

화학공정에서 반응폭주 위험성 평가기법

이근원, 김관응
한국산업안전공단 산업안전보건연구원

Evaluation Techniques of Runaway Reaction Hazards in Chemical Process

Keun-Won Lee, Kwan-Eung Kim

1. 서론

반응폭주는 화학반응계에서 반응속도가 제어 불가능한 정도가 크게 되고, 반응계내의 온도, 압력 등이 급격히 상승하여, 사고나 재해와 결합하여 위험한 상태가 되고 있다. 반응자체는 목적된 형태로 일어나지만, 반응온도, 교반속도, 원료공급 속도 등의 제어조건이 규정치를 이탈하여 급격한 반응의 제어가 불가능한 경우가 반응폭주이다. 그러나, 일반적으로, 예기치 않은 반응이 일어난 경우를 포함하여 화학반응을 제어할 수 없는 상태가 진행한 것처럼 사태가 발생한 경우도 반응폭주로서 취급한다.

실제 반응계에서는 강제냉각 혹은 자연냉각에 의해서 냉각을 행하고 있지만, 냉각능력이 충분하면 어떠한 요인에서 반응계의 온도가 상승해도 냉각속도를 증대시켜 쉽게 계를 설정온도로 냉각할 수가 있다. 만일 냉각능력이 부족하면 우선 온도가 상승을 수반하여 반응폭주의 가능성이 크다. 따라서 화학반응이 폭주에 이를 위험성의 크기를 검토 할 때에는 반응속도와 반응열의 크기에 의해서 반응한 것의 특성을 보게 되고 냉각능력도 함께 고려할 필요가 있다.

본고에서는 우선 반응폭주의 가능성을 판정하기 위한 필요한 인자를 검토하고, 또한, 화학반응에 관한 위험성을 평가하기 위한 각종 실험장비의 소개와 실제 화학반응 폭주에 이른 재해사례에 적용한 예를 통해 위험평가 기법에 대하여 설명하고자 한다.

2. 반응폭주 조건 판정에 필요한 인자

화학공정에 있어서 화학반응 폭주위험성을 판정하기 위해서는 화학반응에 의한 발열에 영향을 미치는 인자를 검토하고 냉각효율에 영향을 주는 인자도 동시에 검토할 필요가 있다. 표 1은 이러한 인자를 분류해서 표시한 것이다. 화학적 인자는 반응열 등의 화학반응 성질에 관계되는 것이고, 활성화에너지 등 반응속도인자와 반응열 등의 열역학 인자와 나눈다. 물리적 인자는 화학반응을 행하기 위한 조건 및 물질 혹은 열 이동에 관계되는 것이다.

Table 1. Factors required to assess the possibility of reaction runaway

구분		
화학적 인자	반응속도 인자	반응식, 반응차수, 빈도인자, 활성화에너지 등
	열역학적 인자	반응열 등
물리적 인자	물성치	밀도, 점성계수, 비열, 용해도, 열전달율, 확산계수, 표면장력, 잠열, 증기압 등
	장치특성	전열면적, 전열계수, 교반효율 등
	조작조건	반응온도, 냉매온도, 유입속도, 유출속도 등

3. 화학반응 위험성 평가를 위한 실험장치

3.1 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

DSC에 사용하는 시료용기를 실제 반응용기로 보면, 원료 혹은 촉매를 넣어서 측정할 수도 있고, 반응에 의한 흡·발열 상황과 반응이 폭주된 경우의 위험성을 어느 정도 평가할 수 있다. 이때는 촉매 혹은 원료 등이 시료용기에서 증발하는 것을 억제하기 위해서 밀폐용기를 사용하고, 분위기를 가압할 필요가 있는 경우도 있다. 실제 공정에서 그라스 라이닝(glass lining) 반응용기를 사용하고 있는 계를 대상으로 하는 경우에는 시료용기와 반응을 피하기 위해 유리제, 금속제 혹은 금도금을 실시한 시료용기 등을 이용할 필요가 있다.

DSC에 의한 반응위험성 예측에는 시료의 양이 아주 적기 때문에 사전에 반응원료의 혼합물을 조제하여 거기에서 소량의 시료를 분취해서 시료용기에 이동한다. 그 때 반응성이 높은 계에는 측정을 시작하기 전에 어느정도 반응이 진행될 수가 있다. 우선, 혼합물이 균일한 액상이 되지 않는 경우에는 시료를 분취하는 위치에 따라서 조성이 다를 위험이 있다. 게다가 DSC에는 시료의 교반을 행할 수 없으므로 측정 중에 2층으로 분리되기도 하고 촉매가 침전하여 반응형태가 본래의 상태와 다르게 끝날 수 있다. DSC는 극히 적은 시료를 간단하고 안전하게 발열개시 온도와 발열량의 측정을 행하는 장치이지만 화학반응 위험성을 평가할 때에는 상기와 같은 점에 유의할 필요가 있다.

3.2 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)

ARC의 시료용기는 체적이 약 9ml로 비교적 크며, 또 내압도 높으므로, 실제에 가까운 조건에서 수g정도의 반응원액을 단열조건에서 반응시켜 반응폭주의 위험성의 평가가 가능하다. 그러나, ARC에 있어서도 모든 원료와 촉매를 미리 혼합해서 시료용기에 넣을 필요가 있고, 반응성이 높은 경우에는 측정개시전에 반응이 어느정도 진행될 우려가 있다.

또한, 내용물의 교반을 할 수 없으므로 2층으로 분리되기도 하고 촉매가 침전할 우려가 있다. 최근의 모델은 교반기능을 준비한 것도 있지만, 교반자를 외부에서 마그네틱스틸러(magnetic stirrer)로 구동하는 방식의 것이므로 그 교반능력은 그리 높지 않다. 또한, 시료용기의 중량이 크지 않고 필요한 열보정 정도도 크지 않다. ARC에 의한 화학반응 위험성을 평가할 때에는 이상과 같은 점에 유의할 필요가 있다.

3.3. 반응열량계 (RC 1)

RC 1은 Mettler Toledo사(스위스)에 의해서 개발된 반응열량계의 상품명이다. 반응에 의한 열 발생 거동에 관한 측정을 행하고, 화학공정의 안전성 예측과 스케일 업(scale up)에 있어 최적조건의 설정 등에 이용하는 것을 목적으로 개발된 것이다.

반응용기는 내용적 2L의 유리제로서 열전대, 교정용 히터 및 교반봉을 삽입할 수 있다. 용기외벽은 이중자켓이 되어 있고, 고온탱크와 저온탱크의 두 개의 탱크에서 공급된 실리콘오일을 혼합해서 원하는 온도에서 환류시킬 수 있는 반응물의 온도를 제어시킬 수 있도록 되어 있다. 반응제어 방법으로는 반응물의 온도제어, 자켓의 온도제어(자켓에 유입하기 전에 실리콘오일 온도를 소정의 온도에 제어하는 방법) 및 단열제어의 3가지 방식이 가능하다. 증류 옵션을 부착하는 것으로 증류와 환류등의 조작도 행할 수도 있다.

측정데이터 해석에 있어서 반응열량, 열발생속도, 비열, 총괄전열계수, 단열온도 상승 등을 알 수 있다. RC 1은 소형의 회분식반응기(batch reactor)라 불려도 지장이 없이 구성 되어 있어 실제공정과 같은 조작을 행할 수 있다. 만일, 반응용기의 용량이 크고 내압 사양이 되어 있지 않으므로 실험안전성에는 충분히 유의할 필요가 있다. 각종 안전시스템이 장착되어 있지만 사전에 DSC 등에 예비 실험을 통해 위험성의 평가 후 사용하는 것이 바람직하다.

3.4. 소형 반응열량계 (Super CRC, Mini CRC)

Super CRC는 Omnikal사(미국)제의 소형반응열량계의 상품명이다. 시험관 크기의 반응용기를 이용해서 교반, 혼합 및 반응중의 시료첨가 등에서 발생하는 열유속을 측정할 수가 있다.

이 장치에는 가열조중에 설치된 반응용기 중에 어느쪽의 화학물질 혹은 반응개시제 등을 측정 도중에 주입할 수 있고, 내장된 마그네틱스틸러(magnetic stirrer)에 의해서 반응용기의 교반이 가능함으로 실제 장치와 같은 순서로 반응에 의한 열발생 거동을 측정할 수 있다. 앞에서 언급한 반응열량계(RC 1)와 동일한 목적으로 개발된 장치이지만, 시료량이 최대 16ml 정도 소량이기 때문에 보다 간편하게 반응 위험성 평가 시험을 행할 수 있고 위험성이 적다.

3.5. 시차반응열량계(Differential Reaction Calorimeter, DRC)

DRC는 공정산업의 안전성 평가와 공정의 최적화 연구개발에 사용되어 진다. 이 기기는 어떤 순간에 반응의 진행상태를 볼 수 있는 실험실 반응기이다. DRC는 초기의 안전연구와 함께 화학공정 개발을 위한 완벽한 도구(tool)의 하나이다. DRC에 의해 제공되는 중요한 혁신은 반응 환경하에서 열용량과 반응열의 동시의 측정이 가능하다. 또한, DRC는 실제 공정의 실험조건을 시뮬레이터 할 수 있어 화학생성물의 액체-액체, 액체-기체 혼합물에 관련된 높은 열역학적 성질을 평가할 수 있다. 즉, 열유속, 반응열, 혼합열, 열용량, 단열온도상승 등,.. 그러나, DRC는 환류(reflux) 조건하에서는 환류의 흡열이 반응열을 방해하기 때문에 측정할 수 없는 제한이 있고, 점도가 증가할 때 정확성이 감소된다.

미분측정의 원리는 미분해석에 근거한 DRC는 연구하고자 하는 반응용기의 측정 반응기와 참조 반응기(Reference reactor)와 의 온도차를 연속적으로 측정한다. 그 두 반응기는 온도가 조절되는 유체가 순환되는 이중 자켓용기로 되어있다. 이 실험모드는 isoperiboric이다. 온도차는 백금전극에 의해서 사용되고 관측하에서 반응기에서 피크를 특징짓는 thermogram을 얻기 위해서 시간의 함수로서 기록되어 진다. 줄효과에 의한 단순한 검량이 반응피크의 면적에 근거하여 반응매체에서 발생한 열의 계산을 허용한다. 반응열을 결정하기 위한 선별(Screening)장치로서 사용되어 진다.

4. 위험평가 적용사례

4.1. 사고개요

반응폭주의 위험평가 적용 연구를 위해 2002년8월 에 발생한 (주) oo화인캠의 반응기 폭발사고를 소개하고자 한다. 사고발생 상황은 에폭시 접착제(Glycidyl Aminophenol, ELM-120) 제조설비를 시운전하기 위하여 반응기(크기: $\phi 1,800 \times 2350\text{mm}$, 용량: 8.3m^3)의 내부를 질소로 치환하고, 원료인 m-Aminophenol (MAP), Epichlorohydrin(ECH) 및 NaOH를 반응기에 넣고 반응($65 \sim 70^\circ\text{C}$, 2시간)을 시키던 중 감압농축($105 \sim 110^\circ\text{C}$, 2시간) 공정에서 미반응 ECH를 회수하기 위해 감압 및 승온 과정에서 이상온도(정상온도 110°C 이나 148°C 까지 상승) 상승으로 반응폭주 반응이 발생하여 폭발한 것으로 추정되는 사고이다. 이 사고로 사망 3명, 부상12명 및 공장설비가 전파되었다.

사용된 원료의 물질안전보건자료(MSDS)를 Table 2에 나타내었고, 그 공정개요를 Fig. 1에 나타내었다.

Table 2. MSDS of raw materials

구분	Epichlorohydrin (ECH)	m-Aminophenol (MAP)	NaOH(50%)
분자식	$\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$	$\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OH}$	$\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$
인화점($^\circ\text{C}$)	31	> 100	-
발화점($^\circ\text{C}$)	411	-	-
폭발범위(%)	3.8 ~ 21	-	-
성상	액체	고체	액체
비점($^\circ\text{C}$)	115 ~ 117	164 at 11mmHg	140 ~ 143
빙점/융점($^\circ\text{C}$)	-48	119-126	5 ~ 15
LD50(경구, 쥐)	90mg/kg	924mg/kg	104 ~ 340mg/kg
LD50(흡입, 쥐)	250ppm($945\text{mg}/\text{m}^3$) /8시간	1162mg/ m^3	-
안정성	물과 접촉시 발열반응	상온·상압에서 안정함	상온·상압에서 안정함
피해야할 조건	열·화염·스파크 등과 접촉을 피할 것	열·화염·스파크 등과 접촉은 피할 것	열·화염·스파크 등과 접촉은 피할 것
혼합금지물질	산·염기, 산화제 및 할로탄소 화합물	산화제	산·가연성물질, 할로겐 할로탄소화합물

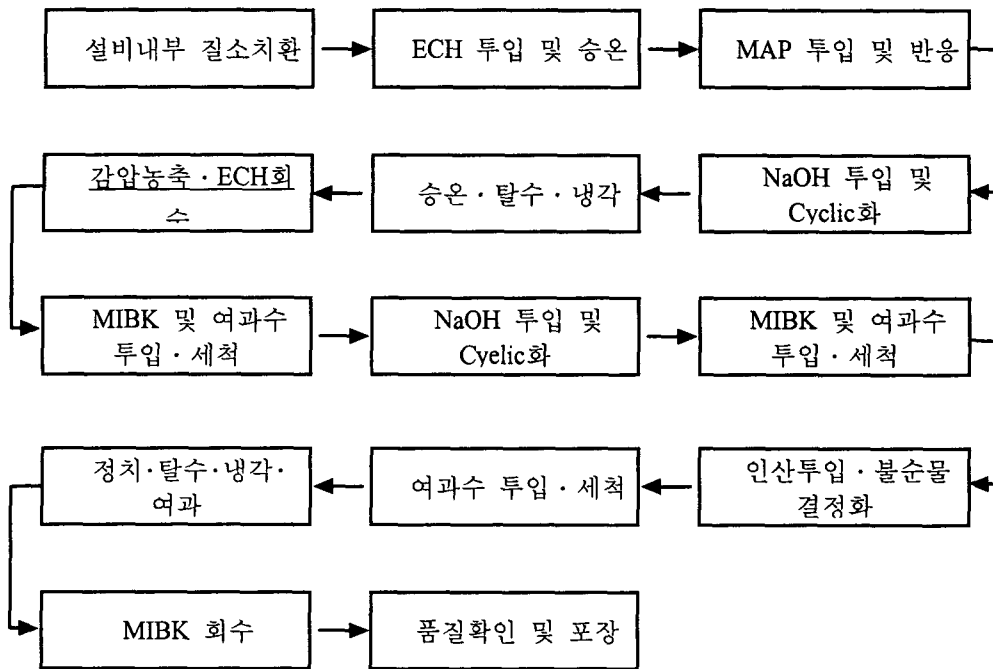


Fig. 1. Process flow diagram for products

4.2. 반응폭주 위험평가

본 고에서는 반응열량계(RC 1)를 이용하여 반응 위험성을 평가한 예를 소개하고자 한다. 반응열량계에 원료인 MAP과 ECH를 반응기에 당량비 1:3으로 전체용량이 160ml 되게 하였다. 반응기내의 교반기의 회전수를 200 r.p.m.으로 고정하고 열매체를 이용하여 자켓의 온도를 가열하여 반응기의 온도를 일정하게 유지시켰다. 앞에서 설명한 반응공정에 대한 실험결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2는 시간에 따른 온도의 변화를 나타낸 것으로 감압공정의 정상온도인 105~110℃로 가열하던 중 반응시간 1시간10분 경과시 갑자기 이상반응(반응폭주)으로 인한 온도상승으로 반응기의 온도가 수직적으로 상승하는 것을 인지하고 냉각수를 투입하였으나 반응온도가 급격히 상승하여 온도의 제어가 불가능함을 알 수 있다. 따라서 이들 원료는 이러한 조건에서 제품을 생산할 시 이상반응에 의한 위험성이 있다는 것을 알 수 있다.

5. 결론

화학반응 공정에 있어서 반응폭주가 일어나는지의 여부는 화학반응열에 의한 가열과 주변으로의 방열에 의한 냉각과의 밸런스(balance)에 의해 결정된다. 여기서는 양자의 밸런스에 영향인자를 열거하였고, 여러 가지 중요성에 관해 검토하였다. 가장 중요한 화학반응 자체의 거동을 평가하기 위한 위험성 평가 실험장치의 예로서 DSC, ARC, RC 1, Super CRC, DRC 등을 거론하였으며, 여러 가지 특징에 대해서 비교하였다. 마지막으로 반응열량계를 이용한 폭발사고의 원인분석을 행한 예를 소개하였다. 향후 이러한 위험성 평가 실험장치는 공정이나 제품개발 단계에서 내부반응성과 혼합에 의한 반응 위험성 연구에 많이 활용하여 과학적인 위험성 평가(판정)가 이루어져야 할 것이다.

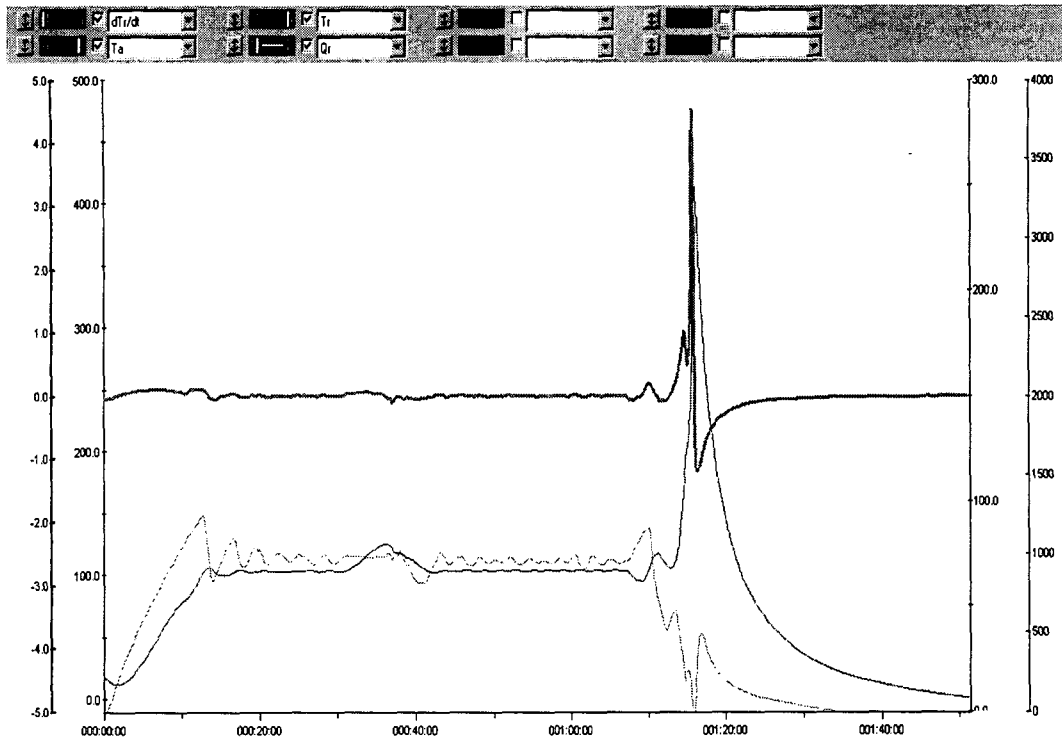


Fig. 2. Temperature variation with reaction time.

참고문헌

1. 일본 산업안전연구소 특별연구 보고, NIIS-SRR-NO.27, pp.5-16 (2002).
2. Helene Nogent and Xavier Le Tacon, "The differential reaction calorimeter: a simple apparatus to determine reaction heat, heat transfer value and heat capacity", Journal of Loss Prevention in the Process Industries, Vol.15, pp.445-448(2002).
3. 일본 산업안전연구소, "Safety Guide of the National Institute of Industrial Safety, NIIS-SG-No.1, p.17 (2001).