



화학사고 예방 및 원인규명을 위한

아크릴산의 열적 위험성 평가

2022년도 화학물질 위험성 평가 보고서

아크릴산의 열적 위험성 평가

요 약 문

본 위험성 평가에서는 아크릴산을 대상으로 열적 위험성을 분석하였으며, 아크릴산 폭주반응 위험성에 대한 국내외 문헌을 조사하여 폭주반응 메커니즘과 이에 대한 예방 대책 제시를 목적으로 수행하였다.

시차주사열량계(DSC)를 이용한 열분석 결과, 승온속도별로 다소 차이는 있으나 아크릴산은 (189 ~ 216) °C에서 중합에 의한 발열이 시작되었으며 발열량은 (127 ~ 160) J/g 범위를 갖는 것으로 계산되었다.

중합 반응의 속도론적 데이터를 기초로 폭주반응의 가능성을 평가한 결과, 아크릴산의 활성화에너지는 92 kJ/mol이며, 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 T_{D24} 는 88.5 °C로 평가되었고 이 온도에서 단열온도상승은 「사고피해의 크기에 대한 기준」으로 볼 때 “보통”의 범위에 포함된다. 특정반응 조건에서 최대발열속도에 도달하는데 까지 걸리는 시간을 의미하는 TMR(Time to maximum rate)이 8시간 이하가 되어 「폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준」으로 볼 때 폭주중합반응 위험성이 큰 온도는 102 °C로 계산되었다. 이 결과는 아크릴산의 중합에 의한 발열피크에 의한 계산이며, 저온에서 느리게 생성되는 이량체나 삼량체에 의한 발열이 반영되지 않았고, 단열조건이 아니기 때문에 실제 발열이 시작되는 온도는 더 낮아질 수 있다.

아크릴산 관련 최근 연구된 문헌 등을 정리한 결과, 아크릴산의 저장과정에서 자발적으로 MAR(Michael Addition Reaction)이 일어나면서 이량체(Dimer)를 생성하게 되는데 이는 아크릴산의 온도 상승 원인 중 하나로 간주된다. 이량체화(Dimerization)를 예방하거나 억제할 수 있는 억제제는 없으며, 이량체의 생성 속도는 온도가 높을수록 물의 함량이 많을수록 증가하고, 고온에서 가속화된 MAR은 아크릴산의 온도를 증가시키면서 폭주중합을 유발할 수 있다. 또한 MAR에 의해 MAO(Michael addition oligomer)가 생성되면서 열이 발생되고, 고온에서 MAO의 열분해가 일어나면 아크릴산 고분자의 열분해에 의해 생성되는 가스보다 더 많은 양의 비응축가스를 생성하여 폭주중합 후 압력상승으로 탱크 폭발 가능성이 높아질 수 있다.

따라서 아크릴산의 취급 시 냉각 실패로 인한 폭주반응을 사전에 예방하기 위해서는 취급물질에 대한 열화학, 열안정성 뿐만 아니라 중간체 및 생성물의 물리적 특성 모두에 대한 지식이 필요하며, 이를 기반으로 열적 위험성 평가를 통해 위험성을 감소시키거나 제거하기 위한 대책을 수립해야 한다.

중심어 : 아크릴산, 폭주반응, 열분석, 시차주사열량계

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 개요 및 목적	1
2. 평가 대상 및 항목	2
II. 아크릴산의 특성 및 사고사례	3
1. 아크릴산의 특성	3
2. 폭발반응 위험성	4
3. 폭발반응 사고사례	6
4. 아크릴산 사고사례	9
III. 시험 장비 및 방법	14
1. 열분석	14
2. 시험 장비	15
3. 시험 방법	16
IV. 결과 및 고찰	17
1. 시차주사열량분석 결과	17
2. 속도론적 분석 결과	18
V. 사고예방대책	24
1. 아크릴산의 중합반응 관리	24
2. 아크릴산의 해동 방법	26
3. 아크릴산/물 혼합물 관리	26
4. 이량체화(Dimerization) 억제	27

VI. 요약 및 결론	32
참고문헌	34

표 차 례

<표 1> 아크릴산의 특성값	2
<표 2> 아크릴산의 NFPA 704에 따른 위험도	3
<표 3> 폭발반응 관련 국내 사고사례	7
<표 4> 사고 발생 과정	11
<표 5> 아크릴산 관련 국외 사고사례	12
<표 6> 아크릴산 관련 국내 사고사례	13
<표 7> 열분석 측정방법의 종류	14
<표 8> DSC measuring cell 사양	15
<표 9> DSC 시험조건	17
<표 10> DSC 시험결과	17
<표 11> 승온속도별 DSC curve의 Kissinger 분석	20
<표 12> 폭발반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준	21
<표 13> 폭발반응의 사고피해의 크기에 대한 평가 기준	22
<표 14> 속도론적 해석 결과	22
<표 15> 발열개시온도별 TMR 계산 결과	22

그림 차례

[그림 1] poly(acrylic acid) 중합 반응	4
[그림 2] Flowchart of runaway accident sequences	5
[그림 3] 1988~2013년 동안 보고된 30건의 폭주반응 사고의 원인	7
[그림 4] 대만 화학공장 폭발 사고	10
[그림 5] 일본 화학공장 폭발 사고	11
[그림 6] Status of tank V-3138 after liquid storing	12
[그림 7] DSC(Differential scanning calorimeter) 장비	15
[그림 8] DSC용 crucible(pan)	15
[그림 9] DSC 측정원리 및 열유속 예시	17
[그림 10] 승온속도 5 °C/min에서 DSC 결과	18
[그림 11] 승온속도 1, 2, 4, 5 °C/min의 DSC 결과	19
[그림 12] Kissinger 방법에 의한 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 와 $1/T_p$ 의 plot	20
[그림 13] 발열개시온도와 TMR의 변화	23
[그림 14] 시작온도별 최대온도에 도달 소요 시간 변화	23
[그림 15] 아크릴산과 중합억제제, 산소와의 반응	26
[그림 16] Michael addition 아크릴산의 이량체화 반응	27
[그림 17] poly(acrylic acid)의 열분해 메커니즘	29
[그림 18] 아크릴산 탱크 폭발 시나리오 모델	29
[그림 19] 180 °C 이상에서 MAO(Michael Addition Oligomer)의 반응	30
[그림 20] Event Tree 형태의 시나리오 진행에 따른 안전대책	31

I. 서론

1. 개요 및 목적

아크릴산(Acrylic acid)은 프로필렌(Propylene)의 부분 산화반응에 의해 제조되며 카르복시산(Carboxylic acid)과 이중결합을 모두 가지고 있는 유기화합물으로써 다양한 물질로 전환될 수 있다. 특히 고분자 산업에서 폭 넓게 사용되고 있는데 알코올과의 에스테르반응(Esterification)을 통해 아크릴레이트(Acrylate)를 중합하는 원료로 사용되며, 분산제, 접착제, 첨가제, 고흡수성수지(SAP, Super Absorbent polymer), 도료, 섬유 등의 산업에 폭넓게 응용되고 있다.

아크릴산은 높은 반응성으로 인해 취급 과정에서 열적 위험성이 항상 존재하며, 중합억제제나 산소가 없을 경우 열과 압력을 방출하는 자유라디칼중합이 일어나기 쉽다. 아크릴산은 이량체화(Dimerization)와 중합(Polymerization) 두 가지 발열 자가반응을 하게 된다. 이량체화로 인한 열이 온도를 상승시켜 폭주(Runaway) 중합반응을 일으키면 점성이 높아지고, 열생성속도가 커지면서 반응이 자동으로 가속화되는 겔효과(gel effect)로 인해 정상상태로 회복하기 어려운 상태가 될 수 있다. 심한 경우 중합되지 않은 아크릴산이 끓으면서 비등액체 팽창증기폭발(BLEVE, Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion)을 일으키면서 심각한 폭발사고로 이어진 사고사례도 종종 발생하고 있다. 또한 높은 융점(14 °C)으로 인해 취급 과정에서 액상 상태로 사용하기 위해 가열을 하게 되는데 이 때 국부적으로 과열될 경우 중합이 시작되면서 사고로 이어지기도 한다. 아크릴산의 저장시 중합을 방지하기 위해 중합억제제를 첨가하게 되는데 이 억제제는 상대적으로 낮은 온도에서 아크릴산에서 이량체를 형성하는 마이클 부가반응(MAR, Michael Addition Reaction)이라는 이온반응은 억제할 수 없는 것으로 알려져 있다.

본 위험성 평가에서는 아크릴산을 대상으로 시차주사열량계 시험장비를 이용해 열적 위험성을 분석하였으며, 아크릴산 폭주반응 위험성에 대한 국내외 문헌을 조사하여 폭주반응 메커니즘과 이에 대한 예방대책 제시를 통해 해당물질을 취급하는 사업장의 재해 예방에 도움을 주고자 한다.

2. 평가 대상 및 항목

1) 평가대상 시료

아크릴산은 200 ppm의 중합억제제 MEHQ(monomethyl ether hydroquinone)가 포함된 제품을 구매하여 사용하였다.

<표 1> 아크릴산의 특성값

물질명	CAS No.	끓는점	녹는점	자연발화점	인화점	폭발범위	증기밀도
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ Acrylic acid	79-10-7	141 °C	14 °C	4390 °C	49 °C	(2.4~15.9) %	2.5 (공기=1)

2) 평가항목

본 평가에서는 열분석기인 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 온도에 따른 열적 거동을 평가하였다. 화학물질의 열적 안정성은 저장, 취급 및 운반시 안전성을 확인할 수 있는 중요한 특성이다. 열적 안정성을 평가하기 위한 열분석은 재료에 대해 비교적 단시간 안에 사용하려는 온도 하에서 수명과 내열성을 예측할 수 있는 간단한 실험 방법이다. 본 평가에서는 서로 다른 승온속도 하에서 얻어진 데이터를 이용하여 발열 반응속도를 분석하였으며 최대발열속도에 도달하는 온도 및 시간 등 발열반응의 폭주반응 가능성을 평가하여 반응 거동을 예측함으로써 아크릴산의 사용 및 취급과 관련된 사고를 예방하기 위한 기초자료를 제공하고자 하였다.

II. 아크릴산의 특성 및 사고사례

1. 아크릴산의 특성

아크릴산은 인화성액체로서 산업안전보건법상 작업환경측정물질, 관리대상물질, 노출기준설정물질, 공정안전보고서(PSM) 제출대상물질이며, 화학물질관리법에 의한 유독물질, 사고대비물질이다. 또한 위험물안전관리법에서 제4류(인화성액체) 제2석유류(수용성액체)로 지정수량이 규정되어 있으며, 지정수량 이상을 취급할 경우 이에 따른 저장소, 취급소 등에 관한 사항을 법으로 규정하여 허가를 받도록 되어있다. 미국화재방재협회(NFPA, National Fire Protection Association)의 NFPA 704에 따른 위험도는 <표 2>와 같다.

<표 2> 아크릴산의 NFPA 704에 따른 위험도

NFPA	구분	내용
	건강위험성 3등급	짧은 노출에도 심각하거나 영구적인 상해를 유발할 수 있음
	화재위험성 2등급	가열하면 발화할 수 있음
	반응위험성 2등급	높은 온도와 압력에서 격렬한 화학반응이 일어날 수 있음

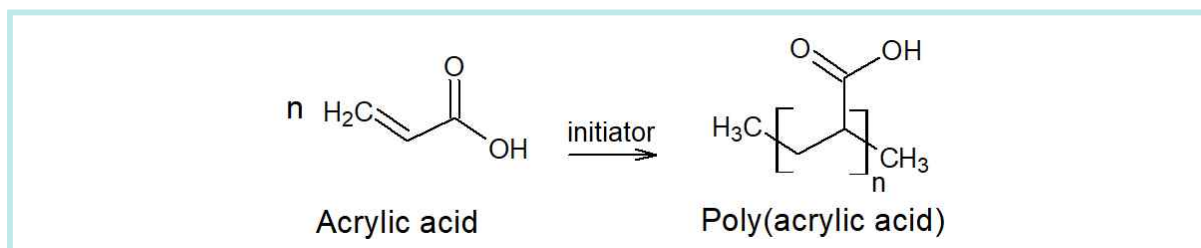
Crude acrylic acid(CAA)는 주로 프로필렌의 기상 산화반응 의해 만들어진다. CAA의 약 절반 정도는 아크릴레이트로 전환되어 사용되며, 나머지는 순도 98 ~ 99.5 %의 Glacial acrylic acid(GAA)로 정제된다. GAA는 폴리아크릴산(Polyacrylic acid)의 모노머로 사용되고, 이는 분산제, 도료, 점착제, 고흡수성 고분자(SAP), 기타 폴리아크릴산 공중합체를 생산하기 위해 사용된다.

아크릴산은 상온에서 무색의 강한 자극성 냄새가 나는 액체 상태로 존재하지만 용융점이 14 °C이기 때문에 그 이하에서는 결정화되면서 얼게 된다. 물, 알코올, 에테르, 벤젠, 아세톤 등의 다양한 용매에 잘 섞이며 부식성이 강하여 피부에 화상을 일으킬 수 있고, 눈에 닿을 경우 각막에 심한 손상을 줄 수 있다. 증기를 흡입할 경우 후두와 기관지 등의 염증 및 부종, 화학적 폐렴 등을 일으킬 수 있는 것으로도 알려져 있다[1].

아크릴산은 열이나 빛에 노출되거나 대기 중 산화제와 반응하여 쉽게 중합(polymerization) 반응이 일어나므로 적절한 억제제가 첨가되어야 한다. 일반적으로 시

중에 판매되는 아크릴산은 200 ppm의 MEHQ(Monoethyl Ether Hydroquinone)가 중합억제제로 포함되어 있다. 국내 아크릴산 제조업체에서 제시하는 취급 시 주의사항 [2]은 탱크에 저장 시 온도는 25 ℃ 이하여야 하며, 어는 것을 방지하기 위해 15 ℃ 이하로 낮추지 않아야 한다. 결정화가 되었을 경우 40 ℃이하의 따뜻한 물에서 교반시키면서 해동해야 하고, 국부적인 가열은 피해야 한다. 아크릴산은 저장 과정에서 아크릴산 이량체(dimer)인 acryloyloxypropionic acid를 생성하게 되는데 이량체의 생성 속도는 온도가 높을수록, 물의 함량이 많을수록 증가하게 된다. 또한 자기중합반응온도¹⁾(SAPT, Self-accelerating polymerization temperature)는 52 ℃ 이다.

아크릴산은 자유라디칼중합(free radical polymerization)을 통해 고분자량의 아크릴 수지를 생성하게 되는데 중합개시제는 일반적으로 열분해되어 1차 자유 라디칼을 형성할 수 있는 DTBP(di-tertiary butyl peroxide) 및 BPO(benzoyl peroxide)와 같은 유기과산화물을 사용한다[그림 1]. 이러한 라디칼은 아크릴산 단량체와 반응하고 단량체가 긴 고분자 사슬로 성장하게 되는데 이 과정은 많은 열을 발생시키기 때문에 반응 온도를 제어하기 위해 용매가 사용된다.



[그림 1] poly(acrylic acid) 중합 반응

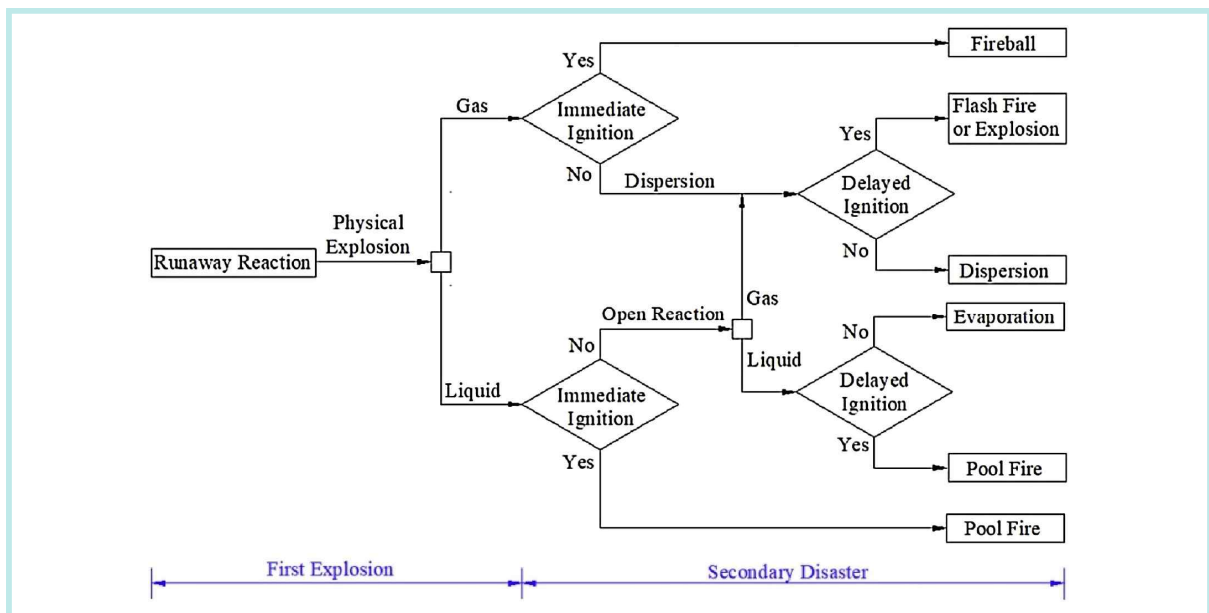
2. 폭주반응 위험성

폭주반응(Runaway reaction)은 반응속도가 빨라져 제어가 어렵거나 불가능해지면서 용기 내부의 온도와 압력이 급격하게 증가하는 열적으로 불안정한 반응시스템을 말한다. 폭주반응은 엔탈피의 변화량이 크거나 반응 과정에서 발생하는 가스량이 많을수록 위험성이 증가하게 된다. 냉각시스템 및 반응기 내의 온도제어가 부적절할 경우 반응 속도가 온도에 따라 지수함수적으로 상승하므로 에너지 방출속도가 상승하여 결국 폭주반응을 일으키게 되는 것이다. 또한 폭주반응의 원인으로는 냉각 실패나 온도제어 뿐만 아니라 작업자의 인적오류에 의한 원료의 오 투입, 열화학 지식 부족, 안정성이

1) SAPT : 포장, IBC 탱크 또는 운송을 위해 제공되는 휴대용 탱크에서 물질이 중합될 수 있는 최저 온도

확인되지 않은 공정 또는 운전상태 변경 등을 들 수 있다[3].

폭주반응은 미국의 석유화학분야에서 일어나는 사고의 26.5 %를 차지했으며[4], 프랑스 산업계에서 발생하는 사고의 25 %는 반응기 폭주에 기인하였다[5]. 폭주반응에 의한 대표적인 사고사례는 1984년 인도 보팔 폭발사고로써 메틸이소시아네이트(methyl isocyanate) 저장탱크에 물이 유입되면서 격렬한 화학반응으로 탱크가 폭발하고 메틸이소사이네이트가 다량 누출되면서 2시간동안 36만톤이 새어나와 3,700여명이 숨지고 56만명이 부상을 입었으며, 1976년 이탈리아 세베소(Seveso)에서 발생한 사고는 TCP(trichlorophenol) 반응기가 과열되어 안전밸브가 과열되면서 다이옥신(dioxine)을 포함한 유독성 구름이 대기중으로 방출되어 광범위한 지역이 오염되어 3만7천여명이상이 피해를 입고 동식물을 비롯해 토양에도 큰 피해가 있었다. 이처럼 폭주반응에 있어 최악의 결과는 물리적인 폭발로 인한 다량의 인화성, 독성 및 유해물질의 방출이라고 할 수 있다.



[그림 2] Flowchart of runaway accident sequences [6]

Liu 등(2018)은 폭주반응 사고의 시퀀스 흐름도를 [그림 2]와 같이 나타내었다. 밀폐된 반응기 내부의 압력은 반응 폭주로 인해 급격히 상승하게 되는데 이 압력은 내부 물질의 증기압 또는 고온 분해로 인한 비응축(non-condensable gas) 가스 발생에 기인한다. 고농도의 기상(gas phase)이 발화하면 파이어볼²⁾(fire ball)이 생성되고, 그렇

2) 파이어볼(fire ball) : 인화성의 과열된 액체나 증기 혼합물이 공기중으로 누출되면서 점화되어 생기는 공과 같은 모양의 화염 덩어리

지 않으면 주변으로 확산되고 희석되어 증기운폭발(VCE, Vapor Cloud Explosion)³⁾이 발생하거나 독성의 증기 구름을 형성할 수 있다. 액상(liquid phase)은 발화할 경우 액면 화재(pool fire)가 발생하고, 그렇지 않으면 잔류 액상의 반응 성분으로 반응이 지속된다. 반응기 내의 잔류 액상 또한 발화하여 액면 화재(pool fire)를 일으키거나 천천히 공기중으로 증발(evaporation)되면서 흡입 위험을 증가시킨다.

3. 폭주반응 사고사례

Sadda 등(2015)은 1988년부터 2013년까지 영국에서 발생한 30건의 폭주반응 사고사례를 연구하고 사고원인을 “기술적 및 물리적 원인”과 “인적 및 조직적 원인”으로 분류하였으며[그림 3], 1998년 이전(1962년~1987년)에 발생한 169건의 사고사례 연구(Barton 등, 1991)와 비교하였다. Barton 등(1991)의 연구에서 폭주반응 사고의 주요 원인은 화학반응에 대한 이해부족, 온도제어 실패, 반응물 또는 촉매의 오투입 등이며, 전체 사고의 60 %를 차지하였다. Sadda 등(2015)의 연구에서도 폭주반응의 기술적 및 물리적 원인에서 유사한 경향이 있음을 확인함에 따라 폭주반응 사고사례로부터 교훈을 얻지 못한 채 유사 사고가 되풀이 되고 있으며, 사고 건수는 감소하였지만 폭주반응의 결과는 더욱 심각해져 사망자와 부상자 수가 크게 증가한 것으로 나타났다.

2005년부터 2020년까지 국내에서 발생한 화재폭발사고 중 폭주반응 사고사례를 <표 3>에 정리하였다. 사고사례를 살펴보면 원료의 과잉 또는 부족, 부적절한 순서로 투입, 기술적 원인에 의한 냉각 실패, 화학물질에 대한 이해 부족 등의 원인에 의하여 발생한 것을 알 수 있다. 특히 전체 14건 중 3건(2008년, 2015년, 2020년)은 페놀과 파라포름알데히드 중합과정에서 발생한 폭주사고로써 이 중합반응은 엄청난 양의 열을 방출과 온도 상승으로 인해 온도 조절이 매우 중요하며 실패 시 폭주반응의 위험성이 매우 높기 때문에 사전에 예방하기 위해서는 원료 투입 시 휴먼 에러 방지를 위한 인터록 설치, 반응기내 과압 해소를 위한 충분한 크기의 파열판 설치, 자동경보장치 및 긴급차단장치 설치, 안전운전절차서(SOP)의 최신화와 교육 및 폭주반응에 대한 열적 위험성 평가 등의 안전대책수립이 매우 중요하다고 할 수 있다[9].

3) 증기운폭발(vapor cloud explosion) : 고압의 인화성 증기가 대기중으로 급격히 방출되어, 확산된 증기운에 발화원이 주어져 폭발하는 현상

Possible Causes (X) of the Incidents	Incident Number																													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
A. Technical and Physical Causes																														
Mischarging						X							X				X	X					X							
Plant design													X				X			X		X								
Mechanical failure										X																		X	X	
Agitation												X					X										X		X	
Quality control							X			X									X											
Malfunction																					X								X	
Technical failure	X												X							X		X			X			X		
Venting				X	X									X		X														
Leakage					X																						X			
Loss of process control	X	X				X							X			X														
Power cut																				X										
B. Human and Organisational Causes																														
Operator error	X	X	X		X		X	X	X	X		X				X		X	X	X	X	X					X			
Management failure						X		X	X	X		X			X	X	X			X								X		X
Poor emergency response		X	X									X	X																	
Organised operating procedures				X	X								X			X		X	X	X					X				X	
Inadequate monitoring													X	X	X				X											
Safety measures failure		X						X													X								X	
Cleaning												X										X								
Maintenance																							X							
Staffing (inadequate)																	X													
Incorrect labelling				X																										

Incident Number: 1. FACTS (1988); 2. FACTS (1989); 3. FACTS (1990); 4. LPB (1990); 5. Pinsky et al. (1990); 6. FACTS (1991); 7. Kletz (1991); Van Reijndam et al. (1992); 8. FACTS (1992a); 9. FACTS (1992b); 10. FACTS (1992c); 11. LPB (1992); 12. LPB (1993a); 13. LPB (1993b); 14. LPB (1993c); 15. Whitmore et al. (1993); 16. FACTS (1994); 17. LPB (1994a); 18. LPB (1994b); 19. Kletz (1995); 20. LPB (1995); 21. LPB (1996); 22. FACTS (1999); 23. Lindley (2001); 24. Gakhar and Carr (2003); 25. Shu and Wang (2003); 26. Fishwick (2004); 27. Sachdev and Todd (2005); 28. FACTS (2006); 29,30. Fishwick (2008).

[그림 3] 1988~2013년 동안 보고된 30건의 폭발반응 사고의 원인 [7]

<표 3> 폭발반응 관련 국내 사고사례

발생연월 및 소재	사고개요 및 주요원인(추정)
2005년 1월 대전	(사고개요) 반응기에서 과산화수소를 사용한 산화반응을 위해 시운전 중 폭발반응으로 과압이 발생하여 반응기가 폭발하고 2차 화재가 발생하여 1명 부상 (원인추정) 사고공정에 대해 시운전하기 전 예상되는 위험성(에탄올의 끓는점 이상으로 가열됨에 따른 폭발 위험성)에 대해 평가하거나 비상조치대책을 수립하지 않음
2005년 12월 경남 함안	(사고개요) 팩스지 감열 중간제 제조공정에서 m-cresol과 ethylene dichloride를 반응시키는 과정에서 가성소다를 투입하던 중 이상반응에 의해 파열판이 파열되어 인화성증기가 다량 확산되었고, 점화원에 의해 화재 및 폭발로 이어져 2명 부상 (원인추정) 온수공급 배관의 차단밸브가 열린 상태에서 hot water가 공급되면서 발열반응으로 온도가 상승하면서 폭발반응 발생
2008년 3월 경북 김천	(사고개요) 페놀수지계 푸란수지 제조를 위한 반응기에 페놀, 파라포름알데히드 등의 원료를 투입 후 반응폭주로 탱크가 폭발하여 건물 붕괴와 화재가 발생하여 2명 사망 (원인추정) ①반응열 제어를 위한 냉각수 공급이 원활하게 이루어지지 않음, ②페놀과 퍼푸릴알코올의 공급 비율 오류로 반응속도 증가, ③촉매의 과다투입

2011년 8월 울산	(사고개요) 폴리스티렌(Polystyrene) 중합 공정에서 정기보수 후 시운전 중 중합조의 폭주반응으로 인한 압력상승으로 파열판이 파열되면서 유증기가 배출되고 점화원에 의해 증기운 폭발이 발생하고 화재로 이어져 근로자 8명 부상 (원인추정) 중합조 상부에 설치된 응축기의 냉각기능 실패로 중합조의 온도조절기능 상실
2013년 6월 전남 여수	(사고개요) RDX(고폭약) 제조공장 질화반응공정에서 RDX를 제조하는 과정에서 3개 반응기 중 2개가 폭발하여 공장건물이 반파되고 근로자 1명 부상 (원인추정) ①교반기가 중단되어 질산과 헥사민이 균일하게 혼합되지 않은 상태에서 교반기가 재가동되면서 혼합에 의해 순간적으로 강한 발열반응 발생, ②질산함량과 헥사민 분말이 공기중에서 접촉하면서 급격한 반응으로 화재 발생
2014년 4월 경기 안산	(사고개요) 폴리우레탄 수지 접착제 생산공정에서 온도 제어 불능으로 인화성물질이 분출되고 전기적 점화원에 의해 화재폭발로 근로자 1명 사망, 5명 부상 (원인추정) 반응기에 스팀을 투입하여 반응온도를 72 °C로 승온하는 과정에서 작업자가 온도계를 정확히 확인하지 않았으며, 냉각수도 투입하지 않음(사고당시 스팀 및 냉각수 밸브 잠겨 있었음)
2014년 8월 충남 홍성	(사고개요) NBBA(Nitro benzene boronic acid) 생산공정의 반응기에서 무수초산과 질산을 투입하여 반응하던 중 폭주반응에 의한 과압 발생으로 반응기 맨홀로 초산 증기가 누출되어 근로자 및 인근주민 병원진료 받음 (원인추정) 작업자가 내부온도를 -7 ~ -10 °C로 제어하면서 질산을 1통씩 투입하여야 하나 -2 °C로 적정하지 않은 상태에서 2통을 한꺼번에 투입하면서 발열이 발생하고 이 반응열로 acetyl nitrate가 분해되면서 발생한 CO₂에 의해 파열판이 파열됨과 동시에 초산증기가 누출
2014년 9월	(사고개요) 에폭시 homopolymerization 과정에서 이상반응으로 폭주반응이 발생함에 따라 냉각수를 투입하여 반응기의 온도를 내리는 과정에서 반응물을 포함한 수증기가 분출되면서 인근 주민 53명이 병원 치료 (원인추정) ①교반속도 제어실패, ②촉매의 과다투입, ③분할투입 시기 단축
2015년 3월 전남 여수	(사고개요) 계면활성제 생산공정 중 반응기에서 발열반응 제어 실패로 인한 폭주반응으로 반응기가 폭발하여 근로자 3명 부상 (원인추정) 혼합물 최상부와 반응기 벽면 접촉부위의 국부적 온도상승에 의해 반응개시온도 이상으로 상승되어 반응속도가 빨라지고, 이 반응열이 제거되지 못하여 폭주반응으로 이어짐.
2015년 8월 경기 화성	(사고개요) 스티렌 모노머를 야외 지하저장탱크에서 보관중 유증기가 벤트관을 통해 누출 (원인추정) 1주일동안 땀별이 계속되어 지하저장조의 맨홀주변에서 국부적으로 온도가 상승되어 중합반응이 개시되면서 스티렌모노머의 비점 이상으로 가열됨
2015년 9월 충남 옥산	(사고개요) 페놀폼(PF) 단열재 제조공장에서 페놀수지와 파라포름알데히드의 부가반응 중 폭주반응이 일어나 반응기 폭발 등 설비 일부 및 건물이 파손됨 (원인추정) 촉매 투입 순서 오류로 미반응된 포름알데히드가 반응기내 다량

	존재한 상태에서 KOH용액을 일시에 투입하면서 폭주반응으로 온도가 상승하고 냉각용량을 초과하는 반응열이 발생하였으며 내압이 증가하면서 폭발함
2019년 5월 충북 제천	(사고개요) 촉매 투입중 반응기 이상반응(폭주반응)에 의해 인화성 증기가 다량 발생하여 화재폭발로 근로자 3명 사망, 1명 부상 (원인추정) 발열에 대한 냉각조치(냉각수 투입)가 되지 않은 상태에서 촉매를 일시에 투입하여 급격한 반응이 개시되면서 반응기 내 폭주반응 발생
2019년 5월 충남 서산	(사고개요) 스티렌모노머 정제공정 혼합잔사유 저장탱크 내부에서 스티렌모노머의 이상중합반응으로 인해 저장탱크 상부 비상압력방출 맨홀로 스티렌모노머 혼합물이 누출 (원인추정) 혼합잔사유의 일정점도 유지 및 고형화 방지를 위해 탱크 내부를 50~60 °C로 유지하면서 스티렌모노머가 다량 함유된 상태로 6일간 보관하던 중 중합방지제의 활성이 감소하면서 중합반응이 시작되고 반응이 가속화되면서 스티렌모노머 비점 이상으로 급상승함
2020년 9월 울산	(사고개요) 페놀알킬수지 제조공정에서 반응기에 원료(페놀, 파라포름알데히드) 투입 후 반응개시제인 NaOH를 투입하는 과정에서 이상반응에 의한 과압으로 파열판 및 후단 열교환기가 파손됨 (원인추정) 원료를 투입한 후 공업용수가 공급되어 반응물을 냉각시킨 후 촉매(NaOH)가 투입되어야 하지만 촉매가 우선적으로 투입된 후 공업용수가 투입되면서 정상조건보다 고온의 상태에서 촉매로 인해 반응이 발생하면서 폭주반응 발생
2021년 4월 충북 진천	(사고개요) 아산화질소(N_2O) 제조공장의 질산암모늄 열분해 반응기에서 급격한 열분해 반응이 일어나면서 온도 조절 실패로 반응기 내부가 폭발 (원인추정) 차압 레벨트렌스미터의 기능 저하로 반응기 내 질산암모늄 용액의 온도조절 실패로 급격한 열분해 반응 발생

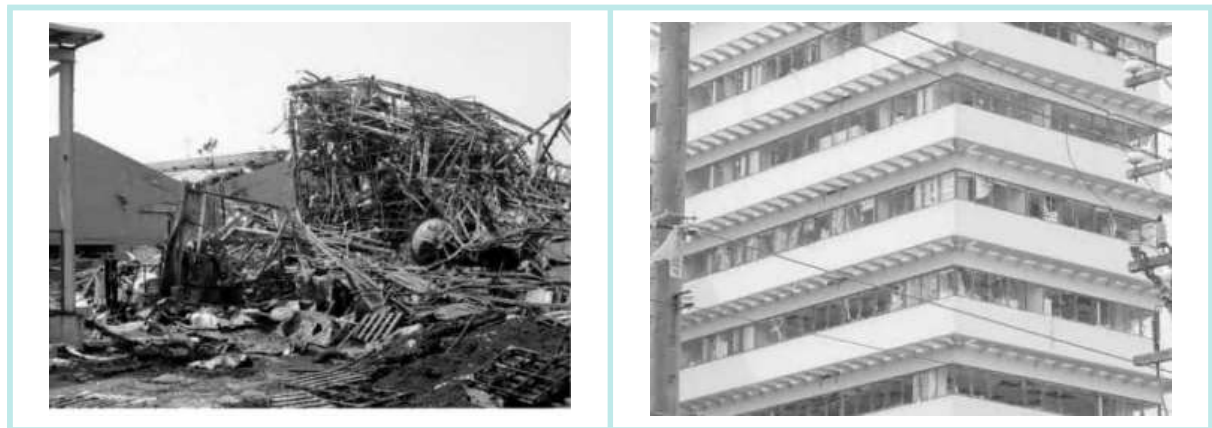
* 안전보건공단 재해조사의견서 참조

4. 아크릴산 사고사례

아크릴산은 높은 반응성으로 중합반응을 비롯해 다양한 제조 과정에서 열적 위험이 항상 상존하고 있다. 특히 중합억제제나 산소가 부족할 경우 많은 양의 열을 방출하는 자발적인 자유 라디칼 중합이 일어나기 쉽다. 또한 아크릴산의 이량체화(Dimerization) 반응은 저장 도중에도 자발적으로 진행되어 이량체를 형성하면서 이로 인해 순도에 영향을 미칠 수 있으며, 이량체가 중합반응에 참여하면서 고분자 물성에 변화를 초래할 수 있다. 아크릴산을 원료로 하는 중합 또는 반응 과정이나 저장 및 운송 과정에서 라디칼 중합 및 이량체 생성을 유발하는 마이클 부가 반응(MAR, Michael Addition Reaction)으로 열폭발(thermal explosion)이 발생하고 이로 인해 대형 사고로 이어지는

경우가 발생해왔다<표 5>. 국내의 아크릴산 관련 사고들은 중대재해로 이어지지는 않았지만 국외 사례를 교훈 삼아 아크릴산의 안전한 취급을 위해 공정의 열적 위험성을 확인하고 평가함으로써 위험성을 제거하거나 경감시키기 위한 대책이 필수적이다.

2001년 5월 대만의 공업단지 내 아크릴 수지 제조공장에서 화재 및 폭발사고가 발생하여 100명 이상이 부상을 입었으며, 인근 46개 공장이 심각한 피해를 입었다. 메틸 아크릴레이트, 메탄올, 아크릴로니트릴, 이소프로필알코올, 아크릴산, 메타아크릴산, 벤조일퍼옥사이드가 포함된 6톤의 반응기에서 폭주반응이 일어나 온도가 상승하면서 증기운폭발(VCE)로 0.5 km 이내 건물들의 창문이 파손되었다. Kao 등(2002)은 연구를 통해 사고의 폭발 위력은 폭약인 TNT(trinitrotoluene) 1,000 kg에 해당하는 것으로 추정하였으며, 3개의 시나리오(정상 조건, 용매의 양을 50 %로 줄임, 개시제 양을 두 배로 늘림)로 폭주반응 실험을 수행했을 때, 폭주반응 동안 온도가 60 °C에서 약 (170~210) °C로 급격히 상승했으며 최대온도상승속도는 최대 192 K/min에 도달함을 확인하였다. 사고당시 공정 온도가 모든 반응물의 끓는점보다 훨씬 높았기 때문에 반응기 내부에서 생성된 인화성 증기가 대기로 방출되었고 모두 공기보다 무거운 인화성 증기가 공장 영역 주변에 축적되고 뒤이어 발화된 것이다. 조사 결과, 중합반응 시스템에 비상압력방출장치나 처리 시스템이 설치되지 않았으며 추정되는 원인으로 불충분한 냉각(정상 조건) 또는 과도한 열 발생(이상 반응)을 제시하였다.



[그림 4] 대만 화학공장 폭발 사고[10]

2012년 5월 일본의 산업공단에서 18,500 갤런 용량의 아크릴산 탱크가 폭발하며 화재가 발생하여 1명 사망, 36명이 부상당했으며 인근 시설도 크게 피해를 입었다. 사고 조사 결과[11], 사고가 발생한 탱크는 아크릴산 정제를 위해 정류탑 하부 액체를 일시적으로 저장하는 데 사용되는 중간탱크이며, 저장된 아크릴산을 탱크 바닥으로부터

냉각시키면서 상부까지 순환시키며 혼합하였으나[그림 6] 사고당시 정류탑으로부터 유입된 고온의 아크릴산으로 인해 수위가 높아졌음에도 불구하고 상부까지 재순환(circulation Recycle to Top)이 되지 않아 상부에 고온인 상태로 상당 기간 정체된 상태로 있었으며, 고온 부분에서 아크릴산의 이량체 형성이 가속화되고 그 결과 아크릴산의 중합반응이 진행되기 시작하면서 온도는 더욱 높아졌다. 온도계 등의 모니터링 시스템이 없어 이상 상태를 인지할 수 없었고, 증기가 새어나오면서 BLEVE가 발생하여 탱크가 파열되고, 폭발한 후 화재가 발생하였다.[표 4]



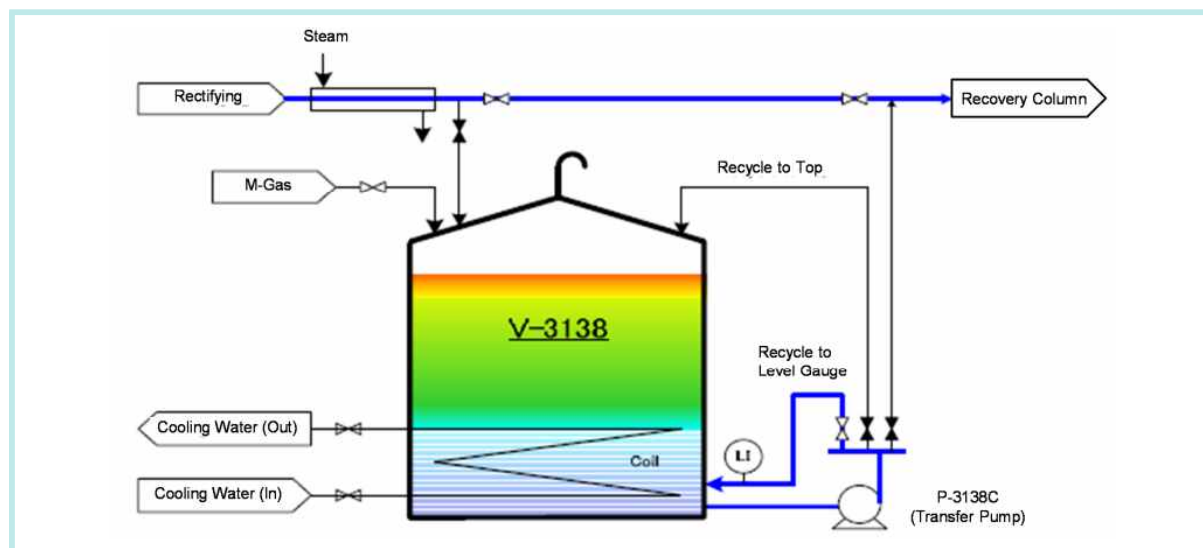
[그림 5] 일본 화학공장 폭발 사고[11]

<표 4> 사고 발생 과정[11]

사고 내용	시간	탱크 압력 [MPaG]	탱크 내부온도 [°C]
내부 압력이 증가하기 시작	~13:20	대기압	160 ~ 170
액체 레벨게이지 초과한계를 초과	~13:40	0.025	175
자체방재팀이 소방차 물살포	~14:00	-	-
앵커 볼트 파손	-	0.1	-
냉각수 코일의 출구 노즐에서 균열 발생	~14:35	0.24~0.29	234
균열 전파 및 내용물 유출	~14:35	0.24~0.29	234
균열이 기상 부분에 도달하고 탱크 압력 급강하	~14:35	대기	234
비등액체 팽창증기폭발(BLEVE) 발생	~14:35	0.45~0.64	234
화재	~14:35	-	-

사고조사보고서에 따르면 사고의 직접적인 원인은 아크릴산의 온도 증가로 인한 폭

발 및 화재이며, 사고의 기여 요인으로 8가지를 제시하였다. 1) 탱크 공급 액체의 과도한 가열 2) Recycle to Top 밸브 닫힘, 3) 부적절한 탱크 제어 온도 설정, 4) 탱크 온도 모니터링 장치 미설치, 5) 정상 범위 내에서 온도 조절 불가능, 6) 온도 상한 이하로 제어 불가능, 7) 비정상 상황에 대한 비상대응매뉴얼 부재, 8) 살수 이외에 폭주 반응을 통제할 수단이 없었음



[그림 6] Status of tank V-3138 after liquid storing[11]

<표 5> 아크릴산 관련 국외 사고사례[10]

발생연월	위치	사고개요
1962년	미국	반응기가 과열되면서 폭주반응이 일어나 반응기가 파열되면서 화재와 폭발이 발생, 10명 사망하고 47명이 부상 입음
1969년	일본	200 L의 아크릴산이 담겨 있는 스테인리스 드럼캔이 폭발하면서 분출된 가스가 발화하여 가스폭발이 발생하면서 공장 건물이 무너짐 중합금지제가 아크릴산보다 쉽게 녹기 때문에 부분 용융 및 고체화의 반복 주기를 거치면서 아크릴산 내에 중합방지제의 농도가 달라진 상태로 가열하여 녹이는 과정에서 부분적으로 온도가 상승하여 폭주반응 발생
1973년	일본	정전으로 인해 냉각 및 교반 시스템이 정지되면서 반응기 온도가 올라가고 용매가 대기로 방출되면서 101명이 부상 입음
1983년	미국	500 갤런의 아크릴 모노머 탱크가 외부 화재에 의해 폭발하면서 40명이 부상 입음
1991년	일본	아크릴수지 공장의 회분식 반응기에서 컴퓨터 오작동으로 모노머와 용매의 양이 잘못 투입되어 폭주반응 발생

1997년	미국	반응기가 과열되면서 폭발반응이 일어났으며, 방출된 물질이 증기운을 형성하고 폭발하여 1명이 부상 입음
1998년	일본	아크릴산을 녹이기 위해 3개의 드럼 캔을 가열 캐비닛에 넣고 가열하던 중 1개가 가열을 위한 증기 배관에 닿으면서 국부적으로 온도가 상승하면서 아크릴산이 중합하기 시작했고, 부풀어 올라 꺼내려고 하던 중 가스가 분출되었고, 냉각수를 분사하던 중 폭발이 발생함
2001년	대만	반응기가 과열되면서 폭발반응이 일어났으며, 방출된 물질이 증기구름을 형성하고 1명이 사망, 112명이 부상을 입었으며 인근 46개 공장이 피해를 입음, 총 손실액은 1,000만 달러로 추산됨
2006년	미국	아크릴 모노머를 이용하여 중합하는 공정의 scale-up 과정에서 모노머를 한꺼번에 반응기에 추가하면서 냉각용량을 초과하여 폭발반응을 일으키면서 파열판에서 분출된 증기가 증기운을 형성하고 점화원에 의해 화재 및 폭발로 이어짐(1명 사망, 14명 부상)
2012년	일본	화학공장의 아크릴산 중간 저장탱크에서 폭발중합이 발생하여 폭발 및 화재가 발생하여 1명이 사망하고 36명이 부상 입음

<표 6> 아크릴산 관련 국내 사고사례

발생연월	사업장 소재	사고개요
2013년 7월	인천	합성수지 공장에서 반응기가 폭발하여 아크릴산 증기가 누출
2013년 11월	충북	안경렌즈 원료 제조공장에서 아크릴산과 수지의 혼합과정에서 발열이 일어나 증기가 누출됨
2019년 5월	경기	에폭시와 아크릴산을 혼합하는 과정에서 이상반응으로 연기 발생
2019년 7월	충북	혼합 중 발열반응으로 온도가 상승하면서 반응기가 과열되어 연기 발생
2021년 5월	서울	아크릴산을 폐기하는 과정에서 이상반응으로 비산되면서 1명 부상
2022년 5월	전북	메타아크릴산 저장탱크 상부 덮개가 고온으로 폭발하면서 누출

* 화학물질안전원 화학물질종합정보시스템 참조

Ⅲ. 시험 장비 및 방법

1. 열분석

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시키기에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 7>와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC를 이용한 열분석을 실시하였다.

<표 7> 열분석 측정방법의 종류

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

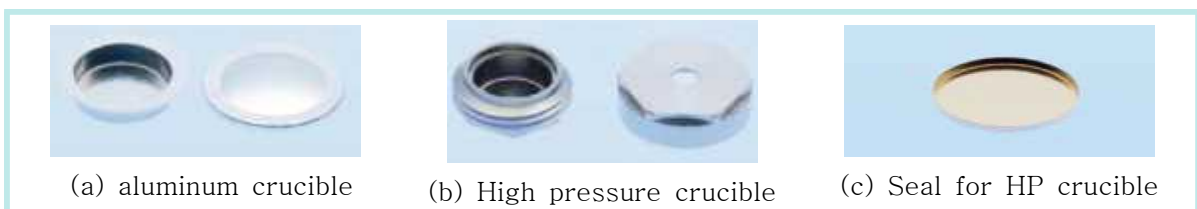
시차주사열량계(DSC)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW · s나 mJ로 나타낸다. 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 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. 수밀리그램 정도의 시료로 발열량과 발열개시온도 등을 측정할 수 있기 때문에 화학물질의 열적 위험성을 예측하는 예비 시험으로 매우 유용하다.

2. 시험장비

열분석 시험에 사용된 시차주사열량계는 스위스의 METTLER TOLEDO(모델명 DSC1)에서 제작한 시험장비로 [그림 8]에 나타내었다. DSC는 시료가 담긴 crucible(pan)과 표준물질로 사용되는 빈 crucible(pan)이 들어가는 measuring cell, 시료가 담긴 crucible을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.



[그림 7] DSC(Differential scanning calorimeter) 장비



(a) aluminum crucible

(b) High pressure crucible

(c) Seal for HP crucible

[그림 8] DSC용 crucible(pan)

<표 8> 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

3. 시험방법

- (1) 적용 대상 : 유기 화합물, 고분자 등
- (2) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 μl 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- (3) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 밀폐형으로써 10 bar까지 견딜 수 있는 고압전용 stainless steel pan을 사용하였으며 시료를 넣은 후, sealing tool을 이용하여 밀봉하였다. 시료량은 (1 ~ 2) mg, 1, 2, 4, 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 (30 ~ 300) $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다. 속도론적 해석을 위해 Mettler Toledo사의 STARe 소프트웨어가 사용되었다.
※ 시료가 반응성이 큰 경우 시료의 용기를 담는 pan의 선택이 매우 중요함. 밀폐형(통상적인 개방형이 아닌) pan의 경우 자가촉매 효과나 시료내 증발 또는 분해물질에 의한 가압효과를 유발할 수 있으며, 개방된 pan의 경우 물질의 증발 등으로 인해 열손실 등을 유발하여 실제 반응열보다 작게 나올 수 있음

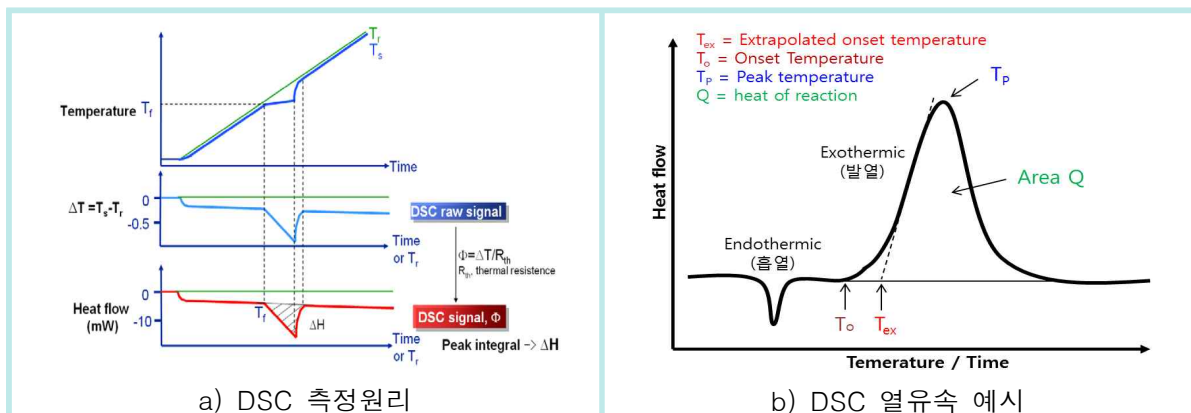
IV. 결과 및 고찰

1. 시차주사열량분석 결과

DSC는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(difference in heat flow)를 측정하게 된다[그림 9]. 시험조건은 <표 9>와 같고, 승온속도를 달리하여 시험한 결과를 <표 10>에 요약하였다.

<표 9> DSC 시험조건

가열범위	승온속도	Pan 타입	시료량
(30 ~ 300) °C	1, 2, 4, 5 °C/min	high pressure crucible (closed)	(1 ~ 2) mg

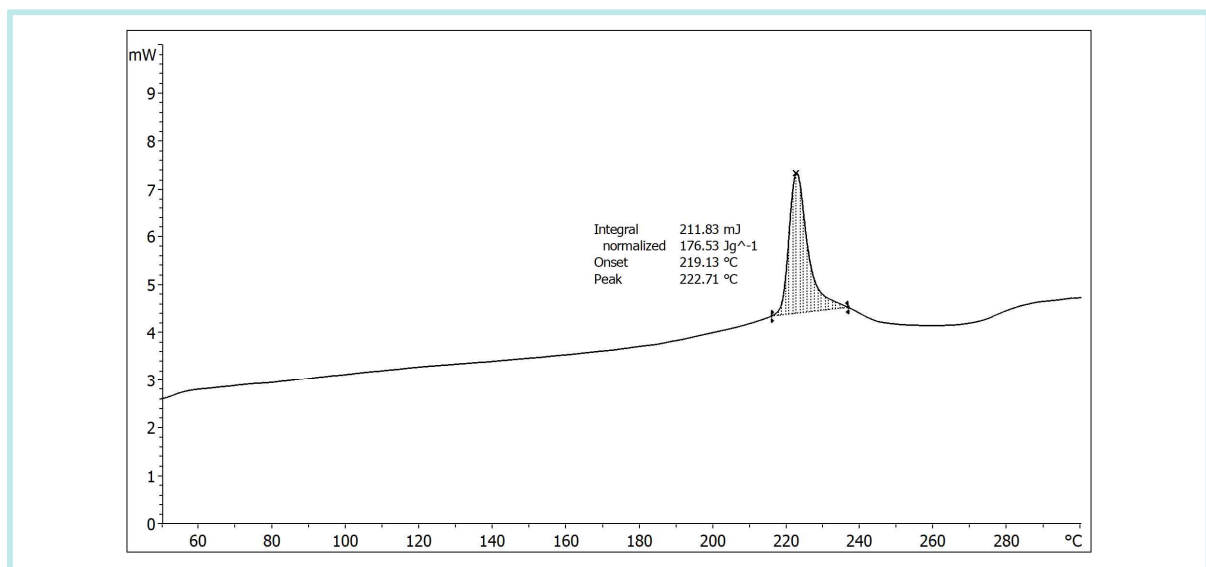


[그림 9] DSC 측정원리 및 열유속 예시

<표 10> DSC 시험결과

승온속도 [°C/min]	T _o [°C]	T _{ex} [°C]	T _p [°C]	ΔH [J/g]
1	189	190	191	127
2	194	197	201	132
4	202	207	210	159
5	216	219	223	160

T_0 는 기준선(baseline)을 이탈하는 즉, 용융 및 분해 등의 반응이 시작되는 지점의 개시온도를, T_{ex} 는 기준선과 발열/흡열 그래프의 접선을 외삽(extrapolation)하여 만나는 지점의 온도를, T_p 는 구간 내 반응속도가 최대가 되는 온도를 의미하며, ΔH 는 엔탈피 변화로써 에너지를 흡수하면 흡열, 방출하면 발열반응이 된다. 승온속도 5 °C/min의 DSC 결과는 [그림 10]과 같고, 219 °C에서 발열이 시작되며 발열량은 177 J/g으로 계산되었다. DSC는 반응열, 발열개시온도 등을 간편하게 찍을 수 있는 장점을 가지고 있으나 발열이 개시되는 동안 시료로부터 열손실이 상당하기 때문에 사업장에서 대량 저장하거나 반응기에서는 열손실이 적어 실제 발열개시온도는 더 낮아질 수 있다.



[그림 10] 승온속도 5 °C/min에서 DSC 결과

2. 속도론적 분석 결과

열분석을 이용한 속도론적 해석을 수행하기 위해 비등온 동역학 분석법으로 Model-free kinetic method를 이용하였다. 이 방법은 반응 모델이 미지인 상태에서 다수의 승온 속도의 DSC 결과로부터 활성화에너지를 결정할 수 있으며 본 평가에서는 1, 2, 4, 5 °C/min의 승온속도로 Kissinger method를 이용하였다.

일반적으로 고체의 화학반응시 전환율의 속도식은 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

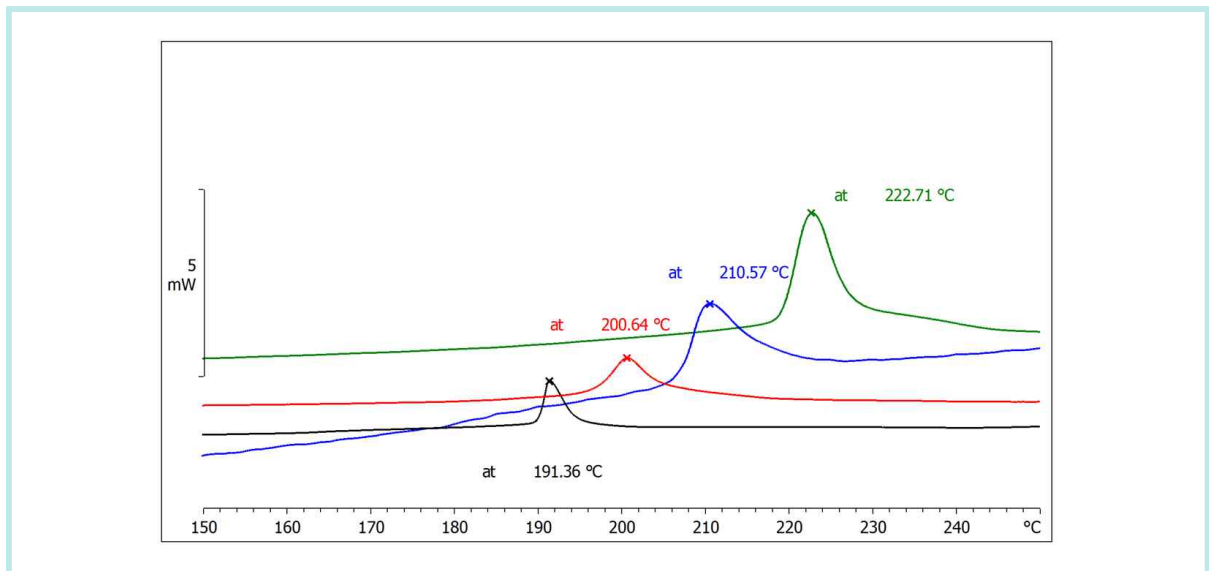
$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)f(\alpha) \quad (1)$$

여기서 반응속도상수 $k(T)$ 는 온도에 대한 의존성을 표현한 Arrhenius 식으로 표현할 수 있으며, t 는 시간, α 는 전환율, T 는 절대온도[K], A 는 빈도인자[s⁻¹], E_a 는 활성화 에너지[kJ/mol], R 은 기체상수[8.314 J/mol · K], $f(\alpha)$ 는 반응모델을 나타낸다. 승온속도는 식 (2)와 같이 정의할 수 있다.

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

여기서 β 는 승온속도이고, dT/dt 는 시간에 따른 온도변화를 나타낸다. 식 (1), (2)를 정리하면 식 (3)으로 도출할 수 있으며, 식 (3)은 동역학 파라미터를 결정하는데 사용되는 가장 기본적인 식이 된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$



[그림 11] 승온속도 1, 2, 4, 5 °C/min의 DSC 결과

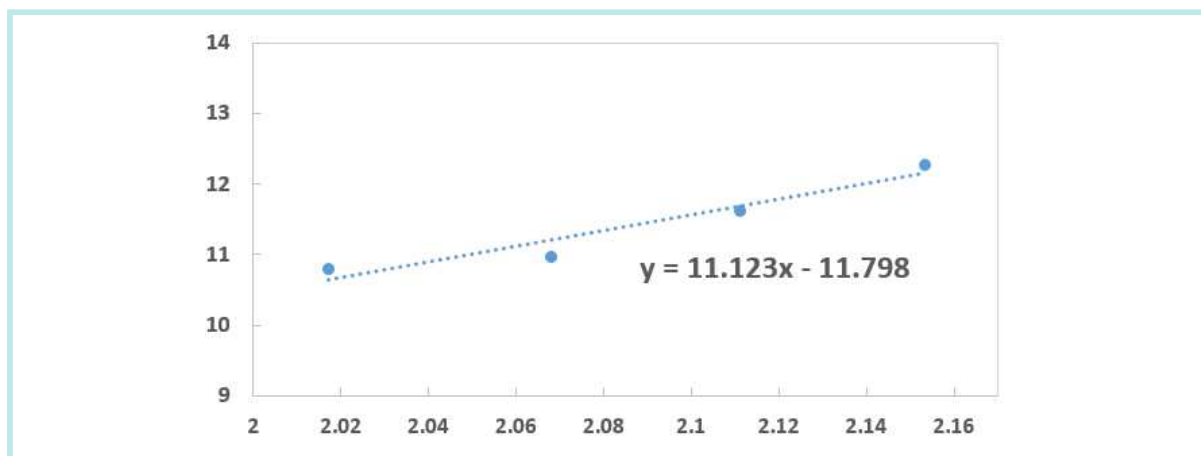
승온속도를 달리한 동적방법을 이용하여 300 °C까지 가열한 결과, 승온속도가 증가할수록 최대발열속도가 발생하는 최대온도(T_p)가 고온측으로 이동하였으며 이는 시료에 열이 가해지는 시간이 짧아지면서 시료의 내부까지 필요한 열이 충분히 전달되지 않아 점차 고온으로 전이되는 것으로 볼 수 있다[그림 11].

Kissinger는 “반응시스템에서 일어나는 반응속도가 최대인 점의 온도는 열분석 곡선에서의 최대 변곡점의 온도(maximum deflection temperature, T_p)와 같다”고 가정하

고 서로 다른 승온속도에서 열분석 곡선을 얻어 반응차수에 무관하게 활성화에너지를 간단하게 얻을 수 있음을 증명하였다. 반응 속도식 (3)으로부터 도출되는 Kissinger equation은 식 (4)로 표시된다.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_p}\right) + \ln\left(\frac{RA}{E_a}\right) \quad (4)$$

여기서 α 는 전환율이며, E_a 는 활성화에너지, β 는 승온속도, T_p 는 반응속도가 최대인 점에서의 온도, R 은 기체상수($=8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$), A 는 빈도인자(pre-exponential factor)를 나타낸다. 따라서 열분석곡선으로부터 T_p 온도를 얻으면 $\ln(\alpha/T_p^2)$ 와 $(1/T_p)$ 의 플롯에 의하여 선형적인 기울기를 이용하여 활성화에너지 E_a 를 구할 수 있다. plot한 결과는 [그림 12]에 나타내었으며 양호한 직선성을 보임에 따라 본 실험에서 적용한 Kissinger의 해석 방법이 유효함을 알 수 있다.



[그림 12] Kissinger 방법에 의한 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 와 $1/T_p$ 의 plot

<표 11> 승온속도별 DSC curve의 Kissinger 분석

$T_p \text{ [}^\circ\text{C]}$				r^2	$E_a \text{ [kJ/mol]}$
1 $^\circ\text{C/min}$	2 $^\circ\text{C/min}$	5 $^\circ\text{C/min}$	10 $^\circ\text{C/min}$		
191	89.71	91.57	95.70	0.9286	92.48

[그림 12]로부터 얻어진 일차방정식에서 기울기에 기체상수를 곱하면 활성화에너지를 계산할 수 있으며 <표 11>에 정리하였다. 활성화에너지(E_a)가 작은 물질은 저온에서 분해하기 쉬워 불안정하므로 저장하기 어려움이 있다. 일반적으로 사용하는 유기과산

화물의 활성화에너지는 24 ~ 40 kcal/mol, (101 ~ 169 kJ/mol)이며 이 이하의 활성화에너지를 갖는 유기과산화물은 저장시 특별한 조건이 요구된다. 산화-환원계 촉매(예, 코발트)라든지 촉진제를 가하는 상온경화용 촉매에서는 활성화에너지가 10 ~ 15 kcal/mol, (42 ~ 63 kJ/mol) 정도 까지 낮아져 저온에서 용이하게 분해가 일어나게 된다.[12]

화학물질의 분해 또는 폭주반응시 자기발열이 시작하는 발열개시부터 자기발열이 최대가 되는 속도에 도달하기까지 소요된 시간(TMR, Time to Maximum Rate under adiabatic conditions)은 열적 위험성을 평가하는데 있어서 매우 중요한 데이터이다. 예를 들어 반응이 중지된 경우 단열상태로 고려되고 있는데, 이 경우 폭주반응이 일어나기까지의 시간을 예측할 수 있다는 것은 안전상 중요한 의미를 갖는다. 즉 시료를 특정 온도에 두었을 경우 “일정 시간”이 지나게 되면 시료의 반응이 급격히 진행되면서 폭주반응으로 이어지고 다량의 열이 방출되는 것으로 볼 수 있다. TMR의 보다 정확한 측정을 위해서는 일반적으로 단열열량계인 ARC 등을 이용해 시료의 발열개시온도 이상에서는 실험결과를, 이하에서는 시료의 비열, 활성화에너지 등을 이용하여 이론적으로 계산하게 되는데 본 평가에서는 DSC 실험결과로부터 계산되는 비열과 활성화에너지 등을 이용하여 TMR을 도출하였다.

폭주반응의 가능성(probability)는 시간 스케일로 표현되어지는 TMR의 개념을 활용하여 <표 12>와 같이 세 개 또는 여섯 개의 레벨로 평가되어질 수 있다. 일반적으로 상업적 크기(industrial scale)의 화학반응에서 TMR이 24시간 보다 길면 폭주반응의 가능성은 낮다고 할 수 있으며 8시간 보다 짧으면 높다고 할 수 있다.

<표 12> 폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준[13]

Simplified	Extended	TMR (h)
High	Frequent	< 1
	Probable	1 - 8
Medium	Occasional	8 - 24
Low	Seldom	24 - 50
	Remote	50 - 100
	Almost impossible	> 100

<표 13> 폭주반응의 사고피해의 크기에 대한 평가 기준[13]

Simplified	Extended	ΔT_{ad} (K)	Order of magnitude of Q' (kJ/kg)
High	Catastrophic	> 400	> 800
	Critical	200 - 400	400 - 800
Medium	Medium	50 - 200	100 - 400
Low	Negligible	< 50 and no pressure	< 100

폭주반응의 피해크기(severity)는 단열온도상승(ΔT_{ad})를 활용하여 <표 13>과 같이 세 개 또는 네 개의 레벨로 구분되어진다. 단열온도상승이 클수록 냉각실패 시 반응기의 온도상승속도는 빨라진다. 특히 200 K 이상의 단열온도상승에서는 냉각실패 시 반응기의 온도상승은 매우 급격히 일어난다.

동적방법을 활용한 평가대상물질의 폭주반응에 대한 속도론적 해석결과를 <표 14>에 정리하였다. 24시간 이내에 폭주반응의 최대발열속도에 도달하는 온도인 T_{D24} 는 88.5 °C로 평가되었으며 이 온도에서 단열온도상승(ΔT_{ad})은 70.6 K로써 <표 13>을 기준으로 분류했을 때 “보통”의 범위에 포함된다. <표 12>를 기준으로 TMR이 8 시간 이하가 되어 폭주반응의 위험성이 큰 온도는 102 °C로 평가되었다.

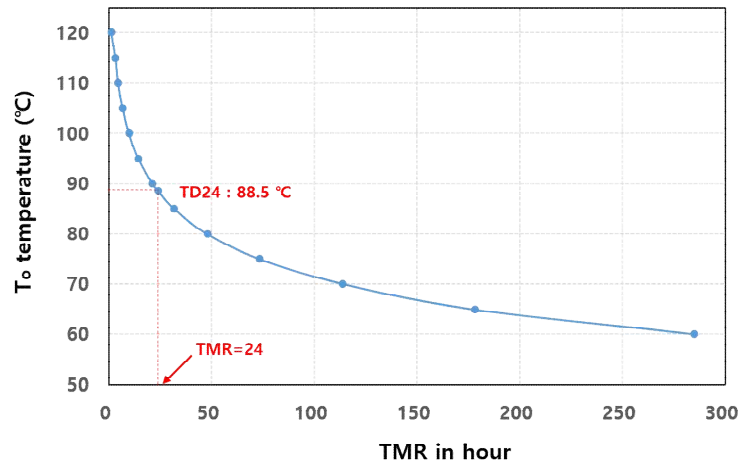
<표 14> 속도론적 해석 결과

E_a [kJ/mol]	T_{D24} [°C]	ΔT_{ad} [K]
92.48	88.5	70.6

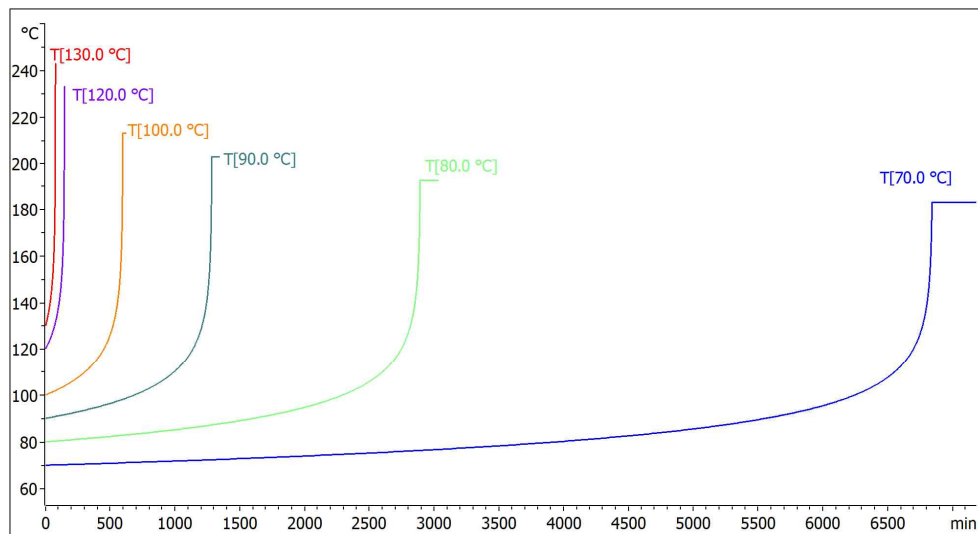
<표 15> 발열개시온도별 TMR 계산 결과

TMR [h]	at 60 °C	at 70 °C	at 80 °C	at 90 °C	at 100 °C	at 110 °C	at 120 °C
	285	114	48	21	10	5	1

[그림 14]는 시작온도별로 최대온도에 도달하는 시간을 나타낸 그래프로써 아크릴산을 시작온도 70 ~ 130 °C로 설정했을 때 각각의 온도에서 폭주반응의 최대온도에 도달하는 데 걸리는 시간을 도식했으며, T_{D24} 인 88.5 °C는 24시간 후 180 °C, 90 °C에서 21시간 후 203 °C, 100 °C에서 10시간 후 213 °C, 120 °C에서는 2.4시간 후 233 °C에 도달하게 된다.



[그림 13] 발열개시온도와 TMR의 변화



[그림 14] 시작온도별 최대온도에 도달 소요 시간 변화

V. 사고예방대책

본 위험성 평가 보고서에서는 아크릴산의 열화학적 특성을 바탕으로 한 안전관리 방안을 다루고자 하며, 주로 EBAM[14] 자료와 국외사고조사보고서, 논문을 참고하여 정리하였다.

1. 아크릴산의 중합반응 관리

아크릴산은 자유라디칼과 높은 반응성을 보이는데 자유라디칼은 열, 빛 또는 X선 복사, 라디칼 생성물질의 활성화에 의해 생성될 수 있다. 아크릴산의 의도하지 않은 중합의 6가지 주요 원인[14]은 다음과 같다. 1) 과열(특히 국부적 가열), 2) 광 개시, 3) 오염, 4) 부식, 5) 중합억제제 고갈, 6) 중합억제제 비활성화

1) 과열(overheating)

시중에 판매되는 아크릴산은 적절하게 취급할 경우 유효기간이 1년이며, 온도가 증가함에 따라 저장 수명이 급격히 감소하게 된다. 아크릴산의 권장되는 보관 온도는 (15 ~ 25) °C이며, 이 온도 범위에서 유효기간이 초과되지 않는 한 안전에는 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다. 하한선(15 °C)은 아크릴산의 어는점이 13 °C임을 감안한 것이며, 저온 보관은 이량체(diacrylic acid)의 생성을 감소시킨다.

온도센서로 감지할 수 없는 아크릴산의 국부적인 과열은 피해야 하는데 열추적 시스템이 제대로 작동되지 않거나 온도 모니터링 없이 펌프가 순환되며, 파이프 표면에 스팀을 가하는 등의 경우에 발생할 수 있다. 또한 중합억제제와 용존산소가 아크릴산 내에 포화 수준으로 존재하지 않는 경우 온도조건이 특히 중요하기 때문에 균일하게 혼합하거나 다른 방법으로 중합억제제 수준을 적절하게 유지하는 경우 열매체의 온도를 35 °C로 제한하는 것이 좋다. 아크릴산 해동을 위한 가열 작업 중에는 아크릴산의 온도가 30 °C 이상 올라가지 않도록 주의해야 한다.

BAMM(Basic Acrylic Monomer Manufacturers, Inc., BAMM, 2013)에서는 아크릴산의 온도가 60 °C에 도달하면 폭발할 가능성이 있기 때문에 이 경우 작업자는 저장 컨테이너나 탱크로부터 최소 800 m 영역 밖으로 대피해야 한다고 하였으며, EBAM(European Basic Acrylic Monomer group, EBAM, 2012)에서는 아크릴산의 온도가 50 °C에 도달하면 탱크로리에 접근하지 않도록 하고 있다. 이러한 지침은 최악의 시나리오를 가정한 것이며 아크릴산의 높은 충전 레벨과 단열성이 높은 용기에 저장되

는 경우로 가정하고 있다.

2) UV 및 X-선 복사에 의한 광개시(Photo-Initiation)

아크릴산은 광개시에 의해 중합될 수 있기 때문에 육안 관찰을 위해 사이트 글라스 등이 필요한 경우 빛을 차단하는 덮개가 있어야 하며, 아크릴산 보관 시 사용되는 IBC탱크, 드럼, 병 등의 모든 용기는 직사광선을 피할 수 있어야 한다.

3) 오염

아크릴산은 오염되지 않도록 철저한 관리가 매우 중요하다. 과산화물, 과산화물과 반응하여 자유라디칼을 형성하는 화합물(알데히드, 에테르, 아민, 아지드, 질산 등)과 반응하면 중합이 촉진되며, 무기산 또는 강염기는 이량체 형성(dimerization) 및 올리고머화(oligomerization)를 촉진시켜 중합으로 이어질 수 있다. 또한 아크릴산의 중합에 의해 아크릴산이 오염되지 않도록 주의해야 하는데 이러한 고분자 “seed”는 dead head pump 및 가열된 이송라인과 같은 국부적이거나 가열된 정체영역에서 생성될 수 있다. 중합된 폴리아크릴산은 모노머인 아크릴산에 불용성으로 쉽게 확인할 수 있고 필터링으로 걸러질 수 있다.

4) 부식

금속이온은 아크릴산의 중합을 개시할 수 있다. 특히 물이 있을 경우 탄소강 및 유사 금속을 쉽게 부식시킨다. 금속이온에 의해 시작된 부식 및 중합은 개스킷, 유지보수 도구, 탄소강 볼트 및 너트와 같은 금속과 접촉했을 경우에도 발생할 수 있다.

5) 중합억제제 고갈

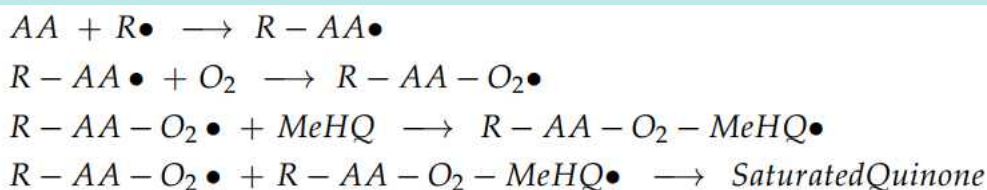
아크릴산은 일반적으로 중합을 억제하기 위해 200 ppm MeHQ(하이드로퀴논)이 사용되며 중합억제제는 시간이 지남에 따라 고갈되는데 온도상승은 이 과정을 가속화한다. 따라서 고갈을 방지하기 위해 아크릴산의 보관 수명과 보관 조건을 준수해야 한다.

6) 중합억제제 비활성화/산소 고갈

용존 산소는 중합억제제가 효과적으로 기능을 수행하기 위해 필수적이며, 충분한 공기를 포함하는 헤드 공간이 아크릴산 액위에 항상 유지되어야 한다. 중합억제제-산소 부가물은 라디칼 제거제로 작용하며 산소가 소모되면 중합이 시작되기 때문에 순

수한 질소 또는 무산소 분위기에서 아크릴을 취급해서는 안 되며, 발화 위험을 피하기 위해 공기-질소 혼합물을 사용할 수 있다. 공기-질소 혼합물은 최소 5 %의 산소를 포함하도록 해야 하며, 허용오차를 고려하여 설정해야 한다.

아크릴산을 저장하는 동안 중합억제제에 의해 산소가 서서히 소모되기 때문에 용존 산소 수준은 주기적으로 공기로 보충되어야 하며 드럼이나 IBC 탱크의 경우 흔들어 혼합시켜 주는 방법도 있다. 또한 물에 희석된 아크릴산의 산소 소모속도는 순수한 아크릴산보다 빠르기 때문에 물이 있을 경우 산소를 더 자주 보충해주는 것이 좋다.



[그림 15] 아크릴산과 중합억제제, 산소와의 반응[14]

2. 아크릴산의 해동 방법

아크릴산은 13 ℃에서 얼게 되는데 해동 과정은 매우 위험할 수 있어 피해야 한다. 아크릴산이 얼게 되면 용기 내벽을 따라 결정(crystal)이 형성되며 결정화된 아크릴산에는 중합억제제가 거의 포함되어 있지 않으며, 동결로 인해 아크릴산을 제외한 다른 성분이 먼저 녹으면서 액상으로 농축되고, 결정상에는 용존산소와 중합금지제가 상당히 부족한 상태가 되면서 해동과정에서 국부적으로 가열되면 중합이 급속하게 진행될 수 있다. 따라서 아크릴산의 온도는 고온 및 저온 경보장치가 있는 상태에서 15 ~ 25 ℃로 유지해야 하며, 45 ℃이상에서는 폭주 중합반응이 발생할 수 있어 주의해야 한다.

동결된 아크릴산을 해동할 경우에는 스팀을 사용하여 가열하거나 해동해서는 안되며, 열전달유체로서 tempered water(40 ℃ 이하)을 사용하는 열교환기를 이용하고 아크릴산을 순환시킴으로써 중합억제제를 재분배하고 산소를 공급하기 위해 잘 혼합시켜야 한다. 또한 중합금지제 및 용존산소가 고르게 분포되어 있지 않은 상태로 부분적으로 얼거나 해동된 아크릴산 액체 부분만 분리해서 사용해서는 안 된다.

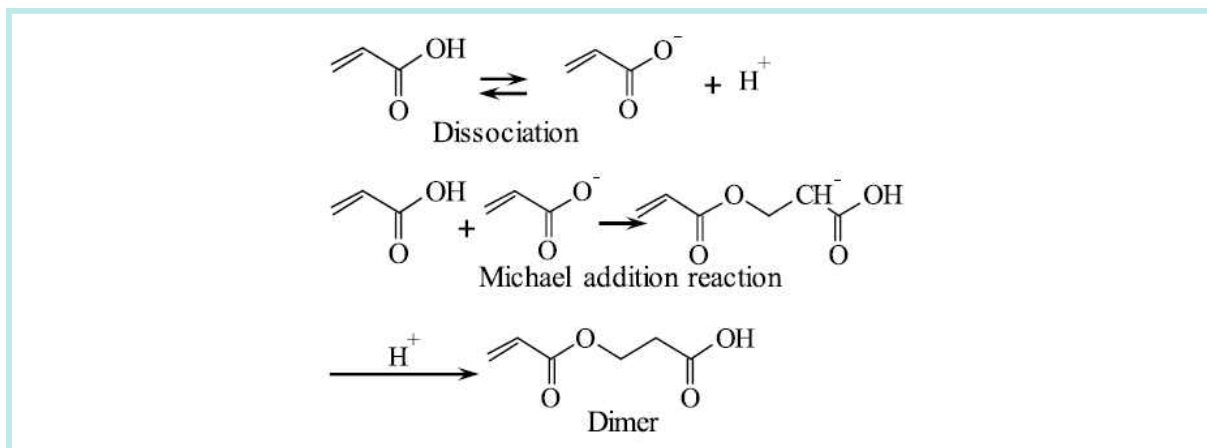
3. 아크릴산/물 혼합물 관리

아크릴산의 어는점을 낮추거나 인화점을 높이는 등 취급을 용이하게 하기 위해 물

을 첨가하는 경우가 있는데 이때 수돗물에 용해된 금속 또는 미네랄로 인해 중합이 발생할 가능성이 있어 안전성을 크게 감소시킬 수 있다. 또한 물의 첨가로 인해 유효기간이 단축되며 20 %의 수분 농도는 아크릴산의 유효기간을 3개월로 단축될 수 있다. 물은 중합억제 및 안정화에 필요한 산소의 용해도를 낮추고, 고온에 노출되었을 때 물로 희석된 아크릴산은 순수 아크릴산에 비해 안정성이 더 감소하며, 물의 함량이 높아지면 이량체의 생성속도도 증가하게 된다. 따라서 물과의 혼합 시 20 % 이상의 물 농도는 권장하지 않는다.

4. 이량체화(Dimerization) 억제

아크릴산은 아크릴산 분자 내 이중결합에 친핵성 부가반응(nucleophilic addition)인 MAR(Michael addition reaction)으로 인해 이량체가 형성되며 이 반응은 이온 메커니즘을 통해 진행되며 억제하거나 예방하는데 효과적인 것으로 알려진 억제제는 없다.



[그림 16] Michael addition 아크릴산의 이량체화 반응[15]

이량체(dimer) 형성 속도는 온도에 의존하며, 순수한 아크릴산의 일반적인 보관 조건에서 온도의 함수로써 시간당 이량체(diacrylic acid)의 농도 증가는 다음 방정식에 의해 계산될 수 있다.

$$\text{Diacrylic acid formation rate (wt. \%/hr)} = 5,055 \times 10^{12} \exp(-10808/T)$$

예를 들어, 30 °C에서 보관할 경우 한달 후 약 1.2 %의 이량체가 형성된다. 반응은 느리게 진행되며 멈출 수 없고, 이량체 형성은 반응 가능한 아크릴산의 양을 감소시켜

최종 생성물의 수율을 감소시키며 안전상 영향을 미칠 수 있다. 이량체 형성을 지연시키기 위한 아크릴산 보관온도의 상한선은 25 °C이다. 물의 함량이 증가하면 이량체 형성 속도도 증가하며 10 %(g/g)에서 최대반응속도를 나타내며, 이 비율에서 순수한 아크릴산에 비해 6배 더 높은 속도를 보인다.

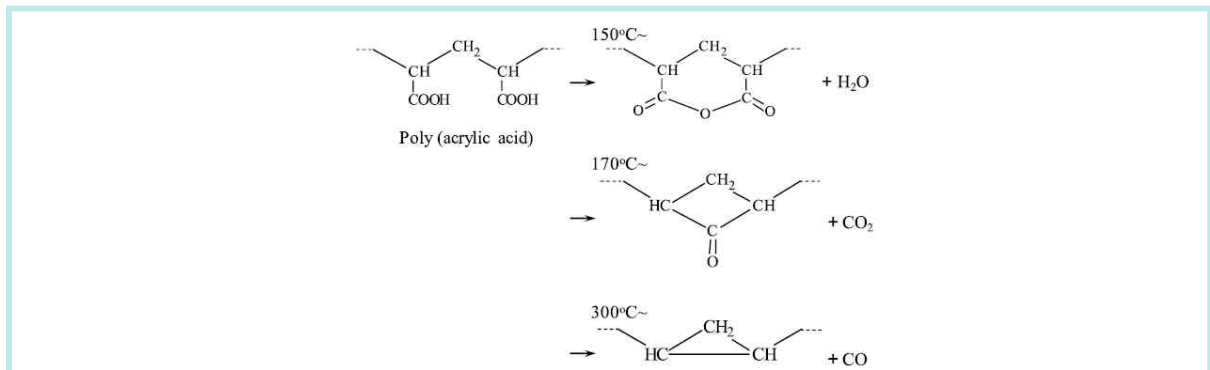
Krause 등(2014)는 1개월 이상의 기간 동안 단열저장시험을 통해 실온에서 자체 발열로 인한 아크릴산의 열폭주 과정을 연구하였다. 이 시험에서 아크릴산의 온도는 (25 ~ 75) °C에 도달하였고 자유라디칼중합이 시작되었다. 자유라디칼중합이 시작되는 과정에서 아크릴산의 MAO(Michael Addition Oligomer)로의 전환율은 0.78로 계산됨에 따라 중합 초기에 아크릴산의 78 %가 MAO로 전환되는 것으로 판단하였다.

Levy 등은 MAR(Michael Addition Reaction)에 의한 이량체화가 아크릴산의 온도 상승 원인 중 하나라고 제안하였으며, 이량체를 형성하는 MAR은 약한 발열반응으로 발열량이 (130 ~ 150) J/g으로 작고, 이량체를 형성하는 반응속도가 느리다(0.02 mass%/ day at 25 °C). 그러나 냉각 및 교반 실패로 인한 단열 조건의 고온에서는 가속화된 MAR이 점차적으로 아크릴산의 온도를 증가시키면서 중합이 시작된다.

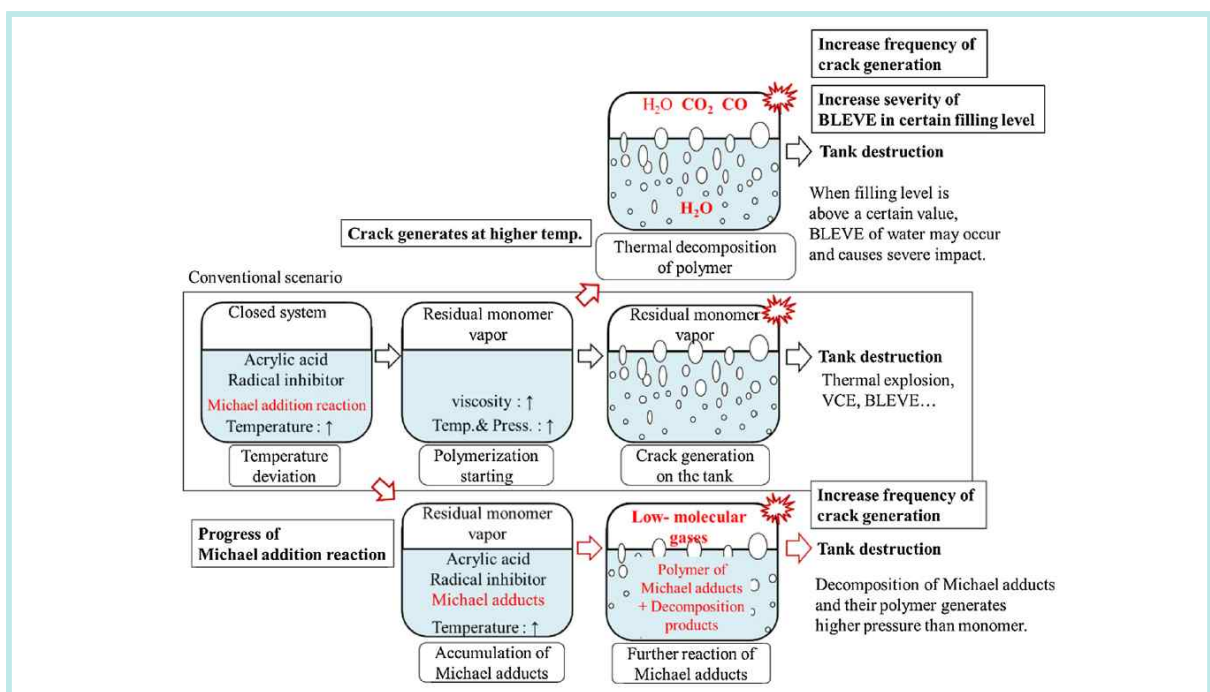
Fujita 등(2016)은 아크릴산의 폭주 중합을 유발할 수 있는 MAR에 대한 열적 동역학을 분석했다. Calvet 열량계를 이용하여 이량체뿐만 아니라 올리고머 형성까지 포함하는 MAR의 열을 측정하고, GPC를 이용하여 MAR의 생성물을 확인하였다. MAO는 열중합이 일어나는 온도보다 낮은 온도에서 생성되며 열중합의 개시와 폭주중합을 일으키고, 열에 노출되면 고분자의 열분해에 의해 생성되는 가스보다 더 많은 양의 비응축가스를 생성하게 되는데 이는 아크릴 단량체에 의한 폭주 중합반응보다 탱크의 파손 위험을 더 높일 수 있다.

Fujita 등(2022)은 Calvet 열량계와 GC-MS, TG-DSC-MS-IR을 이용하여 아크릴산의 MAO에서 방출되는 gas와 MAO의 반응 메커니즘에 대해 연구하였다. [그림 19]에서 MAR에 의한 이량체는 (180 ~ 270) °C에서 열 개시로 중합되면서 MAO가 생성되고 중합되면서 MAO는 [그림 19-a]와 같이 carboxylethyl side chain을 가지면서 성장한다. MAO에서 발생하는 주요 gas는 CO₂와 C₂H₄이다. 195 °C 이상에서는 [그림 19-b]와 같이 HPAC, C₂H₄, CO₂로 분해될 수 있다. 390 °C 이상에서 MAO에서 주로 방출되는 gas는 CO₂이다. 따라서 분해된 MAO는 [그림 19-c]와 같이 CH₄, cyclopropane과 같은 탄화수소와 CO₂로 분해된다. Michael Addition 올리고머화는 열 생성으로 인해 자유라디칼중합을 개시할 뿐만 아니라 MAO 고분자의 열분해에 의한 압력 상승으로 인해 폭주중합 후 탱크 폭발의 가능성을 증가시킬 수 있다고 제시하였다.

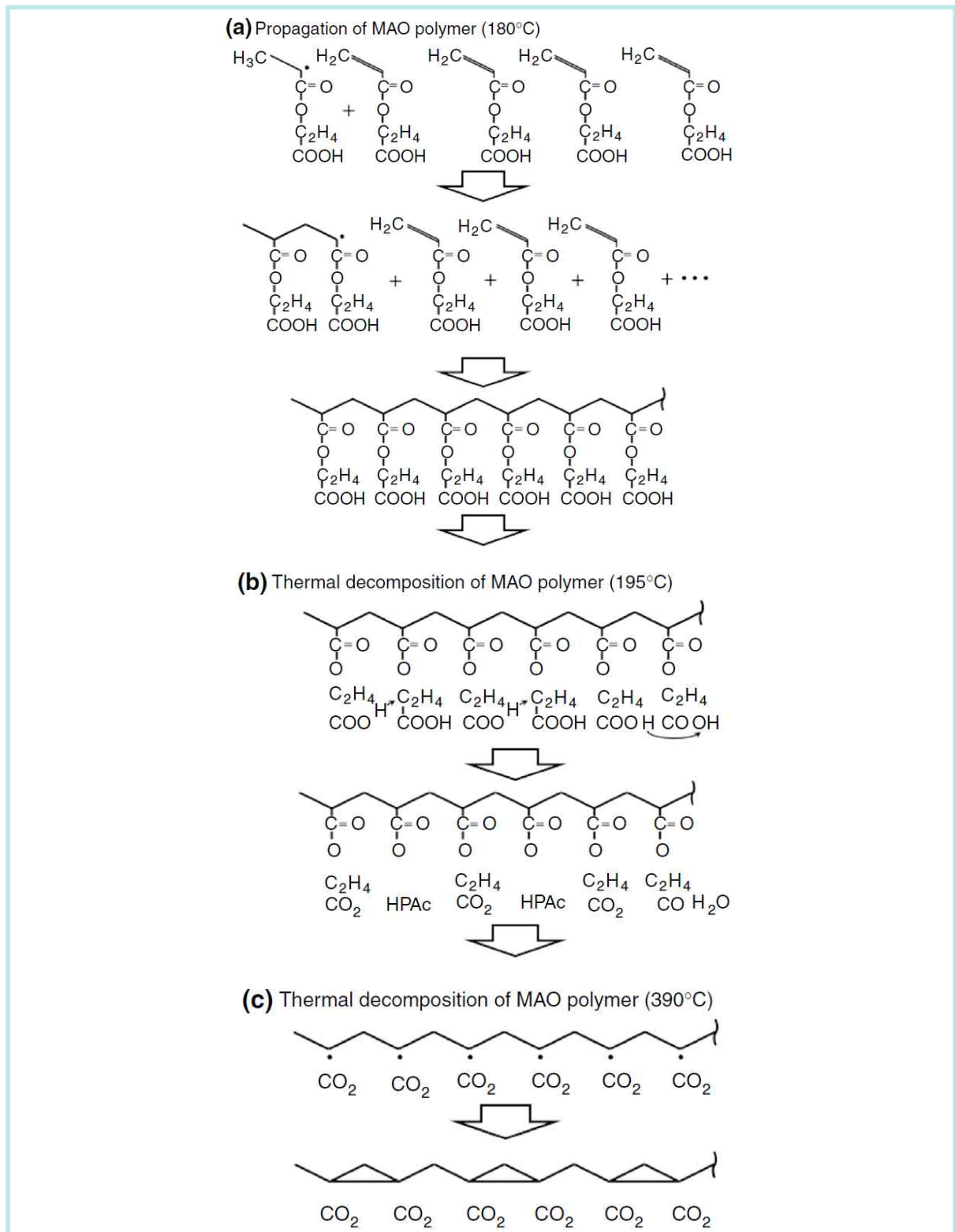
Fujita 등(2019)은 아크릴산 폭주중합의 에너지 방출량과 방출물질을 분석하였다. ARC 시험 결과, 아크릴산 단량체뿐만 아니라 이량체도 폭주중합을 통해 물을 생성하며, 특히 이량체는 단량체보다 많은 양의 열과 압력을 발생시켰다. 단량체와 이량체의 가스화율[mol/mol%]를 비교하면 각각 43 %, 103 % 로써 이량체가 단량체의 2.5배의 결과를 얻음에 따라 MAO에 의한 생성물은 가스화되어 많은 양의 압력을 생성하여 탱크 파괴의 위험이 있다고 결론지었다. 또한 이량체는 고분자 분해산물인 물을 가열함으로써 낮은 탱크 충전레벨에서도 BLEVE를 유발할 수 있다고 제시하였다. 아크릴산 탱크 폭발 시나리오[그림 18]을 통해 탱크의 충전 수준과 Michael 부가물의 농도는 더 심각한 시나리오로의 전환과 관련 있음을 확인하였다.



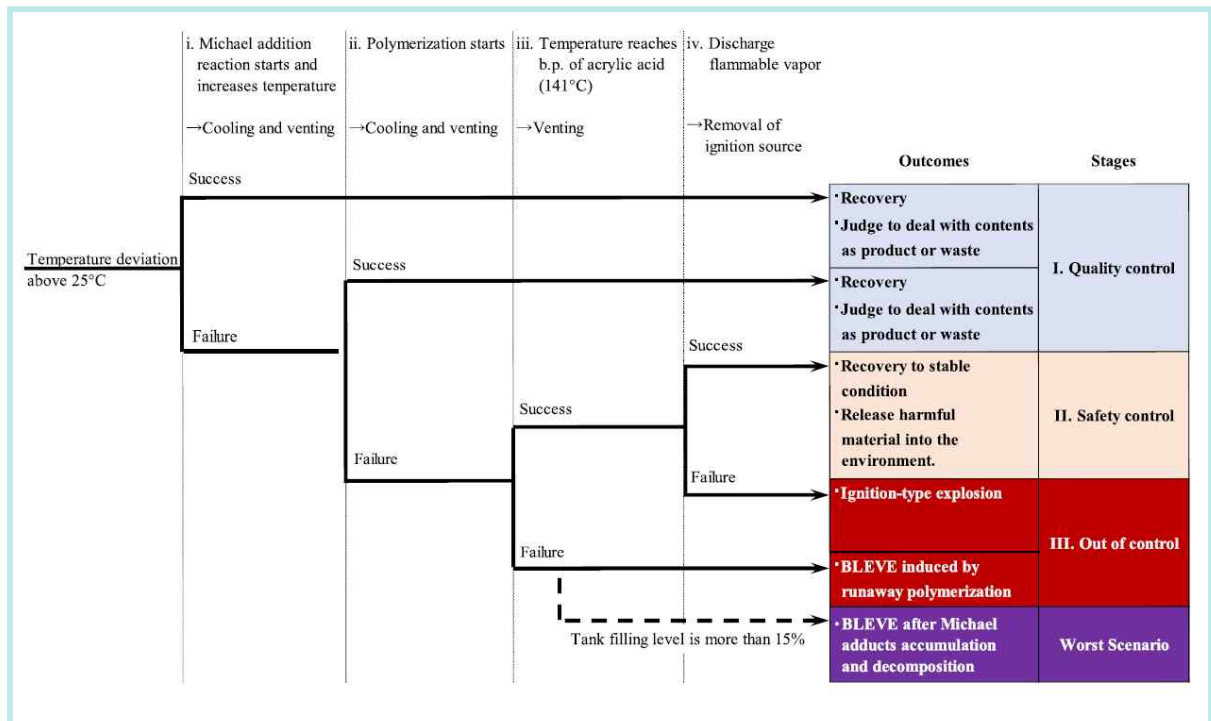
[그림 17] poly(acrylic acid)의 열분해 메커니즘[15]



[그림 18] 아크릴산 탱크 폭발 시나리오 모델[15]



[그림 19] 180 °C이상에서 MAO(Michael Addition Oligomer)의 반응[20]



[그림 20] Event Tree 형태의 시나리오 진행에 따른 안전대책[15]

Fusita 등(2019)는 또한 Event Tree 형태의 시나리오로 안전대책을 제시하였다[그림 20]. 품질관리(Quality control), 안전관리(Safety control), 제어불능(Out of control)의 세 단계로 나누어 영향 범위를 설명하고자 하였으며, 시나리오는 제어온도로써 25℃를 벗어날 때 시작된다. 온도 모니터링이 작동되지 않아 컨트롤이 되지 않는 경우 모든 시나리오는 제어불능 영역에 해당되며, 이 경우 유일한 대책은 탱크에서 대피하고 적절한 거리를 유지하는 것이다. Michael 부가물의 농도 제어는 품질 관리 영역에 있으며, MAR의 가속화를 방지하기 위해 냉각수와 억제제 주입이 필요하다. 탱크 온도가 150℃를 초과하면 냉각수나 희석제의 투입이 불가능해지며 외부 냉각 및 벤트 시스템은 고형화된 고분자로 인한 열전도율 감소 및 라인이 막히면서 작동하지 않게 된다. 배기시스템이 작동하더라도 유해한 증기 및 가스의 배출로 인해 환경에 영향을 미칠 수 있다. 가스 주변에 점화원이 있을 경우 폭발이 발생하며 배기가 실패하더라도 BLEVE가 발생할 수 있어 작업자는 대피해야 한다.

VI. 요약 및 결론

본 위험성 평가에서는 아크릴산의 폭주반응 위험성에 대한 기초 자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되었으며, 해당 물질의 열안정성 특성을 시험적으로 평가하고 문헌조사한 결과를 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 시차주사열량계(DSC)를 이용한 열분석 결과, 승온속도별로 다소 차이는 있으나 아크릴산은 (189 ~ 216) °C에서 중합에 의한 발열이 시작되었으며 발열량은 (127 ~ 160) J/g 범위를 갖는 것으로 계산되었다.
- 2) 중합 반응의 속도론적 데이터를 기초로 폭주반응의 가능성을 평가한 결과, 아크릴산의 활성화에너지는 92 kJ/mol이며, 24시간 이내에 최대발열속도에 도달하는 온도인 T_{D24} 는 88.5 °C로 평가되었으며 이 온도에서 단열온도상승은 「사고피해의 크기에 대한 기준」으로 볼 때 “보통”의 범위에 포함된다. 특정반응 조건에서 최대발열속도에 도달하는데 까지 걸리는 시간을 의미하는 TMR(Time to maximum rate)이 8시간 이하가 되어 「폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준」으로 볼 때 폭주중합반응 위험성이 큰 온도는 102 °C로 계산되었다. 이 결과는 아크릴산의 중합에 의한 발열피크에 의한 계산이며, 저온에서 느리게 생성되는 이량체나 삼량체에 의한 발열이 반영되지 않았고, 단열조건이 아니기 때문에 실제 발열이 시작되는 온도는 더 낮아질 수 있다.
- 3) 아크릴산 관련 최근 연구된 문헌 등을 정리한 결과, 아크릴산의 저장과정에서 자발적으로 MAR(Michael Addition Reaction)이 일어나면서 이량체를 생성하게 되는데 이는 아크릴산의 온도 상승 원인 중 하나로 간주된다. 이량체화를 예방하거나 억제할 수 있는 억제제는 없으며, 이량체의 생성 속도는 온도가 높을수록 물의 함량이 많을수록 증가하고, 고온에서 가속화된 MAR은 아크릴산의 온도를 증가시키면서 폭주중합을 유발할 수 있다. 또한 MAR에 의해 MAO(Michael addition oligomer)가 생성되면서 열이 발생하고, 고온에서 MAO의 열분해가 일어나면 아크릴산 고분자의 열분해에 의해 생성되는 가스보다 더 많은 양의 비응축가스를 생성하여 폭주중합 후 압력상승으로 탱크 폭발 가능성이 높아질 수 있다.

이상의 결과를 토대로 아크릴산의 취급 시 냉각 실패로 인한 폭주반응을 사전에 예방하기 위해서는 취급물질에 대한 열화학, 열안정성 뿐만 아니라 중간체 및 생성물의 물리적 특성 모두에 대한 지식이 필요하며, 이를 기반으로 열적 위험성 평가를 통해 위험성을 제거하거나 경감시키기 위한 대책을 수립해야 한다.

참고문헌

- [1] 호주 기후변화에너지환경수자원부. <https://www.dcceew.gov.au/environment/protection/npi/substances/fact-sheets/acrylic-acid>
- [2] <https://www.lgchemon.com> : Acrylic acid
- [3] 안형환. 폭발반응에 의한 사고사례 고찰. 산업안전기술지. 2001:7-10.
- [4] S.G. Balasubramanian, J.F. Louvar. Study of major accidents and lessons learned. Process safety progress. 2002:21(3):237-244.
- [5] A. Dakkoune, L. Vernières-Hassimi, S. Leveneur, D. Lefebvre, L. Estel. Risk analysis of French chemical industry. Safety Science. 2018:105:77-85.
- [6] L. Liu, L. Ni, J. Jiang, A. Mebarki, W. Zhang. Consequence analysis of derivative accidents due to reaction runaway. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2018:55:471-479
- [7] R. Sadda, D. Patel, B. Saha. Causes and consequences of thermal runaway incidents—Will they ever be avoided?. Process Safety and Environmental Protection. 2015:97:109-115
- [8] J.A. Barton and P.F. Nolan. Incidents in the chemical industries due to thermal runaways chemical reactions, In ‘Safety of chemical batch reactors and storage tanks’. 1991. Kluwer Academic Publishers. Dordrecht. The Netherlands.99-124.
- [9] 산업안전보건연구원. 발포용 레졸형 페놀수지의 열적 위험성 평가. 2016.
- [10] C.S. Kao, K.H. Hu. Acrylic reactor runaway and explosion accident analysis. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2002:15(3):213-222.
- [11] Accident Investigation Committee Nippon Shokubai Co., Ltd. Explosion and Fire at Acrylic Acid Production Facility Investigation Report.2013.
- [12] 김관웅. 유기과산화물의 열분해 특성. 산업안전보건연구원. 2002.
- [13] F. Stoessel. Thermal Safety of Chemical Processes. Risk Assessment and Process Design. John Wiley & Sons. 2008.64-37.
- [14] European Basic Acrylic Monomer Group(EBAM). Safe handling and storage of acrylic acid. 2012.
- [15] M. Fujita, Y.I. Izato, Y. Iizuka, A. Miyake. Thermal hazard evaluation of runaway polymerization of acrylic acid. Process Safety and Environmental Protection. 2019:129:339-347
- [16] G. Krause, K.D. Wehrstedt, M. Malow, K. Budde, J. Mosle. Chemical Engineering Technology. Safe Transport of Acrylic Acid in Railroad Tank Cars. Part 1: Determination of the Self-Accelerating Decomposition Temperature. 2014:37(9):

- 1460-1467.
- [17] L.B. Levy, J.D. Penrod. The anatomy of an acrylic acid runaway polymerization. *Plant/Operations Progress*. 1989;8(2):105-108.
- [18] M. Fujita, Y. Iizuka, A. Miyake. Thermal and kinetic analyses on Michael addition reaction of acrylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2017;128:1227-1233.
- [19] M. Fujita, Y. Iizuka, A. Miyake. Thermal and evolved gas analyses on Michael addition oligomers of acrylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2022;147:1825-1866.
- [20] 안전보건공단. 폭발반응 예방을 위한 열적 위험성 평가에 관한 기술지침. KOSHA GUIDE. P-67-2012

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업안전연구실
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부장)
 - 연구원 : 최이락 (연구위원, 위험성연구부)
서동현 (연구위원, 위험성연구부)
임진호 (연구원, 위험성연구부)
김형욱 (연구원, 위험성연구부)
이준영 (연구원, 위험성연구부)
 - 연구기간 : 2022. 10. 06. ~ 2022. 11. 30.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

아크릴산의 열적 위험성 평가

2022-연구원-833

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 산업안전연구실
 - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장
 - 발 행 일 : 2023년 0월
 - 주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - 전 화 : 042) 869-0334
 - F A X : 042) 863-9002
 - Homepage : <https://www.kosha.or.kr/oshri/index.do>
-