

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



스티렌 모노머의 열적 위험성평가

2015년도 화학물질 위험성평가 보고서

안전보건공단 산업안전보건연구원

스티렌 모노머의 열적 위험성평가

요 약 문

2015년 8월 화성 (주)OO사업장의 야외 지하저장탱크에 보관중이던 스티렌 모노머(Styrene monomer)의 유증기가 벤트관을 통해 누출되는 사고가 발생하여 중대산업사고예방 시흥기술지원팀에서 스티렌 모노머에 대한 물리적 위험성자료를 요청하였다. 본 위험성 평가에서는 스티렌 모노머에 대한 열분석을 실시하여 해당 물질의 열안정성과 관련된 시험결과를 통해 사고의 원인을 규명하고, 중합위험성을 중심으로 저장시 안전대책에 대한 자료를 제시하고자 하였다.

열분석 시험(DSC) 시험 결과, 승온속도에 따라 (130 ~ 170) °C 범위에서 발열이 개시되었으며, 152 °C이상의 온도 조건에서는 모노머에서 고분자로의 중합반응 전환율이 10 % 까지 도달하는 데 10 분이하의 시간이 소요되었다. 중합이 시작되면 온도가 상승하고 고상의 고분자가 생성되며 통기관을 막을 경우 탱크의 폭발로 이어질 수 있기 때문에 주기적인 고분자 분석 및 온도 점검을 통해 초기에 온도상승을 제어하고 중합반응을 지연시키거나 막는 조치가 매우 중요하다. 또한 여름철 저장시 외부 온도를 반영하여 30 °C의 항온조에서 보관일별 발열개시온도를 관찰한 결과, 시간이 경과함에 따라 점차 낮아졌으며 30 °C에서 보관한지 15일 경과 후, 발열개시온도는 17 °C정도 낮아졌다. 사고발생탱크의 경우 52일째 출고없이 보관하던 중 사고전 일주일간 30 °C의 고온이 지속되면서 스티렌 모노머 내 중합금지제 및 산소의 농도가 지속적으로 감소하고 축열로 인한 온도상승으로 중합금지제의 활성이 감소함으로써 중합이 시작되는 발열개시온도 저하를 촉진시켰음을 뒷받침해준다.

열안정성 시험(ARC) 시험 결과, 발열개시온도 113.6 °C에서 TMR(Time to Maximum Rate)은 80분이며, 발열이 개시된 이후 단열조건으로 자체 발열에 의해서 온도가 상승하면서 최종온도는 발열이 개시되고 135분 후, 286 °C(Phi factor 적용시 363 °C)에 도달했으며 압력은 4.13 bar(Phi factor 적용시 4.67 bar)까지 상승하였다. 이론상 계산된 TMR은 20 °C에서는 56일, 30 °C에서는 7일로 TMR이 급격히 감소하는 것으로 보아 20 °C를 기준으로 스티렌 모노머의 중합반응을 방지하기 위한 보관온도가 매우 중요한 요인이 되는 것으로 판단되며, 20 °C에서 보관하더라도 중합금지제인 TBC와 산소의 농도가 감소하기 때문에 주기적인 검사를 통한 관리가 필수적이라고 할 수 있다. 사고발생 업체에서는 지하저장이라는 조건만 유지되고 지하저장탱크 내부 스티렌 모노머의 냉동설비 및 온도 계측시스

템이 없었으며, 주기적인 중합금지제의 농도분석도 실시하지 않아 사고발생 전 온도상승에 의한 이상반응을 미리 인지할 수 없었던 것으로 추정된다.

따라서 스티렌 모노머의 저장시 온도 관리, 중합금지제 및 산소의 농도 분석, 고분자 생성 확인 등의 주기적인 점검을 통해 사고를 예방하는 것이 매우 중요하며 사업장 특성에 적합한 저장시 안전대책이 요구되어진다.

중심어 : 스티렌 모노머, 열분석, 열안정성, 폭주 중합반응

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 배경 및 목적	1
2. 사고내용 및 원인물질	2
3. 평가범위 및 내용	7
II. 스티렌의 모노머의 사고사례	8
III. 실험 장치 및 방법	11
1. 시차주사열량계(DSC)	11
2. 가속속도열량계(ARC)	13
IV. 결과 및 고찰	18
1. 시차주사열량계의 결과 분석	18
2. 가속속도열량계의 결과 분석	24
V. 사고 예방대책	29
1. 중합금지제(TBC)의 농도 유지	30
2. 스티렌 모노머 내 용존산소량의 유지	32
3. 폭주 중합반응(Runaway Polymerization) 관리	34
VI. 결론	36
참고문헌	38

표 차 례

<표 1> 스티렌 모노머 특성값	2
<표 2> 사고발생 경위	2
<표 3> 스티렌모노머 사고사례	10
<표 4> 열분석 측정방법의 종류	11
<표 5> DSC measuring cell 사양	13
<표 6> 가속속도열량계(ARC)의 사양	17
<표 7> 가속속도열량계(ARC) 실험조건	17
<표 8> 시차주사열량계(DSC) 실험조건	18
<표 9> 각 온도에서 전환율에 도달하는 시간	23
<표 10> ARC 시험결과 요약	24
<표 11> 스티렌 모노머 저장시 점검 스케줄	29
<표 12> 고분자 생성유무 확인을 위한 점검 포인트	30
<표 13> 제품 회전을 점검	30
<표 14> 스티렌 모노머 내 TBC 감소 (공기 하에서 저장할 경우)	31
<표 15> 25 °C에서 스티렌 내 가스의 용해도	33
<표 16> 중합금지제와 산소가 스티렌의 저장수명에 미치는 영향	33
<표 17> 중합속도 감소 방법	35

그 립 차 례

[그림 1] 사고발생 지하 저장탱크	3
[그림 2] 사고당시 분출 사진	3
[그림 3] 스티렌 모노머의 중합	4
[그림 4] 스티렌 모노머의 라디칼 반응	5
[그림 5] 스티렌 모노머의 열중합 메카니즘	6
[그림 6] Cincinnati 스티렌 모노머 누출사고	8
[그림 7] Dow사 스티렌 모노머 누출사고	9
[그림 8] 대만 스티렌 탱크 폭발사고	9
[그림 9] DSC에 실험에 의한 시료의 열유속 예시	12
[그림 10] DSC(Differential scanning calorimeter)	12
[그림 11] 가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)	16
[그림 12] 단열하에서 가열-대기-탐색과정(Heat-Wait-Seek)	16
[그림 13] 스티렌 모노머의 DSC curve	20
[그림 14] 승온속도에 따른 DSC curve	21
[그림 15] 승온속도에 따른 전환율 변화	21
[그림 16] 전환율에 따른 활성화에너지 변화	22
[그림 17] 등온온도 조건에서 시간에 따른 전환율 변화	22
[그림 18] 30 °C 항온조 보관기간별 발열개시온도 변화	24
[그림 19] 시간의 경과에 따른 스티렌 모노머의 온도 및 압력 변화	25
[그림 20] 스티렌 모노머의 발열에 의한 온도 및 압력 변화	25
[그림 21] Phi factor를 적용한 스티렌 모노머의 온도 및 압력 변화	27
[그림 22] Phi factor를 적용한 스티렌 모노머의 온도 및 압력 상승속도 변화	27
[그림 23] 시료의 온도(20~210 °C)와 TMR(Time to Max. Rate)의 관계	28
[그림 24] 스티렌 모노머 내 TBC농도의 감소	31
[그림 25] Flammability Diagram for "Styrene/Oxygen/Nitrogen"	32
[그림 26] TBC 농도별 산소 농도의 감소 경향	34

I. 서 론

1. 배경 및 목적

2015년 8월 화성에서 야외 지하 저장탱크에 보관중이던 스티렌 모노머(Styrene Monomer, SM)의 유증기가 벤트관을 통해 누출되는 사고가 발생하였다. 스티렌의 소실이 외에 큰 피해는 발생하지 않았지만 점화원이 있었다면 가연성 증기의 폭발로 인해 주변에 인화성물질을 보관하던 드럼에 번져 큰 화재사고로 이어질 수 있었다. 이와 유사한 사고로 2014년 8월 인천에서 아세트산비닐(Vinyl Acetate Monomer, VAM) 지하 저장 탱크에서 약 500 리터의 아세트산비닐 및 고상의 아세트산비닐 고분자가 누출되어 비산된 증기 및 확산방지 살수로 인해 오염수가 유출되어 인근 나무와 농작물 일부가 고사되고 주변 하천으로 흘러들어 각종 후유증을 야기한 사례도 발생하였다.

스티렌 및 아세트산비닐 모두 비닐기를 가지고 있어 열, 과산화물, 촉매 등에 의해 쉽게 중합될 수 있어 고분자 원료로 사용되며, 저장 및 운송 중 자기중합(self-polymerization or auto-polymerization)을 일으킬 수 있다. 이들 합성 고분자의 중합과정에서는 매우 많은 열이 방출되고 반응은 매우 빠르게 일어나며 심지어 수 초만에 일어나기도 한다. 빠른 열방출속도로 인해 끓는점 이상으로 가열된 모노머나 인화성물질들이 증발되어 폭발성 증기운을 형성하고 점화원이 있을 경우 폭발로 이어질 수 있다. 위 두 사고는 모두 위험물을 보관하는 근로자수 7~8명의 영세업체에서 8월의 무더운 여름철에 발생했으며 사고발생 전 큰 비 없이 일주일간 평균기온이 각각 31도 및 26도의 더운 날씨가 지속되었다. 사고조사 결과, 원인은 온도상승(스티렌 사고) 및 불순물 혼입(아세트산비닐 사고)에 의한 이상반응(중합반응)으로 추정되었으며 한여름철 복사열에 의한 저장탱크의 온도상승으로 인해 중합이 일어나거나 중합반응을 가속화시켰을 것으로 추정된다.

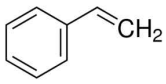
본 위험성평가 보고서에서는 중합개시온도가 상대적으로 낮은 스티렌 모노머에 대한 열분석을 실시하여 해당 물질의 열안정성과 관련된 시험결과를 제공함으로써 사고 발생의 원인을 규명하고 저장시 안전대책에 대한 자료를 제시함으로써 해당 물질의 사용 및 취급과 관련된 사고 예방에 기여하고자 한다.

2. 사고내용 및 원인물질

1) 사고내용¹⁾

사고발생 저장탱크는 SS440 일반탄소강 재질로 상온상압 지하저장탱크이며 용량은 60 kL(2,950 mm × 9,150 mm)이다. 사고발생 물질인 스티렌 모노머의 제조사업장 MSDS에 기재된 특성값은 <표 1>과 같다.

<표 1> 스티렌 모노머 특성값

물질명	CAS No.	끓는점	인화점	자연발화점	폭발범위	증기밀도
 Styrene	100-42-5	146 °C	31 °C	480 °C	(0.9 ~ 6.8) %	3.6 (공기=1)

“시흥방재센터 화학구조팀”이 현장에 도착하여 현장상황과 사업장 관계자들의 진술을 토대로 조사한 사고발생 경위를 <표 2>에 나타내었다.

<표 2> 사고발생 경위

일시	사고내용
-	25번 탱크에 최근 기존 저장물이었던 에탄올을 비우고 에어블로워로 건조시킨 후 스티렌으로 유종을 변경 - 입고 : 2015년 5월 28일 58톤 입고 - 출고 : 2015년 7월 1일 4.5톤 출고 및 7월 2일 3.6톤 출고 (사고발생일인 8월 23일까지 52일째 내용물 분출이 없었음)
'15. 8. 23(일) 05시경	인근 사업장 야근 작업자가 사고발생 사업장의 통기관에서 백색 유증기가 다량 분출되고 있음을 소리와 육안으로 확인하고 119에 신고함
'15. 8. 23(일) 06:40	현장 직원이 도착했을 때 소방차가 출동하여 통기관과 저장탱크 주변에 살수를 실시하고 있었음
'15. 8. 23(일) 13:48	통기관을 통한 분출이 중단됨

1) 중대산업사고 조사 의견서 참조 (작성 : 한국산업안전보건공단 중대산업사고예방 시흥기술지원팀)

조사의견서에 따르면 지하 저장용기의 온도상승에 의한 이상반응을 사고발생의 직접적인 원인으로 추정하였으며 7월 2일 출고 이후 유동없이 보관된 상태로 사고당일 전 일주일간 평균기온이 31도로 땡벌이 계속되어 저장조의 온도가 상승되어 축열되면서 중합반응 개시온도 이상으로 온도가 상승하여 급격한 중합반응이 진행되었을 것으로 가정하였다.



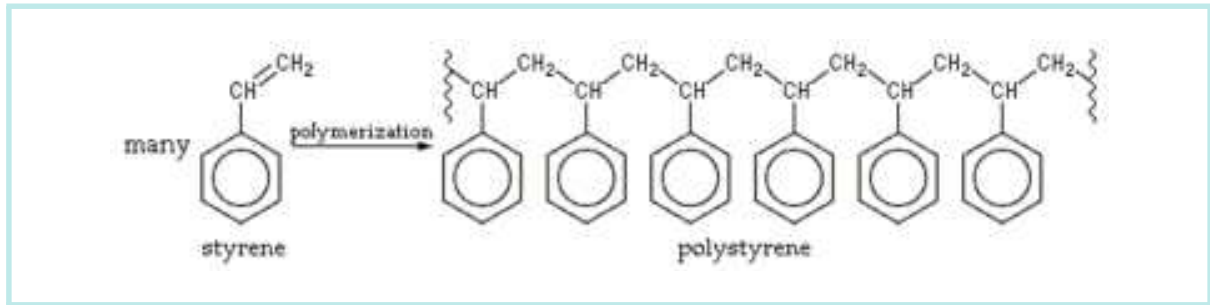
[그림 1] 사고발생 지하 저장탱크



[그림 2] 사고당시 분출 사진

2) 원인 물질

스티렌은 단 냄새 또는 자극성 냄새가 나는 무색 또는 황색을 띠는 인화성액체로 폴리스티렌(PS) 수지, ABS 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 합성고무의 SBR 제조 등에 단량체로 사용된다. 모노머(Monomer, 단량체)란 고분자 화합물을 구성하는 단위가 되는 저분자량 화합물을 말하며, 모노머로부터 고분자가 생성되는 반응을 중합(polymerization)이라 한다. 스티렌 모노머의 경우, 자유라디칼, 양이온, 음이온, 그리고 배위 기구 등의 다양한 개시제를 이용하여 중합될 수 있으며 불순물이 없을 경우 열에 의해서도 중합이 일어날 수 있다.



[그림 3] 스티렌 모노머의 중합

스티렌 모노머는 산업안전보건법에서는 인화성액체로, 위험물안전관리법에서는 제4류 인화성액체 제2석유류(비수용성액체)로 지정수량이 규정되어 있으며, 지정수량 이상을 취급할 경우 이에 따른 저장소, 취급소 등에 관한 사항을 법으로 규정하여 허가를 받도록 되어있다. 캐나다의 『Emergency Response Guidebook』에서는 스티렌 모노머(안정화된)의 UN number는 UN 2055이며 Guide number 128P로 P는 열이나 오염에 노출될 경우 격렬한 중합반응을 일으킬 수 있음을 의미한다.

(1) 불안정성 위험성(Instability Hazards)

스티렌 모노머는 중합금지제가 적정 비율 이하일 경우 자기중합이 가능하다. 중합은 열을 방출하며 결과적으로 온도와 압력을 상승시킨다. 스티렌 모노머 저장시 가장 일반적으로 사용되는 안정제 즉, 중합금지제는 4-tert-Butylcatechol(TBC)이며, 저장 온도는 21 °C 이하, 스티렌 내 산소량을 (10 ~ 15) ppm 내로 유지하는 것이 저장과정에서 중합반응을 금지하는데 매우 효과적이다.

(2) 반응 위험성(Reactivity Hazards)

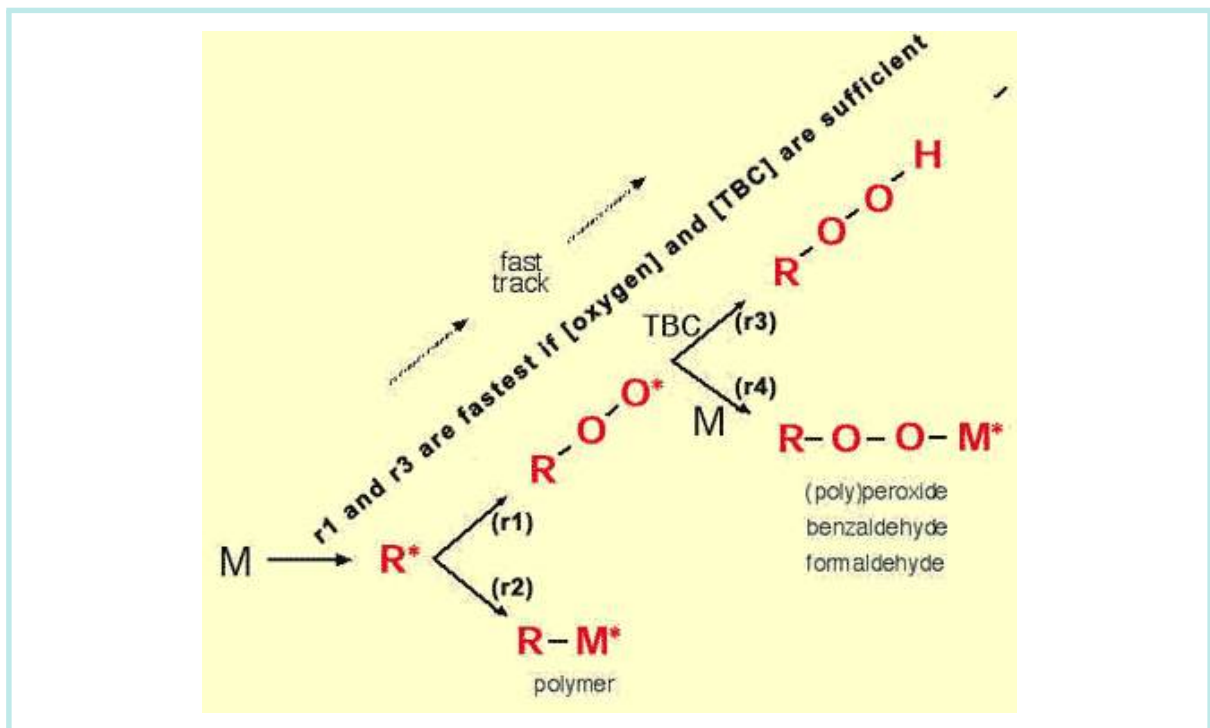
스티렌 모노머는 산화제, 과산화물, 강산 등과 반응하며, 천연 또는 합성고무를 녹일 수 있다. 구리나 구리가 혼합된 합금은 피해야 하고 녹(rust)은 중합을 촉진시킬 수 있어 저장 용기는 녹이 슬지 않아야 한다. 또한 스티렌 모노머는 열중합시 매캐한 증기를 내뿜으며, 불완전 연소시 일산화탄소를 생성한다.

(3) 자기중합(Self-Polymerization)

스티렌 모노머는 빛이나 열에 노출될 경우, 라디칼($R^{\bullet}$)을 생성하면서 자기중합이

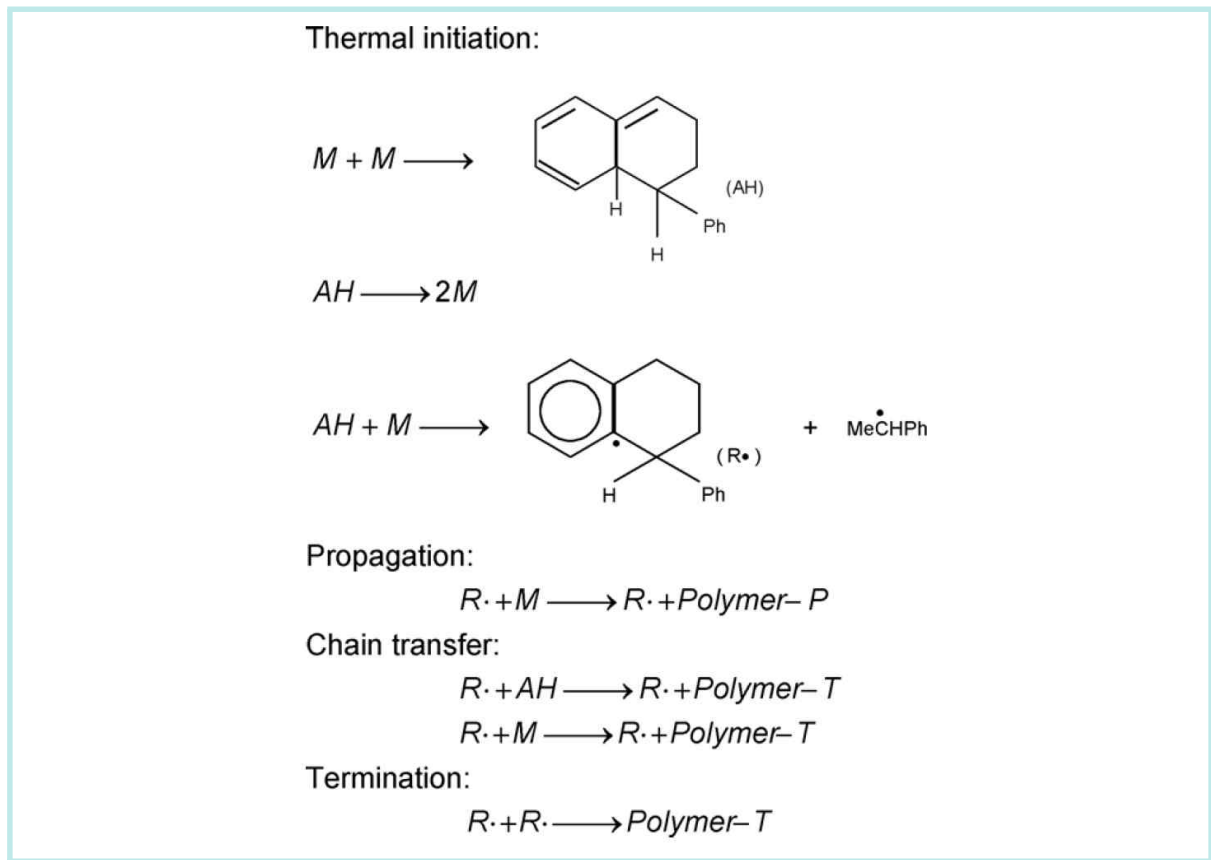
2) 라디칼(radical 또는 free radical) : 전기적으로 중성이지만 짝짓지 않은 전자를 포함하고 있어 반응성이 크다.

가능하다. 생성된 스티렌 라디칼은 산소와 반응하여 ($R-O-O^*$)기를 갖는 과산화물(Peroxide) 라디칼을 생성하거나(r1) 스티렌 모노머와 반응하여 고분자를 생성한다.(r2) (r1)반응이 (r2) 반응보다 더 빠르기 때문에 충분한 양(10~15 ppm)의 산소가 존재할 경우 과산화물 생성이 상당량 진행될 것이며, 생성된 과산화물 라디칼은 중합금지제인 TBC 함량이 10 ppm 이상일 경우 TBC가 라디칼 제거제(radical scavenger)로 작용하여 라디칼이 제거되고(r3), TBC의 양이 적거나 없을 경우, 산소가 고갈될 때까지 스티렌과 반응하여 또 다른 과산화물 chain을 생성하게 된다.(r4) (r3)반응이 (r4)보다 훨씬 빠르기 때문에 TBC의 함량이 매우 중요하며 TBC의 양이 충분할 경우 산소도 스티렌의 중합을 저해하는 역할을 한다고 할 수 있다. 그러나 고온(40~50 °C 이상)에서는 TBC의 중합금지 효과가 떨어져 과산화물의 생성(r4)으로 인해 반응 속도를 증가시켜 폭주 중합반응(runaway polymerization)으로 이어질 수도 있다.



[그림 4] 스티렌 모노머의 라디칼 반응[2]

산소 없이 오직 열에 의해 개시된 중합의 속도는 개시제를 첨가하여 중합하는 속도보다 느리며, 열중합 개시반응에 대한 메카니즘은 [그림 5]로 제안되고 있다.[6] 첫 번째 단계는 스티렌 모노머 2개가 반응하여 Diels-Alder dimerization에 의해 이량체가 생성되고 이량체가 수소를 스티렌에 이동시킬 때 자유라디칼이 생성된다.



[그림 5] 스티렌 모노머의 열중합 메카니즘[5]

스티렌 모노머는 상온에서도 서서히 중합이 일어날 수 있으며, 온도가 증가할 경우 중합반응은 더 빠르게 진행된다. 중합시 발생하는 중합열은 16.7 Kcal/mol이며, 온도가 65 °C 이상으로 올라갈 경우 제어할 수 없는 폭주 중합반응(runaway polymerization)이 일어날 수 있는 것으로 알려져 있다. 폭주 중합반응이 일어나면 온도는 스티렌 모노머의 끓는점 이상으로 가열되어 압력이 상승되고 다량의 유증기가 분출되어 증기운 폭발이 일어나거나 중합된 고분자로 인해 벤트가 막히면서 탱크의 폭발이 일어날 수도 있다. 스티렌 모노머 액체의 온도가 52 °C에 다를 경우에는 중합금지제의 효과도 없어지기 때문에 보관 온도가 매우 중요하다.

3. 평가 범위 및 내용

스티렌 모노머의 보관에 있어 고려해야 할 중요한 요인은 온도와 중합금지제의 농도 관리이다. 통상적으로 스티렌 모노머의 저장시 이상반응을 방지하기 위해 중합금지제인 TBC를 (10~15) ppm 포함시키고 있으며, 저온(20 °C 이하)에서 보관할 것을 권장하고 있다. 중합금지제인 TBC의 함량이 입고시 저장 기준을 충족했다하더라도 화성의 지하 저장 탱크 사고사례처럼 여름철 높은 기온에 의한 축열로 인해 탱크 내부의 온도가 상승하거나 녹이나 기타 불순물 혼입 등에 의해 중합이 개시되면서 온도가 상승하게 되면 TBC의 감소속도도 빨라지고 중합금지효과도 사라지게 된다. 스티렌 모노머를 제조, 취급하는 대형 사업장에서는 냉동, 순환설비 등을 구축하여 저장하고 있으나 소규모의 영세한 보관업체 등에서는 대부분 적절한 설비를 갖추지 않아 사고위험에 노출되기 쉽다. 따라서 스티렌 모노머를 취급 및 저장하는 사업장의 근로자는 스티렌 모노머에 대한 열적 특성에 따른 저장 안정성에 대해 사전에 충분히 인지하여 안전대책을 수립하고 사고시 피해를 최소화해야 할 것이다.

본 위험성평가에서는 스티렌 모노머의 열안정성 및 보관 환경에 따른 열적 특성을 실험적으로 평가하였다. 냉장조건에서 보관한 스티렌 모노머의 단열조건에서의 열안정성을 평가하기 위해 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)를 이용하였으며, 발열 개시온도, 시간에 따른 온도 및 압력의 변화, TMR(Time to maximum rate) 등을 측정하였다. 또한 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter)의 kinetics 프로그램을 이용하여 승온속도를 달리하여 얻은 발열거동 결과를 통해 온도에 따른 반응시간, 활성화에너지, 전환율 변화 등을 계산하였다. 화성에서 발생한 지하저장탱크 누출사고의 경우 스티렌 모노머를 여름철 장기간 보관하던 중 온도가 상승하면서 일어난 사고로 보관온도에 따라 스티렌 모노머의 중합거동이 달라질 수 있음을 의미하므로 이를 실험적으로 확인하기 위해 스티렌 모노머를 저온항온조에서 30 °C로 유지하면서 보관 기간별 발열개시온도 변화를 관찰하였다.

추가적으로 스티렌 모노머의 제조사 기술자료 및 관련 논문 등의 문헌조사에 의해 얻어진 중합위험성 관련 결과를 정리하여 취급 및 저장시 스티렌 모노머로 인한 화재·폭발 등을 예방할 수 있도록 스티렌 모노머의 특성을 고려한 저장 및 관리방법을 제시하였다.

II. 스티렌 모노머의 사고사례

2005년 8월 미국 Cincinnati Ohio의 Lunken 공항 근처에서 약 24,000 gallon의 스티렌 모노머를 실은 채로 정지되어 있던 철도차량 탱크에서 스티렌이 누출되어 반경 0.5 마일 내의 주민들이 대피하고 인근 공항이 일시적으로 폐쇄되었다.³⁾ 누출은 탱크 내부에서 스티렌 모노머의 중합으로 인해 열이 발생되어 압력이 증가하면서 발생한 것으로 추정하였다. 중합을 막기 위해 운송시 중합금지제인 TBC를 15 ppm 정도를 투입하는 것이 일반적이나 TBC는 3개월이면 소진되는 것으로 알려져 있으며(기온이 높을 경우는 시간이 단축됨) 산소 농도가 낮거나 온도가 높을 경우, 또는 중합을 개시할 수 있는 rust(녹)이나 다른 불순물 등이 존재할 경우 더 빨리 소진될 수도 있다. 사고가 난 탱크차량의 경우 9개월을 정차해 있었으며 그 기간 동안 중합금지제가 모두 소진되어 중합이 발생한 것으로 추정하였다.



a) 사고당시 유증기 분출

b) USGS 위성사진 (대피구역)

[그림 6] Cincinnati 스티렌 모노머 누출사고³⁾

2006년 8월 미국 Cheswold의 Dow Reichhold Specialty Latex 공장에서 철도차량에 보관중이던 스티렌 모노머가 중합이 일어나면서 누출이 발생하였고 증기 노출 및 폭발위험

3) <http://www.aristatek.com/Newsletter/archive.aspx>

에 대비하여 인근 주민들이 대피하고 반경 1 마일 내 도로가 폐쇄되었다. 사고의 직접적인 원인은 나와 있지 않으나 스티렌모노머가 불안정(unstable)하게 되어 중합이 시작되면서 과열된 것으로 보고되었다.⁴⁾



[그림 7] Dow사 스티렌 모노머 누출사고⁴⁾

2008년 7월 대만 Kaoshiung 지역 고속도로에서 25톤의 스티렌 모노머를 싣고 가던 트럭이 뒤따라오던 트럭과 충돌하면서 화재가 발생하였으며[그림 8] 불길이 거세어 진화작업에 실패하면서 BLEVE⁵⁾(Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion)로 이어졌다.



[그림 8] 대만 스티렌 탱크 폭발사고

4) <http://www.dnrec.delaware.gov/> : Air and Waste Matters (newsletter)

5) 인화점이나 비점이 낮은 인화성 액체가 차 있는 저장탱크 주위에 화재가 발생하여 벽면이 장시간 화염에 노출되면 내부의 비등현상으로 인한 압력상승으로 인해 저장탱크 벽면이 파열되면서 폭발함.

위 두 사고 외에 참고문헌을 참조하여 스티렌 모노머와 관련된 국내외 사고를 정리하여 <표 3>에 나타내었다.[6]

<표 3> 스티렌모노머 사고사례

발생연도	Location	Fatalities	Injuries	Hazard
05/07/94	Kaoshiung, Taiwan	1	0	화재 및 폭발
01/21/98	Kaoshiung, Taiwan	0	4	누출, 화재 및 폭발
04/27/98	Kaoshiung, Taiwan	0	0	누출
10/06/99	Chiayi, Taiwan	0	1	폭발
09/13/99	Newton, Massachuestts, USA	0	22	누출
02/05/00	Hong Kong, China	0	0	누출
04/04/01	Zhejiang, China	0	0	누출
08/15/01	Yunlin, Taiwan	0	1	탱크로리 사고
04/17/01	Shanghai, China	0	0	누출
10/29/01	Marietta, Ohio, USA	0	0	누출
02/13/03	Hangzhou, China	0	0	누출
03/12/03	여천, 한국	1	0	폭발
04/08/04	Jiangsu, China	6	8	누출
06/07/04	Canada, USA	0	0	누출
05/17/05	Kaoshiung, Taiwan	0	1	누출

Ⅲ. 실험 장치 및 방법

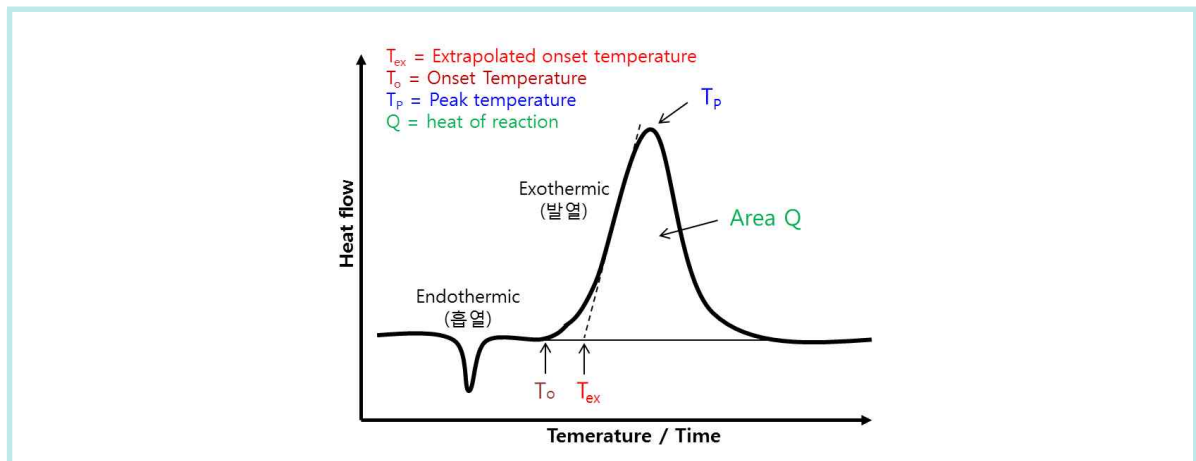
1. 시차주사열량계(DSC)

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 4>와 같다. 본 시험 평가에서는 DSC를 이용한 열분석을 실시하였다.

<표 4> 열분석 측정방법의 종류

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

시차주사열량계(DSC)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이(Difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(W; Watt)나 밀리와트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 $mW \cdot s$ 나 mJ 로 나타낸다. [그림 9]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 9] DSC에 실험에 의한 시료의 열유속 예시

1) 시험장비

열분석 시험에 사용된 시차주사열량계는 스위스의 METTLER TOLEDO에서 제작한 시험장비로 [그림 10]에 나타내었다. DSC는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있다.



[그림 10] DSC(Differential scanning calorimeter)

<표 5> 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 μ W

2) 시험방법

- (1) 적용 대상 : 유무기 화합물, 고분자 등
- (2) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 μ l이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- (3) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 stainless steel 재질의 pan을 사용하였으며, pan에 시료를 담은 후, sealing tool을 이용하여 밀봉하였다. 시료량은 (4 ~ 5) mg, (1 ~ 10) °C/min의 승온속도로 (30 ~ 400) °C의 온도범위 하에서 실험을 실시하였다.

2. 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter)

1) 시험장비

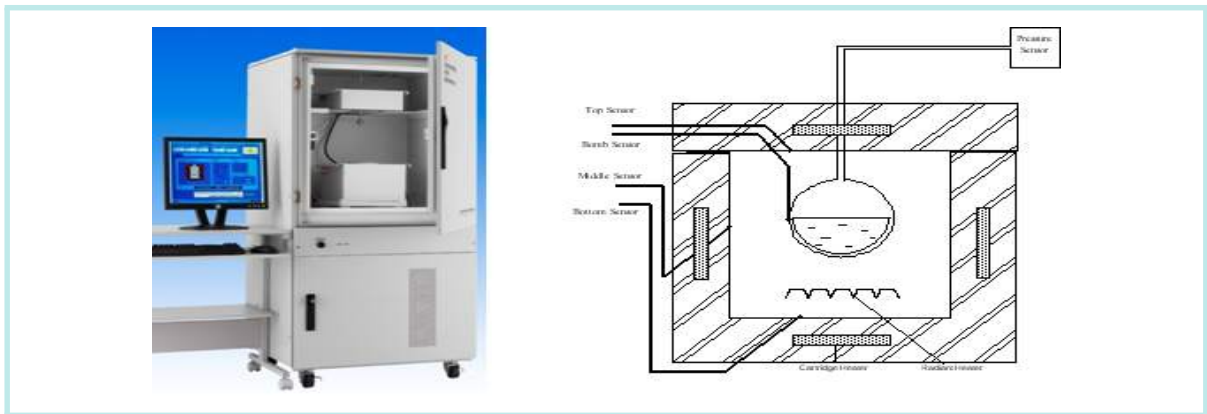
단열열량계인 가속속도열량계(ARC)는 영국의 THT(Thermal Hazard Technology)사에서 제작한 실험장치로 [그림 11]에 나타내었다. 가속속도열량계(ARC)는 단열조건에서 화물질의 열적 폭주반응을 일으키는 자기발열반응을 연구하는데 사용되는 장비로 test cell에서 열의 유입이나 손실을 최소화시키기 위해 주변 온도를 적당히 조절하며 온도를 일정한 간격으로 모니터링하게 된다. 발열개시온도, 시간에 따른 온도변화, 시간 및 온도에 따른 압력변화, self heating rate, TMR(Time to Maximum Rate) 등을 측정할 수 있다. 시료가 투입되는 bomb의 용량은 10 ml이며 재질은 Hastelloy, Titanium 등 다양하다.

단열하에서의 실험은 일반적으로 반응이 시작되기까지 상당히 긴 시간이 소요되는 경우가 많지만 ARC에서는 Heat-Wait-Seek [그림 12] 운전모드에 의해 시료용기의 하부에 설치되어 있는 방사열 히터에 의해 미리 정해진 초기 설정온도까지 단열적으로 가열하고 그 다음에 일정한 대기시간과 시료의 발열유무를 조사하는 탐색과정을 거치게 되어있다. 단열열량

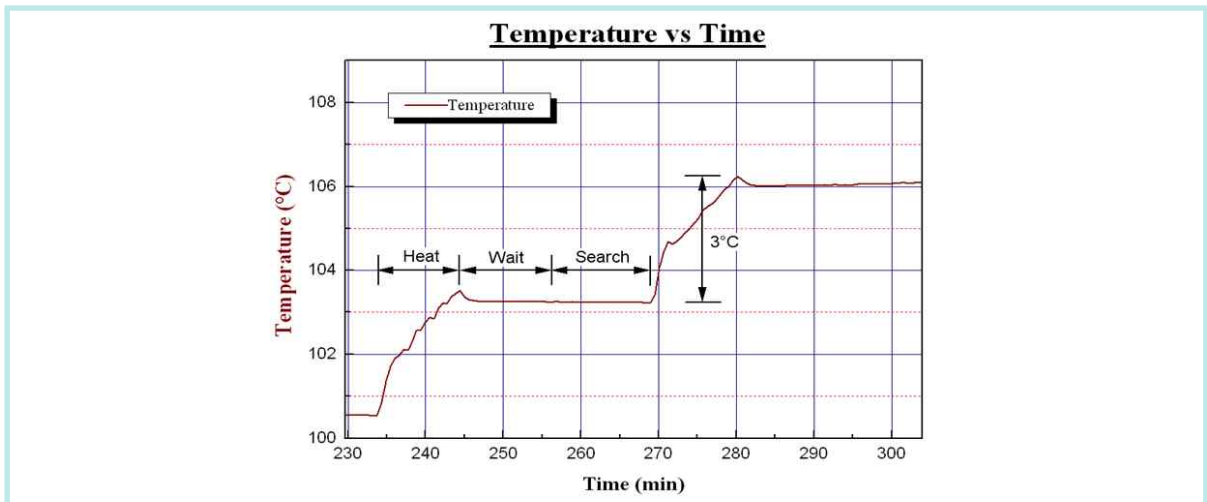
계에서 얻어지는 모든 측정값들은 bomb의 열손실(thermal inertia)을 반영하기 위하여 phi factor를 사용하여 보정되어야 한다. 식 (1)과 식 (2)에 의하여 phi factor와 최종온도를 구할 수 있다.

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

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



[그림 11] 가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)



[그림 12] 단열하에서 가열-대기-탐색과정(Heat-Wait-Seek)

<표 6> 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) 시험방법 및 조건

시료가 투입된 bomb을 가속속도열량계(ARC)에 장착한 후 (20 ~ 350) °C의 온도범위, Heat-Wait-Seek의 운전모드, 0.02 °C/min의 발열 Detection Sensitivity, 5 °C의 Heat step temperature로 가속속도열량계(ARC)의 실험조건을 설정하여 열안정성 실험을 실시하였으며 실험조건을 <표 7>에 나타내었다.

<표 7> 가속속도열량계(ARC) 시험조건

구 분	실험 조건
Bomb material	Hastelloy (10 ml)
Temperature range	(20 ~ 350) °C
Operation mode	heat - wait - seek, ramping
Heat step temperature	5 °C
Thermal detection sensitivity	0.02 °C/min
Wait time	15 min
Experimental atmosphere	air
sample volume	5 ml

IV. 결과 및 고찰

1. 시차주사열량계의 결과 분석

시험전 보관 조건에 따라 두 가지 방법으로 나누어 실험을 수행하였다. 첫 번째는 중합 금지제가 포함되어 냉장상태로 보관되어 있던 스티렌 모노머를 대상으로 승온속도를 달리 하면서 자기중합(self-polymerization)으로 인한 발열 거동을 kinetic 분석 프로그램을 이용하여 온도에 따른 반응시간, 활성화 에너지(E), 전환율 등으로 계산하였다. 두 번째는 중합 금지제가 포함되어 냉장상태로 보관되어 있던 스티렌 모노머를 5 개의 병에 나누어 30 °C 의 항온조에 보관하면서 보관 후 1일, 4일, 7일, 11일, 15일째 될 때 분취하여 DSC 실험을 통해 발열개시온도 변화를 관찰하였다.

<표 8> 시차주사열량계(DSC) 실험조건

시료명	시험전 보관 조건	승온속도	가열범위	Pan
스티렌 모노머	냉장	1, 2 5, 10 °C/min	(30 ~ 400) °C	High pressure pan (밀폐형)*
	30 °C 항온조 (1일, 4일, 7일, 11, 15일)	5 °C/min	(30 ~ 400) °C	

* sealing tool을 이용하여 cover로 밀봉한 stainless steel재질의 pan으로 내압은 10 bar임.

1) Kinetic analysis

화학반응의 반응속도는 전환율(conversion, α), 온도(T), 시간(t)의 영향을 받는다. 전환율 함수(function of conversion, $f(\alpha)$)로 표현되는 반응속도는 각 공정별로 다른 값을 가지며, 실험 결과로부터 결정되어야 한다. 단일 반응(single reaction)의 경우, n차(nth order)로 전환율 함수를 결정할 수 있으나 고분자 분해 등과 같은 복잡한 반응의 전환율 함수는 복잡하며 일반적으로 잘 알려지지 않았다.

본 위험성평가에서는 전환율 함수를 모르는 상태에서 활성화에너지를 계산하고자 model-free 방법을 이용하였다. 이 방법은 활성화에너지가 전환율의 함수로 결정되며, 고분자 블렌드와 같이 전환율 함수에 따라 활성화에너지가 급격하게 변하는 물질의 분석에 매우 유용하다. Vyazovkin은 다수 승온속도(multiple heating rate)의 결과를 이용하여 간단

하거나 복잡한 반응 모두에 적용할 수 있는 적분법(integral kinetic method)를 개발하였으며 본 위험성평가에서는 DSC의 제조사인 METTLER TOLEDO사에서 Vyazovkin 방법을 적용하여 제작한 model-free kinetic software를 이용하여 온도에 따른 반응시간, 활성화 에너지(E), 전환율 등을 계산하였다. 3개의 승온속도(β)로 측정하였으며, 각각의 conversion curve는 DSC에 의해 측정된 결과를 이용하여 계산하게 된다.

전환율 함수로 나타낸 반응속도식과 이 식을 승온속도 $\beta = dT/dt$ 로 나누면 다음 식(1)과 같다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \rightarrow \frac{d\alpha}{dT} = \frac{k}{\beta}f(\alpha) \quad (1)$$

$\frac{d\alpha}{dt}$: 반응속도 (s^{-1})
 k : 속도상수 (s^{-1})
 β : 승온속도 ($K s^{-1}$)

위 식(1)에서 k 에 Arrhenius expression $k = k_0 e^{-E/RT}$ 를 대입하여 정리하면 식(2)와 같이 표현된다.

$$\frac{1}{f(\alpha)}d\alpha = \frac{k_0}{\beta}e^{-E/RT}dT \quad (2)$$

온도 T에서 전환율 α 로 적분하면 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$\int_0^\alpha \frac{1}{f(\alpha)}d\alpha = g(\alpha) = \frac{k_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT}dT \quad (3)$$

$E/2T \gg 1$ 이므로 식 (4)와 같이 표현된다.

$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT}dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (4)$$

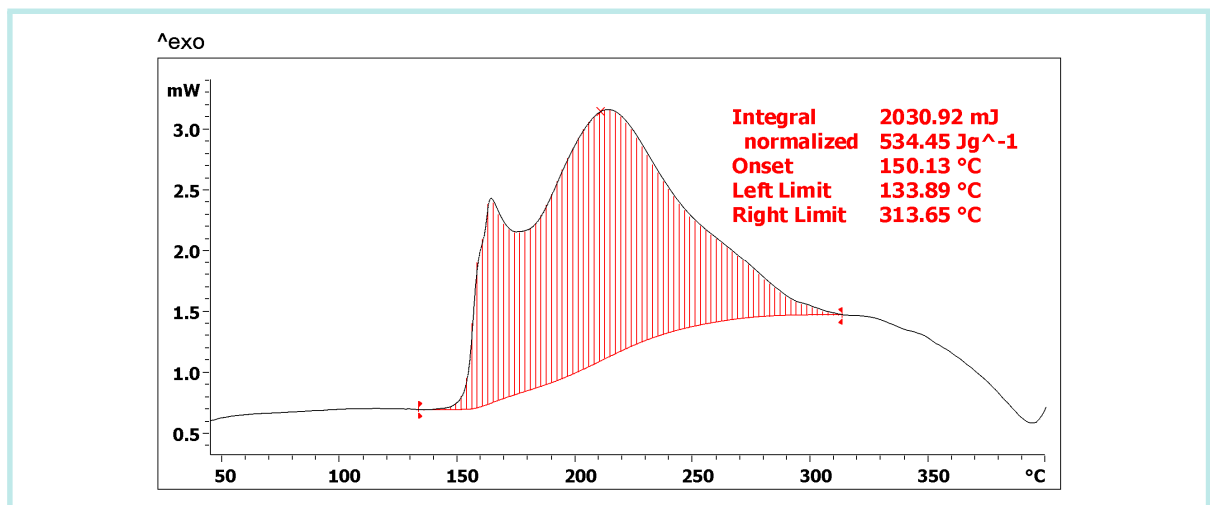
온도로 적분하여 로그화하면 식 (5)가 얻어진다.

$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{Rk_0}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (5)$$

각 전환율에서의 활성화에너지는 $\ln(\beta/Ta^2)$ 와 $1/Ta$ 의 관계를 도시하여 기울기로부터 활성화에너지를 구할 수 있다.

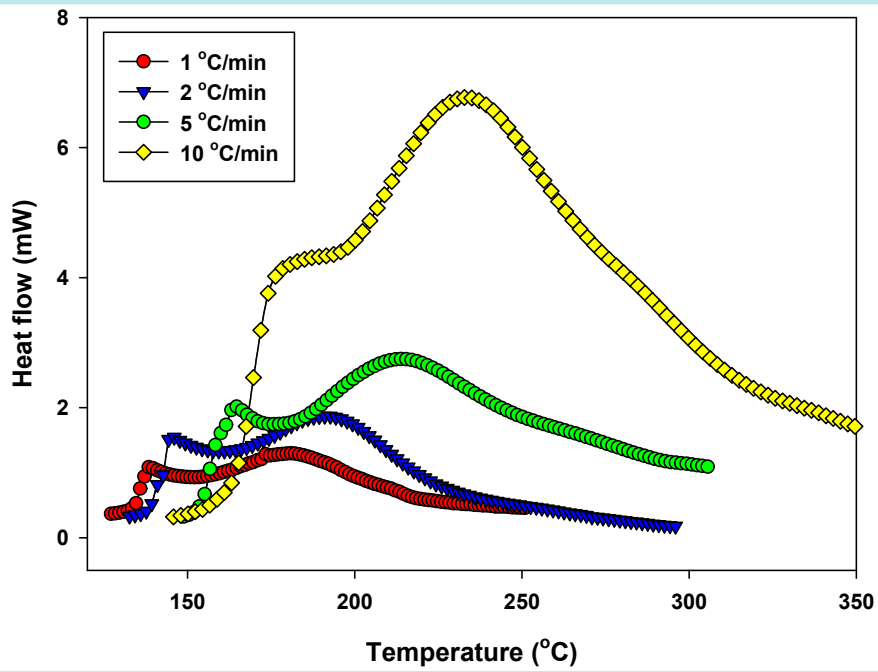
2) 실험 결과

[그림 13]은 스티렌 모노머를 5 °C/min의 승온속도로 수행한 DSC 실험 결과로서 중합 반응에 의한 급격한 발열이 일어나는 개시온도는 150 °C이지만 승온속도가 낮거나 등온조건일 경우 개시온도가 더 낮아질 수 있다. 또한 DSC는 단열조건이 아니기 때문에 ARC의 발열개시온도(114 °C) 결과와 차이가 발생한다.

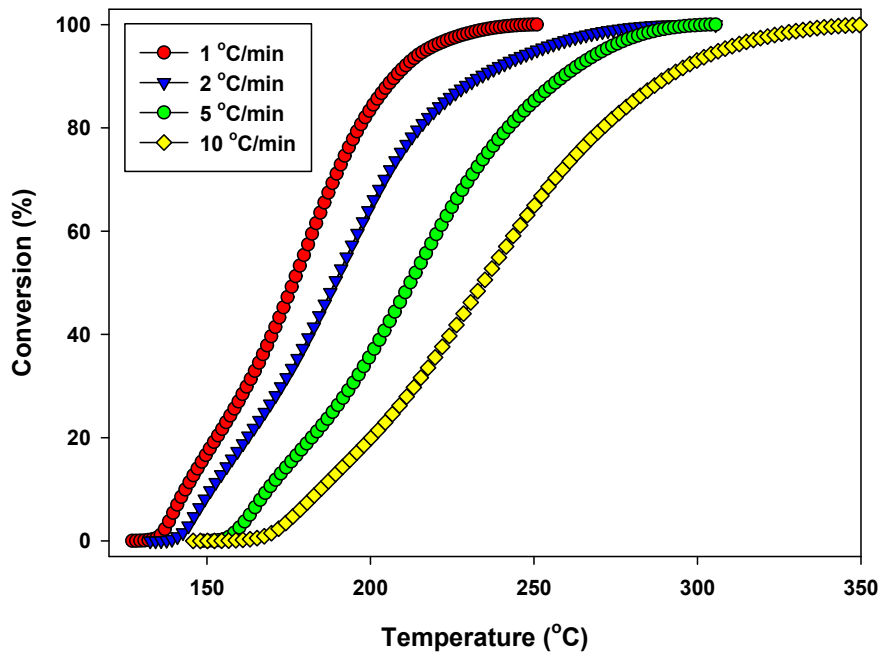


[그림 13] 스티렌 모노머의 DSC curve

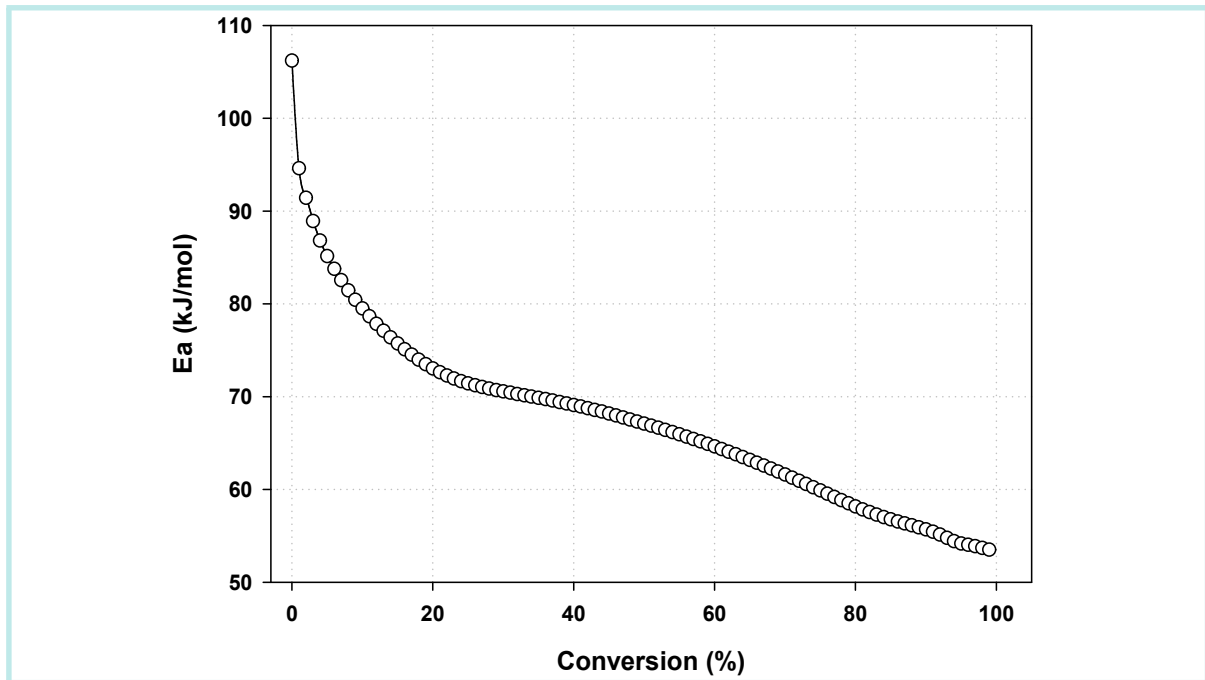
Model free kinetic을 적용하고자 (30 ~ 350) °C 범위에서 1, 2, 5, 10 °C/min 4개의 승온속도로 실험을 수행하였으며, 승온 시작후 중합반응에 의한 급격한 발열이 발생하는 구간을 잘라 [그림 14]에 나타내었다. 승온속도가 증가함에 따라 발열 피크가 고온측으로 이동하였으며 이는 시료에 열이 가해지는 시간이 짧아지게 되어 시료의 내부까지 필요한 열이 충분히 전달되지 않기 때문에 최대발열온도가 점차 고온으로 전이되는 것으로 이해할 수 있다. 승온속도에 따라 약간의 차이는 있으나 (130 ~ 170) 구간에서 발열이 시작된다. [그림 14]의 발열 curve를 이용하여 Ta vs a (a :전환율)로 플롯하면 전환율 커브를 얻을 수 있으며 [그림 15]에 나타내었다.



[그림 14] 승온속도에 따른 DSC curve

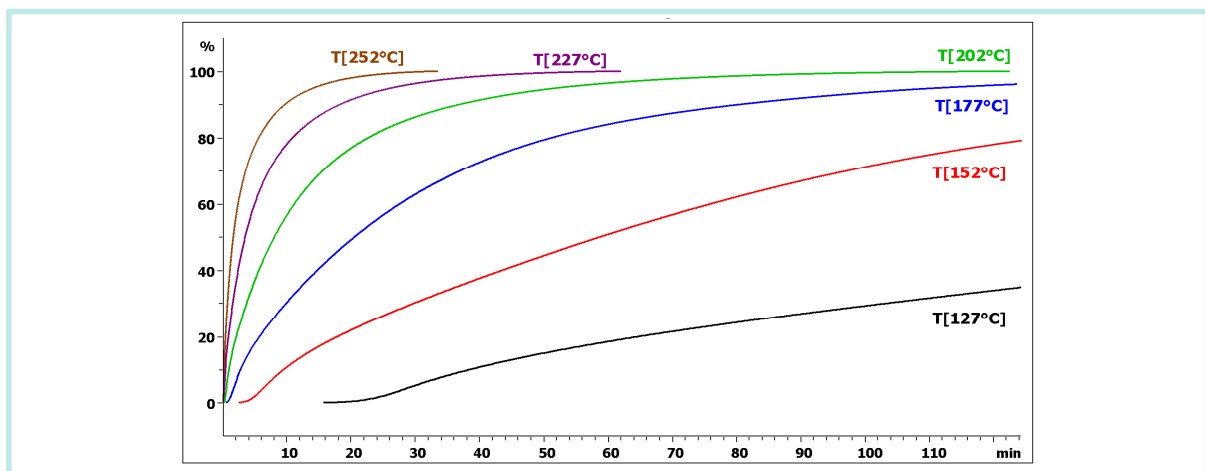


[그림 15] 승온속도에 따른 전환율 변화



[그림 16] 전환율에 따른 활성화 에너지 변화

각 전환율에서의 활성화에너지는 식 (5)에서 $\ln(\beta/Ta^2)$ 와 $1/Ta$ 의 관계를 도시한 기울기로부터 계산할 수 있으며 [그림 16]에 나타내었다. 활성화에너지는 전환율 변화에 따라 (52 ~ 105) kJ/mol의 범위 내에 분포하고 있으며 전환율이 증가함에 따라 활성화에너지가 지속적으로 감소하였다. [그림 17]은 Advanced MFK(Model Free Kinetic) software option을 사용하여 얻은 커브로서 각각의 등온 온도조건에서 시간에 따른 전환율 변화를 예측할 수 있으며 <표 9>에 값을 나타내었다.



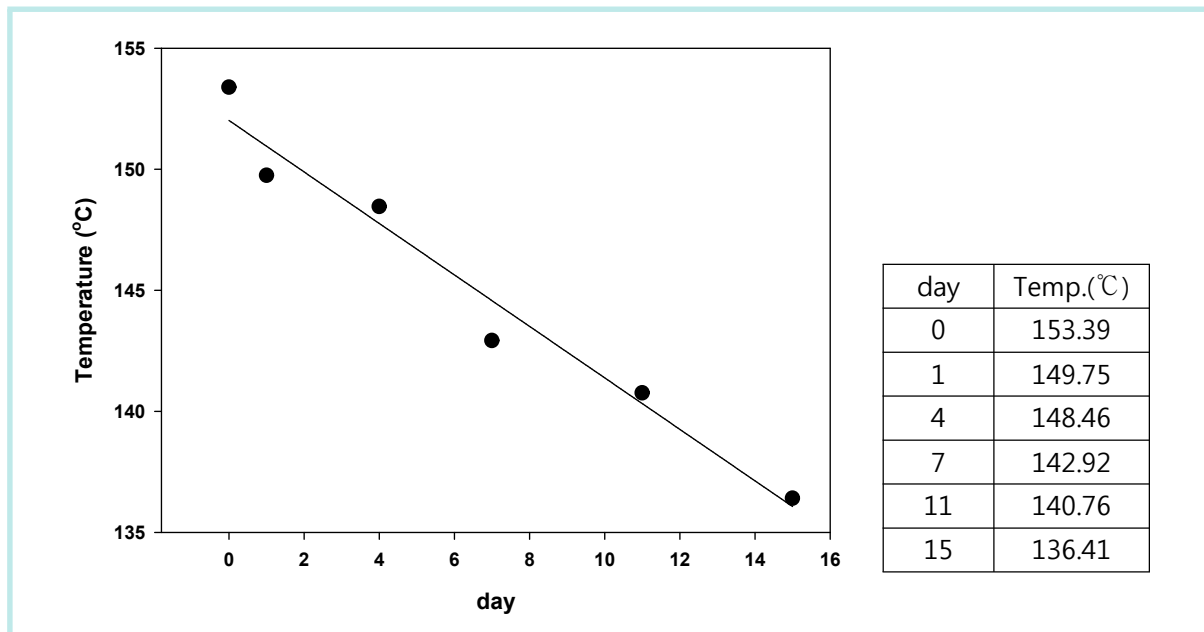
[그림 17] 등온온도 조건에서 시간에 따른 전환율 변화

<표 9> 각 온도에서 전환율에 도달하는 시간

Conversion (%)	Temperature (°C)					
	127	152	177	202	227	252
10	38.28	9.38	2.69	0.88	0.32	0.13
20	64.99	17.87	5.67	2.03	0.81	0.35
30	103.37	29.70	9.80	3.64	1.49	0.66
50	-	58.73	20.47	7.97	3.41	1.58
75	-	110.74	43.20	18.61	8.72	4.39
90	-	-	80.78	36.92	18.24	9.64

사고당시 유증기가 통기관을 통해 분출되고 있었던 것으로 보아 탱크 내 온도는 스티렌 모노머의 끓는점인 146 °C 이상으로 상승하였으며 이미 중합반응이 시작되어 폭주 중합반응으로 이어진 것으로 추정된다. <표 9>는 각각의 등온 온도조건에서 스티렌 모노머가 중합반응이 진행되면서 전환율이 10, 20, 30, 50, 75, 90 % 까지 도달하는데 걸리는 시간을 의미하며, 끓는점 이상인 152 °C 이상에서는 전환율이 10 %까지 도달하는 데 10 분이하의 시간이 소요되었다. 일단 중합이 시작되면 고상의 고분자가 생성되고 온도와 압력이 증가하면서 증기운 폭발이나 통기관이 막힐 경우 탱크 폭발로 이어질 수 있어 사고발견 초기에 중합반응을 지연시키거나 막는 조치가 매우 중요하다고 할 수 있다.

중합금지제가 포함되어 냉장상태로 보관되어 있던 스티렌 모노머를 5 개의 병에 나누어 여름철 저장시 외부 온도를 반영하여 30 °C의 항온조에 보관 후, 1일, 4일, 7일, 11일, 15일째 될 때 분취하여 DSC 실험을 통해 발열개시온도 변화를 관찰한 결과를 [그림 18]에 나타내었다. 시간이 경과함에 따라 발열개시온도가 점차 낮아지는 경향을 보였으며 30 °C에 보관한지 15일 경과 후, 발열개시온도는 약 17 °C정도 낮아지는 결과를 보였다. 이는 시간이 경과함에 따라 중합금지제의 양도 감소되어 중합금지의 효과가 낮아져 중합이 시작되는 발열개시온도도 낮아지는 것으로 추정된다. 사고발생탱크의 경우 52일째 출고없이 보관 하던 중 사고전 일주일간 30 °C의 고온이 지속되면서 스티렌 모노머 내 중합금지제 및 산소의 농도가 지속적으로 감소하고 축열로 인한 온도상승으로 중합금지제의 활성이 감소함으로써 중합이 시작되는 발열개시온도 저하를 촉진시켰음을 뒷받침해준다.



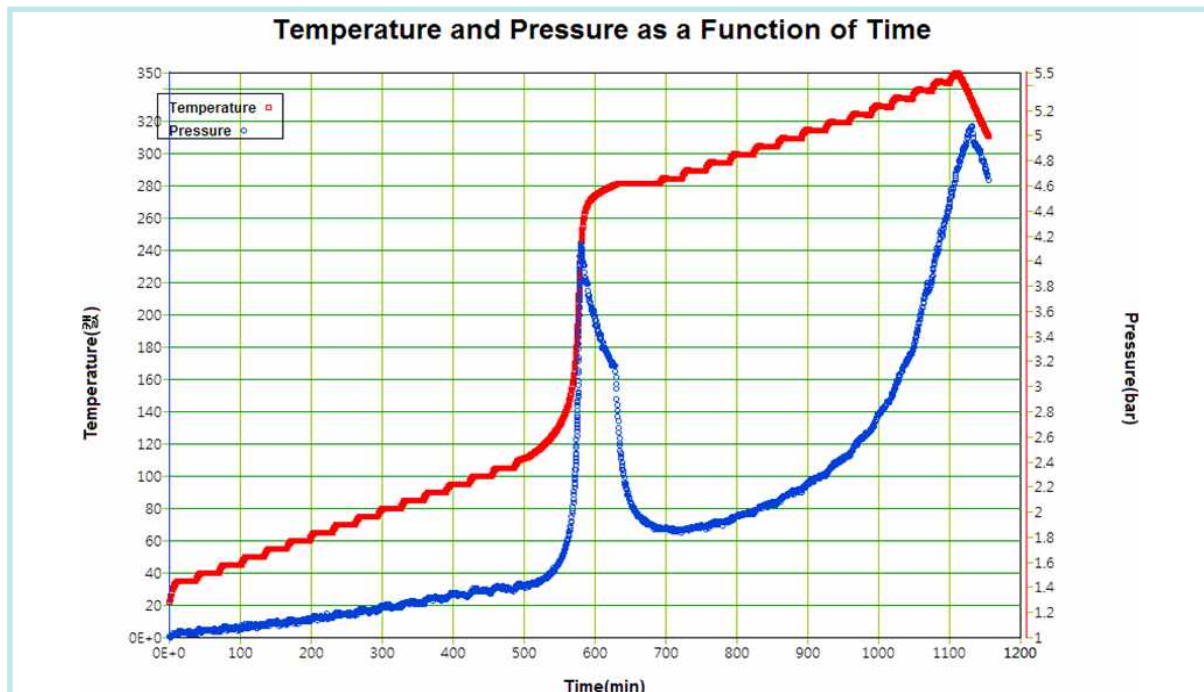
[그림 18] 30 °C 항온조 보관기간별 발열개시온도 변화

2. 가속속도열량계 시험(ARC)

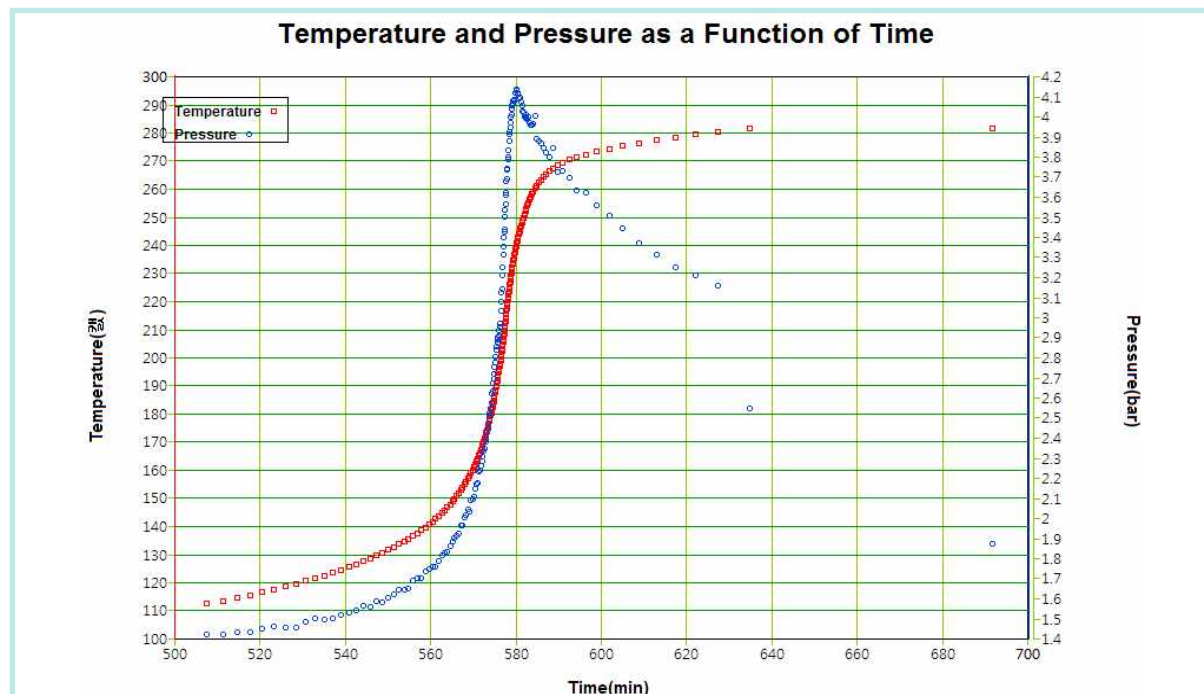
가속속도열량계를 이용하여 단일조건에서 열안정성을 평가한 결과요약은 <표 10>에 나타내었다.

<표 10> 가속속도열량계 시험 결과

항목	단위	시험결과				
발열개시온도 (Onset Temperature)	°C	113.6				
최종온도 (Final Temperature)	°C	281.6				
최대압력 (Max Pressure)	bar	4.135				
Phi factor	-	1.50283				
최대온도상승속도 (Max Temperature rate)	°C/min	75 (Phi factor 보정) at 300 °C				
최대압력상승속도 (Max Pressure rate)	bar/min	2.5 (Phi factor 보정) at 265 °C				
반응열 (Heat of Reaction)	J/g	444.415				
TMR ⁶⁾ (Time to Max. Rate)	day	56 (at 20 °C)	7 (at 30 °C)	3.5 (at 40 °C)	1.7 (at 50 °C)	1 (at 60 °C)



[그림 19] 시간의 경과에 따른 스티렌 모노머의 온도 및 압력 변화



[그림 20] 스티렌 모노머의 발열에 의한 온도 및 압력 변화

- 6) ※ **TMR(Time to Maximum Rate)** : 단일조건에서 시료의 해당온도에서부터 최대온도상승속도가 발생하는 온도까지 상승하는 데 걸리는 시간을 의미함. 발열개시온도보다 높은 온도에서의 TMR은 실험적인 방법으로 측정되고, 발열개시온도보다 낮은 온도에서의 TMR은 활성화에너지 등을 이용하여 이론적으로 계산되어짐.

<그림 19>는 스티렌 모노머에 대하여 전체 실험범위에서의 시간에 따른 온도 및 압력 변화를 나타낸 그래프이며, <그림 20>은 <그림 19>에서 스티렌 모노머의 발열 및 급격한 압력상승 부분만을 나타낸 그래프이다. 스티렌 모노머를 20 °C부터 5 °C씩 상승시켜 발열 여부를 확인한 결과, 발열개시온도는 113.6 °C이며, 발열이 개시된 이후에는 외부에서 스티렌 모노머에 열을 가하지 않고 단열조건으로 자체 발열에 의해서만 스티렌 모노머의 온도가 상승하게 된다. 최종온도는 발열이 개시되고 약 135분 후, 281.6 °C에 도달하였으며 압력은 4.13 bar까지 상승하였다.

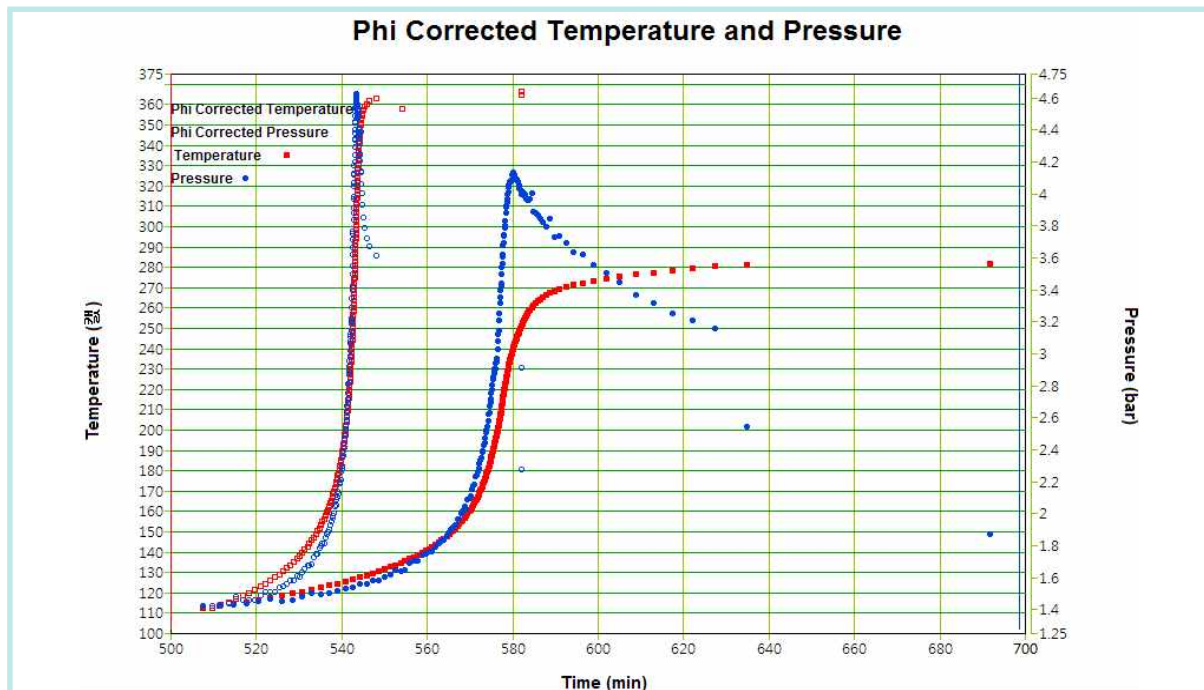
단열열량계에서 얻어지는 최종온도 및 최종압력 등의 측정값들은 시료를 넣는 용기에 의한 열 손실(시료의 반응 등에 의해 생성된 열이 자기뿐만 아니라 용기의 온도도 증가시킴)을 반영하기 위해 Phi factor(thermal inertia)를 사용하여 보정되어야 실제 산업현장의 공정에 적용이 가능해진다.

$$\begin{aligned}\text{Phi factor} &= \phi \\ &= \frac{\text{thermal mass of sample and container}}{\text{thermal mass of sample}} \\ &= 1 + \frac{(MC_p)_c}{(MC_p)_s} \quad (\text{M은 질량, } C_p \text{는 비열})\end{aligned}$$

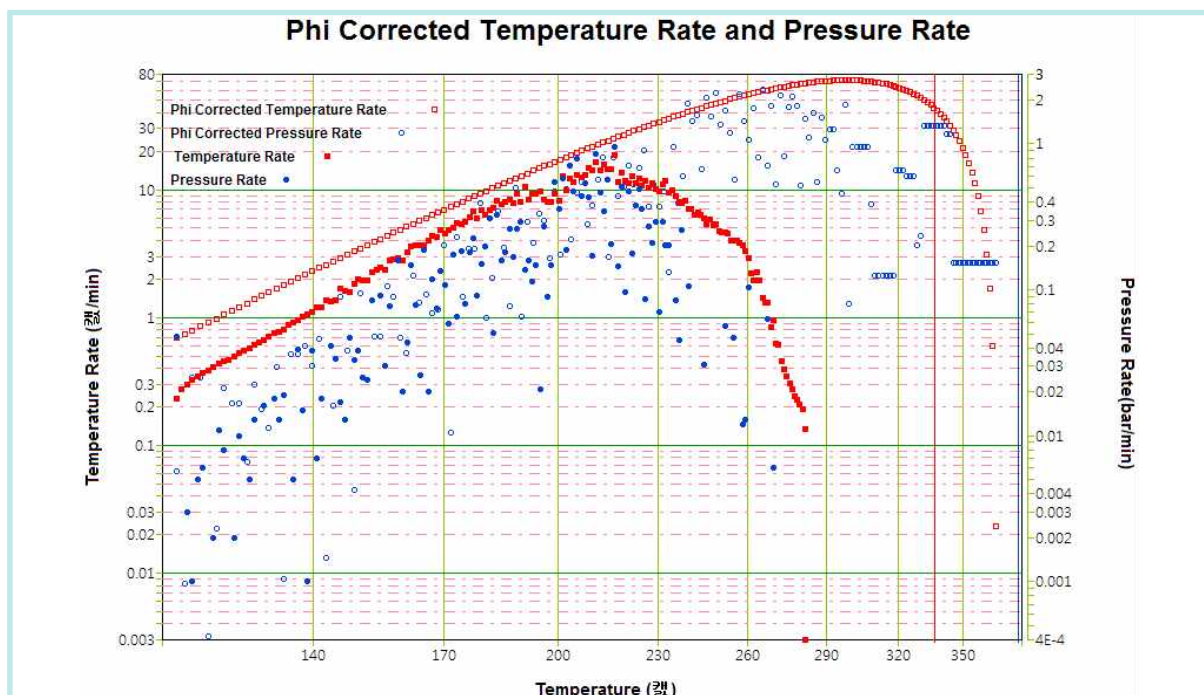
<그림 21>은 스티렌 모노머의 발열에 의한 온도 및 압력 변화를 Phi factor로 보정하여 나타낸 그래프이다. 발열개시온도는 보정 전과 동일하게 113.6 °C이며 최종온도 및 최종압력은 각각 363 °C, 4.67 bar로 온도는 약 80 °C, 압력은 약간 증가하였다. 이는 실제 산업현장에서 스티렌 모노머가 저장 및 운송 등의 과정중에 이상반응에 의해 중합이 발생하였을 경우, 초기 냉각 실패시 363 °C, 4.67 bar까지 상승한다는 것을 의미한다.

<그림 22>는 Phi factor를 적용하여 온도의 변화에 따라 스티렌 모노머의 온도 및 압력 상승속도를 나타낸 그래프이다. Phi factor를 적용할 경우 최대온도 및 압력상승속도는 300 °C에서 75 °C/min, 265 °C에서 2.5 bar/min 이다.

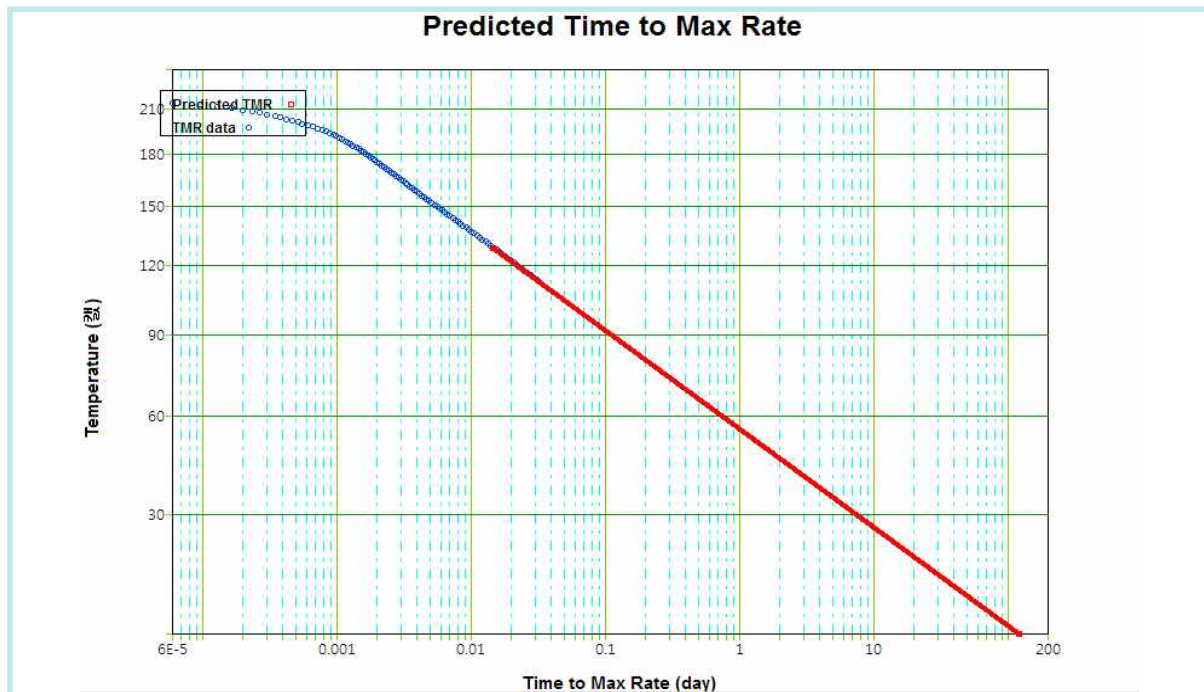
<그림 23>은 TMR(Time to Maximum Rate)과 스티렌 모노머의 온도와의 관계를 나타낸 그래프로 빨강색선은 시료의 비열, 활성화에너지 등을 이용하여 이론상으로 계산된 값이며 파랑색선은 실험결과를 도식한 것이다. 발열개시온도인 113.6 °C에서 TMR은 80분이며 이는 시료의 온도가 113.6 °C일 경우 냉각 실패시 최대상승속도가 80분 후에 나타나는 것을 의미하며, 발열개시온도 이하에서 이론적으로 계산한 결과 TMR은 60 °C에서 1일, 50 °C에서 1.7일, 40 °C에서 3.5일, 30 °C에서 7일, 20 °C에서 56일로 계산되었다.



[그림 21] Phi factor를 적용한 스티렌 모노머의 온도 및 압력 변화



[그림 22] Phi factor를 적용한 스티렌 모노머의 온도 및 압력 상승속도 변화



[그림 23] 시료의 온도(0~210 °C)와 TMR(Time to Max. Rate)의 관계

[그림 23]에서 이론상 계산된 TMR은 스티렌 모노머의 중합과정에서 측정된 활성화 에너지 등을 사용하여 계산되므로 중합금지제의 영향을 고려하지 않은 결과이기 때문에 중합금지제의 양과 활성 정도에 따라 달라질 수 있으나, 20 °C에서는 56일, 30 °C에서는 7일로 TMR이 급격히 감소하는 것으로 보아 20 °C를 기준으로 스티렌 모노머의 중합반응을 방지하기 위해 보관온도가 매우 중요한 요인이 되는 것으로 판단된다. 실제로 스티렌 모노머의 제조사 및 관련 문헌에서는 냉동설비를 통해 보관 온도를 20 °C로 유지하도록 권장하고 있으며 20 °C에서 보관하더라도 중합금지제인 TBC와 산소의 농도가 감소하기 때문에 주기적인 검사를 통한 관리가 필수적이라고 할 수 있다. 사고발생 업체에서는 지하저장이라는 조건만 유지되고 지하저장탱크 내부 스티렌 모노머의 온도 계측시스템이 없었으며, 주기적인 중합금지제의 농도분석도 실시하지 않아 사고발생 전 온도상승에 의한 이상반응을 미리 인지할 수 없었던 것으로 추정된다.

V. 사고 예방대책

스티렌 모노머의 저장 및 사용 시설의 설계와 관리시 고려사항은 화재 위험성, 중합 위험성, 환경 오염, 근로자 노출로 나눌 수 있다. 본 위험성평가 보고서에서는 저장시 중합위험성에 대한 안전관리 방안을 다루고자 하며, 주로 CEFIC⁷⁾ 자료와 스티렌 모노머 제조사의 자료를 참고하여 정리하였다. 스티렌 모노머는 통상적으로 중합금지제를 (10~15) ppm 포함해야 하며 냉동 및 순환설비를 사용하여 20 °C의 보관온도로 저장할 것을 권장하고 있으며 충분한 산소가 스티렌 내 녹아있어야 중합금지제가 제 역할을 할 수 있다. 보관 온도가 상승하거나 이물질이 혼입되면 중합금지제의 소모속도도 빨라지고 효과도 없어지므로 추가적인 주입 등 주기적인 농도관리가 필수적이며, 모노머의 온도 및 증기의 온도와 고분자 분석을 통해 중합(또는 폭주 중합반응)이 진행되고 있는지 확인할 수 있다. 스티렌 모노머 저장시 항목별 검사주기를 <표 11> ~ <표 13>에 나타내었다.

<표 11> 스티렌 모노머 저장시 점검 스케줄[2]

점검 항목	점검 주기	specification		시험방법
		Min	Max	
금지제 분석 (Inhibitor Analysis)	2~3회 / 주	10	15	ASTM D4590-13 ¹⁾
	매일 보관온도 (25 ~ 30) °C			
고분자 분석 (Polymer Analysis)	2~3회 / 주	-	10	ASTM D2121-15 ²⁾
	매일 보관온도 (25 ~ 30) °C			
산소농도 (Oxygen)	1회 / 주	10~20		
색상 (Colour)	2~3회 / 주	-	10	ASTM D1209-05 ³⁾
모노머 온도 (Monomer Temp.)	매일			
모노머 증기 온도 (Monomer Vapour Temp.)	매일			

1) ASTM D5490-13 : Standard Test Method for Colorimetric Determination of p-tert-Butylcatechol In Styrene Monomer or AMS (α-Methylstyrene) by Spectrophotometry

2) ASTM D2121-15 : Standard Test Methods for Polymer Content of Styrene Monomer

3) ASTM D1209-05 : Standard Test Method for Color of Clear Liquids (Platinum-Cobalt Scale)

7) CEFIC : European Chemical Industry Council (유럽화학산업협회)

<표 12> 고분자 생성유무 확인을 위한 점검 포인트[2]

점검 항목	점검 주기
벤트 배출관 (Air Vent)	최소 분기별
폼 저장조 (Foam Reservoir)	5년 이내
루프 실, 측면, 바닥 (Roof Seal, Sides and Floor)	가능할 경우
압력조절밸브 (Vacuum Pressure Relief Valve)	최소 분기별
화염방지기 (Flame Arrestor)	최소 분기별
증기회수라인 (Vapour Return Line)	최소 분기별

<표 13> 제품 회전을 점검[2]

점검 항목	점검 주기
Date of Last Filling	일지 작성
Volume Before Filling	일지 작성
Volume After Filling	일지 작성

1. 중합금지제(TBC)의 농도 유지

TBC(4-tert-butylcatechol)는 이송 및 저장기간 동안 스티렌의 산화성 분해(oxidative degradation)와 중합에 의한 고분자 생성을 막기 위해 첨가된다. 금지제는 중합이 개시되어 성장하는 사슬(growing chain)의 자유 라디칼과 반응하여 비활성화시키거나 모노머 내에서 생성된 산화물과 반응하여 중합을 막는 산화방지제의 역할을 함으로서 중합을 금지하게 된다. 중합금지를 위해서는 스티렌 모노머 내에 충분한 산소가 녹아있어야 하며, 산소가 없을 경우 중합금지제는 제 역할을 할 수 없어 스티렌의 중합반응이 진행된다.

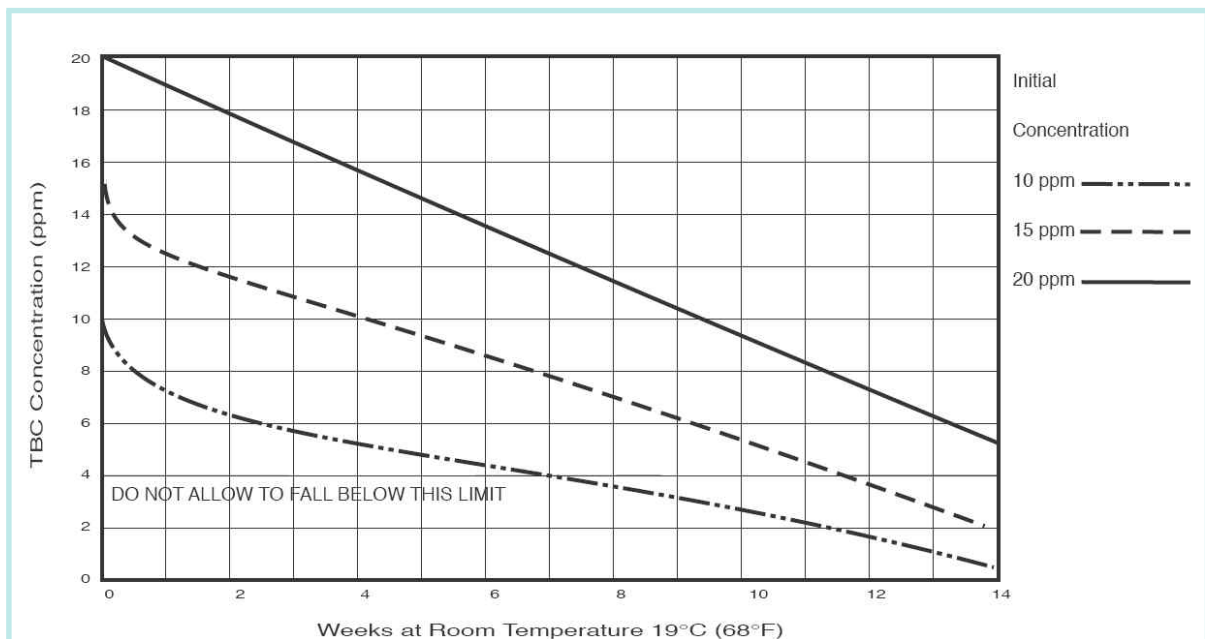
TBC 레벨은 주기적으로 체크되어야 하고 안전한 수준을 유지하기 위해 추가적으로 첨가되어야 한다. 일반적으로 유지되어야 하는 TBC의 양은 (10~15) ppm이고, 10 ppm 이하일 경우 중합이 진행되어 고분자 함량이 천천히 증가할 수 있으며, 4 ppm 이하에서는 TBC는 중합금지의 효과를 나타내지 못하며 스티렌 모노머의 중합반응이 가속화될 수 있기 때문에 4 ppm 이하로 절대 떨어뜨리는 안된다. 중합금지제를 추가적으로 첨가할 경우에는

탱크 내부에 공기가 통하도록 하고 중합금지제와 산소가 균일하게 섞이도록 순환(circulation) 시켜야 하며 적정 농도까지 도달했는지 분석을 통해 확인해야 한다.

TBC 농도가 위험한 수준으로 낮아지게 되는데 걸리는 시간은 저장 및 핸들링 조건에 따라 달라지게 되는데 보관 환경 조건에 따라 소모 속도가 빨라지거나 느려지게 된다. TBC의 소모에 영향을 끼치는 요인은 열(가장 중요함), 물, 공기이다. <표 14>에 보관온도에 따른 스티렌 내 TBC의 감소 경향을 나타내었다. 스티렌 모노머를 25 ℃에서 보관할 경우, TBC 레벨이 1 ppm 감소하기까지 11일 소요되며, TBC 레벨이 15 ppm에서 10 ppm 까지 감소하는 데 55일 소요되므로 25 ℃에서 저장수명은 55일로 가정할 수 있다. 이는 오직 가이드라인으로 사용되어야 하며 다른 요인에 의해 안정성에 영향을 받을 수도 있다.

<표 14> 스티렌 모노머 내 TBC 감소 (공기 하에서 저장할 경우)[2]

온도 ℃	Depletion Days / 1 ppm	TBC content		Shelf Life Assured days
		[initial] ppm	[end] ppm	
25	11	15	10	55
30	7	15	10	35
40	1.5	15	10	7

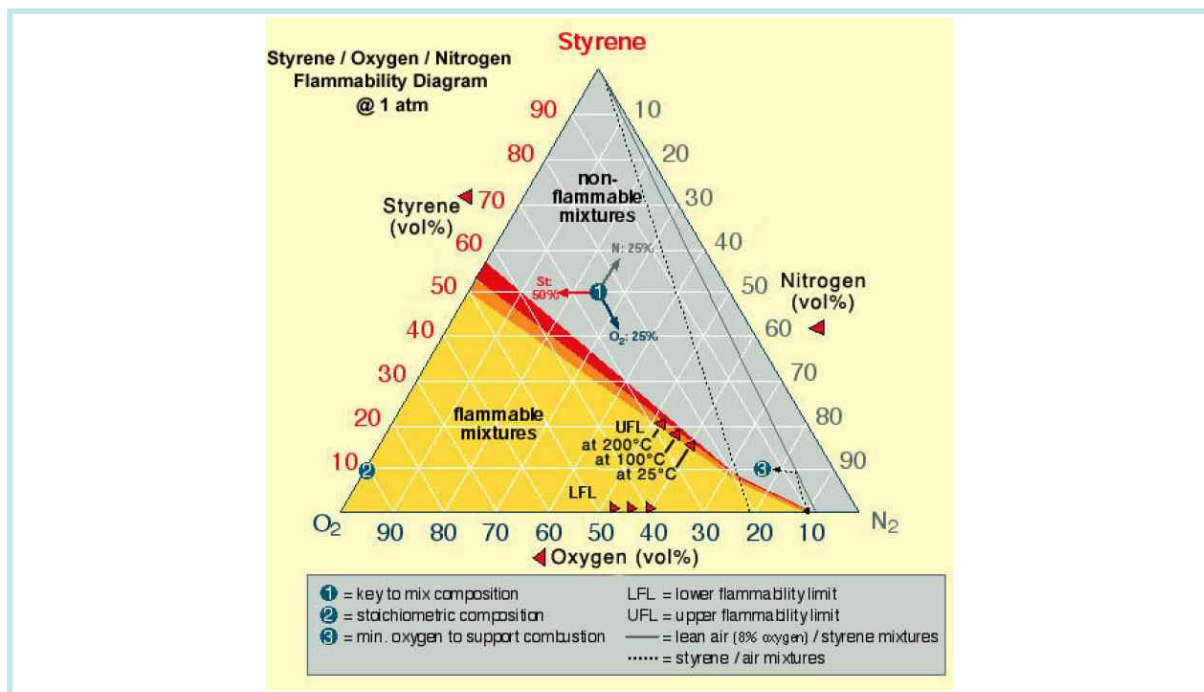


[그림 24] 스티렌 모노머 내 TBC농도의 감소[2]

TBC의 효과적인 중합금지를 위해서는 온도조건이 매우 중요하며, 탱크나 컨테이너에서 25 ℃이하의 환경에서 보관시 주 2~3 회, 그 이상에서 보관시 매일 샘플링하여 잔존량을 측정해야 한다. [그림 24]는 19 ℃에서 보관시 시간(week)에 따른 TBC의 농도 감소 그래프이며, 이는 19 ℃에서 보관하더라도 TBC의 농도는 시간에 따라 서서히 감소하기 때문에 반드시 주기적인 관리가 필요함을 의미한다.

2. 스티렌 모노머 내 용존산소량의 유지

TBC 중합금지제가 스티렌 모노머의 중합금지 역할을 효과적으로 하기 위해서 스티렌 내에 충분한 산소가 녹아 있어야 하며, 최소 필요한 용존산소량은 (10~15) ppm 이다. 이는 공기로 덮인(blanketed) 저장탱크 내 스티렌 모노머를 일주일에 3~4회 재순환시킴으로서 쉽게 유지될 수 있는 수치이며, 질소 등의 불활성 가스로 블랭킷 처리하여 저장할 경우에도 충분한 산소 농도를 유지해야 한다. 단, 질소 블랭킷 처리는 단기간 저장에만 사용되어야 하며, 장기간 저장해야 할 경우에는 기체상에 산소 농도가 5 vol % 로 조절되어야 한다. 이러한 저장 조건에서는 산소 분석기를 이용하여 적절한 산소 농도를 유지하는 것이 좋다.



[그림 25] Flammability Diagram for "Styrene/Oxygen/Nitrogen"[2]

<표 15> 25 °C에서 스티렌 내 가스의 용해도[2]

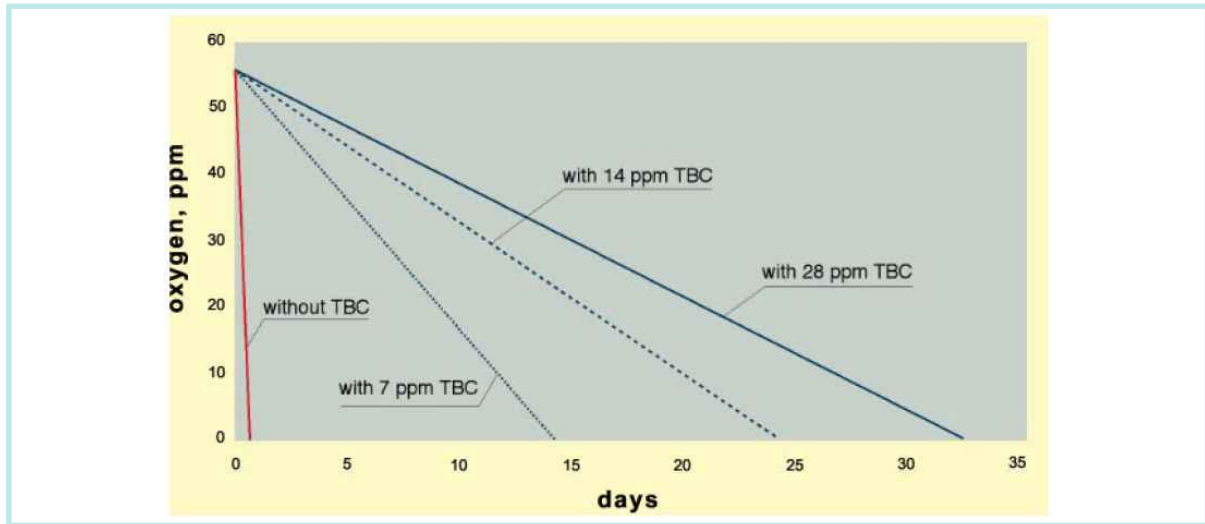
GAS	CC GAS/CC STYRENE	ppm by wt.
Oxygen	0.4	581
Nitrogen	0.08	102
Air	0.15	198
O2 from air	0.032	50

TBC는 스티렌 모노머 내에 용존산소가 없을 경우 중합금지 역할을 할 수 없는 반면에 저장 탱크 내 과량의 산소는 다른 심각한 문제를 야기할 수 있다. 밤과 낮의 상당한 온도차이가 생길 수 있는 계절이나 기후대에서는 더 높은 온도에서 발생된 상부공간의 스티렌 모노머 증기가 온도가 떨어질 경우 저장탱크의 지붕, 벽, 내부 피팅 등에 응축될 수 있다. TBC와 같은 phenolic 중합금지제는 높은 끓는점을 가지고 있어 액상에 머무르게 되고, 결과적으로 스티렌 모노머 증기와 응축된 모노머 방울(droplets)에는 중합금지제가 포함되어 있지 않게 되어 공기와 접촉하여 빠르게 산화가 진행된다. 이러한 산화 생성물을 포함하는 방울들은 중합금지제가 포함되지 않은 uninhibited 상태로서 보관온도 20 °C에서 시작할 경우 30 °C까지 상승하기까지 약 25일 걸리는 것으로 알려져 있다. 중합반응이 빠르게 진행된다면 탱크나 컨테이너의 액위(liquid level) 위 표면에 중합반응이 진행된 고상의 고분자 증가로 인해 통기관 등을 막을 수 있어 유의해야 한다.

<표 16>에는 다양한 보관온도 조건에서 산소와 중합금지제가 스티렌 모노머의 저장수명에 미치는 영향을 나타내었다. 적절한 양의 TBC가 모노머 내에 함유되어 있더라도 산소의 양에 따라 저장수명이 크게 달라질 수 있다.

<표 16> 중합금지제와 산소가 스티렌의 저장수명에 미치는 영향[3]

온도	12 ppm TBC		50 ppm TBC Saturated with Air
	Saturated with Air	Less than 3 ppm O ₂	
15.6 °C	6 개월	10~15 일	1 년
29.4 °C	3 개월	4~5 일	6 개월
43.3 °C	8~12 일	24시간 이하	30일 이하



[그림 26] 스티렌 모노머 내 TBC농도의 감소[2]

스티렌 내의 용존산소도 TBC와 마찬가지로 시간에 따라 감소하게 되는데 보관 온도뿐만 아니라 첨가된 TBC 레벨에 따라 달라지게 된다[그림 26]. 낮은 TBC 레벨에서의 산소 감소속도가 더 빠르며, 중합 금지의 효과도 빠르게 감소하게 된다. 산소 농도가 (10~15) ppm 이하로 떨어지게 되면 중합반응이 진행되면서 고분자 생성이 시작된다.

3. 폭주 중합반응(Runaway Polymerization)의 관리

스티렌 모노머는 상온에서도 천천히 중합반응이 진행될 수 있으며, 온도가 증가할수록 반응속도도 빨라진다. 또한 이물질의 혼입(산, 과산화물, 염화철 등), 탱크 내부의 녹(rust) 등에 의해 중합이 개시될 수 있으며, 순환이 잘되지 않아 TBC와 산소가 균질하게 분포되어 있지 않을 경우 TBC의 농도가 낮은 부분에서 중합반응이 일어날 수 있다. 중합은 발열반응이며, 방출된 열이 신속하게 제거되지 않을 경우 모노머의 온도가 상승하면서 중합속도가 증가하고, 열방출속도도 지수적으로 증가하게 되면서 폭주 중합반응(runaway polymerization)이 발생하게 된다. 일반적으로 65 °C 이상의 온도에서 폭주 중합반응이 시작되는 것으로 알려져 있다.

스티렌의 폭주 중합반응 과정에서 온도는 스티렌의 끓는점 이상으로 상승하게 되고 증기는 통기관을 통해 분출되거나 통기관이 막히거나 너무 좁을 경우 탱크가 폭발할 수 있는 압력까지 상승할 수 있다. 온도가 높을수록 폭주반응은 막기 어려워지기 때문에 폭주반응으로 진행되기 전 주기적인 점검을 통하여 사전에 예방하는 것이 매우 중요하다.

스티렌 모노머가 중합이 진행되고 있는지의 유무는 고분자 함량을 측정하거나 온도 측

정을 통해 확인할 수 있다. 고분자 함량은 ASTM D2827-13⁸⁾ 규격에서 ASTM D2121-15⁹⁾ 방법에 의해 분석하도록 기술되어 있다. 고분자 함량은 10 ppm 이하로 관리해야 하며, 보관온도 25 °C 이하에서는 2~3회/주, 25 °C 이상에서는 매일 검사하도록 권장하고 있다. 탱크 내부 스티렌 모노머의 온도 측정을 통해서도 고분자 중합반응 진행여부를 확인할 수 있으며 온도가 1 °C/day 증가하면 지속적으로 온도를 모니터링하면서 재순환을 통해 온도 증가를 막을 수 있으나 2~3 °C/day 증가할 경우는 **폭주 중합반응이 일어나고 있음**을 의미하기 때문에 중합속도를 감소시킬 수 있는 방안을 강구해야 한다.[표 17] 이 때, 탱크 내용물이 순환설비 등을 통해 균질하게 혼합되지 않았을 경우 온도계 측정 부분이 아닌 다른 부분에서 중합이 일어날 수 있기 때문에 온도측정을 여러 포인트로 확대해야 할 것이다. 실제 폭주반응은 매우 빠르며 온도가 65 °C에 다를 경우 폭주반응까지 약 20분 소요된다.

<표 17> 중합속도 감소 방법[2]

방법	내용
탱크 온도의 감소	○ 냉각기를 통한 순환이 가능할 경우 냉장설비 사용 ○ 탱크 외벽에 물 분사 - 탱크가 단열처리 되어 있을 경우 제거 후 실시 - 효과는 제한적이며, 사람이 직접해서는 안됨 ○ 단열 제거 ○ 얼음 사용 - 녹슬지 않은 금속재질의 용기에 얼음을 넣어 밀봉 후, 스티렌 모노머에 넣는다. 탱크 내부 온도가 100 °C 이상일 경우 용기 내에서 물이 증발하면서 폭발할 수 있기 때문에 넣기 전 내부 온도를 반드시 확인.
중합금지제 투입 ¹⁰⁾	○ 중합금지제인 TBC를 투입하고 탱크 내부에 공기가 통하도록 하며, 산소와 균질하게 섞이도록 한다.
불활성 물질 투입	○ 차가운 상태의 불활성 물질(에틸 벤젠, 자일렌, 톨루엔 등)을 첨가하여 스티렌을 희석시키고 냉각시킬 수 있다. 탱크 내부 온도가 불활성 물질의 끓는점 이하일 경우에만 가능함.
지연제(Retarder) 투입	○ 52 °C 이상의 온도에서는 중합금지제인 TBC의 활성이 감소하기 때문에 지연제(Retarder)인 DNBP(2-sec-butyl-4,6-dinitro phenol)을 투입을 고려해야 한다.

8) ASTM D2827-13 : Standard Specification for Styrene Monomer

9) ASTM D2121-15 : Standard Test Methods for Polymer Content of Styrene Monomer

VI. 결론

본 위험성평가는 스티렌 모노머 분출 사고 발생의 원인을 규명하고 저장시 안전대책에 대한 자료를 제시함으로써 해당 물질의 사용 및 취급과 관련된 사고 예방을 위한 기초 자료를 제공하기 위한 목적으로 수행되어졌으며, 해당 물질의 열안정성 특성을 시험적으로 평가한 것으로 얻어진 결론은 다음과 같다.

- 1) 열분석 시험(DSC) 시험 결과, 5 °C/min의 승온속도에서 발열개시온도는 150 °C이며, 승온속도에 따른 발열거동을 kinetic 프로그램을 이용하여 계산한 결과, 152 °C이상의 온도 조건에서는 모노머에서 고분자로의 중합반응 전환율이 10 %까지 도달하는 데 10 분이하의 시간이 소요되었다. 일단 중합이 시작되면 온도가 상승하고 고상의 고분자가 생성되며 통기관을 막을 경우 탱크의 폭발로 이어질 수 있기 때문에 주기적인 고분자 분석 및 온도 측정을 통해 초기에 온도상승을 제어하고 중합반응을 지연시키거나 막는 조치가 매우 중요하다.
- 2) 여름철 저장시 외부 온도를 반영하여 30 °C의 항온조에서 보관 후 분취하여 발열개시온도를 관찰한 결과, 시간이 경과함에 따라 점차 낮아졌으며 30 °C에서 보관한지 15일 경과 후, 발열개시온도는 17 °C정도 낮아졌다. 사고발생탱크의 경우 52일째 출고없이 보관하던 중 사고전 일주일간 30 °C의 고온이 지속되면서 스티렌 모노머 내 중합금지제 및 산소의 농도가 지속적으로 감소하고 축열로 인한 온도상승으로 중합금지제의 활성이 감소함으로써 중합이 시작되는 발열개시온도 저하를 촉진시켰음을 뒷받침해준다.
- 3) 열안정성 시험(ARC) 시험 결과, 발열개시온도는 113.6 °C에서 TMR(Time to Maximum Rate)은 80분이며, 발열이 개시된 이후 외부에서 열을 가하지 않고 단열 조건으로 자체 발열에 의해서 온도가 상승하면서 최종온도는 발열이 개시되고 135분 후, 286 °C(Phi factor 적용시 363 °C)에 도달했으며 압력은 4.13 bar(Phi factor 적용시 4.67 bar)까지 상승하였다. 이론상 계산된 TMR은 20 °C에서는 56일, 30 °C에서는 7일로 TMR이 급격히 감소하는 것으로 보아 20 °C를 기준으로 스티렌 모노머의 중

10) 피부나 눈에 접촉시 심각한 화상을 입을 수 있으므로 취급시 주의해야 한다.

합반응을 방지하기 위해 보관온도가 매우 중요한 요인이 되는 것으로 추정되며, 20℃에서 보관하더라도 중합금지제인 TBC와 산소의 농도가 감소하기 때문에 주기적인 검사를 통한 관리가 필수적이라고 할 수 있다. 사고발생 업체에서는 지하저장이라는 조건만 유지되고 지하저장탱크 내부 스티렌 모노머의 냉동설비 및 온도 계측시스템이 없었으며, 주기적인 중합금지제의 농도분석도 실시하지 않아 사고발생 전 온도상승에 의한 이상반응을 미리 인지할 수 없었던 것으로 추정된다.

위와 같은 시험 결과를 바탕으로 스티렌 모노머의 저장시 보관온도 관리, 중합금지제 및 산소의 농도, 고분자 생성 확인 등의 주기적인 점검을 통해 사고를 예방하는 것이 매우 중요하며 본 평가보고서에서 제시한 결과를 토대로 한 안전대책(V)을 포함하여 사업장 특성에 적합한 스티렌 모노머의 저장시 안전대책이 요구되어진다.

참고문헌

1. 중대산업사고 조사 의견서, 한국산업안전보건공단 중대산업사고예방 시흥기술지원팀
2. Styrene Monomer: Environmental, Health, Safety, Transport and Storage guidelines (2007), Styrene Producers Association (<http://www.cefic.org>)
3. Safety Handling and Storage of Styrene Monomer, Chevron Phillips Chemical Company LP (2010)
4. PRODUCT SAFETY BULLETIN: Styrene Monomer, Lyondell Chemical Company (2007)
5. Chen C. C., Duh Y. S., Shu C. M., Thermal polymerization of uninhibited styrene investigated by using microcalorimetry, Journal of Hazard Materials, 163, 1385-1390, 2009.
6. Chen C. C., Shu C. M., Chang R., S., Thermal Hazard Analysis of Styrene Monomer at Low Temperature Conditions during Storage and Transportation, In Proceedings of the 30th North American Thermal Analysis Society (NATAS) Conference (23-25 September 2002), 433-439
7. CCPS(Center for Chemical Process Safety), Guidelines for Safe Storage and Handling of Reactive Materials; John Wiley & Sons, 2010.

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
- 연구책임자 : 이근원 (화학물질연구센터소장)
- 연구원 : 최이락 (연구원, 위험성연구부)
한인수 (연구위원, 위험성연구부)
한우섭 (연구위원, 위험성연구부)
이주엽 (연구위원, 위험성연구부)
이정석 (연구원, 위험성연구부)
박상용 (연구원, 위험성연구부)
- 연구기간 : 2015. 9월 ~ 2015. 11월

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

스티렌 모노머의 열적 위험성 평가

2015-연구원- 1139

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장 권혁면
 - 발 행 월 : 2016. 3월
 - 주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - 전 화 : 042) 869-0336
 - F A X : 042) 863-9002
 - Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
-