



2017년 화학물질
위험성평가 보고서

화학사고 예방 및 원인규명을 위한 에폭시수지 homopolymerization 반응의 열적 위험성평가

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



에폭시수지 homopolymerization 반응의 열적 위험성평가

요 약 문

본 위험성평가는 에폭시수지 homopolymerization 반응에서 발생한 이상 발열반응에 대한 열적 위험성평가를 소형반응열량계(MultiMax), 가속속도열량계(ARC), 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA)를 이용하여 실시하고, 그 결과를 관련 사업장 등에 제공함으로써 에폭시수지 homopolymerization 반응공정에서 발생할 수 있는 폭주반응에 의한 동종 화학사고를 예방하기 위한 안전대책 수립 시 기술자료로 활용하고자 실시하였다.

에폭시수지 homopolymerization 반응은 교반속도가 반응속도를 지배할 수 있는 중요한 반응인자로 나타났다. 또한 소규모 반응열량계(MM) 실험으로부터 에폭시수지 homopolymerization 반응이 이상 발열반응으로 인한 폭주반응으로 진행되지 않는 적정 교반속도는 100 rpm 이하로 나타났지만, 해당 반응공정의 적정 교반속도는 반응기의 용량과 교반기의 형태에 따라 달라지므로 사업장에서 사용되는 반응기의 용량과 교반기의 형태에 따른 적정 교반속도를 찾아내어 공정에 적용하여야 한다.

소규모 반응열량계(MM) 실험으로부터 교반속도 600, 300, 100 rpm에서의 최대열방출속도는 각각 396, 228, 52 W/kg으로 나타났으며, 폭주반응 형태를 보인 600, 300 rpm에서의 단열상승온도는 186 °C로 측정되어 MTSR은 약 286 °C로 계산되었다. 또한 교반제어 실패로 이상 발열반응이 발생하여 폭주반응으로 진행될 경우 반응온도가 130 °C로 상승하기 전에 안전조치가 이루어져야 하는 것으로 나타났다.

가속속도열량계(ARC) 실험으로부터 에폭시수지 homopolymerization 반응의 단열상승온도는 215 °C 측정되어 최종온도는 315 °C로 계산되었으며, 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA) 실험결과로부터 가속속도열량계 실험결과와 단열상승온도 구간에는 반응생성물의 분해반응도 포함되어 반응기의 압력상승 위험성이 존재하는 것으로 나타났다. 따라서 에폭시수지 homopolymerization 반응공정은 교반속도 등의 제어 실패로 폭주반응이 진행될 때 반응 억제 등의 안전조치가 이루어지지 않을 경우, 원하는 반응(desired reaction) 구간에서의 폭주반응에서 생성물의 분해반응에 의한 압력상승으로 이어지는 위험상황이 발생하는 것으로 나타났다.

에폭시수지 homopolymerization 반응공정의 열적 위험성평가 결과 severity는 원하는 반

응(desired reaction)과 분해반응(decomposition reaction) 구간에서 각각 medium과 low로 나타났으며, 분해반응에서 발생할 수 있는 압력상승으로 인한 위험성은 상당히 큰 것으로 나타났다. 그리고 probability는 원하는 반응(desired reaction)과 분해반응(decomposition reaction) 구간 모두에서 high로 나타났다. 또한 에폭시수지 homopolymerization 반응공정의 열적 위험도 등급은 기술적 안전대책이 요구되는 4등급으로 평가되었다.

사고가 발생한 에폭시수지 homopolymerization 반응공정에서 발생한 이상 발열반응의 발생원인은 실험결과로부터 교반속도 제어실패, 촉매 과다투입 또는 분할투입 시기 단축으로 추정할 수 있었다.

에폭시수지 homopolymerization 반응의 열적 위험성평가 실험결과와 사고원인 추정으로부터 이상 발열반응으로 인해 발생할 수 있는 폭주반응을 예방하기 위한 단계별 안전조치를 제시할 수 있었다.

중심어 : 에폭시수지 homopolymerization, 열적 위험성평가, 열 안정성, 폭주반응, 소규모 반응열량계(MM), 시차주사열량계(DSC), 가속속도열량계(ARC)

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 평가배경 및 목적	1
2. 사고발생공정 및 사고발생과정	2
3. 위험성평가 범위	8
II. 열적 위험성평가의 이론적 고찰	9
1. 화학반응공정의 열 수지(Heat balance)	9
2. 폭주반응(Runaway reaction)	14
3. 냉각실패 시나리오(Cooling failure scenario)	17
4. 폭주반응의 Severity와 Probability	21
5. 열적 위험성에 대한 임계성(Criticalty) 평가	23
6. 열적 위험성평가 절차	27
III. 실험 장비 및 방법	28
1. 소규모 반응열량계(MM)	28
2. 가속속도열량계(ARC)	29
3. 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA)	31
IV. 결과 및 고찰	35
1. 교반속도에 따른 열적 위험성평가	35
2. 반응생성물의 분해반응에 의한 열적 위험성평가	42
3. 에폭시수지 homopolymerization 반응공정의 열적 위험성평가	47
V. 사고원인 추정 및 예방대책	50
1. 사고원인 추정	50
2. 동종재해 예방대책	50
VI. 요약 및 결론	53
참고문헌	55

표 차 례

<표 1-1> 에폭시수지 homopolymerization 반응에서 사용되는 원료물질	4
<표 2-1> 폭주반응의 사고피해 크기에 대한 평가 기준	21
<표 2-2> 폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준	22
<표 3-1> 가속속도열량계(ARC)의 사양	30
<표 3-2> 가속속도열량계(ARC) 실험조건	31
<표 3-3> 열분석 측정방법의 종류	31
<표 3-4> DSC measuring cell 사양	33
<표 3-5> 열중량분석기(TGA) 사양	34
<표 4-1> 열적 위험성평가에 필요한 자료	47

그 림 차 례

[그림 1-1] 에폭시수지 homopolymerization 반응을 이용한 중합공정도	2
[그림 1-2] 에폭시수지의 중합반응식	3
[그림 1-3] 에폭시수지 homopolymerization 반응식	3
[그림 1-4] 이상 발열반응의 발생한 반응기 상부	6
[그림 1-5] 이상 발열반응의 발생한 반응기 하부	6
[그림 1-6] 반응온도 그래프(수기)	7
[그림 1-7] 반응온도 그래프(PLC)	7
[그림 2-1] 단열온도상승 크기에 따른 온도진행 추이	13
[그림 2-2] Semenov Diagram with different T_c	15
[그림 2-3] Semenov Diagram with different UA	16
[그림 2-4] 냉각실패 시나리오	17
[그림 2-5] 시나리오의 위험도(Criticality) 등급	23
[그림 2-6] Criticality index를 사용한 열적 위험성평가 절차	27
[그림 3-1] 소규모 반응열량계(MM)	28
[그림 3-2] 가속속도열량계(ARC)	30
[그림 3-3] DSC 실험에 의한 시료의 열유속 예시	32
[그림 3-4] 시차주사열량계(DSC)	33
[그림 3-5] 열중량분석기(TGA)	34
[그림 4-1] 교반속도 600 rpm에서의 시간에 따른 열 유속	36
[그림 4-2] 폭주반응에 의한 시간에 따른 반응기의 온도 경향(600 rpm)	36
[그림 4-3] 교반속도 300 rpm에서의 시간에 따른 열 유속	38
[그림 4-4] 폭주반응에 의한 시간에 따른 반응기의 온도 경향(300 rpm)	38
[그림 4-5] 교반속도 100 rpm에서의 시간에 따른 열 유속	39
[그림 4-6] 교반속도에 의한 시간에 따른 열 유속	40

[그림 4-7] 교반속도에 따른 최대열방출속도	40
[그림 4-8] 가속속도열량계 bomb의 시간에 따른 온도 변화(교반실시)	43
[그림 4-9] 가속속도열량계 bomb의 시간에 따른 압력 변화(교반실시)	43
[그림 4-10] ARC bomb의 시간에 따른 온도 및 압력 변화(교반실시)	44
[그림 4-11] DSC와 TGA에 의한 반응생성물의 열 안정성 실험 결과	44
[그림 4-12] ARC bomb의 시간에 따른 온도 및 압력 변화(Φ factor 적용)	46
[그림 4-13] ARC bomb의 시간에 따른 온도 및 압력 변화(교반 미실시)	46
[그림 5-1] 사고 발생 시 반응기의 온도진행 추이와 소규모 반응열량계(MM) 실험에서 교반속도 제어 실패 시 발생하는 열 유속 추이	51

I. 서 론

1. 평가배경 및 목적

에폭시수지(Epoxy resin)는 가장 용도가 넓은 플라스틱의 하나이며, 접착제, 도료, 적층품, 주형품, 성형품 등으로서 화학, 전기, 기계, 토목공업 등의 분야에서 다양하게 사용되고 있다. 에폭시수지라고 총칭되는 것은 그것을 구성하고 있는 분자의 화학적인 단위로서 에폭시 결합을 갖고 있다. 수산화나트륨(NaOH) 존재하에서 에피클로로히드린(Epichlorohydrin_ECH)과 비스페놀 A(Bisphenol A)의 축합반응에 의하여 합성된 것이 대표적이며, 에폭시수지를 단독으로 사용하는 경우는 없으며 경화제를 다시 첨가하여 열경화성(Thermoset) 물질로 변화시켜 사용되므로 보통 수지의 중간체라고 할 수 있다.

에폭시수지의 장점으로서는 경화에 있어 반응수축이 매우 작고 휘발성 물질을 발생시키지 않으며, 경화수지의 전기적·기계적 성질이 매우 우수할 뿐만 아니라 치수 안정성이 매우 좋으며, 기계 가공성이 좋고 내수성 및 내약품성이 우수하며, 가소성 및 내마모성이 우수한 성질을 부여할 수 있다는 것이다. 또한 각종 충전제(무기·유기·금속 분말, 모래 등)를 다량 첨가할 수 있으며, 금속, 목재, 시멘트, 유리, 플라스틱 등을 접착시킬 수 있을 뿐만 아니라 금속과 시멘트 등 서로 다른 물질 간의 접착에도 사용할 수 있으며, 저장 안정성이 높고 경화제를 혼합하지 않으면 기후와 온도에 관계없이 장기간 보관이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 하지만 황변현상(Yellowing)이 일어나는 것과 경화시간이 길고 결정성 폴리머나 극성이 없는 폴리머(PE, PP, Silicon, Acryl)에는 접착이 불량하다는 단점도 있다.

에폭시수지의 유리전이온도를 높이고 내화학성 및 취성(brittleness) 등을 향상시키기 위하여 에폭시수지에 3차 아민을 첨가하여 에폭시수지의 homopolymerization 반응으로 얻어진 수지를 도료 등의 원료로 사용하기도 한다. 하지만 에폭시수지의 homopolymerization 반응은 반응조건에 따라 급격한 발열반응을 동반할 수 있어 폭주반응(Runaway reaction)을 일으킬 수 있는 열적 위험성을 가지고 있다.

2014년 9월 경기도 소재 ○○○의 에폭시수지 homopolymerization 반응으로 얻어진 수지를 이용하여 도료를 생산하는 반응공정에서 폭주반응이 예상되는 이상 발열반응이 발생하였으며, 이를 제어하기 위하여 냉각수를 호퍼 및 맨홀로 투입하여 반응기 온도를 내리는 과정

에서 반응물을 포함한 수증기가 다량 분출되어 인근 주민 53명이 두통 등으로 병원을 방문하는 사고가 발생하였다. 하지만 에폭시수지 homopolymerization 반응과정에서 발생한 이상 발열반응의 원인규명이 명확히 이루어지지 않아 동종 화학사고가 발생할 가능성이 존재한다고 할 수 있다.

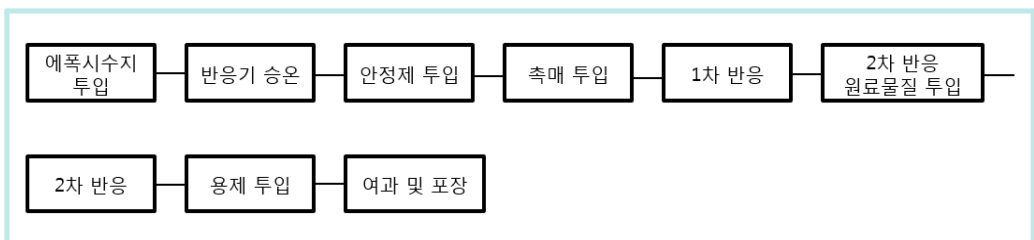
본 위험성평가는 에폭시수지 homopolymerization 반응에서 발생한 이상 발열반응에 대한 열적 위험성평가를 소형반응열량계(MultiMax), 가속속도열량계(ARC), 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA)를 이용하여 실시하고, 그 결과를 관련 사업장 등에 제공함으로써 에폭시수지 homopolymerization 반응공정에서 발생할 수 있는 폭주반응에 의한 동종 화학사고를 예방하기 위한 안전대책 수립 시 기술자료로 활용하고자 실시하였다.

2. 사고발생공정 및 사고발생과정

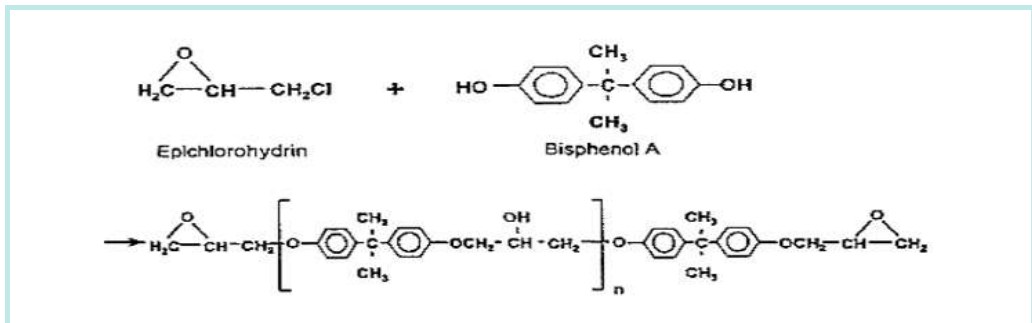
1) 사고발생공정

이상 발열반응의 발생한 에폭시수지 homopolymerization 반응을 이용한 중합공정은 [그림 1-1]과 같이 에폭시수지 투입, 반응기 승온, 안정제 투입, 촉매 투입, 반응 등의 순서로 이루어지며, 사고가 발생한 이상 발열반응은 1차 반응과정인 homopolymerization 반응에서 일어났다.

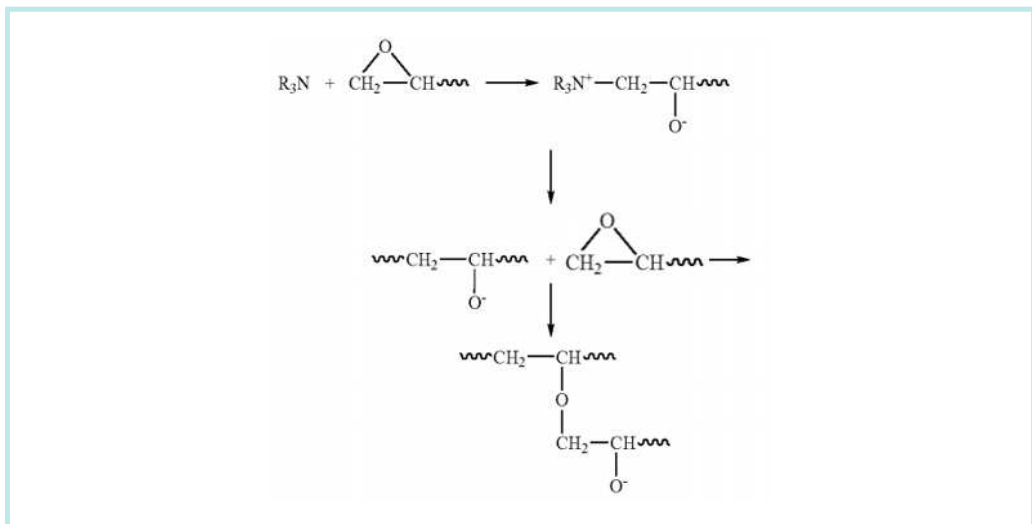
에피클로로히드린(Epichlorohydrin_ECH)과 비스페놀 A(Bisphenol A)의 축합반응에 의하여 생성되는 에폭시수지의 중합반응식은 [그림 1-2]과 같으며, 에폭시수지와 3차 아민을 이용한 homopolymerization 반응은 [그림 1-3]과 같다. 에폭시수지의 homopolymerization 반응으로 얻어지는 생성물은 폴리에테르(polyether)계 중합체이다.



[그림 1-1] 에폭시수지 homopolymerization 반응을 이용한 중합공정도



[그림 1-2] 에폭시수지의 중합반응식



[그림 1-3] 에폭시수지 homopolymerization 반응식

이상 발열반응이 발생한 에폭시수지 homopolymerization 반응에 사용되는 원재료는 에폭시수지인 Diglycidyl ether of bisphenol A(제품명:YD-011), 4-Methoxyphenol(Mequinol), 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol(DMP30)으로 <표 1-1>에 나타내었다.

이상 발열반응에 의한 사고가 발생한 반응기의 제원은 용량 7 m³(직경 1,950 mm, 높이 2,350 mm), 설계압력 0.7 Mpa, 설계온도 180 ℃ 이며, STS 304 재질로 제작되었다.

<표 1-1> 에폭시수지 homopolymerization 반응에서 사용되는 원료물질

주요원료 물질명	CAS No.	투입비 (%)	인화점 (℃)	발화점 (℃)	녹는점 (℃)	끓는점 (℃)	비고
Diglycidyl ether of bisphenol A (제품명:YD-011) _ 반응원료	25036-25-3	98	254	자료 없음	80	> 204.4	고상
4-Methoxyphenol (Mequinol) _ 안정제	150-76-5	1.5	132	421	54~56	243	고상
2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl) phenol (DMP30) _ 촉매	90-72-2	0.5	124	자료 없음	< -20	130~135	액상

이상 발열반응이 발생한 에폭시수지 homopolymerization 반응을 이용한 중합공정의 정상운전은 다음과 같은 조건으로 수행되어진다.

- 반응기 맨홀로 에폭시수지 1250 kg을 투입
- 반응기의 온도를 100 ℃로 설정하고 스팀 주입
- 교반기 RPM을 30으로 하여 서서히 교반 시작
- 반응기 온도 100 ℃에서 에폭시수지 3920 kg을 투입한 후 완전 용융 확인
- 교반기의 RPM을 45로 조절
- 에폭시수지 완전 용융 확인 후 안정제 4-Methoxyphenol을 60 kg 투입 후 10분 유지
- 촉매 DMP30을 3회에 걸쳐 20 kg 분할 투입
- 반응시간으로 2시간 유지
- 2차 반응을 위해 반응 원료물질 A를 860 kg을 30분 간격으로 3회 분할 투입
- 2차 반응을 위해 3시간 유지
- 반응기의 온도를 70 ℃로 하강 시킨 후 용제 B를 1400 kg 투입
- 완전 용해를 확인한 후 여과 및 포장

2) 사고발생과정

- 04:00 경부터 에폭시수지 원료 3,920 Kg을 분할 투입함
- 13:20 분경 ○○○ 과장이 안정제 60 Kg을 투입함
- 14:20 분부터 20분간 간격으로 15시까지 ○○○ 과장이 아민 촉매 20Kg을 3번에 나누어 투입함
- 15:20 분경 ○○○ 과장이 에폭시수지 반응기(R-070)에서 이상발열반응(107℃)이 일어난 것을 확인한 후 냉동수(Chilled water, 9℃)를 투입하여, 반응기 온도를 145℃에서 80℃까지 떨어뜨림(통상 운전 설정 온도는 100 ℃)
- 16:30 분경 온도가 80℃까지 떨어지자 생산 재개를 위하여 반응온도를 100℃까지 승온하기 위하여 냉동수를 수동으로 드레인한 후 스팀(140℃)을 재투입함.
- 반응기 온도가 107℃까지 재상승하고 교반기 모터 부하가 걸리자 17시경 반응기 상판에 물을 뿌려 101℃로 냉각됨
- 반응온도가 재차 올라가자 17:05분 호퍼로 소방수를 투입하였으나, 냉각효과 없어 17:10분경 맨홀에 물을 직접 투입함
- 17:15 분경 수증기가 발생하여 맨홀 및 호퍼로 반응물 등이 포함된 수증기가 분출됨
- 17:27 분경 자체 소방대 및 ○○소방서 출동하여 다량의 소방수를 뿌려 18:00경 반응을 중단시킴



[그림 1-4] 이상 발열반응이 발생한 반응기 상부



[그림 1-5] 이상 발열반응이 발생한 반응기 하부



3. 위험성평가 범위

에폭시수지 homopolymerization 반응의 열적 위험성평가는 에폭시수지 homopolymerization 반응공정에서 발생한 이상 발열반응에 대한 원인을 실험적으로 규명하기 위하여 소규모 반응열량계(MultiMax Reaction Calorimeter), 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter), 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter), 열중량분석기(Thermo Gravimetric Analysis)를 이용하여 실시하였다.

소규모 반응열량계(MultiMax Reactor)로 교반속도에 따른 열적 위험성을 평가를 실시하여 교반 제어실패에 의한 폭주반응 진행 형태를 실험적으로 관찰하였다. 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter)로 원하는 반응에서의 단열상승온도 및 생성물의 분해반응에 의한 반응기의 압력상승 위험성을 평가하였다. 또한 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter)와 열중량분석기(Thermo Gravimetric Analysis)로는 반응 생성물의 열 안정성을 평가하였다.

II. 열적 위험성평가의 이론적 고찰

1. 화학반응공정의 열 수지(Heat balance)

화학반응공정의 열적 위험성평가(assessment of thermal risk)를 고려할 때 열 수지(heat balance)를 이해하는 것은 필수적이다. 이것은 실험실 스케일(laboratory scale)의 열량계 실험(calorimeter experiment) 결과의 이해를 위해서 뿐만 아니라 상업적 스케일(industrial scale)의 반응기에도 적용되어진다.

화학반응공정에서의 열 수지는 식 (2-1)로 표현되어 질 수 있다.

$$q_{ac} = q_{rx} + q_{ex} + q_{fd} + q_s + q_{loss} \quad (2-1)$$

여기서 q_{ac} = heat accumulation, q_{rx} = heat of reaction, q_{ex} = heat removal, q_{fd} = sensible heat due to feed, q_s = stirrer, q_{loss} = heat loss of reactor를 의미한다.

열 생성(heat production)은 반응에 의한 열방출속도(heat release rate)에 상응한다. 그러므로, 열 생성은 반응속도와 반응 엔탈피(reaction enthalpy)에 비례한다.

$$q_{rx} = (-r_A) V(-\Delta H_r) \quad (2-2)$$

열 생성(열방출속도) 항은 반응기 안전의 관점에서 가장 중요하다. 즉, 반응에 의한 열방출속도를 제어하는 것은 반응기 안전의 핵심이라고 할 수 있다. single n th-order 반응에서 반응속도는 식 (2-3)과 같이 표현되어 질 수 있다.

$$-r_A = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot C_{A0}^n \cdot (1-X)^n \quad (2-3)$$

이 식으로부터 반응속도는 전환율(conversion)의 함수이므로, 비연속식 반응기에서 반응속도는 시간에 따라 변한다. 열방출속도는 식 (2-4)로 표현할 수 있다.

$$q_{rx} = k_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot C_{A0}^n \cdot (1-X)^n \cdot V \cdot (-\Delta H_r) \quad (2-4)$$

이 식의 두 가지 특징은 반응기 안전의 목적에서 매우 중요하다. 첫째는, 반응의 열방출속도는 반응온도에 따라 지수적으로 상승한다는 것이고, 둘째는, 열방출속도는 부피에 비례적으로 증가하므로 반응물질을 담고 있는 반응기 길이(linear dimension)의 3승(L³)의 함수로 변화한다는 것이다.

열 제거(heat removal)은 냉각매체(cooling medium)와 반응물(reactant)과의 온도구배에 의하여 반응기 벽을 통하여 제거되는 열을 말한다.

$$q_{ex} = U \cdot A \cdot (T_c - T_r) \quad (2-5)$$

식(2-5)로부터 열 제거는 총괄열전달계수(overall heat exchange coefficient : U), 온도구배(temperature difference)와 열교환면적(A)에 비례적으로 변화한다. 열교환면적에 비례적으로 변화한다는 것은 반응기 길이(linear dimension)의 2승(L²)의 함수로 변화한다는 것이다. 이는 scale-up을 위해 반응기의 크기를 바꿀 때 열 제거 용량의 증가는 열방출속도의 증가보다 느리다는 것을 의미한다. 그러므로 반응기 크기가 클수록 열 수지(heat balance)는 더욱 위험한 상태가 될 수 있다.

열 축적(heat accumulation)은 온도와 반응 시스템의 내용물의 에너지 변화에 상당한다. 비연속식 반응기에서 열 축적은 식 (2-6)으로 나타낼 수 있다.

$$q_{ac} = M_r \cdot c_p \cdot \frac{dT_r}{dt} = \rho V c_p \cdot \frac{dT_r}{dt} \quad (2-6)$$

열 축적은 열발생속도와 냉각속도의 차이의 결과이기 때문에 반응기 내의 반응물의 온도 변화를 발생시킨다. 그러므로, 만약 열교환이 정확하게 반응에 의한 열방출속도를 보상하여 주지 못한다면 반응기 내의 온도는 식 (2-7)과 같이 변화할 것이다.

$$\frac{dT_r}{dt} = \frac{q_{rx} - q_{ex}}{M_r \cdot c_p} \quad (2-7)$$

반응물의 공급에 의한 현열(sensible heat due to feed)은 반응기 내용물과 공급되는 반응물의 온도 차이로 나타나는 효과이며, 이는 회분식 반응공정에서 반응물의 공급속도가 매우 빠르거나 반응기 내의 반응물과 공급되는 반응물과의 온도차가 클 때 매우 중요한 역할을 한다. 식 (2-8)로 현열에 대한 효과를 표현할 수 있다.

$$q_{fd} = \dot{m}_{fd} \cdot c'_{pfd} \cdot (T_{fd} - T_r) \quad (2-8)$$

교반기(stirrer)에 의하여 소모된 기계적 에너지(mechanical energy)는 점성마찰(viscous friction) 에너지로 변화되어지고 최종적으로 열적 에너지로 바뀌어진다. 화학반응에 의하여 방출되는 열과 비교되어질 때 교반에 의한 열은 대부분 무시되어 질 수 있다. 그러나 중합반응처럼 점도가 높은 물질을 사용하는 반응에서는 교반에 의하여 생성되는 열을 열 수지에 합산되어야 한다. 교반에 의한 열은 식 (2-9)와 같이 나타낼 수 있으며, Ne 는 power number를 의미한다.

$$q_s = Ne \cdot \rho \cdot n^3 \cdot d_s^5 \quad (2-9)$$

열 손실(heat loss)은 반응기와 반응기 주변의 온도차이로 인하여 발생한다. 상업적 크기의 반응기(industrial reactor)에서는 안전상의 이유와 경제적인 이유로 보온을 실시하고 있고 열 손실이 작기 때문에 무시할 수 있으나, 실험실 크기의 반응기(laboratory scale reactor)에서는 열 손실 항을 고려하여야한다. 식 (2-10)으로 열 손실 항을 표현할 수 있으며, α 는 열손실계수(heat loss coefficient)를 의미한다.

$$q_{loss} = \alpha \cdot (T_{amb} - T_r) \quad (2-10)$$

화학반응공정에서의 열 수지는 식 (2-1)로 표현할 수 있지만, 반응기 안전을 목적으로 한 열 수지(heat balance)는 교반에 의한 열 발생 항과 반응기의 열 손실 항은 무시할 수 있다. 그러므로 회분식 반응공정과 반응물의 공급속도가 아주 느리고 반응기 내의 반응물과 공급되는 반응물의 온도차가 작은 회분식 반응공정에서의 열 수지는 식 (2-11)과 같이 단순화 하여 표현할 수 있다.

$$q_{ac} = q_{rx} - q_{ex} = \rho V c_p' \frac{dT_r}{dt} = (-r_A) V (-\Delta H_r) - UA(T_r - T_c) \quad (2-11)$$

식 (2-11)은 n -th반응에 대하여 식 (2-12)와 같이 표현한 수 있다.

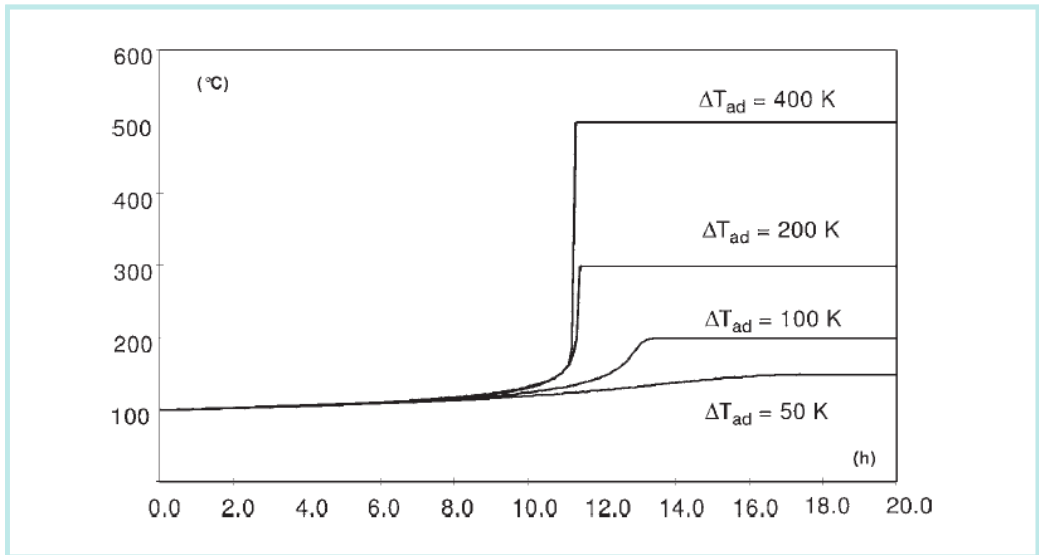
$$\frac{dT_r}{dt} = \Delta T_{ad} \frac{-r_A}{C_{A0}^{m-1}} - \frac{UA}{\rho V c_p'} (T_r - T_c) \quad (2-12)$$

여기서 단열온도상승 ΔT_{ad} (adiabatic temperature rise)는 전환율(conversion)과 관련하여 식 (2-13)과 같이 정의되어 진다.

$$\Delta T_{ad} = \frac{(-\Delta H_r) C_{A0} X_A}{\rho c_p'} \quad (2-13)$$

식 (2-3)과 식 (2-13)에 의하여, 단열상태에서 발열반응의 진행은 온도상승과 이로 인한 반응의 가속을 발생시킨다. 그러나 같은 시간에서 반응물질의 소멸(depletion)은 반응속도의 감소를 이끈다. 이들 두 개의 영향은 서로 상반되게 작용을 한다. 즉, 온도상승은 속도 상수를 지수적으로 증가(exponential increase)시켜 반응속도의 지수적 증가로 연결되고, 반응물의 소멸은 반응속도를 감소시킨다.

식 (2-13)에 따르면, 단열상태에서 온도상승과 전환율(conversion)은 반응열에 의존한 직선적 관계이므로, 주어진 전환율에서 생성된 단열온도상승은 그 크기에 따라 식 (2-12)의 열 수지(heat balance)에서 가장 중요한 변수가 될 수 있다. [그림 2-1]은 서로 다른 단열 온도상승을 가진 반응에서 단열상태의 온도 진행을 나타낸 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 낮은 단열온도상승($\Delta T_{ad} < 200$ K)에서는 반응물의 소멸이 S자 모양의 곡선을 이끌고, 이 곡선에서 자기발열(self-heating)은 상당히 있으나 급격한 열적 폭발(thermal explosion)의 특성을 나타내지는 않는다. 반면에 높은 단열온도상승 ($\Delta T_{ad} > 200$ K)에서는 반응물의 소멸이 반응속도에 실제적으로 영향을 주지 못하며, 반응속도의 감소는 높은 전환율에서 나타난다. 이 경우 5 %의 전환율은 10 K 이상의 단열온도상승을 이끌어 온도 상승에 따른 반응속도의 가속은 반응물의 소멸에 따른 영향보다 우세하다.



[그림 2-1] 단열온도상승 크기에 따른 온도진행 차이

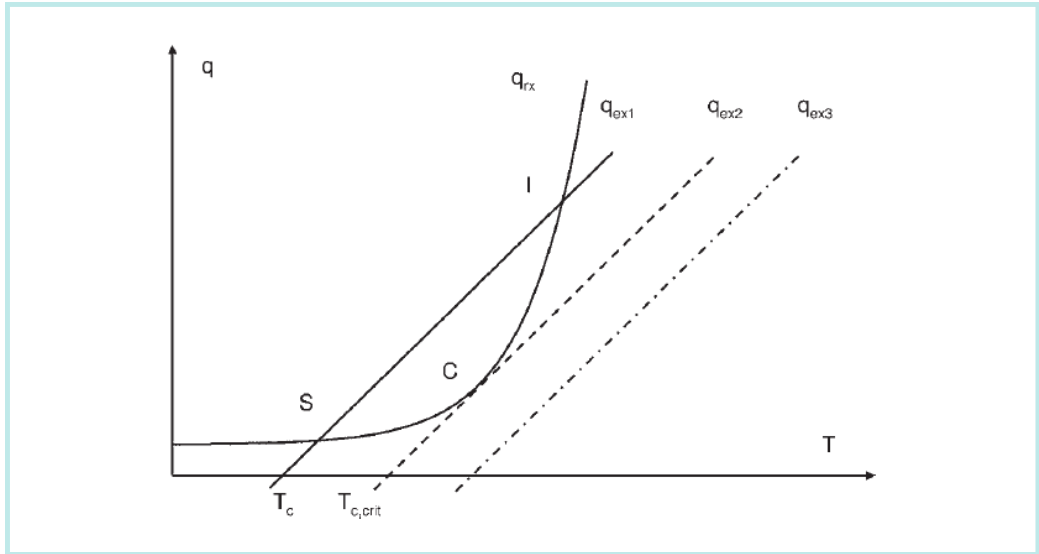
2. 폭주반응(Runaway reaction)

만약 냉각속도(cooling power)가 반응에 의한 열방출속도보다 낮다면, 반응기 내의 온도는 상승할 것이다. 온도가 높을수록 반응속도는 더 빨라지므로 열방출속도는 증가할 것이다. 온도의 증가에 따라 반응에 의한 열방출속도는 지수적으로 증가하지만 반응기의 냉각용량(cooling capacity)은 직선적으로 증가하기 때문에 냉각용량은 충분하지 않게 되어 반응기 내의 온도는 상승하게 된다. 따라서 폭주반응(runaway reaction) 또는 열적 폭발(thermal explosion)은 발생하게 된다.

0차 반응의 발열반응에 대한 단순화된 열 수지를 생각해보면, 반응에 의한 열방출속도 $q_{rx} = f(T)$ 는 온도의 지수함수로 변하고 냉각시스템에 의한 열 제거 $q_{ex} = f(T)$ 는 온도에 따라 직선적으로 변한다. 이 직선의 기울기는 $U \cdot A$ 이며, 가로축과의 교점은 냉각시스템의 온도 T_c 이다. 이 열 수지는 [그림 2-2]와 같이 Semenov Diagram으로 표현되어질 질 수 있다. 열방출속도와 열 제거가 같을 때($q_{rx} = q_{ex}$) 평형을 이룬다. Semenov Diagram에서 열적 평형은 열방출속도 곡선과 열 제거 직선이 만나는 두 개의 교점에서 발생한다. 낮은 온도에서의 교점(S)에서 온도가 높은 값으로 편차(deviation)이 발생하면 열 제거 항이 우세하기 때문에 온도는 다시 교점(S)로 감소될 것이다. 또한 낮은 온도로 편차가 생기면 열방출속도 항이 우세하기 때문에 온도는 다시 평형이 되는 교점(S)까지 상승할 것이다. 그러므로 낮은 온도에서의 교점(S)를 안정한 평형점(stable equilibrium point) 또는 안정한 운전 지점(stable operating point)라고 한다. 반면에 높은 온도에서의 교점(I)에서는 불안정한 시스템을 보여준다. 교점(I)에서 낮은 온도로의 편차는 열 제거 항이 우세하기 때문에 온도는 교점(S)까지 감소할 것이나, 높은 온도로의 편차는 열방출속도 항이 우세하기 때문에 폭주반응 상태가 일어날 것이다.

열 제거 항의 직선(q_{ex1})과 온도 축과의 교점은 냉각시스템의 온도(T_c)를 나타낸다. 따라서 냉각시스템의 온도가 높을수록 열 제거 항의 직선은 오른쪽으로 평행 이동한다(점선). 두 개의 교점은 하나의 교점(C)으로 될 때까지 간격은 가까워진다. 이 교점은 접선(tangent)이 되며 불안정한 운전 조건이 된다. 이 조건에서의 냉각시스템의 온도를 임계온도라고 한다($T_{c, crit}$). 냉각 매체(cooling medium)의 온도가 $T_{c, crit}$ 보다 높을 경우 열 제거 항(q_{ex3})은 열방출속도 항과 교점을 가지지 않으므로 열 수지 방정식에 해법(solution)은 없

으며 폭주반응은 불가피하게 발생하게 된다.

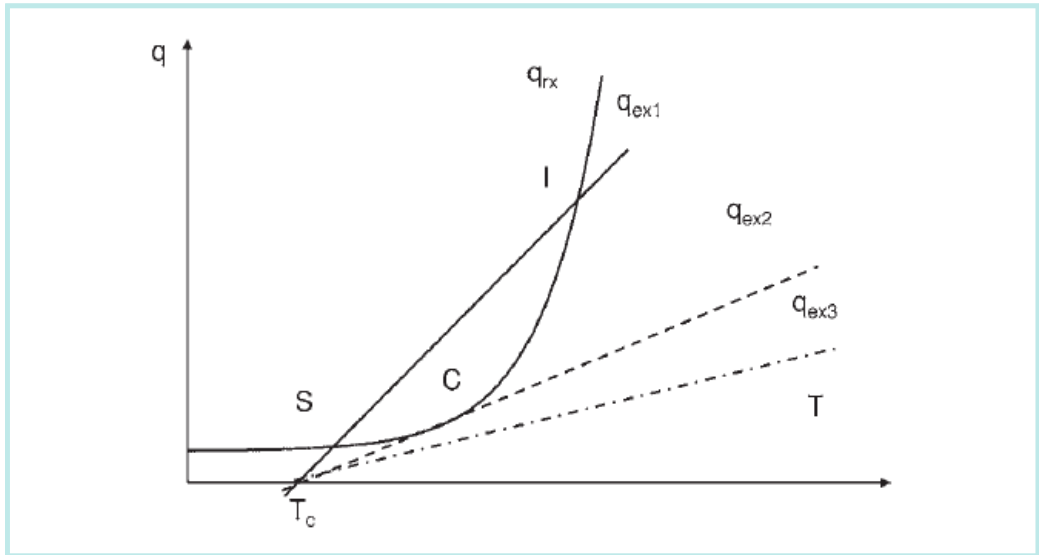


[그림 2-2] Semenov Diagram with different T_c

열 제거 항의 직선(q_{ex1})과 온도 축과의 교점은 냉각시스템의 온도(T_c)를 나타낸다. 따라서 냉각시스템의 온도가 높을수록 열 제거 항의 직선은 오른쪽으로 평행 이동한다(점선). 두 개의 교점은 하나의 교점(C)으로 될 때까지 간격은 가까워진다. 이 교점은 접선(tangent)이 되며 불안정한 운전 조건이 된다. 이 조건에서의 냉각시스템의 온도를 임계온도라고 한다($T_{c,crit}$). 냉각 매체(cooling medium)의 온도가 $T_{c,crit}$ 보다 높을 경우 열 제거 항(q_{ex3})은 열방출속도 항과 교점을 가지지 않으므로 열 수치 방정식에 해법(solution)은 없으며 폭주반응은 불가피하게 발생하게 된다.

냉각매체의 임계온도에서 공정이 운전될 때 냉각매체의 약간의 온도 증가는 폭주상황을 이끈다. 열 제거 항의 직선의 기울기는 $U \cdot A$ 이므로 총괄열전달계수(U)의 감소는 직선 기울기의 감소를 의미하며, [그림 2-3]에서 열 제거 항의 직선이 q_{ex1} 에서 q_{ex2} 로의 이동하여 임계상황(point C)을 이끈다. 이러한 현상은 열교환 시스템에 파울링(fouling)이 발생하였거나, 반응기 내부 표면의 스케일로 인하여 발생할 수 있다. 또한 Scale-up으로 인한 열교환면적(A)이 변함으로써 열 제거 항의 기울기가 변하여 공정조건이 임계조건(point C)으로 바뀔 수 있다. 이렇듯 U , A , T_c 와 같은 공정변수(operating parameter)의 변화에 의하여

반응공정의 공정조건이 "안정(stable)"에서 "불안정(instable)"으로 바뀔 수 있다는 것에 유의하여야 한다.

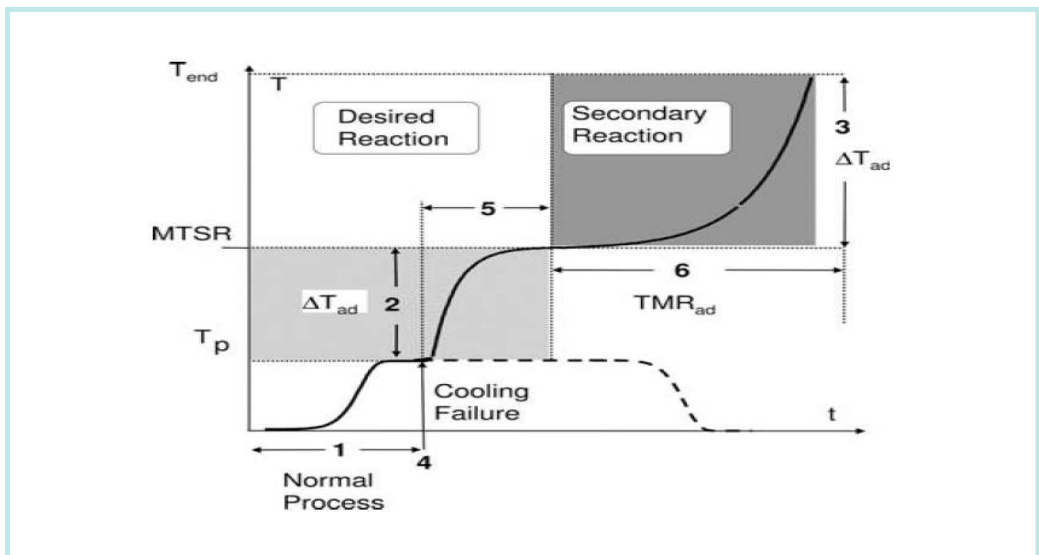


[그림 2-3] Semenov Diagram with different UA

3. 냉각실패 시나리오(Cooling failure scenario)

[그림 2-4]에서와 같이 반응기가 반응온도 T_p 에서 냉각실패가 일어난다고 가정하자 (Point 4). 시나리오는 냉각실패 후 반응기 내의 온도 진행의 묘사로 구성되어 있다. 만약 냉각실패 순간에서 반응기 내에 미 반응물질이 존재한다면, 미 반응물질의 반응에 의하여 반응기 내의 온도는 상승하게 될 것이다. 냉각 실패에 따른 반응기 내의 온도 상승은 미 반응물질의 양에 의하여 결정되며, *MTSR*(Maximum Temperature of Synthesis Reaction)라 불리는 온도수준까지 상승하게 된다. 이 온도에서 2차 분해반응이 개시되어 지고, 분해반응에 의해 생성된 열은 더 높은 온도 상승을 가져와 최종온도(T_{end})에 도달하게 된다. 요구되는 반응(desired reaction)인 합성반응의 제어 실패로 인하여 2차 분해반응이 시작된다는 것을 알 수 있다.

다음의 질문은 폭주반응의 시나리오를 전개하는데 도움을 줄 수 있는 6가지 요점이며, 화학반응공정의 열적 위험성평가를 위해 요구되어지는 데이터 결정을 위한 가이드를 제공한다.



[그림 2-4] 냉각실패 시나리오(Cooling Failure Scenario)

질문 1 : 공정온도(T_p)는 냉각시스템에 의해 제어 될 수 있는가?

정상운전(normal operation) 동안 반응기의 온도를 제어하기 위한 충분한 냉각의 보장으로 반응 진행(reaction course)을 제어하는 것은 필수적이다. 반응의 열적 제어를 보장하기 위해서는 반응기 내에서 방출되는 열을 제거하기 위한 냉각시스템의 능력(power of cooling system)이 충분해야 한다. 중합반응과 같은 반응물질의 점도변화와 반응기 벽에서의 파울링(fouling)의 경우 냉각 능력이 나빠질 수 있으므로 특별한 주의를 기울여야 한다. 요구되는 데이터는 열방출속도(q_{rx})와 반응기의 냉각용량(q_{ex})이며, 이것은 반응열량계의 실험으로부터 얻을 수 있다.

질문 2 : 요구되는 반응(desired reaction)의 폭주 후 도달하게 되는 온도는?

만일 냉각 실패 후 미 반응물이 반응 혼합물에 여전히 존재 한다면, 그들은 제어되지 않는 경로로 반응 될 것이고 단열온도상승을 이끌 것이다. 반응기에 남아있는 미 반응물은 축적된 반응물로 간주되어 진다. 단열온도상승에 이용 가능한 에너지는 미 반응물의 축적분율에 비례한다. 따라서 질문 2에 대한 답변을 위해서는 시간의 함수로써 미 반응물의 축적율(the degree of accumulation : X_{ac})에 대한 데이터가 필요하다. $MTSR$ (Maximum Temperature of the Synthesis Reaction)의 개념은 이러한 목적으로 개발되었다.

$$MTSR = T_p + X_{ac} \cdot \Delta T_{ad,rx} \quad (2-14)$$

$MTSR$ 을 계산하기 위한 미 반응물의 축적율(X_{ac})와 단열온도상승($\Delta T_{ad,rx}$)는 반응열량계 등의 실험에서 얻어진 반응열(heat of reaction) 등의 데이터로부터 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\Delta T_{ad,rx} = \frac{Q'}{c_p} \quad (2-15)$$

$$X_{ac}(t) \approx 1 - X_{th}(t) = 1 - \frac{\int_0^t q_r dt}{\int_0^\infty q_r dt} \quad (2-16)$$

식 (2-16)에서 X_{th} 는 열적 전환율(thermal conversion), $1 - X_{th}$ 는 열 축적율을 의미한다. 미 반응물의 축적율(X_{ac})은 열 축적율($1 - X_{th}$)로써 계산되어 질 수 있다.

질문 3 : 2차 분해반응의 폭주 후 몇 도달되는 온도는?

$MTSR$ 의 온도는 의도된 공정온도 보다 높으므로 2차 반응이 시작될 수 있다. 제어되지 않은 분해에 의한 2차 반응으로 인하여 추가적인 폭주를 이끄는 것이다. 2차 분해반응의 열적 데이터는 분해반응에서의 단열온도상승($\Delta T_{ad,d}$)과 $MTSR$ 의 온도로부터의 최종온도를 제공하여 줄 수 있다.

$$T_{end} = MTSR + \Delta T_{ad,d} \quad (2-17)$$

최종온도(T_{end})는 폭주반응으로 인하여 발생할 수 있는 결과를 예측할 수 있는 지표이다. 2차 분해반응의 열적 데이터는 DSC, ARC, Calvet calorimeter 등의 열량계 실험에 의하여 얻을 수 있다.

질문 4 : 어느 순간에서의 냉각실패가 최악의 결과를 발생시키는가?

냉각실패의 시간을 알 수 없으므로 최악의 순간에 일어난다고 가정해야 한다. 즉, 폭주는 미 반응물의 축적율이 최대이거나 반응 혼합물의 열적 안정성(thermal stability)이 임계(critical)에 있을 때 발생한다고 가정하는 것이다. 미 전환된 반응물의 양과 반응열량의 열적 안정성은 시간에 따라 변한다. 따라서 열적 포텐셜(thermal potential)이 가장 높은 미 반응물의 양이 최대가 되는 순간을 아는 것은 중요하다. 미 반응물이 존재하는 각각의 순간에서 냉각실패에 따른 반응기의 온도는 식 (2-18)과 같이 계산 할 수 있으며 최대값이 $MTSR$ 이 된다.

$$T_{cf} = T_p + X_{ac}(t) \cdot \Delta T_{ad,rx} \quad (2-18)$$

$$MTSR = [T_{cf}]_{\max} \quad (2-19)$$

질문 5 : 요구되는 반응(desired reaction)의 폭주는 얼마나 빠르나?

냉각실패 시 반응기의 온도가 공정온도(T_p)에서 $MTSR$ 까지 상승하기 위해서는 시간이 소요될 것이다. 그러나 일반적으로 상업적 반응기(industrial reactor)는 요구되는 반응(desired reaction)이 빨리 진행될 수 있는 온도에서 운전되기 때문에, 정상운전조건의 반응 온도 이상의 온도 상승은 반응의 가속을 일으킬 것이다. 대부분의 경우 이 기간은 매우 짧다(그림 2-4의 5구간).

요구되는 반응(desired reaction)에서 폭주반응이 일어나는 기간은 식 (2-20)과 같이 반응의 초기 열방출속도(initial heat release rate)와 TMR_{ad} (Time to Maximum rate under adiabatic conditions) 개념으로 추정할 수 있다.

$$TMR_{ad} = \frac{c_p' \cdot R \cdot T_p^2}{q(T_p) \cdot E} \quad (2-20)$$

질문 6 : $MTSR$ 에서 시작된 분해반응의 폭주는 얼마나 빠른가?

$MTSR$ 의 온도는 의도된 공정온도 보다 높으므로 2차 반응이 시작될 수 있다. 제어되지 않은 분해에 의한 2차 반응으로 인하여 추가적인 폭주를 이끌 것이다. 2차 분해반응의 역학(dynamics)은 사고의 가능성(probability)를 결정하는 중요한 역할을 한다. TMR_{ad} (Time to Maximum rate under adiabatic conditions)의 개념은 이 목적을 위해 사용되어진다.

$$TMR_{ad} = \frac{c_p' \cdot R \cdot T_{MTSR}^2}{q(MTSR) \cdot E} \quad (2-21)$$

앞에서 설명한 6가지 핵심 질문은 공정의 열적 안전성에 대한 기본적인 지식임을 인식해야 한다.

4. 폭주반응의 피해크기(Severity)와 가능성(Probability)

일반적으로 위험(risk)은 사고피해의 크기(severity)와 가능성(probability)과의 곱으로 정의 되므로, 위험성 평가(risk assessment)를 위해서는 가능성과 피해크기의 평가가 필요하다. 화학반응공정에서 열적 위험은 공정조건 실패로 인한 폭주반응이다. 그러므로 해당 반응공정에 대한 폭주반응의 피해크기(severity)와 발생 가능성(probability)에 대한 이해가 필요하다.

폭주반응의 피해크기(severity)는 단열온도상승(ΔT_{ad})를 활용하여 <표 2-1>과 같이 세 개 또는 네 개의 레벨로 구분되어진다. 단열온도상승이 클수록 냉각실패 시 반응기의 온도상승 속도는 빨라진다. 특히, 200 K 이상의 단열온도상승에서는 냉각실패 시 반응기의 온도상승은 매우 급격히 일어나며, 50 K 이하의 단열온도상승에서는 반응기 내에 열적 폭발(thermal explosion)은 발생하지 않아 압력상승에 의한 위험이 존재하지 않는다면 사고의 피해크기(severity)는 낮다고 할 수 있다.

<표 2-1> 폭주반응의 사고피해 크기에 대한 평가 기준

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 가능성(Probability)는 시간 스케일(time-scale)로 표현되어지는 TMR_{ad} (Time to Maximum rate under adiabatic conditions)의 개념을 활용하여 <표 2-2>와 같

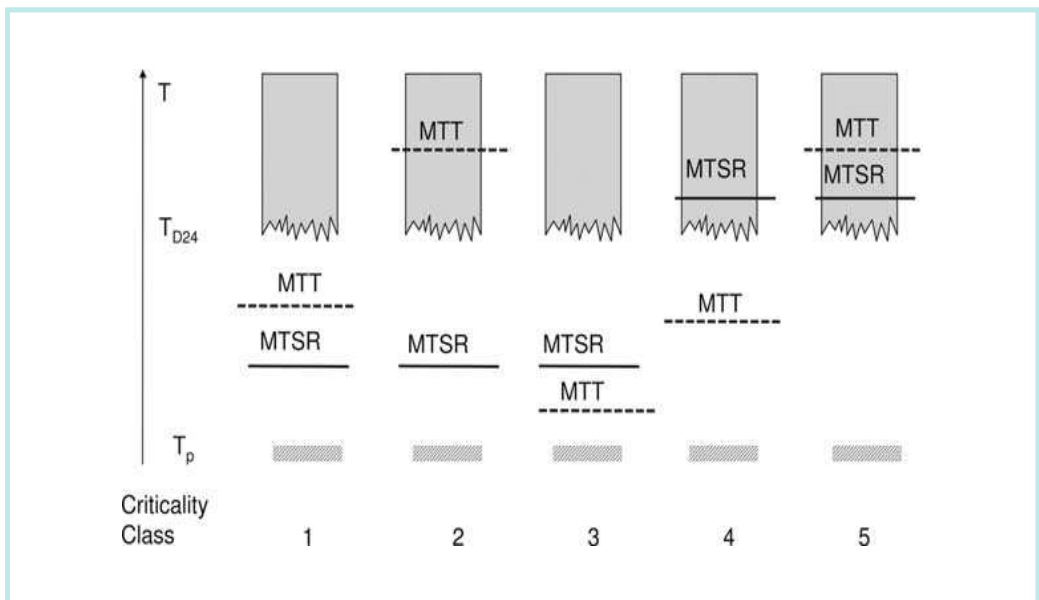
이 세 개 또는 여섯 개의 레벨로 평가되어 질수 있다. 만약 반응기의 냉각실패 후 2차 분해반응으로 인한 매우 빠른 폭주가 일어나기 전에 충분한 시간이 있어 비상조치를 취할 수 있다면 폭주반응의 가능성(probability)은 낮을 것이다. 일반적으로 상업적 크기(industrial scale)의 화학반응에서 TMR_{ad} 가 24시간 보다 길면 폭주반응의 가능성(probability)은 낮다고 고려할 수 있으며, 8시간 보다 짧으면 폭주반응의 가능성(probability)은 높다고 할 수 있다.

<표 2-2> 폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준

Simplified	Extended	TMR_{ad} (hr)
High	Frequent	< 1
	Probable	1 - 8
Medium	Occasional	8 - 24
Low	Seldom	24 - 50
	Remote	50 - 100
	Almost impossible	> 100

5. 열적 위험성에 대한 임계성(Criticality) 평가

[그림 2-5]에서 볼 수 있듯이 공정온도, $MTSR$ 등의 온도레벨(temperature levels)에 따라 반응공정의 열적 위험성에 대한 위험도(criticality)를 평가할 수 있으며, 이로부터 여러 형태의 시나리오를 만들 수 있다. 또한 위험도 등급(criticality classes)은 위험성평가 뿐만 아니라 적절한 위험감소 대책을 선택하기 위한 도구로도 활용할 수 있다. [그림 2-5]에서 T_p 는 공정온도(process temperature), $MTSR$ (Maximum Temperature of the Synthesis Reaction)은 냉각실패 시 합성반응에 의하여 반응기가 도달할 수 있는 최대온도, MTT (Maximum Temperature for technical reasons)는 기술적 근거에 의한 최대온도(개방계 반응시스템에서는 끓는점이 되고, 밀폐계 반응시스템에서는 안전밸브나 파열판의 설정압력으로 반응시스템의 최대허용압력에서의 온도), T_{D24} 는 TMR_{ad} 가 24시간이 되는 온도를 의미한다.



[그림 2-5] 시나리오의 위험도(Criticality) 등급

1) 위험도 등급 1 (Criticality class 1)

반응공정의 온도제어 실패 후 반응기의 온도는 기술적 허용치(technical limit, $MTSR < MTT$)에 도달하지 않고, $MTSR$ 이 T_{D24} 이하로 유지됨으로 분해반응은 촉발될 수 없다. 단지 반응물이 열 축적(heat accumulation) 상태로 오랫동안 유지된다면 MTT 에 다다를 수 있다. 그래서 증발냉각(evaporative cooling)이 추가적이 안전장벽(safety barrier)의 역할을 한다. 위험도 등급 1의 반응공정은 열적 위험성이 낮다. 이 등급에서는 특별한 안전조치가 요구되지 않는다. 그러나 열 축적 조건하에서 반응물이 장시간 유지되어서는 안 된다. 증발냉각이나 비상시 압력완화장치의 설계가 적절한 안전장벽으로 활용할 수 있다.

2) 위험도 등급 2 (Criticality class 2)

반응공정의 온도제어 실패 후 기술적 허용치 ($MTSR < MTT$)에 도달하지 않고, $MTSR < T_{D24}$ 이므로 분해반응은 촉발될 수 없다. MTT 가 T_{D24} 보다 높음에도 불구하고 위험도 등급 1과 유사하다. 만약 반응물이 열 축적 상태에서 장시간 유지되면 분해반응이 발생하고 MTT 에 도달하게 된다. 이 경우 MTT 에서 열방출속도가 매우 높다면 끓는점에 도달하는 것은 위험이 될 수 있다. 반응물이 열 축적 상태에서 장시간 유지되지 않는다면 위험도 등급 2의 반응공정은 열적위험성이 낮다.

열 축적을 피할 수 있다면 특별한 안전조치는 필요하지 않고, 열 축적을 배제할 수 없다면 증발냉각 또는 비상압력완화장치가 안전장벽으로 활용되어야 한다.

3) 위험도 등급 3 (Criticality class 3)

반응공정의 온도제어 실패 후 기술적 허용치($MTSR > MTT$)에 도달하게 되나 $MTSR < T_{D24}$ 이므로 분해반응은 촉발되지 않는다. 이 상황에서 공정의 안전은 MTT 에서 반응의 열방출속도에 의존하게 된다.

그 첫 번째 조치는 증발냉각을 사용하거나 감압을 사용하는 것이다. 증류 시스템은 비상조치의 목적으로 설계되어야 하고 유틸리티 실패 시에도 비상조치의 기능을 가져야 한다. 백업 냉각시스템(backup cooling system), 반응물의 덤핑(dumping) 또는 급냉(quenching)도 사용할 수 있다. 그 대신에 압력완화장치를 사용할 경우 이것은 2상 흐름(two phase flow)

으로 설계가 되어져야 하고 장비 외부로의 반응물 분출을 피하기 위하여 Catch Pot를 설치하여야 한다.

4) 위험도 등급 4 (Criticality class 4)

반응공정의 온도제어 실패 후 기술적 허용치($MTSR > MTT$)에 도달하게 되고 $MTSR > T_{D24}$ 이므로 이론적으로 분해반응은 촉발될 수 있다. 이상황에서 공정의 안전은 MTT 에서의 열방출속도와 분해반응에서의 열방출속도에 의존하게 된다. 증발냉각과 비상 시 압력완화장치가 안전장벽으로 활용 할 수 있다. 위험도 등급 4는 위험도 등급 3과 비슷하지만, 한 가지 커다란 차이점은 기술적 조치(technical measures)가 실패할 경우 2차 분해반응이 촉발된다는 것이다. 따라서 신뢰성 있는 기술적 조치가 요구되며 이것은 위험도 등급 3과 같은 방법으로 설계되어져 한다. 추가적으로 2차 분해반응에 대한 열방출속도를 고려하여야 한다.

5) 위험도 등급 5 (Criticality class 5)

반응공정의 온도제어 실패 후 $MTSR > T_{D24}$ 이므로 2차 분해반응은 촉발될 것이고, 2차 분해반응 동안에 기술적 허용치에 도달하게 된다. 이 경우 MTT 에서 2차 분해반응의 열방출속도가 매우 높아 임계압력증가(critical pressure increase)를 가져오기 때문에 증발냉각이나 압력방출장치가 안전장벽으로 작용을 할 없다. 따라서 위험도 등급 5의 반응공정은 열적위험성이 매우 높다.

위험도 등급 5의 반응-공정에서는 요구되는 반응(desired reaction)과 2차 분해반응 사이에 안전장벽이 없으므로 단지 급냉(quenching)이나 덤핑(dumping)을 사용할 수 없다. 대부분의 분해반응은 높은 에너지를 방출하기 때문에 안전조치의 설계 시 특별한 주의를 기울여야 한다. 폭주반응에 대한 피해크기(severity)나 가능성(probability)을 줄이기 위하여 대안적인 공정설계(alternative design of the process)를 고려할 수도 있다. 대안적인 공정설계로는 미 반응물의 축적량을 줄이기 위해 반회분식 공정의 최적화, 회분식에서 반회분식 공정으로의 변경, 농도의 감소(reduce the concentration), 연속공정(continuous)으로의 변경 등이 있다.

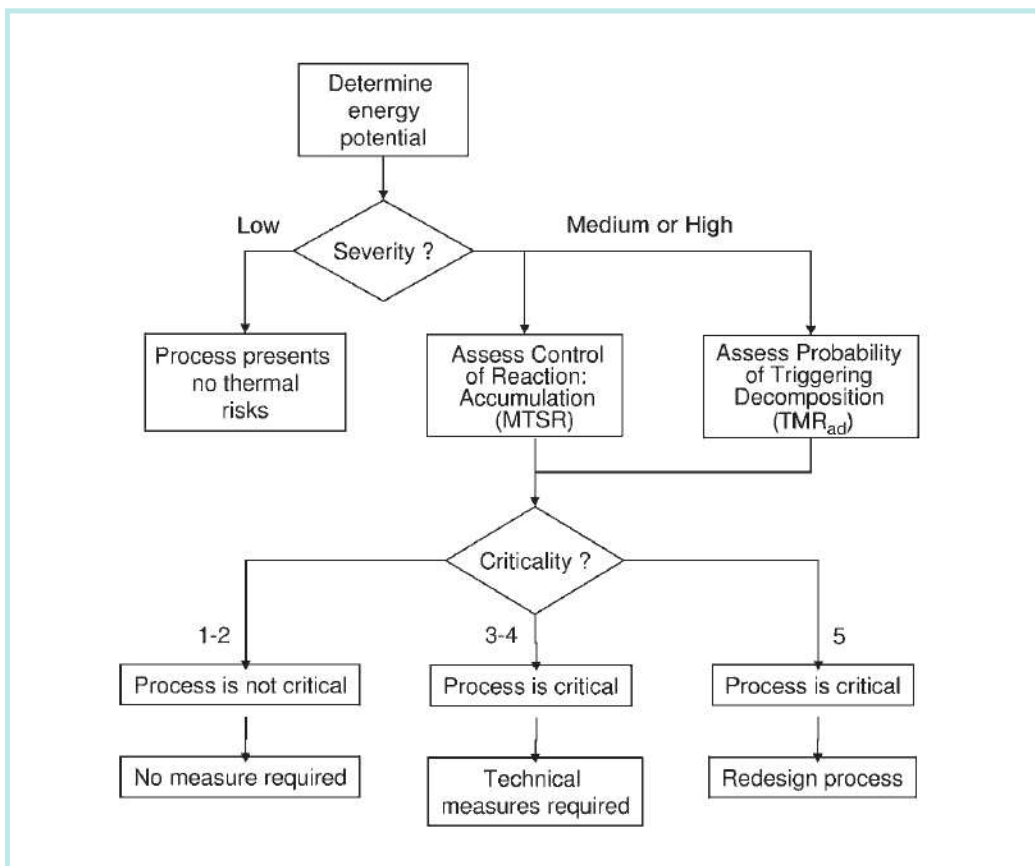
6) 안전장벽(safety barrier)으로서 *MTT* 이용의 고려

위험도 등급 3과 4에 대응되는 시나리오에서 기술적 허용치(technical limit)는 중요한 역할을 한다. 증류나 환류 시스템에서 두 손실(head loss)을 증가시킬 수 있는 반응물의 팽윤(swelling)이나 증발 관(vapor tube)에서의 범람(flooding)의 가능성이 있다면 특별한 주의 기울여야 한다. 응축기는(condenser)는 상대적으로 높은 증발속도(vapor velocity)에서 충분한 용량을 제공하여야 한다. 더 나아가 환류 시스템(reflux system)은 일반적인 모드 실패를 피하기 위하여 독립적인 냉각매체 운전되도록 설계되어야 한다.

밀폐계 반응시스템에서 기술적 허용치는 반응기의 압력완화시스템의 설정압력에 도달하는 온도가 될 것이다. 이 경우 설정압력에 도달하기 전에 반응기의 제어로 감압이 가능할 것이다. 이것으로 제어할 수 있는 온도에서 반응을 완화시킬 수 있다.

6. 열적 위험성평가 절차

반응기의 냉각실패에 대해 기술된 6개의 핵심 질문은 화학반응공정의 열적 위험성 평가와 확인을 도와준다. 그 첫 번째 단계는 평가의 기초로 활용되고 이해가 쉽게 되도록 냉각실패 시나리오를 결정하는 것이다. [그림 2-6]에서 제안된 절차는 실험실에서 데이터 결정의 측면을 고려하여 가혹도(severity)와 가능성(probability)을 분리하여 제안된 것이다. 두 번째 단계는 위험을 감소시키기 위한 조치(measures)의 설계(design) 및 선택을 돕기 위하여 임계성 등급을 결정하는 것이다.



[그림 2-6] Criticality index를 사용한 열적 위험성평가 절차

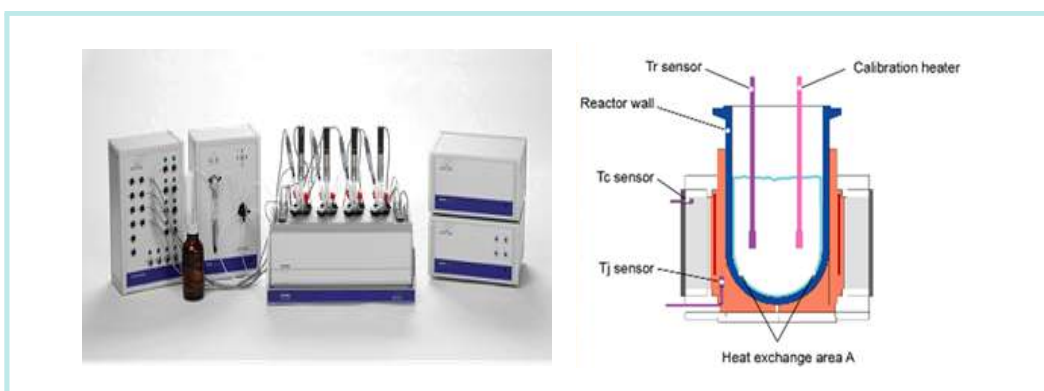
III. 실험 장비 및 방법

1. 소규모 반응열량계(MM ; MultiMax Reaction Calorimeter)

1) 실험장비

교반속도에 따른 열적 위험성평가를 실시하여 교반 제어실패에 따른 폭주반응의 진행 형태를 실험적 조사에 사용된 MutiMax reactor system은 스위스 Mettler Tolledo사에서 제작한 소형 반응열량계의 일종으로 [그림 3-1]에 나타내었다. 이 장치는 4개의 개별적인 소형반응기 블록이 들어 있는 반응기 박스(reactor box)와 고압반응 시스템, 상압반응 시스템, 원료투입 시스템, pH 제어 및 추적 시스템 등으로 구성되어 있다. 반응기 내의 교반기는 pitched paddle type으로서 교반속도는 100 ~ 1500 rpm 까지 조절이 가능하다. 반응기 내의 온도는 반응기 내부온도(T_r)와 재킷(jacket) 측 온도(T_j)를 측정하여 제어한다. 냉각은 냉매를 사용하고 가열은 전기적 가열 시스템을 사용한다. 이때 재킷의 온도 범위는 0 °C ~ 180 °C이다. 상압반응기의 재질은 유리이며 용량은 50 ml이다. 4개의 반응기를 동시에 작동 시킬 수 있으므로 반응인자에 대한 열적 특성 조사 등에 유용하게 사용될 수 있는 실험장치이다.

열량은 반응물과 재킷의 온도차($T_r - T_j$)를 측정하고 calibration heater에 의해 측정된 총괄열전달계수(U)와 열교환면적(A)을 이용하여 계산되어진다.



[그림 3-1] 소규모 반응열량계(MultiMax Reaction Calorimeter)

2) 실험방법 및 조건

반응기에 투입되는 총 질량이 40 g이 되도록 에폭시수지 39.2 g을 계량하여 유리 반응기에 투입한 후 반응온도 100 ℃까지 승온을 실시한다. 에폭시수지가 완전히 녹은 것을 확인한 후 pitched paddle type의 교반기로 100, 300, 600 rpm의 속도로 교반을 실시하면서 안정제인 4-Methoxyphenol 0.6 g을 반응기에 투입하여 완전히 녹인다. 반응열 계산을 위한 총괄열전달계수와 열교환면적을 구하기 위하여 Calibration heater을 작동시키고 반응온도가 안정화 된 후 촉매인 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol(DMP30) 0.2 g을 10분 간격으로 3회 분할 투입하여 에폭시수지 homopolymerization 반응을 진행시켰다. 반응이 종료된 후 실험장비의 Software를 이용하여 반응열 등을 계산하였다.

2. 가속속도열량계(ARC ; Accelerating Rate Calorimeter)

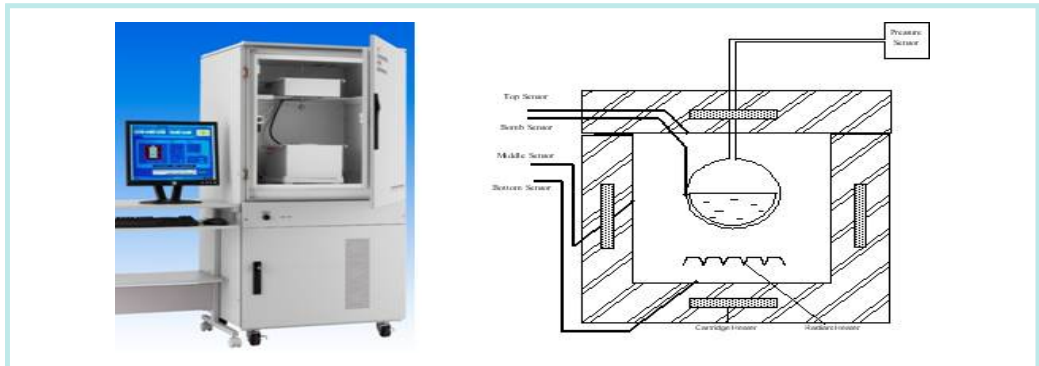
1) 실험장비

에폭시수지 homopolymerization 반응공정에서 원하는 반응(desired reaction)의 단열상승온도(adiabatic temperature rise)과 반응 생성물의 분해반응에 의한 반응기의 압력상승 위험성을 조사하기 위한 실험에 사용된 가속속도열량계(ARC)는 단열열량계로 영국의 THT(Thermal Hazard Technology)사에서 제작한 실험장치로 [그림 3-2]에 나타내었다.

가속속도열량계(ARC)는 단열조건에서 물질의 열 안정성을 측정하는 장비로 발열개시온도, 시간에 따른 온도변화, 시간 및 온도에 따른 압력변화, self heating rate, TMR(Time to Maximum Rate) 등을 측정할 수 있다. 시료가 투입되는 bomb의 용량은 10 ml이며 재질은 Hastelloy, Titanium 등 다양하다. 장비의 운전모드는 Heat-Wait-Seek이며, 발열의 detection sensitivity는 0.01 ℃/min 또는 0.02 ℃/min를 사용한다. 가속속도열량계(ARC)의 사양을 <표 3-1>에 나타내었다. 단열열량계에서 얻어지는 모든 측정값들은 bomb의 열손실(thermal inertia)을 반영하기 위하여 phi factor를 사용하여 보정되어야 한다. 식 (3-1)과 식 (3-2)에 의하여 phi factor와 최종온도를 구할 수 있다.

$$\Phi = \frac{M_r \cdot c'_{pr} + M_{cell} \cdot c'_{p,cell}}{M_r \cdot c'_{pr}} = 1 + \frac{M_{cell} \cdot c'_{p,cell}}{M_r \cdot c'_{pr}} \quad (3-1)$$

$$T_f = T_0 + \Phi \cdot \Delta T_{ad} \quad (3-2)$$



[그림 3-2] 가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)

<표 3-1> 가속속도열량계(ARC)의 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(0 ~ 600) °C
압력 범위	(0 ~ 200) bar
Sensitivity	0.002 °C/min exotherm onset detection
Adiabatic tracking	20 °C/min
Bomb 용량	10 ml
Control mode	heat-wait-seek, ramping, isothermal

2) 실험방법 및 조건

가속속도열량계 실험에 사용된 시료는 실제 반응공정에서 적용되는 중량비를 사용하여 샘플 bomb에 총 반응 혼합물이 4.5 g이 되도록 원료물질을 직접 투입하여 사용하였다. 샘플 bomb는 반응 혼합물의 교반을 위하여 실험용 일자형 마그네틱 스펀바가 들어 있는 Hastelloy 재질을 사용하였다.

반응 혼합물이 투입된 bomb를 가속속도열량계(ARC)에 장착한 후, <표 3-2>와 같이 (100 ~ 450) °C의 온도범위, Heat-Wait-Seek의 운전모드, 0.02 °C/min의 발열 Detection Sensitivity, 5 °C의 Heat step temperature로 가속속도열량계(ARC)의 실험조건을 설정하여 실험을 실시하였다.

<표 3-2> 가속속도열량계(ARC) 실험조건

구 분	실험 조건
Bomb material	Hastelloy (10 ml)
Temperature range	(100 ~ 450) °C
Operation mode	heat - wait - seek
Heat step temperature	5 °C
Thermal detection sensitivity	0.02 °C/min
Wait time	10 min
sample mass	5 g

3. 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA)

1) 실험장비

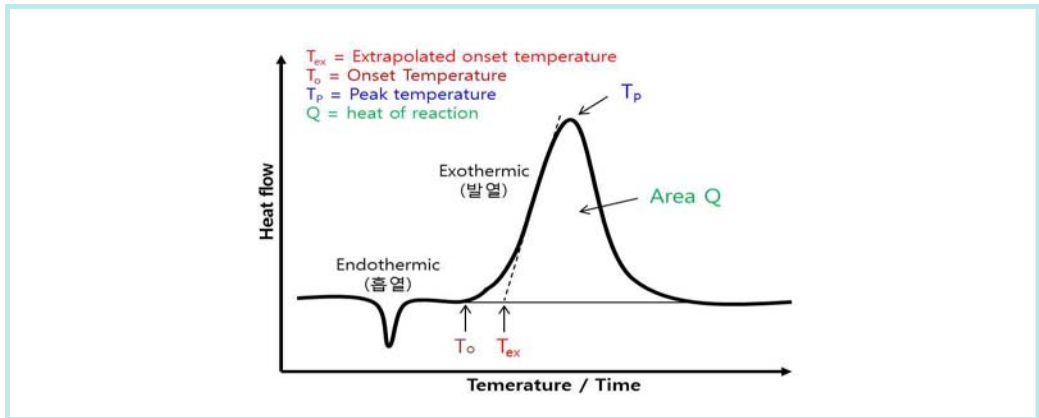
열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉, 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 3-3>과 같다. 본 위험성평가에서는 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 사용하여 에폭시수지 homopolymerization 반응으로 얻어진 생성물에 대한 열 안정성을 조사하였다.

<표 3-3> 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	ΔL (%)	m

시차주사열량계(DSC)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화

시키면서 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 $\text{mW} \cdot \text{s}$ 나 mJ 로 나타낸다. [그림 3-3]에서 볼 수 있듯이 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.



[그림 3-3] DSC에 실험에 의한 시료의 열유속 예시

본 위험성평가에서 사용된 시차주사열량계(DSC)는 스위스의 METTLER TOLEDO사에서 제작한 실험장비로 [그림 3-4]에 나타내었다. 본 시차주사열량계(DSC)는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measure cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, $(-90 \sim 30)^\circ\text{C}$ 의 작동범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다. Measure cell의 사양은 <표 3-4>에 나타내었다.



[그림 3-4] 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimeter)

<표 3-4> 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

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성 비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, Mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생된 가스를 정성분석 할 수 있다.

본 위험성평가에 사용된 열중량분석기(TGA)는 스위스의 METTLER TOLEDO사에서 제작한 실험장비로 [그림 3-5]에 나타내었다. 열중량분석기(TGA)는 Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28~150) °C의 작동범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있고 사양은 <표 3-5>과 같다.



(a) TGA

(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 3-5] 열중량분석기(TGA, Thermo gravimetric analysis)

<표 3-5> 열중량분석기(TGA) 사양

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

2) 실험방법 및 조건

시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 이용한 에폭시수지 homopolymerization 반응의 생성물에 대한 열 안정성 조사는 소규모 반응열량계(MultiMax Reaction Calorimeter) 실험에서 얻어진 반응 생성물을 시료로 사용하였다.

시차주사열량계(DSC) 실험의 경우 시료용기는 Stainless steel 재질의 high pressure crucible를 사용하였으며, 시료용기에 시료를 담은 후 sealing tool을 이용하여 밀봉하였다. 2 mg의 시료를 5 °C/min의 승온속도로 50 ~ 500 °C의 온도범위에서 열 안정성 실험을 수행하였다.

열중량분석기(TGA) 실험의 경우 시료용기는 Alumina(Aluminum oxide) 재질의 개방형 pan을 사용하였으며, 시료용기에 7 mg의 시료를 담아 실험장비에 넣은 후 질소 분위기에 서 5 °C/min의 승온속도로 50 ~ 750 °C의 온도범위에서 열 안정성 및 열중량분석 실험을 수행하였다.

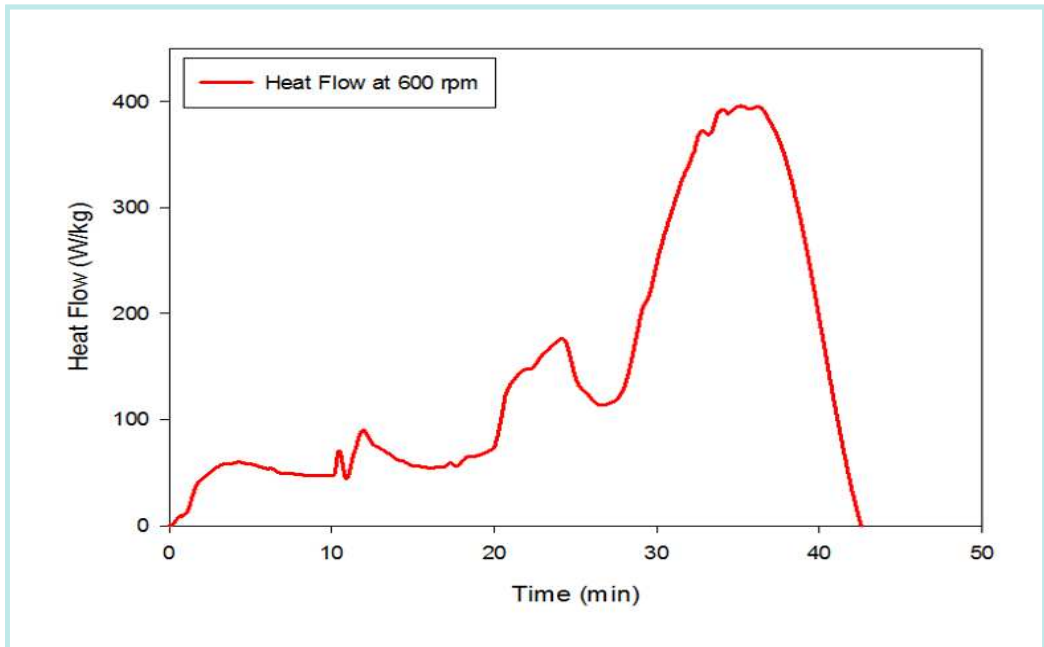
IV. 결과 및 고찰

1. 교반속도에 따른 열적 위험성평가

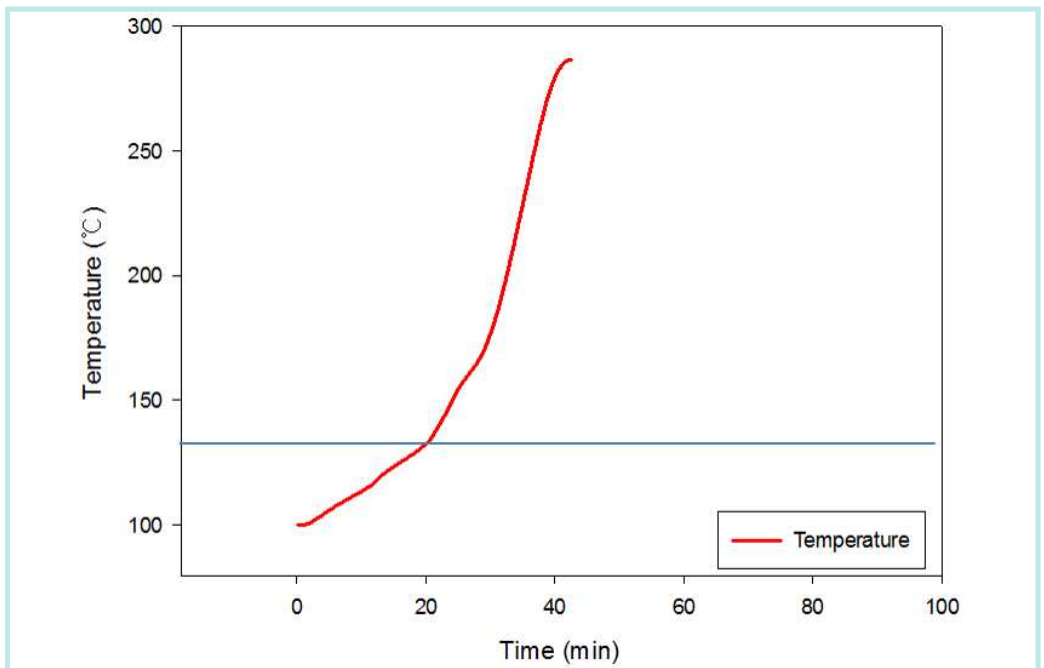
소규모 반응열량계(MM)를 이용하여 에폭시수지 homopolymerization 반응의 교반속도에 따른 열적 위험성평가를 실시하여 교반 제어실패에 의한 폭주반응 진행 형태를 실험적으로 조사하였다.

에폭시수지 homopolymerization 반응 실험을 위하여 반응원료인 에폭시수지(Diglycidyl ether of bisphenol A), 안정제인 4-Methoxyphenol, 촉매인 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol를 실제공정의 질량비와 절차에 따라 반응기에 투입한 후 반응온도 100 °C, pitched paddle 형태의 교반기에 의한 600 rpm의 교반속도로 실시한 실험결과를 [그림 4-1]과 [그림 4-2]에 나타내었다. [그림 4-1]은 촉매인 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol이 투입된 후 시간에 따른 열 흐름(heat flow)를 나타낸 그림이며, [그림 4-2]는 에폭시수지 homopolymerization 반응의 이상 발열반응에 의한 반응기의 냉각실패에 따른 반응기 온도 변화 경향을 나타낸 그림이다. 반응기의 냉각실패에 따른 반응기의 온도 변화 경향은 반응시간에 따라 발생하는 반응열이 외부로 열교환이 이루어지지 않고 반응기의 온도를 상승시킨다는 가정을 하여 계산된 값이며, 이는 실제 반응 또는 중합공정에서 폭주반응에 의한 냉각실패가 발생할 경우 최악의 사고 시나리오로 선정되어 진다.

[그림 4-1]에서 볼 수 있듯이 촉매인 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol가 첫 번째로 투입된 후 약 3분이 경과된 시점에서 57 W/kg의 열방출속도를 나타내었으며, 촉매가 두 번째 투입된 후 2분(반응시간 약 12분)이 경과된 시점에서 약 90 W/kg의 열방출속도를 나타내어 사고공정에서 사용된 반응기의 최대열제거속도(약 80 W/kg)를 초과하는 현상이 나타남을 알 수 있었다. 촉매가 세 번째 투입된 후 15분(반응시간 약 35분)이 경과된 시점에서 약 396 W/kg의 열방출속도를 나타내어 해당 반응에서의 최대열방출속도로 측정되었다. 전체적인 반응시간으로 보면 반응시작 20분 후인 세 번째 촉매투입 시점에서부터 폭주반응으로 진행되는 것을 알 수 있다. 또한 반응열은 약 372 J/g으로 측정되었으며, 반응열에 의한 단열상승온도($\Delta T_{ad,rx}$)는 약 186 °C로 계산되었다.



[그림 4-1] 교반속도 600 rpm에서의 시간에 따른 열 유속



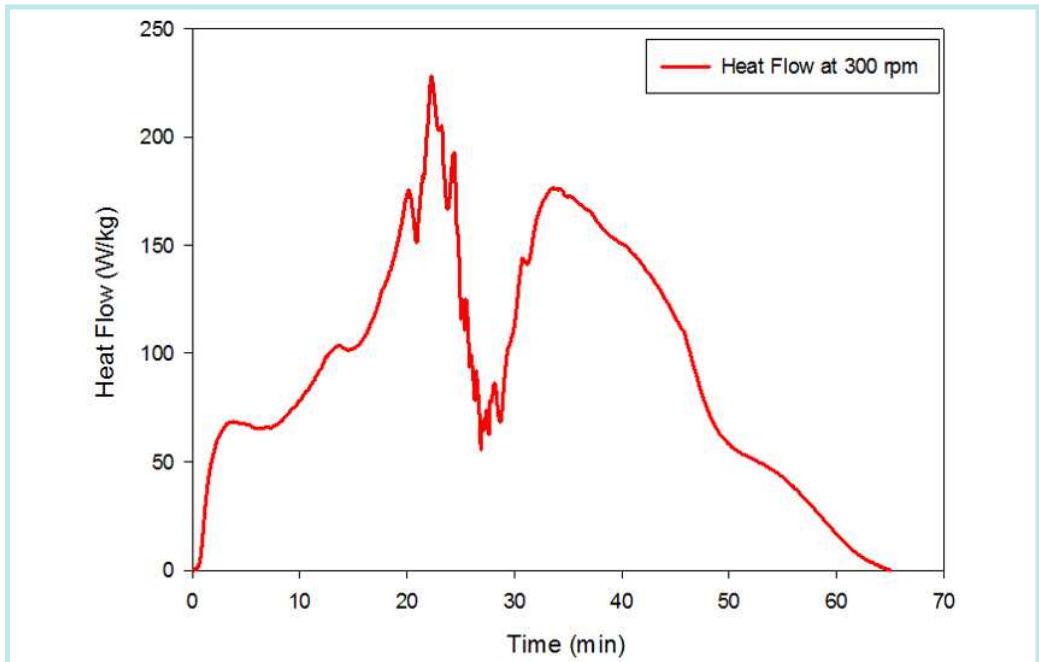
[그림 4-2] 폭주반응에 의한 시간에 따른 반응기의 온도 경향(교반속도 600 rpm)

[그림 4-2]에서 볼 수 있듯이 촉매인 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol를 투입 후 교반속도 제어실패 또는 냉각실패가 발생하면 약 40분 이내에 반응기의 온도는 반응온도와 단열상승온도(약 186 °C)의 합으로 계산되어지는 MTSR(Maximum Temperature of the Synthesis Reaction)인 286 °C에 도달할 수 있는 것으로 나타났다. 또한 반응시작 후 20분 경과 시점까지 상대적으로 완만한 온도상승을 보이다가 20분 이후(세 번째 촉매 투입)부터 급격한 온도상승이 발생하는 것으로 나타났다. 급격한 온도상승이 나타나는 시점에서의 반응기 또는 반응물의 온도는 약 130 °C로 나타났다. [그림 4-1]과 [그림 4-2]의 결과로부터 폭주반응으로 진행될 수 있는 급격한 온도상승을 억제하기 위해서는 반응기 또는 반응물의 온도가 130 °C에 도달하기 전에 안전조치가 이루어져야 한다는 것을 알 수 있다.

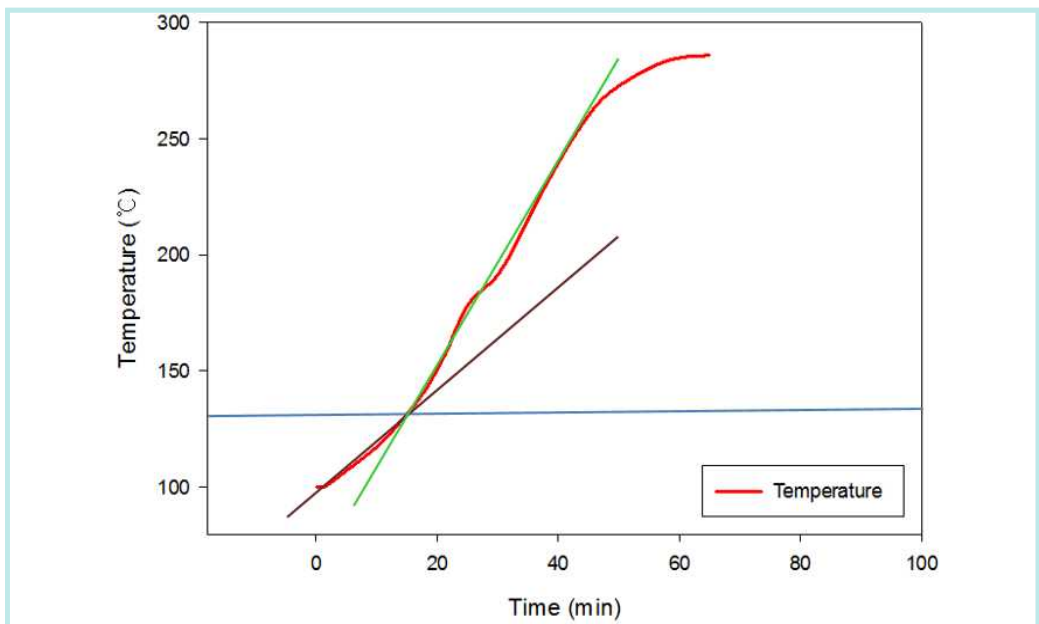
에폭시수지 homopolymerization 반응 실험을 위하여 반응원료인 에폭시수지(Diglycidyl ether of bisphenol A), 안정제인 4-Methoxyphenol, 촉매인 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol를 실제공정의 질량비와 절차에 따라 반응기에 투입한 후 반응온도 100 °C, pitched paddle 형태의 교반기에 의한 300 rpm의 교반속도로 실시한 실험결과를 [그림 4-3]과 [그림 4-4]에 나타내었다. [그림 4-3]은 촉매인 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol이 투입된 후 시간에 따른 열 흐름(heat flow)를 나타낸 그림이며, [그림 4-2]는 에폭시수지 homopolymerization 반응의 이상 발열반응에 의한 반응기의 냉각실패에 따른 반응기 온도 변화 경향을 나타낸 그림이다.

[그림 4-1]에서 볼 수 있듯이 촉매인 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol가 첫 번째로 투입된 후 약 3분이 경과된 시점에서 66 W/kg의 열방출속도를 나타내었으며, 촉매가 두 번째 투입된 후 3분(반응시간 약 13분)이 경과된 시점에서 약 100 W/kg의 열방출속도를 나타내어 사고공정에서 사용된 반응기의 최대열제거속도(약 80 W/kg)를 초과하는 현상이 나타남을 알 수 있었다. 촉매가 세 번째 투입된 후 2분(반응시간 약 22분)이 경과된 시점에서 약 228 W/kg의 열방출속도를 나타내어 해당 반응에서의 최대열방출속도로 측정되었다. 전체적인 반응시간으로 보면 반응시작 10분 후인 두 번째 촉매투입 시점에서부터 폭주반응으로 진행되는 것을 알 수 있다. 또한 교반속도 600 rpm에서의 반응조건과 동일하게 반응열은 약 372 J/g으로 측정되었으며, 반응열에 의한 단열상승온도($\Delta T_{ad,rx}$)는 약 186 °C로 계산되었다.

[그림 4-4]에서 볼 수 있듯이 촉매인 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol를 투입 후 교반속도 제어실패 또는 냉각실패가 발생하면 약 70분 이내에 반응기의 온도는 반응온도와

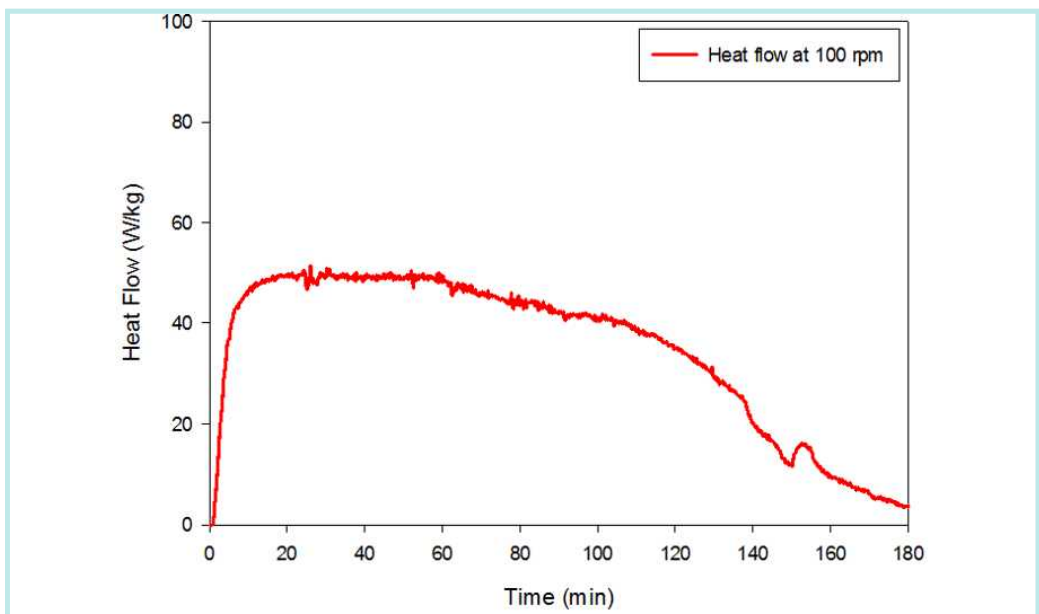


[그림 4-3] 교반속도 300 rpm에서의 시간에 따른 열 유속



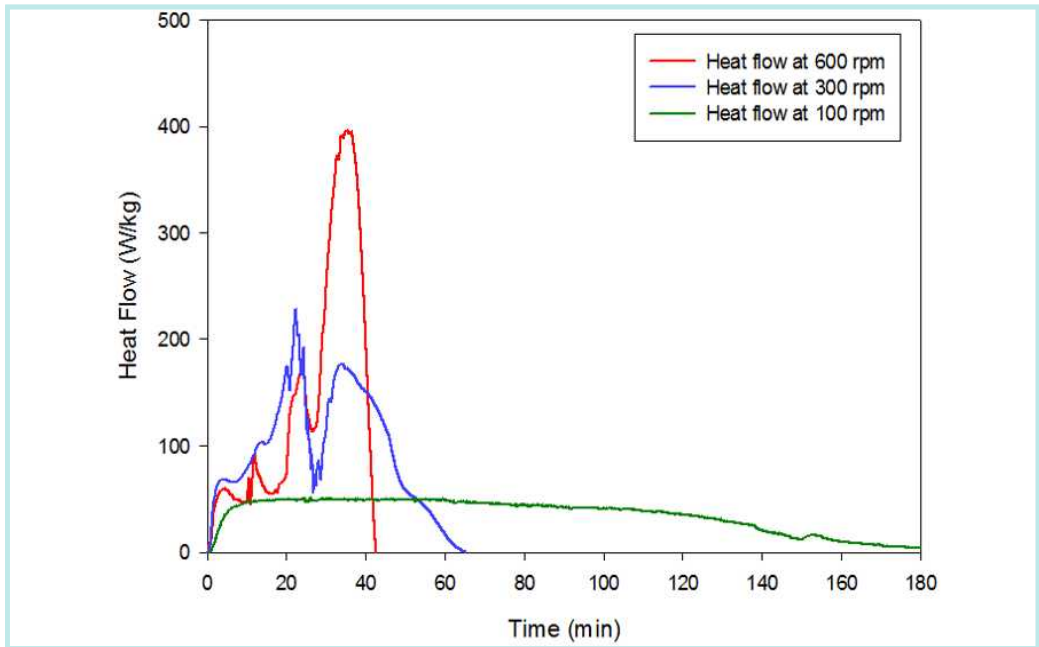
[그림 4-4] 폭주반응에 의한 시간에 따른 반응기의 온도 경향(교반속도 300 rpm)

단열상승온도(약 186 °C)의 합으로 계산되어지는 MTSR(Maximum Temperature of the Synthesis Reaction)인 286 °C에 도달할 수 있는 것으로 나타났다. 또한 반응시작 후 15분 경과 시점까지 상대적으로 완만한 온도상승을 보이다가 15분 이후부터 급격한 온도상승이 발생하는 것으로 나타났다. 급격한 온도상승이 나타나는 시점에서의 반응기 또는 반응물의 온도는 약 130 °C로 나타났다. [그림 4-3]과 [그림 4-4]의 결과로부터 폭주반응으로 진행될 수 있는 급격한 온도상승을 억제하기 위해서는 반응기 또는 반응물의 온도가 130 °C에 도달하기 전에 안전조치가 이루어져야 한다는 것을 알 수 있다.

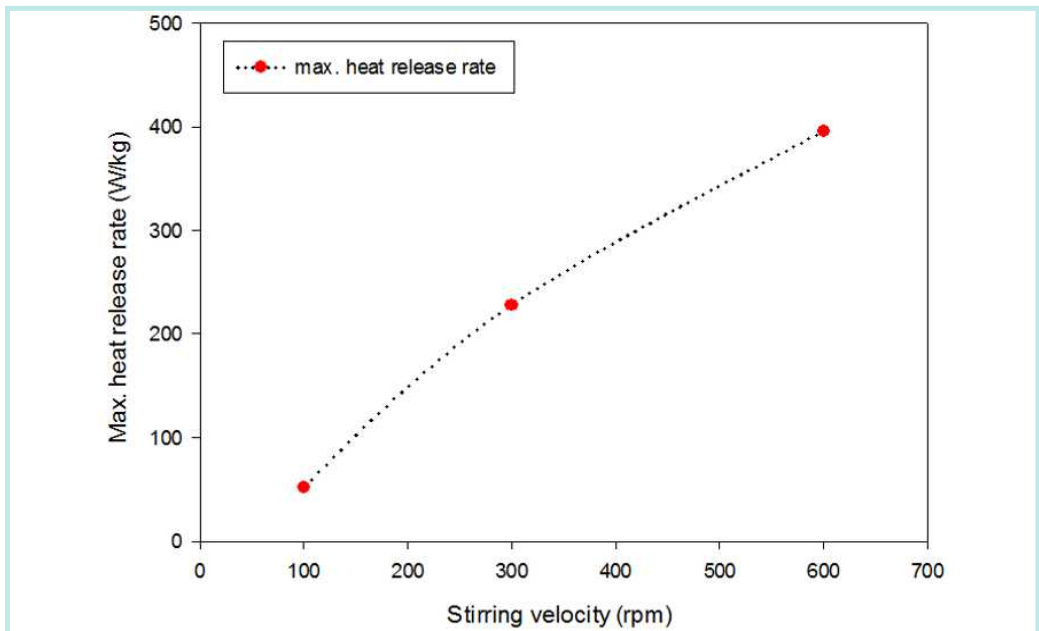


[그림 4-5] 교반속도 100 rpm에서의 시간에 따른 열 유속

에폭시수지 homopolymerization 반응 실험을 위하여 반응원료인 에폭시수지(Diglycidyl ether of bisphenol A), 안정제인 4-Methoxyphenol, 촉매인 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol을 실제공정의 질량비와 절차에 따라 반응기에 투입한 후 반응온도 100 °C, pitched paddle 형태의 교반기에 의한 100 rpm의 교반속도로 실시한 실험결과를 [그림 4-5]에 나타내었다. [그림 4-3]은 촉매인 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol이 투입된 후 시간에 따른 열 흐름(heat flow)를 나타낸 그림으로 최대열방출속도가 52 W/kg으로 이상 발열반응 없이 안정적으로 반응이 진행됨을 알 수 있다. 또한



[그림 4-6] 교반속도에 의한 시간에 따른 열 유속



[그림 4-7] 교반속도에 따른 최대열방출속도

반응열은 396 J/g으로 측정되었으며, 반응열에 의한 단열상승온도($\Delta T_{ad,rx}$)는 약 194 °C로 계산되었다. 이는 교반속도 600, 300 rpm의 반응조건에서의 반응열 및 단열상승온도에 비하여 약 6.5 % 높게 나타난 것으로, 실제 급격한 폭주반응으로 진행된 교반속도 600, 300 rpm에서의 실험에서보다 이상 발열반응이 없이 안정적으로 반응이 진행된 100 rpm의 실험에서 반응 전환율이 더 높아 발생하는 현상으로 판단된다.

[그림 4-6]은 에폭시수지 homopolymerization 반응의 교반속도에 따른 반응진행 특성을 비교하기 위하여 교반속도에 따른 열 유속을 나타내는 그림이며, [그림 4-7]은 각각의 교반속도에서 발생하는 최대열방출속도를 나타낸 그림이다.

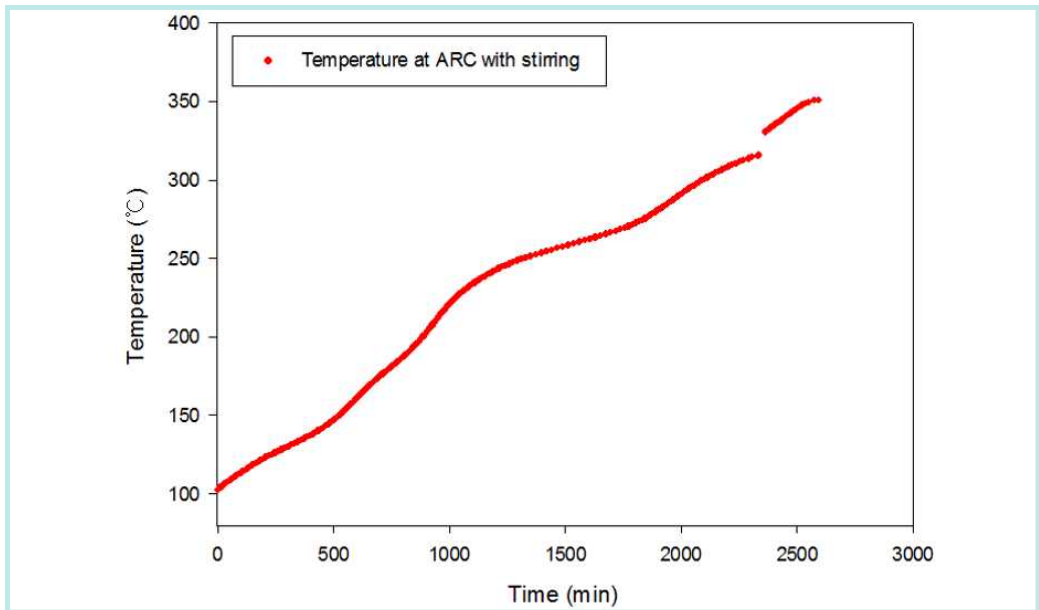
[그림 4-6]에서 볼 수 있듯이 교반속도가 반응속도를 결정하는 중요한 인자임을 알 수 있으며, 교반속도 제어 실패시 에폭시수지 homopolymerization 반응공정은 폭주반응으로 진행될 수 있음을 알 수 있다. 또한 [그림 4-7]에서 볼 수 있듯이 교반속도 600, 300, 100 rpm에서의 최대열방출속도는 각각 396, 228, 52 W/kg로 나타나 교반속도가 중요한 반응 인자임을 알 수 있다. 사고가 발생한 반응기의 최대열제거속도는 약 80 W/kg 이하이므로 폭주반응 진행을 억제하고 안정적인 반응을 진행하기 위한 적정 교반속도는 100 rpm 이하임을 알 수 있다. 교반속도에 대하여 주의해야 할 점은 반응기의 용량 및 교반기의 형태에 따라 적정 교반속도가 달라진다는 점이다. 따라서 에폭시수지 homopolymerization 반응공정에서 교반속도 제어 실패에 의한 이상 발열반응이 발생하지 않도록 하기 위해서는 실제 사업장에서 사용되는 반응기의 용량과 교반기의 형태에 따른 적정 교반속도를 찾아내어 공정에 적용하여야 한다.

2. 반응 생성물의 분해반응에 의한 열적 위험성평가

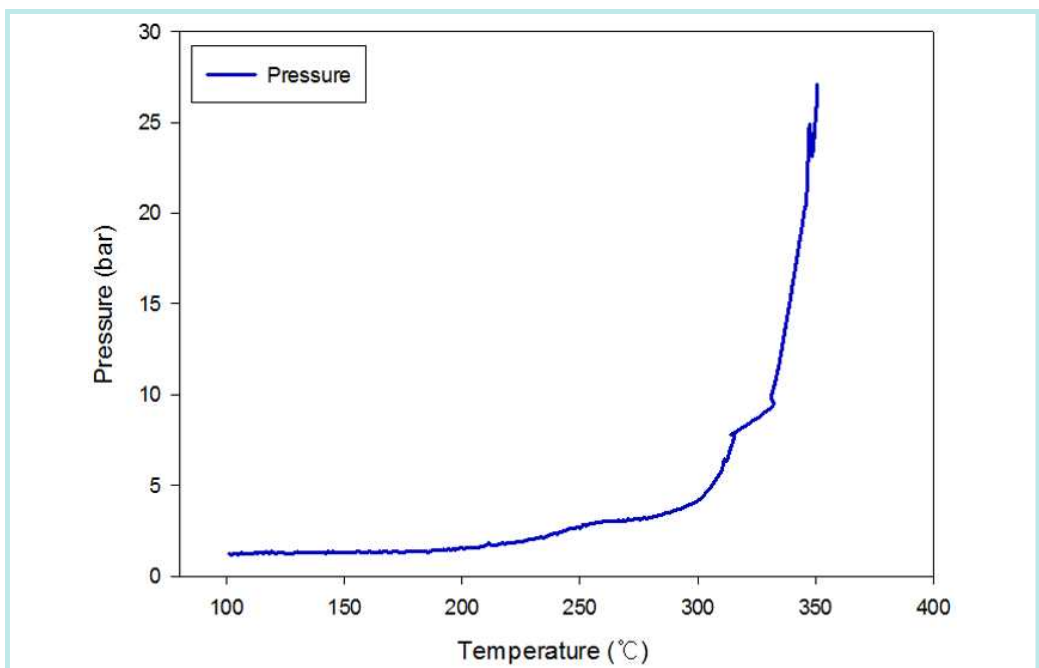
에폭시수지 homopolymerization 반응 생성물의 분해반응에 의한 열적 위험성평가를 단열열량계인 가속속도열량계(ARC), 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA)를 이용하여 수행하였다. 가속속도열량계(ARC) 실험은 에폭시수지, 안정제, 촉매를 bomb에 투입하여 반응온도 100 °C에서 교반과 함께 homopolymerization 반응을 진행시킨 후 생성물의 분해 반응에 의한 열 안정성을 조사하였다. 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA) 실험은 소규모 반응열량계(MM) 실험에서 얻어진 반응 생성물을 이용하여 분해반응에 의한 열 안정성을 조사하였다.

[그림 4-8] ~ [그림 4-10]은 가속속도열량계(ARC) 실험에서 얻어진 bomb의 온도 및 압력 변화를 나타낸 그림이다. [그림 4-8]에서 볼 수 있듯이 에폭시수지 homopolymerization 반응의 급격한 반응진행 현상은 나타나지 않았다. 이는 가속속도열량계 실험장비의 특성 및 반응물질의 높은 점도로 충분한 교반이 이루어지지 않아 발생하는 현상으로 사료된다. 발열개시온도는 100°C와 330 °C에서 발생하였으며, 첫 번째 발열구간의 단열상승온도는 215 °C로 나타나 최종온도는 315 °C로 계산되었고, 두 번째 발열구간의 단열상승온도는 22 °C로 최종온도는 352 °C로 계산되었다. 이는 소규모 반응열량계(MM)에서 얻어진 단열상승온도보다 20 °C 높은 값으로 생성물의 분해반응에 의한 것으로 판단되어 진다. [그림 4-9]에서 볼 수 있듯이 bomb의 압력은 200 °C ~ 250 °C의 온도구간에서 약 3 bar까지 완만하게 상승이 이루어지나, 270 °C 이후에서는 급격한 압력상승이 이루어져 약 27 bar까지 도달하는 것을 알 수 있다. 이는 250 °C 이후에서 발생하는 생성물의 분해반응에 의한 가스 생성으로 발생하는 현상으로 여겨진다. 또한 가속속도열량계(ARC) bomb의 온도와 압력을 함께 나타낸 [그림 4-10]에서 보면 250 ~ 270 °C의 온도구간에 반응 생성물의 분해가 발생한다는 것을 보다 명확하게 알 수 있다.

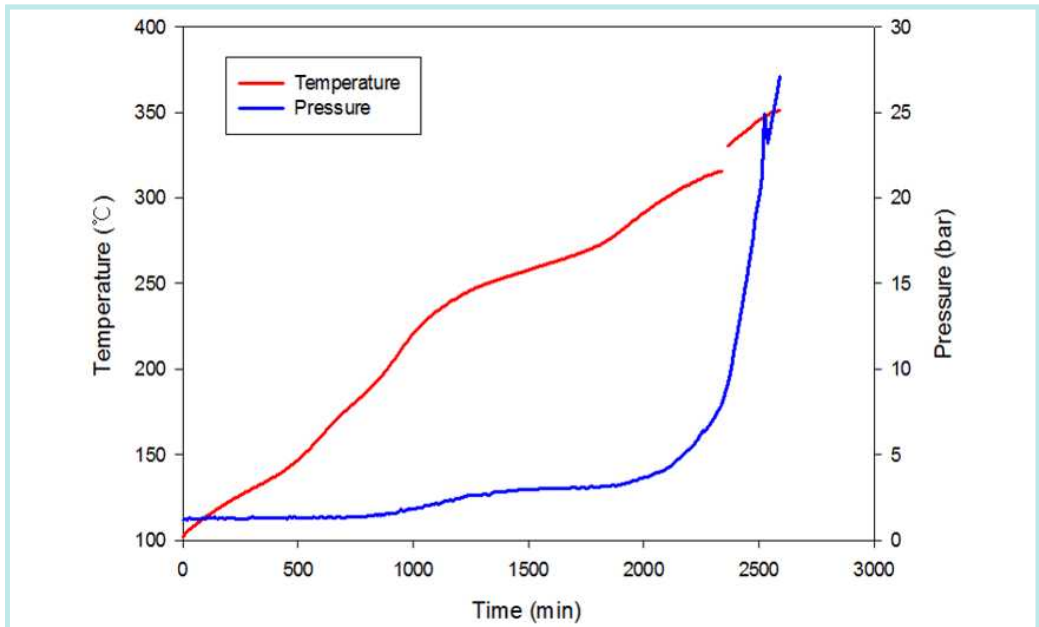
[그림 4-11]은 반응 생성물에 대한 열 안정성을 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 이용하여 얻은 실험결과를 나타낸 그림이다. [그림 4-11]의 시차주사열량계의 실험결과에서 볼 수 있듯이 50 ~ 500 °C의 온도구간에서 두 개의 발열피크가 발생한다는 것을 알 수 있다. 첫 번째 발열은 253 ~ 327 °C의 온도범위에서 발생하였으며, 두 번째 발열은 386 ~ 458 °C의 온도범위에서 발생하였다. 열중량분석기 실험결과에서는 50 ~ 800°C의 온도범위에서 세 구간으로 분리되어 중량이 감소하는 것으로 나타났다. 첫 번째



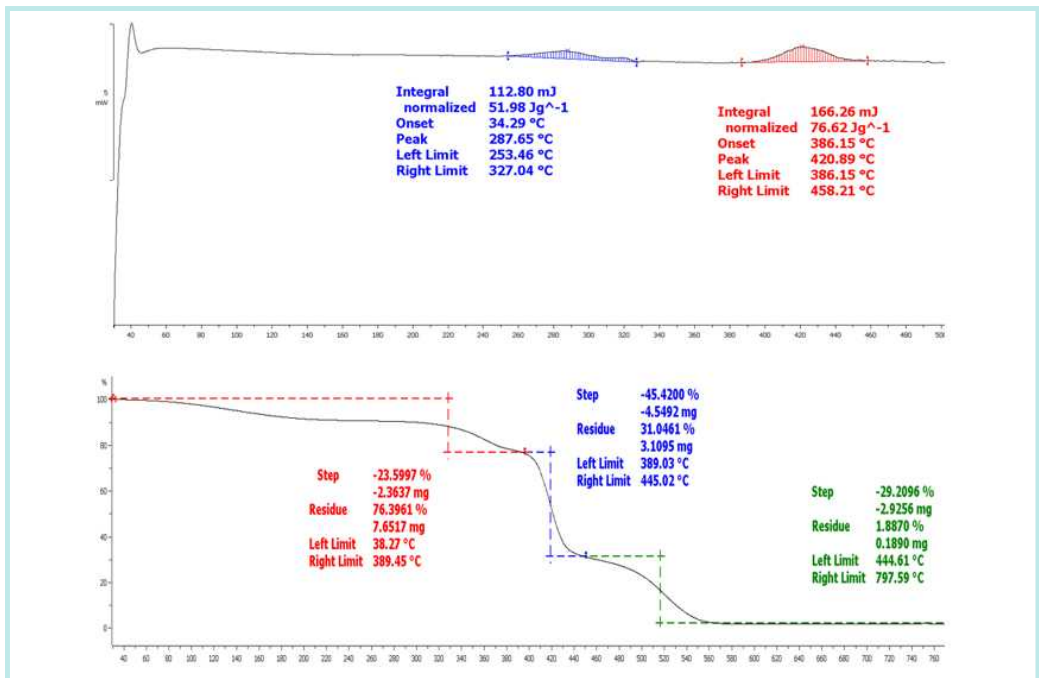
[그림 4-8] 가속속도열량계 bomb의 시간에 따른 온도 변화(교반실시)



[그림 4-9] 가속속도열량계 bomb의 시간에 따른 압력 변화(교반실시)



[그림 4-10] 가속속도열량계 bomb의 시간에 따른 온도 및 압력 변화(교반실시)

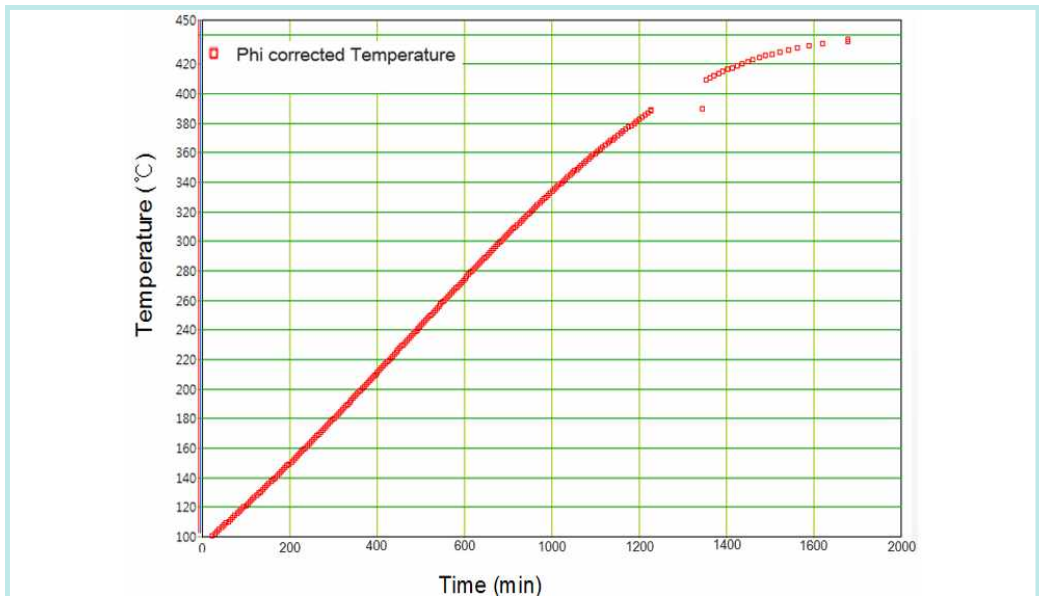


[그림 4-11] DSC와 TGA에 의한 반응 생성물의 열안정성 실험 결과

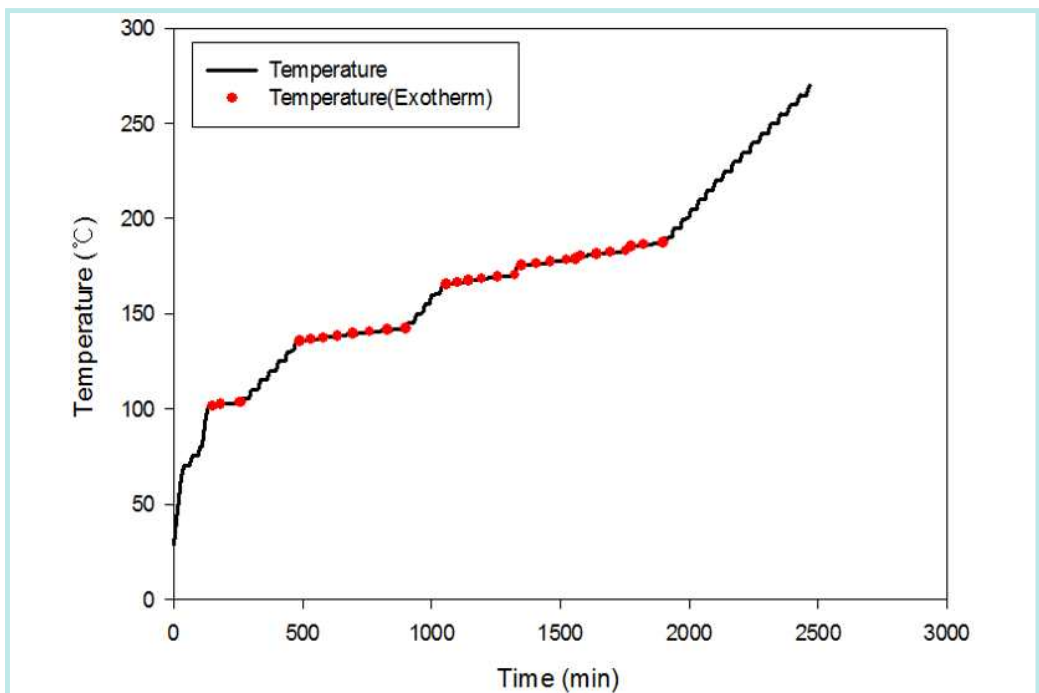
중량감소 구간은 50 ~ 389 °C의 온도범위에서 전체중량의 약 24 %가 감소하였으며, 두 번째 중량감소 구간은 389 ~ 445 °C의 온도범위에서 전체중량의 약 45 %가 감소하였고 세 번째 중량감소 구간은 445 ~ 800 °C의 온도범위에서 전체중량의 약 29 %가 감소하였다. 여기서 첫 번째 중량감소 구간이 시차주사열량계 실험의 첫 번째 발열구간과 가속속도열량계의 실험에서 급격한 압력상승이 발생한 온도구간에서 발생하였다는 것을 알 수 있다. 이는 반응 생성물의 분해반응이 250 °C 부근에서 일어나며 분해반응으로 생성된 가스에 의하여 반응기의 압력이 상승할 수 있다는 것을 보여준다고 할 수 있다.

[그림 4-11]은 반응 생성물에 대한 열 안정성을 시차주사열량계(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 이용하여 얻은 실험결과를 나타낸 그림이다. [그림 4-11]의 시차주사열량계의 실험결과에서 볼 수 있듯이 50 ~ 500 °C의 온도구간에서 두 개의 발열피크가 발생한다는 것을 알 수 있다. 첫 번째 발열은 253 ~ 327 °C의 온도범위에서 발생하였으며, 두 번째 데이터에 Phi factor 1.35를 적용하여 얻어진 결과값을 그림으로 나타낸 것이다. [그림 4-12]에서 볼 수 있듯이 첫 번째 발열구간의 단열상승온도는 약 290 °C까지 상승하여 최종온도는 약 390 °C까지 도달하게 된다. 이는 반응 생성물의 열 안정성을 실험한 시차주사열량계(DSC) 실험결과와 두 번째 발열구간까지 도달할 수 있는 온도이며, 또한 열중량분석기(TGA) 실험결과와 두 번째 중량감소 구간에 도달할 수 있는 온도로서 열적 위험성은 더 커지는 것을 알 수 있다.

[그림 4-12]는 가속속도열량계(ARC) bomb에 에폭시수지, 안정제, 촉매를 실제 공정에서 적용하는 질량비로 투입한 후 교반을 실시하지 않고 실험한 결과를 나타낸 그림이다. [그림 4-12]에서 볼 수 있듯이 발열개시는 100, 135, 165, 175 °C 네 구간에서 발생하였으나, 각각의 발열개시온도에서 단열상승온도는 모두 10 °C 이하로 아주 낮게 나타났다. 이는 에폭시수지 homopolymerization 반응에서 교반이 중요한 반응인자라는 것을 보여주는 것이다.



[그림 4-12] ARC bomb의 시간에 따른 온도변화(Phi factor 적용)



[그림 4-13] 가속속도열량계 bomb의 시간에 따른 온도 및 압력 변화(교반 미실시)

3. 에폭시수지 homopolymerization 반응공정의 열적 위험성평가

에폭시수지 homopolymerization 반응공정에서 폭주반응에 대한 사고피해 크기(severity of runaway reaction)와 가능성(probability of runaway reaction) 그리고 열적 위험성에 대한 위험도 등급(criticality classes)을 평가하기 위하여 필요한 데이터를 <표 4-1>에 나타내었다. 여기서 기술적 근거에 의하여 허용할 수 있는 최대온도 MTT(maximum temperature for technical reasons)는 반응기에 설치된 파열판(rupture disk)의 설정압력(1.98 bar)에 도달할 때의 온도로 설정하였으며, 가속속도열량계의 실험결과인 온도에 따른 bomb의 압력변화를 나타낸 [그림 4-9]에서 산출하였다. 또한 286 °C인 MTSR이 반응 생성물의 분해개시온도 253 °C를 초과하므로 TMR_{ad}_decomposition reaction을 1시간 이하, T_{D24}를 286 °C이하로 설정하였다.

<표 4-1> 열적 위험성평가에 필요한 자료

구 분	값
반응공정 온도 (°C)	100
단열상승온도_desired reaction (°C)	186
단열상승온도_decomposition reaction (°C)	<50
MTSR_desired reaction (°C)	286
반응 생성물의 분해개시온도 (°C)	253
TMR _{ad} _desired reaction (hr)	<1
TMR _{ad} _decomposition reaction (hr)	<1
T _{D24} _decomposition reaction (°C)	<286
MTT (°C)	220

먼저, 에폭시수지 homopolymerization 반응공정의 원하는 반응(desired reaction)에서 교반속도 제어실패에 따라 발생할 수 있는 폭주반응의 피해크기(severity of runaway reaction)는 <표 2-1>에 의하여 단열상승온도가 186 °C이므로 Medium에 해당되며, 반응 생성물의 분해반응에 의한 폭주반응의 피해크기(severity of runaway reaction)는 단열상

승온도가 50 °C 이하이므로 Low에 해당되나 압력상승에 의한 위험성은 높다고 할 수 있다.

에폭시수지 homopolymerization 반응공정의 원하는 반응(desired reaction)에서 교반속도 제어실패에 따라 발생할 수 있는 폭주반응의 발생 가능성(probability of runaway reaction)은 <표 2-2>에 의하여 $TMR_{ad_desired\ reaction}$ 이 1시간 이하이므로 High에 해당되며, 또한 반응 생성물의 분해반응에 의한 폭주반응 발생 가능성(probability of runaway reaction)도 $TMR_{ad_decomposition\ reaction}$ 이 1시간 이하이므로 High에 해당된다.

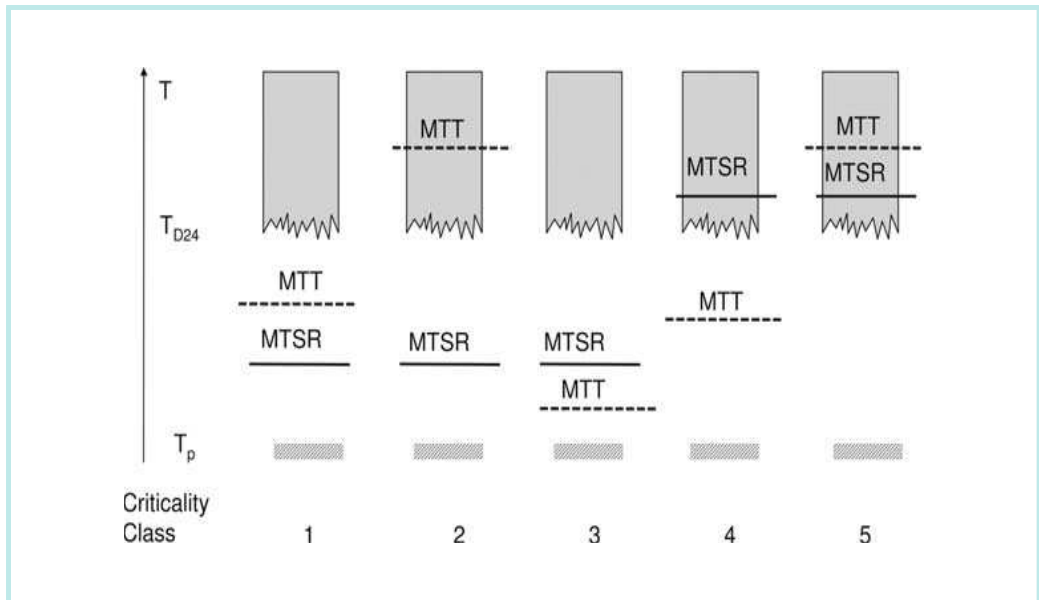
에폭시수지 homopolymerization 반응공정의 위험도 등급(criticality classes)은 MTSR(286 °C)이 MTT(220 °C)와 $T_{D24_decomposition\ reaction}$ (286 °C이하)를 초과하므로 4 등급에 해당되어 기술적 안전대책이 요구되는 단계로 분류된다.

<표 2-1> 폭주반응의 사고피해 크기에 대한 평가 기준

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

<표 2-2> 폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준

Simplified	Extended	TMR_{ad} (hr)
High	Frequent	< 1
	Probable	1 - 8
Medium	Occasional	8 - 24
Low	Seldom	24 - 50
	Remote	50 - 100
	Almost impossible	> 100



[그림 2-5] 시나리오의 위험도(Criticality) 등급

V. 사고원인 추정 및 예방대책

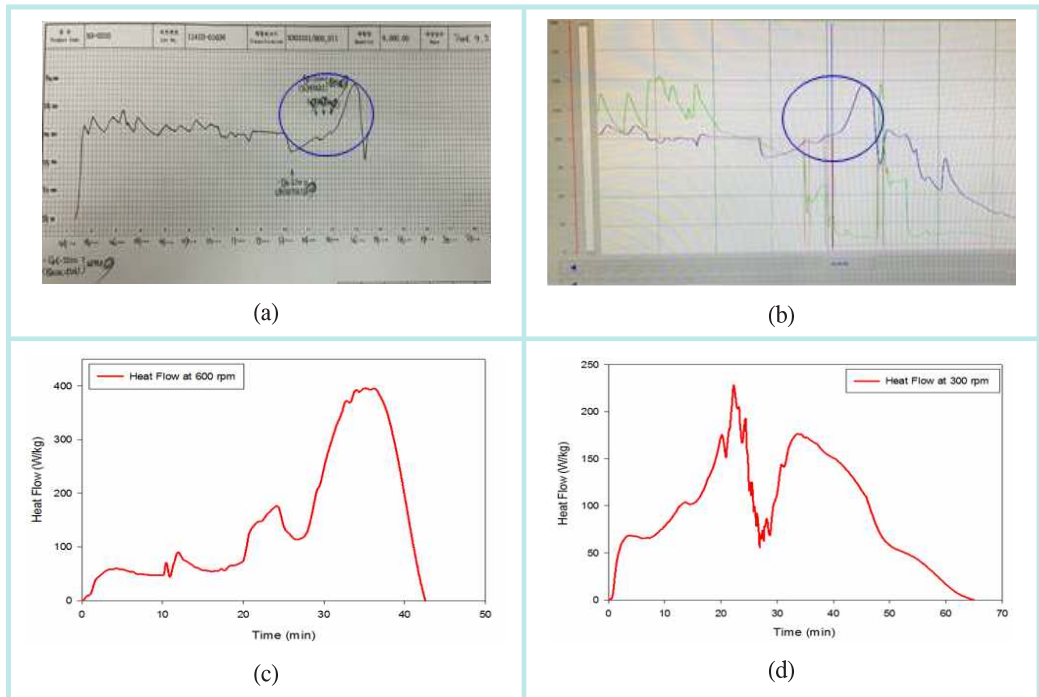
1. 사고원인 추정

에폭시수지 homopolymerization 반응공정에서 발생한 이상 발열반응에 대한 원인을 추정하기 위하여 사고 발생 시 반응기의 온도진행 추이와 소규모 반응열량계(MM) 실험에서 교반속도 제어실패 시 발생하는 열 유속(heat flow)을 [그림 5-1]에 나타내었다. [그림 5-1]에서 볼 수 있듯이 사고 발생 시 반응기 온도 진행 추이와 교반속도 제어실패에 따른 열 유속 추이가 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 교반속도가 에폭시수지 homopolymerization 반응의 중요한 반응인자라는 것을 실험적으로 증명된 것으로 볼 때 반응 진행을 위해 촉매를 투입한 후 교반속도 제어 실패로 이상 발열반응이 발생한 것으로 추정할 수 있다.

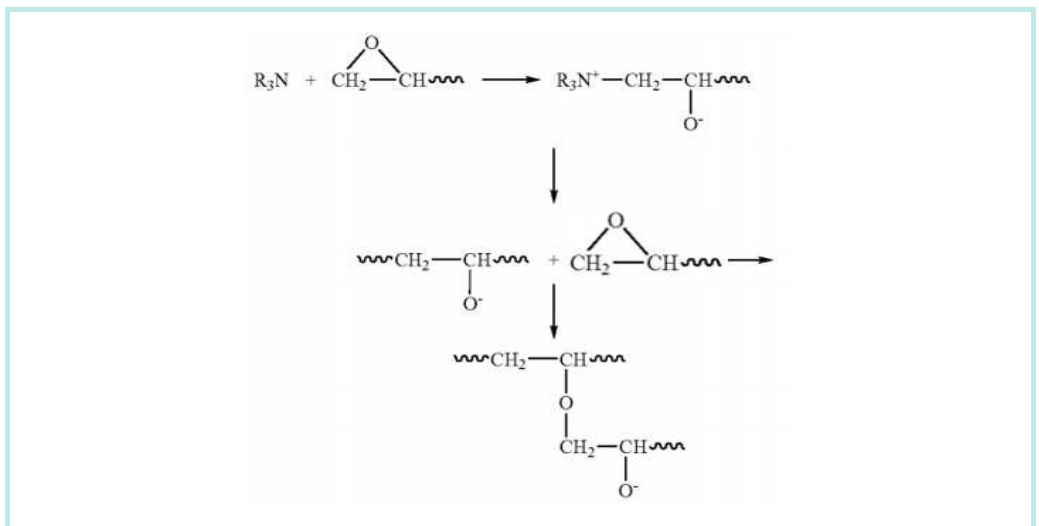
또한 역으로 교반속도가 안전운전지침에 따라 제어되었을 경우 수동으로 투입(인력으로 투입)되는 촉매가 과량 투입 또는 분할 투입시기의 단축으로 이상 발열반응이 발생할 가능성도 있다. 이는 homopolymerization 반응 진행을 위하여 투입되는 촉매(3차 아민)가 반응의 활성화에너지를 낮춰 주는 역할이 아닌 [그림 1-3]의 반응식과 같이 직접 반응에 참여하는 물질이기 때문에 과량 투입 또는 분할 투입 시기의 단축으로 이상 발열반응이 발생할 수 있다고 할 수 있다.

2. 동종재해 예방대책

반응 또는 중합공정에서 이상 발열반응 발생에 따른 폭주반응 진행을 억제하기 위한 가장 중요한 반응 또는 중합공정에서 발생할 수 있는 이상 발열반응을 초기에 감지하여 반응억제제 등을 투입하여 반응을 중단시키는 것이다. 즉 반응 또는 중합공정에서 발생한 이상 발열반응에 대한 안전조치의 시기가 아주 중요하다는 것이다. 폭주반응의 특성 상 이상 발열반응 발생 초기에 안전조치가 이루어지지 않고, 반응을 제어할 수 있는 임계점을 경과한 후 반응을 억제하기 위한 안전조치는 무의미하다고 할 수 있으며 사고피해 최소화를 위한 조치가 진행되어야 한다.



[그림 5-1] 사고 발생시 반응기의 온도진행 추이(a, b)와 소규모 반응열량계(MM) 실험에서 교반속도 제어 실패 시 발생하는 열 유속 추이(c, d)



[그림 1-3] 에폭시수지 homopolymerization 반응식

에폭시수지 homopolymerization 반응공정에서 발생할 수 있는 이상 발열반응으로 인한 동종 화학사고 발생을 예방하기 위하여 에폭시수지 homopolymerization 반응의 열적 위험성평가 실험결과 등을 반영한 예방대책을 다음과 같이 제시할 수 있다.

첫째, 에폭시수지 homopolymerization 반응의 열적 위험성평가 실험결과로부터 해당반응은 교반속도가 반응속도를 결정하는 중요한 인자라는 것과 반응기 또는 반응물의 온도가 130 ℃에 도달하기 전에 안전조치가 이루어져야 한다는 것을 알 수 있었다. 교반속도가 반응을 지배하는 중요한 인자라는 것은 교반속도를 이용하여 초기 안전조치를 실시할 수 있다는 것을 의미한다. 즉, 반응기 또는 반응물의 온도가 소규모 반응열량계(MM) 실험으로부터 얻어진 단열상승온도 186 ℃의 약 5 %인 10 ℃ 상승하여 110 ℃에 도달하면 교반이 자동으로 중지되어 반응 진행을 억제할 수 있는 인터락(interlock)을 설치함으로써 이상 발열반응에 의한 폭주반응을 예방할 수 있을 것이다. 교반 정지에도 반응기 또는 반응물의 온도가 지속적으로 상승할 경우 반응온도 130 ℃ 이전에 반응억제제 투입설비에서 반응억제제가 자동으로 반응기 내부로 투입되면서 교반이 실시되도록 하여야 이상 발열반응에 의한 폭주반응을 예방할 수 있다. 여기서 주의할 점은 반응억제제 선정시 130 ℃ 이상의 끓는점을 갖는 물질을 선정하여야 한다는 것이다. 또는 반응억제제 투입설비 대신 반응물의 높은 점도를 고려하여 냉각을 위한 반응기의 자켓과 별도로 반응기 내부에 비상 냉각 코일을 설치하고 반응온도가 130 ℃에 도달할 경우 자동으로 작동될 수 있는 방안도 검토될 수 있다.

둘째, 에폭시수지 homopolymerization 반응공정에서 아민촉매 투입이 완료되고 이상 발열반응이 발생하여 교반정지 등으로 폭주반응을 억제한 후 반응공정 재가동시에는 교반속도의 재설정이 필요하다. 즉, 아민촉매가 전량 투입된 상태이므로 표준운전조건의 교반속도로 운전할 경우 교반속도에 민감한 homopolymerization 반응은 또다시 이상 발열반응을 일으킬 수 있다. 따라서 이상 발열반응 억제 후 반응공정을 재가동 할 경우에는 반응시간이 증가하여 생산성이 낮아지더라도 표준운전조건의 교반속도보다 현저히 낮은 교반속도로 운전하여야 한다.

셋째, 에폭시수지 homopolymerization 반응공정에 사용되는 아민촉매의 과량 투입과 분할 투입 시기가 단축되지 않도록 하여야 한다. 따라서 아민촉매가 정확한 양과 시기에 투입될 수 있도록 아민촉매의 투입설비를 자동화로 개선하여야 한다. 자동화 설비가 어려울 수동으로 아민촉매를 투입할 경우 촉매 투입량에 적당한 Scale을 가진 저울을 사용하고 분할 투입되는 아민촉매의 투입시기가 단축되지 않도록 근로자 교육을 실시하여야 한다.

VI. 요약 및 결론

본 위험성평가는 에폭시수지 homopolymerization 반응에서 발생한 이상 발열반응에 대한 열적 위험성평가를 소형반응열량계(MultiMax), 가속속도열량계(ARC), 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA)를 이용하여 실시하고, 그 결과를 관련 사업장 등에 제공함으로써 에폭시수지 homopolymerization 반응공정에서 발생할 수 있는 폭주반응에 의한 동종 화학사고를 예방하기 위한 안전대책 수립 시 기술자료로 활용하고자 실시한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 에폭시수지 homopolymerization 반응은 교반속도가 반응속도를 지배할 수 있는 중요한 반응인자로 나타났다.
- 2) 소규모 반응열량계(MM) 실험으로부터 에폭시수지 homopolymerization 반응이 이상 발열반응으로 인한 폭주반응으로 진행되지 않는 교반속도는 100 rpm 이하로 나타났지만, 해당 반응공정의 적정 교반속도는 반응기의 용량과 교반기의 형태에 따라 달라지므로 사업장에서 사용되는 반응기의 용량과 교반기의 형태에 따른 적정 교반속도를 찾아내어 공정에 적용하여야 한다.
- 3) 소규모 반응열량계(MM) 실험으로부터 교반속도 600, 300, 100 rpm에서의 최대열방출속도는 각각 396, 228, 52 W/kg으로 나타났으며, 폭주반응을 보인 600, 300 rpm에서의 단열상승온도는 186 °C로 측정되어 MTSR은 약 286 °C로 계산되었다.
- 4) 소규모 반응열량계(MM) 실험으로부터 교반제어 실패로 이상 발열반응이 발생하여 폭주반응으로 진행될 경우 반응온도가 130 °C로 상승하기 전에 안전조치가 이루어져야 하는 것으로 나타났다.
- 5) 가속속도열량계(ARC) 실험으로부터 에폭시수지 homopolymerization 반응의 단열상승온도는 215 °C 측정되어 최종온도는 315 °C로 계산되었으며, 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA) 실험결과로부터 가속속도열량계 실험결과의 단열상승온도 구

간에는 반응생성물의 분해반응도 포함되어 반응기의 압력상승 위험성이 존재하는 것으로 나타났다.

- 6) 에폭시수지 homopolymerization 반응은 교반속도 등의 제어 실패로 폭주반응이 진행되어 반응 억제 등의 안전조치가 이루어지지 않을 경우, 원하는 반응(desired reaction) 구간에서의 폭주반응에서 생성물의 분해반응에 의한 압력상승으로 이어지는 위험상황이 발생하는 것으로 나타났다.
- 7) 에폭시수지 homopolymerization 반응공정의 열적 위험성평가 결과 severity는 원하는 반응(desired reaction)과 분해반응(decomposition reaction) 구간에서 각각 medium과 low로 나타났으며, 분해반응에서 발생할 수 있는 압력상승으로 인한 위험성은 상당히 큰 것으로 나타났다. 그리고 probability는 원하는 반응(desired reaction)과 분해반응(decomposition reaction) 구간 모두에서 high로 나타났다.
- 8) 에폭시수지 homopolymerization 반응공정의 열적 위험도 등급은 기술적 안전대책이 요구되는 4등급으로 평가되었다.
- 9) 사고가 발생한 에폭시수지 homopolymerization 반응공정에서 발생한 이상 발열반응의 발생원인은 실험결과로부터 교반속도 제어실패, 촉매 과다투입 또는 분할투입 시기 단축으로 추정할 수 있었다.
- 10) 에폭시수지 homopolymerization 반응의 열적 위험성평가 실험결과와 사고원인 추정으로부터 이상 발열반응으로 인해 발생할 수 있는 폭주반응을 예방하기 위한 단계별 안전조치를 제시할 수 있었다.

참고문헌

1. ○○○ 반응기사고 동향보고(2보), 한국산업안전보건공단, 2014
2. Francis Stoessel(2008), "Thermal safety of chemical processes", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim.
3. Francis Stoessel (2009), Planning protection measure against runaway reactions using criticality classes", Process Safety and Environmental Protection, Vol. 87, pp. 105-112.
4. J.M. Zaldivar et. al.(2003), "A general criterion to define runaway limits in chemical reactors", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 16, pp. 187-200.

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질연구센터
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부장)
 - 연구원 : 한인수 (연구위원, 화학물질연구센터)
이정석 (연구원, 화학물질연구센터)
손 문 (연구원, 화학물질연구센터)
오수현 (연구원, 화학물질연구센터)
이형섭 (실장, 전문기술실)
 - 연구기간 : 2017. 6. ~ 2017. 10.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

에폭시수지 homopolymerization 반응의 열적 위험성평가

2017-연구원-947

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질연구센터
 - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장 김장호
 - 발 행 일 : 2017년 10월 31일
 - 주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - 전 화 : 042) 869-0333
 - F A X : 042) 863-9002
 - Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
-