 건조기 내부 상/하부 온도, 냉각기와 진공설비의 온도센서 등 공정의 정상운전 여부를 확인하고, 이상 발생 시 경보할 수 있도록 적절한 감지기와 경보장치를 설치하도록 한다. 이와 함께 공정조건 이탈에 의한 이상반응

발생의 징후가 감지되는 경우 경보장치와 연동하여 스팀공급의 긴급차단장치 및 급냉물질(quenching agent)의 투입을 위한 자동긴급냉각장치 설치 등의 추가적인 안전대책을 고려한다. 마지막으로 정상운전절차를 포함하여 비상 시 안전운전절차를 포함한 운전 절차서를 작성하도록 하고, 관련 작업자들에게 해당 사항이 숙지될 수 있도록 주기적인 교육을 실시해야 한다.

중심어 : 폐수, 증발농축공정, 열중량분석(TGA), 시차주사열량분석(DSC), 미국식압력용기 시험, 가속속도열량계(ARC), 최대발열속도도달시간(TMR)

차 례

요 약 문

I. 서 론	1
1. 개요	1
2. 폐수처리 관련 사고사례	6
3. 폐수처리 방법의 개요 및 증발농축공정	9
4. 사고발생 공정의 개요 및 평가범위	13
II. 평가장비 및 방법	18
1. 수소이온농도	18
2. 열중량분석	19
3. 시차주사열량분석	21
4. 인화점 시험장치	23
5. 자연발화점 시험장치	24
6. 압력용기시험	26
7. 정밀열량측정장치(C-80)	29
8. 가속속도열량계(ARC)	30
III. 결과 및 고찰	32
1. 폐수수탁처리 업체 방문결과	32
2. 평가대상 시료에 대한 분석결과	34
1) 수소이온농도	34

2) 열중량 분석결과	35
3) 열안정성 분석결과	40
4) 인화점 시험결과	44
5) 자연발화점 시험결과	46
6) 압력용기 시험결과	47
7) 정밀열량측정장치(C-80) 분석결과	51
8) 가속속도열량계(ARC) 분석결과	54
3. 폭발가능성 평가에 따른 사고발생 개연성 분석	57
1) 분해반응의 속도론적 해석	57
2) 사고발생의 개연성 분석	59
IV. 요약 및 결론	63
참고문헌	66

표 차례

<표 1> 폐수처리 관련 주요 사고사례	8
<표 2> 증발농축 공정 구성 설비의 종류와 특징	12
<표 3> TGA 사양	20
<표 4> DSC mesuring cell 사양	22
<표 5> USA-PVT 넘버에 의한 강열 영향 평가기준	28
<표 6> 미국식 압력용기 시험 결과 사례	28
<표 7> 가속속도열량계(ARC) 실험조건	31
<표 8> 폐수수탁처리 업체 방문조사 결과요약	32
<표 9> 평가대상 시료에 대한 수소이온 농도 시험결과	34
<표 10> 평가대상 시료에 대한 열중량분석 결과요약	39
<표 11> 평가대상 시료에 대한 열안정성 분석 결과요약	43

그림 차례

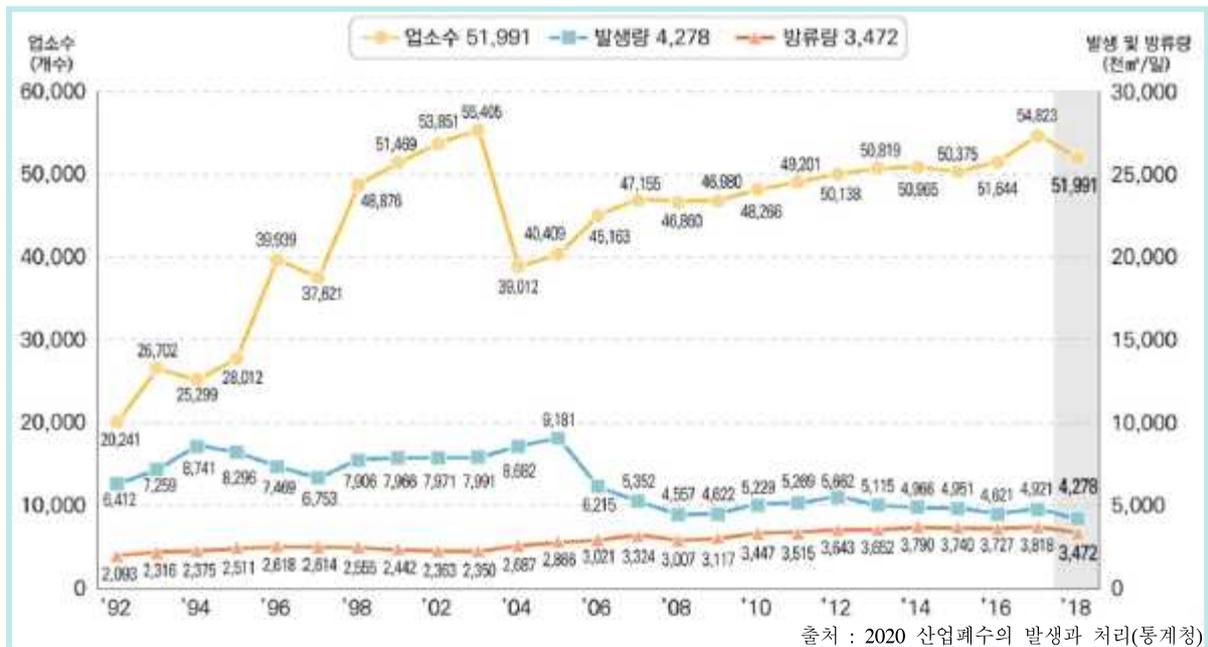
[그림 1]	우리나라 산업폐수 발생 현황	1
[그림 2]	규모별 배출업소수 및 폐수발생량 변화 경향	2
[그림 3]	폐수의 처리방법별 현황(2018년 기준)과 10년간 위탁처리 업체수 변화	3
[그림 4]	2018년 기준 10년간 위탁처리 업체수 및 폐수량 변화	4
[그림 5]	지역별 폐수처리업체 등록 현황(2020. 7월 기준)	4
[그림 6]	발생공정에 따른 재해발생형태 분류결과	6
[그림 7]	직접적인 요인에 따른 재해발생형태 분류결과	7
[그림 8]	폐수처리 관련 사고의 직접요인에 대한 원인물질 구분	7
[그림 9]	폐수의 처리방법 구분	9
[그림 10]	폐수의 생물학적 처리의 개요	10
[그림 11]	증발농축에 의한 폐수처리 공정 흐름 개요	11
[그림 12]	사고발생 진공증발농축 공정 흐름도	13
[그림 13]	사고 당일 발생과정의 시간대별 경과	14
[그림 14]	폭발사고에 의한 설비 및 건물 파손	14
[그림 15]	평가대상 시료	16
[그림 16]	수소이온농도 측정기	18
[그림 17]	수소이온농도 측정기의 시험전 영점(좌) 및 구배보정(우)	19
[그림 18]	열중량분석(TGA) 장치	20
[그림 19]	열중량분석의 개요	21
[그림 20]	시차주사열량분석(DSC) 장치	22
[그림 21]	DSC 그래프 해석 방법	23
[그림 22]	클리브랜드 개방식 인화점 시험장치	23
[그림 23]	자연발화점 시험장치	25
[그림 24]	미국식 압력용기 시험장치	27
[그림 25]	정밀열량측정장치(C-80)	29
[그림 26]	가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)	31

[그림 27] 시료 A-#1부터 A-#4의 TGA 분석 결과	35
[그림 28] 시료 A-#5, A-#6 전처리시료 2종(A-#4-1, A-#5-1)의 TGA 분석 결과	36
[그림 29] 시료 A-#6의 TGA 분석 결과	37
[그림 30] B사업장 추가시료에 대한 TGA 분석 결과	38
[그림 31] C사업장 추가시료에 대한 TGA 분석 결과	38
[그림 32] 시료 A-#1부터 A-#4의 DSC 분석 결과	40
[그림 33] 시료 A-#5, A-#6 전처리시료 2종(A-#4-1, A-#5-1)의 DSC 분석 결과	41
[그림 34] B사업장 추가시료에 대한 DSC 분석 결과	42
[그림 35] C사업장 추가시료에 대한 DSC 분석 결과	42
[그림 36] 사고발생 현장 채취 시료에 대한 클리브랜드 개방식 인화점 분석결과	44
[그림 37] 펜스키마텐스식 밀폐컵 방식에 의한 A-#6의 인화점 분석 결과	45
[그림 38] 시료 C-#1의 미국식 압력용기 시험결과	47
[그림 39] 시료 A-#5의 미국식 압력용기 시험결과	48
[그림 40] 시료 A-#6의 미국식 압력용기 시험결과(오리피스 8mm)	48
[그림 41] 시료 A-#6의 미국식 압력용기 시험결과(오리피스 3mm)	49
[그림 42] 시료 A-#6의 미국식 압력용기 시험결과(오리피스 1mm)	50
[그림 43] 시료 A-#6에 대한 C-80 분석결과	51
[그림 44] 시료 A-#4-1에 대한 C-80 분석결과	51
[그림 45] 시료 A-#5-1에 대한 C-80 분석결과	52
[그림 46] 시료 C-#1-1에 대한 C-80 분석결과	52
[그림 47] A-#6의 ARC분석 결과 : 시간에 따른 온도/압력 변화	54
[그림 48] A-#6의 ARC분석 결과 : 온도에 따른 온도/압력 상승속도 변화	55
[그림 49] A-#6의 ARC분석 결과 : 온도상승속도에 따른 압력상승속도	55
[그림 50] A-#6의 ARC분석 결과 : 시료용기의 파열	56
[그림 51] 속도론적 해석을 위한 A-#6의 DSC분석 결과	57
[그림 52] ASTM E 698에 의한 활성화에너지 및 빈도계수의 도식적 산출	58
[그림 53] Model Free kinetic에 의한 활성화에너지 평가	59
[그림 54] 분해반응의 TMR분석 결과	60

I. 서론

1. 개요

물환경보전법에서 규정하고 있는 정의에 의하면 “폐수”란 물에 액체성 또는 고체성의 수질오염물질이 섞여있어 그대로는 사용할 수 없는 물을 의미한다. 이 중에서 각종 산업 활동의 결과물로 배출되는 폐수를 “산업폐수”라고 하는데, 높은 화학적 산소요구량(COD)을 갖는 유기폐수와 페놀, 크롬, 수은 등이 포함된 무기폐수로 구분할 수 있다. 일반적으로 산업폐수는 생활하수와 비교하여 그 양이 적고 처리율이 높지만 상대적으로 다양하고 높은 농도의 오염물질을 포함하고 있기 때문에 오염방지시설을 설치하여 배출기준에 맞게 처리 후 방류하도록 법적으로 규제하고 있다. 그리고 폐수배출시설이란 수질오염물질을 배출하는 시설물·기계·기구 그 밖의 물체로서 폐수배출시설의 적용 기준에 부합하는 시설을 말하며, 특정수질유해물질 및 중금속 물질의 포함여부와 그에 따른 일, 시간별 최대 폐수발생량을 근거로 82개 시설로 분류하고 있다.



[그림 1] 우리나라 산업폐수 발생 현황

[그림 1]은 전국에서 배출되는 폐수배출량 및 배출업소 현황을 나타낸 것으로, 폐수 발생량은 생산 활동으로 인하여 폐수배출시설에서 배출되는 폐수를 의미하며, 폐수

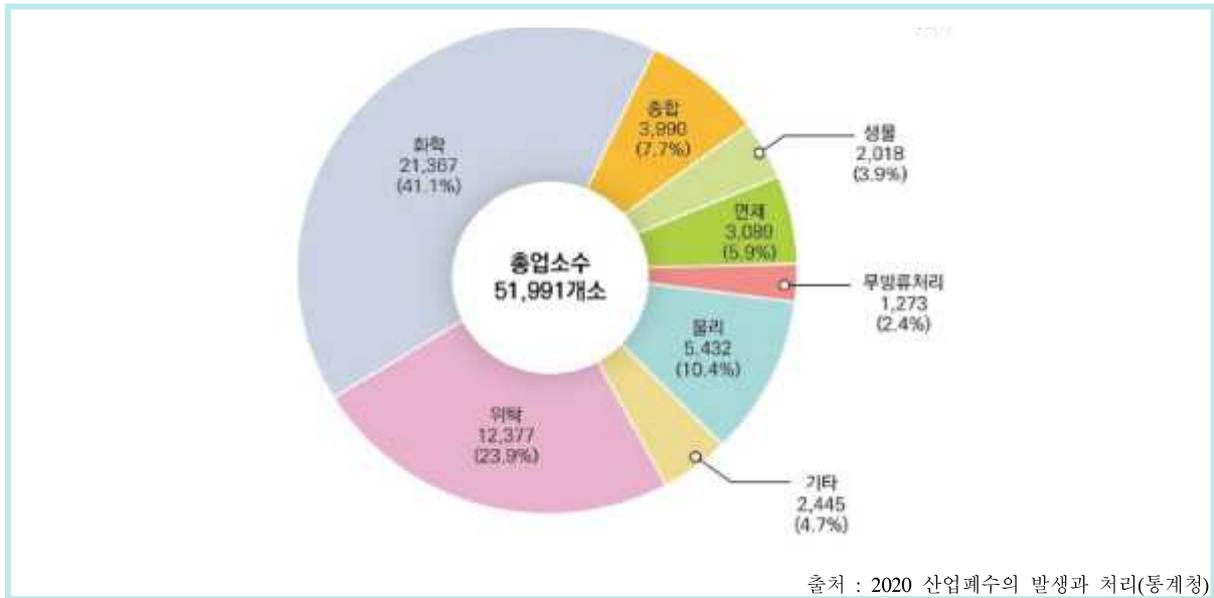
방류량은 폐수발생량 중에서 재이용수, 증발량 등을 제외하고 실질적으로 공공수역으로 배출되는 폐수를 의미한다. 2018년 기준 전국 폐수발생량은 4,278천m³/일로 배출시설의 폐수 내부순환 및 재이용등의 감소노력으로 최근 10년간 6.1%가 감소였으나, 폐수배출 업소는 약 52,000개소로 최근 10년간 약 11%가 증가한 것으로 나타났다.



[그림 2] 규모별 배출업소수 및 폐수발생량 변화 경향

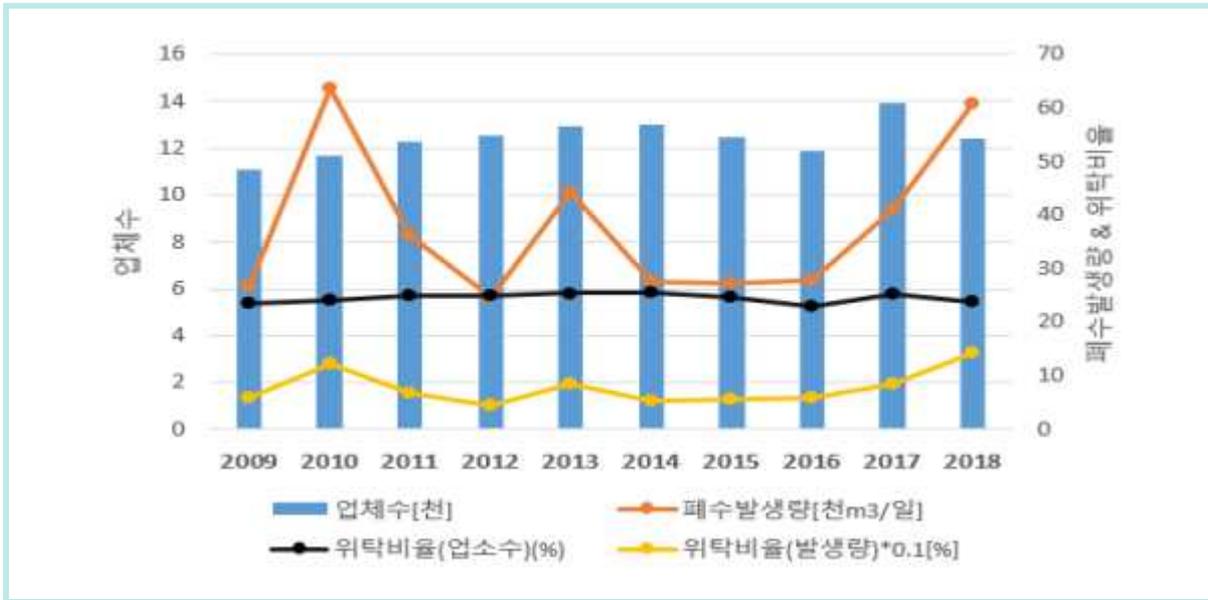
이러한 폐수배출시설은 위탁처리 재이용하거나 폐수배출공정 중의 방지시설에서 처리되는 폐수를 포함하여 연중 폐수가 가장 많이 발생하는 날을 기준으로 사업장의

모든 시설에서 배출되는 폐수를 근거로 규모별로 1~5종 사업장으로 구분하여 관리하고 있다. [그림 2]는 2018년 기준으로 앞서 언급한 규모별 배출업소수 및 폐수발생량 변화를 나타낸 것으로 배출업소수가 가장 적은 1종에서 전체 발생량의 약 58%를 배출한 것으로 나타났다. '08년과 비교하여 1종, 2종 및 3종 업소에서는 발생량이 각각 5.6%, 4.7% 및 9.2% 증가하였으나, 4종과 5종은 약 4% 감소하는 것으로 나타났다. 폐수배출업소를 규모로 분류하여 1~4종에 해당되지 않는 1일 50m³ 미만의 폐수배출업소를 5종으로 분류하고 소량배출사업장이라고 한다. 이러한 소량배출사업장은 [그림 2]에서 볼 수 있는 바와 같이 2018년 기준 전체 배출업소 중 약 91%를 차지하고 있는 것으로 나타났다. 그러나 해당 사업장들은 영세성 등을 이유로 발생된 폐수의 적정처리에 대한 의지가 미약하고 처리 수준이 낮은 문제가 있는 반면에 개별적으로 배출하는 폐수는 소량이지만 성상 면에서 특정유해물질이 함유된 경우가 많고 오염물질 발생 단계에 해당되므로 지속적인 관리가 필요하다. 이를 위하여 우리나라는 폐수처리업 제도를 통해서 이러한 사업장의 폐수처리에 대한 경제적 부담을 완화하고 폐수를 효과적으로 관리하도록 하고 있다.



[그림 3] 폐수의 처리방법별 현황(2018년 기준)과 10년간 위탁처리 업체수 변화

2018년도 기준 폐수를 처리하는 방법별 발생업소 현황을 [그림 3]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 약 52,000개 업소에서 발생된 폐수는 발생 업소를 기준으로 화학적처리, 위탁처리, 물리적처리 및 종합처리(물리+화학+생물) 순으로 처리되는 것으로 나타났다. 이 중에서 전체 업소의 약 24% 인 12,377개소가 위탁처리에 의해서 발생폐수를 처리하는 것으로 나타났다.



[그림 4] 2018년 기준 10년간 위탁처리 업체수 및 폐수량 변화

[그림 4]는 2018년을 기준으로 지난 10년간 위탁처리를 실시하는 업체수와 폐수량의 변화¹⁾를 나타낸 것으로 전체 업소 중에서 위탁처리를 실시하는 업소의 비율은 평균 약 24%에서 큰 변화가 없으나 전체 폐수발생량 대비 위탁처리에 의한 폐수의 비율은 2014년 이후 증가해서 2018년에는 약 2.6배인 60,803 m³/일의 폐수가 위탁에 의해서 처리되는 것으로 나타났다.



[그림 5] 지역별 폐수처리업체 등록 현황(2020. 7월 기준)

1) 통계청 전산자료 “폐수처리방법별 사업장수, 폐수발생량, 폐수방류량, 유기물질부하량” 가공(‘20.9.29.)

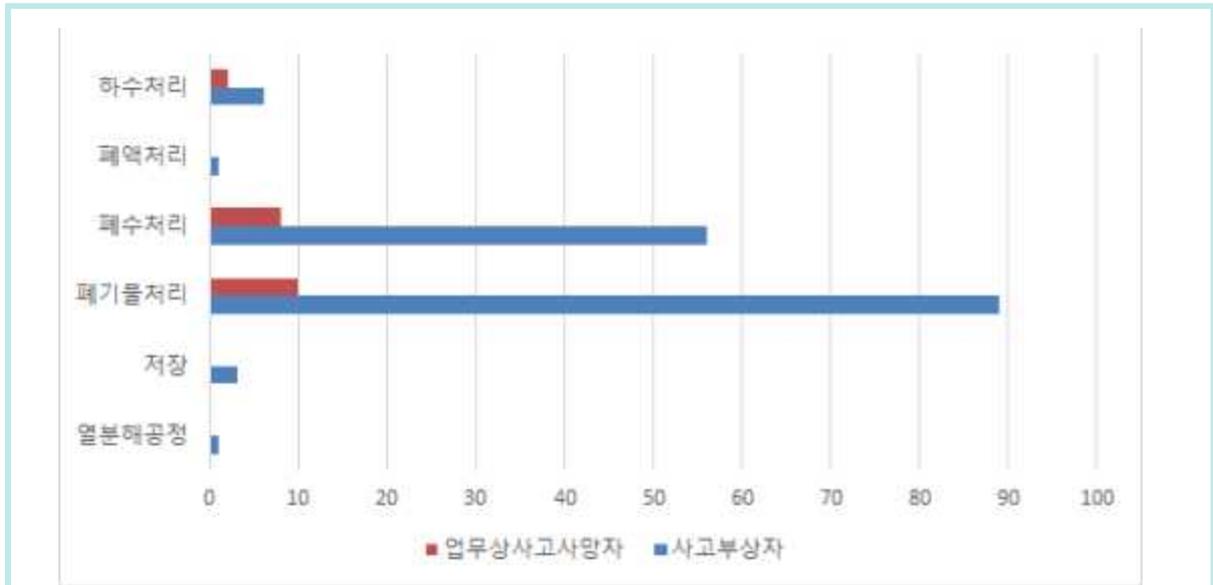
[그림 5]는 위탁된 폐수를 처리할 수 있는 폐수처리업체의 지역별 분포현황을 나타낸 것이다. 폐수처리업은 수탁된 폐수를 단순 처리하는 폐수수탁업체와 수탁된 폐수 내 귀금속을 회수하는 재이용업체, 처리와 재이용을 겸업하는 수탁 재이용업체로 구분된다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 수탁처리 업체는 경기도 및 수도권 등 특정 시도에 집중되어 있지만 위탁처리를 하는 폐수배출업체는 전국단위로 산재되어 있기 때문에 수탁처리업체에서 불특정 폐수의 혼합이 빈번하게 발생하고 있다. 특히 일부 사업장에서는 계약 시의 폐수와 달리 실제 수거 시에는 폐기물로 처리되어야 할 고농도 난분해성 폐수를 상대적으로 저렴한 처리단가로 인해서 수거폐수로 혼합하는 경우도 있으며, 이를 수탁처리업체가 사전에 확인하는 것을 현실적으로 어렵기 때문에 사고발생의 개연성은 높다고 할 수 있다. 따라서 정부에서는 폐수 위수탁 처리과정에서 발생할 수 있는 안전사고를 예방하기 위하여 전자인계 인수 관리 시스템도입, 폐수처리업 허가제 전환 및 혼합반응검사 도입²⁾ 등의 폐수처리업 관련 규정을 강화하고 있다. 이러한 변화에도 불구하고 폐수처리업체의 지역적 편중은 업체 간 경쟁을 유발하고 이로 인한 불량폐수 유입 등 사고발생과 관련된 불확실성이 발현될 개연성이 있다.

본 보고서에서는 2020년 경기도 소재 폐수처리 업체에서 발생한 폭발사고를 대상으로 공정취급 물질에 대한 시험평가를 통해서 사고 발생과의 연관성을 규명하고, 그 결과와 대책을 공유함으로써 유사한 재해의 발생을 예방하고자 한다.

2) 물환경보전법 개정안의 내용으로 2020년 11월 27일부터 폐수처리업체는 수탁받은 폐수를 다른 폐수와 혼합 처리하는 경우 사전에 폐수 간 반응여부를 확인하기 위하여 규정된 방법에 의해서 혼합 폐수의 부식성, 폭발성, 유해성 등을 확인

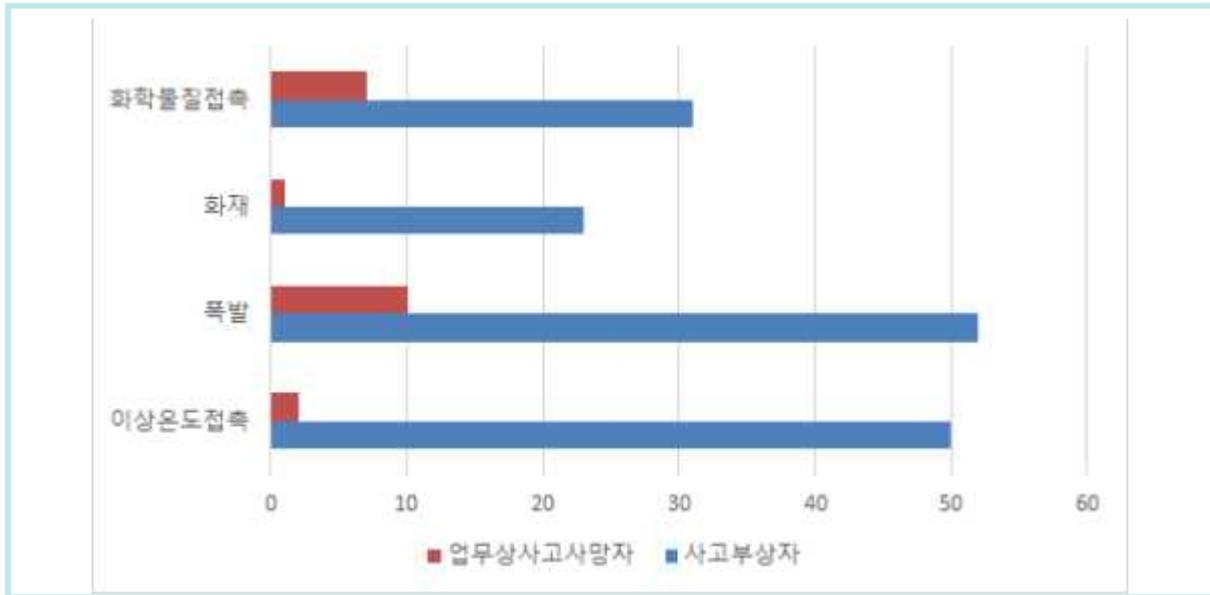
2. 폐수관련 사고사례

폐수처리와 관련된 재해발생 사례를 살펴보기 위하여 2010년부터 2020년 6월까지 안전보건공단 통계시스템에서 관련 재해사례를 수집하여 분석하였다. 대상 업종은 금융 및 보험업, 임업, 어업, 농업을 제외한 모든 업종을 대상으로 하였으나, 발생형태는 화재, 폭발, 이상온도, 화학물질접촉 등으로 한정하였다. 이렇게 해서 분류된 연 평균 약 3500건의 사고사례 중에서 표준산업분류를 기준으로 연관성이 낮은 소매업, 주거복지, 중학교, 식당 등의 산업을 제외한 연평균 약 1960건을 대상으로 재해개요를 검토하여 폐수 등 폐기물과 관련된 사고사례를 분류하여 검토하였으며, 총 176건의 사례를 확인하였다.



[그림 6] 발생공정에 따른 재해발생형태 분류결과

확인된 재해사례 176건 중 업무상사고사망자와 사고부상자의 발생형태를 재해발생 공정별로 분류한 결과를 [그림 6]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 사고부상자는 폐기물처리(89건), 폐수처리(56), 하수처리(6건) 순으로 많이 발생한 것으로 나타났으며, 사고사망자 역시 폐기물처리(10), 폐수처리(8건), 하수처리(2) 순으로 많이 발생한 것으로 나타났다. [그림 7]은 재해자가 발생한 사고의 직접적인 요인을 구분하여 나타낸 것이다.



[그림 7] 직접적인 요인에 따른 재해발생형태 분류결과

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 사고부상자는 폭발(52), 이상온도접촉(50), 화학물질 접촉(31) 및 화재(23)순으로 많이 발생한 것으로 나타났으며, 사고사망자의 경우는 폭발(10), 화학물질접촉(7), 이상온도접촉(2) 및 화재(1) 순으로 많이 발생한 것으로 나타났다. 앞서 살펴본 사례 중에서 폐수처리와 직접적으로 관련이 있는 재해자는 64명으로 전체 사례의 약 36.4%에 해당하며, 이 중에서 사고부상자는 56명, 업무상 사고사망자는 8명으로 나타났다. 재해개요를 분석하여 해당 사고의 직접적인 요인에 대한 원인물질을 구분하여 [그림 8]에 나타냈다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 폐수처리의 경우는 화학물질접촉과 폭발의 비중이 각각 42%와 36%로 전체 사고의 상당부분을 차지하였다.

화학물질접촉		폭발		이상온도접촉		화재	
가성소다	5	고온슬러지	9	고온슬러지	2	미상	1
고온폐수	2	미상가스	10	고온폐수	1	미상가스	4
미상가스	7	유증기	2	미상가스	2		
소석회	3	폐산/폐알카리	2	스팀	3		
폐수슬러리	2			화학물질	1		
화학물질	4						
황산	6						
총합계	27		23		9		5

[그림 8] 폐수처리 관련 사고의 직접요인에 대한 원인물질 구분

화학물질 접촉의 경우는 황산이나 가성소다처럼 폐수처리 공정에서 직접적으로 사용하는 화학물질이나 공정 중에서 발생하는 미상의 가스에 의한 경우가 많았다. 그리고 폭발의 경우는 주로 공정 중 발생한 미상의 가스와 고온슬러지에 의한 경우가 대부분을 차지하는 것으로 나타났다. 폐수처리 공정은 다양한 사업장에서 개별적으로 배출된 폐수를 혼합하여 처리하기 때문에 원료인 폐수의 특성을 명확히 규정하는 것이 불가능하며, 또한 중화 등의 전처리 공정에서 폐수 내 미지 성분 간의 반응에 의해서 다양한 화학물질이 생성될 수 있다. 이러한 불확실성은 재해가 발생 된 후에 그 원인을 파악하는데 큰 장애요소로 작용한다. 이는 [그림 8]의 결과를 통해서도 알 수 있는데, 전체 사례 중에서 27%의 경우만이 상대적으로 원인물질이 명확히 규정할 수 있었으며, 화재 및 폭발에서는 기인물질의 특성을 명확히 규명할 수 없는 경우가 대부분이었다. 폐수처리와 관련된 사고사례 중 주요 사례의 재해개요를 요약하여 <표 1>에 나타내었다.

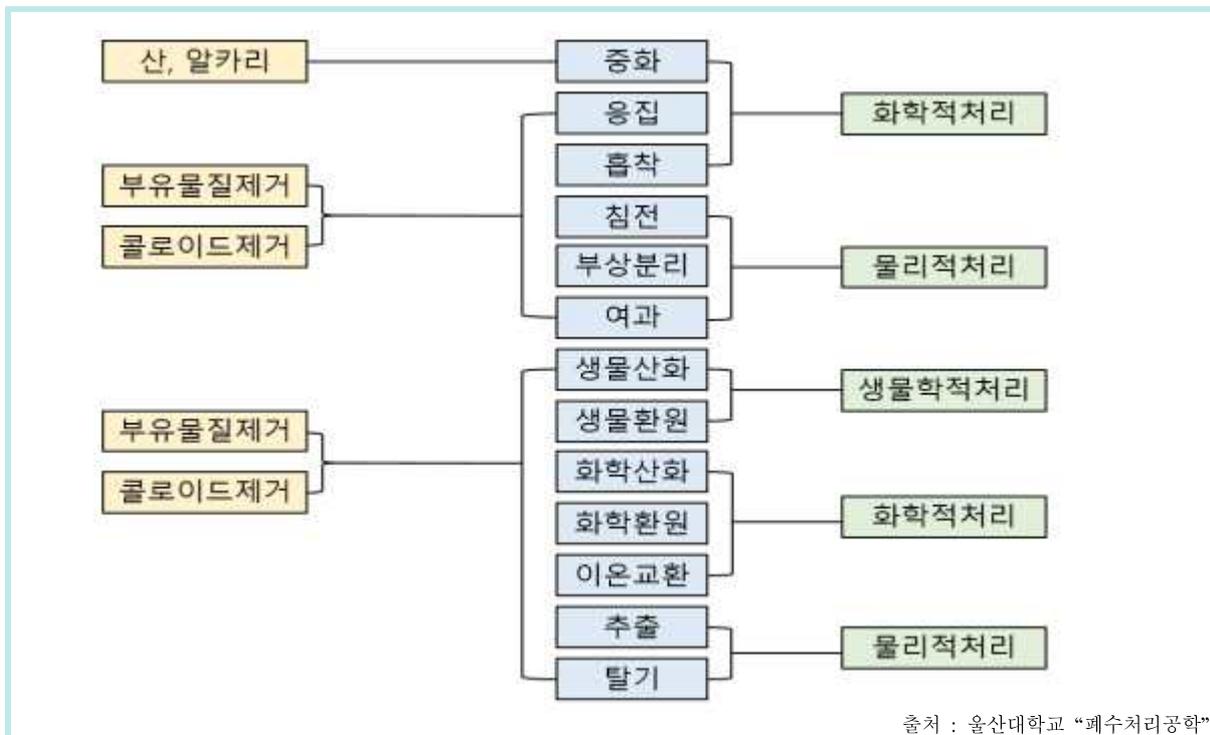
<표 1> 폐수처리 관련 주요 사고사례

연도	직접 요인	재해자	개요
2011	폭발	2명	폐산/폐알카리를 중화하는 과정에서 중화조 교반을 위한 링브로와 쪽에서 화염이 발생 후 폭발.
2012	폭발	1명	하수슬러지 저장조 상부 안전망 용접 중 저장조 내 슬러지로부터 발생한 가스와 용접불꽃이 반응하면서 순간폭발이 발생.
2013	화학물질 접촉	1명	폐수처리장 저장조에서 폐산을 중화처리 하는 과정 중에 유독가스에 중독되어 사망
2014	이상온도 접촉	1명	폐수 처리장 증발 농축기를 점검하는 과정에서 슬러리 배출구 파손에 의한 고온의 슬러리 누출.
2017	이상온도 접촉	1명	폐수처리작업중 건조기 슬러지 처리과정에 고온의 슬러지 접촉에 의한 화상.
2017	이상온도 접촉	1명	공장 내 폐기물 중화 탱크에서 중화 공정 중 급격한 반응에 의한 내부 고온액의 유출에 의한 전신화상 부상.
2018	이상온도 접촉	2명	OO물환경센타 건조처리시설에서 건조기 운영 중 건조기 파손으로 스팀에 의한 부상.
2018	폭발	-	부산 폐수처리 업체의 증발농축 공정에서 건조기 폭발
2020	폭발	8명	폐수처리 공정 중 건조기가 폭발하면서 유출된 가연성 가스에 의해 부상.

3. 폐수처리 방법의 개요 및 증발농축공정

1) 폐수의 처리방법

산업폐수의 처리목적은 폐수 내에 오염물질을 제거하여 법률 등에 규정된 방류수 기준에 도달할 때까지 정화하여 배출하거나, 무방류시스템(ZDS:zero discharge system)을 도입하여 물의 양적인 소모 및 방류수계의 수질오염문제를 근원적으로 해결하는 것이다. 일반적으로 폐수의 처리방법은 폐수의 종류나 내용에 따라서 고체/액체분리, 물리화학적 처리, 생물학적처리 방법으로 구분되며 제거대상 물질 및 처리방법에 따라서 [그림 9]와 같이 나타낼 수 있다.



출처 : 울산대학교 “폐수처리공학”

[그림 9] 폐수의 처리방법 구분

주요 처리방법 별 내용을 간략하게 살펴보면, 물리적 처리방법인 고체/액체분리는 폐수 속의 부유물을 분리하여 회수하는 것이 목적으로 스크린, 중력에 의한 침강분리, 물속의 미세기포의 상승력을 이용하여 물보다 가벼운 이물을 부상시키는 강제부상분리, 다공질의 매질을 이용한 여과방법이 있다. 화학적 처리방법은 폐수 중의 용존불순물을 제거하거나 안정화시켜서 해가 없는 상태로 바꿔주는 화학적 변화와 반응을 활용한 처리방법이고, pH 조절을 포함한 중화공정은 폐수내의 금속염을 침강시켜 분리시키고

이후 계속되는 처리 공정을 위한 pH를 조정한다. 산화/환원은 약제를 이용하는 것으로 시안폐수를 염소로 처리하여 이산화탄소와 질소가스로 분리하는 방법과 6가 크롬폐수를 황산제일철·아황산나트륨으로 환원시켜 독성이 약한 3가 크롬으로 전환시키는 방법이 대표적이며, 폐수의 탈색이나 살균을 위해서 오존이나 자외선을 이용한 산화분해 등이 있다. 이온교환은 폐수에 포함된 암모니아 등을 제거하거나 폐수를 재이용하기 위해서 칼슘이온·나트륨이온·염화이온·황산이온의 제거 등에 이용된다.

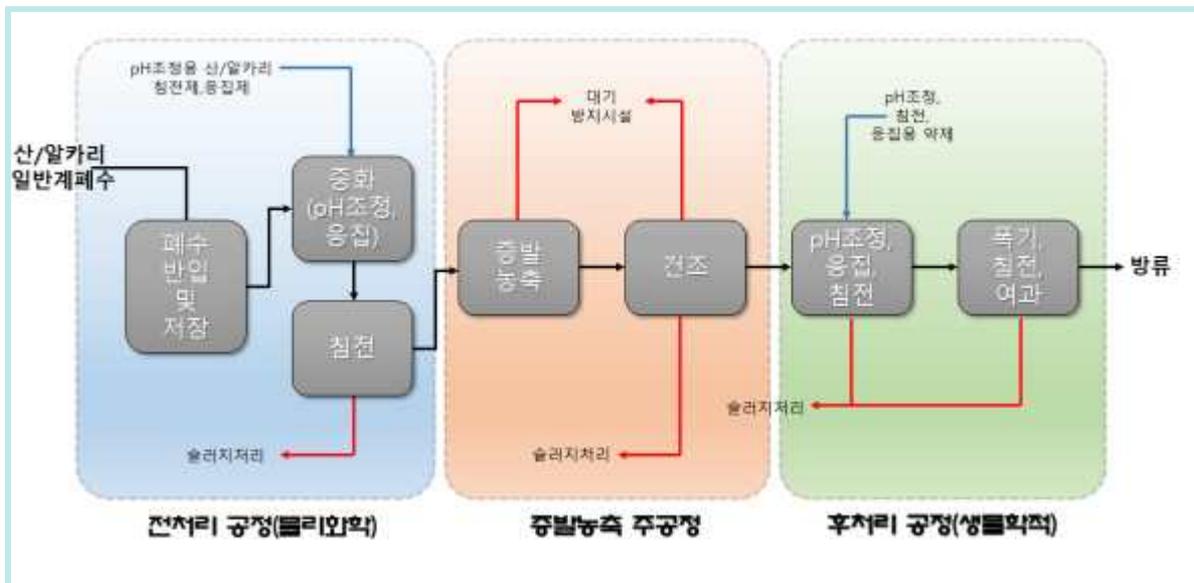


[그림 10] 폐수의 생물학적 처리의 개요

생물학적 처리에 대한 개요를 [그림 10]에 나타내었다. 생물학적 처리방법은 미생물을 이용하여 폐수를 처리하는 것으로 미생물과의 접촉방법에 따라서 부유현탁법과 고착법으로 구분할 수 있다. 부유현탁법은 미생물과 폐수가 혼합되어 미생물이 현탁되어 부유된 상태로 처리수와 미생물로 분리된 뒤 미생물은 다시 폐수처리를 위하여 재활용된다. 고착법에는 살수로상법·회전원판법·침지로상법·유동상법 등이 있는데, 미생물을 부착시키기 위한 고정된 지지체를 폐수가 통과하면서 미생물과의 접촉이 이루어진다. 또한 호기성세균인 질화세균을 이용한 암모니아산화나 혐기성세균인 탈질소세균을 이용하여 아질산이나 질산을 질소가스로 환원하는 방법으로 구분하기도 한다. 일반적으로 유기물을 산소분위기에서 산화 분해하는 미생물은 세균·효모·균류 등 여러 종류가 있어서 특정화할 수 없다. 이러한 생물학적 처리방법은 유해물질을 제거한 이후에 방류수 기준을 준수하기 위해서 증발농축을 이용한 폐수처리 공정의 마지막 후처리 공정으로 활용되기도 한다.

2) 증발농축공정

우리나라 산업폐수의 발생 및 처리와 관련된 주요한 특징은 일일 배출량 50m³ 미만의 소량배출사업장인 5종 사업장의 비중이 높고, 지역적으로 편중된 폐수수탁처리 업체가 전국에서 수집된 다양한 복합폐수를 처리하고 있는 것이라고 할 수 있다. 한국수처리 산업협회에 등록된 전국폐수처리업체 등록현황에 의하면 2020년 7월 기준, 전체 79개 업체 중에서 수탁처리업체가 41%인 32개이며, 수탁/재이용 업체는 22%인 17개 그리고 재이용 업체가 38%인 30개인 것으로 나타났다. 이러한 폐수처리 업체 중에서 수탁처리 업체의 상당부분은 증발농축에 의한 방법을 주축으로 오염물질을 제거하는데, 반입되는 폐수에 따라서 전처리 및 농축처리 장치에 차이가 있을 수 있다. 증발농축 방식을 사용하는 폐수처리 공정의 개요를 [그림 11]에 나타내었다.



[그림 11] 증발농축에 의한 폐수처리 공정 흐름 개요

공정을 간략하게 살펴보면 입고된 폐수는 사업장별로 사전확인 절차를 거쳐서 각각의 특성에 맞는 저장탱크에 보관되며, 이후 순차적으로 중화 및 침전 등의 전처리 공정을 거쳐서 폐수 내 고형분과 침전물 형성가능 물질을 제거한 후 침전조에서 상등액과 침전물로 분리된 후 상등액을 분리하여 증발농축기로 투입된다. 증발농축에 의한 폐수 처리공정은 에너지공급에 의한 폐수 내 수분을 제거하는 것이 일차적인 목적으로 처리 대상 폐수는 증발공정에 투입되기 전에 증발공정에서 스케일 발생을 발생시킬 수 있는 성분들은 사전에 제거되는 것이 바람직하다. 증발농축 과정에서 증발된 증기는 응축 과정을 거쳐 처리수로 배출하고 농축액은 건조기로 이송되며, 가스화 된 폐수 내 유기 및 무기물질은 흡수산화시설, 흡착시설, 고온산화시설 및 응축시설 등의 대기오염물질

방지시설에 의해서 제거된다. 농축이 종결된 폐액은 건조기로 이송되어 폐기물로 처리할 수 있는 농도까지 수분을 제거 한 후에 배출되어 처리된다. 응축수는 후처리 공정한 생물학적 처리 공정을 거쳐서 법적 기준에 적합하도록 처리된 후 방류된다. 증발농축에 의한 폐수처리 공정을 구성하는 주요 설비인 증발기와 건조기의 대표적인 종류와 그 특징을 요약하여 <표2>에 나타내었다.

<표 2> 증발농축 공정 구성 설비의 종류와 특징³⁾

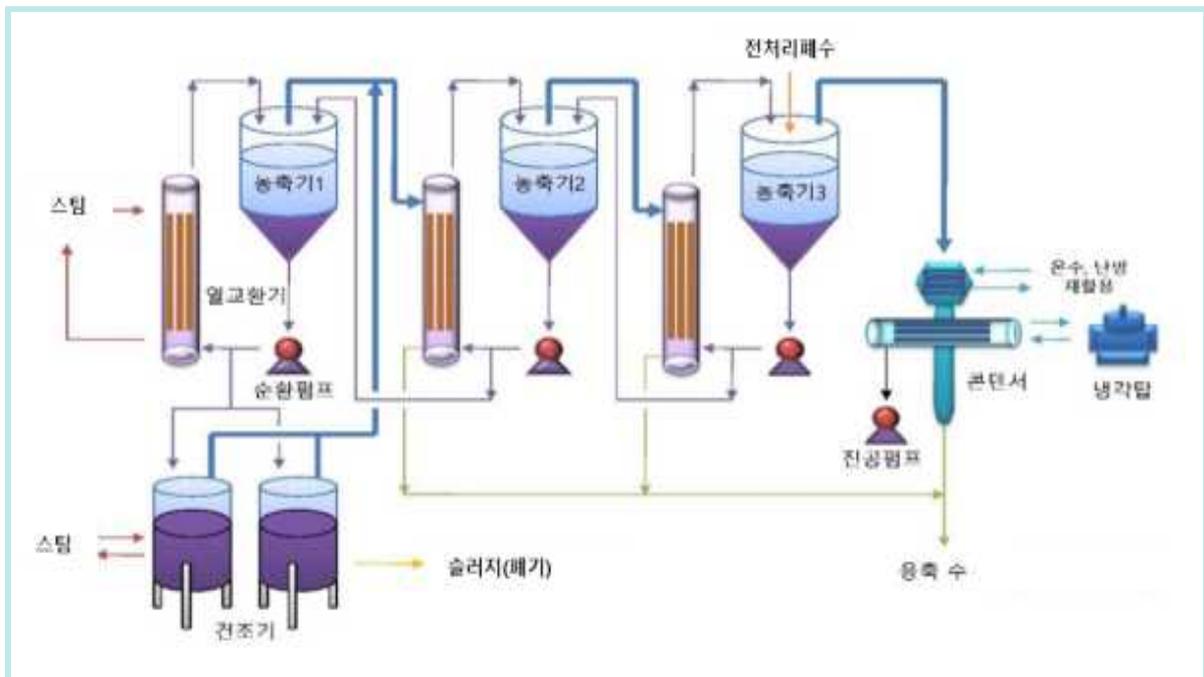
설비명	개요
MVR (Mechanical Vapor Recompression) 증발농축기	<ul style="list-style-type: none"> · 동일계 내에서 액체의 증발, 농축, 응축을 동시 수행 · 진공운전 시 저온에서 증발된 증기를 브로워로 흡입/압축/승온 후 증발기 튜브에 고속으로 유입하여 분산되는 폐수를 증발, 고에너지 효율 · 또한 난분해성 COD 중금속을 완벽하게 처리하는 최첨단 농축설비 · 폐수처리, 화공, 제약, 섬유, 식품, 해수 담수화 설비 등에 적용 · TDS 10%이상의 고농도폐수처리, RO 농축액 처리 및 각종 폐액처리, 중금속폐수 및 폐기물 침출수 처리 등에 사용
TVR (Thermal Vapor Recompression) 증발농축기	<ul style="list-style-type: none"> · MVR형과 거의 동일한 원리이나, 압축기 대신 스팀이젝터 사용 · 고압의 스팀을 이젝터에 공급, 농축기에서 증발되는 증기를 이젝터로 흡입하여 증발열원으로 재이용. · 고농도/고비점 물질이 함유되어 비점이 높은 물질을 농축, 대용량 처리가 가능하며, 스케일 발생 우려가 높은 고농도 폐수에 적합
다중효용증발농축기	<ul style="list-style-type: none"> · 다중효용관을 증발기로 사용하여 폐수를 펌프를 이용하여 증발기에 넣은 후 1단에서 증발 농축 후 증발된 증기를 이용하여 후단의 증발기의 열원으로 이용. · 염료, 안료 등의 TDS 10% 이상의 고농도 폐수처리에 적합. · 기존의 화학 및 생물학적 처리방법과 연계하여 고도처리가 가능. · 각종 폐수 중 TDS 10%이상의 고농도 폐수처리, RO 농축액 처리 및 각종 폐액처리, 중금속 폐수 및 폐기물 침출수 처리, EPOXY 폐수처리 등에 적용
진공건조기	<ul style="list-style-type: none"> · 교반기가 장착된 회분식 반응기 형태로 자켓에 열원으로 스팀을 공급하여 간접열을 이용하여 수분제거, 일반적으로 진공조건에서 운전. · 함수율 20% 이하까지 건조 가능 콤팩트한 구조로 운전이 용이, · 유기물 농도 30% 이상인 폐액도 유입, 물과 고형분으로 분리가능, 고점도 및 결정발생 폐액을 쉽게 처리가능하며, 투자비가 저렴하고 수명이 길다.
로터디스크 건조기	<ul style="list-style-type: none"> · 회전축과 자켓형으로 만들어진 이중 디스크 내부에 스팀을 공급, 회전디스크의 회전속도/건조물의 적절한 이동유속의 영향으로 높은 열전달계수 획득가능. · 로터 속도를 조절하여 최적의 열교환과 혼합을 위한 체류시간 조절가능, · 적은 설치공간, 높은 단위용적당 생산량, 높은 에너지효율과 열전달계수를 가지며, 다양한 물질을 처리가능하고 유지관리가 용이 · 식품 및 화학제품 건조, 하.폐수 슬러지 건조, 유기염 및 무기물건조
패들형 건조기	<ul style="list-style-type: none"> · 건조에 필요한 열량의 전량 또는 대부분을 패들축과 자켓에 공급되는 스팀에 의한 직접 전열 사용, · 건조기 내부 증발물은 최초의 공급온도에서 증발물의 비점까지 예열된 후 증발이 현저하게 나타나며 건조 진행, 사용하는 열매체의 온도에 근접하면서 입자 내부까지 건조가능 · 설치면적이 적고 장치가 간단, 전열계수가 크고, 열효율이 높으며, 자동운전이 용이하고, 가스량이 적고 먼지발생이 없음.

3) 세화엔스텍(<http://sehwaetc.com/>) 및 코백(<http://www.kovec.co.kr/index.htm>) 홈페이지 공개자료 참조

4. 사고발생 공정의 개요 및 평가범위

1) 사고발생 공정의 개요

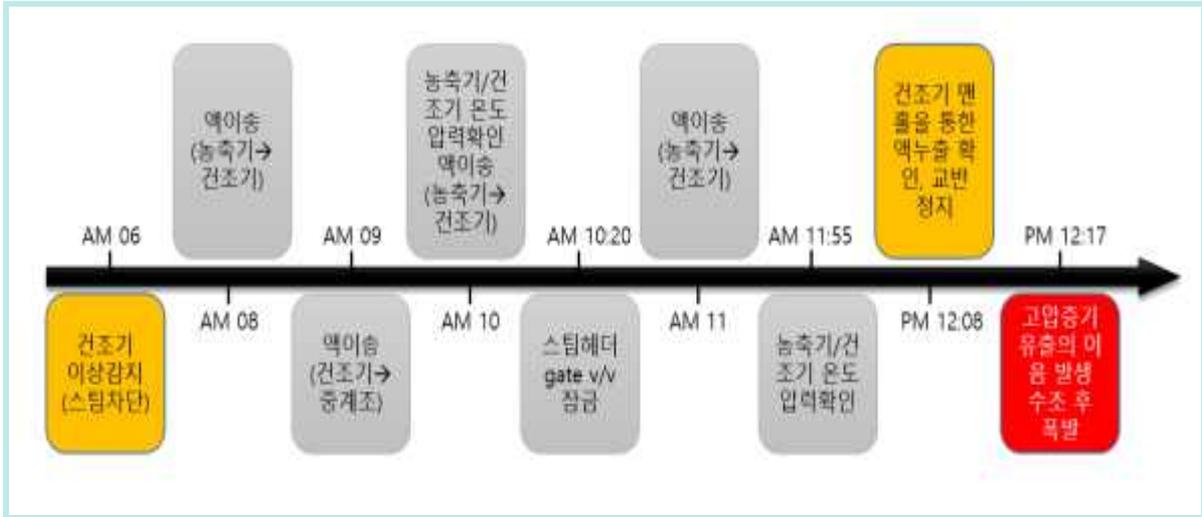
2020년 경기도 소재 폐수처리 공장에서 수탁 받은 폐수를 증발농축 방법에 의해서 처리하는 과정에서 건조기에서 화재·폭발이 발생하여 근처에 있던 근로자 8명이 연기로 인한 질식, 충격 등으로 부상을 입는 사고가 발생하였다. 사고발생 공정은 다단효용증발농축기와 진공건조기를 주요 설비로 구성된 증발농축공정으로 진공농축기에서 농축된 폐수를 회분식 반응기 형태의 건조기로 이송하여 스팀을 이용하여 건조를 실시한다. 사고가 발생한 증발농축 공정의 작업 흐름을 [그림 12]에 나타내었다.



[그림 12] 사고발생 진공증발농축 공정 흐름도4)

앞서 증발농축공정에서 설명했던 바와 같이 각 업체로부터 입고된 폐수는 종료별로 지하집수조에 저장된 후 중화처리와 탈수처리를 실시한 후에 탈수여액을 농축기로 투입된다. 농축기는 3개의 열교환기, 순환펌프 및 저장조로 구성된 다단효용증발기로 진공조건에서 내부온도가 65 ℃로 유지되면서 운전되도록 설계되었으며 농축기에서 증발된 증기는 냉각되어 응축수로 배출된다. 농축기로 공급되는 폐수는 농축기 레벨에 따라서 폐수저장조에서 자동적으로 공급된다.

4) 안전보건공단 경기서부지사 작성, “사고조사의견서” 참조



[그림 13] 사고 당일 발생과정의 시간대별 경과

농축기에서 농축되어 점도가 상승한 농축폐수는 내부에 헬리컬타입의 교반기를 가지면 자켓에 약 2 kg/cm²의 스팀을 공급할 수 있는 회분식 반응기 형태의 건조기로 보내져서 농축기와 유사하게 진공조건에서 농축폐수를 건조시킨 후 배출된 슬러지는 별도의 원심드럼건조기를 이용하여 최종건조 처리 후 폐기하는 과정을 거친다.



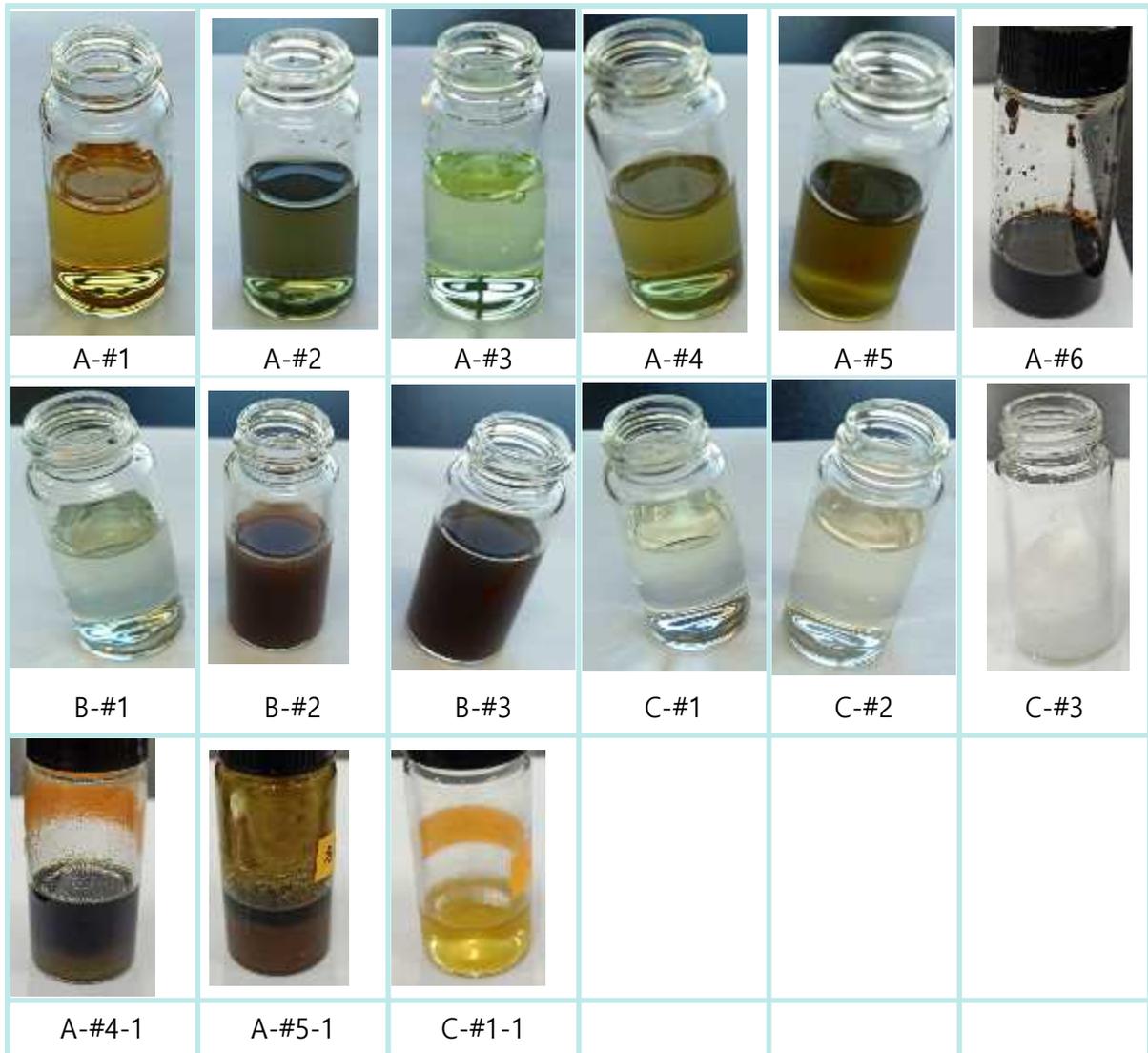
[그림 14] 폭발사고에 의한 설비 및 건물 파손

안전보건공단 경기서부지사에서 조사한 결과를 토대로 사고 발생과정을 시간대별로 재구성하여 [그림 13]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 사고 발생 당일 오전에 건조기의 온도상승을 감지하고 자켓의 스팀감압변 이상을 우려하여 스팀을 차단하였다. 그러나 스팀헤더의 차단밸브를 잠근 후에도 11시경 확인된 건조기의 자켓 온도는 120℃를 유지하고 있었던 것으로 확인되었으며, 이후 12시경 건조기 내부 물질이 맨홀을 통해 유출되고, 이후 고압의 가스가 배출되는 이음의 발생과 함께 설비가 폭발되었다.

폭발에 의한 설비 및 건물의 파손 상태를 [그림 14]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 사고 발생 건조기가 위치한 층과 아래층에는 폭발 전 내부 물질의 누출 흔적이 있으며, 폭발이 발생한 건조기는 폭발 당시 압력에 의해서 하부 본체와 상부 경판이 분리되어 있음을 확인 할 수 있다. 안전보건공단 경기서부지사의 조사 결과에 따르면 사고주변의 파편 비산과 파손상태를 근거로 사고당시 TNT 0.54kg에 해당하는 폭발위력이 발생했던 것으로 추정되었다.

2) 평가범위

본 보고서에서는 사고발생 공정에서 채취한 취급물질에 대해서 pH 및 열중량분석 등 열적안정성을 평가하고 인화점 등 화재폭발 특성을 평가하였다. 그리고 사고가 발생한 사업장과 유사한 공정을 운영중인 수탁폐수처리 업체를 방문하여 증발농축 공정에 대한 운전현황에 대해서 조사하고 채취 가능한 시료를 추가로 입수하여 사고발생 공정에서 채취한 시료와 비교하였다. 마지막으로 평가결과를 이용하여 공정취급 물질과 발생한 사고와의 연관성에 대해서 분석하였다.



[그림 15] 평가대상 시료

[그림 15]에서 A-#1부터 A-#6까지는 사고가 발생한 사고 현장에서 채취한 것으로 순서대로 각기 다른 저장소에서 채취한 폐수 3종과 탈수폐수, 중화조 폐수 및 건조기의

농축폐액을 나타낸 것이다. 그리고 B-#1부터 B-#3까지의 시료는 유사한 증발농축 공정을 운영 중인 폐수처리 업체 B사에서 채취한 시료로 순서대로 중화반응이 종결된 중화조 탱크의 상등액, 농축공정에 투입되기 이전의 유량조절조 및 농축종료 후 건조기에 투입되기 이전의 시료를 보여준다. C-#1부터 C-#3은 다른 폐수처리 업체 C사에서 채취한 시료로 순서대로 중화조 탱크 상등액, 중화조 탱크 및 중화반응에서 사용된 응집제를 보여준다. 마지막으로 시료 A-#4-1, A-#5-1 및 C-#1-1은 각각 A-#4, A-#5 및 C-#1의 시료를 실험실에서 상압상태에서 (85~89)% 농축을 실시한 후 잔류물을 나타낸 것이다. 3가지 시료에 대해서 상압농축을 실시한 이유는 사고발생 공정에서 채취한 시료는 증발농축 공정에 투입되기 이전 원 폐수의 특성에 변화가 있는지 여부를 확인할 목적이 있으며, C사 시료(C-#1-1)의 경우는 사업장 사정으로 인하여 농축공정에서 발생한 시료의 채취가 불가능했기 때문에 상호비교를 위하여 상압 농축을 실시하였다. 참고로 각각의 시료에 대한 상압농축 조건은 가열부 온도를 110℃ 이하로 설정하고 내부온도가 70℃를 초과하지 않도록 실시하였다.

Ⅱ. 평가 장비 및 방법

1. 수소이온농도

수소이온농도는 용액의 산성 및 알칼리성의 세기를 나타내는 값으로 “pH”로 표기하기도 하는데, 이는 일반적으로 용액 내에서 수소이온의 농도는 매우 낮아서 10^{-6} 또는 10^{-9} 정도 밖에 안 될 때가 많기 때문에 $-\log_{10}$ 을 취해서 수소이온 농도를 양의 정수로 표현한다. 다시 말해 pH는 1L당 약 $(1\sim 10)^{-14}$ g당량의 수소이온 농도값을 0~14의 숫자로 전화하여 나타낸 것으로 pH가 7 이하는 산성, 이상은 염기성 또는 알칼리성이라고 한다. 수소이온농도는 폐수 자체의 특성을 규정하는데 사용하기도 하지만 폐수처리 과정에 있어서 수행되는 중화반응이나 응집 등의 화학적 처리를 함에 있어서 중요하다.

1) 평가장비

- 장비명 : SevenCompact S210
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)
- 장비 구성/사양 : S210 장비본체, 측정용 전극과 결과인쇄용 프린터



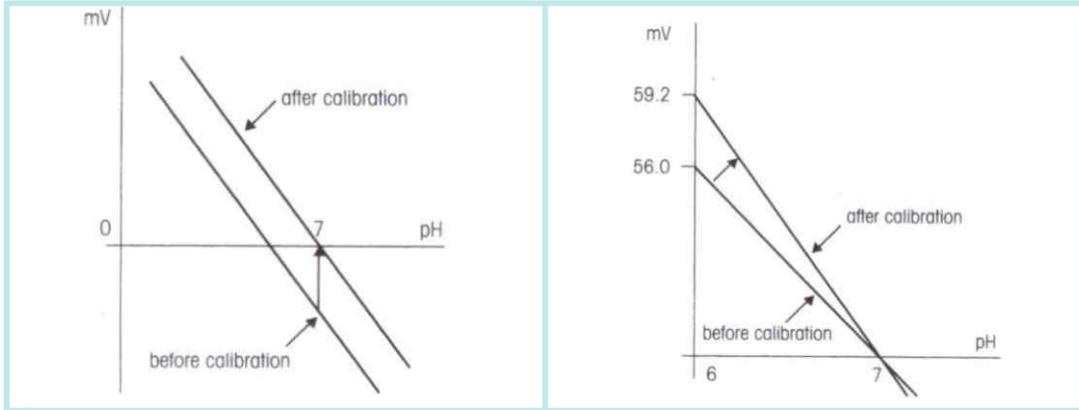
[그림 16] 수소이온농도 측정기

2) 평가방법

- 관련 규격 : KS M 0011 (수용액의 pH측정방법)
- 적용대상 : 유리 전극을 사용한 pH 시험기로 0~14 pH, (0~60)°C 의 수용액에 대한 pH 값을 측정

○ 시험 절차

- [그림 17]처럼 pH 7.0의 표준용액을 이용하여 영점을 조정한 후에 pH 4.01 또는 9.21의 표준용액을 이용하여 구배 보정을 실시한다.



[그림 17] 수소이온농도 측정기의 시험전 영점(좌) 및 구배보정(우)

- 보정이 끝난 전극을 세척수로 세척하고 측정하고자 하는 시료에 전극을 담그고 측정을 시작한다.

2. 열중량분석

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때 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 분위기하에서 시료의 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 이를 통하여 시료의 열안정성, 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성 비율 등을 알 수 있다.

1) 평가장비

- 장비명 : TGA/DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)
- 장비 구성/사양 : Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C 의 작동 범위를 갖는 circulator로 구성.



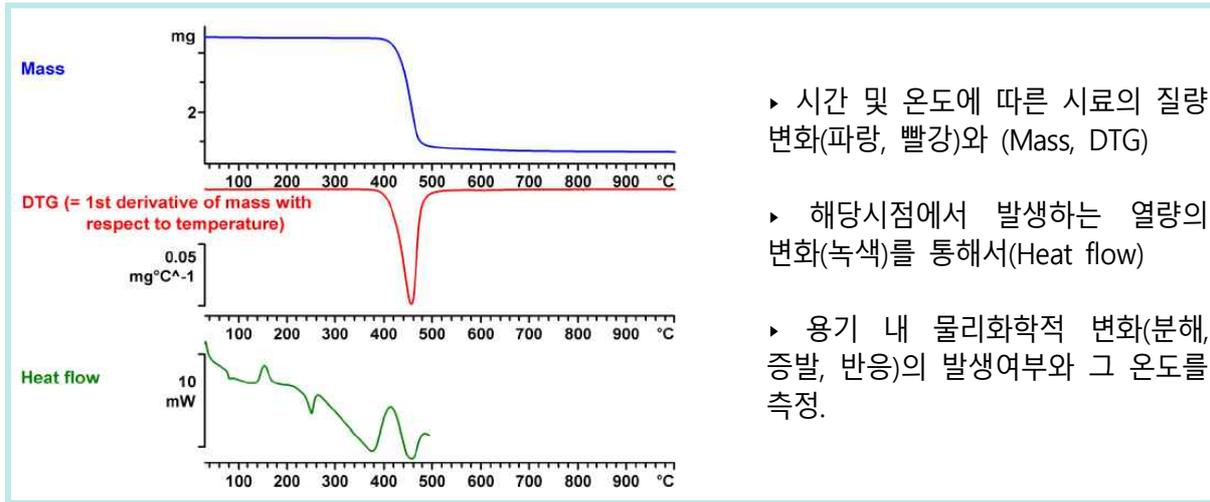
[그림 18] 열중량분석(TGA) 장치

2) 평가방법

- 관련 규격 : ASTM E 2550-11 (Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry)
- 적용대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같이 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 시험조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 μ l로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과 재현성에 영향 미침.
- 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 5 mg 분취하여 시료용기(알루미나)에 넣어 저울에 올려놓은 후, 질소 및 공기 분위기하에서 (5 ~ 10) $^{\circ}$ C/min의 승온속도에서 측정.

<표 3> TGA 사양

항 목	사양
온도 범위	(실온 ~ 1,100) $^{\circ}$ C
온도 정밀도	\pm 0.25 K
저울 측정 범위	\leq 1 g
Balance resolution	0.1 μ g
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 μ l



[그림 19] 열중량분석의 개요

3. 시차주사열량분석

시차주사열량계(DSC)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속차이 (difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(heat flow)은 전도된 전력(transmitted power)에 상응하며 와트(W)나 밀리와트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 표시된다. 전도된 에너지는 시료의 엔탈피 변화에 상응하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열이며 에너지를 방출하면 발열이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이, 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

1) 평가장비

- 장비명 : DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)
- 장비 구성/사양 : 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 구성.



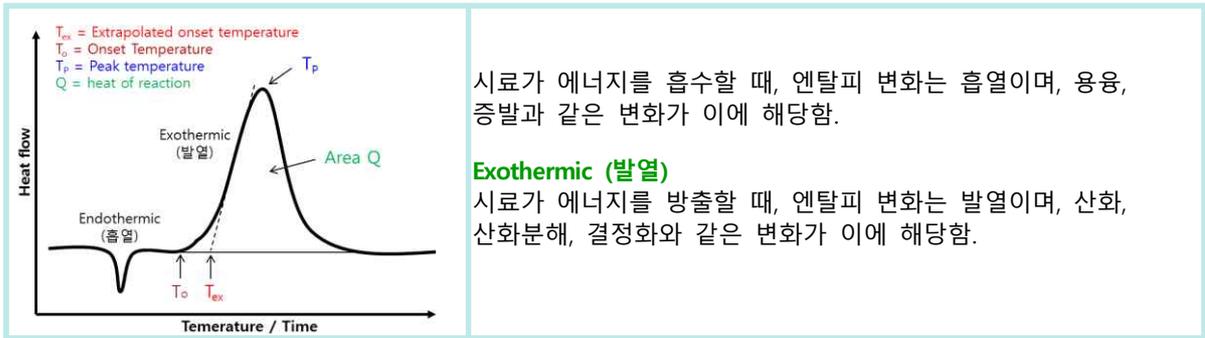
[그림 20] 시차주사열량분석(DSC) 장치

<표 4> 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 μW

2) 평가방법

- 관련 규격 : ASTM E 537-12 (Standard Test Method for The Thermal Stability of chemicals by Differential Scanning Calorimetry)
- 적용 대상 : 금속, 유기 화합물, 고분자 등
- 시험 조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정결과에 많은 영향을 줄 수 있으며, 투입되는 시료의 양이 100 μl이하로 매우 소량이기 때문에 분석샘플의 대표성이 확보되지 않는 불균일 혼합물의 경우 결과의 재현성에 문제 발생가능.
- 시험 절차 : (1 ~ 2) mg의 시료가 투입된 알루미늄(Al) 재질의 pan을 sealing tool을 이용하여 밀봉한 후, piercing kit를 이용해 pan의 lid에 작은 구멍을 내어 외부의 접촉을 유도하고, 승온속도 및 측정 온도범위 설정 후 질소 및 공기 분위기하에서 측정.



[그림 21] DSC 그래프 해석 방법

4. 인화점 시험장치

인화점의 측정은 시료를 가열하여 작은 불꽃을 유면에 가까이 대었을 때, 시료의 증기와 공기의 혼합 기체가 섬광을 발하며 순간적으로 연소하는 시료의 최저온도를 말한다. 측정 방식에 따라서 밀폐식과 개방식으로 구분할 수 있으며, 동일 시료에서는 통상 개방식 인화점이 밀폐식 인화점 보다 높은 값을 나타낸다.

1) 평가장비



[그림 22] 클리브랜드 개방식 인화점 시험장치

- 장비명 : Cleveland Open Cup Automatic Flash Point Tester(ACO-5)
- 제작사 : TANAKA Scientific Limited(일본)
- 장비 구성/사양 : 제어부와 시험부, 결과물을 출력할 수 있는 프린터로 구성되어 있으며, 제어부와 시험부는 power cable과 signal cable로 연결되어 있음. 측정가능 범위는 (80 ~ 400)℃

○ 시험 중 주의사항

- 시료에서 발생하는 유해증기로부터 시험자를 보호하기 위해서 흡후드 안에 설치하고, 인화점이 55 °C이하인 경우에는 시험 시 시료에서 발생하는 증기가 난류의 영향을 받아 측정된 인화점 신뢰도에 영향을 줄 수 있으므로 시험컵 주변 공기의 유동을 최대한 감소시킴.
- 가열 시 끓음이 발생하여 화염감지기에 기포가 접촉하게 되면 착화로 오인될 수 있으므로 시험 시 주의.

2) 평가방법

○ 관련 규격 : KS M ISO 2592 (2007) 『인화점 및 연소점 시험방법-클리브랜드 개방컵 시험방법』

○ 시험 절차

- 시료컵에 시료를 채운 후(80 ± 0.5)ml, 정해진 승온 속도에 의해서 인화점 측정을 시작.
- 시료의 승온속도는 (14 ~ 17) °C/min 로 가열하며, 예상인화점 보다 56 °C 아래에 도달할 경우 5 °C/min을 유지하고, 예상인화점이 (23 ± 5) °C 아래에 도달할 경우 2°C마다 접근.
- 연소점의 경우 시료 온도를 (5 ~ 6) °C/min로 증가시키면서 2 °C마다 접근 시키면서, 최소 5초 동안 연소가 지속되는 온도를 측정.
- 연속된 3회의 결과의 평균값을 1 °C 단위로 끝맺음하여 해당 시료의 인화점을 결정.

5. 자연발화점 시험장치

자연발화는 공기 중의 물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접적인 접촉 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 현상을 말하며, 자연발화점은 자연발화 현상이 일어날 수 있는 최저 온도를 말한다. 일반적으로 자연발화의 발생 메커니즘은 열발화 이론에서 출발하며, 물질의 온도를 상승시키는 열원의 종류에 따라서 자연발화(spontaneous ignition), 자동발화(auto ignition), 자기발화(pyrophoric ignition)로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재 폭발 특성과 관련된 자연발화는 외부에서 열원을 공급하면서 물질의 최저발화온도를 측정하는 자동발화를 의미한다.⁵⁾



[그림 23] 자연발화점 시험장치

1) 평가장비

- 장비명 : ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester
- 제작사 : Anton Paar(독일)
- 장비구성 : 노의 온도 조절, 기록 및 측정을 위한 프로그램 선정 등의 위한 main controller, controller에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열하는 오븐 그리고 샘플 투입을 위한 자동샘플투입기로 구성.
- 사용범위 및 정확도
 - 사용범위 : (25 ~ 650) °C
 - 자연발화점은 장치 주변의 환경에 영향을 받기 때문에 시험 중 주변에 기류가 발생되지 않도록 하며, 상분리가 일어나거나 휘발분의 증발에 의해서 결정화 등의 상변화가 발생할 우려가 있는 시료는 적용 불가.

2) 평가방법

- 관련 규격 : DIN 51794 (2003) "Determining the ignition temperature of petroleum products"

5) 기본적으로 자연발화는 물질내부의 발열속도가 물질외부로의 방열속도를 추월하여 물질 내부에 축적된 에너지가 해당 물질의 산화반응(발화반응)을 위한 활성화에너지를 초과하는 경우 발생된다. 내부 발열의 메커니즘에 따라서 자연발화(Spontaneous ignition: 상온에서 물질내부에 열이 축적되어 발생), 자동발화(Auto ignition: 착화원 없이 물질을 가열하면서 열이 축적되어 발화), 자기발화(Pyrophoric ignition: 자기반응성 물질이 공기중 수분이나 산소와 반응한 후 그 반응열에 의해서 열이 축적되어 발화)로 구분된다.

○ 시험 절차

- 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3단계의 시험을 수행
- 예비 시험 : 5 °C/min 의 속도로 플라스크를 가열한 후 측정 대상 시료의 예상 발화점(임의 결정)의 전후 100 °C 범위에서 20°C 간격으로 샘플을 투입 하여 발화여부를 측정한다.
- 본 시험 : 예비시험에서 측정된 발화온도를 기준으로 ± 5 °C 단위로 온도를 조절하여 샘플을 투입, 발화가 되는 최저온도를 결정한다.
- 최종 시험 : 본 시험에서 결정된 발화온도를 기준으로 ± 2 °C 단위로 온도를 조절하여 샘플을 투입.
- 3단계의 시험을 통해서 결정된 측정값 중 가장 낮은 온도를 최종 자연발화점으로 결정하며, 반복성 오차를 허용하는 총 3회 측정 결과값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 5 °C 단위로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정.

6. 압력용기시험

압력용기 시험은 밀봉상태 하에서 가열 영향에 대한 시료물질(액체 혹은 고체)의 민감성을 측정하는 것으로써 오리피스관의 구경 및 파열관의 파열 여부를 통해서 시험 대상 물질에 대한 가열 분해의 격렬함 정도를 평가하는 시험이다. 낙추타격감도시험, 마찰감도 시험 등과 같이 화학물질의 폭발특성을 평가하는 시험 방법 중 한가지이다. 압력용기 시험은 투입되는 시료의 양이 다른 시험평가 장비와 달리 비교적 많아서 경우에 따라서 아주 급격한 폭발을 동반 할 수 있기 때문에 시차주사열량계(DSC)나 열중량분석기(TGA) 등의 평가 장비를 이용하여 발열개시온도 및 최종 도달 압력에 관한 정보를 시험 전에 취득할 필요가 있다.

1) 평가장비

- 장비명 : Pressure Vessel Tester(KRS-RG-6035)
- 제작사 : K.K.KURAMOCHI(일본)
- 장비 구성/사양
 - 전기가열로, Controller, 압력용기, 파열관 등으로 구성. 전기가열로는 독립적으로 3개의 압력용기를 최고 900°C 까지 가열 할 수 있으며, Controller는 전기가열로의 온도 조절, 압력용기 및 가열로의 온도기록과 압력용기 설치를 위한 구동장치를 조절.

- 압력용기는 약 200 cm³의 내용적을 가지는 스테인리스 용기로 시료의 온도를 측정할 수 있는 온도센서, 파열판 및 오리피스를 장착할 수 있는 노즐 등으로 구성되어 있고, 상부에 설치되는 파열판은 직경 38 mm의 알루미늄 파열디스크로, 파열 설정압력은 (620 ± 50)kPa 임.



[그림 24] 미국식 압력용기 시험장치

2) 평가방법

- 관련 규격 : 유엔 위험물질 운송 권고안, 시험 및 판정기준(Recommendation on the Transport of Dangerous Goods-manual of tests and criteria)』의 25.4.3 Test E. 3 United States pressure vessel test
- 시험 절차
 - 알루미늄으로 만들어진 시료용기(28 × 30) mm 에 5.0 g의 디부틸 프탈레이트 (혹은 실리콘 오일)를 투입하여 해당 물질의 온도가 (0.5 ± 1) °C로 가열될 수 있도록 가열로의 전류 및 전압치를 설정.
: 가열로 온도 = 730 °C, 전압치 = 80 V, 전류치 = 11.5 A
 - 대상 물질을 5 g 계량하여 알루미늄 시료용기에 투입하고 파열판 및 오리피스를 설치한 후 압력용기를 가열로에 삽입 후 가열 시작.
 - 분해에 의하여 파열판의 폭발이 발생하거나 내부온도가 400 °C에 도달할 때까지 시험을 실시. 디스크의 파열이 생기게 되는 경우에는 연속적인 3회의 실험에서도 파열이 생기지 않을 때까지 오리피스의 직경을 높여가면서 시험을 반복.

<표 5> USA-PVT 넘버에 의한 강열 영향 평가 기준

판정	USA-PVT No.
격렬	9.0 ~ 24.0 인 물질
중간	3.5 ~ 8.0 인 물질
낮음	1.2 ~ 3.0 인 물질
아니오	1.0 인 물질

- 과열판의 폭발을 일으키지 아니하는 최소의 오리피스 직경을 USA-PVT 넘버로 기재하고 시험 물질의 강열영향에 대한 민감도를 <표 5>의 분류기준에 의하여 정성적으로 판정.

<표 6>은 대표적인 반응성물질들에 대한 압력용기 시험결과(USA-PVT No.) 및 판정 사례를 나타낸 것이다.

<표 6> 미국식 압력용기시험 결과 사례

물질	USA-PVT No.	판정
tert-Butyl hydroperoxide, 70% with water	1.0	아니오
tert-Butyl peroxybenzoate,	8.0	중간
Dibenzoyl peroxide	18.0	격렬
Dicumyl peroxide	2.0	낮음
Dilauroyl peroxide	6.0	중간

7. 정밀열량측정장치(C-80)

정밀열량측정장치(C-80)는 대조셀(reference cell)과 시료가 담긴 측정셀(measuring cell)을 같은 온도 1°C를 올려주는데 필요한 열량의 차이를 기록함으로써 측정셀 내부의 화학물질의 열적특성이나 반응 혼합물의 반응특성을 평가하는 Calvet calorimeter의 일종이다. 이때 대조셀은 샘플의 비열 때문에 발생하는 열 효과를 보정해 주는 역할을 한다. 시료의 특성과 평가하고자 하는 목적에 따라서 다양한 형태의 셀을 교체하여 운영할 수 있으며, 반응열 이외에 막혼합셀(membrane mixing cell)을 이용하면 이상간 화학물질의 혼합에 의한 반응특성 등을 평가할 수 있다. 정밀열량측정장치는 프랑스 Setaram사에서 제작한 것으로 [그림 25]와 같다.



[그림 25] 정밀열량측정장치(C-80)

1) 평가장비

- 장비명 : 정밀열량측정장치(C-80)
- 제작사 : Setaram(프랑스)
- 장비구성 : 시료 투입용 측정cell과 참조용 cell의 장착 및 가열을 위한 가열로, 온도조절 및 기록을 위한 controller(CS-32) 그리고 장비 운전 및 결과 분석용 소프트웨어(Calisto) 운영을 위한 컴퓨터로 구성.
압력센서에는 파열압이 20bar인 파열판 설치

- 사용범위 및 정확도
 - 온도 : 상온 ~ 300℃ - 압력 : 상압 ~ 200bar
 - 승온속도/정밀도 : (0.01 ~ 2)℃/min, 0.01℃/min - 측정한계 : (2 ~ 5)μW

2) 평가방법

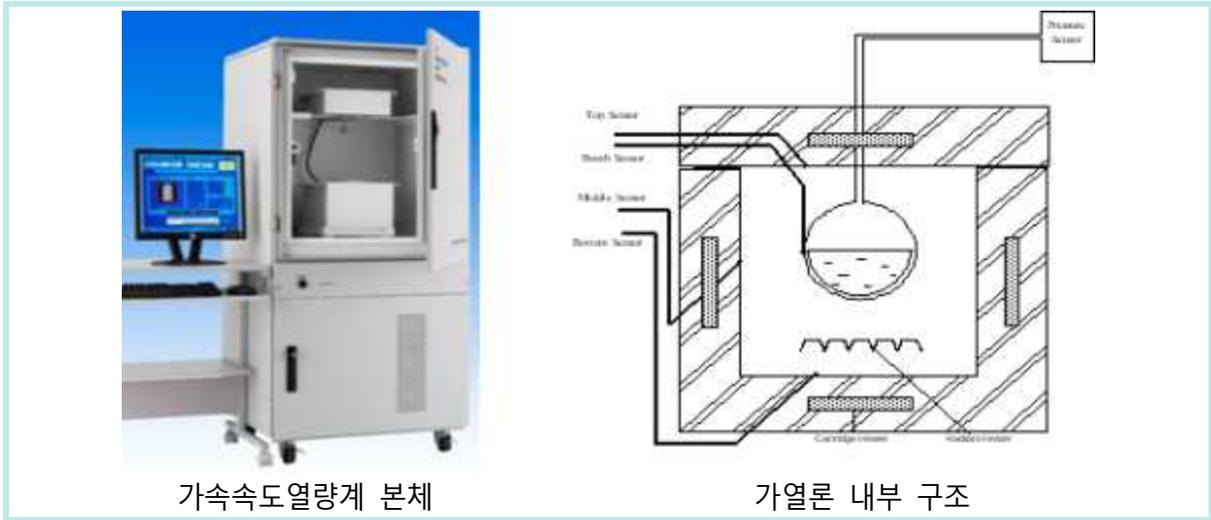
- 관련 규격 : 별도의 규격은 없으며, 장비 제작사 매뉴얼에 따름.
- 시험 절차
 - safety cell 상부에 수지압력계를 취부하고, glass tube를 이용하여 cell 내부에 평가를 위한 시료를 계량하여 투입.
 - 시료가 투입되지 않은 동일한 참조용 셀과 측정용 safety cell을 furnace에 장착
 - C-80 운영 소프트웨어(calisto)를 이용하여 실험 조건(승온속도, 온도, 유지 시간 등)을 입력 후 시험을 진행.
 - 실시 후 온도 및 heat flow의 변화를 관측한 후 분석 소프트웨어를 이용하여 반응유무 및 반응열을 계산.

8. 가속속도열량계(ARC)

가속속도열량계는 1970년대 다우케미칼(Dow Chemical)사에 의해서 개발된 열량계의 한 종류로 앞서 살펴본 열중량분석기와 같은 비단열 열량계와 달리 폭주반응 등을 상정한 가혹조건(단열)에서 화학물질의 잠재적 위험성을 평가하기 위해서 사용한다. 결과물로는 단열조건에서 평가되는 물질의 발열개시온도, 시간에 따른 온도변화, 시간 및 온도에 따른 압력변화, self heating rate, TMR(Time to Maximum Rate) 등을 측정할 수 있다.

1) 평가장비

- 장비명 : ARC(Accelerating Rate Calorimeter)
- 제작사 : THT(Thermal Hazard Technology) (영국)
- 장비 구성 : 시료가 담긴 봄(bomb)을 장착하고 단열조건을 형성하는 가열로와 이를 조절하는 control box와 DAQ system으로 구성.
- 장비사양 : 온도 = (0 ~ 600)℃, 압력 = (0 ~ 200) bar,
감도 = 0.02 °C/min exotherm onset detection



가속속도열량계 본체

가열론 내부 구조

[그림 26] 가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)

2) 평가방법

10 ml 용량의 bomb에 투입된 시료를 목적 온도구간에서 일정한 속도로 가열하면서 시료의 열적 안정성을 평가한다. 시료는 사전에 설정된 발열개시가 탐색될 때까지 지속적으로 『가열(heat)-유지(wait)-탐색(search)』을 반복하는데, 일단 발열개시가 관측되면 더 이상의 외부가열을 멈추고 내부 발열에 의한 온도상승을 따라가면서(단열조건 유지) 시간에 따른 내부 온도 및 압력의 변화를 측정한다. <표 7>는 본 평가에서 사용한 가속속도열량계의 실험조건을 요약하여 나타낸 것이다.

<표 7> 가속속도열량계(ARC) 실험조건

구 분	실험 조건
Bomb material	SUS 316L (10 ml)
Temperature range	(30 ~ 500) °C
Operation mode	heat - wait - seek, ramping
Heat step temperature	5 °C
Thermal detection sensitivity	0.02 °C/min
Wait time	15 min
Experimental atmosphere	air
sample volume	(0.5 ~ 5) ml

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 폐수수탁처리 업체 방문결과

폭발 사고가 발생한 사업장과 유사한 증발농축에 의한 폐수처리 업체 2곳을 방문하여 공정운영 현황과 물리적위험성 평가를 위한 시료를 입수하였다. 유사한 폐수처리업체가 모여 있는 곳에 위치한 B사업장의 경우는 다른 업체와의 경쟁으로 인하여 폐수배출 업체로부터 위탁받는 폐수처리와 관련하여 운영상의 유연성이 다소 떨어지는 것으로 확인되었다. 반면에 C사업장의 경우는 인근에 유사한 업체가 없어서 반입 가능한 폐수의 양이 운전용량을 초과하는 상황이기 때문에 공정 운영의 유연성이 상대적으로 높은 것으로 확인되었다. 각 사업장의 방문결과를 요약하여 <표 8>에 나타내었다.

<표 8> 폐수수탁 처리업체 방문조사 결과요약

항목	B사업장	C사업장
일반사항	<ul style="list-style-type: none"> · 약 20년의 운영이력을 보유, 폐수처리업과 폐수재이용처리업을 동시에 허가 받아 운영중 · 인근에 유사사업을 영위하는 업체가 다수 존재하여 업체간 경쟁으로, 수탁에 대한 유연성이 떨어짐 · 농축건조 이외에 응축수 처리를 위한 생물학적 처리공정 운영 	<ul style="list-style-type: none"> · 약 24년의 운영이력 보유 · 유사업체와의 경쟁이 없기 때문에 일 최대 처리용량을 초과하거나 자체 입고기준에 만족하지 않는 경우 수탁거부 가능. · 증발농축 공정의 경우, 중화조, 농축기, 건조기 운영 중이며, 스팀공급 목적의 별도 보일러 보유
폐수반입 과정	<ul style="list-style-type: none"> · 병원, 실험실 배출폐수, 도금, 기타제조업 폐수 등 전국에서 수거 · 배출업체로부터 별도로 공급받는 유해성 자료는 없으며, 폐수 내 화학물질 종류를 분석하는 것은 현실적으로 어려움. · 공정 반입 전에 유해가스 유무, 개정된 법령⁶⁾에서 요구하는 혼합검사 수준에서 내부검토를 실시하고, 신규계약의 경우는 Lab. 스케일의 간이 증발농축에 의한 스케일 발생 정도 등을 평가. 	<ul style="list-style-type: none"> · 공정세척수 및 실험실 폐수(산성/알칼리성 폐수)를 주로 수탁 · 배출업체로부터 받는 폐수관련 별도의 유해성 자료는 없으며, 영향인자로 고형분 농도가 있으나, 반입폐수의 고형분 농도가 낮아서 공정인자로 관리 안함. · 계약변경에 의한 신규입고 폐수는 사전에 중화/간이 침전에 의한 이상유무, 간이시험에서의 발포/발열 등 내부기준을 만족하지 않는 경우 수탁을 거부

6) 환경부 개정된 물환경보전법(‘20.11.27. 시행) 제62조(폐수처리업의 허가) 3항과 시행령 개정에 따라서 폐수처리 업자는 수탁받은 폐수를 다른 폐수와 혼합하여 처리하려는 경우 폐수간 반응여부를 규정된 방법으로 확인해야 함. 이때 반응여부를 확인하는 항목으로 부식성, 폭발성, 자연발화성, 유해성 등을 규정된 방법으로 확인.

<표 8> 폐수수탁 처리업체 방문조사 결과 요약 - 계속 -

항목	B사업장	C사업장
공정관련	<ul style="list-style-type: none"> · 건조공정 전(농축액보관)까지는 연속공정으로 자동 운전되며, 건조공정은 수동에 의한 회분식 운전 · 농축/건조 모두 상압 이하의 진공조건. · 중화는 입고된 산폐수와 알카리 폐수를 혼합하여 실시, 응집정도에 따라 가성소다를 이용한 pH조정/음이온계열 고분자 응집제 사용 · 통상 농축공정의 농축율은 약 85% · 건조공정 종점은 육안/교반기 rpm 부하에 따라 경험적 판단 · 유지보수는 별도의 주기적인 수행은 없으며, 농축공정의 경우 효율이 떨어지거나 위탁폐수량이 감소하는 기간에 가성소다액을 이용한 CIP 세정실시, 건조기의 경우 내부스크레이퍼로 인해 별도의 유지보수 미실시 	<ul style="list-style-type: none"> · 건조공정 이전까지 레벨조절에 의한 연속공정, 이후 건조 공정에서는 단속적으로 운영 · 농축/건조는 상압조건에서 수행, 건조의 경우 내부온도 120°C를 초과하지 않도록 운영 · 중화는 입고된 산성/알카리성 폐수를 이용, 침전 등의 성상을 고려해서 가성소다 등을 이용한 pH 조정 및 응집제를 사용, 분진형태의 고분자 응집제를 용융해서 사용 · 농축공정은 고형분 농도에 따라 상이하나 통상 75 ~80% 수준 · 건조공정 종점은 교반기 모터의 부하상승에 의한 알람작동으로 확인 · 법적 배출수 기준/환경규제 등의 영향으로 폐수 내 고형분 함량 감소하여 스케일 발생에 의한 별도 설정된 유지보수 기간 없음.
기타 면담결과	<ul style="list-style-type: none"> · 공정 폐기물(건조 종료 슬러지)은 2일에 1회 주기로 외부 위탁처리함 · 통상의 건조조건을 만족하지 않은 슬러지를 배출하여 보관하는 중 포장재 관련 화재발생 아차사고 사례 있음. 	<ul style="list-style-type: none"> · 공정폐기물은 (2~3)일에 1회 외부 위탁처리 · 24년간 증발농축 관련 아차사고 사례 없음. · 업체의 시장여건 상 고형분/미지성분에 의한 위험성을 배제하는 방식으로 운영 가능.

사업장 담당자와의 면담결과, 재이용폐수는 종류별, 성상별(산, 알카리, 기타폐수 등)로 구분하여 보관하는 것이 법적⁷⁾으로 지정되어 있으나, 수탁폐수처리의 경우는 처리방법 별로 분리하여 수거, 운반 및 저장하도록 되어 있어서 혼합에 의한 위험성이 더 높을 수 있음을 인지하고 있는 것으로 확인되었다. 특히 공정 세척수처럼 성상구분이 모호한 경우는 배출업체에서 대부분 기타폐수의 형태로 배출하며, 실제 50% 이상이 기타폐수 이고, 이 경우는 기타폐수 안에 혼합되어 있는 물 이외의 성분에 대한 정보를 확인하는 것은 현실적으로 불가능한 것으로 확인되었다. 방문조사를 실시한 2개 사업장 이외에 사업장 방문을 위해서 연락한 다른 3개 사업장의 담당자와의 면담을 통해서 공통적으로 확인된 사항은 증발농축에 의한 폐수처리 공정을 운영함에 있어서 산, 염기 등의 부식성에 대한 위험성은 매우 잘 인지하고 있으나, 실제적으로 열원을 사용하는 증발농축 및 건조공정과 관련해서는 반응성이 없는 물을 증발시키는 공정이기 때문에 위험하지 않다는 인식이 있으며, 이상온도 상승 등 공정이탈에 대한 경각심은 높지 않은 것으로 나타났다.

7) 물환경보전법 시행규칙 별표 21 “폐수처리업자의 준수사항”

2. 평가대상 시료에 대한 분석결과

1) 수소이온농도

사고발생공정 채취 시료를 포함하여 추가로 입수한 5종의 시료에 대한 수소이온 농도를 측정하였다. 모든 시료에 대해서 3회 이상 측정하여 평균값을 산정하였으며 그 결과를 요약하여 <표 9>에 나타내었다.

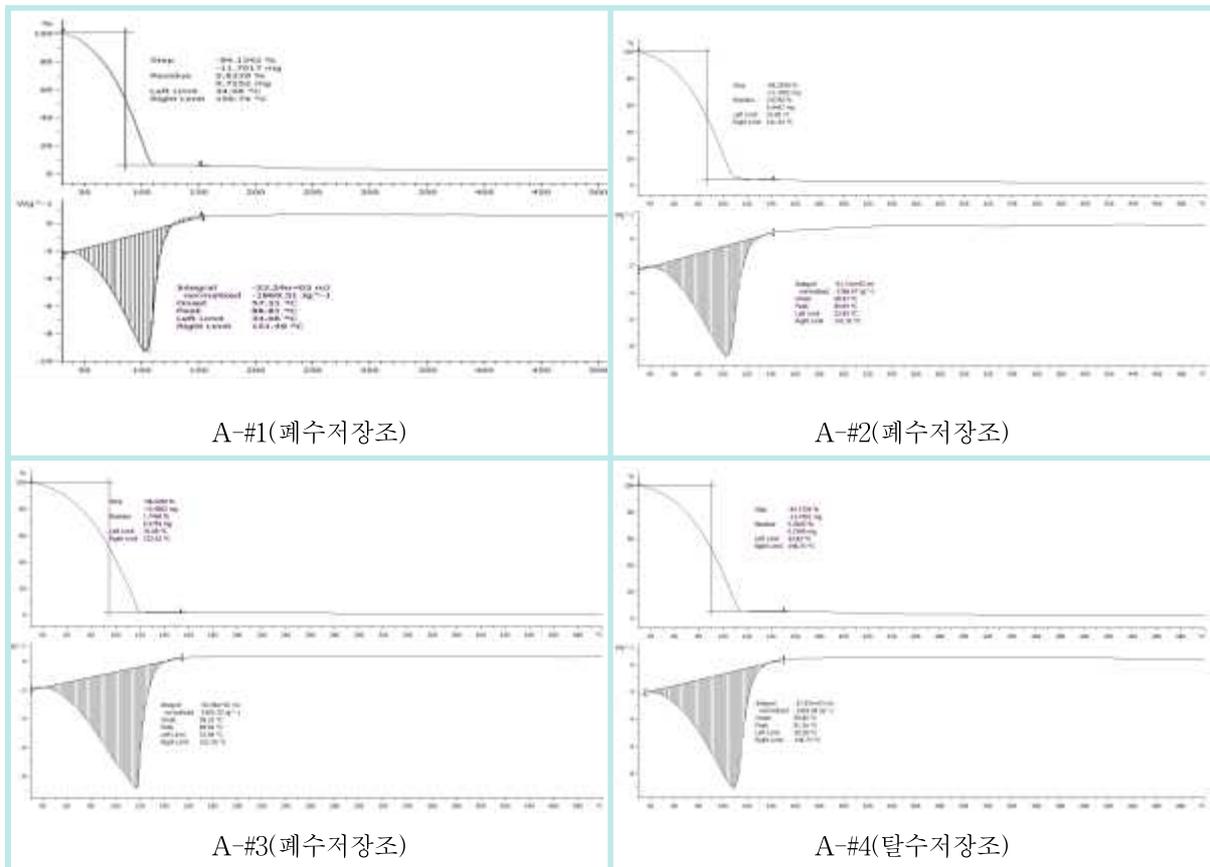
<표 9> 평가대상 시료에 대한 수소이온 농도 시험결과

구분	A 사업장(사고발생 현장 채취시료)					
	A-#1	A-#2	A-#3	A-#4	A-#5	A-#6
pH	2.09	11.09	0.49	4.19	4.07	4.21
구분	B 사업장			C 사업장		
	B-#1	B-#2	B-#3	C-#1	C-#2	
pH	4.27	4.62	4.66	6.41	6.43	

표에서 볼 수 있는 바와 같이 A-#1, A-#2, A-#3처럼 폐수처리를 실시하기 전의 원폐수는 각각의 폐수 특성에 맞는 강산성과 강알칼리성을 나타냈다. 다른 시료는 앞서 살펴보았듯이 사업장에 입고되는 폐수의 성상에 따라서 침전 및 응집을 위한 pH 조정을 실시하기 때문에 사업장별로 약산성인 (4~4.6)에서 중성에 가까운 6.4까지 다양한 값을 나타냈으며, 수소이온농도를 각 폐수의 특성을 규정하는 분석항목으로 선정하는 것은 의미가 없다. 이외에도 국립환경과학원 고시에 의하면 폐수의 분석을 위하여 SS(부유고형분), TOC(총유기탄소), COD(화학적산소요구량) 등의 다양한 항목이 있으나, 수질검사를 위한 방류수를 분석하기 위한 항목으로 본 평가보고서에서 다루고자 하는 고농도의 고형분을 함유한 폐수처리 공정 물질에 적용하는 것은 부적합한 것으로 확인되었다. 또한 폐수처리 공정 특성 상 화학적 처리 과정에서 발생하는 불특정 다수의 화학반응에 의한 다양한 물질이 생성되어 인하여 공정물질의 성분분석을 실시하는 것도 현실적으로 수행하기 어렵다. 따라서 본 평가보고서에서는 화재 폭발의 물리적 위험성 평가 관점에서 열중량분석과 열안정성 등 화학물질의 열적특성 항목을 이용하여 각 시료의 집합적 특성을 분석하였다.

2) 열중량분석 결과

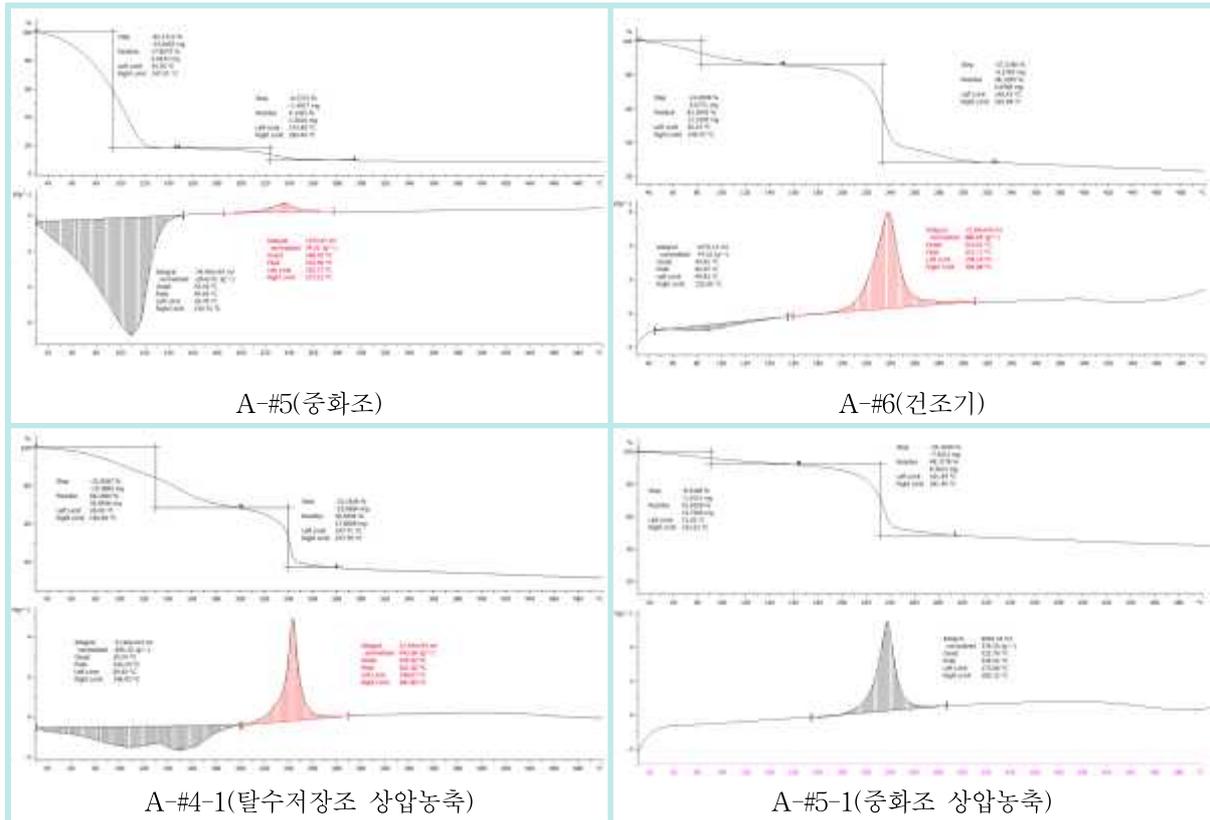
사고가 발생한 공정에서 채취한 시료 6종과 추가 방문한 폐수처리 사업장에서 채취한 시료 6종 및 실험실에서 상압농축의 별도처리를 실시한 시료 3종 등 총 15종의 시료에 대하여 활성(air) 분위기에서 시료 약 (12~17)mg을 알루미늄 옥사이드 pan에 투입한 후, 10°C/min의 속도로 (30~500)°C까지 가열하면서 중량변화를 온도의 함수로 측정하였다. 시료A-#1부터 A-#4에 대해서 분석한 결과를 [그림 27]에 나타내었다.



[그림 27] 시료 A-#1부터 A-#4의 TGA 분석 결과

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 정도의 차이는 있으나, 모든 시료에서 110 °C 이하에서 물의 증발로 보이는 흡열 peak을 동반한 94% 이상의 질량감소율을 나타냈다. 물의 흡열량이 상대적으로 크기 때문에 단정할 수는 없으나, 온도에 따른 중량변화(각 그림 내 상부) 및 SDTA(single differential thermal analysis, 그림 내 하부) 자료를 통해서 알 수 있는 바와 같이 질량변화율의 급격한 변화나 흡열 peak 분리 등 시료 내 물 이외의 영향을 줄만한 비율의 다른 물질의 존재는 관측되지 않았기 때문에 시료의 상당부분은 수분인 것으로 판단된다. 동일한 조건에서 시료 A-#5, A-#6 과 전처리 시료 A-#4-1 및 A-#5-1에 대한 열중량 분석 결과를 [그림 28]에 나타냈다. 그림에서

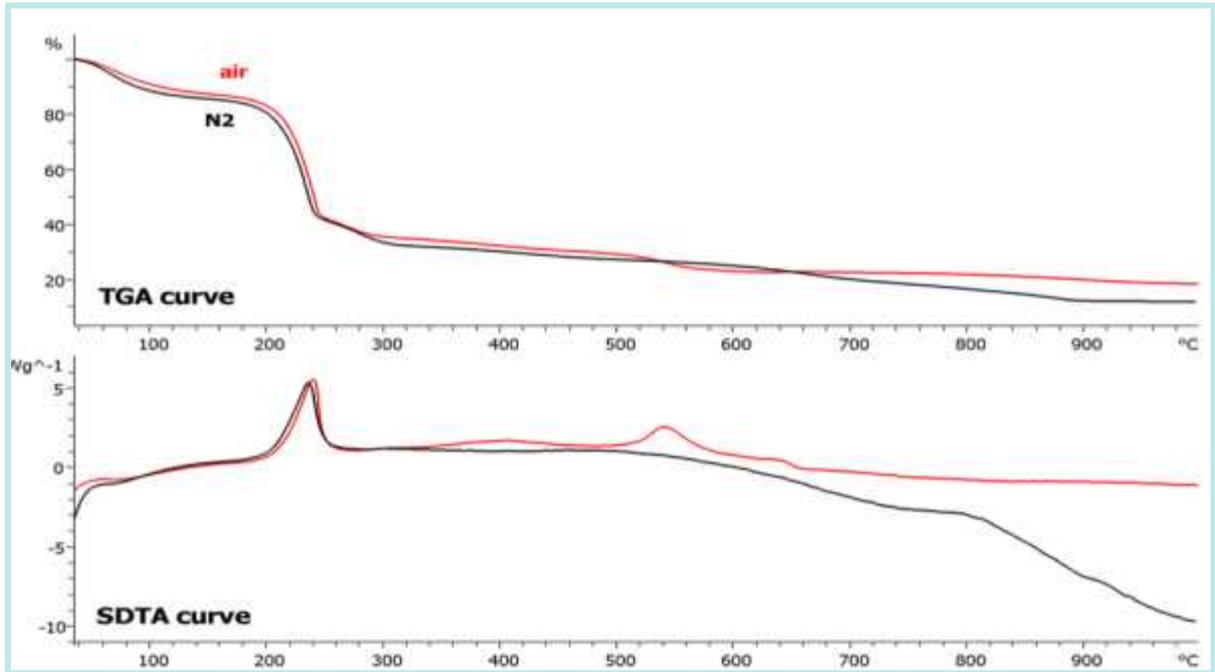
볼 수 있는 바와 같이 모든 시료에서 180 °C 부근에서 질량감소를 동반하는 발열 peak이 관측되었다.



[그림 28] 시료 A-#5, A-#6 전처리시료 2종(A-#4-1, A-#5-1)의 TGA 분석 결과

그리고 시료에 따라서 수분 증발에 의한 질량감소비율이 상이함을 알 수 있는데, 좌측상단부터 시계방향으로 140 °C 이하에서 발생하는 수분 증발에 의한 질량 감소율을 살펴보면 각각 약82%, 14%, 8%, 31%임을 알 수 있다. 이러한 수분함량의 차이는 시료 내 고형분 함량의 차이를 의미한다. 특이한 사항은 [그림 27]의 결과에서 볼 수 있듯이 A-#4는 발열 peak이 관측되지 않았으나, 이를 농축한 시료인 A-#4-1은 [그림 28] 에서 보이는 것처럼 발열 peak이 관측되었는데, 이는 상대적으로 낮은 고형분 함량에 기인한 것으로 보인다. 폐수처리 공정의 절차상 중화처리를 마친 폐수는 응집된 고형분을 제거하기 위해서 다단계압 필터 등의 여과공정을 실시하며, 이때 여재(filter)를 통과한 여액(filtrate)이 탈수저장조에 저장된 후 유량조절조를 거쳐서 농축공정으로 유입되게 된다. 이상의 결과를 보면 중화단계에서 폐수 내에 존재하며 응집 및 여과공정에서 제거되지 않은 용융성 염 등의 수용성 물질이 발열 peak 발생의 원인물질로 이후 공정에서 농축되는 것으로 판단할 수 있다. 추가적으로 A-#6에 대해서 500 °C 이상의 온도 및 불활성 분위기의 영향을 살펴보기 위해서 온도범위를 1000 °C까지 확장하고 질소

및 공기 분위기에서 열중량분석을 실시하였으며, 그 결과를 비교하여 [그림 29]에 나타내었다.

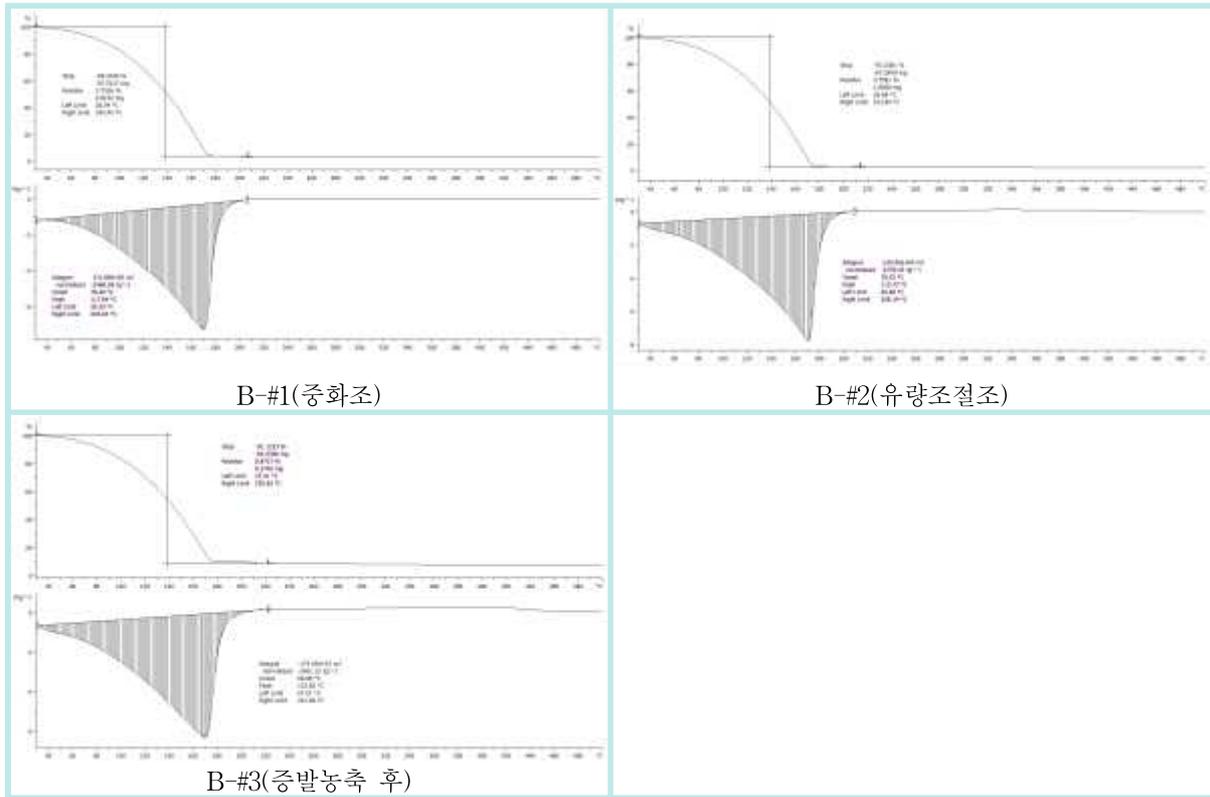


[그림 29] 시료 A-#6의 TGA 분석 결과

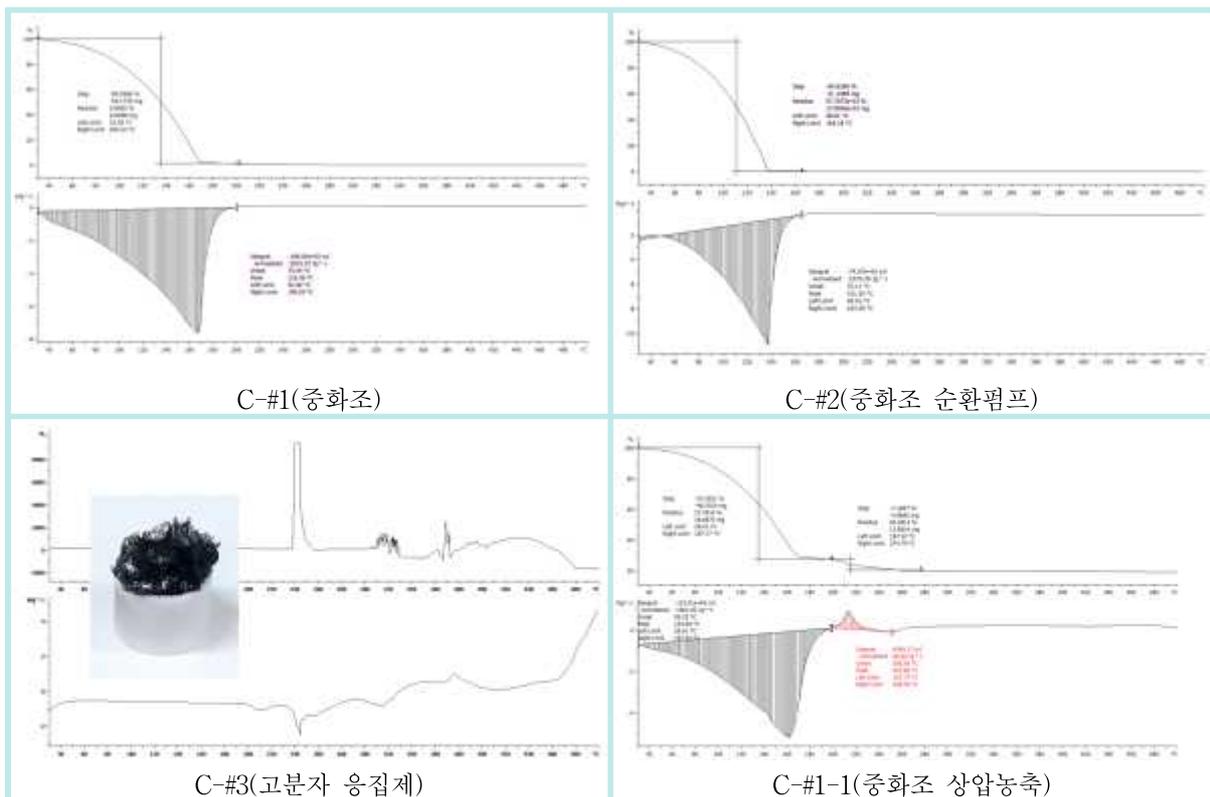
[그림 29]에서 볼 수 있듯이 [그림 28]에서 관측된 180 °C부근의 발열 peak은 산소의 존재 여부와 관계없이 질소분위기에서도 관측되었는데, 이는 해당 peak을 발생시키는 발열반응의 원인이 열적산화(thermal oxidation)보다는 열적분해(thermal decomposition)에 의해서 지배적으로 발생함을 보여주는 것이다.

동일한 조건에서 다른 폐수 처리장에서 입수한 추가시료에 대해서 열중량 분석을 실시하였다. [그림 30]은 B사업장에서 입수한 시료에 대한 열중량 분석 결과를 나타낸다. 그림에서 볼 수 있듯이 농축과정을 거친 시료를 포함한 모든 시료에서 수분의 증발에 흡열 peak을 동반한 중량감소 이외에 주목할 만한 발열 peak은 관측되지 않았다.

C사업장에서 입수한 시료 3종과 시료 중 농축액 분석을 위해서 실시한 상압농축 시료 1종에 대한 열중량분석 결과를 [그림 31]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 직접 채취한 액상 시료 2종에서는 수분 증발에 의한 흡열peak을 동반하는 중량감소 이외에 발열이나 중량변화율이 변화되는 이종(異種) 중량변화가 관측되지 않았다. 추가로 입수한 고분자 응집제의 경우는 용융과 동시에 급격한 중량변화를 보였다. 이는 시료의 증발 이후 급격한 부피팽창이 발생하면서 시료 셀이 중량센서를 비정상적으로 가중시킨 뒤 센서로부터 이탈되었기 때문이며 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 셀 바깥쪽으로 확장되어 탄화된 시료의 모습을 확인 할 수 있다.



[그림 30] B사업장 추가시료에 대한 TGA 분석 결과



[그림 31] C사업장 추가시료에 대한 TGA 분석 결과

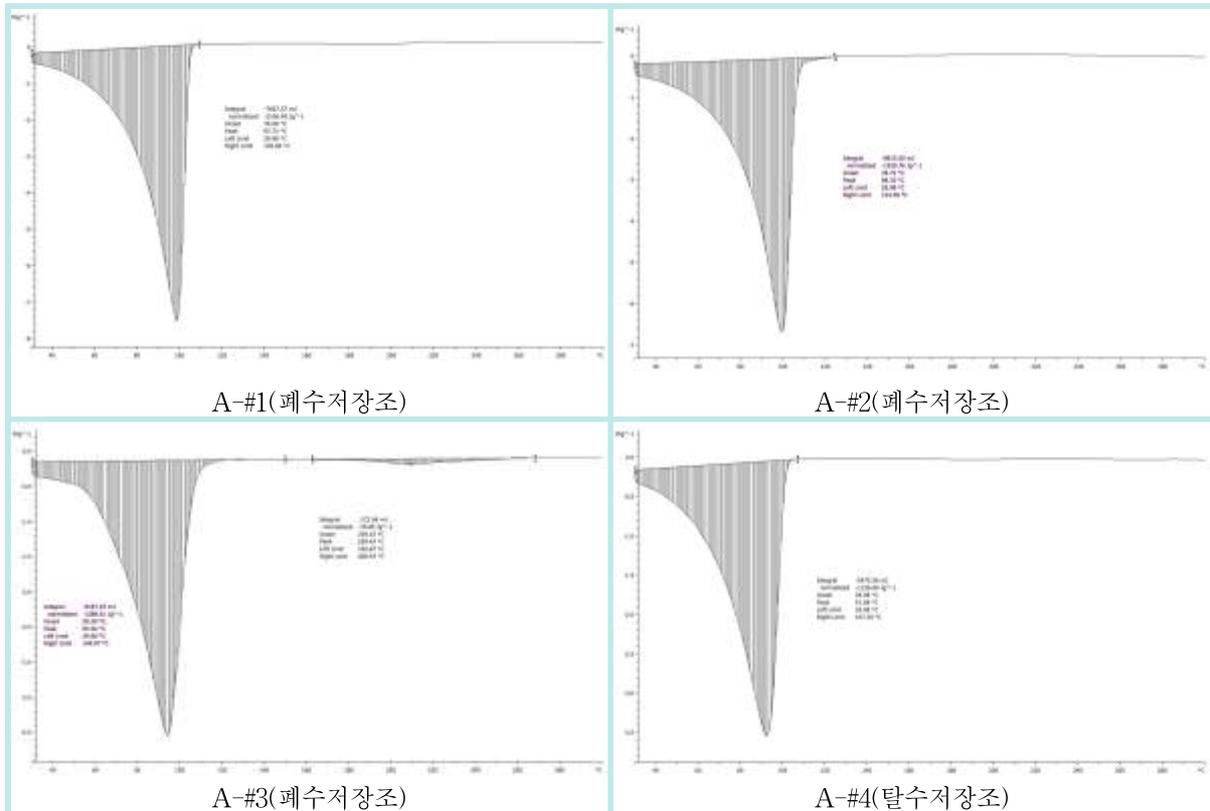
지금까지의 결과를 요약하여 <표 10>에 나타내었다.

<표 10> 평가대상 시료에 대한 열중량분석 결과요약

시료명	step 1		step 2	
	온도범위	질량변화율	온도 범위	질량변화율
	[°C]	[%]	[°C]	[%]
A-#1	34 ~ 100	-93	-	-
A-#2	34 ~ 107	-94	-	-
A-#3	33 ~ 107	-98	-	-
A-#4	33 ~ 107	-94	-	-
A-#5	35 ~ 124	-82	175 ~ 264	-7
A-#6	35 ~ 137	-14	137 ~ 260	-51
A-#4-1	35 ~ 190	-31	190 ~ 280	-31
A-#5-1	35 ~ 165	-8	162 ~ 291	-43
B-#1	35 ~ 180	-96	-	-
B-#2	35 ~ 180	-97	-	-
B-#3	35 ~ 220	-91	-	-
C-#1	35 ~ 180	-99	-	-
C-#2	35 ~ 170	-99	-	-
C-#3	분석 중 부피팽창에 의한 센서 오작동으로 측정 불가			
C-#1-1	35 ~ 197	-73	197 ~ 275	-7

3) 열안정성 분석결과

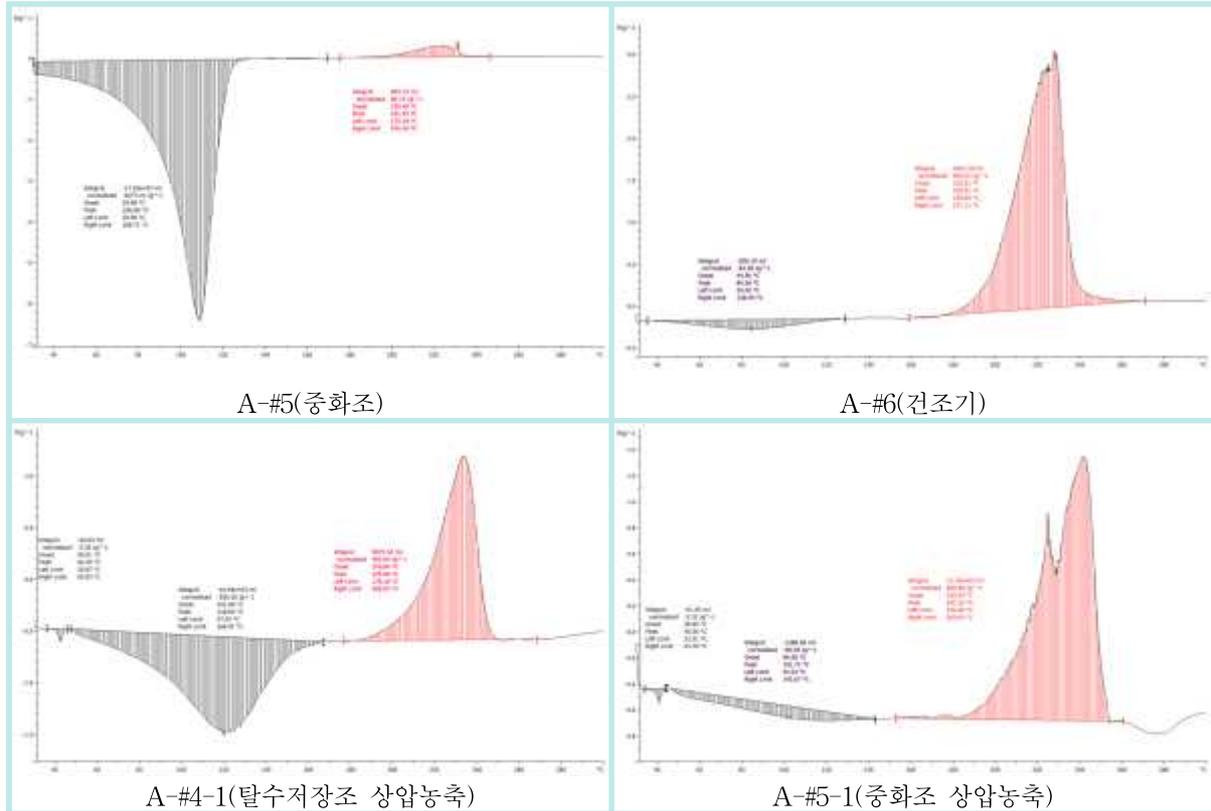
앞서 열중량분석을 실시한 시료에 대해서 시차주사열량계를 이용한 열안정성 평가를 실시하였다. 활성(air) 분위기에서 시료 약 (3~8)mg을 덮개에 구멍을 내어 내부압력과 외부압력을 평형화시킨 vented pan에 투입한 후, 5 °C/min의 속도로 (30~300) °C까지 가열하면서 온도상승에 따른 셀내부의 열적변화거동을 평가하였다. 사고가 발생한 공정에서 채취한 시료 중 A-#1부터 A-#4까지 열안정성분석 결과를 [그림 32]에 나타내었다.



[그림 32] 시료 A-#1부터 A-#4의 DSC 분석 결과

그림에서 볼 수 있듯이 4종류 시료 모두 열중량 분석에서 관측되었던 것과 유사하게 수분의 증발에 의한 흡열peak 이외에 다른 열적변화는 보이지 않았다. [그림 33]은 시료 A-#5, A-#6과 전처리 시료 A-#4-1 및 A-#5-1에 대한 열안정성 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 시차주사열량계를 이용한 열안정성 평가에서도 160°C 하단의 온도 범위에서는 수분의 증발에 의한 흡열과 상단에서 열적분해로 추정되는 발열반응에 의한 발열 peak 이 발생하는 경향은 열중량 분석 결과와 유사한 경향을 보였다. 다만, 특이한 사항은 상대적으로 민감도가 떨어지는 SDTA로 인해서 열중량 분석에서는 관측되지 않았던 60 °C 이하의 구간에서 작은 흡열 peak이 실험실에서

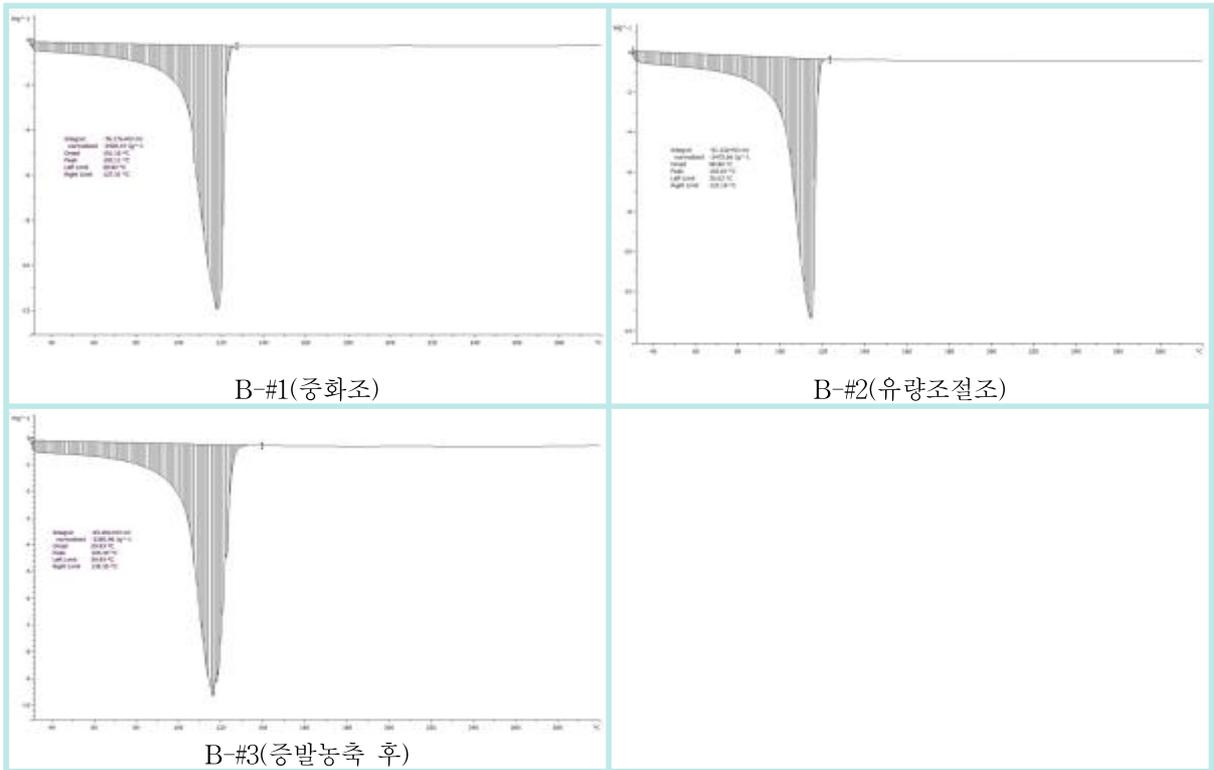
실시한 상압농축 전처리 시료인 A-#4-1 및 A-#5-1에서 관측되었다. 이는 통상의 폐수에서는 상대적으로 농도가 낮아서 관측되지 않았으나 상압 증발에 의한 농축으로 농도가 높아짐으로써 평가 대상 시료 내에 물이 아닌 저온에서의 용융 내지 흡열에 의한 상변화를 나타내는 물질이 존재함을 보여주는 것이라고 할 수 있다.



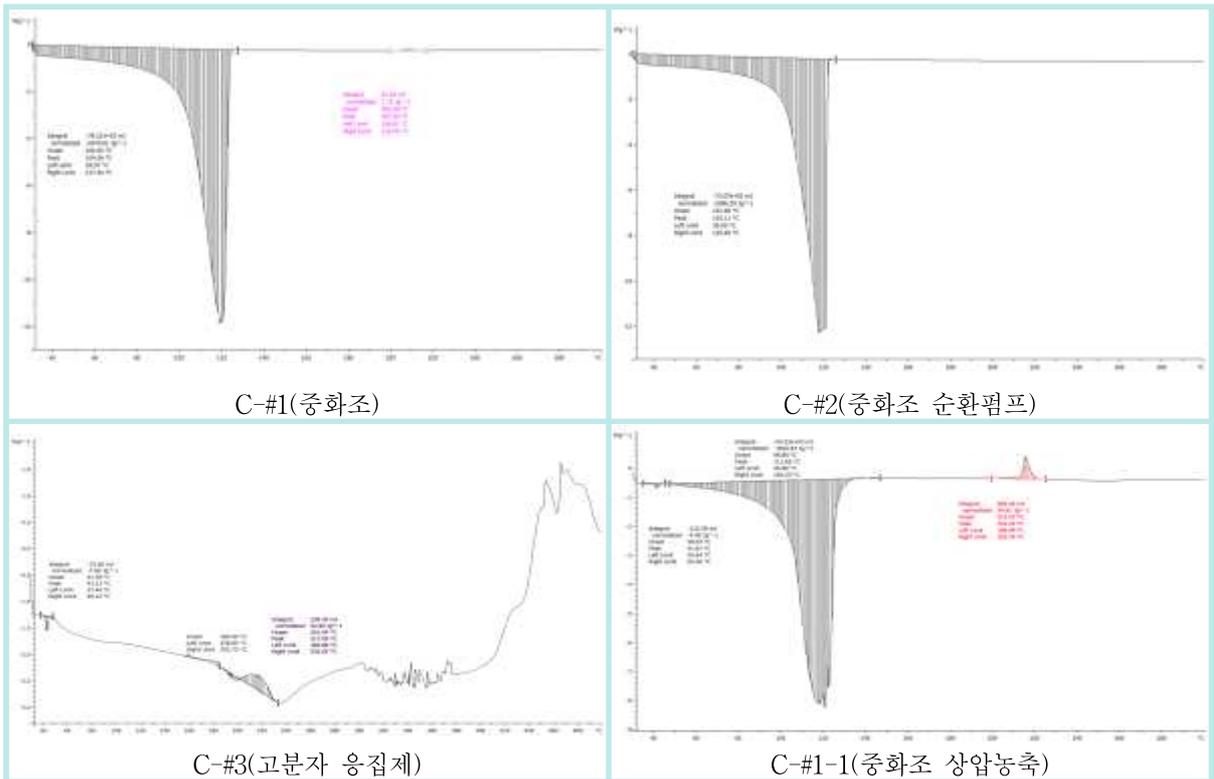
[그림 33] 시료 A-#5, A-#6 전처리시료 2종(A-#4-1, A-#5-1)의 DSC 분석 결과

다른 폐수 처리장에서 입수한 추가시료를 동일한 분석조건에서 시차주사열량계를 이용하여 열안정성 분석을 실시하였으며, [그림 34]는 이중에서 B사업장에서 입수한 시료에 대한 분석 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 B사업장 시료의 경우는 열중량분석 결과에서 관측되었던 바와 같이 수분의 증발에 의한 흡열 peak 이외에 분석구간에서 특별한 발열peak 이나 추가적인 흡열 peak이 관측되지 않았다.

[그림 35]는 C사업장에서 입수한 시료 3종과 시료 중 농축액 분석을 위해서 실시한 상압농축 시료 1종에 대한 열안정성 분석결과를 나타낸 것이다. 중화조와 관련된 시료인 C-#1과 C-#2는 열중량 분석결과에서 볼 수 있었던 바와 같이 수분 증발에 의한 흡열 peak이외에 다른 열적 변화가 관측되지 않았다. 반면에 화학처리에 사용되는 응집제인 C-#3와 중화조 폐수의 실험실 상압농축 시료인 C-#1-1에 대한 열안정성 그래프를 보면 60 °C이하의 온도에서 공통적으로 작은 흡열peak이 관측되었다.



[그림 34] B사업장 추가시료에 대한 DSC 분석 결과



[그림 35] C사업장 추가시료에 대한 DSC 분석 결과

C사업장의 중화조 농축시료 및 응집제 열안정성 평가에서 공통적으로 발견된 저온 구간의 발열 peak은 앞서 사고발생 사업장에서 채취한 시료의 실험실 상압농축 시료 2종에 대한 열안정성 평가에서도 관측된바 있다. 앞서 언급한 바와 같이 여러 사업장 으로부터 반입되는 수탁 혼합폐수의 특성과 폐수처리 공정의 화학적 복잡성으로 인하여 시료에 대한 정성적인 성분분석을 실시하기에는 현실적인 어려움이 있다. 그러나 지금까지 분석한 열적안정성 평가 결과로부터 폐수에 용융된 상태로 존재하면서 상압증발에 의해서 시료내부에 농축 가능한 물질 중의 하나로 화학처리 과정에서 범용적으로 사용하는 수용성고분자 응집제를 생각 할 수 있으며, 해당 물질의 고온 부피팽창 등의 열분해 거동을 고려할 때 사고발생의 주요기인 물질로 작용했을 가능성을 배제할 수 없다. 지금까지 모든 평가대상 시료에 대한 열안정성 평가 결과를 요약하여 <표 11>에 나타내었다.

<표 11> 평가대상 시료에 대한 열안정성분석 결과요약

시료명	흡열				발열			
	Ti	To	Tp	Q	Ti	To	Tp	Q
	[°C]			J/g	[°C]			J/g
A-#1	30	76	98	2106	-			
A-#2	30	79	98	1930	-			
A-#3	30	77	93	1290	-			
A-#4	30	72	92	1127	-			
A-#5	30	80	107	2077	175	230	231	80
A-#6	30	45	84	65	160	217	229	910
A-#4-1	30	40	42	3.3	176	210	235	483
	47	102	119	556				
A-#5-1	30	39	41	3.3	152	225	243	690
	44	46	102	70				
B-#1	30	101	103	2420	-			
B-#2	30	99	104	2476	-			
B-#3	30	96	105	2286	-			
C-#1	30	102	104	2480	198	205	207	2
C-#2	30	102	103	2386	-			
C-#3	37	41	43	7.7	185	201	217	53
C-#1-1	36	39	41	4	180	213	216	35
	47	95	112	1820				

4) 인화점 시험결과

시료 내 휘발성 인화물질에 대한 존재여부를 정성적으로 확인하고 시료의 화재폭발 특성을 평가하기 위해서 KS M ISO 2592 『인화점 및 연소점 시험방법-클리브랜드 개방컵 시험방법』에 따라서 사고현장에서 채취한 시료 6종에 대해서만 시료에 대한 인화점을 측정하였으며, 그 결과를 [그림 36]에 나타내었다.

 <ul style="list-style-type: none"> · 93 °C부터 국부적 끓음 시작, 시험염의 지속적인 소염으로 측정 불가. <p style="text-align: center;">A-#1</p>	 <ul style="list-style-type: none"> · 81 °C부터 컵벽면 끓음 발생 · 97 °C 이후 증기응축에 의한 화염감지기 오작동 및 시험염 소염으로 측정 불가 <p style="text-align: center;">A-#2</p>	 <ul style="list-style-type: none"> · 83 °C 기포발생, 86°C부터 시험염 소염 · 100 °C 이후 끓음 및 시험염 소염에 의한 측정 불가 <p style="text-align: center;">A-#3</p>
 <ul style="list-style-type: none"> · 83°C부터 국부적 끓음 발생 · 98 °C이후 시험염 소염발생 · 102 °C이후 급격한 끓음으로 소염 발생되어 측정 불가 <p style="text-align: center;">A-#4</p>	 <ul style="list-style-type: none"> · 84 °C부터 시험염 소염발생 · (101.5~102) °C 에서 끓음에 의한 온도상승 둔화와 시험염 소염으로 측정 불가 <p style="text-align: center;">A-#5</p>	 <ul style="list-style-type: none"> · 95 °C부터 미세기포 발생 · 112 °C부터 시험염 인가 후 간헐적인 시험염 소염 발생 · 136 °C에서 액위 상승으로 인한 화염감지기 오작동으로 측정 불가 <p style="text-align: center;">A-#6</p>

[그림 36] 사고발생 현장 채취 시료에 대한 클리브랜드 개방식 인화점 분석결과

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 시료에서 끓음이 발생하기 전까지 인화점으로 규정할 수 있는 시험염(pilot flame)에 의한 착화현상은 관측되지 않았다. 일부 시료의

경우는 온도를 상승하는 과정에서 시험염을 인가하면서 일시적으로 시험염의 화염이 확대되는 현상이 관측되었다. 이러한 현상은 혼합물의 인화점을 측정하는 과정에서 발생하는 현상으로 시료의 증발에 의한 소량의 가연성 성분이 액면 위 기상에 존재한다고 볼 수 있으나, 인화점으로 정의되는 착화현상은 나타나지는 않았다. 특히 A-#6은 시료가 가열됨에 따라서 부피팽창과 기포가 발생하여 시료컵 상부의 화염감지기에 오작동을 유발하여 측정이 불가하였다. 따라서 점성 및 기포발생에 의한 액위 상승 현상을 감소시키기 위하여 연속 교반이 가능한 펜스키 마텐스식 밀폐컵 인화점을 추가로 분석하였으나, [그림 37]에서 볼 수 있는 바와 같이 밀폐 및 교반의 영향으로 인한 기포발생의 시작 온도에 차이가 날 뿐, 발포에 의한 끓어 넘치는 현상은 지속적으로 발생하여 인화점의 분석이 불가능하였다.



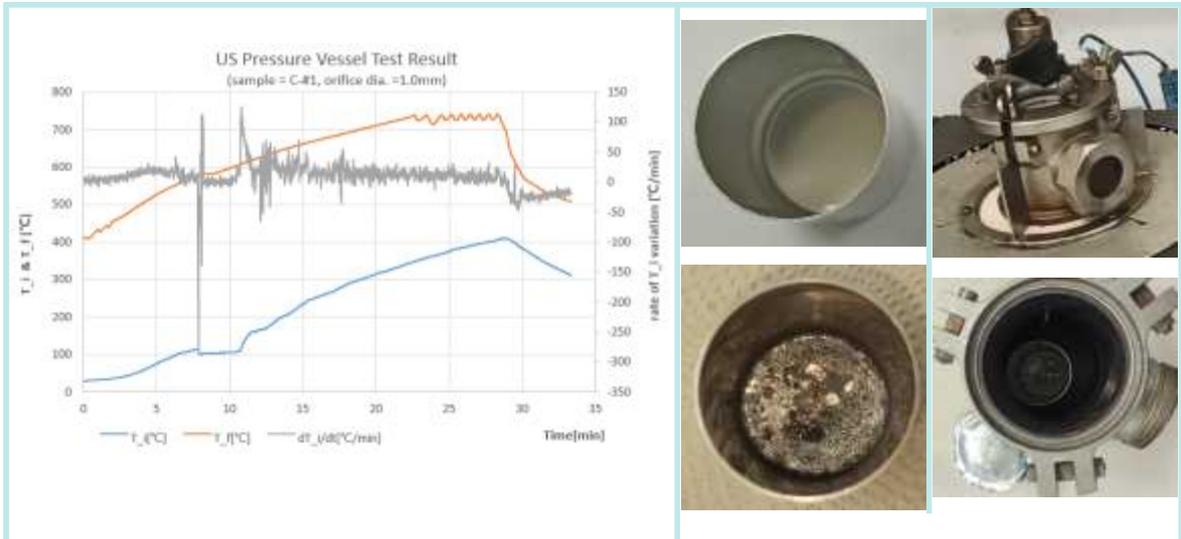
[그림 37] 펜스키마텐스식 밀폐컵 방식에 의한 A-#6의 인화점 분석 결과

5) 자연발화점 시험결과

사고발생 현장에서 채취한 시료에 대한 화재폭발 특성을 평가하기 위하여 DIN 51794 『Determining the ignition temperature of petroleum products』에서 규정한 방법에 의해서 시료의 자연발화점을 측정하였다. 다만 사전에 실시한 수소이온농도 시험결과에 따라서 강한 부식성이 예상되는 A-#1, A-#2 및 A-#3은 분석대상에서 제외하였다. A-#4 와 A-#5에 대한 시험결과, 자연발화점 평가 장비의 최대허용온도 범위인 650℃까지 분석을 실시하였으나, 자연발화점이 관측되지 않았다. 이는 열중량 및 열안정성 분석 결과로 미루어 볼 수 있듯이 시료의 대부분이 수분인 시료의 특성과 고온접촉에 의한 자연발화현상을 평가하는 DIN 51794의 평가방법에서 그 원인을 찾을 수 있다. 첫 번째는 열중량 분석결과에서 유추 할 수 있듯이 시료 자체에 가연성 성분이 부족하여 고온의 플라스크 표면에 접촉해서 가연성 분위기를 충분히 형성하지 못하는 것이 원인일 수 있다. 그리고 다른 한편으로는 인화점 평가결과로부터 유추할 수 있듯이 시료의 끓는점 이상에서 투입되는 시료가 순간적으로 증발함으로써 연소반응에서 불활성 물질로 작용하는 수증기가 플라스크 내부에 다량으로 채워지는 현상이 자연발화점이 측정되지 않는 더 지배적인 원인으로 작용 했을 수 있다. 이러한 이유로 장비의 가용 최대 온도인 650℃까지 시료를 투입하면서 자연발화점을 측정하였으나, 평가 대상 시료에서 자연 발화점은 관측되지 않았다. 그리고 A-#6은 높은 점성과 고형분 함량으로 인하여 시험 장치의 시료공급 장치에 의한 정량공급이 불가능하여 자연발화점을 평가할 수 없었다.

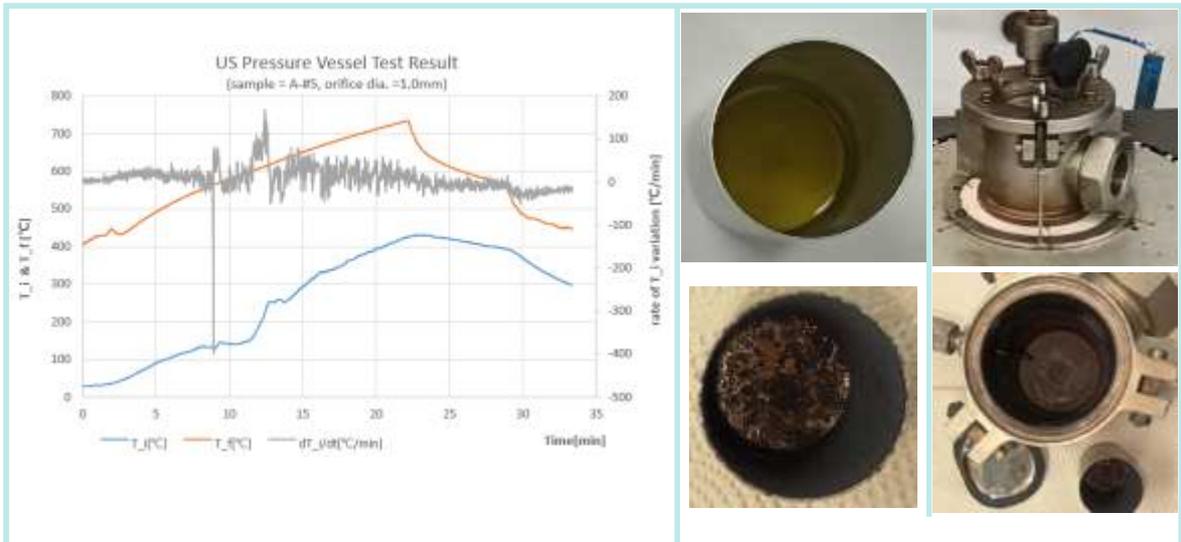
6) 압력용기 시험결과

앞서 언급 했던 바와 같이 압력용기 시험은 밀봉된 상태에서 열에 대한 화학물질의 민감성을 측정하는 시험으로써 시스템의 밀봉정도를 조정하는 오리피스판의 구경과 시험을 수행하는 도중에 상부에 설치된 파열판의 파열여부를 통해서 가열 분해의 격렬함 정도를 평가한다. TGA 및 DSC를 이용한 열적특성 평가 결과를 토대로 시료 중에서 농축시료를 제외하고 발열 peak을 보였던 시료만을 대상으로 압력용기 시험을 실시하였다. 약 5g의 시료를 담은 알루미늄 재질의 용기를 미국식 압력용기에 투입하고 전기로를 이용하여 외부에서 가열하면서 시간에 따른 내부온도 변화, 오리피스 및 파열판의 변화 등을 관측하였다.

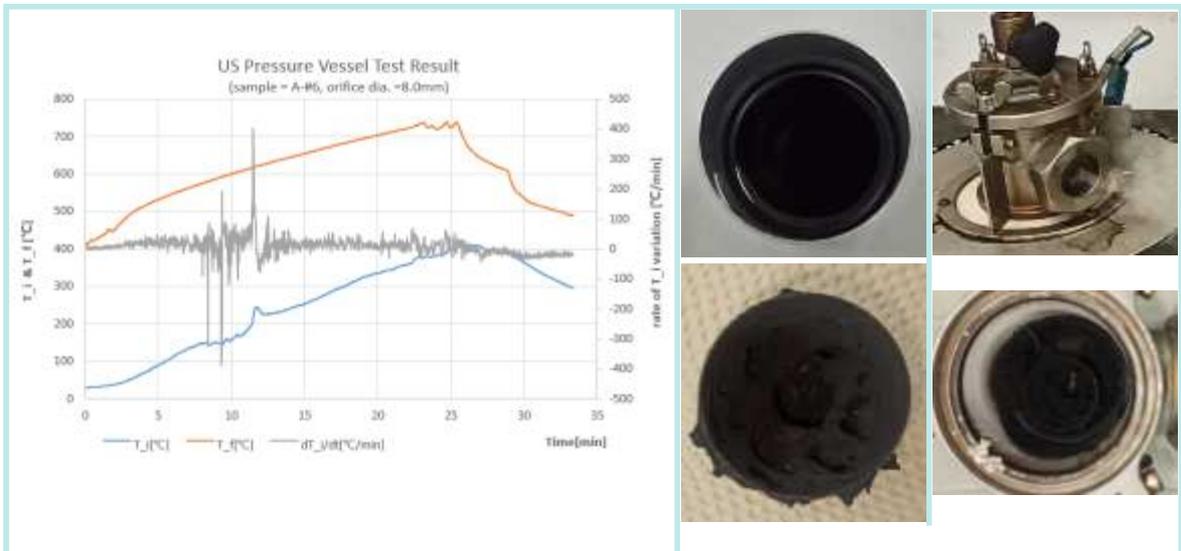


[그림 38] 시료 C-#1의 미국식 압력용기 시험결과

[그림 38]은 C-#1에 대한 미국식 압력용기 시험 결과를 나타낸 것으로, 그림에서 볼 수 있듯이 밀폐조건하에서 시료가 투입된 용기 내부 온도는 외부 가열로 온도의 상승을 따라서 일정속도로 상승하다가 약 104°C를 초과하면서 시료 내의 수분의 증발에 의한 정체구간을 보인 뒤에 수분 등의 휘발성 물질의 증발이 종료된 후 다시 외부 온도를 따라서 재상승하여 400°C에 도달하여 시험이 종료되었다. 시험이 진행되면서 정체구간 동안 오리피스를 통해서 지속적인 수증기의 배출이 발생한 것 이외에 파열판의 파열은 없었으며, 시험이 종료 된 후 시료용기에는 시료 내 고형분 침착에 의한 스케일 발생 이외에 특이한 사항은 관측되지 않았다. 따라서 최종적으로 C-#1의 USA-PVT No.는 “1.0”으로 밀봉 하에서 강열에 의한 열적민감도는 “아니오”로 평가되었다.



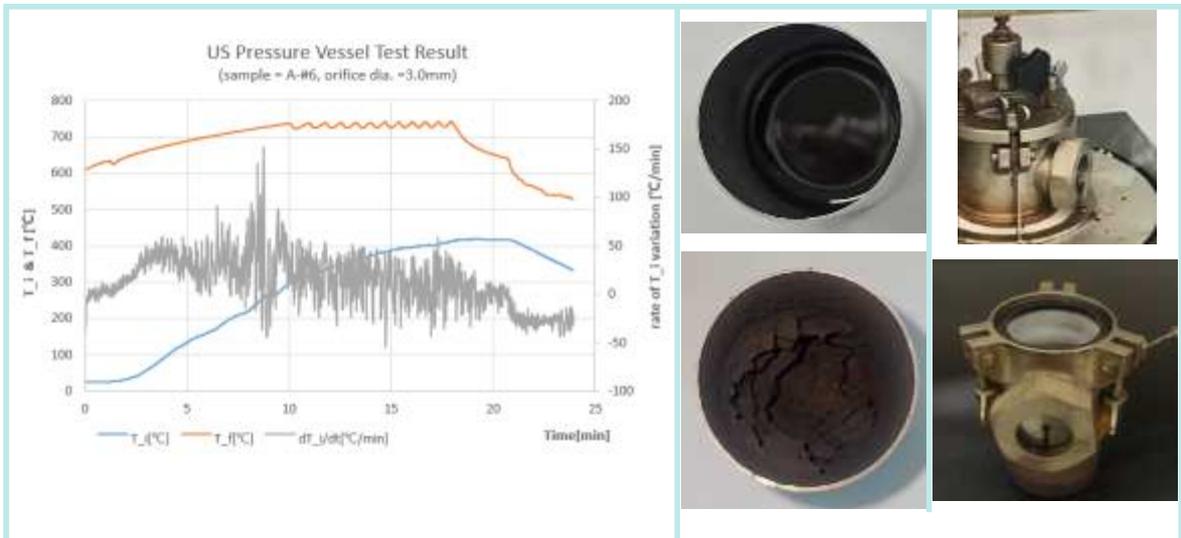
[그림 39] 시료 A-#5의 미국식 압력용기 시험결과



[그림 40] 시료 A-#6의 미국식 압력용기 시험결과(오리피스 8mm)

[그림 39]는 사고현장에서 채취한 시료인 A-#5에 대한 압력용기 시험결과를 나타낸 것으로, 내부 온도는 외부 가열로 온도의 상승을 따라서 일정속도로 상승하다가 약 (130~146)°C 부근에서 수분의 증발에 의한 정체구간을 보인 뒤에 160°C 부근에서 순간적으로 내부 온도가 상승하기 시작하여 약 250°C까지 분당 수십도에 이르는 발열 경향을 보였으나, 이후 시험이 종결될 때까지 과열판이 과열되지는 않았다. 따라서 최종적으로 A-#5의 USA-PVT No.는 “1.0”으로 밀봉하에서 강열에 의한 열적민감도는 “아니오”로 평가되었다. DSC 등을 이용한 열안정성 평가에서 다른 시료와 비교해서 상대적으로 큰 발열 경향을 보인 시료 A-#6은 그 특성을 감안하여 USA-PVT No. 기준 강열민감도

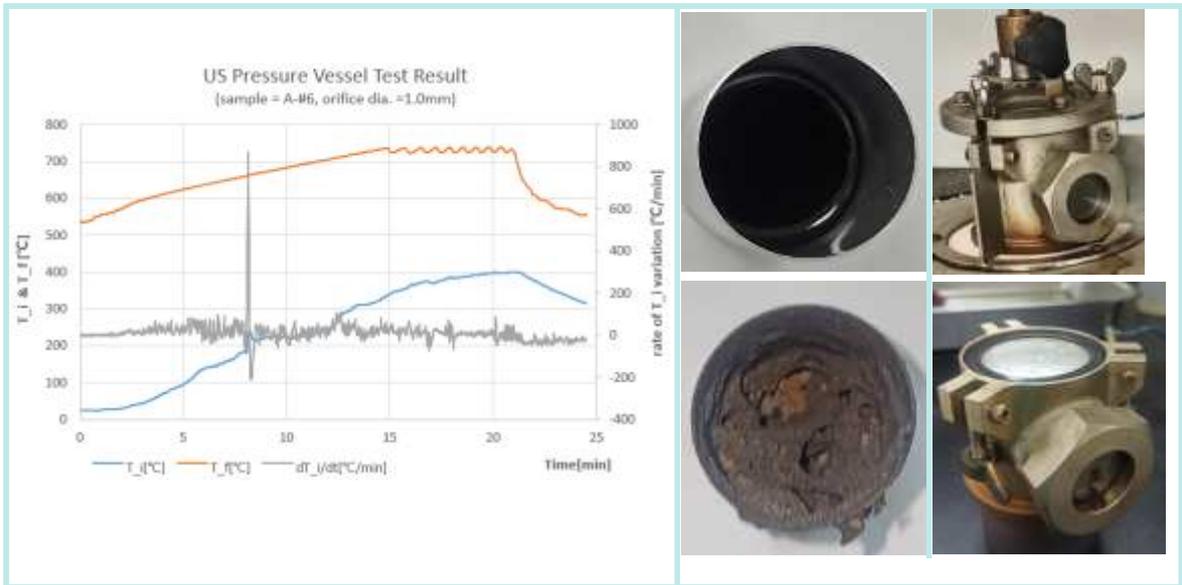
“중간”에 해당하는 오리피스 구경 8.0mm부터 점진적으로 감소시키면서 압력용기 시험을 실시하였다. 그 중에서 오리피스 구경 8.0mm에 대한 결과를 [그림 40]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 내부온도가 약 147℃에 근접하면서 내부수분의 증발에 의한 정체구간이 일시적으로 나타나며, 해당 정체 구간에서 수증기 및 시료의 분해 가스의 혼합물로 추정되는 가스가 오리피스를 통해서 반복적으로 분출되면서 내부 온도의 등락이 관측되었다. 이후 내부온도가 약 170℃에 근접하면서 순간적으로 최대 400 °C/min를 초과하는 온도상승속도를 나타낸 후에 지속적으로 온도가 상승하여 최종적으로 내부온도가 400℃를 도달한 후에 시험이 종료되었다. 시험이 진행되면서 오리피스를 통해서 지속적인 수증기의 배출과 급격한 발열이 발생하였으나, 8.0mm의 오리피스 구경에서 파열판의 파열은 발생하지 않았다. 시험이 종료 된 후 시료용기는 그림에서 보는 바와 같이 내부의 시료가 급격한 끓음과 분해에 의한 것으로 추정되는 발포에 의해서 부피가 팽창된 형태의 탄화된 스케일이 시료 용기의 내/외부 및 압력용기 내부에서 관측되었다.



[그림 41] 시료 A-#6의 미국식 압력용기 시험결과(오리피스 3mm)

동일한 시료에 대해서 오리피스 구경 3.0mm를 이용한 압력용기 시험 결과를 [그림 41]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 내부온도가 160℃를 넘어서면서 오리피스를 통해서 지속적인 가스의 분출이 발생했으며, 내부온도가 400℃에 도달할 때까지 파열판의 파열을 발생하지 않았다. 시험이 종료된 후 내부 용기를 확인한 결과, 8.0mm와 유사하게 내부에 끓음과 분해에 의한 부피가 팽창된 스케일이 관측되었으나, 시료용기 외부와 압력용기 내부에는 관련된 스케일이 관측되지 않았다. 마지막으로 오리피스 크기 1.0mm에 대해서 실시한 압력용기 시험 결과를 [그림 42]에 나타내었다.

오리피스 1.0mm를 설치한 경우 압력용기의 내부온도는 약 100℃를 초과하면서 통상의 온도상승 속도를 이탈하여 140℃부터 증발로 인하여 일시적으로 온도상승 속도가 감소하였으나, 이후 약 165℃부터 다시 온도상승속도가 증가하기 시작하면서 180℃ 부근에서 오리피스를 통해서 고압의 가스가 분출되는 소리와 함께 급격한 온도상승을 나타냈으며, 이 때 최대온도상승속도는 873℃/min으로 내부온도도 180℃에서 순간적으로 240℃까지 상승하였다. 이후에 약 220℃를 전후로 해서 지속적인 가스의 분출을 동반한 정체구간을 보인 후에 약 300℃까지 2차 온도상승을 보인 후에 내부온도가 400℃에 도달하면서 시험이 종료되었다.

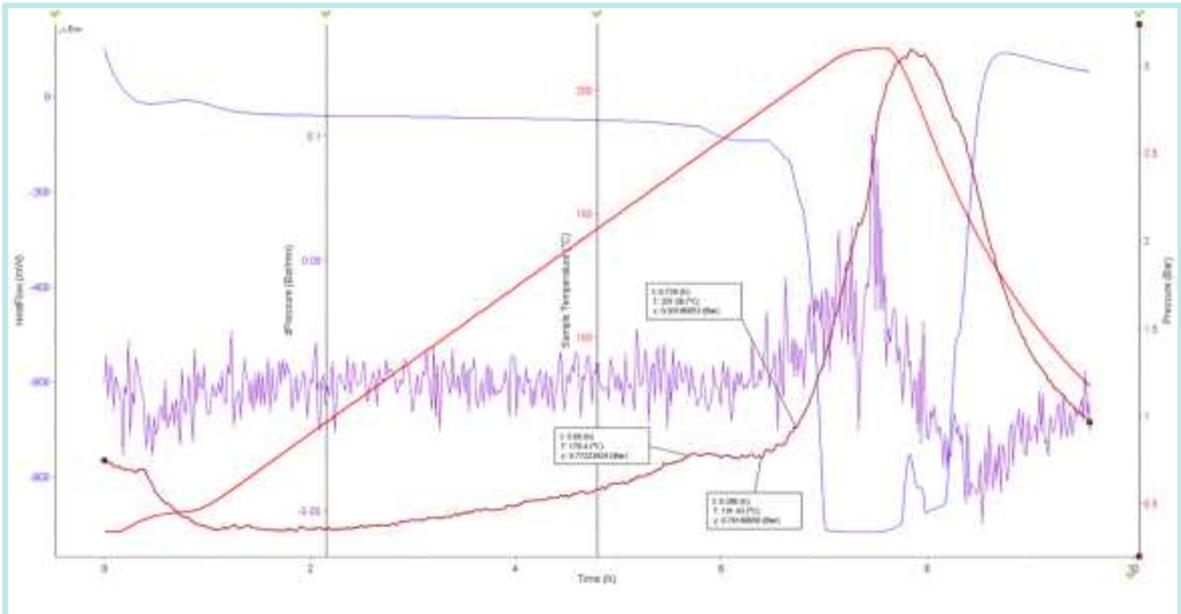


[그림 42] 시료 A-#6의 미국식 압력용기 시험결과(오리피스 1mm)

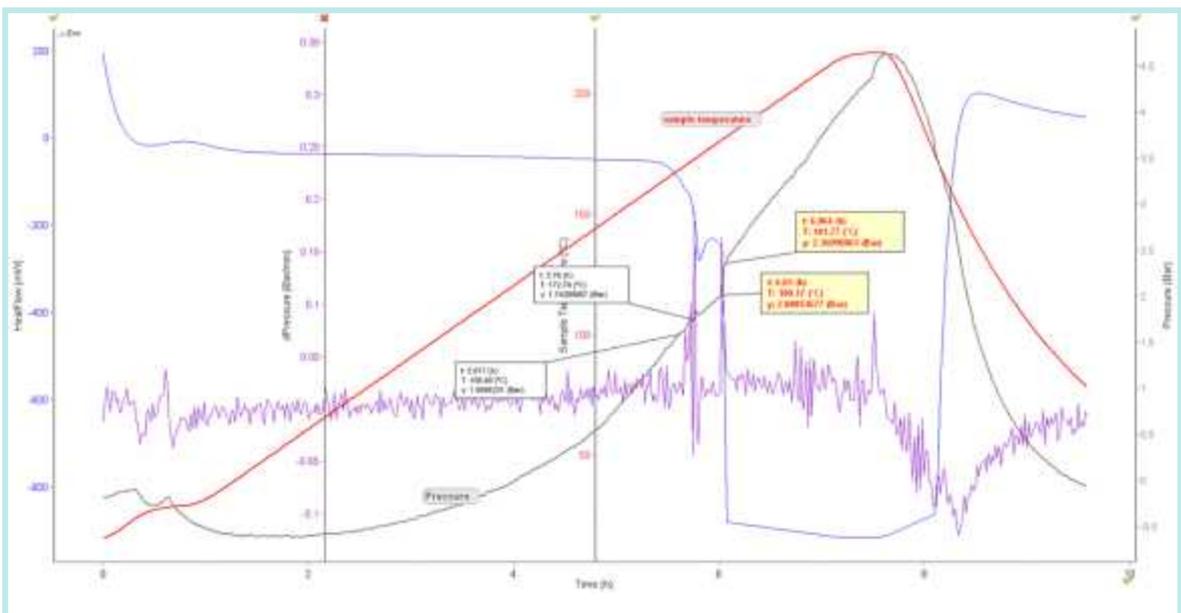
시험이 종결될 때까지 파열판이 파열되지는 않았으나, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 순간적인 압력상승에 의한 파열판의 팽창이 있었으며, 시험이 종료된 후 내부 용기를 확인한 결과, 시료 용기의 내/외부에서 끓음과 분해에 의한 부피가 팽창된 스케일이 관측되었다. 최종적으로 관련규격에서 규정하는 평가기준에 의하면 A-#6의 USA-PVT No.는 “1.0”으로 밀봉 하에서 강열에 의한 열적민감도는 “아니오”이며, 폭발성 물질로 규정할 수는 없다. 그러나 앞서 결과에서 살펴 본 것처럼 오리피스 구경에 따라서 차이가 있기는 하지만 공통적으로 140℃에서 160℃의 온도범위에서 급격한 부피팽창을 동반한 열적분해 반응이 시작하였으며, 이후 급격한 온도상승을 동반하는 발열이 발생했기 때문에 취급 조건에 따라서 급격한 온도상승에 따른 압력변화에 대한 주의가 기울일 필요가 있다.

7) 정밀열량측정장치(C-80) 분석결과

열안정성 평가 장비인 DSC보다 상대적으로 많은 양을 투입할 수 있고 압력변화를 관측할 수 있는 정밀열량측정장치를 이용하여 평가 대상 시료 중에서 열안정성 평가에서 발열경향을 보인 시료 중 사고발생 현장의 건조기 시료(A-#6)와 탈수조 및 중화조의 상압농축시료 2종(A-#4-1, A-#5-1) 그리고 C사업장 상압농축시료(C-#1-1)를 분석하였다.



[그림 43] 시료 A-#6에 대한 C-80 분석결과

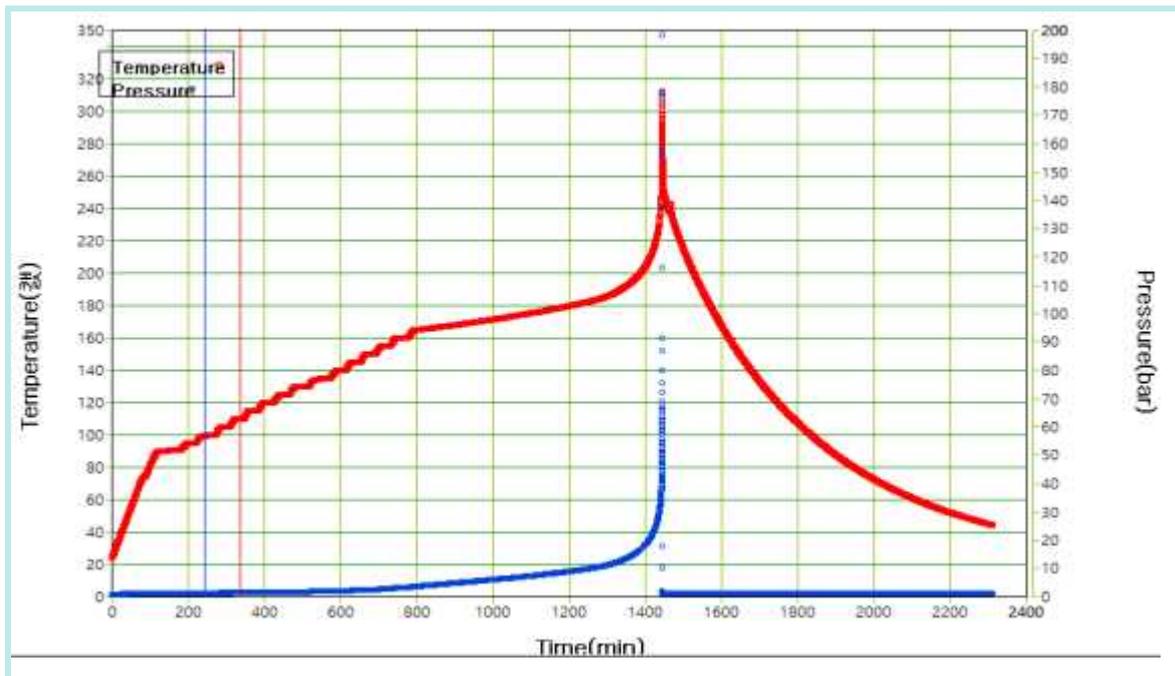


[그림 44] 시료 A-#4-1에 대한 C-80 분석결과

되었던 급격한 발열 peak이 관측되지는 않았다. 앞서 분석에 사용한 열중량분석기, 시차주사열량계, 압력용기 등의 분석 장비는 밀폐계가 아닌 개방계이기 때문에 온도가 상승함에 따라서 시료 내 수분과 같은 휘발분의 증발에 의한 영향이 점진적으로 희석되기 때문에 이후 온도에서 잔류물질에 의한 발열이 관측되었다. 그러나 safety cell을 사용하는 정밀열량측정 장치의 경우는 외부와의 물질의 출입이 불가능한 완전히 밀폐되어 있는 시스템이며, 특히 cell로부터 압력수지센서로 연결되는 상부의 배관 등은 상대적으로 시스템의 온도보다 낮기 때문에 휘발된 물질 중 일부는 응축되어 셀 내부로 회귀되며, 이러한 현상이 시험이 진행되는 동안에 시스템 내부에서 지속적으로 발생한다. 특히 평가 대상 시료 처럼 휘발되는 물질의 대부분이 물인 경우는 상대적으로 큰 증발 잠열로 인하여 흡열에 의한 영향이 더욱 커질 수 있으며, 이로 인하여 시스템 내부에서 실제로 발열현상이 발생하지만 물의 증발과 응축에 의한 잠열효과로 인하여 동시에 발생하는 발열현상은 열유속데이터(heatflow rate) 및 온도변화 데이터로 구현되어 관측되지 않을 수 있다. 실제로 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 모든 시료에서 열적특성 평가 및 압력용기 시험에서 나타났던 급격한 발열 peak은 관측되지 않았으며, 시험이 종료된 후에 cell내부 및 배관내부에는 상당량의 응축된 물이 관측되었다. 그럼에도 불구하고 특이한 사항은 시료에 따라서 조금씩 차이가 있지만 흡열 peak이 지속적으로 발생하는 구간에서 열안정성 분석에서 보였던 온도 구간인 (140~180)°C에서 순간적인 압력의 증가가 관측되었다. 이러한 현상은 온도에 따른 내부증발 물질의 증기압 증가 이외에 해당 온도구간에서 분해반응처럼 압력을 상승시키는 현상이 나타났음을 보여주는 것이라고 할 수 있다.

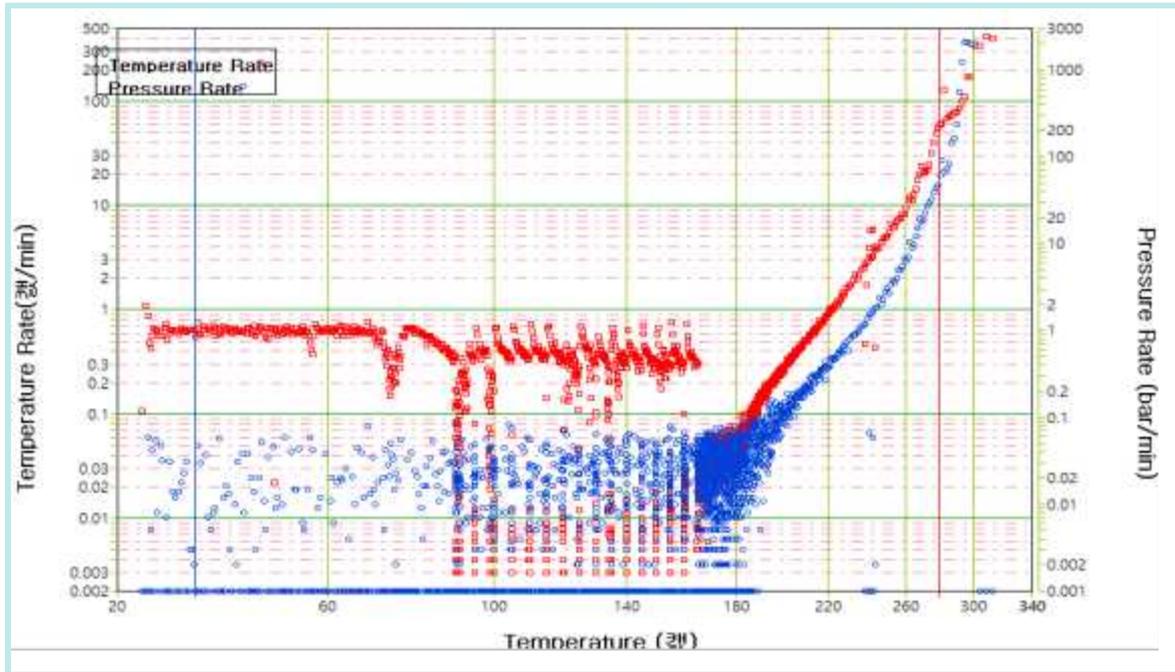
8) 가속속도열량계(ARC) 분석결과

가속속도열량계는 폭주반응 등을 상정한 가혹조건(단열)에서 화학물질의 잠재적 위험성을 평가하기 위해서 사용한다. 사고가 발생한 공정은 증발농축에 의한 폐수처리 공정 중에서 다단증발에 의해서 농축된 폐액을 회분식 자켓반응기 형태의 건조기에 투입한 후 진공조건에서 스팀을 이용하여 건조중점까지 물을 증발시키는 과정을 진행하였다. 앞서 살펴본 바와 같이 대부분의 증발농축 공정에서 건조공정은 그 설계 목적 때문에 내부온도를 제어하지 않고 일정온도의 스팀을 자켓에 투입하는 방식으로 진행한다. 이 경우 건조공정의 특성상 시스템 내부에 잠열을 이용할 수 있는 용매의 양도 제한적이며, 별도의 냉각장치가 없는 이상 내부에 이상반응이 발생하는 경우에는 시스템 내부의 열을 제거할 수 있는 방법이 없으며, 시스템이 단열조건에 가까운 상태로 유지될 가능성이 매우 높다. 따라서 평가 대상 시료 중에서 사고 현장에서 수거한 시료 중 열적 안정성 평가결과에서 발열량 및 발열개시온도가 낮은 시료 A-#6에 대하여 가속속도 열량계 분석을 실시하였다. 약 10 ml의 SUS제 내압(약 200 bar)용기에 약 5 ml의 시료를 투입한 후 90℃부터 5℃ 단위로 가열하면서 15 분간 유지하는 (heat-wait-search) 승온방식을 이용하여 온도가 상승함에 따른 시료 내 자기발열 여부를 관측하였다.

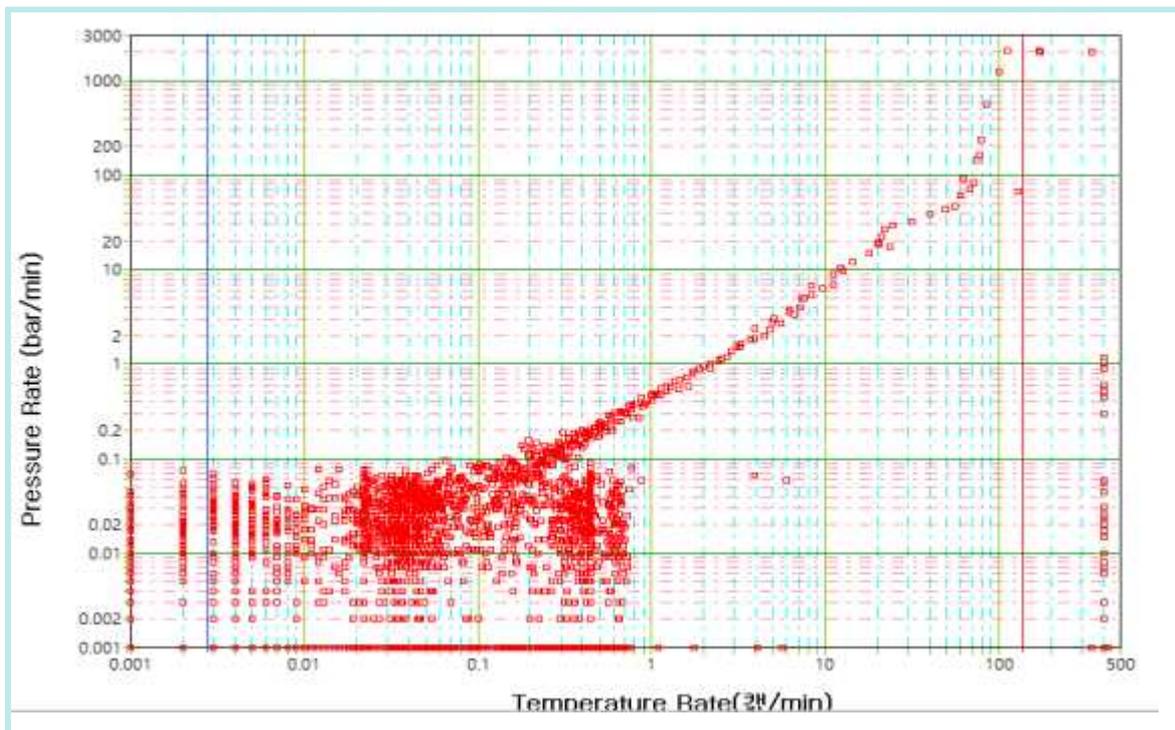


[그림 47] A-#6의 ARC분석 결과 : 시간에 따른 온도/압력 변화

[그림 47]은 시간에 따른 시료 용기 내부의 온도 및 압력변화를 나타낸 것이다. 그리고 시료용기 내부의 온도변화에 따른 온도상승 속도 및 압력상승속도 변화를 [그림 48]에, 온도상승속도에 따른 압력상승속도 변화를 [그림 49]에 각각 나타내었다.



[그림 48] A-#6의 ARC분석 결과 : 온도에 따른 온도/압력 상승속도 변화



[그림 49] A-#6의 ARC분석 결과 : 온도상승속도에 따른 압력상승속도

그림에서 볼 수 있듯이 시료는 내부온도가 약 165 °C에 도달하면서 자기발열 현상의 시작으로 규정하는 발열속도인 0.03 °C/min 이상의 발열이 감지되었다. 이후에 가속 속도열량계는 외부가열을 중지하고 내부온도상승에 따라서 용기가 단열조건을 만족할 수 있도록 외부 히터 출력을 조절하면서 지속적으로 온도 및 압력변화를 측정하였다. [그림 47]의 압력변화 그래프에서 볼 수 있듯이 평가 대상 시료는 발열 감지 이후에 내부온도가 지속적으로 상승하여 약 10 시간 후에 내부 압력이 한계 압력을 초과하여 시험용기가 파열되면서 시험이 종료되었다. [그림 50]은 시험이 종결된 후 파열된 시험용기를 나타낸 것으로 한계압력이 200 bar인 용기가 용접면을 기준으로 완전히 반파된 모습을 볼 수 있다.



[그림 50] A-#6의 ARC분석 결과 : 시료용기의 파열

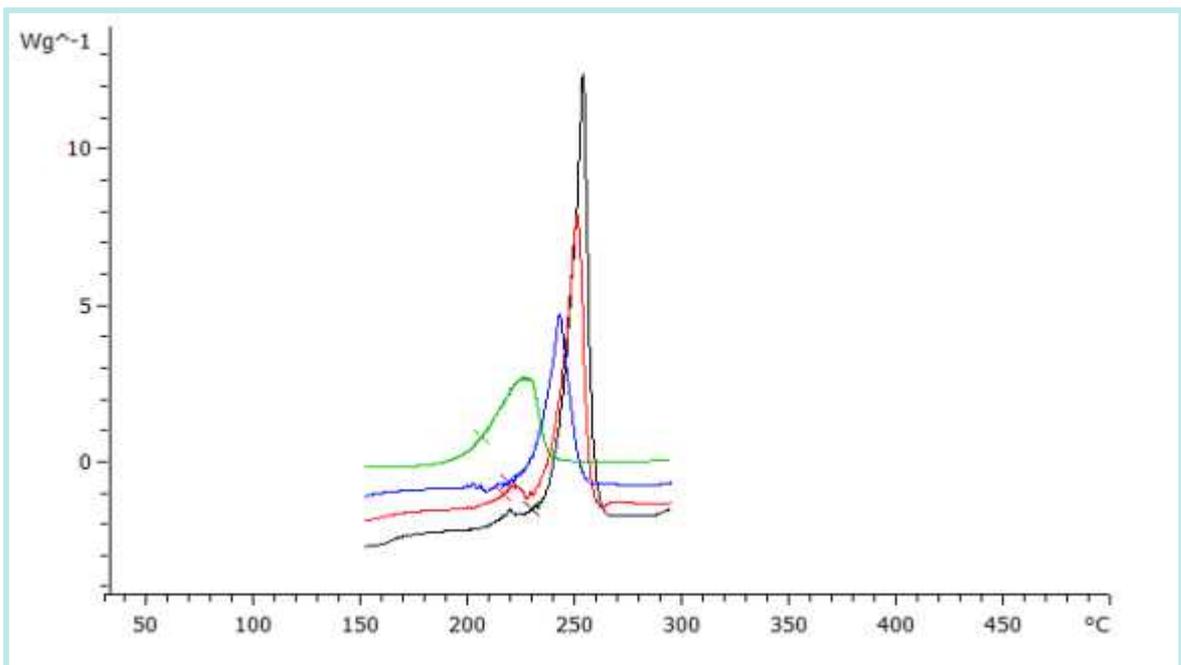
시험용기가 파열되기 전까지 관측된 데이터에 의하면 내부온도는 최대 310°C까지 상승하였으며, 내부압력은 한계압력인 200bar까지 상승하였다. 또한 해당 조건에서 관측된 최대온도상승속도와 최대압력상승속도는 각각 422°C/min와 2,076bar/min로 단열 조건에서 분해반응의 격렬함이 더욱 증대되었음을 확인 할 수 있었다.

3. 폭발가능성 평가에 따른 사고발생 개연성 분석

본 절에서는 지금까지의 분석된 결과와 사고가 발생한 공정조건을 고려하여 사고가 발생했을 가능성을 평가하고 사고원인과의 개연성을 분석하였다. 앞서 살펴본 바와 같이 폭발사고가 발생한 건조기에서 채취한 시료는 열안정성, 압력용기 및 가속속도 열량계 분석에서 분해반응에 의한 발열현상을 나타냈으며, 해당 발열에 의한 결과는 내압200 bar의 시료용기를 폭발시킬 정도로 강력한 압력상승을 동반하는 것으로 확인되었다. 따라서 해당 시료가 사고 공정의 취급 온도 조건에 따라서 어떠한 열적 거동을 나타내는지 평가하여 사고발생의 개연성에 대한 분석이 필요하며, 이를 위해서는 해당 분해반응에 대한 속도론적 분석(kinetic analysis)이 선행되어야 한다.

1) 분해반응의 속도론적 해석

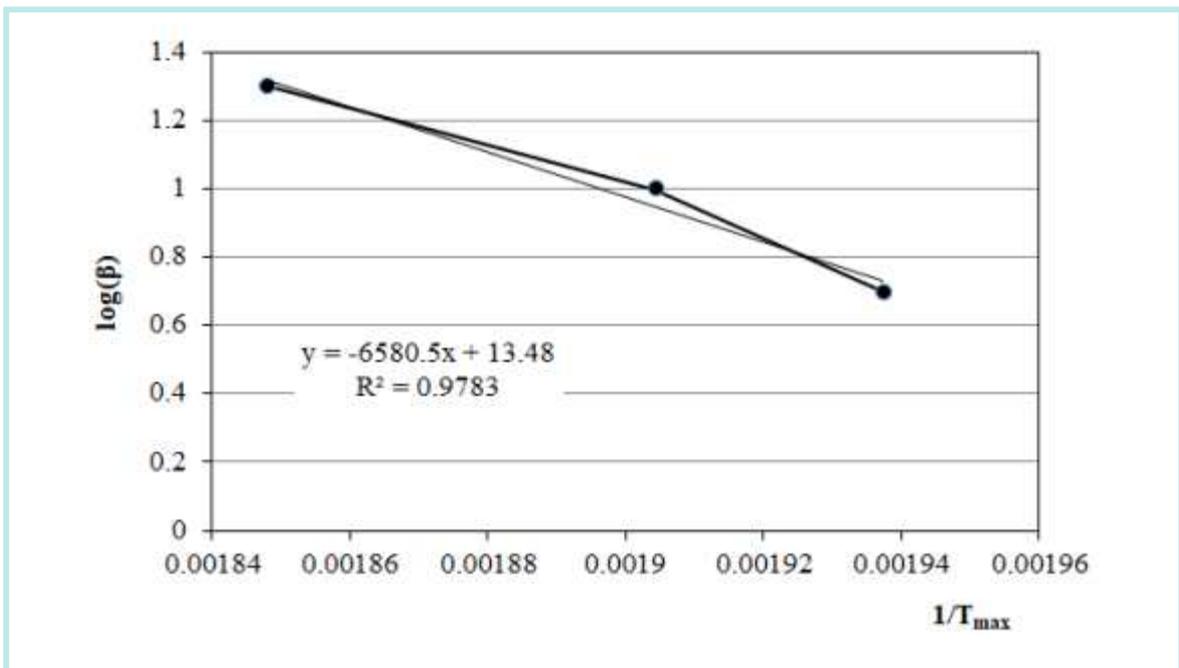
화학반응의 속도론적 해석은 Arrhenius식으로 표현되는 반응 속도식을 표현하기 위하여 활성화에너지(E_a : activation energy)와 빈도계수(k : pre-exponential factor)의 관계를 결정하는 것이라 할 수 있다. 동적방법에 의한 속도론적 해석은 화학물질이 반응함에 있어서 분석대상이 되는 시료의 가열속도와 최대발열속도를 나타내는 최대 온도 사이에 수학적 관계가 있음을 전제로 하며, 지금까지 다양한 모델들이 제안되었다.



[그림 51] 속도론적 해석을 위한 A-#6의 DSC분석 결과

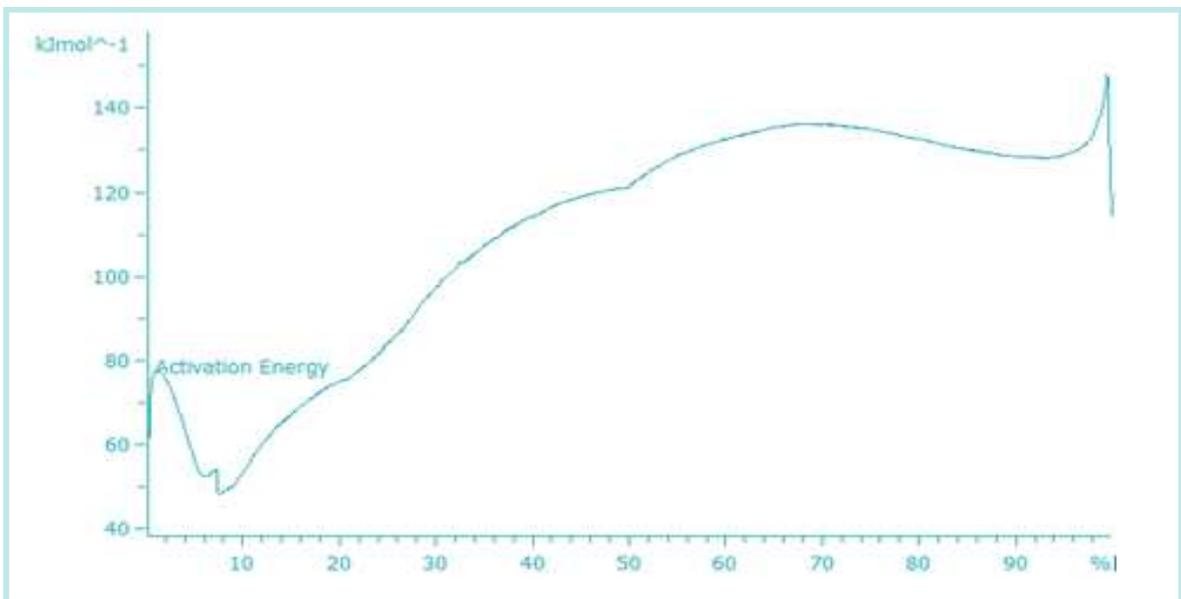
이는 특정 온도조건에서 1차 반응을 전제로 가열속도의 로그값과 최대온도의 역수가 선형적 관계에 있음을 가정한 것으로 Ozawa method, Kissinger method 그리고 ASTM E 698 방법 등이 있다. 이러한 모델을 사용하기 위해서는 서로 다른 온도상승 조건에서 분석된 열중량분석 데이터 또는 시차주사열량분석 데이터가 필요하다. 따라서 평가 대상 시료 중 사고발생 설비와 관련된 건조기 시료(A-#6)에 대해서 분당 5°C, 15°C 및 20°C의 승온속도에서 추가적으로 시차주사열량계 분석을 실시하였으며, 추가적으로 분석된 결과와 기존의 결과를 포함하여 온도에 따른 발열경향을 [그림 51]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 가열속도가 증가할수록 최대발열속도가 발생하는 최대온도 (T_{max})는 증가하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 가열속도가 증가할수록 분석시간이 짧아지면서 시료 내에 축열 효과가 감소하는데 기인하는 것으로 발열반응을 동반하는 화학물질에 대한 DSC분석에서 나타나는 일반적인 현상이다. 본 평가보고서에서는 여러 가지 방법 중에서 다음 식으로 표현되는 ASTM E 698 방법에 의해서 속도론적 해석을 위한 분해 반응의 활성화에너지와 빈도계수(pre-exponential factor)를 산출하였다.

$$E = 2.303 \frac{R}{D} \frac{d \log \beta}{d(1/T_{max})} \qquad k_{\infty} = \frac{\beta E \exp(E/RT_{max})}{RT_{max}^2}$$



[그림 52] ASTM E 698에 의한 활성화에너지 및 빈도계수의 도식적 산출

두 식이 승온속도와 최대온도의 역수의 일차함수로 표현되도록 양변에 로그를 취하여 계산하면 [그림 52]와 같은 선형관계가 도출되며, 해당 함수의 기울기와 절편으로부터 활성화에너지와 빈도계수를 계산할 수 있다. 결과로부터 산출된 시료 A-#6의 분해반응에 대한 활성화에너지는 약 117kJ/mol 이며 빈도계수는 $2.008^{11}/\text{min}$ 이었다. 이외에도 분석에 사용된 시차주사열량계를 제작한 메틀러톨레도사에서는 모델과 상관없이 속도론적 데이터를 해석할 수 있는 Model Free kinetic(MF S/W)이라는 해석모듈을 제공한다. MF S/W는 Vyazovkin 방법을 적용한 것으로 동일한 실험데이터를 입력값으로 MF S/W를 이용하여 산출된 활성화에너지를 [그림 53]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 활성화 에너지는 전환율에 따라서 (50~140)kJ/mol의 값을 갖는 것으로 평가되었다.



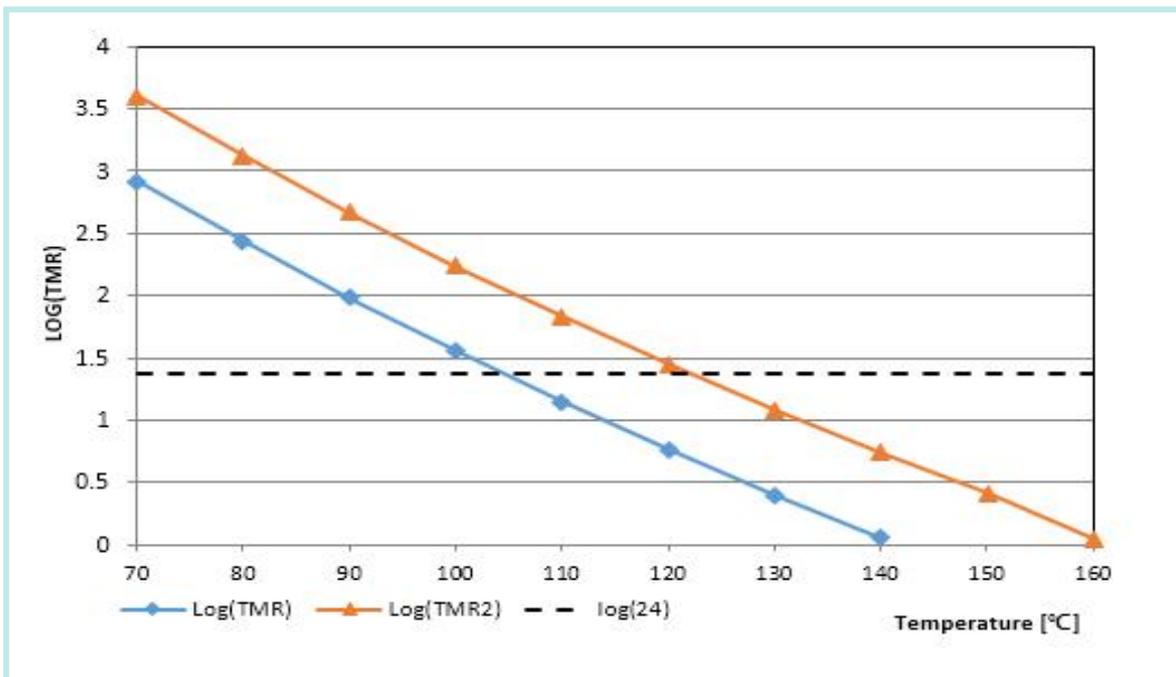
[그림 53] Model Free kinetic에 의한 활성화에너지 평가

2) 사고발생의 개연성 분석

앞서 산출된 분해반응의 속도론적 데이터를 기초로 사고공정 조건에서의 폭발사고가 발생될 가능성이 있는지를 평가하였다. 이를 위한 파라미터로 최대발열속도 도달시간(TMR : time to maximum rate)을 활용하였다. TMR은 특정반응 조건에서 최대발열속도에 도달하는데 까지 걸리는 시간을 의미하며, 해당 반응의 속도론적데이터가 있는 경우에는 다음 식에 의해서 산출할 수 있다.

$$TMR_{ad} = \frac{C_p' * R * T^2}{q_{ref} * EXP\left(\frac{E}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) * E}$$

위 식에서 볼 수 있는 바와 같이 TMR은 분해반응의 개시온도로 규정되는 T_{ref}와 활성화에너지에 따라서 큰 변화를 받을 수 있으며, 분석된 결과를 [그림 54]에 나타내었다. 본 평가에서 TMR을 평가하기 위해서 사용한 활성화에너지는 앞서 ASTM E698 방법에 의해서 산출된 117kJ/mol을 사용하였으며, 개시온도는 외삽개시온도가 아닌 heatflow rate가 baseline을 이탈하는 온도를 기준으로 설정하였다. [그림 54]에서 주황색은 10°C/min의 승온속도에서 분석된 DSC분석결과의 개시온도 160°C를 기준으로 산출된 TRM을 나타내며, 파란색은 5°C/min의 승온속도에서 분석된 DSC분석결과의 개시온도인 140°C를 기준으로 산출된 TMR을 나타낸 것이다.



[그림 54] 분해반응의 TMR분석 결과

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 발열개시 온도의 선정 조건에 따라서 동일 온도조건에서 TMR이 약 5배 이상 차이 나는 것으로 나타났으며, 본 평가에서는 보수적인 관점으로 사고발생과의 개연성 분석을 위해서 5°C/min의 승온속도를 기준으로 산출된 TMR결과를 활용하였다. 그 결과, 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 ADT₂₄는 103°C로 평가되었으며, 스팀이 공급되는 자켓의 온도인 120°C를 기준으로 한 TMR은 5.8시간으로 분석되었다.

『4. 사고발생 공정의 개요 및 평가범위』에서 살펴본 바와 같이 사고가 발생했을 당시 건조기에는 스팀 공급 장치의 이상으로 인하여 사고발생 6시간 이전에 자켓쪽 차단밸브를 가동하였음에도 불구하고 사고발생 1시간 전까지 자켓 온도가 120°C로 유지되고 있었음이 확인되었다. 또한 목격자 진술에 의하면 사고발생 이전에 맨홀을 통한 농축폐수의 유출과 연기의 발생이 있었으며, 건조기 인근에서 고압의 증기가 배출되는 이음이 발생한 직후에 폭발과 함께 화재가 발생한 것으로 확인되었다. 이러한 폭발 이전에 목격된 현상은 인화점 시험이나 압력용기 시험 결과 등에서 관측된 바와 같이 고온에서 시료의 분해거동에 의해서 발생하는 현상과 유사한 것으로 사고당시 건조기 내부에서는 농축폐수의 열적 분해반응이 발생되었을 가능성이 높다. 분해반응의 속도론적 해석을 통한 120°C에서의 TMR 또한 5.8 시간으로 사고발생 시 목격된 사실에 기초한 유지시간보다 짧기 때문에 분해반응 발생의 개연성은 더욱 높다고 할 수 있다. 증발농축에 의한 폐수처리 공정은 폐수 내에 포함되어 있는 물을 제거하는 것이 목적이며, 일반적으로 다양한 물질이 혼합되어 있기는 하지만 다량의 물이 존재하기 때문에 화학 물질을 취급하는 다른 제조업 공정과 비교하여 상대적으로 안전하다고 인식되고 있다. 그러나 전처리 공정인 물리·화학적 처리에서 제거되지 않고 여과액(filtrate)의 형태로 이동하는 수용성 물질 중에서 물보다 비점이 높은 물질은 이후 공정인 농축 및 건조 공정에서 기상물질로 제거되지 않을 수 있다. 이 경우에 온도 조절이 실패되거나 진공조건이 깨지는 등의 비정상상태가 발생하여 내부온도가 건조기 내에 농축된 잔류물의 발열개시온도에 접근하는 경우에는 본 평가에서 검토한 사고사례와 같이 설비 내부 물질의 폭발적 분해반응에 의해서 유발된 압력상승에 의한 과압으로 인하여 설비의 물리적 폭발을 동반한 화재 발생의 가능성을 배제할 수 없다. 그러나 폐수처리업의 특성상 입고되는 수탁폐수의 다양성으로 인하여 전처리 단계에서의 생성되는 화학물질을 정량화 할 수 없기 때문에 다른 화학물질 취급 제조공정처럼 물질의 특성에 따른 안전 운전 조건을 정량적으로 설정하는 것은 현실적으로 어려운 점이 있다. 그럼에도 불구하고 정밀열량측정 장치를 이용한 분석결과에서 볼 수 있듯이 내부에 충분한 물이 존재하는 경우에는 200°C를 넘어서도 급격한 발열 등 분해반응의 거동이 관측되지 않았기 때문에 이러한 현상을 이용한 능동적인 안전대책을 수립하는 것이 필요하다. 일반적으로 물은

다른 화학물질과 비교하여 상대적으로 큰 증발잠열을 가지고 있기 때문에 경우에 따라서는 폭주반응을 제어하기 위한 온도조절 물질(tempering material)로 사용되기도 한다. 특히 증발농축에 의한 폐수처리 공정에서 물은 시스템 내부 물질이기 때문에 온도조절 물질로 다량 투입되더라도 다른 화학물질 제조공정에서의 이상반응 억제제 투입과는 달리 이후 공정운영에 미치는 영향이 크지 않은 장점이 있다고 할 수 있다.

이상의 분석결과를 토대로 증발농축에 의한 폐수처리 공정을 운전함에 있어서 본 평가에서 검토한 사고와 유사한 재해를 예방하기 위하여 다음과 같은 대책을 고려할 수 있다.

- 폐수처리 공정의 폐수저장조에 위탁폐수를 입고하는 과정에서 신규위탁계약이나 입고예정 폐수 성상의 현격한 변화 등 통상의 입고기준을 이탈하는 경우에는 사전에 기존의 보관중이 폐수와 반응여부를 확인하여 폐수저장조에서 이상반응에 의한 위험성을 배제할 수 있도록 한다.
- 정상운전 이탈 시 비정상 반응을 유발할 수 있는 물질을 제한하고, 시스템 내부에 반응성 물질의 과도한 농축을 예방하기 위해서 건조기 상/하부온도, 진공도, 건조기 내/외부 온도차 등의 운전과라미터를 이용하여 건조공정을 종결하기 위한 정량화된 종점조건을 확립할 수 있도록 한다.
- 진공운전의 특성으로 인하여 진공도에 따라서 건조기 내부온도가 과열될 위험성이 있기 때문에 건조기 내부 상/하부 온도, 냉각기 및 진공설비의 온도센서 등 건조공정의 정상운전 여부를 확인하고, 이상 발생 시 경보할 수 있도록 적절한 감지기와 경보장치를 설치하도록 한다.
- 자켓온도와 건조기 내부온도의 온도차이가 통상의 운전조건을 이탈하는 등 공정조건 이탈에 의한 이상반응 발생의 징후가 감지되는 경우 경보장치와 연동하여 스팀공급과 관련된 긴급차단장치 및 급냉물질(quenching agent)인 다량의 물을 건조기 내부로 자동으로 투입할 수 있도록 하는 자동긴급냉각장치 설치 등의 추가적인 안전대책을 고려할 수 있다.
- 스팀공급장치의 이상이 발견되는 등 비정상운전 상황이 인지되었음에도 운전을 지속했던 사고사례에서 볼 수 있듯이 정상운전절차를 포함하여 진공/냉각설비 이상, 교반기 정지 등 비상 시 안전운전절차를 포함한 안전운전절차서를 작성하도록 하고, 관련 작업자들에게 해당 사항이 숙지될 수 있도록 주기적인 교육을 실시해야 한다.

IV. 요약 및 결론

본 보고서에서는 우리나라의 폐수발생현황과 폐수처리 관련 재해발생 현황 및 사고 사례와 폐수처리 방법에 대해서 개략적으로 살펴보고, 2020년 경기도 소재 폐수처리 사업장에서 발생한 화재폭발 사고의 원인을 규명하기 위해서 사고발생 사업장 및 유사한 공정을 운영 중인 사업장에서 채취한 시료를 대상으로 다양한 장비를 활용하여 물리적위험성 평가를 실시하였으며, 다음 같은 결론을 얻었다.

- 통계청 자료에 의하면 2018년 기준 우리나라 전국 폐수발생량은 4,278천m³/일이며, 폐수배출업소는 약 52,000개소가 있으며, 이중 24%인 12377개 업소가 위탁처리에 의해서 발생폐수를 처리하는 것으로 나타났다. 2010년부터 2020년 6월까지 안전보건공단 통계시스템의 재해사례를 기준으로 폐수처리와 관련된 재해자는 64명이 발생했으며, 이중 78%가 화학물질접촉 및 폭발에 의한 것으로 나타났다.
- 폐수배출 업체로부터 폐수를 위탁받아 처리하는 폐수처리 업체는 사업장 별로 소규모 실험 등 내부기준을 통해서 사전 위험성을 제거하기 위한 노력을 하고 있지만, 특정지역에 편중되어 있어서 전국의 다양한 폐수가 혼합되기 때문에 불특정 반응에 의한 잠재적 위험성이 존재하는 것으로 조사되었다.
- 평가대상 시료에 대한 pH분석결과, 중화된 시료의 경우는 사업장의 특성에 따라서 (4~6)사이의 pH 값을 나타냈다. TGA 및 DSC를 이용한 열적특성 평가결과, 사고현장 채취시료는 중화공정 이후의 시료에서 발열peak이 관측되었으며, 활성/불활성과 관계없는 열적분해가 발생하는 것으로 확인되었다. 다른 유사 사업장 채취 시료의 경우는 특이한 발열이 관측되지 않았으나, C사업장 시료의 농축된 시료에서는 발열peak이 관측되었다. 해당 사업장에서 입수한 고분자 응집제를 분석한 결과, 발열 peak이 발생한 시료와 공통적으로 60℃ 이하에서 저온 흡열 peak이 관측되어 수용성 고분자 응집제의 농축에 의한 가능성을 확인하였다.
- 사고현장 채취 시료에 대한 화재폭발 특성을 평가하기 위해서 실시한 인화점 및 자연발화점 평가결과, 끓음에 의한 발포 및 높은 고형분 농도로 인하여 규격에서 정의한 인화점과 자연발화점은 측정이 불가능하였다.

- 압력용기를 이용한 열적 민감성 평가결과, 모든 시료는 오리피스 구경 1.0 mm에서 파열판이 파열되지 않았기 때문에 USA-PVT No.가 “1.0”으로 폭발성물질을 평가하는 기준에 의하면 열적민감성은 “아니오”로 평가되었다. 그러나 사고발생 공정에서 채취한 A-#6번 시료는 (140~160)°C의 온도범위에서 급격한 온도상승과 증기분출을 동반하는 분해반응 거동을 보였으며, 시험 종료 후 용기 내부는 급격한 온도상승으로 인한 분해와 팽창으로 인하여 사고 현장의 폭발 반응기 주변과 유사한 모습의 탄화된 스케일이 관측되었다.
- 열안정성 평가에서 발열경향을 보인 시료인 A-#6, A-#4-1, A-#5-1 및 C-#1-1에 대해서 실시한 정밀열량측정장치 분석 결과, 물질의 출입이 불가능한 C-80의 밀폐계 특성과 시료 내에 다량 존재하는 물의 높은 증발잠열 때문에 급격한 발열 peak이 관측되지는 않았다. 그러나 열안정성 분석에서 보였던 온도 구간인 (140~180)°C에서 순간적인 압력의 증가가 관측되었으며, 내부 물질의 증기압 증가 이외에 해당 온도구간에서 분해반응처럼 압력을 상승시키는 현상의 발생을 확인하였다.
- 가혹조건에서 사고원인 물질의 물리적위험성을 평가하기 위해서 가속속도열량계를 이용한 분석결과, 내부온도가 약 165°C에 도달하면서 자기발열이 시작되어 10시간 후에 시료 용기의 한계 압력인 200bar를 초과하여 용기가 파열되면서 시험이 종료되었다. 이 때 관측된 최대온도상승속도와 최대압력상승속도는 422°C/min와 2,076bar/min로 단열조건에서 분해반응의 격렬함이 더욱 증대되었음을 확인 할 수 있었다.
- 사고원인 물질과 폭발사고의 개연성을 평가하기 위해서 실시한 속도론적 해석 결과, 시료 A-#6의 분해반응은 약 117kJ/mol의 활성화에너지와 2.008E¹¹/min의 빈도계수를 갖는 것으로 분석되었다. 그리고 해당 속도론적 데이터를 이용한 TMR 분석결과, 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 ADT₂₄는 103°C로 평가되었으며, 스팀이 공급되는 자켓의 온도인 120°C를 기준으로 한 TMR은 5.8시간으로 분석되었다.

일반적으로 증발농축에 의한 폐수처리 공정은 폐수 내에 포함되어 있는 물을 제거하는 것이 목적이며, 주요 취급물질 또한 물이기 때문에 화학물질을 취급하는 다른 제조업 공정과 비교하여 상대적으로 안전하다고 인식되고 있다. 그러나 앞서 평가 결과를 통해서 알 수 있듯이 온도조절이 실패되거나 진공조건이 깨지는 등의 비정상상태가 발생하여 내부 온도가

건조기 내에 농축된 잔류물의 발열개시온도에 접근하는 경우에는 내부 물질의 폭발적 분해반응에 의한 압력상승으로 인하여 물리적 폭발을 동반한 화재가 발생할 가능성이 있다. 그러나 이와 관련된 안전운전절차 및 설비는 미비한 것이 현실이다. 또한 폐수처리업의 특성상 입고되는 수탁폐수의 다양성으로 인하여 전처리 단계에서의 생성되는 화학물질을 정량화 할 수 없기 때문에 물질의 특성에 따른 안전 운전 조건을 정량적으로 설정하는 것은 현실적으로 어렵다고 할 수 있다. 하지만 시스템 내부 물질의 상당부분을 차지하는 물은 다른 화학물질과 비교하여 상대적으로 큰 증발 잠열을 가지고 있기 때문에 비이상적인 분해반응을 제어하기 위한 온도조절 물질(tempering material)로 사용될 수 있다. 특히 증발농축에 의한 폐수처리 공정에서 물은 시스템 내부 물질이기 때문에 온도조절물질로 다량 투입되더라도 다른 화학물질 제조공정에서의 이상반응 억제제 투입과는 달리 이후 정상운전을 위한 회복과정에서 공정운영에 미치는 영향이 크지 않은 장점이 있다고 할 수 있다.

이상의 결과로부터 증발농축에 의한 폐수처리 공정을 운전함에 있어서 본 평가보고서에서 검토한 사고와 유사한 재해를 예방하기 위하여 다음과 같은 안전대책을 고려할 수 있다. 먼저 폐수저장조에 통상의 입고기준을 이탈하는 폐수를 신규로 위탁받는 경우에는 사전에 기존의 폐수와의 반응여부를 확인한다. 그리고 정상운전 이탈 시 비정상 반응을 유발할 수 있는 물질을 제한하고, 시스템 내부에 반응성 물질의 과도한 농축을 예방하기 위해서 건조공정을 종결하기 위한 정량화된 종점조건을 확립할 수 있도록 한다. 또한 진공도에 따라서 건조기 내부온도가 과열될 위험성이 있기 때문에 건조기 내부 상/하부 온도, 냉각기 및 진공설비의 온도센서 등 건조공정의 정상운전 여부를 확인하고, 이상 발생 시 경보할 수 있도록 적절한 감지기와 경보장치를 설치하도록 한다. 이와 함께 공정조건 이탈에 의한 이상반응 발생의 징후가 감지되는 경우 경보장치와 연동하여 스팀공급의 긴급차단장치 및 급냉물질(quenching agent)의 투입을 위한 자동긴급냉각장치 설치 등의 추가적인 안전대책을 고려한다. 마지막으로 정상운전절차를 포함하여 비상 시 안전운전절차를 포함한 안전운전절차서를 작성하도록 하고, 관련 작업자들에게 해당 사항이 숙지될 수 있도록 주기적인 교육을 실시해야 한다.

참고문헌

- 1) 통계청, “2020 산업폐수의 발생과 처리”, (2020)
- 2) 한대호, “산업폐수 소량배출사업장 및 처리업체 관리 선진화 방안 연구”, (2014, 환경부).
- 3) 안전보건공단 재해통계시스템
- 4) 환경부 국립환경과학원, “산업폐수 발생 및 처리현황 통계정보보고서”, (2019)
- 5) 환경부, “위수탁 폐수의 체계적 관리를 위한 전자관리(인수인계) 시스템 구축 방안 마련연구”, (2014)
- 6) 산업안전보건연구원 위험성연구부 기술보고서, HRD-2020-0003 “화학물질의 물리적위험성 시험평가 결과요약서”, (2020)
- 7) 안전보건공단 경기서부지사 “사고조사의견서”
- 8) 배영환, “국내수처리용 응결제 및 응집제 현황과 전망”, 코네티크리포트, 환경부.
- 9) 고현백, “불특정 혼합폐수의 고도정화를 위한 복합처리시스템의 개발”, 코네티크리포트
- 10) 세화환경, “고농도 폐수의 물리적 처리기술”, 환경관리인, (1998)
- 11) 오홍일, “감압증발농축시설과 MSP공법을 이용한 난분해성혼합폐수처리에 관한 개선사례”, 환경기술인, (2005)
- 12) ASTM E 2550-11 “Standard test method for thermal Stability by Thermogravimetry”, (2011).
- 13) ASTM E 537-12 “Standard test method for the thermal Stability of Chemicals by Differential Scanning Calorimetry”, (2012).
- 14) KS M ISO 2592, “인화점 및 연소점 시험방법”, (2007).
- 15) F. Stoessel, “Thermal Safety of chemical processes-Risk Assessment and Process Design”, WILEY-VCH, pp. 54-7, (2008)

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부장)
 - 연구원 : 이정석 (위험성연구부)
서동현 (위험성연구부)
최이락 (위험성연구부)
박효진 (위험성연구부)
 - 연구기간 : 2020. 9. 15. ~ 2020. 11. 30.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

증발농축에 의한 폐수처리 공정물질의 물리적위험성 평가

2020-산업안전보건연구원-1040

- **발행처** : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업화학연구실
 - **발행인** : 산업안전보건연구원장
 - **발행일** : 2021년 0월
 - **주소** : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - **전화** : 042) 869-0334
 - **F A X** : 042) 863-9002
 - **Homepage** : <https://www.kosha.or.kr/oshri/index.do>
-