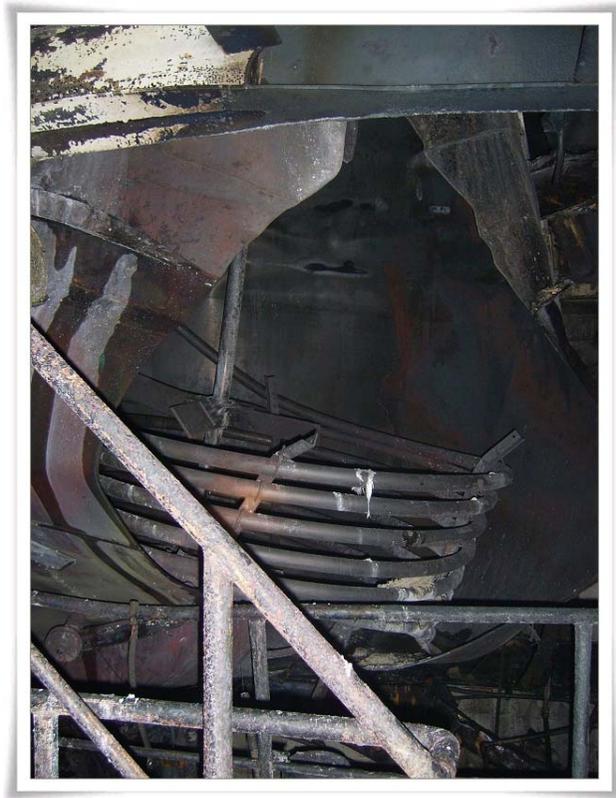


PART 1

- 시멘트 혼화제 제조공정 -
에스테르화 반응공정의 폭주반응 위험성평가



차 례

I. 서 론	5
1. 개요 및 목적	5
2. 사고 및 공정 개요	5
3. 평가범위 및 내용	12
II. 시험 장비 및 방법	13
1. 자동실험반응기(MultiMax Reactor System)	13
III. 결과 및 고찰	17
1. 자동실험반응기 시험 결과	17
IV. 요약 및 결론	23
1. 요약	23
2. 반응폭주 위험성평가	23
3. 연구과제 수행에 따른 추가적인 결론	24

I. 서론

1. 개요 및 목적

충남 소재 (주)○○사업장에서 에스테르화 반응기 교체에 따른 공정안전보고서를 충남지도원 중대산업사고예방센터 기술지원팀에 제출하여 심사를 요구하였다. 충남지도원 중방센터는 본 공정이 2006년 3월 20일에 발생한 폭발사고의 공정으로서 화학적 폭발 사고의 원이 규명이 제대로 이루어지지 않은 상태로 제출되어 공정안전보고서 심사에서 부적합 판정을 내렸다. 심사의견에서 에스테르화반응의 반응폭주 가능성에 대한 위험성평가 등이 필요하다는 지적사항이 있었다.

이에 충남지도원 중방센터에서는 공정안전보고서 심사 및 사고원인규명을 위한 에스테르화반응의 폭주반응 위험성평가를 화학물질안전보건센터에 의뢰하였다. 동 공정에 대해서 위험성연구팀에서는 보유하고 있는 실험 장비를 활용하여 사업장에서 사용하는 원료, 촉매, 중합금지제로 동일한 공정운전조건으로 에스테르화 반응 실험을 수행하여 폭주반응에 대한 가능성을 평가하고자 하였다.

2. 사고 및 공정 개요

1) 사고개요

(1) 개요

2006년 3월 20일(월) 14시 37분경 (주)○○에서 교반기 과부하로 인해 반응물을 임시 호스로 배출하는 과정에서 화재가 발생하였다.

(2) 사고내용

- 가) 2006년 3월 20일 10시 30분경 반응기 교반기의 과부하 Alarm 발생(반응물의 점도증가로 인하여 교반기 과부하 걸림)
- 나) 교반기 중단 후 Off-Spec. 반응물 배출 결정
- 다) 에스테르화 반응기 하부 3" Flexible Hose를 제거하고 일반 Hose를 연결
- 라) 반응기 하부 Process Air 배관의 1" 밸브 Open
- 마) 2006년 3월 20일 14시 37분 에스테르화 반응기 하부에 설치한 임시 Hose를 통하여 Off-Spec. 반응물이 배출되는 과정에서 반응기 폭발하여 화재 발생
- 바) 화재에 의하여 공장 생산동 2,500 m²가운데 800여 m²가 소실되었으나 작업 중인 근로자들은 안전하게 대피함

(3) 사고공정 및 설비개요

- 가) 반응기 설계조건
 - 원료 : Methacrylic acid(MAA) 및 Polyethyleneglycol Methyl Ether
 - 제품 : 에스테르화물
 - 반응압력 : 상압
 - 반응온도 : 90 ~ 150 °C
- 나) 반응기 설계조건
- 다) 설계압력 : 3 kg/cm² g/F.V
- 라) 설계온도 : 150 °C
- 마) 재질 : SUS304
- 바) 반응기 안전장치 : 파열압력 3 kg/cm² g인 파열판 설치

2) 공정개요

(1) 공정의 분류

가) 본 공정은 시멘트 혼화제를 제조하는 공정으로서 에스테르화 반응공정, 중합반응공정, 중화반응 공정, 반제품 검사, 첨가제 배합의 5개 단위 공정으로 구분되어 질 수 있다.

나) 본 폭주반응 위험성 실험·평가에서는 사업장에서 제공한 정상공정운전조건 하에서 에스테르화 반응공정에 대해서만 수행하였다.

(2) 에스테르화 반응공정의 특성

가) 과잉의 Methacrylic Acid(MAA)에 Methoxy Polyethylene Glycol(MPEG)를 에스테르화시키는 공정으로 촉매, 중합금지제를 사용하며 반응 중에 생성되는 물을 제거하기 위하여 용제를 첨가하여 공비혼합물로서 물을 제거한다.

나) 반응온도는 〇〇 ℃이며 총 반응시간은 〇〇시간 소요되는데 〇〇시간은 원료물질의 에스테르화 반응으로 용제의 Recycle 과 물의 제거, 나머지 〇시간은 잔류 용제를 제거하는 공정이다.

다) 주의사항으로는 중합금지제의 투입량을 정확히 첨가하지 않으면 반응물이 Gel화 또는 중합반응으로 이루어 질 수 있다.

라) 본 실험에서는 에스테르화반응에 의하여 생성되는 물을 공비혼합물로 제거하기 위하여 용제를 투입 한 후 이를 회수하여 Recycle 시키는 대신 실험장비의 특성상 반응기에서 생성된 공비혼합물은 Hood로 방출시키고 Dosing System을 이용하여 용제를 일정한 속도로 반응기에 투입하는 방법을 사용하였으며, 에스테르화 반응이 완료된 후 잔류 용제를 제거하는

- 아) 에스테르화 반응이 완료되면 잔류 용제를 제거한다.
 자) 반응기 내부의 반응물의 온도가 일정온도 이상 유지할 수 있도록 냉각을 실시한다.

(4) 원료물질의 투입량 및 특성

사업장에서 제시한 에스테르화반응에 사용되는 주원료는 Methoxy Polyethylene Glycol(MPEG)와 Methacrylic Acid(MAA)이며, 에스테르화반응 공정의 원료물질과 투입량을 <표 1>에 나타내었다. 주 원료인 MPEG와 MAA의 물리화학적 특성자료를 요약하여 <표 2>와 <표 3>에 나타내었다.

<표 1> 에스테르화반응에 필요한 원료물질과 투입량

구 분	명 칭
주원료	Methoxy Polyethylene Glycol (MPEG)
	Methacrylic Acid (MAA)
중합금지제	-
촉매	-
용제	-

〈표 2〉 MPEG(Methoxy Polyethylene Glycol)의 물리·화학적특성 자료

CAS No.	분자량	상태	외관	녹는점(°C)	끓는점(°C)
9004-74-4	2,000	고체 (상온)	흰색 (고체)	49 ~ 54	≥ 200
비중 (물 =1)	증기비중 (공기=1)	증기압	물 용해도	점도	nD20
1.087 at 50 °C	-	-	68 % by weight	33~44 mm ² /s at 100°C	-
인화점(°C)	발화점(°C)	폭발한계			
≥ 250	-	-			

〈표 3〉 MAA(Methacrylic Acid) 의 물리·화학적특성 자료

CAS No.	분자량	상태	외관	녹는점(°C)	끓는점(°C)
79-41-4	86.09	액체 (상온)	무색	16	163
비중 (물 =1)	증기비중 (공기=1)	증기압	물 용해도	점도	nD20
1.0153 at 25 °C	2.97	1.0 mmHg at 25°C	89 g/ℓ	1.4 mPa at 20°C	-
인화점(°C)	발화점(°C)	폭발한계	Heat of Polymerization		
76 °C (open cup)	370 °C	1.6 ~ 8.8 %	56.5 kJ/mol		

또한, MAA(Metharylic Acid)의 안정성 및 반응성은 다음과 같다.

가) 화재 위험성

- 잠재적 화재 및 폭발 위험성
 - 불에 탈수 있으나 쉽게 발화되지는 않는다
 - 열에 가열되었을 때 증기는 공기와 함께 폭발성 혼합물을 형성할 수 있다.
 - 금속과 접촉시 수소 가스를 발생시킬 수 있다.
- 열에 의하여 분해되었을 때 독성가스를 발생시킨다.
- 자발적인 중합반응이 발생하였을 경우 폭발적으로 반응이 일어날 수 있다.
- 중합반응은 직사광선, 온도상승으로 발생할 뿐만 아니라 과산화물, 산화제와 접촉 시에도 발생한다.
- 중합금지제가 제거된 증기는 제한된 공간에서 Polymer를 형성할 수 있다.

나) 폭발 위험성

- 밀폐된 Container가 가열되었을 경우 폭발할 수 있다.
- 밀폐된 공간에서 증기가 점화되었을 경우 폭발할 수 있다.

다) 반응 위험성

- 높은 온도와 다른 물질에 의한 오염으로 급격한 중합반응이 발생하여 Container 내부의 온도와 압력을 상승시켜 폭발로 이어질 수 있다.
- 중합반응은 직사광선, 온도상승으로 발생할 뿐만 아니라, 과산화물, 산화제와 접촉 시에도 발생한다.
- MAA는 강산이나 알칼리와 배합되어서는 안된다.
- 부식성 물질이다.

3. 평가범위 및 내용

화학반응의 폭주반응 위험성평가는 공정에 사용되는 각 원료물질의 물리·화학적 특성 시험, 화재·폭발 특성시험, 열안정성 실험을 기본으로 화학반응의 공정변수(각 물질의 투입량 변화, 반응온도, 교반속도, 승온속도, 각 원료물질들 간의 영향 등)을 변화시키면서 화학반응 실험을 수행한 후 종합적으로 해당 반응의 폭주반응의 위험성을 평가한다. 또한 종합적인 반응 위험성을 평가하기 위해서는 다양한 실험과 시간이 요구된다.

본 에스테르화반응의 폭주반응 가능성에 대한 위험성평가는 사업장에서 제공한 실험재료와 정상공정운전조건 하에서만 실험·평가를 실시하였다. 즉, 사업장에서 사용하는 원료물질로 사업장에서 제공한 에스테르화반응 공정순서에 따라서 MultiMax Reactor System 반응열량계를 이용하여 반응기 내부(반응물)의 온도 및 반응기 자켓온도 측정, 그리고 반응물과 자켓의 온도차이로 계산되는 반응열량을 측정함으로써 정상공정운전조건에서의 폭주반응 가능성에 대한 위험성을 실험·평가 하였다. 단, 에스테르화반응에 의하여 생성되는 물을 공비혼합물로 제거하기 위하여 용제를 투입 한 후 이를 회수하여 Recycle 시키는 대신 실험장비의 특성상 반응기에서 생성된 공비혼합물은 Hood로 방출시키고 Dosing System을 이용하여 용제를 일정한 속도로 반응기에 투입하는 방법을 사용하였으며, 에스테르화 반응이 완료된 후 용제를 제거하는 공정에 대해서는 실험장비의 조건상 실험을 실시하지 못하였다.

II. 시험 장비 및 방법

1. 자동실험반응기(MultiMax Reactor System)

1) 시험장비

본 실험에서 사용된 MultiMax Reactor System은 스위스 Mettler Toledo사에서 개발한 반응열량계로 [그림 1]에 나타내었다.

(1) 장비명 및 제조사

가) 장비명 : MultiMax Reactor System

나) 제조사 : Mettler Toledo社(스위스)



[그림 1] MultiMax Reactor System 외관

(2) 구성 및 역할

- 가) 반응기는 4개의 개별적인 소형반응기 블록이 들어있는 반응기 박스(Reactor Box)와 고압반응시스템, 상압반응시스템, 원료투입 시스템, pH 제어 및 추적(Monitoring)시스템 등으로 구성되어 있다.
- 나) 반응기 Box내의 4개의 소형반응기는 개별적으로 교반속도(0 ~ 1,500 rpm), 반응기 내용물의 온도(T_r)와 자켓온도(T_j)를 제어하고 추적한다.
- 다) 냉매(Cryostat, Tap Water)는 반응기 블록을 냉각하고 전기적 가열 시스템에 의하여 온도를 제어하고 정확하게 조절한다. 이때 자켓의 온도범위는 0 ~ 180 °C이다.
- 라) 고압반응시스템은 고압용 금속 반응기(Hastelloy, 200 bar)와 가스 Header 그리고 압력 조절기로 구성되어 있다. 상압반응기 시스템은 50 ml용 Round Bottom 유리용기와 Dosing 시스템으로 구성되어 있다.
- 마) MultiMax Reactor System은 화학합성 공정에서 기본적으로 수행하여야 하는 가열, 냉각, 교반, 시료의 적정량 주입, 증류 및 환류, 결정화 그리고 pH 조절기능 등을 자동으로 제어하는 반응기로서 반응의 최적화를 그 목적으로 하여 정밀한 가열과 냉각 제어기능은 반응속도와 수율 및 순도들에 영향을 미치는 반응 변수들의 영향을 정확히 규명하는데 사용된다.
- 바) 이 장비는 반응 중 열 흐름(T_r-T_j)을 측정하여 반응열량을 계산함으로써 폭주반응을 미리 선별할 수 있어서 반응의 위험성을 미리 예견할 수 있다. 이를 통하여 반응의 안전 최적화를 위한 기초 자료를 제공한다. 또한, 항상 일어날 수 있는 만약의 사태 즉, 교반기의 고장, 냉각기의 정지, 과도한 용매

의 유입, 무리한 가열이나 압력증가 등과 같은 사고발생 시 열 흐름을 측정함으로써 반응기 제작에 유용한 자료를 제공하며 반응과정을 규명할 수 있다.

바) 이 반응기의 주요 사양 및 성능은 <표 4>와 같다.

<표 4> 소형자동반응기(Multi-max)의 주요사양 및 성능

반응기	50ml 반응기 4개
온도범위	T_j (반응기 자켓의 온도) = $-40\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$
시료량	각 반응기당 20 ~ 50 ml
인접 반응기 사이의 온도차이	$\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$
온도제어 정밀도	$\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$
온도제어 방식	T_r, T_j, T_d 및 T_c
가열속도	$T_j : \geq 10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$
냉각속도	$T_j : \geq 5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$
교반속도	Magnetic : 0, 150 ~ 1000 rpm by software Mechanical : 0, 150 ~ 1500 rpm by software

※ T_r : 반응온도, T_j : 반응기자켓온도, T_d : 증류온도, T_c : 결정화 온도

2) 시험 방법

에스테르화반응 공정의 작업표준(SOP)에 따른 반응실험 조건을 MultiMax Reactor System(Glass Reactor 50 ml) 규모에 맞도록 축소하여 실험을 수행하였다.

단, 에스테르화반응 중에 발생하는 물을 공비혼합물로서 제거하기 위하여 용제를 첨가하는 공정은 실험장비의 특성 및 정확한 열량 계산을 위하여 변경하여 실험을 수행하였다. 즉, 실제 공정에서는 반응기 내부온도 승온 전에 용제를

투입한 후 승온시킨 다음 반응온도에서 공비혼합물을 얻어 용제와 물을 분리하여 용제를 반응기 내부로 Recycle 시키는 공정이나, 본 실험·평가에서는 반응기 내부온도 승온 전에 주원료의 ○ %(weight %)에 해당하는 용제를 투입한 후 승온시켜 반응온도에 도달하게 한 후 공비혼합물로 반응기에서 빠져나가는 용제양 만큼 용제를 Dosing System을 이용하여 반응기 내부로 투입시켜 주었다.

또한 에스테르화반응이 종료된 후 반응물에 포함된 잔류 용제를 제거하는 과정은 생략하였다.

- (1) 고체인 MPEG-2,000을 충분히 녹을 때 까지 보관한 후 반응기에 투입한다.
- (2) 반응열을 계산하기 위한 실험장비의 Calibration Heater를 작동시킨다.
- (3) 반응기 교반을 실시하면서 중합금지제를 반응기에 투입한 후 다시 교반을 실시한다.
- (4) 촉매는 교반을 실시하면서 서서히 투입한 후 일정시간 동안 교반을 실시한다.
- (5) 반응기의 교반을 정지시키고 주원료인 MAA를 반응기에 투입한 후 교반을 실시한다.
- (6) 용제는 Dosing System을 이용하여 반응기에 투입한다.
- (7) 반응기 내부의 온도를 설정시간, 설정온도로 유지한다.
- (8) 반응기 내부 온도의 승온이 완료되면 Dosing System을 이용하여 용제를 일정한 속도로 반응기에 투입하면서 에스테르화반응을 진행시킨다.
- (9) 반응열량을 계산하기 위한 실험장비의 Calibration Heater를 작동시킨다.
- (10) 반응기를 냉각시킨다.

III. 결과 및 고찰

1. 자동실험반응기 시험 결과

본 실험은 시멘트 혼화제를 제조하는 공정 중에서 하나의 단위 공정인 에스테르화반응 공정을 정상공정운전조건 하에서 반응폭주 위험성에 대하여 실험·평가를 수행하였다. 정상운전조건 SOP 및 원료물질은 (주)○○에서 제공받아 실험을 수행하였으며, 에스테르화 반응에 의해 생성되는 반응열을 측정(MultiMax Reactor System)함으로써 반응폭주 위험성을 실험·평가하였다.

MultiMax Reactor System(자동실험반응기)를 이용하여 사업장에서 제시한 정상공정운전조건에서 에스테르화반응 시 반응기 내부온도 변화 및 열량변화를 3회 측정하여 그 결과를 [그림 2] ~ [그림 7]에 나타내었다. 그림에서 T_j 는 반응기 자켓의 온도, T_r 은 반응기 내부의 반응물의 온도, $T_r - T_j$ 는 반응열량을 계산하기 위한 반응물과 반응기 자켓 온도의 차이를 나타낸다. 그리고 $Q_r - Q_b$ 는 반응시간동안의 반응열량을 나타내준다.

반응기 내의 온도변화를 나타낸 [그림 2], [그림 4], [그림 6]은 크게 네 단계로 나눌 수 있다. 첫 번째는 에스테르화 반응을 위한 원료 투입단계, 두 번째는 반응온도까지의 승온단계, 세 번째는 반응온도 ○○○ °C에서의 반응 구간, 네 번째는 반응물의 온도 하강단계로 나눌 수 있다.

1) 원료투입 및 승온단계

원료투입 및 승온단계에서는 반응기 내 온도변화에 특이 사항이 나타나지 않는다. 이는 사업장에서 제공한 정상공정운전조건에서는 원료투입단계 및 승온단계는 위험성이 없는 공정이라는 것을 제시하여 준다.

2) 반응단계

반응단계인 반응구간은 다시 두 구간으로 나누어 볼 수 있다. 그 첫 번째 구간은 에스테르화 반응이 활발히 일어나 공비혼합물이 급격히 증발되는 구간, 두 번째 구간은 에스테르화반응이 아주 적게 일어나 공비혼합물이 일정하게 증발되는 구간으로 나눌 수 있다.

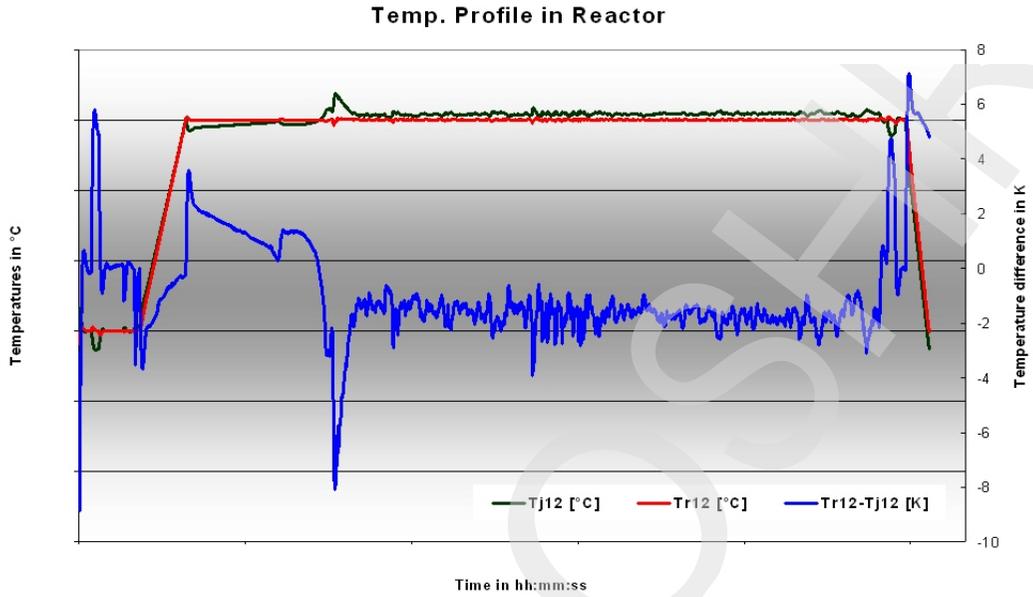
[그림 2], [그림 4], [그림 6]에서 반응이 활발히 일어나 공비혼합물이 급격히 증발되는 구간은 반응온도가 Setting된 시점(실험시작 후 2시간 20분)부터 3시간 30분 이내 임을 알 수 있다. 만약 이 구간에서 급격한 반응이 일어나 반응폭주의 위험성이 있다면 그래프 상에서 반응물의 온도 T_r 은 반응온도 보다 위로 급격히 올라가고, 반응기 자켓의 온도 T_j 는 반응온도 보다 아래로 급격히 내려가며, $T_r - T_j$ 는 급격하게 위로 상승하게 될 것이다. 하지만 본 그래프에서는 이러한 현상이 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 반응이 활발히 일어나 공비혼합물이 급격히 증발되는 구간에서 T_j 의 온도가 급격히 상승하고 T_r 의 온도가 급격히 하강하는 부분을 발견 할 수 있는데, 이는 반응에 의하여 생성된 공비혼합물이 반응물의 점도에 의하여 증발되지 못하고 있다가 어느 순간에 급격히 증발하여 공비혼합물의 증발잠열에 의한 영향인 것으로 해석되며, 공비혼합물이 급격히 증발하는 부분에서 [그림 2]는 T_r 은 000 °C, T_j 는 000 °C, $T_r - T_j$ 는 -8 °C이고, [그림 4]에서는 T_r 은 000 °C, T_j 는 000 °C, $T_r - T_j$ 는 -30.3 °C이며, [그림 6]에서는 T_r 은 000 °C, T_j 는 000 °C, $T_r - T_j$ 는 -29 °C 임을 보여주고 있는데 이는 반응의 전환율 차이에서 발생하는 현상이라고 판단된다.

에스테르화반응 구간 중에서 반응이 아주 적게 일어나 공비혼합물이 일정하게 증발되는 구간에서는 반응온도를 유지시켜주기 위해서 오히려 외부(반응기 자켓)에서 열을 공급해줘야 하는 현상(T_j 의 온도가 T_r 의 온도보다 높음)을 볼 수 있다. 이는 또한 공비혼합물의 증발잠열에 의한 영향으로 해석된다.

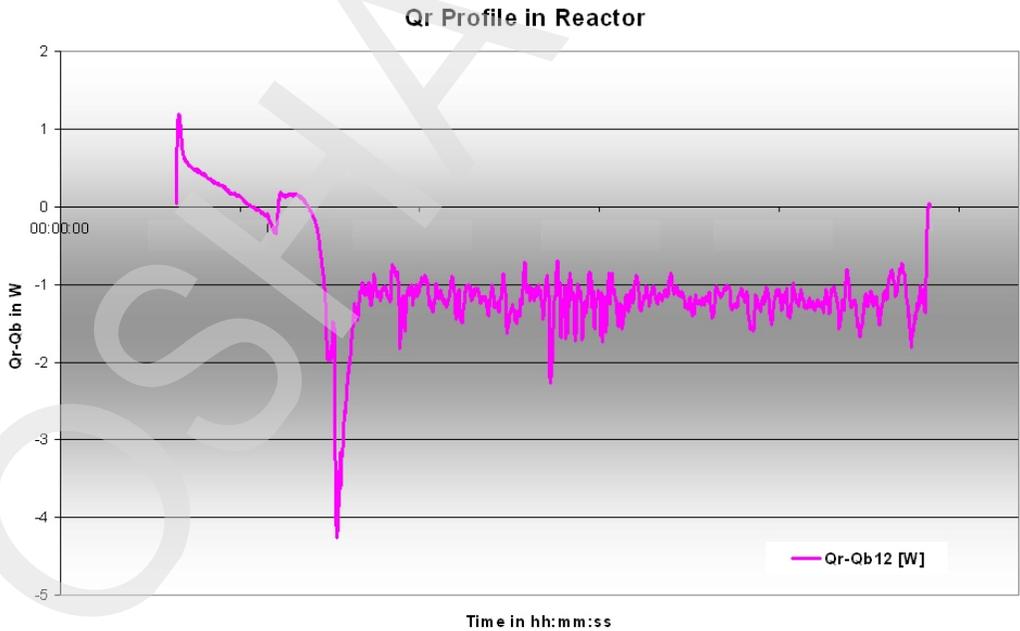
3) 온도하강 단계

네 번째 단계인 반응물의 온도하강 단계에서는 반응기 내의 온도 변화에 특이 사항이 나타나지 않는 것을 알 수 있다. 이는 사업장에서 제공한 정상공정 운전조건에서는 위험성이 없음을 보여준다.

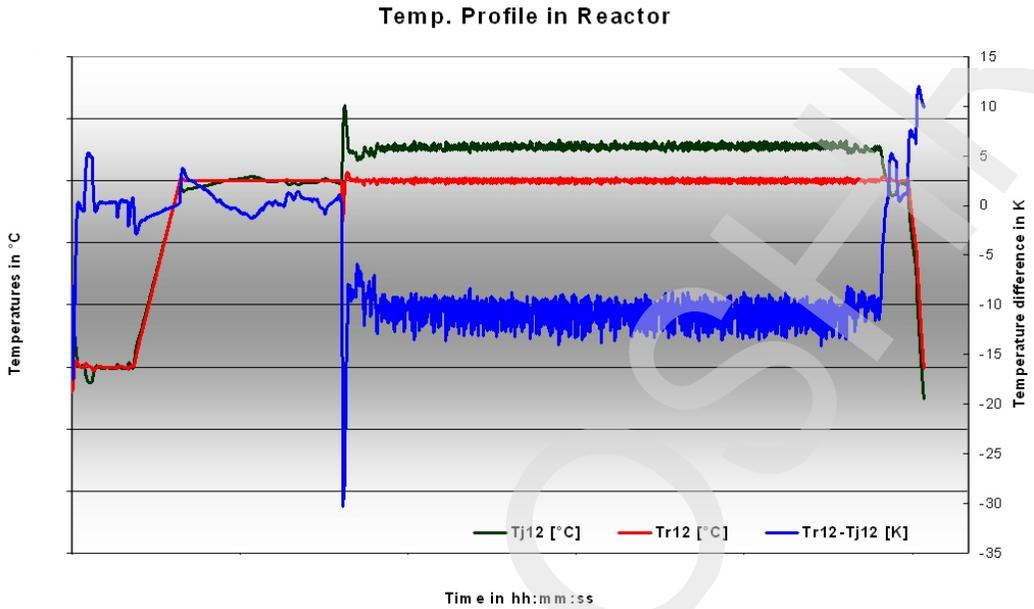
[그림 3], [그림 5], [그림 7]은 반응온도에서 반응시간에 따른 반응열량을 반응기 내의 온도변화에 따라 계산된 그래프이다. 본 그래프에서 볼 수 있듯이 에스테르화반응에 생성된 열량이 - 부호를 나타내고 있다. 이는 열량이 외부(반응기 자켓)에서 반응물로 공급되는 것으로 해석되며, 이러한 현상은 반응에 의해 생성된 공비혼합물이 증발 되면서 나타는 현상으로 볼 수 있다. 또한 본 그래프에서도 - 부호의 열량의 크기가 각 그래프 마다 약간의 차이가 있음을 알 수 있는 이는 반응 전환율 차이에서 발생한 것으로 판단된다.



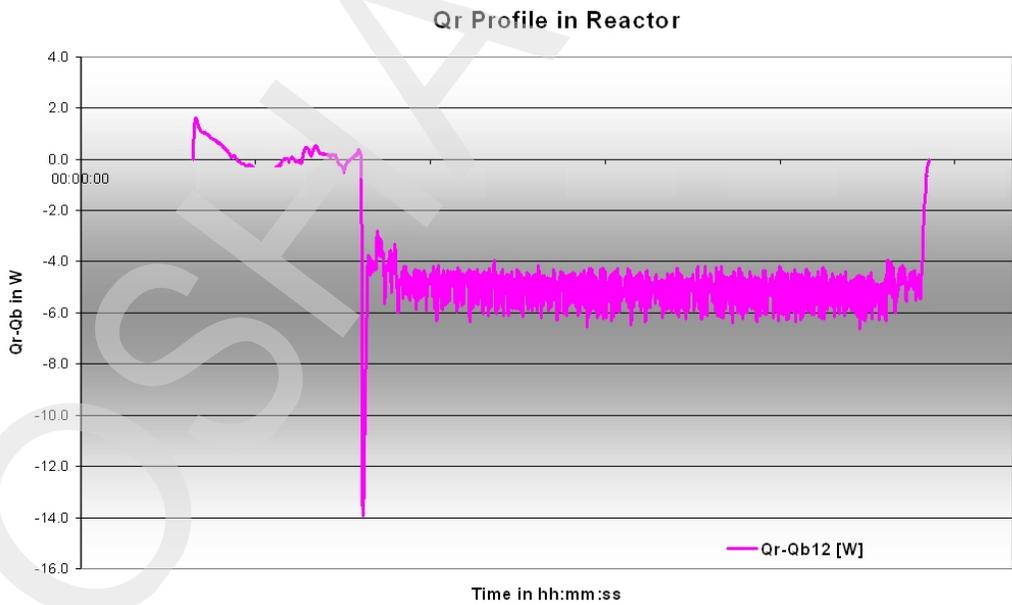
[그림 2] 에스테르화반응 중 반응기 온도 변화 곡선(1)



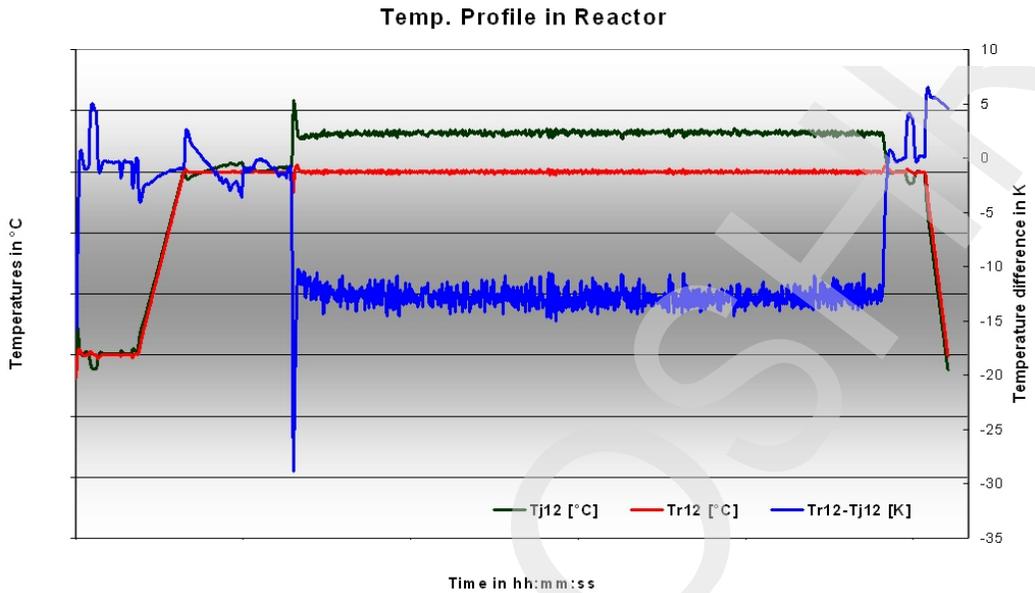
[그림 3] 에스테르화반응의 반응열량 변화 곡선(1)



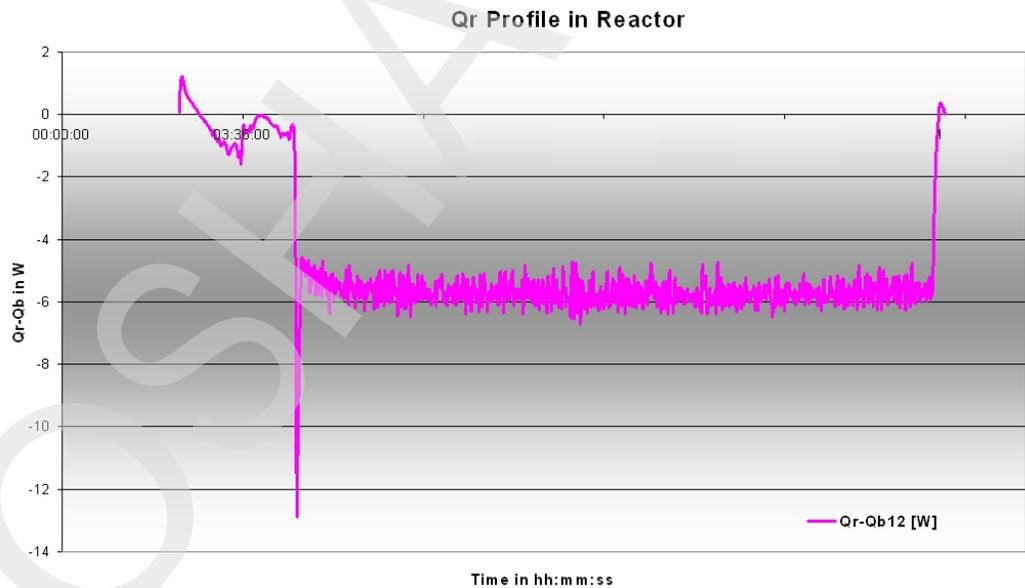
[그림 4] 에스테르화반응 중 반응기 온도 변화 곡선(2)



[그림 5] 에스테르화반응의 반응열량 변화 곡선(2)



[그림 6] 에스테르화반응 중 반응기 온도 변화 곡선(3)



[그림 7] 에스테르화반응의 반응열량 변화 곡선(3)

IV. 요약 및 결론

1. 요약

본 위험성 평가는 시멘트 혼화제를 만드는 공정 중 단위공정인 에스테르화 반응의 반응폭주 위험성에 대하여 사업장에서 제공한 실험재료 및 정상공정운전조건 하에서 MultiMax Reactor System으로 실험·평가를 수행하였다.

사업장에서 제시한 정상공정운전조건에서의 에스테르화반응은 실제로 발열 반응이나 본 실험·평가 공정에서는 흡열반응의 형태를 나타내었다. 이는 반응에 의해서 생성된 공비혼합물의 증발에 의한 증발잠열이 반응열보다 크기 때문에 나타는 현상이라고 볼 수 있다. 따라서 사업장에서 제공한 정상공정운전조건에서는 반응폭주 가능성이 없다고 판단된다. 단, 본 결론은 공비혼합물을 생성하기 위해 투입되는 용제를 Recycle 시키지 않고 공비혼합물로서 Hood로 증발시키고 새로운 용제를 반응기간 동안에 일정한 속도로 투입하여 반응을 진행시킨 결과이다.

2. 반응폭주 위험성 평가

사업장에서 제공한 실험재료와 정상공정운전조건에서 에스테르화반응의 반응폭주 가능성을 MultiMax Reactor System의 반응열량계로 실험한 결론은 다음과 같다.

사업장에서 제시한 에스테르화반응은 실제로 발열반응이나 본 실험에서는 반응기간 동안에 발열의 현상은 나타나지 않고 흡열반응 형태를 보여주고 있다. 이는 반응에 의해서 생성된 공비혼합물이 증발되는 증발잠열이 반응에 의해 생성되는 반응열 보다 훨씬 커 흡열반응의 형태로 나타난다고 할 수 있다.

따라서 사업장에서 제시한 정상 운전조건에서는 원료 투입단계, 반응온도까지의 승온단계, 반응단계, 반응물의 온도 하강단계에서 폭발반응의 가능성은 없는 것으로 사료된다. 단, 본 결론은 공비혼합물을 생성하기 위해 투입되는 용제를 Recycle 시키지 않고 공비혼합물은 Hood로 증발시키고 새로운 용제를 반응기간 동안에 일정한 속도로 투입하여 반응을 진행시킨 결과이다.

사업장에서 제시한 에스테르화반응 공정의 정확한 위험성 평가를 위해서는 정상공정운전조건이 아닌 비정상 반응에 대해서도 위험성평가가 이루어져야 할 것으로 사료된다. 즉, 촉매, 중합금지제, 주원료(MPEG, MAA)의 투입 양에 따른 MAA의 자체 중합의 반응폭주 위험성평가가 이루어져야 할 것이며, 또한 MAA의 자체중합 물질에 대한 열적 위험성 평가, MAA 자체 중합물질의 처리 과정에 따른 위험성 그리고 MAA 자체중합 이후 미반응 물질에 따른 위험성 평가 등에 대하여 추가 실험·평가가 요구된다. 비 정상조건에서 다양한 변수를 고려하여 에스테르화 반응공정의 반응위험성 평가를 위해서는 사업장의 공정물질과 상세한 운전정보 제공과 함께 충분한 연구기간을 가지고 반응 위험성 평가를 수행하면 동 공정의 안전성이 확보될 것으로 판단된다.

3. 연구과제 수행에 따른 추가적인 결론

본 반응공정은 2007년도 화학물질안전보건센터 위험성연구팀 연구과제로 채택하여 추가적으로 정확한 사고원인 규명과 화학사고 예방을 위한 열안정성 및 반응위험성 평가를 다음과 같이 수행하였다.

- 과제명 : 희분식 반응공정의 반응인자 및 열거동 평가(I)
 - 시멘트 혼화제 제조 시 에스테르화 반응공정을 중심으로
- 연구책임자 : 이 근 원 (연구위원)

공정물질로 사용되는 주원료(MPEG+MAA), 촉매, 및 중합금지제 등의 열안정성 평가를 시차주사열량계(DSC), 정밀열량계(C-80), 열안정성시험기(TSu)를 이용하여 실험을 수행하였다. 또한, 자동반응열량계(Multimax reactor system) 및 반응열량계(Reaction calorimeter)를 이용하여 실제 운전절차에 따른 정상상태와 비정상 상태에서 촉매 및 중합억제제의 영향 등을 고찰하였다. 이들 실험 결과를 중심으로 사고원인의 규명과 안전운전 조건을 제시하였으며 주요 결론은 다음과 같다.

1) 열안정성 및 반응 위험성 분석 결과

- (1) DSC 분석 결과 중합금지제의 첨가는 MPEG 및 혼합물의 발열을 지연시키다가 급격한 발열현상을 보였으며, 정상반응물은 200 °C부근에서 열분해에 의한 발열이 일어나는 것으로 추정된다.
- (2) TS^u와 C-80결과 원료 물질인 MAA의 경우 150 °C 이상에서 압력은 지수적인 증가현상을 보이며, 정상운전 조건에서는 특이할 만한 압력상승 변화는 보이지 않았다. 정상조건하의 생성물과 비정상조건 생성물 모두 290 °C에서 Vaporization된 후 열분해에 의한 발열이 일어나는 것으로 추정된다.
- (3) 자동실험반응기 및 반응열량계 분석 결과 에스테르화 반응의 정상반응조건에서는 폭주반응의 위험성을 가진 급격한 반응의 진행은 없었으며, 중합금지제 및 타 원료물질의 미 투입에 따른 비정상반응의 발열반응도 폭주반응의 위험성을 가진 급격한 반응의 진행은 없는 것으로 판단된다.
- (4) 중합금지제 양의 변화에 따른 반응의 영향에서는 중합금지제 미 투입 시에만 비정상반응의 발열반응이 나타났다. 촉매 양의

변화에 따른 반응의 영향에서는 촉매의 미 투입 시에만 비정상 반응의 발열반응이 나타났다. 비정상반응에서 반응기 상부의 증기를 포집하여 폭발시험 한 결과 반응 후 용제에 의해서 폭발 가능성이 있을 것으로 추정된다.

2) 사고원인 추정 및 안전성 확보방안

- (1) 정상운전 조건에서의 에스테르화 반응물은 200 °C 이상에서 열분해에 의한 발열현상은 보였으나, 실제 운전조건에서는 온도 상승으로 폭발의 위험이 없는 것으로 사료된다.
- (2) Gel화된 화합물의 열분해에 의한 제품의 발열이 일어나는 것으로 추정되나, 사고 당시의 운전조건으로 보면 압력상승으로 인한 폭발은 아닌 것으로 사료된다.
- (3) 에스테르화 반응공정에서 반응 중에 생성된 물을 제거하기 위해서 사용된 용제의 잔류물질에 의해서 폭발의 가능성이 있는 것으로 추정된다.
- (4) 콘크리트 혼화제 제조시 에스테르화 정상반응의 안전운전을 위해서는 중합금지제는 〇〇 ppm 이상 투입되어야 하며, 촉매는 〇〇 % 이상 투입되어야만 한다.
- (5) 동종사고 예방을 위해서 적정량의 중합금지제의 투입되지 않으면 제품의 겔화가 발생되며, 중합금지제의 이상 유무의 체크와 작업자의 실수로 잘못 투입될 시 알람기능 등을 설치하고, 반응 후 잔류용제가 남지 않도록 하여 안전성을 확보하여야 한다.