

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



화학사고 예방 및 원인규명을 위한

폴리스틸렌(Polystyrene) 중합공정의 열적 위험성평가

2012년도 위험성평가 보고서

폴리스티렌(Polystyrene) 중합공정의 열적 위험성평가

요 약 문

2011년 8월 울산광역시 소재 ○○(주) 울산공장 폴리스티렌(polystyrene) 제조공정에서 정기보수 후 시운전 중에 중합조의 폭주반응(runaway reaction)으로 인한 압력상승으로 파열판이 파열되면서 파열판의 토출배관으로 다량의 유증기가 분출되어 증기운을 형성한 상태에서 증기운 폭발이 발생하고, 이어서 화재가 발생하여 전 공정으로 전파되어 근로자 8명이 부상을 입고 폴리스티렌 제조공정이 반파되는 사고가 발생하였다. 본 위험성평가는 폴리스티렌(polystyrene) 제조공정에서 발생한 증기운 폭발의 근본적 원인인 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 폭주반응에 대한 열적 위험성평가를 가속속도열량계(ARC)와 소규모 반응열량계의 일종인 Multimax reactor system을 이용하여 실시하고, 그 위험성평가 결과를 관련 사업장 등에 제공함으로써 폴리스티렌 중합공정의 폭주반응에 의한 동종 화학사고 예방 및 안전확보에 기여하고자 수행되어 졌으며, 얻어진 결론은 다음과 같다.

열 개시반응으로 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 반응온도는 Multimax reactor system 실험 결과로부터 120 °C ~ 130 °C 로 설정하여야 한다. 130 °C 이상의 반응온도에서는 빠른 중합반응으로 반응 생성물의 점도가 급격히 증가하여 반응기의 온도제어가 어려워 냉각실패가 발생하여 폭주반응의 위험성이 존재한다.

가속속도열량계 실험결과의 TMR 데이터로부터 중합공정의 반응온도인 120 ~ 130 °C에서 공정운전 초기에 냉각실패가 발생할 경우 50분에서 30

분 이내에 폭발반응으로 인하여 반응기의 온도 및 압력이 각각 약 340 ℃, 약 5 bar까지 상승하여, 반응기의 파열판이 파열되거나 반응기가 폭발할 수 있는 위험성이 존재하게 된다.

따라서 열 개시반응으로 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정에서 폭발반응으로 인한 화재·폭발 등의 화학사고를 예방하기 위해서는 공정운전 중 허용 공정온도(130 ℃) 이상으로 반응 혼합물의 온도가 상승할 경우에는 자동으로 충분한 양의 중합억제제가 투입될 수 있도록 설비를 갖추어야 한다. 중합억제제의 자동 투입 설비는 반응기의 압력이 상승할 경우를 대비하여 비상시 반응기의 압력을 기준으로 적절한 토출압력을 가진 펌프를 선정하여야 한다.

중심어 : 폴리스티렌 중합공정, 폭발반응, 열 안정성, TMR, 냉각실패, 가속속도열량계(ARC), Multimax reactor system

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 평가배경 및 목적	1
2. 사고발생 공정 및 원인	2
3. 위험성평가 범위	8
II. 열적 위험성평가의 이론적 고찰	9
1. 화학반응공정의 열 수지(Heat balance)	9
2. 폭주반응(Runaway reaction)	15
3. 냉각실패 시나리오(Cooling failure scenario)	18
4. 폭주반응의 Severity와 Probability	23
5. 열적 위험성에 대한 임계성(Criticality) 평가	25
6. 열적 위험성평가 절차	29
III. 실험	30
1. 실험장치	30
2. 실험방법	32

IV. 결과 및 고찰	34
1. 중합억제제 투입량에 따른 반응혼합물의 열 안정성	34
2. 반응온도 변화에 따른 열적 특성	58
V. 결론 및 사고 예방대책	65
참고문헌	68

표 차 례

<표 2-1> 폭주반응의 사고피해 크기에 대한 평가 기준	23
<표 2-2> 폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준	24
<표 4-1> 반응 혼합물의 열 안정성 실험 결과	57

그림 차례

[그림 1-1] GPPS공정 흐름도	2
[그림 2-1] 단열온도상승 크기에 따른 온도진행 추이	14
[그림 2-2] Semenov Diagram with different T_c	16
[그림 2-3] Semenov Diagram with different UA	17
[그림 2-4] 냉각실패 시나리오	18
[그림 2-5] 시나리오의 위험도(criticality) 등급	25
[그림 2-6] Criticality index를 사용한 열적 위험성평가 절차	29
[그림 3-1] 가속속도열량계(ARC)의 계략도	31
[그림 3-2] MultiMax reactor system의 개략도	32
[그림 4-1] 시간경과에 따른 반응 혼합물(0.88:0.12)의 온도 및 압력 변화	35
[그림 4-2] 반응 혼합물(0.88:0.12)의 발열에 의한 온도 및 압력 변화	35
[그림 4-3] Phi factor를 적용한 반응 혼합물(0.88:0.12)의 온도 및 압력 변화	37
[그림 4-4] Phi factor를 적용한 반응 혼합물(0.88:0.12)의 온도 및 압력 상승속도 변화	37
[그림 4-5] TMR과 반응 혼합물(0.88:0.12)의 온도와의 관계	38
[그림 4-6] 반응 혼합물(0.88:0.12)의 온도와 Power의 관계	39
[그림 4-7] 시간의 경과에 따른 반응 혼합물(0.88:0.12)의 Enthalpy 변화	39

[그림 4-8] 시간경과에 따른 반응 혼합물(0.91:0.0.09)의 온도 및 압력 변화	41
[그림 4-9] 반응 혼합물(0.91:0.0.09)의 발열에 의한 온도 및 압력 변화	41
[그림 4-10] Phi factor를 적용한 반응 혼합물(0.91:0.0.09)의 온도 및 압력 변화	43
[그림 4-11] Phi factor를 적용한 반응 혼합물(0.91:0.0.09)의 온도 및 압력 상승속도 변화	43
[그림 4-12] TMR과 반응 혼합물(0.91:0.0.09)의 온도와의 관계	44
[그림 4-13] 반응 혼합물(0.91:0.0.09)의 온도와 Power의 관계	44
[그림 4-14] 시간의 경과에 따른 반응 혼합물(0.91:0.0.09)의 Enthalpy 변화	45
[그림 4-15] 시간경과에 따른 반응 혼합물(0.94:0.06)의 온도 및 압력 변화	47
[그림 4-16] 반응 혼합물(0.94:0.06)의 발열에 의한 온도 및 압력 변화	47
[그림 4-17] Phi factor를 적용한 반응 혼합물(0.94:0.06)의 온도 및 압력 변화	48
[그림 4-18] Phi factor를 적용한 반응 혼합물(0.94:0.06)의 온도 및 압력 상승속도 변화	48
[그림 4-19] TMR과 반응 혼합물(0.94:0.06)의 온도와의 관계	49
[그림 4-20] 반응 혼합물(0.94:0.06)의 온도와 Power의 관계	50
[그림 4-21] 시간의 경과에 따른 반응 혼합물(0.94:0.06)의 Enthalpy 변화	50
[그림 4-22] 시간경과에 따른 스티렌모노머의 온도 및 압력 변화 ..	52

[그림 4-23] 스티렌모노머의 발열에 의한 온도 및 압력 변화	52
[그림 4-24] Phi factor를 적용한 스티렌모노머의 온도 및 압력 변화 ..	53
[그림 4-25] Phi factor를 적용한 스티렌모노머의 온도 및 압력 상승속도 변화	53
[그림 4-26] TMR과 스티렌모노머의 온도와의 관계	55
[그림 4-27] 스티렌모노머의 온도와 Power의 관계	55
[그림 4-28] 시간의 경과에 따른 스티렌모노머의 Enthalpy 변화 ·	56
[그림 4-29] 반응온도 110 ℃에서의 반응기 내의 온도거동	59
[그림 4-30] 반응온도 110 ℃에서의 시간에 따른 열 유속	59
[그림 4-31] 반응온도 120 ℃에서의 반응기 내의 온도거동	60
[그림 4-32] 반응온도 120 ℃에서의 시간에 따른 열 유속	60
[그림 4-33] 반응온도 130 ℃에서의 반응기 내의 온도거동	63
[그림 4-34] 반응온도 130 ℃에서의 시간에 따른 열 유속	63
[그림 4-33] 반응온도 140 ℃에서의 반응기 내의 온도거동	64
[그림 4-34] 반응온도 140 ℃에서의 시간에 따른 열 유속	64

I. 서 론

1. 평가배경 및 목적

2011년 8월 울산광역시 소재 ○○(주) 울산공장 폴리스티렌(polystyrene) 제조공정에서 정기보수 후 시운전 중에 중합조의 폭주반응(runaway reaction)으로 인한 압력상승으로 파열판이 파열되면서 파열판의 토출배관으로 다량의 유증기가 분출되어 증기운을 형성한 상태에서 증기운 폭발이 발생하고, 이어서 화재가 발생하여 전 공정으로 전파되어 근로자 8명이 부상을 입고 폴리스티렌 제조공정이 반파되는 사고가 발생하였다.

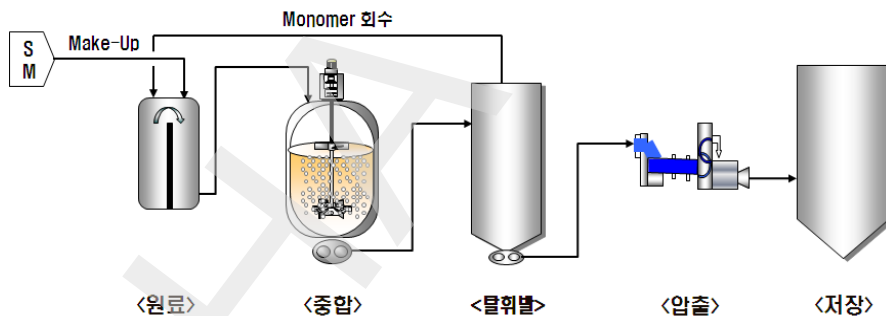
폴리스티렌은 스티렌 모노머의 부가중합(addition polymerization)에 의하여 제조되어 지며, 중합방법에는 용액 또는 벌크 중합법(solution or bulk polymerization), 유화 중합법(emulsion polymerization), 현탁 중합법(suspension polymerization)이 있다. 현재 생산되어지는 대부분의 폴리스티렌은 용액 또는 벌크 중합법에 의하여 생산되어지고 있다. 위의 폴리스티렌 제조공정의 폭주반응에 의한 화학사고 역시 벌크중합법에 의한 폴리스티렌 중합을 실시하던 중 발생한 사고이다.

본 위험성평가에서는 2011년 8월 울산광역시 소재 ○○(주) 울산공장 폴리스티렌(polystyrene) 제조공정에서 발생한 증기운 폭발의 근본적 원인인 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 폭주반응에 대한 열적 위험성평가를 가속속도열량계(ARC)와 소규모 반응열량계의 일종인 Multimax reactor system을 이용하여 실시하고, 그 위험성평가 결과를 관련 사업장 등에 제공함으로써 폴리스티렌 중합공정의 폭주반응에 의한 동종 화학사고 예방 및 안전확보에 기여하고자 한다.

2. 사고발생 공정 및 원인

1) 사고발생 공정

사고가 발생한 폴리스티렌 제조공정은 HIPS(High Impact Polystyrene)공정과 GPPS(General Purpose Polystyrene)공정으로 나누어지며 원료, 연료 및 제품 저장설비와 포장설비 그리고 이를 지원하는 Utility 등으로 구성되어 있다. 이중 사고가 발생한 GPPS공정은 중합공정, 탈휘발공정, 압출공정, 저장 및 제품 포장공정으로 구성되어 있다. 또한 중합공정과 탈휘발공정에서 필요한 진공상태를 유지하기 위한 진공시스템과 Start-up, Shut-down시 필요한 승온 및 공정온도 조절에 필요한 열매유시스템도 공정으로 구성되어 있다.



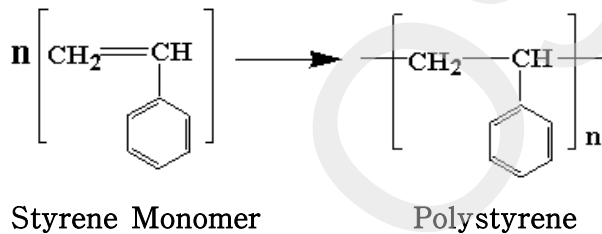
[그림 1-1] GPPS공정 흐름도

■ 원료공급

순수한 스티렌모노머를 스티렌모노머 저장탱크에서 드럼으로 연속적으로 공급하여 탈휘발공정에서 회수된 미반응 스티렌모노머와 에틸벤젠과 혼합된 후 중합조로 이송된다.

■ 중합공정

열에 의해 라디칼(Radical)이 생성되는 개시반응, 생성된 라디칼에 모노머가 연속적으로 부가되는 성장반응, 그리고 재결합 등에 의해 성장 라디칼이 활성을 상실하여 반응이 정지되는 종결반응으로 이루어진다. 중합시 발생하는 중합열은 69 kJ/kg 정도로 문헌에 보고되어지고 있으며 중합반응식은 다음과 같다.



중합은 교반기가 수직으로 설치된 2개의 중합조에서 연속적으로 일어나며, 반응온도는 원하는 물성에 따라 조절되고 원하는 수준의 반응물의 Solid %(반응정도)를 얻기 위해서 체류시간을 일정하게 유지시켜 주어야 한다. 중합조의 자켓(또는 외부 하프코일)은 공정의 Start-up시에 반응물을 가열하는데만 사용되고, 정상운전 시에 중합조(중합조 자체에는 냉각수 공급배관이 없음)의 온도조절은 진공시스템으로 들어가는 증기 배관에 설치되어 있는 압력조절밸브에 의해 이루어진다. 이 밸브를 열면 중합조 내의 증기의 증발이 촉진되는데 증기는 중합조의 응축기에서 응축되어 중합조로 되돌아 오며, 중합조의 응축기는 반응폭주시 긴급냉각을 위해 정상운전시에 필요한 용량보다 크게 설계되어 있다.

■ 탈휘발공정

탈휘발기의 예열기에서 예열된 중합물은 탈휘발기에서 진공에 의해 미반

응 모노머가 분리되어 회수되는데 2개의 탈휘발기가 설치되어 있으며, 탈휘발기에서 증발된 증기는 응축되어 재순환되며, 탈휘발된 폴리머는 폴리머 이송펌프에 의해 압축공정으로 이송된다.

■ 압축공정

2차 탈휘발기에서 이송된 폴리머는 2개 배관으로 나뉘어 압출기로 이송되며 냉각수에 의해 냉각/Pelletizing 되어 스크린에 의해 선별된다.

■ 포장공정

선별된 제품은 Blower에 의해 이송되어 분석 사일로에 저장되며, 제품검사가 완료된 제품은 저장 사일로에 이송되어 포장을 위해 저장된다.

2) 사고발생 운전상황

- 정기보수 기간에 1차 중합조의 응축기와 2차 중합조의 응축기의 Cleaning 작업을 실시함
- 열매보일러를 150 ℃까지 서서히 상승한 후 150 ℃에서 온도 유지 (열매유 중 저비점 및 수분 제거를 위한 배출 실시)
- 열매보일러 온도를 150 ℃에서 284 ℃까지 서서히 상승
- 1차 중합조 및 2차 중합조에 스티렌모노머와 중합억제제인 에틸벤젠을 부피비로 9대 1의 비율로 투입함
- 1차 중합조의 교반기 및 2차 중합조의 교반기를 가동함(15 RPM)
- 2차 중합조에 첨가제(안료)를 투입함
- 2차 중합조의 펌프와 탈휘발기의 예열기 사이 배관을 가열함(온도 : 150 ℃)

- 냉각수는 1차 중합조의 응축기 및 2차 중합조의 응축기에 계속 공급되고 있었음
- 2차 중합조를 가열하고, 2차 중합조의 교반기의 회전속도를 15 RPM에서 33 RPM으로 조정함
- 1차 중합조(20DC101)를 가열하고, 1차 중합조의 교반기의 회전속도를 15 RPM에서 33 RPM으로 조정함
- 진공펌프를 가동함
- 진공상태가 불량하여 추가 설비를 가동함
- 2차 중합조의 운전온도가 117 ℃에 도달하여 2차 중합조에 열매를 공급하는 열매공급펌프를 정지시킴
- 갑자기 2차 중합조의 응축기에서 응축되는 응축액의 온도가 33.1 ℃에서 105.3 ℃로 급상승되어 온도계의 측정범위를 벗어남
- 2차 중합조의 온도가 140 ℃(온도 설정치 : 138 ℃)가 되어 반응폭주를 예상하고, 배출밸브를 열어 온도를 낮추고자 하였으나 온도가 계속 상승함(배출밸브를 열었다가 다시 닫음)
- 2차 중합조에 에틸벤젠을 투입하였으나 에틸벤젠이 미량(관계자 진술에 따르면 65 ℓ가 투입되었다고 함)만 투입됨
 - ※ 중합억제제로 과량("PS 비상시 운전표준"에 따르면 2m³ 임)의 에틸벤젠을 투입하는데 실패함
- 에틸벤젠 투입실패로 반응물을 배출시키기 위해 2차 중합조의 펌프를 가동함
- 1차 탈휘발기의 압력이 상승하여 수동밸브를 열어 대기배출을 실시함
- 2차 중합조에 설치되어 있는 14" 과열판이 과열되어 다량의 폴리머와 유증기가 대기로 배출되어 유증기가 1, 2층 주위에 깔림
- 소화용수를 이용하여 중합조 등을 냉각시키기 위해 소방호스를 준

비하는 사이 폭발음을 동반한 증기운 폭발이 발생하고, 이어서 전 공정으로 화재가 전파됨

- 폭발·화재와 동시에 사고현장에 있던 ○○(주) 울산공장 직원 6명은 화상을 입음

3) 사고발생 원인(추정)

2차 중합조와 응축기 사이 환류배관의 응축액 온도가 수직으로 상승한 것과 2차 중합조의 온도는 서서히 상승하였는데 응축기를 통과한 응축액 온도가 수직으로 상승한 것(냉각수가 원활히 공급될 경우 응축액 온도도 서서히 상승하여야 함)으로 판단하면 응축기에 냉각수가 정상적으로 공급되지 않은 것으로 추정된다. 사고 직전까지 냉각수 공급펌프가 정상적으로 작동하고 냉각수 배관의 차단밸브가 열려 있는 것으로 보아 정비보수기간 응축기 Cleaning 작업 후 응축기의 냉각수 측(5 % 기울기)에 들어간 공기(또는 이물질)를 완전히 제거하지 않은 상태로 운전하여 냉각수 회수배관 최상부에 에어포켓(Air Pocket)(또는 이물질)이 체류하고, 이로 인해 응축기에 냉각수가 원활히 흐르지 못해(냉각수는 1차 중합조의 응축기로 흐르고, 2차 중합조의 응축기로는 거의 흐르지 않은 것으로 추정) 2차 중합조의 온도조절 실패로 반응폭주가 발생한 것으로 추정된다.

■ 운전표준서 미흡

중합조의 응축기는 해체 후 재체결시 열교환기의 Tube 측에 공기가 들어가므로 시운전전에 공기를 제거하는 작업을 실시하여야 하는데 “GPPS 운전표준서”에 관련 내용이 포함되어 있지 않아 Tube측의 공기를 제거하는 것이 미흡하였다. “PS 비상시 운전표준”에 중합조의 온도가 상승하는 원인으로 “응축기 냉각수 측에 에어포켓(Air Pocket)이 발생하여 응축기 냉

각효율 저하”에 대한 내용이 포함되어 있지 않아 중합조의 온도가 급격히 상승하는데 응축기의 냉각수 측의 공기를 제거하는 조치를 하지 않았다.

■ 중합억제제 투입시점 및 투입설비 부적절

중합조의 온도조절을 실패할 경우 반응억제제인 에틸벤젠을 즉시 투입하여 반응폭주를 방지하여야 하는데 에틸벤젠의 투입시점이 늦어 반응폭주를 방지하지 못하였다. 또한 에틸벤젠을 수동으로 투입하도록 되어 있어 비상시 신속히 에틸벤젠을 투입할 수 없었으며, 중합조의 압력이 상승한 상태에서 에틸벤젠을 투입함에 따라 에틸벤젠 투입펌프의 토출압력 부족으로 반응억제제인 에틸벤젠이 원활하게 투입되지 않았다.

■ 파열판 배출 연결부 부적절

파열판의 토출배관이 사이클론으로 연결되어 있는데 사이클론 하부에 대기배출 배관(6")이 설치되어 있어 파열판이 파열되면서 고온의 유증기가 안전진대로 배출되지 않고 공정 내에서 증기운을 형성하여 폭발·화재가 발생하였다.

■ 점화원 관리 미흡

탱크로리가 공정 내에 있는 상태로 시운전을 실시함으로 증기운이 형성된 상태에서 탱크로리의 엔진 등이 점화원으로 작용하였을 가능성과 인화성액체를 다량으로 취급하는 PS제조공정과 인접한 곳에 비방폭구조 조작반이 설치되어 있어 증기운이 형성된 상태에서 비방폭구조 조작반이 점화원으로 작용하였을 가능성이 있었다.

3. 위험성평가 범위

벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 열적 위험성평가는 두 개의 시험분야로 구분하여 실시하였다. 하나는 단열열량계의 일종인 가속속도 열량계(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)를 이용하여 중합억제제인 에틸벤젠(ethyl benzene)의 투입량에 따른 반응 혼합물의 열안정성을 평가하였다. 이는 중합공정의 폭주반응 시 나타나는 반응기의 단열조건에서 반응 혼합물의 열안정성을 평가할 수 있으며, 발열개시온도, 시간에 따른 온도 및 압력의 변화, 단열온도상승(adiabatic temperature rise, ΔT_{ad}), self-heating rate, TMR(time to maximum rate) 등을 측정하여 열적 위험성을 평가하였다. 다른 하나는 소형 반응열량계의 일종인 Multimax reactor system(MM)을 이용하여 반응온도의 변화에 따른 반응기 내의 온도변화, 열 유속, 최대열방출속도 등의 열적 특성을 조사하여 열적 위험성을 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(L^3)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 반응기가 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.

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

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 반회분식 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.

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

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 열수지에 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.

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

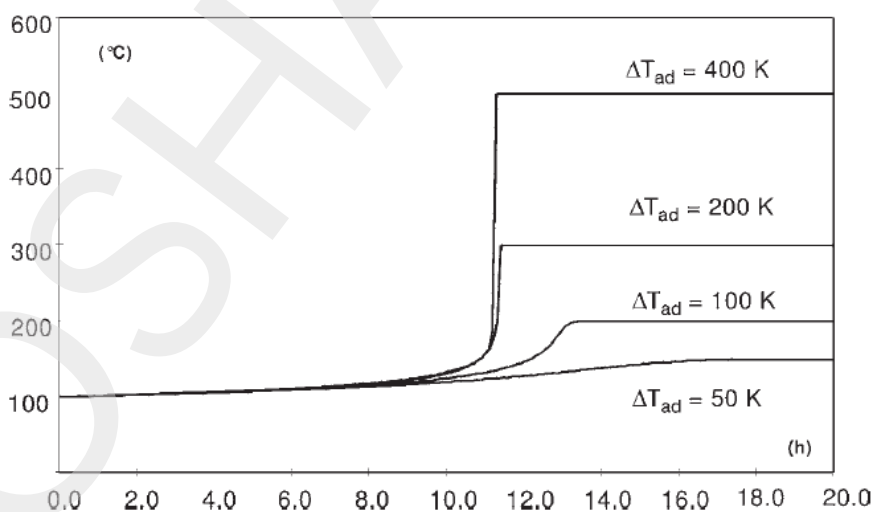
여기서 단열온도상승 ΔT_{ad} (adiabatic temperature rise)는 전환율(conversion)과 연관하여 식 (2-13)과 같이 정의되어 진다.

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

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 속도상수를 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 단열온도상승을 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 자기 발열(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 온도상승에 따른 반응속도의 가속은 반응물의 소멸에 따른 영향보다 우세하다.

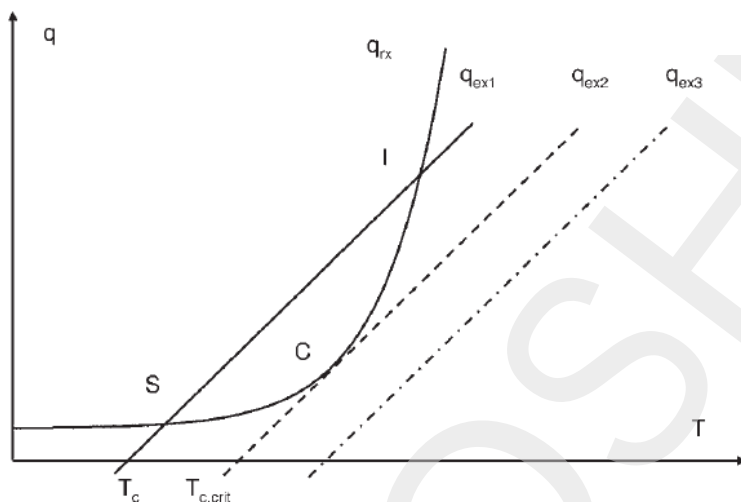


[그림 2-1] 단열온도상승 크기에 따른 온도진행 추이

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 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.

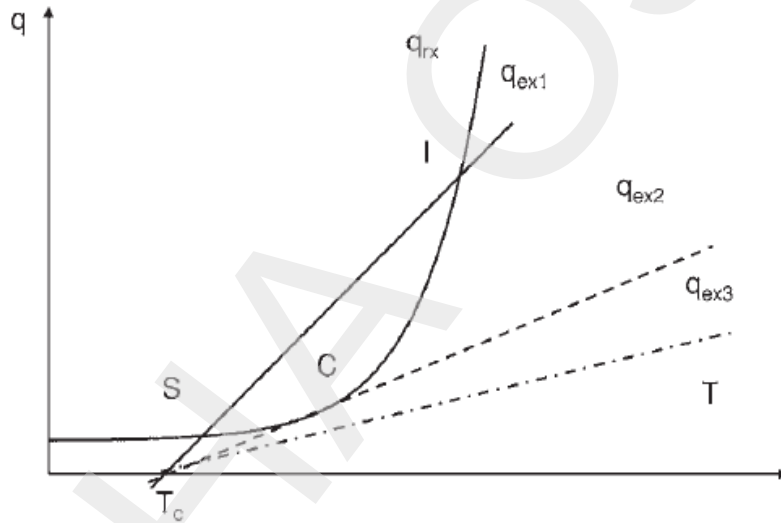


[그림 2-2] Semenov Diagram with different T_c

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 임계 온도라고 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 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.

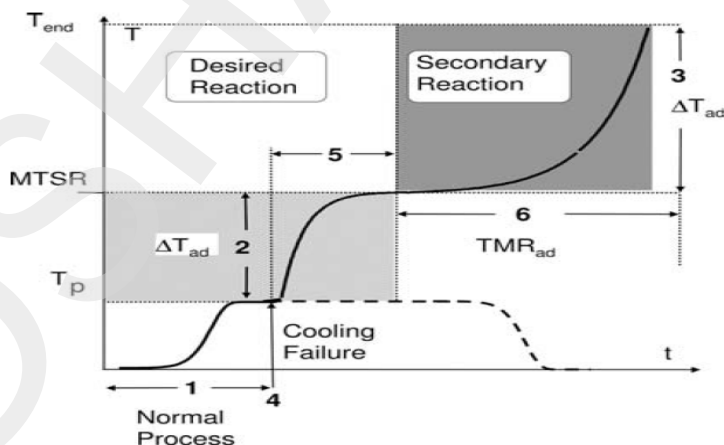


[그림 2-3] Semenov Diagram with different UA

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 진다. 만약 냉각실패 순간에서 반응기 내에 미 반응물질이 존재한다면, 미 반응물의 반응에 의하여 반응기 내의 온도는 상승하게 될 것이다. 냉각 실패에 따른 반응기 내의 온도 상승은 미 반응물의 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

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 이룰 것이다. 반응기에 남아있는 미 반응물은 축적된 반응물로 간주되어 진다. 단열온도상승에 이용 가능한 에너지는 미 반응물의 축적 분율에 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 단열 온도상승($\Delta T_{ad,d}$)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 반응온도 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 이룰 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 사용되어 진다.

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

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 mafnitude 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

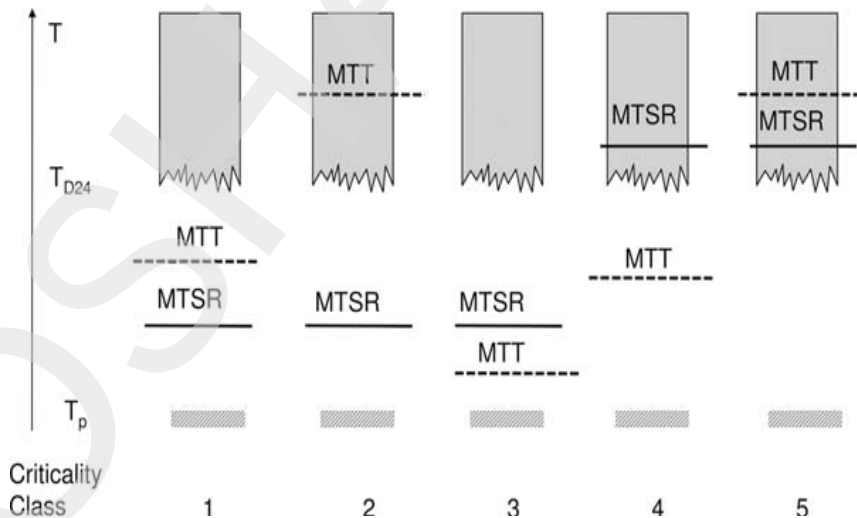
폭주반응의 가능성(Probability)은 시간 스케일(time-scale)로 표현되어지는 TMR_{ad} (Time to Maximum rate under adiabatic conditions)의 개념을 활용하여 <표 2-2>와 같이 세 개 또는 여섯 개의 레벨로 평가되어 질수 있다. 만약 반응기의 냉각실패 후 2차 분해반응으로 인한 매우 빠른 폭주가 일어나기 전에 충분한 시간이 있어 비상조치를 취할 수 있다면 폭주반응의 가능성(probability)은 낮을 것이다. 일반적으로 상업적 크기(industrial scale)의 화학반응에서 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 위험도(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 위험 감소 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 과열판의 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 추가적인 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 도달

하게 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 비상시 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 임계압력

증가(critical pressure increase)를 가져오기 때문에 증발냉각이나 압력 방출장치가 안전장벽으로 작용을 할 없다. 따라서 위험도 등급 5의 반응공정은 열적위험성이 매우 높다.

위험도 등급 5의 반응공정에서는 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.

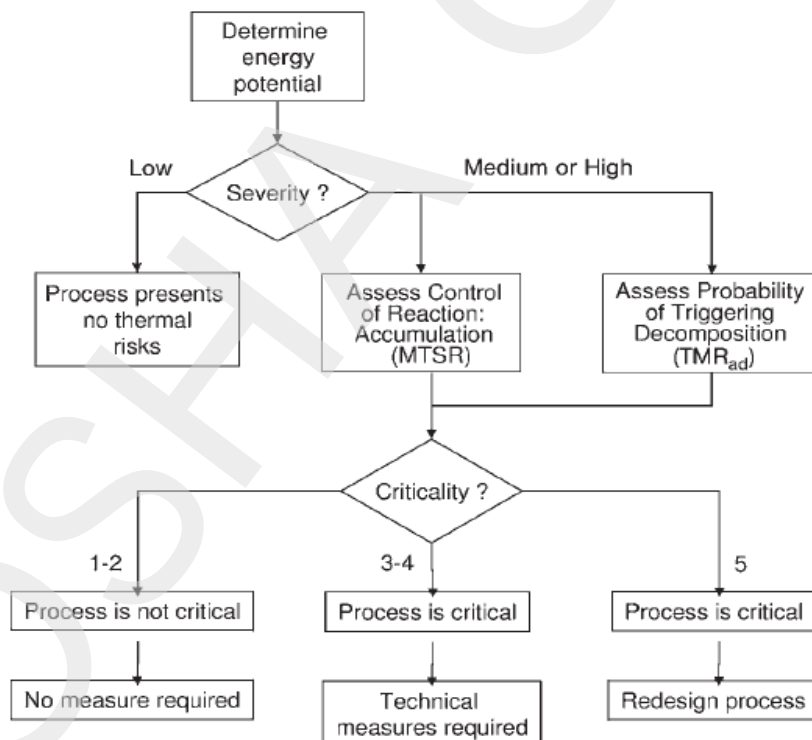
6) 안전장벽(safety barrier)으로서 MTT 이용의 고려

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 주의를 기울여야 한다. 응축기(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 완하시킬 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

1. 실험장치

1) 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter)

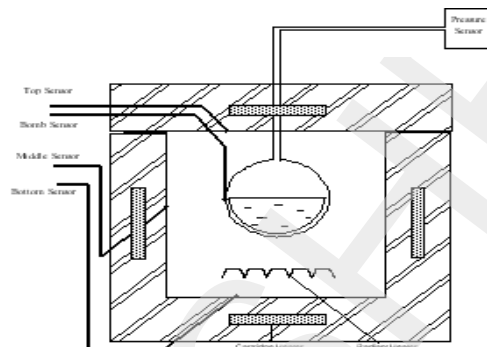
중합억제제인 에틸벤젠의 투입량에 따른 반응 혼합물의 열안정성 실험에 사용된 가속속도열량계(ARC)는 단열열량계로 영국의 THT사에서 제작한 실험장치로 [그림 3-1]에 나타내었다.

가속속도열량계는 단열조건에서 물질의 열안정성을 측정하는 장비로 발열개시온도, 시간에 따른 온도 및 압력의 변화, self-heating rate, TMR(time to maximum rate) 등을 측정할 수 있다. 시료가 투입되는 bomb의 용량은 10 ml이며 재질은 Hastelloy, Titanium 등 다양하다. 장치의 운전모드는 Heat-Wait-Seek이며, 발열의 detection sensitivity는 0.01 °C/min 또는 0.02 °C/min를 사용한다.

단열열량계에서 얻어지는 모든 측정값들은 bomb의 열손실(thermal inertia)을 반영하기 위하여 phi factor를 사용하여 보정되어야 한다. 식 (3-2)와 식 (3-3)에 의하여 phi factor와 최종온도를 구할 수 있다.

$$\Phi = \frac{M_r \cdot \dot{c}_{pr} + M_{cell} \cdot \dot{c}_{p,cell}}{M_r \cdot \dot{c}_{pr}} = 1 + \frac{M_{cell} \cdot \dot{c}_{p,cell}}{M_r \cdot \dot{c}_{pr}} \quad (3-2)$$

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

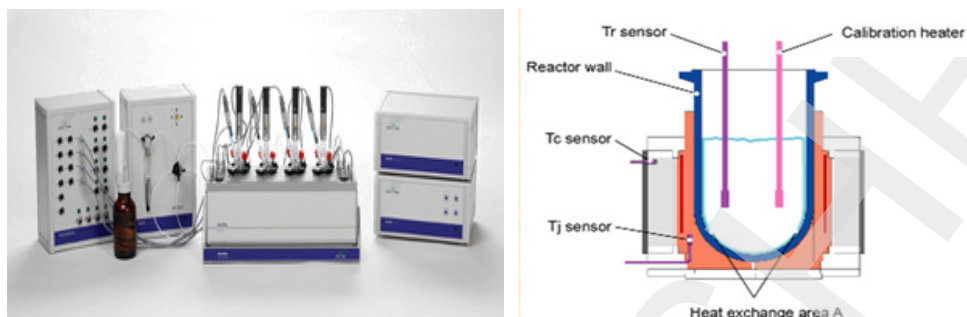


[그림 3-1] 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter)의 개략도

2) Multimax Reactor System(MM)

반응온도의 변화에 따른 열적특성 조사에 사용된 MultiMax reactor system은 스위스 Mettler Tolloedo사에서 제작한 소형 반응열량계의 일종으로 [그림 3-2]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 0 ~ 1500 rpm 까지 조절이 가능하다. 반응기 내의 온도는 반응기 내부온도(T_r)와 자켓 측 온도(T_j)를 측정하여 제어한다. 냉각은 냉매를 사용하고 가열은 전기적 가열 시스템을 사용한다. 이때 자켓의 온도 범위는 0 °C ~ 180 °C이다. 상압반응기의 재질은 유리이며 용량은 50 ml이다. 4개의 반응기를 동시에 작동시킬 수 있으므로 반응인자에 대한 열적 특성 조사 등에 유용하게 사용될 수 있는 실험장치이다.

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



[그림 3-2] MultiMax reactor system의 개략도

2. 실험방법

1) 에틸벤젠의 투입량에 따른 반응 혼합물의 열안정성 실험(ARC)

실험에 사용된 중합반의 원료물질인 스티렌모노머와 에틸벤젠의 제조사는 Sigma-Aldrich이며 순도는 99 % 이상의 시약을 사용하였다.

스티렌모노머와 에틸벤젠의 반응 혼합물 5.5 ml를 가속속도열량계(ARC)의 hatelloy 재질 bomb에 투입하였다. 이때 스티렌모노머와 에틸벤젠의 투입량 비율(부피비)은 0.88 : 0.12, 0.91 : 0.09, 0.94 : 0.04, 1 : 0으로 설정하였다. 사고가 발생한 공정에서의 표준운전조건은 0.88 : 0.12이다.

반응 혼합물이 투입된 bomb를 가속속도열량계(ARC)에 장착한 후 30 ~ 450 °C의 온도범위, Heat-Wait-Seek의 운전모드, 0.02 °C/min의 발열 Detection sensitivity, 5 °C의 Heat step temperature로 가속속도열량계(ARC)의 실험조건을 설정하여 반응 혼합물의 열안정성 실험을 수행하였다.

2) 반응온도의 변화에 따른 열적특성 실험(MM)

실험에 사용된 중합반의 원료물질인 스티렌모노머와 에틸벤젠의 제조사

는 Sigma-Aldrich이며 순도는 99 % 이상의 시약을 사용하였다.

MM 반응기에 투입되는 총 부피가 약 40 ml가 되도록 반응 원료물질인 스티렌모노머와 에틸벤젠을 0.88 : 0.12의 부피비로 계량하여 유리 반응기에 투입하고, pitched paddle type 교반기로 600 rpm의 속도로 교반을 실시하며 25 °C에서 온도 안정화를 실시한 후 총괄열전달계수를 계산하기 위하여 calibration heater를 작동시키고 다시 온도 안정화를 위해 15분간 waiting을 실시하였다. 그리고 1 °C/min의 승온속도로 반응온도 110, 120, 130, 140 °C까지 승온을 실시한 후 5시간 동안 각 반응온도를 유지하며 폴리스티렌 중합반응을 진행시키고 실험을 종료하였다. 또한 실험 종료 후 장비의 Software를 이용하여 반응열량 등을 계산하였다.

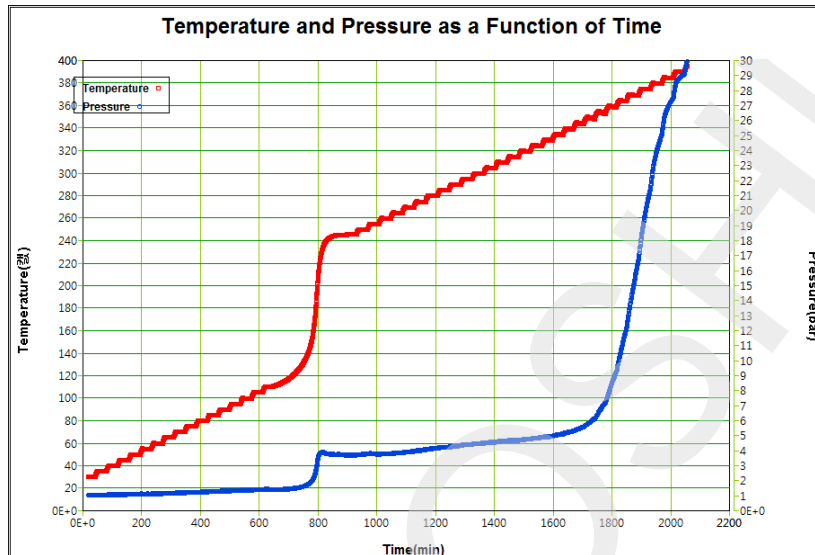
IV. 결과 및 고찰

1. 중합억제제 투입량에 따른 반응 혼합물의 열 안정성

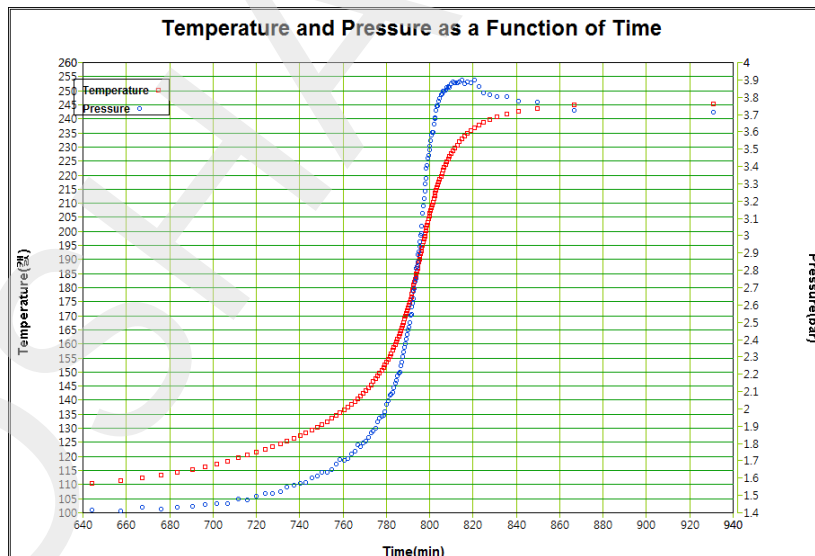
중합억제제인 에틸벤젠의 투입량에 따른 반응 혼합물(스티렌모노머+에틸벤젠)의 열 안정성을 단열열량계의 일종인 가속속도열량계(Accelerating rate calorimeter)를 이용하여 실험을 수행하였다. 스티렌모노머와 에틸벤젠의 반응 혼합물의 비율은 부피비로 표준운전조건인 0.88 : 0.12와 에틸벤젠의 투입량을 줄인 0.91 : 0.09, 0.94 : 0.06 의 범위와 에틸벤젠을 투입하지 않은 순수한 스티렌모노머로 실험을 실시하였다.

1) 반응 혼합물(0.88:0.12)의 열 안정성

[그림 4-1]은 스티렌모노머와 에틸벤젠을 표준운전조건의 부피비로 제조한 반응 혼합물(0.88:0.12)에 대하여 전체 실험범위에서의 시간에 따른 온도 및 압력 변화를 나타낸 그래프이며, [그림 4-2]는 [그림 4-1]에서 반응 혼합물의 발열이 발생한 부분만을 나타낸 그래프이다. [그림 4-1]과 [그림 4-2]에서 볼 수 있듯이 반응 혼합물을 30℃에서부터 5℃씩 상승시켜 발열 여부를 확인하는 과정에서 발열은 반응 혼합물의 온도가 약 110.4℃에서 감지되었다. 발열이 개시된 이후에는 외부에서 반응 혼합물에 열을 가하지 않고 단열조건으로 자체 발열에 의해서만 반응 혼합물의 온도는 상승하게 된다. 이때 반응 혼합물의 최종온도는 발열이 개시되고 약 220분 후에 약 243.8℃까지 도달하였으며 압력은 약 3.9 bar까지 상승하였다. 즉 표준운전조건으로 투입된 반응 혼합물(0.88:0.12)의 발열개시온도는 약 110.4℃, 최종온도는 243.8℃, 단열상승온도는 약 133.4℃, 최종압력은 3.9 bar이다. 또한



[그림 4-1] 시간경과에 따른 반응혼합물(0.88:0.12)의 온도 및 압력 변화



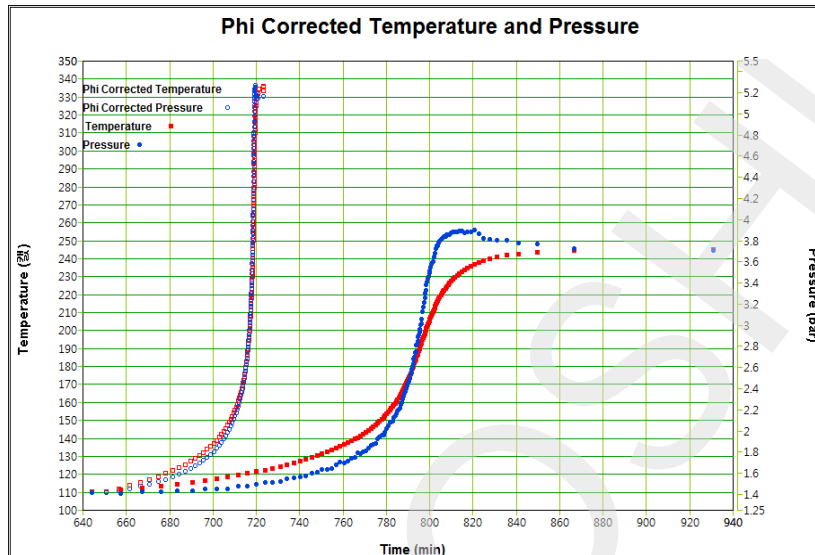
[그림 4-2] 반응 혼합물(0.88:0.12)의 발열에 의한 온도 및 압력 변화

[그림 4-1]에서 반응 혼합물의 발열이 종료된 이후 계속해서 온도 5 °C씩 상승시킨 결과 추가적인 발열현상은 나타나지 않았으며, 약 330 °C 이후에 서 압력이 상승하는 것을 볼 수 있는데 이는 반응 생성물의 증기압인 것으로 판단된다.

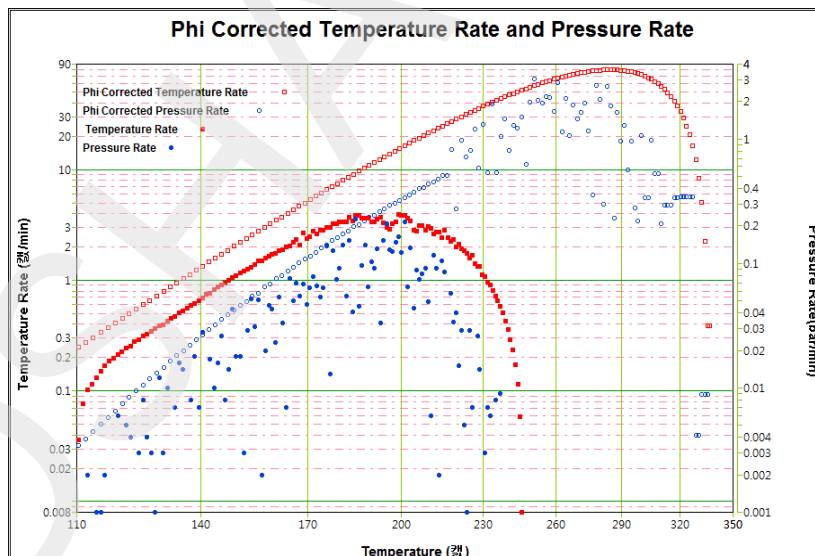
단열열량계에서 얻어지는 최종온도 및 최종압력 등의 측정값들은 bomb의 열 손실을 반영하기 위하여 Phi factor(thermal inertia)를 사용하여 보정되어져야 실제 산업현장에 적용이 가능해진다. [그림 4-3]은 반응 혼합물의 발열에 의한 온도 및 압력 변화를 Phi factor로 보정하여 나타낸 그래프이다. [그림 4-3]에서 볼 수 있듯이 발열개시온도는 110.4 °C로 일정하지만 최종온도 및 최종압력은 333.6 °C와 5.3 bar로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 실제 산업현장의 반응기에서 중합공정의 초기에 냉각실패가 발생할 경우 반응기의 내부온도와 압력은 333.6 °C와 5.3 bar 까지 상승한다는 것을 의미한다. 보정이 이루어진 Phi factor 값은 1.67335이었다.

[그림 4-4]는 온도의 변화에 따라 반응 혼합물의 온도 및 압력 상승속도를 나타낸 그래프이다. [그림 4-4]에서 볼 수 있듯이 Phi factor를 적용하지 않을 경우 온도 상승속도는 약 200 °C에서 약 3.9 °C/min로 최대를 나타내고 있으나 Phi factor를 적용할 경우 약 290 °C에서 약 83 °C/min로 보정되어진다. 압력 상승속도 역시 Phi factor 미 적용시 0.23 bar/min으로 최대값을 나타내고 있으나 Phi factor를 적용할 경우 약 3.1 bar/min을 보정되어진다. 따라서 실제 산업현장에서 중합공정 초기에 반응기의 냉각실패가 발생할 경우 반응기 내의 최대 온도 및 압력 상승속도는 각각 약 83 °C/min와 약 3.1 bar/min로 나타난다는 것을 의미한다.

[그림 4-5]는 TMR(time to maximum rate)과 반응 혼합물의 온도와의 관계를 나타낸 그래프이다. [그림 4-5]에서 볼 수 있듯이 반응 혼합물의 발열개시온도인 110 °C에서 TMR은 약 90분으로 나타났다. 이는 반응온도 110 °C에서 반응기의 냉각실패가 발생할 경우 최대온도상승속도가 90분 후



[그림 4-3] Phi factor를 적용한 반응 혼합물(0.88:0.12)의 온도 및 압력 변화

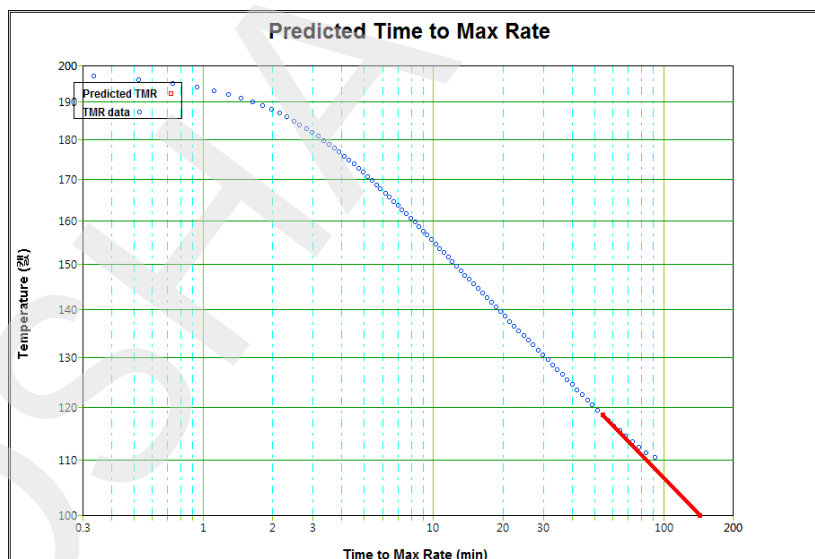


[그림 4-4] Phi factor를 적용한 반응 혼합물(0.88:0.12)의 온도 및 압력 상승속도 변화

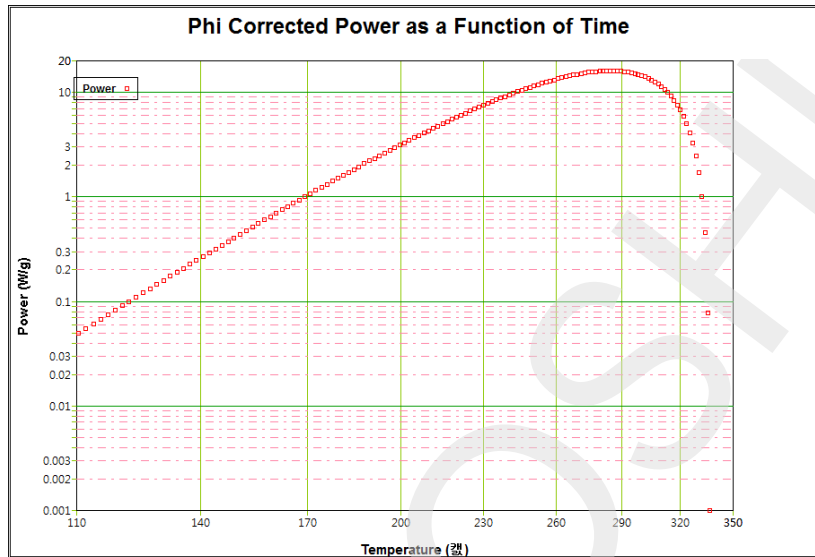
에 나타난다는 것을 의미한다. 그리고 반응 혼합물의 온도가 120 °C, 130 °C, 140 °C일 경우 TMR은 각각 50분, 30분, 20분으로 나타났다. 이는 열개시반응을 이용한 벌크 중합법에 의한 폴리스티렌 중합공정은 반응온도가 120 °C ~ 130 °C에서 운전되므로 반응기의 냉각실패는 순간적인 폭발반응으로 인하여 1시간 이내에 최악의 상황이 발생된다고 할 수 있다.

[그림 4-6]은 반응 혼합물의 온도에 따른 열방출속도(power)의 변화를 나타낸 그래프이다. [그림 4-6]에서 볼 수 있듯이 최대열방출속도는 반응 혼합물의 온도가 약 290 °C에서 약 17 W/g로 나타났다.

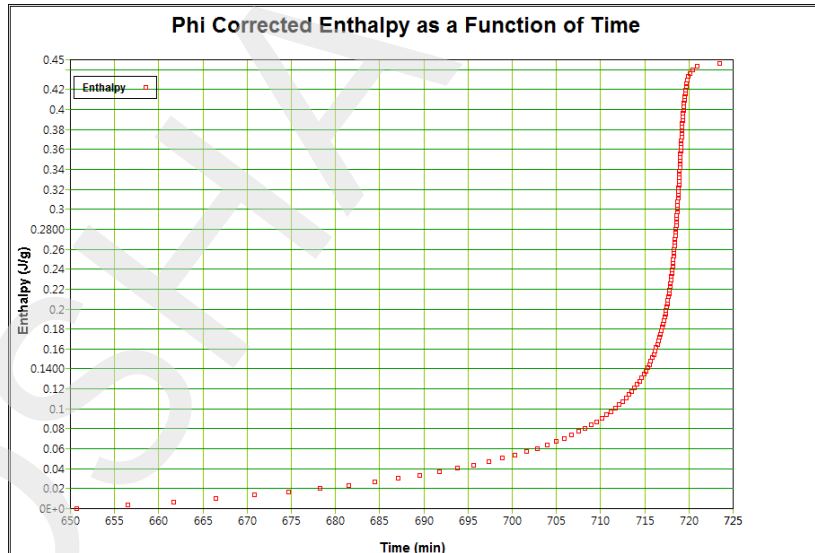
[그림 4-7]은 시간의 경과에 따른 엔탈피(enthalpy) 변화를 나타낸 그래프이다. [그림 4-7]에서 볼 수 있듯이 엔탈피의 최대값은 발열개시 이후 약 85분 후에 약 0.45 J/g으로 나타났다.



[그림 4-5] TMR과 반응 혼합물(0.88:0.12)의 온도와의 관계



[그림 4-6] 반응 혼합물(0.88:0.12)의 온도와 Power의 관계



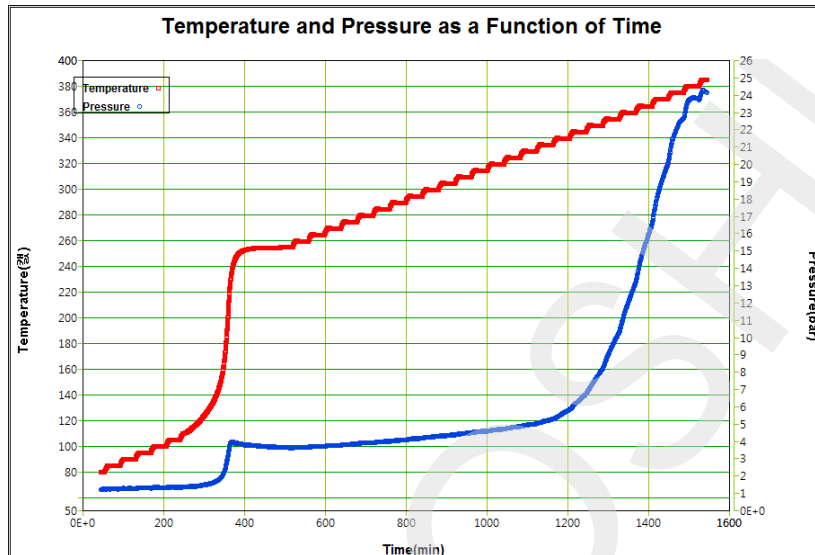
[그림 4-7] 시간의 경과에 따른 반응 혼합물(0.88:0.12)의 Enthalpy 변화

2) 반응 혼합물(0.91:0.09)의 열 안정성

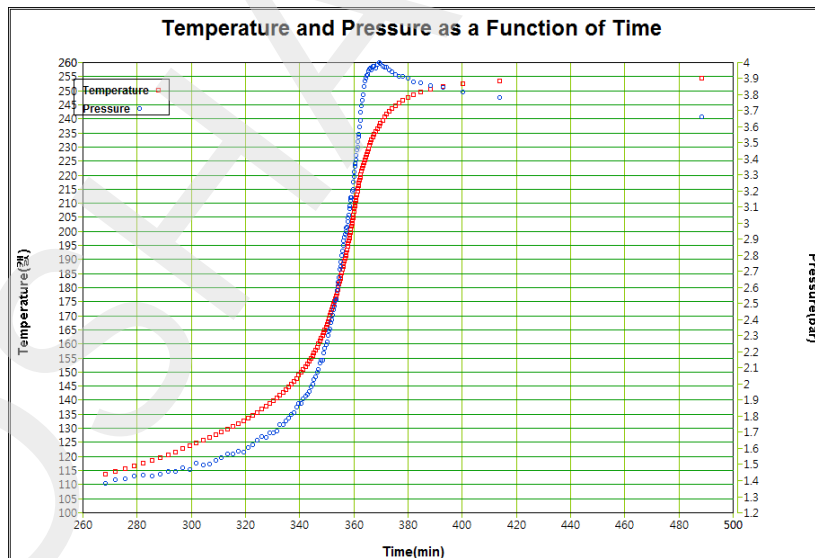
[그림 4-8]은 스티렌모노머와 에틸벤젠을 부피비 0.91: 0.09로 제조한 반응 혼합물에 대하여 전체 실험범위에서의 시간에 따른 온도 및 압력 변화를 나타낸 그래프이며, [그림 4-9]는 [그림 4-8]에서 반응 혼합물의 발열이 발생한 부분만을 나타낸 그래프이다. [그림 4-8]과 [그림 4-9]에서 볼 수 있듯이 반응 혼합물을 80℃에서부터 5℃씩 상승시켜 발열 여부를 확인하는 과정에서 발열은 반응 혼합물의 온도가 약 113.7℃에서 감지되었다. 발열이 개시된 이후에는 외부에서 반응 혼합물에 열을 가하지 않고 단열조건으로 자체 발열에 의해서만 반응 혼합물의 온도는 상승하게 된다. 이때 반응 혼합물의 최종온도는 발열이 개시되고 약 155분 후에 약 252.6℃까지 도달했으며 압력은 약 4 bar까지 상승하였다. 즉 반응 혼합물(0.91:0.09)의 발열개시온도는 약 113.7℃, 최종온도는 252.6℃, 단열상승온도는 약 138.9℃, 최종압력은 4 bar이다. 또한 [그림 4-8]에서 반응 혼합물의 발열이 종료된 이후 계속해서 온도 5℃씩 상승시킨 결과 추가적인 발열현상은 나타나지 않았으며, 약 330℃ 부근에서부터 압력이 상승하는 것을 볼 수 있는데 이는 반응 생성물의 증기압인 것으로 판단된다.

단열열량계에서 얻어지는 최종온도 및 최종압력 등의 측정값들은 bomb의 열 손실을 반영하기 위하여 Phi factor(thermal inertia)를 사용하여 보정되어야 실제 산업현장에 적용이 가능해진다. [그림 4-10]은 반응 혼합물의 발열에 의한 온도 및 압력 변화를 Phi factor로 보정하여 나타낸 그래프이다. [그림 4-3]에서 볼 수 있듯이 발열개시온도는 113.7℃로 일정하지만 최종온도 및 최종압력은 342.1℃와 5.1 bar로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 실제 산업현장의 반응기에서 중합공정의 초기에 냉각실패가 발생할 경우 반응기의 내부온도와 압력은 342.1℃와 5.1 bar 까지 상승한다는 것을 의미한다. 보정이 이루어진 Phi factor 값은 1.64406이었다.

[그림 4-11]은 온도의 변화에 따라 반응 혼합물의 온도 및 압력 상승속



[그림 4-8] 시간경과에 따른 반응혼합물(0.91:0.09)의 온도 및 압력 변화



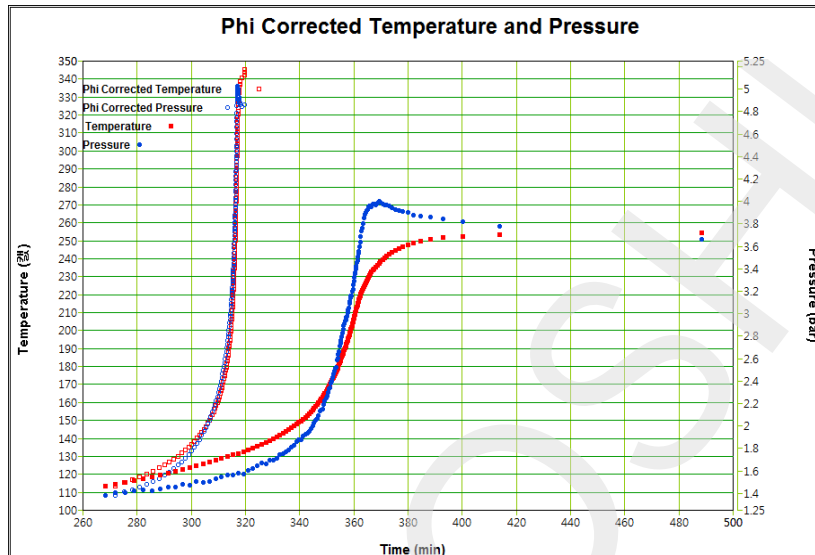
[그림 4-9] 반응 혼합물(0.91:0.09)의 발열에 의한 온도 및 압력 변화

도를 나타낸 그래프이다. [그림 4-11]에서 볼 수 있듯이 Phi factor를 적용하지 않을 경우 온도 상승속도는 약 205 °C에서 약 6.2 °C/min로 최대를 나타내고 있으나 Phi factor를 적용할 경우 약 300 °C에서 약 83 °C/min로 보정되어 진다. 압력 상승속도 역시 Phi factor 미 적용시 0.23 bar/min으로 최대값을 나타내고 있으나 Phi factor를 적용할 경우 약 3.0 bar/min을 보정되어진다. 따라서 실제 산업현장에서 중합공정 초기에 반응기의 냉각실패가 발생할 경우 반응기 내의 최대 온도 및 압력 상승속도는 각각 약 83 °C/min와 약 3.0 bar/min로 나타난다는 것을 의미한다.

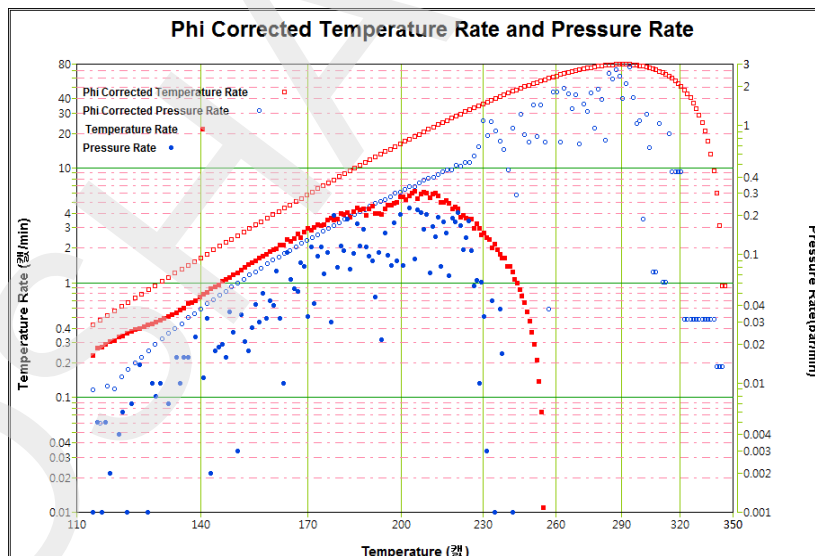
[그림 4-12]는 TMR(time to maximum rate)과 반응 혼합물의 온도와의 관계를 나타낸 그래프이다. [그림 4-12]에서 볼 수 있듯이 반응 혼합물의 발열개시온도인 113 °C에서 TMR은 약 55분으로 나타났다. 이는 반응온도 113 °C에서 반응기의 냉각실패가 발생할 경우 최대온도상승속도가 55분 후에 나타난다는 것을 의미한다. 그리고 반응 혼합물의 온도가 120 °C, 130 °C, 140 °C일 경우 TMR은 각각 40분, 27분, 18분으로 나타났다. 이는 열개시반응을 이용한 벌크 중합법에 의한 폴리스티렌 중합공정은 반응온도가 120 °C ~ 130 °C에서 운전되므로 반응기의 냉각실패는 순간적인 폭발반응으로 인하여 40분 이내에 최악의 상황이 발생된다고 할 수 있다.

[그림 4-13]은 반응 혼합물의 온도에 따른 열방출속도(power)의 변화를 나타낸 그래프이다. [그림 4-13]에서 볼 수 있듯이 최대열방출속도는 반응 혼합물의 온도가 약 290 °C에서 약 17 W/g로 나타났다.

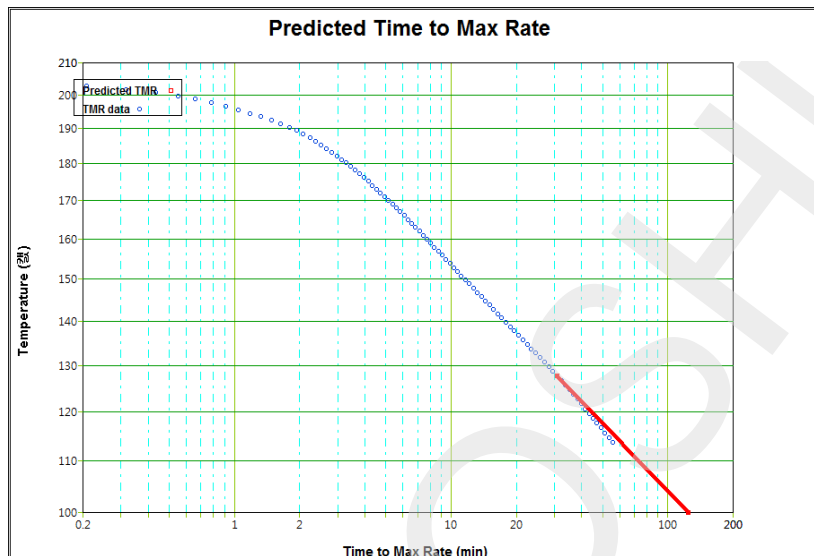
[그림 4-14]은 시간의 경과에 따른 엔탈피(enthalpy) 변화를 나타낸 그래프이다. [그림 4-14]에서 볼 수 있듯이 엔탈피의 최대값은 발열개시 이후 약 50분 후에 약 0.46 J/g으로 나타났다.



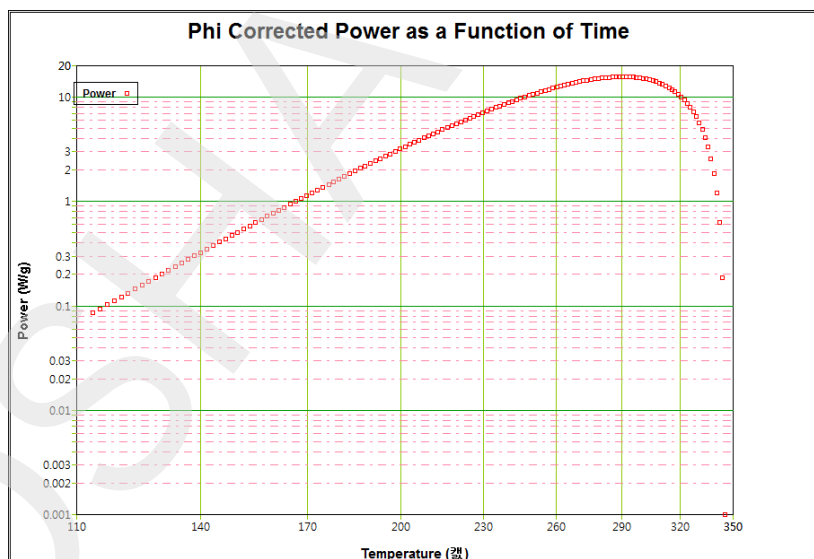
[그림 4-10] Phi factor를 적용한 반응 혼합물(0.91:0.09)의 온도 및 압력 변화



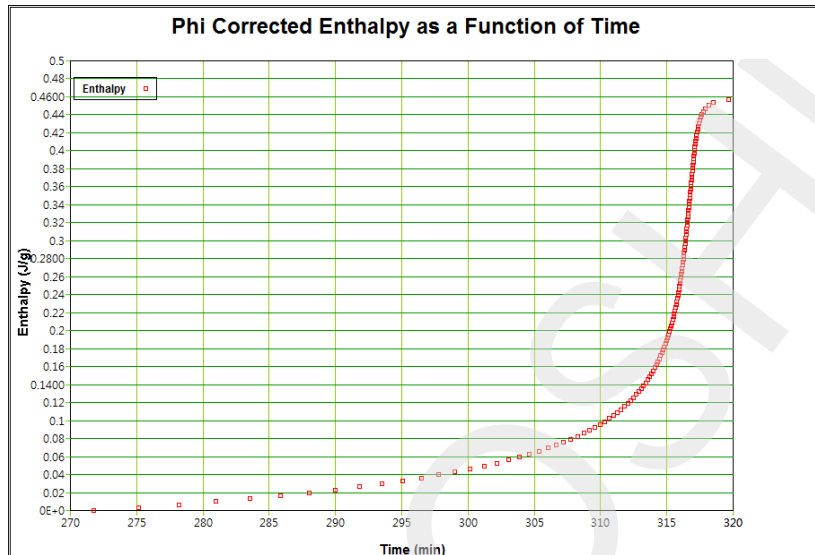
[그림 4-11] Phi factor를 적용한 반응 혼합물(0.91:0.09)의 온도 및 압력 상승속도변화



[그림 4-12] TMR과 반응 혼합물(0.91:0.09)의 온도와의 관계



[그림 4-13] 반응 혼합물(0.91:0.09)의 온도와 Power의 관계



[그림 4-14] 시간의 경과에 따른 반응 혼합물(0.91:0.09)의 Enthalpy 변화

3) 반응 혼합물(0.94:0.06)의 열 안정성

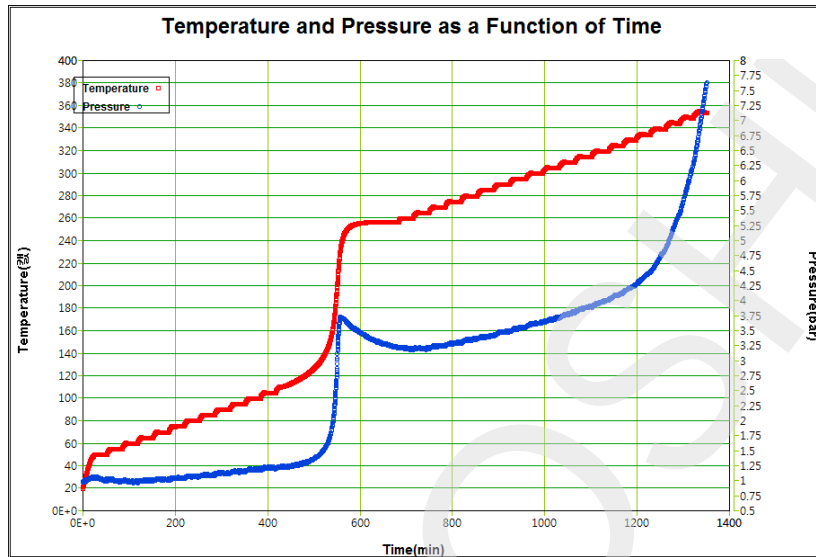
[그림 4-15]은 스티렌모노머와 에틸벤젠을 부피비 0.94: 0.06로 제조한 반응 혼합물에 대하여 전체 실험범위에서의 시간에 따른 온도 및 압력 변화를 나타낸 그래프이며, [그림 4-16]는 [그림 4-15]에서 반응 혼합물의 발열이 발생한 부분만을 나타낸 그래프이다. [그림 4-15]와 [그림 4-16]에서 볼 수 있듯이 반응 혼합물을 50℃에서부터 5℃씩 상승시켜 발열 여부를 확인하는 과정에서 발열은 반응 혼합물의 온도가 약 111.2℃에서 감지되었다. 발열이 개시된 이후에는 외부에서 반응 혼합물에 열을 가하지 않고 단열조건으로 자체 발열에 의해서만 반응 혼합물의 온도는 상승하게 된다. 이때 반응 혼합물의 최종온도는 발열이 개시되고 약 160분 후에 약 254.4℃까지 도달했으며 압력은 약 4 bar까지 상승하였다. 즉 반응 혼합물(0.94:0.06)의 발열개시온도는 약 111.2℃, 최종온도는 254.4℃, 단열상승온도는 약 143.2

℃, 최종압력은 4 bar이다. 또한 [그림 4-15]에서 반응 혼합물의 발열이 종료된 이후 계속해서 온도 5 ℃씩 상승시킨 결과 추가적인 발열현상은 나타나지 않았으며, 약 300 ℃ 부근에서부터 압력이 상승하는 것을 볼 수 있는데 이는 반응 생성물의 증기압인 것으로 판단된다.

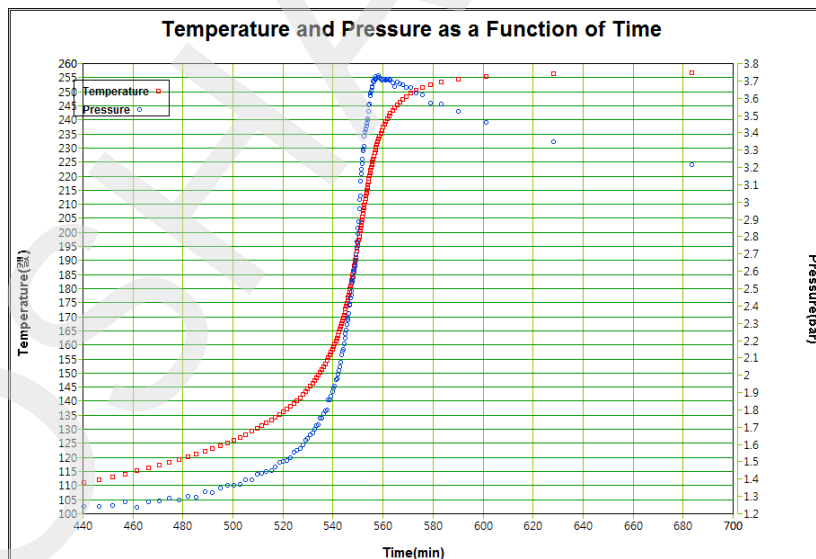
단열열량계에서 얻어지는 최종온도 및 최종압력 등의 측정값들은 bomb의 열 손실을 반영하기 위하여 Phi factor(thermal inertia)를 사용하여 보정되어야 실제 산업현장에 적용이 가능해진다. [그림 4-17]은 반응 혼합물의 발열에 의한 온도 및 압력 변화를 Phi factor로 보정하여 나타낸 그래프이다. [그림 4-17]에서 볼 수 있듯이 발열개시온도는 111.2 ℃로 일정하지만 최종온도 및 최종압력은 344.3 ℃와 4.6 bar로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 실제 산업현장의 반응기에서 중합공정의 초기에 냉각실패가 발생할 경우 반응기의 내부온도와 압력은 344.3 ℃와 4.6 bar 까지 상승한다는 것을 의미한다. 보정이 이루어진 Phi factor 값은 1.62781이었다.

[그림 4-18]은 온도의 변화에 따라 반응 혼합물의 온도 및 압력 상승속도를 나타낸 그래프이다. [그림 4-18]에서 볼 수 있듯이 Phi factor를 적용하지 않을 경우 온도 상승속도는 약 206 ℃에서 약 6.1 ℃/min로 최대를 나타내고 있으나 Phi factor를 적용할 경우 약 300 ℃에서 약 110 ℃/min로 보정되어 진다. 압력 상승속도 역시 Phi factor 미 적용시 0.40 bar/min으로 최대값을 나타내고 있으나 Phi factor를 적용할 경우 약 4.3 bar/min을 보정되어진다. 따라서 실제 산업현장에서 중합공정 초기에 반응기의 냉각실패가 발생할 경우 반응기 내의 최대 온도 및 압력 상승속도는 각각 약 110 ℃/min와 약 4.3 bar/min로 나타난다는 것을 의미한다.

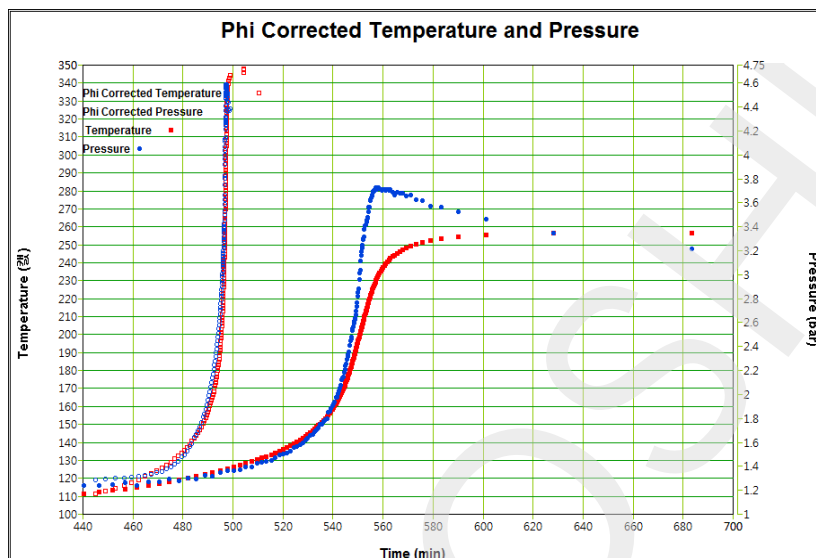
[그림 4-19]는 TMR(time to maximum rate)과 반응 혼합물의 온도와의 관계를 나타낸 그래프이다. [그림 4-19]에서 볼 수 있듯이 반응 혼합물의 발열개시온도인 111 ℃에서 TMR은 약 70분으로 나타났다. 이는 반응온도 111 ℃에서 반응기의 냉각실패가 발생할 경우 최대온도상승속도가 70분 후



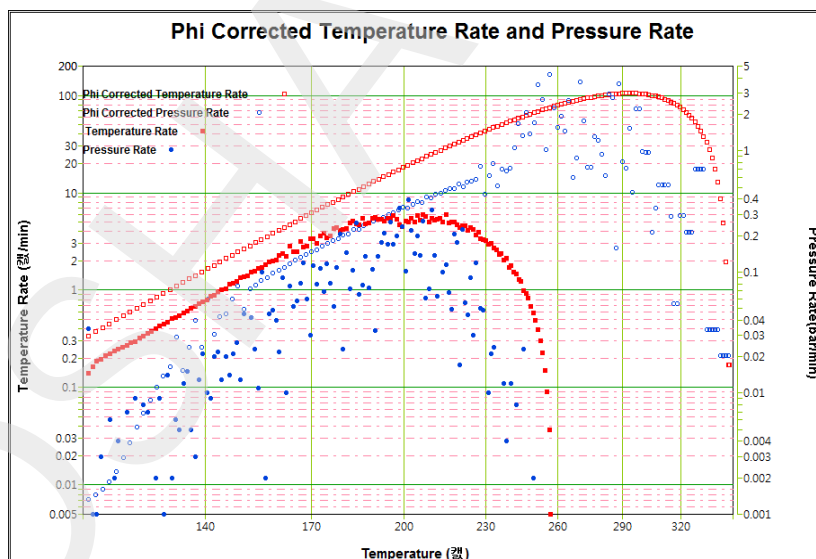
[그림 4-15] 시간의 경과에 따른 반응 혼합물(0.91:0.09)의 온도 및 압력 변화



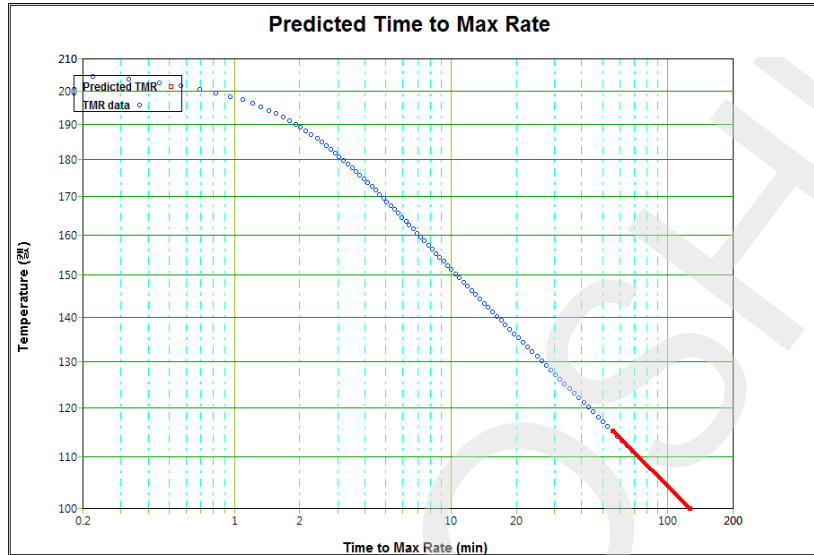
[그림 4-16] 반응 혼합물(0.91:0.09)의 발열에 의한 온도 및 압력 변화



[그림 4-17] Phi factor를 적용한 반응 혼합물(0.94:0.06)의 온도 및 압력 변화



[그림 4-18] Phi factor를 적용한 반응 혼합물(0.94:0.06)의 온도 및 압력 상승속도 변화

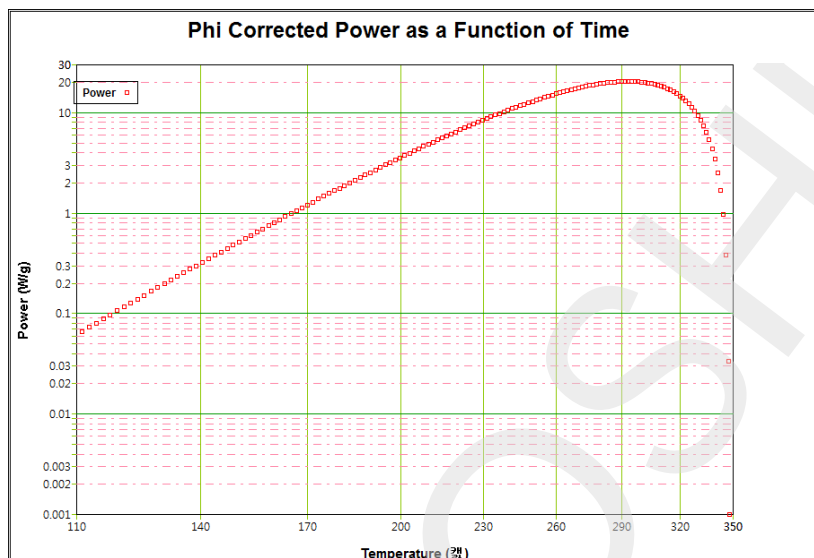


[그림 4-19] TMR과 반응 혼합물(0.94:0.06)의 온도와의 관계

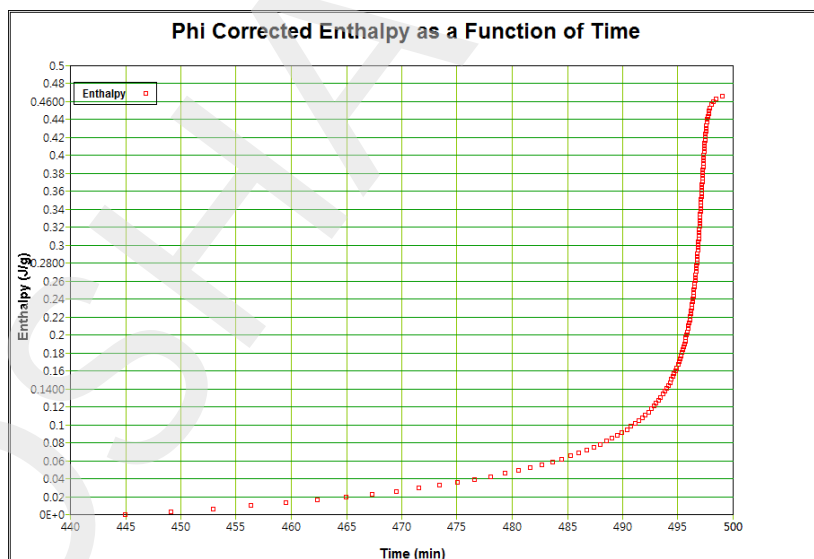
에 나타난다는 것을 의미한다. 그리고 반응 혼합물의 온도가 120 °C, 130 °C, 140 °C일 경우 TMR은 각각 40분, 27분, 17분으로 나타났다. 이는 열 개시반응을 이용한 벌크 중합법에 의한 폴리스티렌 중합공정은 반응온도가 120 °C ~ 130 °C에서 운전되므로 반응기의 냉각실패는 순간적인 폭발반응으로 인하여 40분 이내에 최악의 상황이 발생된다고 할 수 있다.

[그림 4-20]은 반응 혼합물의 온도에 따른 열방출속도(power)의 변화를 나타낸 그래프이다. [그림 4-20]에서 볼 수 있듯이 최대열방출속도는 반응 혼합물의 온도가 약 290 °C에서 약 22 W/g로 나타났다.

[그림 4-21]은 시간의 경과에 따른 엔탈피(enthalpy) 변화를 나타낸 그래프이다. [그림 4-21]에서 볼 수 있듯이 엔탈피의 최대값은 발열개시 이후 약 50분 후에 약 0.47 J/g으로 나타났다.



[그림 4-20] 반응 혼합물(0.94:0.06)의 온도와 Power의 관계



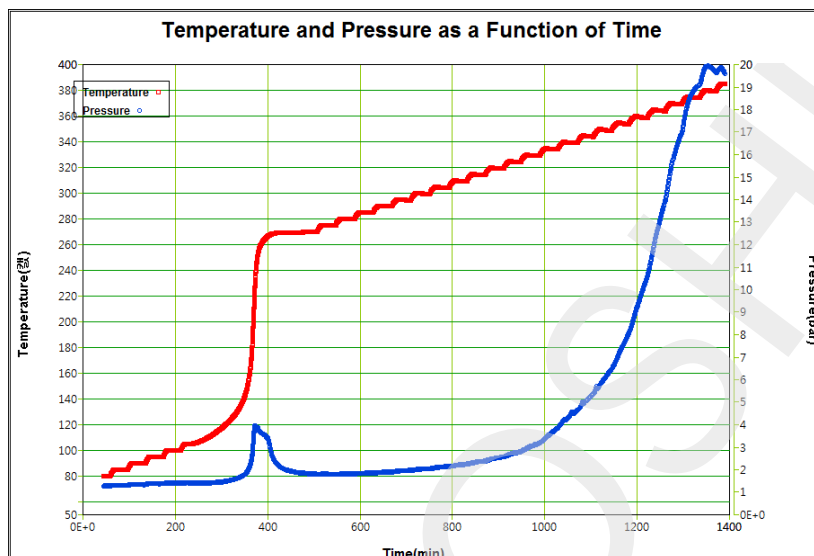
[그림 4-21] 시간의 경과에 따른 반응 혼합물(0.94:0.06)의 Enthalpy 변화

4) 스티렌모노머의 열 안정성

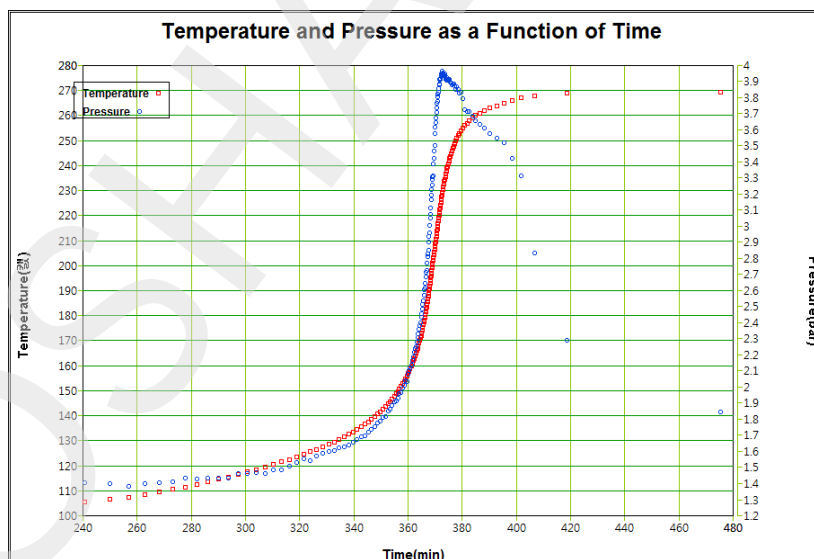
[그림 4-22]는 스티렌모노머에 대하여 전체 실험범위에서의 시간에 따른 온도 및 압력 변화를 나타낸 그래프이며, [그림 4-23]은 [그림 4-22]에서 스티렌모노머의 발열이 발생한 부분만을 나타낸 그래프이다. [그림 4-22]와 [그림 4-23]에서 볼 수 있듯이 스티렌모노머를 80℃에서부터 5℃씩 상승시켜 발열 여부를 확인하는 과정에서 발열은 스티렌모노머의 온도가 약 106.5℃에서 감지되었다. 발열이 개시된 이후에는 외부에서 스티렌모노머에 열을 가하지 않고 단열조건으로 자체 발열에 의해서만 스티렌모노머의 온도는 상승하게 된다. 이때 반응물의 최종온도는 발열이 개시되고 약 180분 후에 약 267℃까지 도달하였으며 압력은 약 4 bar까지 상승하였다. 즉 스티렌모노머의 발열개시온도는 약 106.5℃, 최종온도는 267℃, 단열상승온도는 약 160.5℃, 최종압력은 4 bar이다. 또한 [그림 4-22]에서 스티렌모노머의 발열이 종료된 이후 계속해서 온도 5℃씩 상승시킨 결과 추가적인 발열현상은 나타나지 않았으며, 약 300℃ 부근에서부터 압력이 상승하는 것을 볼 수 있는데 이는 반응 생성물의 증기압인 것으로 판단된다.

단열열량계에서 얻어지는 최종온도 및 최종압력 등의 측정값들은 bomb의 열 손실을 반영하기 위하여 Phi factor(thermal inertia)를 사용하여 보정되어야 실제 산업현장에 적용이 가능해진다. [그림 4-24]는 스티렌모노머의 발열에 의한 온도 및 압력 변화를 Phi factor로 보정하여 나타낸 그래프이다. [그림 4-24]에서 볼 수 있듯이 발열개시온도는 106.5℃로 일정하지만 최종온도 및 최종압력은 375.3℃와 4.5 bar로 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 실제 산업현장의 반응기에서 중합공정의 초기에 냉각실패가 발생할 경우 반응기의 내부온도와 압력은 375.3℃와 4.5 bar까지 상승한다는 것을 의미한다. 보정이 이루어진 Phi factor 값은 1.67486이었다.

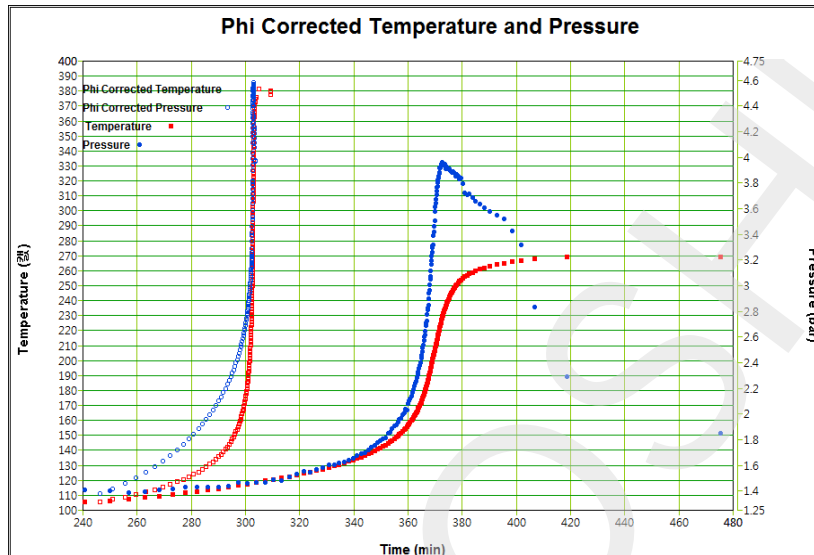
[그림 4-25]는 온도의 변화에 따라 스티렌모노머의 온도 및 압력 상승속도를 나타낸 그래프이다. [그림 4-18]에서 볼 수 있듯이 Phi factor를 적용



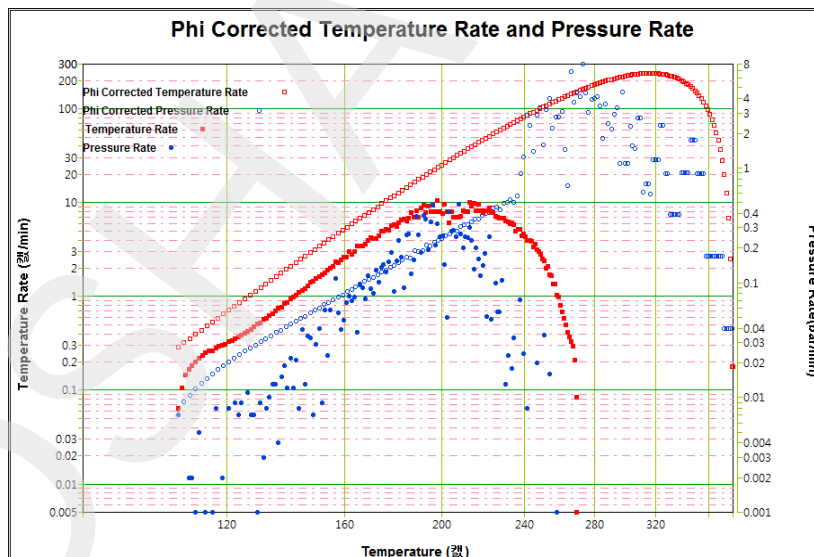
[그림 4-22] 시간의 경과에 따른 스티렌모노머의 온도 및 압력 변화



[그림 4-23] 스티렌모노머의 발열에 의한 온도 및 압력 변화



[그림 4-24] Phi factor를 적용한 스티렌모노머의 온도 및 압력 변화



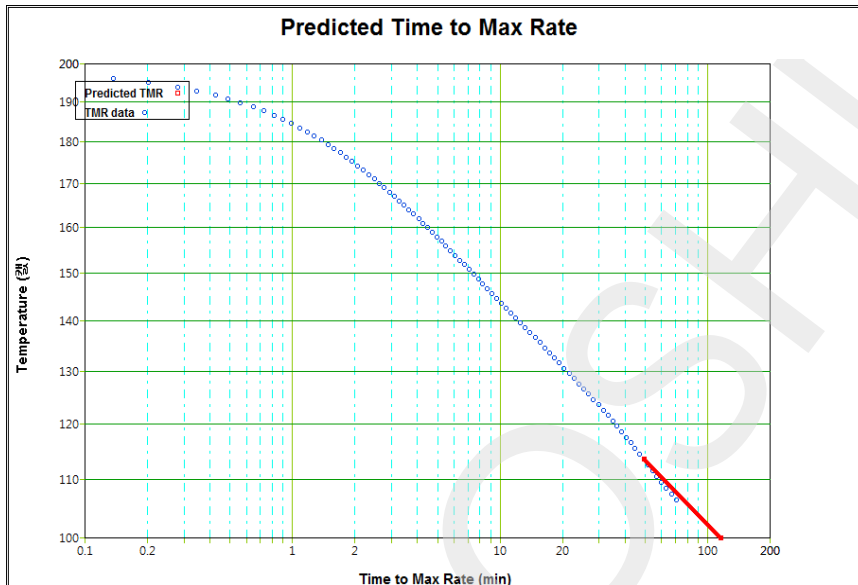
[그림 4-25] Phi factor를 적용한 스티렌모노머의 온도 및 압력 상승속도 변화

하지 않을 경우 온도 상승속도는 약 200 °C에서 약 10.4 °C/min로 최대를 나타내고 있으나 Phi factor를 적용할 경우 약 320 °C에서 약 250 °C/min로 보정되어 진다. 압력 상승속도 역시 Phi factor 미 적용시 0.5 bar/min으로 최대값을 나타내고 있으나 Phi factor를 적용할 경우 약 8 bar/min을 보정되어진다. 따라서 실제 산업현장에서 중합공정 초기에 반응기의 냉각실패가 발생할 경우 반응기 내의 최대 온도 및 압력 상승속도는 각각 약 250 °C/min와 약 8 bar/min로 나타난다는 것을 의미한다.

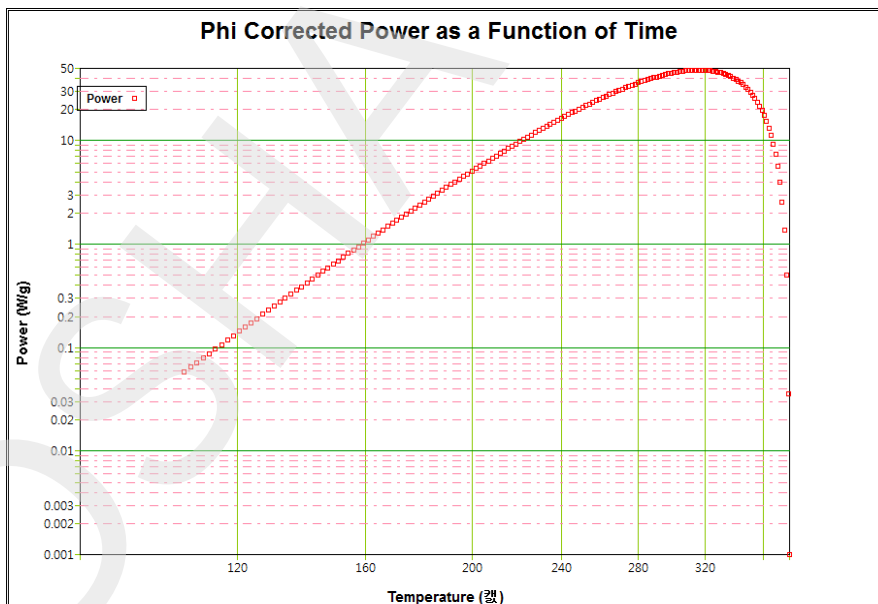
[그림 4-26]은 TMR(time to maximum rate)과 스티렌모노머의 온도와의 관계를 나타낸 그래프이다. [그림 4-26]에서 볼 수 있듯이 스티렌모노머의 발열개시온도인 106 °C에서 TMR은 약 70분으로 나타났다. 이는 반응온도 106 °C에서 반응기의 냉각실패가 발생할 경우 최대온도상승속도가 70분 후에 나타난다는 것을 의미한다. 그리고 반응 혼합물의 온도가 110 °C, 120 °C, 130 °C, 140 °C일 경우 TMR은 각각 60분, 38분, 20분, 13분으로 나타났다. 이는 열 개시반응을 이용한 벌크 중합법에 의한 폴리스티렌 중합공정은 반응온도가 120 °C ~ 130 °C에서 운전되므로 반응기의 냉각실패는 순간적인 폭발반응으로 인하여 38분 이내에 최악의 상황이 발생된다고 할 수 있다.

[그림 4-27]은 반응 혼합물의 온도에 따른 열방출속도(power)의 변화를 나타낸 그래프이다. [그림 4-27]에서 볼 수 있듯이 최대열방출속도는 반응 혼합물의 온도가 약 320 °C에서 약 50 W/g로 나타났다.

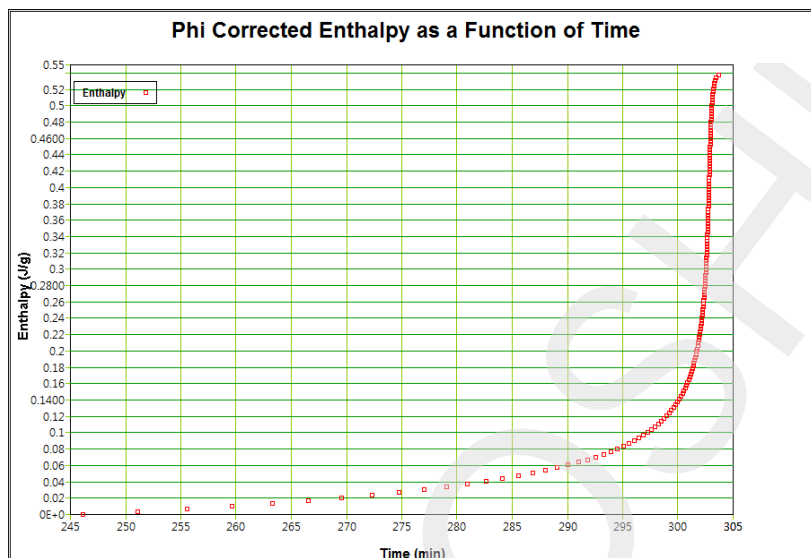
[그림 4-28]은 시간의 경과에 따른 엔탈피(enthalpy) 변화를 나타낸 그래프이다. [그림 4-28]에서 볼 수 있듯이 엔탈피의 최대값은 발열개시 이후 약 55분 후에 약 0.52 J/g으로 나타났다.



[그림 4-26] TMR과 스티렌모노머의 온도와의 관계



[그림 4-27] 스티렌모노머의 온도와 Power의 관계



[그림 4-28] 시간의 경과에 따른 스티렌모노머의 Enthalpy 변화

5) 반응억제제인 에틸벤젠의 투입량에 따른 열 안정성 영향 비교

중합억제제인 에틸벤젠의 투입량에 따른 반응 혼합물의 열안정성 실험 결과를 <표 4-1>에 나타내었다. <표 4-1>에서 볼 수 있듯이 중합억제제가 표준반응조건의 50 % 이상이 투입될 경우에는 발열개시온도가 110 °C 이상에서 나타났으며, 중합억제제가 투입되지 않은 스티렌모노머의 경우에는 발열개시온도가 110 °C 이하에서 나타났다. 이는 중합억제제의 일정 투입량은 발열개시온도에 영향을 미친다는 것을 의미한다.

단열상승온도와 최종온도는 중합억제제의 에틸벤젠의 투입량이 감소할수록 증가하므로 최종온도 역시 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 중합억제제의 투입량이 감소하면 폴리스티렌의 중합도 증가하기 때문이라고 할 수 있다. 반면에 최종압력은 중합억제제의 투입량이 감소할수록 약간씩 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 폴리스티렌의 중합도가 증가하여 증기로 변하는 스티렌모노머의 양이 감소하기 때문이라고 할 수 있다.

최대온도상승속도와 최대압력상승속도는 중합억제제의 투입량이 감소할수록 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 중합억제제의 투입량이 감소할수록 중합의 반응속도가 빨라지고 중합도가 증가하기 때문이라고 할 수 있다.

반응열, 최대열방출속도(power), 엔탈피도 반응억제제의 투입량이 감소할수록 증가하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 반응억제제의 양이 감소할수록 폴리스티렌의 중합도가 증가하여 나타나는 현상이라고 할 수 있다.

열 개시반응을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 반응온도인 120 °C ~ 130 °C에서의 TMR은 중합억제제의 투입량이 감소할수록 짧아지는 경향을 보여주고 있는데, 이는 중합억제제의 투입량이 감소할수록 중합의 반응속도가 증가하기 때문이라고 할 수 있다. 모든 경우에서 반응기의 냉각실패 시 60 분 이내에 폭주반응으로 인한 최악의 상황이 발생된다고 할 수 있다.

〈표 4-1〉 반응 혼합물의 열 안정성 실험 결과

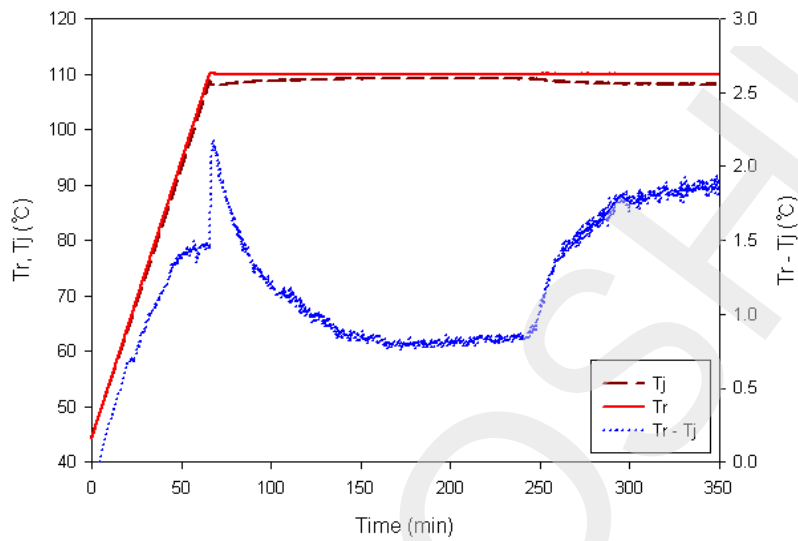
구분	반응 혼합물 (0.88:0.12)	반응 혼합물 (0.91:0.09)	반응 혼합물 (0.94:0.06)	반응 혼합물 (스티렌모노머)
onset temp. (°C)	110.4	113.7	111.2	106.5
adiabatic temp. rise (°C)	133.4	138.9	143.2	160.5
Phi factor	1.67335	1.64406	1.62781	1.67486
final temp. (°C)	333.6	342.1	344.3	375.3
max. pressure(bar)	5.3	5.1	4.6	4.5
max. T rate(°C/min)	83	83	110	250
max. P rate(bar/min)	3.1	3.0	4.3	8.0
heat of reaction(J/g)	446.46	456.87	466.27	537.67
TMR(min) at onset temp.	90	55	70	70
TMR(min) at 120, 130, 140 °C	50, 30, 20	40, 27, 18	40, 27, 17	38, 20, 13
Power(W/g)	17	17	22	50
Enthalpy(J/g)	0.45	0.46	0.47	0.52

2. 반응온도 변화에 따른 열적특성

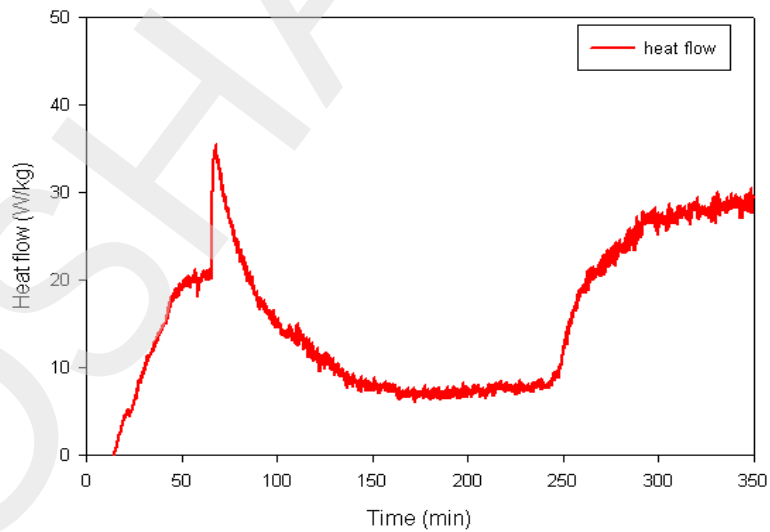
표준운전조건으로 반응억제제인 에틸벤젠이 투입된 반응 혼합물에 대하여 반응온도에 따른 반응기 내의 열적특성을 소형 반응열량계의 일종인 Multimax reactor system을 이용하여 조사하였다. 반응온도는 스티렌모노머의 열 개시반응이 시작되는 110 °C에서부터 10 °C간격으로 140 °C까지 실험을 수행하였다.

[그림 4-29]는 반응온도 110 °C에서 반응기 내의 반응물의 온도(T_r), 반응기의 자켓의 온도(T_j), 반응물의 온도와 자켓의 온도차($T_r - T_j$)를 나타낸 그래프이며, [그림 4-30]은 온도차($T_r - T_j$)를 이용하여 계산된 시간에 따른 열 유속(heat flow)를 나타낸 그래프이다. [그림 4-29]와 [그림 4-30]에서 초기에 발생하는 온도차와 열 유속은 승온에 의하여 나타나는 현상을 판단되며 250분 이후의 온도차와 열 유속이 폴리스티렌의 중합반응에 의하여 나타나는 현상으로 사료된다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응온도 110 °C에 도달하고 일정 시간이 지난 후 중합반응에 의한 반응열이 발생하는 것을 알 수 있다. 또한 급격한 중합반응이 진행이 이루어지지 않아 반응온도의 제어가 이루어지는 양상을 보여주고 있으며, 최대열방출속도는 약 30 W/kg, 실험이 이루어진 기간 동안의 반응열은 약 342.3 J/g으로 측정되었다.

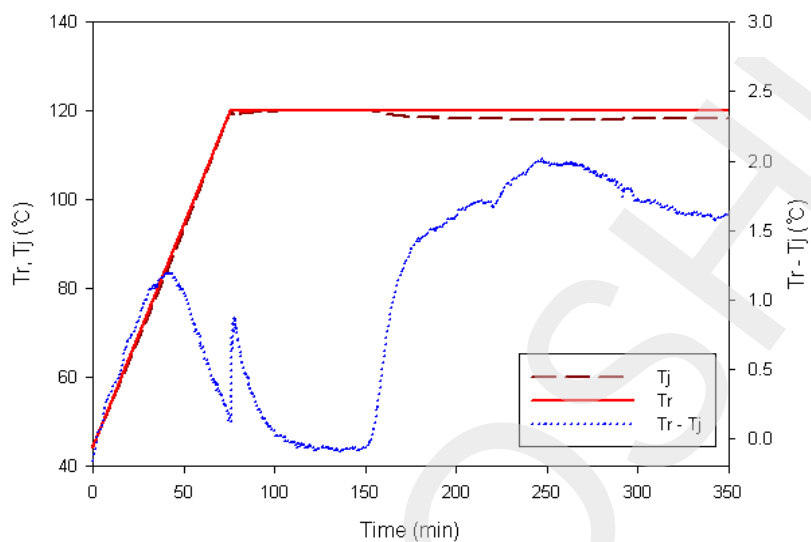
[그림 4-31]는 반응온도 120 °C에서 반응기 내의 반응물의 온도(T_r), 반응기의 자켓의 온도(T_j), 반응물의 온도와 자켓의 온도차($T_r - T_j$)를 나타낸 그래프이며, [그림 4-32]은 온도차($T_r - T_j$)를 이용하여 계산된 시간에 따른 열 유속(heat flow)를 나타낸 그래프이다. [그림 4-31]와 [그림 4-32]에서 초기에 발생하는 온도차와 열 유속은 승온에 의하여 나타나는 현상을 판단되며 150분 이후의 온도차와 열 유속이 폴리스티렌의 중합반응에 의하여 나타나는 현상으로 사료된다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응온도 120 °C에 도달



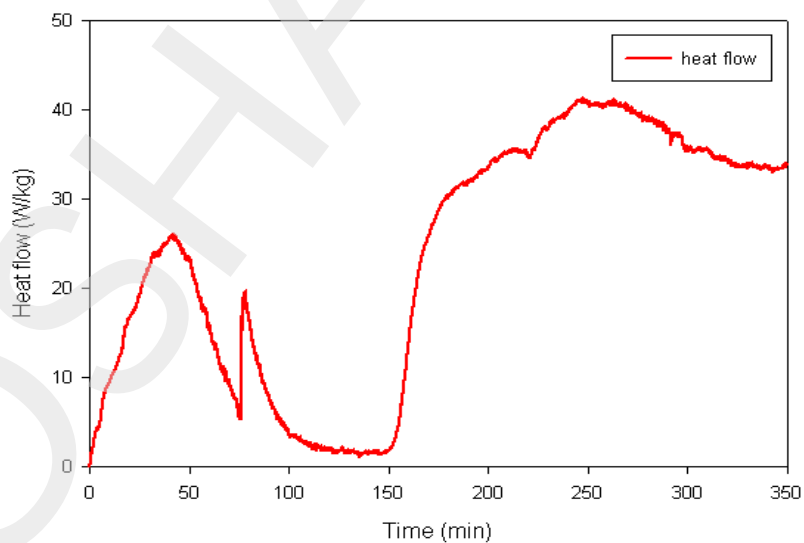
[그림 4-29] 반응온도 110 °C에서의 반응기 내의 온도거동



[그림 4-30] 반응온도 110 °C에서의 시간에 따른 열 유속(heat flow)



[그림 4-31] 반응온도 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 반응기 내의 온도거동



[그림 4-32] 반응온도 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 시간에 따른 열 유속(heat flow)

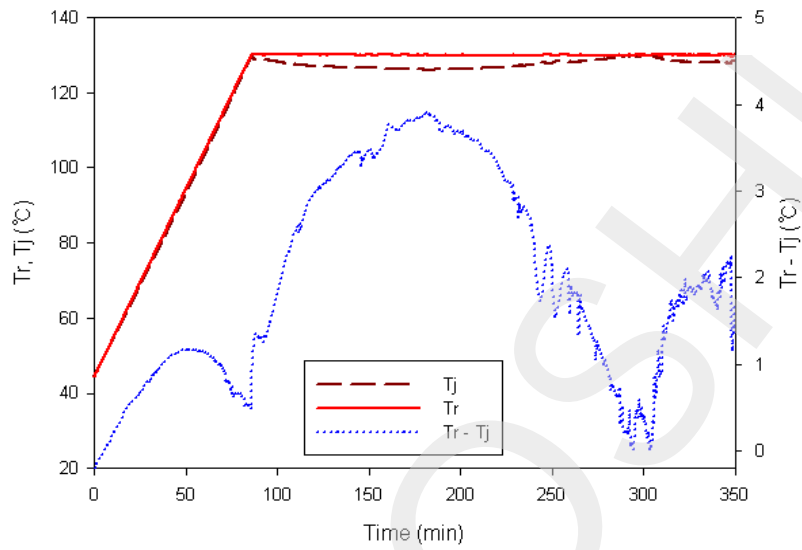
하고 일정 시간이 지난 후 중합반응에 의한 반응열이 발생하는 것을 알 수 있다. 또한 급격한 중합반응이 진행이 이루어지지 않아 반응온도의 제어가 이루어지는 양상을 보여주고 있으며, 최대열방출속도는 약 43 W/kg, 실험이 이루어진 기간 동안의 반응열은 약 455.8 J/g으로 측정되었다.

[그림 4-33]은 반응온도 130 °C에서 반응기 내의 반응물의 온도(T_r), 반응기의 자켓의 온도(T_j), 반응물의 온도와 자켓의 온도차($T_r - T_j$)를 나타낸 그래프이며, [그림 4-34]는 온도차($T_r - T_j$)를 이용하여 계산된 시간에 따른 열 유속(heat flow)를 나타낸 그래프이다. [그림 4-33]와 [그림 4-34]에서 초기에 발생하는 온도차와 열 유속은 승온에 의하여 나타나는 현상을 판단되며 반응온도 130 °C 도달 이후의 온도차와 열 유속이 폴리스티렌의 중합반응에 의하여 나타는 현상으로 사료된다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응온도 130 °C에 도달에서부터 중합반응에 의한 반응열이 발생하는 것을 알 수 있다. 또한 반응 초기에는 급격한 중합반응이 진행이 이루어지지 않아 반응온도의 제어가 이루어지는 양상을 보여주고 있으나 반응시간의 후반부에는 반응생성물의 점도 때문에 반응기 내의 온도제어가 잘 이루어지지 않는 모습을 보여주고 있다. 최대열방출속도는 약 60 W/kg, 실험이 이루어진 기간 동안의 반응열은 약 517.7 J/g으로 측정되었다.

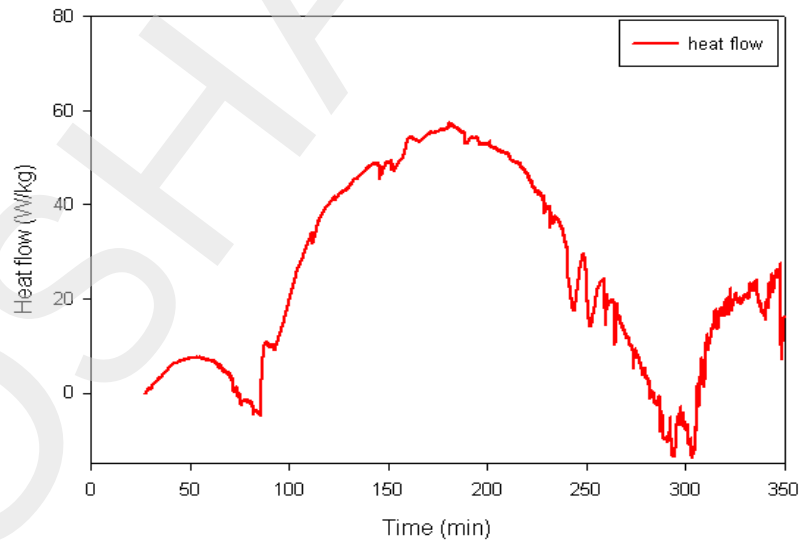
[그림 4-35]는 반응온도 140 °C에서 반응기 내의 반응물의 온도(T_r), 반응기의 자켓의 온도(T_j), 반응물의 온도와 자켓의 온도차($T_r - T_j$)를 나타낸 그래프이며, [그림 4-36]은 온도차($T_r - T_j$)를 이용하여 계산된 시간에 따른 열 유속(heat flow)를 나타낸 그래프이다. [그림 4-35]와 [그림 4-36]에서 초기에 발생하는 온도차와 열 유속은 승온에 의하여 나타나는 현상을 판단되며 반응물의 온도가 120 °C 도달 이후의 온도차와 열 유속이 폴리스티렌의 중합반응에 의하여 나타는 현상으로 사료된다. 그림에서 볼 수 있듯이 반응물의 온도 120 °C에 도달에서부터 중합반응에 의한 반응열이 발생하는 것을 알 수 있다. 또한 반응 초기에는 반응온도의 제어가 이루어지는 양상

을 보여주고 있으나 반응시간이 경과함에 따라 반응생성물의 점도로 인하여 반응기 내의 온도제어가 전혀 이루어지지 않는 모습을 보여주고 있다. 최대열방출속도는 약 85 W/kg, 실험이 이루어진 기간 동안의 반응열은 약 553.2 J/g으로 측정되었다.

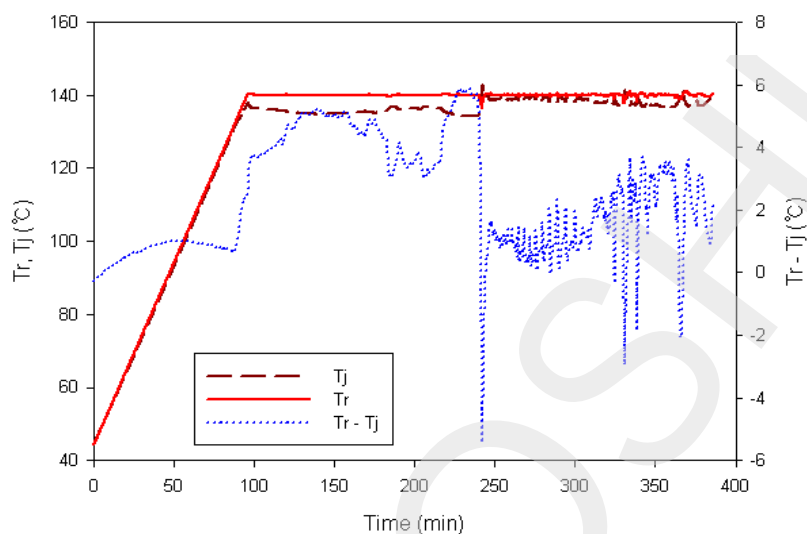
종합적으로 폴리스티렌 중합공정에서 130 °C 이상의 반응온도는 반응생성물의 점도가 급격히 증가하여 반응기의 온도제어가 어려울 것으로 판단된다. 따라서 열 개시반응으로 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 반응온도는 120 °C ~ 130 °C가 되어야 한다. 또한 130 °C 이상에서 반응기의 냉각실패가 발생할 경우 아주 짧은 시간 내에 폭주반응으로 인한 최악의 상황이 발생할 것으로 사료된다.



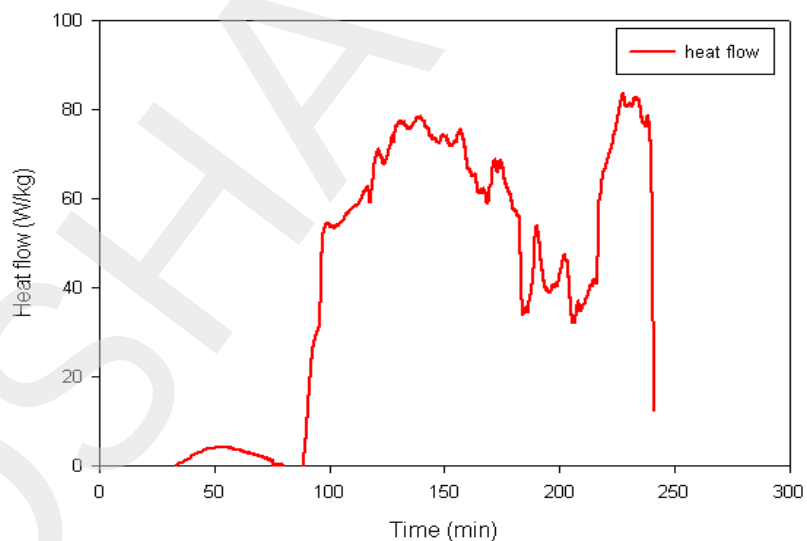
[그림 4-33] 반응온도 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 반응기 내의 온도거동



[그림 4-34] 반응온도 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 시간에 따른 열 유속(heat flow)



[그림 4-35] 반응온도 140 °C에서의 반응기 내의 온도거동



[그림 4-36] 반응온도 140 °C에서의 시간에 따른 열 유속(heat flow)

V. 결론 및 사고 예방대책

본 위험성평가는 2011년 8월 울산광역시 소재 ○○(주) 울산공장 폴리스티렌(polystyrene) 제조공정에서 발생한 증기운 폭발의 근본적 원인인 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 폭주반응에 대한 열적 위험성평가를 가속속도열량계(ARC)와 소규모 반응열량계의 일종인 Multimax reactor system을 이용하여 실시하고, 그 위험성평가 결과를 관련 사업장 등에 제공함으로써 폴리스티렌 중합공정의 폭주반응에 의한 동종 화학사고 예방 및 안전확보에 기여하고자 수행되어 졌으며, 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 가속속도열량계(ARC) 실험 결과에서 스티렌모노머와 중합억제제인 에틸벤젠이 혼합된 반응 혼합물의 발열개시온도는 에틸벤젠의 투입량이 표준운전조건의 50 %이상이 될 경우 110 °C 이상(110.4 °C ~ 113.7 °C)에서 나타났으며, 에틸벤젠이 투입되지 않은 스티렌모노모의 발열개시온도는 106.5 °C로 나타났다.
- 2) 가속속도열량계(ARC) 실험결과에서, 표준운전조건으로 스티렌모노머와 에틸벤젠이 혼합된 반응 혼합물의 발열에 의한 최종온도는 333.6 °C, 최종압력은 5.3 bar로 측정되었다. 또한 표준운전조건의 75, 50, 0 %로 에틸벤젠이 혼합된 반응 혼합물의 최종온도는 각각 342.1 °C, 344.3 °C, 375.3 °C로 측정되었고, 최종압력은 각각 5.1 bar, 4.6 bar, 4.5 bar로 측정되었다. 중합억제제인 에틸벤젠의 투입량이 감소할수록 최종온도는 증가하고 최종압력은 약간 감소하는 경향을 나타내었다.

- 3) 가속속도열량계 실험결과에서, 표준운전조건의 반응 혼합물의 반응열은 446.46 J/g으로 측정되었으며, 표준운전조건의 75, 50, 0 %로 에틸벤젠이 혼합된 반응 혼합물의 반응열은 각각 456.87 J/g, 466.27 J/g, 537.67 J/g으로 측정되어 중합억제제인 에틸벤젠의 투입량이 감소할수록 반응열은 증가하는 것으로 나타났다.
- 4) 가속속도열량계 실험결과에서, 표준운전조건의 반응 혼합물의 발열개시온도에서의 TMR은 90분이었으며, 120, 130, 140 °C에서의 TMR은 각각 50분, 30분, 20분으로 나타났으며, 이는 폴리스티렌 중합공정의 반응온도 상한이라고 할 수 있는 130 °C에서 공정운전의 초기에 반응기의 냉각실패가 발생할 경우 30분 이내에 폭주반응으로 인한 최악의 상황이 발생한다고 할 수 있다. 또한 중합억제제인 에틸벤젠의 투입량이 감소할수록 각 온도에서의 TMR은 감소하는 경향을 나타내고 있어 반응기의 냉각실패에 따른 폭주반응 위험성은 더 커진다.
- 5) Multimax reactor system 실험 결과에서, 열 개시반응으로 벌트 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 반응온도는 120 °C ~ 130 °C로 운전되어야 하며, 반응온도 130 °C 이상에서는 스티렌모노머의 빠른 중합반응으로 반응 생성물의 급격한 점도 증가가 발생하여 반응기의 온도제어 실패로 인한 폭주반응의 위험성이 존재하였다.

위의 실험 결과를 종합해보면, 열 개시반응으로 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 반응온도는 Multimax reactor system 실험 결과로부터 120 °C ~ 130 °C로 설정하여야 한다. 130 °C 이상의 반응온도에서는 빠른 중합반응으로 반응 생성물의 점도가 급격히 증가하여 반응기의 온도제어가 어려워 냉각실패가 발생하여 폭주반응의 위험성이 존재한다.

가속속도열량계 실험결과와 TMR 데이터로부터 중합공정의 반응온도인 120 ~ 130 °C에서 공정운전 초기에 냉각실패가 발생할 경우 50분에서 30분 이내에 폭주반응으로 인하여 반응기의 온도 및 압력이 각각 약 340 °C, 약 5 bar까지 상승하여, 반응기의 파열판이 파열되거나 반응기가 폭발할 수 있는 위험성이 존재하게 된다.

따라서 열 개시반응으로 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정에서 폭주반응으로 인한 화재·폭발 등의 화학사고를 예방하기 위해서는 공정운전 중 허용 공정온도(130 °C) 이상으로 반응 혼합물의 온도가 상승할 경우에는 자동으로 충분한 양의 중합억제제가 투입될 수 있도록 설비를 갖추어야 한다. 중합억제제의 자동 투입 설비는 반응기의 압력이 상승할 경우를 대비하여 비상시 반응기의 압력을 기준으로 적절한 토출압력을 가진 펌프를 선정하여야 한다.

참고문헌

1. 이근원 등, 화학반응공정의 반응인자 및 열 거동 평가(II)_중화공정을 중심으로, 연구원 2006-79-769, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원 (2006).
2. 이근원 등, 회분식 반응공정의 반응인자 및 열 거동 평가_시멘트 혼화제 제조시 에스테르화 반응공정을 중심으로, 연구원 2007-87-995, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원 (2007).
3. 이근원 등, 회분식 공정에서의 발열반응에 의한 열적·반응 안전성 평가_페놀수지 공정에 대하여, 연구원 2008-131-1458, 한국산업안전공단 산업안전보건연구원 (2008).
4. 이근원 등, 열량계를 이용한 화학제품 제조업의 폭주반응 위험성평가_비닐아세테이트 중합공정을 중심으로, 연구원 2009-99-1309, 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 (2009).
5. 한인수 등, 반응성물질을 취급하는 반회분식공정(Semi-batch process)에서 위험성평가_Methylthioisocyanate 합성 반응공정을 중심으로, 2011-연구원-11396, 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 (2011).
6. Francis Stoessel (2008), Thermal safety of chemical processes, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim.
7. Francis Stoessel (1993), "What is your thermal risk?", Chem. Eng. Pro., pp. 68-75.
8. Olivier Ubrich et al.(1999), Optimal feed profile for a second order reaction in a semi-batch reactor under safety constraints Experimental study", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 12, pp. 485-493.
9. K.R. WESTERTERP et. al.(2006), "Safety and Runaway

- prevention in batch and semibatch reactors-A Review", Chemical Engineering and Design, Vol. 84(A7), pp. 543-552.
10. Francis Stoessel (2009), Planning protection measure against runaway reactions using criticality classes", Process Safety and Environmental Protection, Vol. 87, pp. 105-112.
 11. 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.

<<연 구 진>>

연 구 기 관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원

연구책임자 : 이근원 (위험성연구팀장, 화학물질센터)

연 구 원 : 한인수 (연구원, 화학물질센터)

한우섭 (연구위원, 화학물질센터)

이수희 (연구원, 화학물질센터)

이정석 (연구원, 화학물질센터)

최이락 (연구원, 화학물질센터)

<<연 구 기 간>>

2012. 9.13. ~ 2012.11.29.

화학사고 예방 및 원인규명을 위한
폴리스티렌 중합공정의 열적 위험성평가 보고서

2013-연구원-24

발 행 일 : 2013년 2월

발 행 인 : 산업안전보건연구원장 박정선

발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
화학물질센터

주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30

전 화 : 042) 869-0322

F A X : 042) 869-9002

Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>

ISBN 978-89-93948-48-6

인 쇄 : (사)한국척수장애인협회(T.044-868-2021) [비매품]