



2016년 화학물질
위험성평가 보고서

OSHRI

화학사고 예방 및 원인규명을 위한 발포용 레즐형 페놀수지의 열적 위험성평가

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



발포용 레졸형 페놀수지의 열적위험성 평가

요 약 문

페놀수지 제조반응은 온도제어에 실패할 경우 커다란 발열에 의한 폭주반응의 위험성이 높으며, 2015년 9월 (주)OOOOOO 옥산공장 페놀폼(PF)단열재 제조공장에서 페놀수지와 파라포름알데히드 반응 중 촉매(수산화칼륨 수용액)투입 작업 오류로 인한 폭주반응이 일어나면서 반응기 폭발 등 폭발사고가 계속해서 발생되고 있다.

본 위험성평가 보고서에서는 페놀수지 제조공정 중 염기성 촉매를 사용하는 레졸형 페놀수지 합성반응의 열적위험성을 평가하기 위해 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 가속속도열량계(ARC) 및 멀티모듈열량계(MMC)의 시험장비를 사용하여 열적거동 특성과 열안정성 평가 시험을 실시하고 분석하였다. 또한 폭주반응 예방을 위한 안전보건제도 개선(안)을 제시하여 화학사고 예방에 도움을 주고자 하였다.

시차주사열량계와 열중량분석기를 활용한 시험결과 페놀과 파라포름알데히드의 조성비에 따라 (50 ~ 220) °C에서 부가반응과 축합반응이 진행된 후 미반응물과 과잉의 포름알데히드에 의한 추가반응의 진행이 관찰되었으며, 반응생성물 분해에 의한 2차 분해반응이 약 350 °C부터 진행되어 2차 분해반응에 의한 폭주반응 위험성은 낮다는 것을 알 수 있었고, 촉매량은 충분하여 추가투입해도 유사한 반응형태를 보였다. 가속속도열량계를 활용한 시험 결과 레졸형 페놀수지 합성반응의 운전온도에서 냉각실패 등으로 인하여 발열반응의 온도제어가 실패할 경우 폭주반응의 위험성이 높으며, 온도상승에 따른 압력의 변화는 반응 중에는 적었으나, 반응종료 직후에 상승되는 것을 알 수 있었다. 또한 폭주반응의 가능성을 추정할 수 있는 TMR_{ad} 이 1시간 미만으로 폭주반응의 가능성이 매우

높은 것을 알 수 있었다.

위와 같은 시험장비를 활용한 위험성평가를 통하여 발포용 레졸형 페놀수지 합성반응은 냉각실패 등으로 인한 온도제어 실패시에 언제든지 폭주반응이 발생할 수 있으며, 이를 사전에 예방하기 위해서는 원료 투입시 휴먼 에러 방지를 위한 인터록 설치, 반응기내 과압 해소 위한 충분한 크기의 파열판 설치, 자동경보장치 및 긴급차단장치 설치, 안전운전절차서(SOP)의 최신화와 철저한 교육 및 폭주반응에 대한 열적위험성 평가 등의 안전대책수립이 필요하다는 것을 알 수 있다.

중심어 : 페놀-파라포름알데히드 합성반응, 발포용 레졸형 페놀수지, 폭주반응, 열적위험성

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 배경 및 목적	1
2. 사고내용 및 사고원인 물질	5
3. 평가 범위 및 내용	7
II. 열적 위험성평가 고찰 및 폭주반응 사고사례	8
1. 화학반응공정의 열수지(Heat balance)	8
2. 폭주반응(Runaway reaction)	13
3. 냉각실패 시나리오(Cooling failure scenario)	15
4. 폭주반응의 피해크기(Severity)와 발생가능성(Probability)	20
5. 열적 위험성에 대한 위험도(Criticality) 평가	21
1) 위험도 등급 1 (Criticality class 1)	22
2) 위험도 등급 2 (Criticality class 2)	23
3) 위험도 등급 3 (Criticality class 3)	23
4) 위험도 등급 4 (Criticality class 4)	23
5) 위험도 등급 5 (Criticality class 5)	24
6. 안전장벽(safety barrier)으로서 이용의 고려	25
7. 열적 위험성평가 절차	25
8. 폭주반응 사고사례	28

Ⅲ. 시험 장비 및 방법	31
1. 열안정성 평가 대상 시험조건	31
2. 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA)	32
1) 시차주사열량계(DSC ; Differential scanning calorimeter)	32
2) 열중량분석기(TGA ; Thermo Gravimetric Analyzer)	34
3. 가속속도열량계(ARC)	36
1) 시험장비	36
2) 시험방법 및 조건	38
4. 멀티모듈열량계(MMC)	39
1) 시험 장비	39
2) 시험 방법	40
Ⅳ. 결과 및 고찰	41
1. 열분석 결과(DSC, TGA)	41
1) 시차주사열량계(DSC) 시험결과	42
2) Kinetic analysis	47
2. 가속속도열량계(ARC) 분석결과	52
3. 멀티모듈열량계(MMC) 분석결과	62
Ⅴ. 폭발반응 예방을 위한 대책 및 안전보건제도 개선(안)	64
1. 동종재해 예방대책	64
2. 폭발반응 예방을 위한 안전보건제도 개선(안)	67

VI. 요약 및 결론	70
VII. 참고문헌	72
참고자료	75

표 차례

〈표 1-1〉 폭발사고 관련 사고원인물질의 물성값	6
〈표 2-1〉 폭주반응의 사고피해의 크기에 대한 평가 기준	20
〈표 2-2〉 폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준	21
〈표 2-3〉 회분식 반응기의 폭주반응으로 인한 폭발 사고사례	28
〈표 3-1〉 각 Case별 반응혼합물 조성비	31
〈표 3-2〉 열분석 측정방법의 종류	32
〈표 3-3〉 DSC measuring cell 사양	34
〈표 3-4〉 TGA 사양	36
〈표 3-5〉 가속속도열량계(ARC)의 사양	38
〈표 3-6〉 가속속도열량계(ARC) 시험조건	39
〈표 4-1〉 DSC 및 TGA 실험조건	41
〈표 4-2〉 Case 2의 각 온도에서 전환율에 도달하는 시간	51
〈표 4-3〉 가속속도열량계 시험 결과(Case 1)	60
〈표 4-4〉 가속속도열량계 시험 결과(Case 2)	61
〈표 5-1〉 레졸형 페놀수지 합성에 사용되는 반응기의 사양	64
〈표 5-2〉 페놀수지 합성시 안전대책 및 내용	64
〈표 5-3〉 폭주반응예방을 위한 고시의 개정(안)	69

그 림 차 례

[그림 1-1] 1단계 : 페놀에 포름알데히드의 부가반응(레졸 수지)	2
[그림 1-2] 2단계 : Methylolphenols의 축합반응(레졸 수지)	2
[그림 1-3] 3단계 : 가교결합 형성에 의한 경화반응(레졸 수지)	3
[그림 1-4] 1단계 : 페놀에 포름알데히드의 부가반응(노블락 수지) ...	3
[그림 1-5] 2단계 : Methylolphenols의 축합반응(노블락 수지)	3
[그림 1-6] 3단계 : 선형결합 형성에 의한 경화반응(노블락 수지)	4
[그림 1-7] 난연성 페놀폼(PF) 단열재 생산 공정	5
[그림 2-1] 단열온도상승 크기에 따른 온도진행 추이	12
[그림 2-2] Semenov Diagram with different	14
[그림 2-3] Semenov Diagram with different UA	15
[그림 2-4] 냉각실패 시나리오	16
[그림 2-5] 시나리오의 위험도(criticality) 등급	22
[그림 2-6] 위험도(criticality) 등급을 사용한 열적 위험성평가 절차	26
[그림 2-7] 경제성을 고려한 실리적인 위험성평가 절차	27
[그림 3-1] DSC(Differential Scanning Calorimeter)	33
[그림 3-2] TGA(Thermo gravimetric analysis)	35
[그림 3-3] 가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)	37
[그림 3-4] 단열하에서 가열-대기-탐색과정(Heat-Wait-Seek)	38
[그림 3-5] 멀티모듈열량계(MMC 274)	40
[그림 4-1] DSC 그래프 해석 방법	42

[그림 4-2] Case 1 DSC curve	43
[그림 4-3] Case 2 DSC curve	44
[그림 4-4] Case 3 DSC curve	44
[그림 4-5] Case 1과 Case 3의 비교 DSC curve	45
[그림 4-6] 사고당시 시료의 TGA curve	46
[그림 4-7] Case 1 시료 반응생성물의 TGA curve	46
[그림 4-8] Case 2 공기 분위기에서 DSC curve	49
[그림 4-9] Case 2 발열반응의 승온속도별 DSC curve	49
[그림 4-10] Case 2 승온속도에 따른 전환율 변화	50
[그림 4-11] Case 2 전환율에 따른 활성화에너지 변화	50
[그림 4-12] Case 2 등온온도조건에서 시간에 따른 전환율 변화 ...	51
[그림 4-13] Case 1에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 시간에 따른 온도 및 압력 변화	53
[그림 4-14] Case 1에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 온도 상승속도($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	53
[그림 4-15] Case 1에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 온도 증가에 따른 압력 변화	54
[그림 4-16] Case 2에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 시간에 따른 온도 및 압력 변화	55
[그림 4-17] Case 2에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 온도 상승속도($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	55
[그림 4-18] Case 2에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 온도 증가에 따른 압력 변화	56

[그림 4-19] Phi factor를 적용한 Case 1의 온도 및 압력 변화	57
[그림 4-20] Phi factor를 적용한 Case 2의 온도 및 압력 변화	58
[그림 4-21] Case 1의 80 °C와 100 °C에서 TMR (Time to Max. Rate)	59
[그림 4-22] Case 2의 80 °C와 100 °C에서 TMR (Time to Max. Rate)	59
[그림 4-23] Case 1에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 온도 및 압력 변화	62
[그림 4-24] Case 2에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 온도 변화	63

I. 서 론

1. 배경 및 목적

페놀수지는 페놀과 포름알데히드의 부가반응과 축합반응을 통하여 합성되는 열경화성 수지로서, 중합시 많은 열이 발생되며 이로 인한 높은 열축적과 온도 상승으로 인하여 폭발반응의 위험성이 매우 높은 특성을 가지고 있다. 영국통계에 의하면 1962년부터 1987년 사이에 영국의 회분식 반응 공정에서 발생한 134 건의 폭발반응 사고 중 중합반응 사고가 64건이며, 이 사고 중 13건은 페놀-포름알데히드 중합반응 사고로서 다른 종류의 화학반응에 비해 상대적으로 높은 위험성을 갖고 있다.

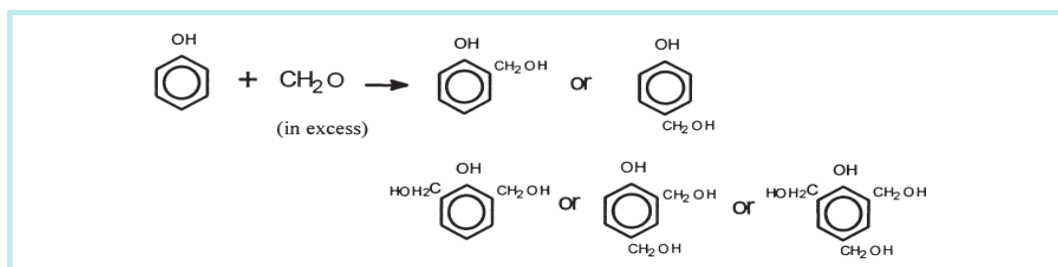
국내에서는 2008년 3월 (주)OOO 유화부문 김천공장 BD-3 반응시설에서 생산1그룹 Resol반 근로자 2명이 페놀수지계 푸란수지 제조를 위해 반응기를 포함한 반응시스템에 1차 원료 투입 후에 반응 촉진을 위한 Steam을 투입하고, 반응열 제어용 Cooling Water를 사용하여 온도제어를 하다가 폭발반응으로 인해 발생한 폭발압력을 반응시설의 Catcher Tank 및 Vacuum Tank가 견디지 못해 폭발하면서 건물 붕괴와 화재 발생(근로자 2명 사망 및 10명 부상), 2015년 9월 (주)OOOOOO 옥산공장 페놀폼(PF)단열재 제조공장에서 페놀수지와 파라포름알데히드를 중합반응 중 촉매(KOH 수용액)투입 작업 오류로 인한 폭발반응이 일어나면서 반응기 폭발(공정설비와 공장건물 일부 파손) 등 페놀수지 합성반응 중 사고가 계속 발생되고 있다.

페놀-포름알데히드 반응은 페놀수지의 합성반응으로서 염기성(Base) 촉매하에 과량의 포름알데히드를 투입하는 레졸(Resols)과 산성(Acid) 촉매하에 과량의 페놀을 투입하는 노블락(novolacks)으로 2가지 형태로 구분할 수 있다. 일반적으로 레졸형 페놀수지(레졸 수지)는 포름알데히드의 페놀에 대한 몰비

(F/P)가 1.0 ~ 3.0 이고 자체 반응기(Methylol)를 가지고 있어 열 또는 산 경화제를 투입하면 경화되고, 노블락형 페놀수지(노블락 수지)는 포름알데히드의 페놀에 대한 몰비(F/P)가 0.7 ~ 0.9 이고 자체 반응기를 갖고 있지 않아 헥사민과 같은 경화제를 투입해야만 경화된다.

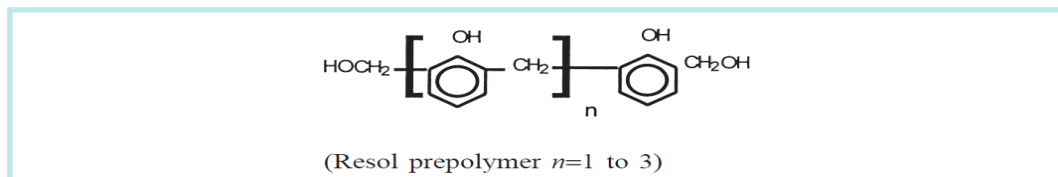
레졸과 노블락 수지의 중합과정은 [그림 1-1] ~ [그림 1-6]과 같이 공통적으로 부가(첨가)반응(Addition reaction), 축합반응(Condensation reaction), 경화(Curing)의 3단계로 이루어진다.

레졸 수지의 첫 번째 단계는 Methylolphenols를 형성하는 페놀에 포름알데히드의 부가 단계이다. Methylolphenols에는 2-hydroxymethylphenol, 4-hydroxymethylphenol, 2,6-dihydroxymethylphenol, 2,4-dihydroxymethylphenol 및 2,4,6-trihydroxymethylphenol 이 포함된다.



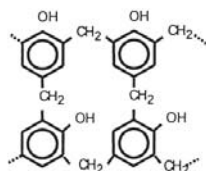
[그림 1-1] 1단계 : 페놀에 포름알데히드의 부가반응(레졸 수지)

두 번째 단계는 저분자 예비중합체(Prepolymers) 형성을 위한 Methylolphenols의 축합단계이다.



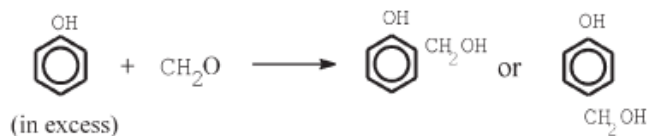
[그림 1-2] 2단계 : Methylolphenols의 축합반응(레졸 수지)

세 번째 단계는 다양한 분자량의 예비중합체를 가열한 후 마지막으로 서로 함께 축합반응이 일어나고 단단한 가교결합을 형성하는 단계이다.



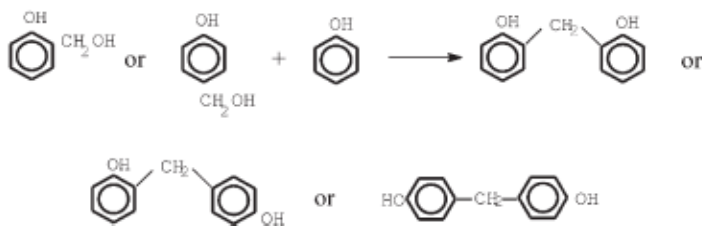
[그림 1-3] 3단계 : 가교결합 형성에 의한 경화반응(레졸 수지)

노블락 수지의 첫 번째 단계는 Methylolphenols를 형성하는 페놀에 포름알데히드의 부가 단계이다 Methylolphenols에는 2-hydroxymethylphenol, 4-hydroxymethylphenol 이 포함된다.



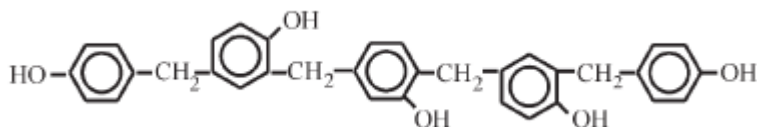
[그림 1-4] 1단계 : 페놀에 포름알데히드의 부가반응(노블락 수지)

두 번째 단계는 Dihydroxydiphenyl methane 형성을 위한 Methylolphenols의 축합단계이다.



[그림 1-5] 2단계 : Methylolphenols의 축합반응(노블락 수지)

세 번째 단계는 Dihydroxydiphenyl methane을 가열한 후 마지막으로 그들이 최종적으로 축합반응이 일어나고 선형 중합체(고분자)를 형성하는 단계이다.



[그림 1-6] 3단계 : 선형결합 형성에 의한 경화반응(노블락 수지)

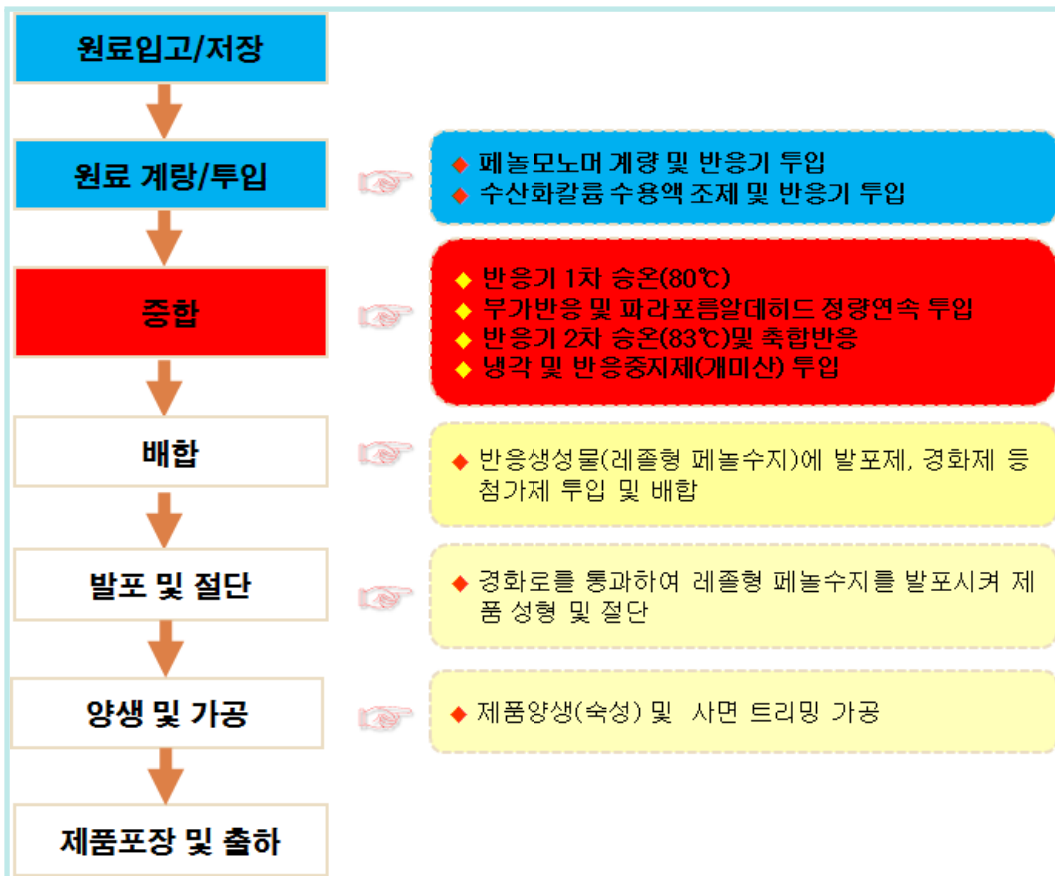
Fisher(1983)는 단열 열량계를 사용하여 레졸 수지의 열 화학적 특성을 측정한 결과 초기 폭주온도가 34 °C, 단열온도 상승이 126 °C 이고, 과량의 포름알데히드가 이 반응에 부가되고 가교결합 수지를 형성하는 경우에는 3차원 입체 중합체가 $\Delta T_{max} = 269$ °C의 이론적인 최대단열온도 상승을 발생할 수 있다고 하였다.

위에서 살펴본 바와 같이 페놀-포름알데히드 반응은 매우 복잡한 반응메커니즘을 가지고 있으며 발열이 매우 커서 폭주반응의 위험성 높다는 것을 알 수 있다.

본 위험성평가에서는 발포용 레졸형 페놀수지 제조를 위한 페놀-파라포름알데히드 반응에 대하여 시차주사열량계 및 열중량분석기(DSC & TGA), 가속속도열량계(ARC), 멀티모듈 열량계(MMC)를 사용하여 열적거동 특성과 열안정성 평가 시험을 실시하였고, 위의 모든 자료와 분석 결과를 바탕으로 폭주반응의 열적 위험성을 평가하였다. 또한 사업장, 고용노동부 등 유관기관 및공단 지역본부와 지사 등에 시험 결과 및 보고서를 제공하여 본 사고와 관련된 동종·유사 공정의 화학사고 예방에 기여하고자 한다.

2. 사고내용 및 사고원인 물질

사고가 발생한 공정은 난연성 페놀폼(PF) 단열재를 생산하는 공정으로 [그림 1-7]과 같이 페놀과 파라포름알데히드의 부가반응과 축합반응을 통해 얻은 레졸형 페놀수지를 발포, 양생 및 가공 등의 과정을 거쳐 제품을 생산한다.

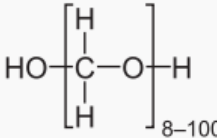


[그림 1-7] 난연성 페놀폼(PF) 단열재 생산 공정

현장에서는 레졸형 페놀수지 제조를 위해 1 Batch에 필요한 페놀모노모와 촉매인 수산화칼륨 수용액을 모두 반응기에 넣은 후, 파라포름알데히드를 소량씩 투입하면서 냉각수 순환에 의한 반응열을 제어하면서 반응을 진행하고 있으

나, 폭발사고당시에는 촉매 투입 밸브 고장으로 적정량의 촉매가 투입되지 않아 중합반응이 원활하게 진행되지 않자 파라포름알데히드 투입을 중단 후, 미 투입된 수산화칼륨 수용액(80kg) 전량을 일시에 투입함으로써 폭주반응 발생에 의한 반응기 내부 온도의 급격한 상승이 일어났고, 이를 중지시키기 위해 85℃에서 냉각수를 투입하였으나 온도의 급격한 상승과 내압의 증가가 계속되어 반응기 폭발이 발생되고 반응기 및 관련 공정설비, 건물이 파손되었다. 사고원인 물질은 페놀, 파라포름알데히드, 수산화칼륨 수용액으로 물성값은 <표 1-1>과 같다.

<표 1-1> 폭발사고 관련 사고원인물질의 물성값

물질명	페놀	파라포름알데히드	수산화칼륨	물
CAS No.	108-95-2	30525-89-4	1310-58-3	7732-18-5
분자식 및 구조식	C ₆ H ₆ O, 		KOH	H ₂ O
분자량	94.11	30.03	56.11	18.01528
녹는점/ 끓는점(℃)	38 ~ 43 / 182	120 ~ 180	361 / 1320	0/100
순도(%)	99.5%	95%	99.9%	-
외관	투명 결정성 고체	백색 결정성 고체(분말)	백색 고체	액체

※안전보건공단, Sigma-aldrich MSDS 참조

이 중에서 페놀은 한정반응물질로 반응속도상수의 기준으로 사용되며 파라포름알데히드는 과잉반응물질, 수산화칼륨 수용액은 촉매로 사용된다. 그리고 파라포름알데히드는 8~100의 중합도를 가진 포름알데히드의 중합체(합성 고분자)로서 건조 가열에 의해 포름알데히드 가스로 해중합(depolymerisation)되고, 12

0 ℃~180 ℃의 넓은 녹는점을 갖는다. 또한, 포름알데히드 수용액(포름알린)의 축합반응으로 얻어지는 백색 침전물로서 고체형태로 존재하는 포름알데히드이다. 산업현장에서 포름알데히드 수용액(wt. 37%)보다는 높은 생산성과 폐수 감소 효과 때문에 주로 사용되고 있다.

3. 평가 범위 및 내용

페놀-포름알데히드 중합과정은 화학 산업에서 중요하고 복잡한 반응으로 알려져 있으며, 상당한 열 방출에 의한 많은 폭발반응 사고가 발생되어 열적 거동과 폭발반응의 위험성에 대한 많은 연구가 진행되었다. 그러나 대부분의 연구가 페놀-포름알데히드 수용액의 중합과정에 대한 연구이며, 페놀-파라포름알데히드(고체)의 중합과정에 대한 연구는 미흡한 상태이다.

따라서 본 위험성평가에서는 레졸형 페놀수지 합성반응에서의 페놀-포름알데히드 반응의 열적위험성에 대한 선행 연구를 바탕으로 염기성 촉매(KOH)를 사용하는 페놀-파라포름알데히드 반응의 열적위험성을 평가하였다.

먼저 시차주사열량계와 열중량분석기를 사용하여 발포용 레졸형 페놀수지의 표준작업지시서에 따른 조성비, 폭발사고 발생시의 조성비 및 표준작업지시서에 따른 조성비 중 촉매2배인 조성비에 따르는 열적거동 특성, 열안정성, 2차 분해반응 가능성을 시험하고 분석하였다. 다음으로 가속속도열량계를 사용하여 온도 증가에 따른 압력 거동, 단열온도상승 및 폭발반응 발생의 위험성을 관찰하였다. 추가적으로 멀티모듈열량계를 사용하여 열적거동 특성 및 온도 증가에 따른 압력의 변화를 분석하였다.

이와 같은 시험 및 평가 결과를 종합하여 발포용 레졸형 페놀수지의 폭발반응의 발생 위험성과 이에 예방대책을 제시하여 레졸형 페놀수지 합성반응의 화재·폭발 사고 예방대책 수립에 도움이 되고자 하였다.

II. 열적 위험성평가 고찰 및 폭주반응 사고사례

1. 화학반응공정의 열수지(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 reactor

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 nth-order 반응에서 반응속도는 식 (2-3)과 같이 표현되어 질 수 있다.

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

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

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

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

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

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

식(2-5)로부터 열 제거는 총괄열전달계수(overall heat exchange coefficient : U), 온도구배(temperature difference)와 열교환면적(A)에 비례적으로 변화한다. 열교환면적에 비례적으로 변화한다는 것은 반응기 길이(linear dimension)의 2승(L2)의 함수로 변화한다는 것이다. 이는 scale-up을 위해 반응기의 크기를 바꿀 때 열 제거 용량의 증가는 열방출속도의 증가보다 느리다는 것을 의미한다. 그러므로 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 공급시간이 매우 빠르거나 반응기 내의 반응물과 공급되는 반응물과의 온도차가 클 때 매우 중요한 역할을 한다. 식 (2-8)로 현열에 대한 효과를 표현할 수 있다.

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

교반기(stirrer)에 의하여 소모된 기계적 에너지(mechanical energy)는 점성마찰(viscous friction) 에너지로 변화되어지고 최종적으로 열적 에너지로 바뀌어진다. 화학반응에 의하여 방출되는 열과 비교되어질 때 교반에 의한 열은 대부분 무시되어 질 수 있다. 그러나 중합반응처럼 점도가 높은 물질을 사용하는 반응에서는 교반에 의하여 생성되는 열을 열수지에 흡산되어야 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 공급시간이 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.

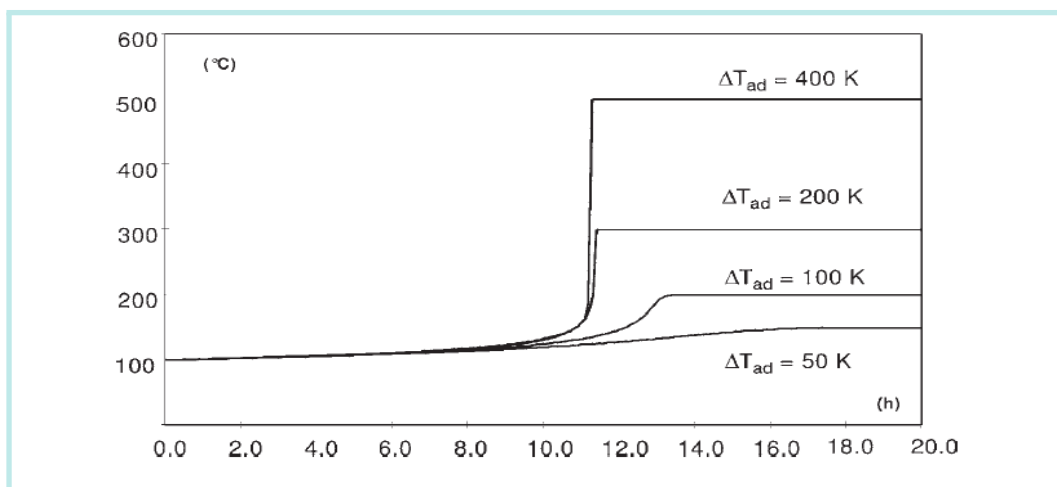
$$\frac{dT_r}{dt} = \Delta T_{ad} \frac{-r_A}{C_{A0}^{n-1}} - \frac{UA}{\rho V c_p'} (T_r - T_c) \quad (2-12)$$

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 자기발열(self-heating)은 상당히 있으나 급격한 열적 폭발(thermal explosion)의 특성을 나타내지는 않는다. 반면에 높은 단열온도상승 ($\Delta T_{ad} > 200$ K)에서는 반응물의 소멸이 반응속도에 실제로 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.

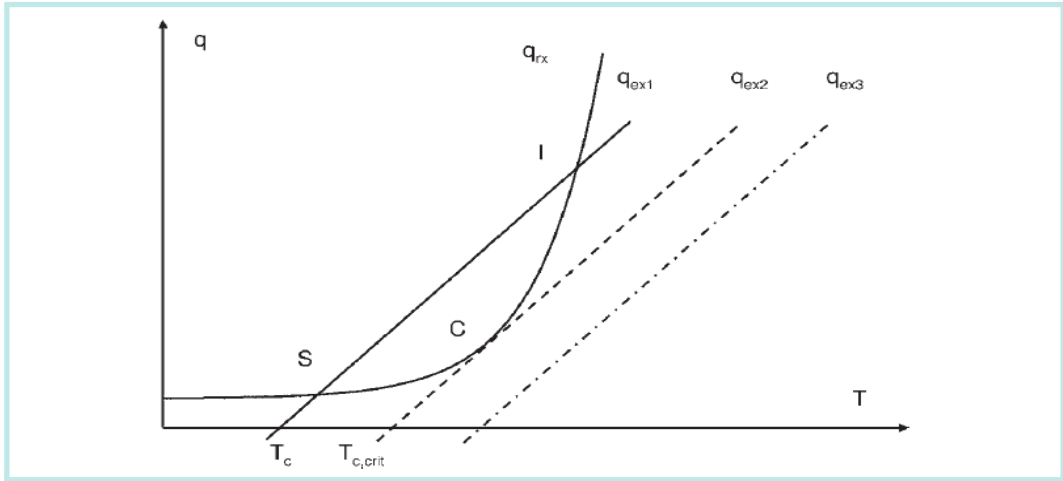


[그림 2-1] 단열온도상승 크기에 따른 온도진행 추이

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 질 수 있다. 열방출속도와 열 제거가 같을 때($q_{rx} = q_{ex}$) 평형을 이룬다. Semenov Diagram에서 열적 평형은 열방출속도 곡선과 열 제거 직선이 만나는 두 개의 교점에서 발생한다. 낮은 온도에서의 교점(S)에서 온도가 높은 값으로 편차(deviation)가 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.

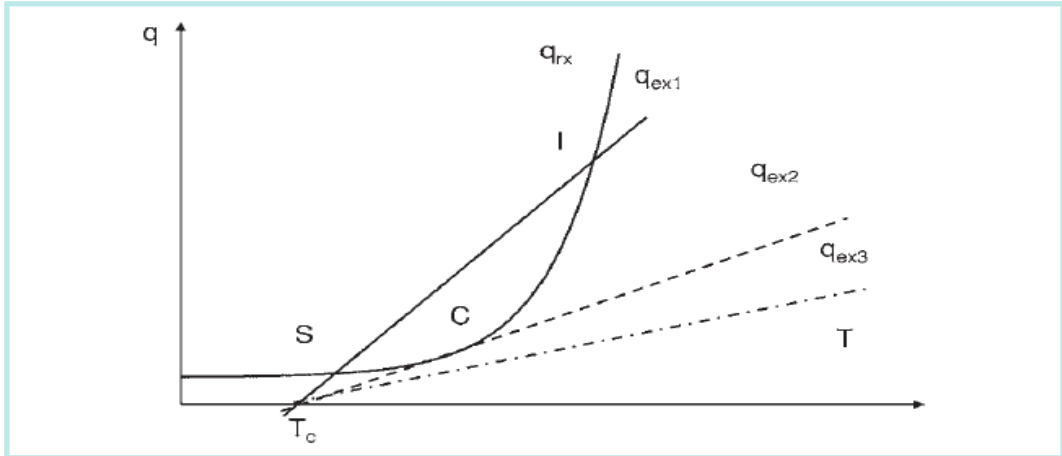


[그림 2-2] Semenov Diagram with different T_c

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 임계온도라고 한다($T_{c,crit}$). 냉각 매체(cooling medium)의 온도가 $T_{c,crit}$ 보다 높을 경우 열 제거 항(q_{ex3})은 열방출속도 항과 교점을 가지지 않으므로 열 수지 방정식에 해법(solution)은 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

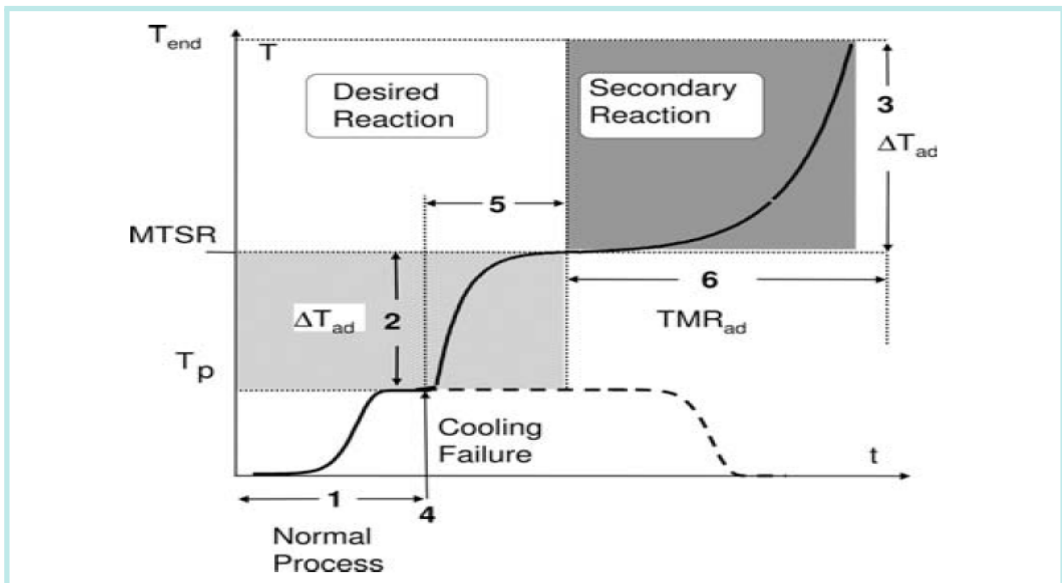
3. 냉각실패 시나리오(Cooling failure scenario)

열적위험성 평가에서 최악의 시나리오는 반응기의 냉각의 실패이고 반응물질이 단열상태에 따르게 된다. 일반적인 절차는 반응기에 반응물을 실온에서 충전하고 일정한 교반속도 하에서 반응온도까지 가열하고 일정한 액위(liquid level)를 유지하면서 일정 반응시간 동안 반응시켜 반응물(제품)의 수율이 최적화 되면 반응이 완료된 후 반응기를 냉각시키고 반응물을 빼낸다.

[그림 2-4]에서와 같이 반응기가 반응온도 T_p 에서 냉각실패가 일어난다고 가정하자(Point 4). 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 결정되

며, MSTR(Maximum Temperature of Synthesis Reaction) 라 불리는 온도 수준까지 상승하게 된다. 이 온도에서 2차 분해반응이 개시되어 지고, 분해반응에 의해 생성된 열은 더 높은 온도 상승을 가져와 최종온도(T_{ad})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. 여기서는 냉각실패에 따른 위험성평가 절차를 기술하였다.



[그림 2-4] 냉각실패 시나리오

질문 1 : 공정온도(T_p)는 냉각시스템에 의해 제어 할 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. MSTR(Maximum Temperature of the Synthesis Reaction)은 다음 식으로 구할 수 있다.

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

MSTR을 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 같은 식으로 구할 수 있다.

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

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

여기서, X_{th} = 열적 전환율(thermal conversion), $1 - X_{th}$ = 열 축적율
미 반응물의 축적율(X_{ac})은 열 축적율($1 - X_{th}$)로써 계산된다.

질문 3 : 2차 분해반응의 폭주 후 몇 도까지 도달할 수 있는지?

MSTR의 온도는 의도된 공정온도 보다 높으므로 2차 반응이 시작될 수 있다. 제어되지 않은 분해에 의한 2차 반응으로 인하여 추가적인 폭주를 이끄는 것이다. 2차 분해반응의 열적 데이터는 분해반응에서의 단열온도상승($\Delta T_{ad,d}$)과 MSTR의 온도로부터의 최종온도를 구할 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 : 냉각실패가 어떤 최악의 결과를 발생시키는가?

냉각실패의 시간을 알 수 없으므로 최악의 순간에 일어난다고 가정한다. 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 반응질량의 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 MSTR이 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 빠르가?

냉각실패 시 반응기의 온도가 공정온도(T_p)에서 MSTR까지 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 2-4]의 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 : MSTR에서 시작된 분해반응의 폭주는 얼마나 빠르가?

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

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

4. 폭주반응의 피해크기(Severity)와 발생가능성(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 3단계 또는 4단계의 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 사고피해의 크기에 대한 평가 기준

Simplified	Extended	ΔT_{ad} (K)	Order of magnitude of Q' (kJ/kg)
High	Catastrophic	> 400	> 800
	Critical	200 ~ 400	400 ~ 800
Medium	Medium	50 ~ 200	100 ~ 400
Low	Negligible	< 50 and no pressure	< 100

폭주반응의 가능성(probability)은 시간 스케일(time-scale)로 표현되어지는 TMR_{ad} (Time to Maximum rate under adiabatic conditions)의 개념을 활용하여 <표 2-2>와 같이 3단계 또는 6단계 레벨로 평가할 수 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 할 수 있으며, 8시간 보다 짧으면 폭주반응의 가능성(probability)은 높다고 할 수 있다.

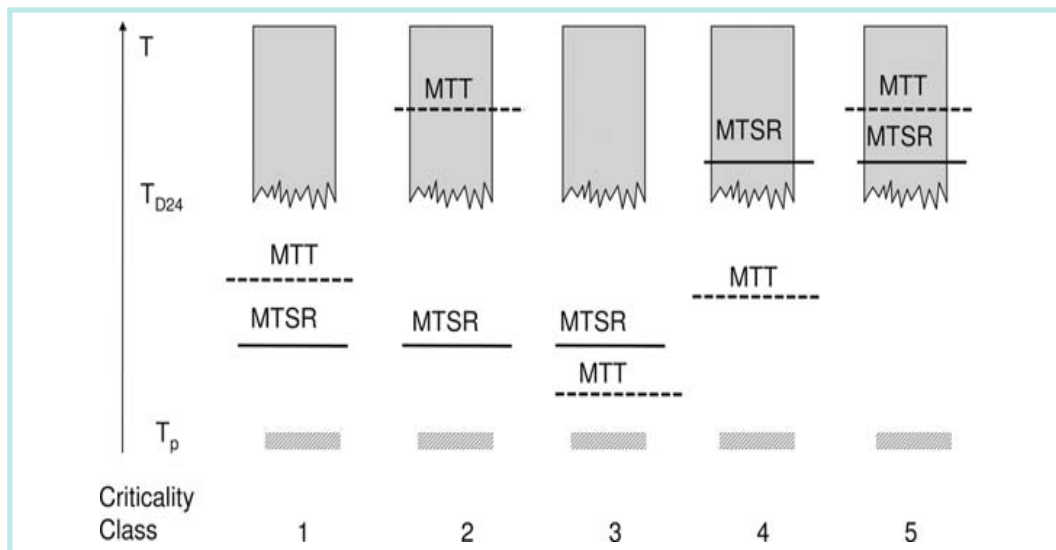
<표 2-2> 폭주반응의 사고 가능성에 대한 평가 기준

Simplified	Extended	TMRad (hr)
High	Frequent	< 1
	Probable	1 ~ 8
Medium	Occasional	8 ~ 24
Low	Seldom	24 ~ 50
	Remote	24 ~ 50
	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 위험감소 대책을 선택하기 위한 도구로도 활용할 수 있다. [그림 2-5]에서 T_p 는 공정온도(process temperature), $MTSR$ (Maximum Temperature of the Synthesis Reaction)은 냉각실패 시 합성반응에 의하여 반응기가 도달할 수 있는 최대온도,

MTT (Maximum Temperature for technical reasons)는 기술적 근거에 의한 최대온도(개방계 반응시스템에서는 끓는점이 되고, 밀폐계 반응시스템에서는 안전밸브나 파열판의 설정압력으로 반응시스템의 최대허용압력에서의 온도), T_{D24} 는 TMR_{ad} 가 24시간이 되는 온도를 의미한다.



[그림 2-5] 시나리오의 위험도(criticality) 등급

1) 위험도 등급 1 (Criticality class 1)

반응공정의 온도제어 실패 후 반응기의 온도는 기술적 허용치(technical limit, $MTSR < MTT$)에 도달하지 않고, $MTSR$ 이 T_{D24} 이하로 유지됨으로 분해반응은 촉발될 수 없다. 단지 반응물이 열 축적(heat accumulation) 상태로 오랫동안 유지된다면 MTT 에 다다를 수 있다. 그래서 증발냉각(evaporative cooling)이 추가적이 안전장벽(safety barrier)의 역할을 한다. 위험도 등급 1의 반응공정은 열적 위험성이 낮다.

이 등급에서는 특별한 안전조치가 요구되지 않는다. 그러나 열 축적 조건하에서 반응물이 장시간 유지되어서는 안 된다. 증발냉각이나 비상시 압력완화장치의 설계가 적절한 안전장벽으로 활용할 수 있다.

2) 위험도 등급 2 (Criticality class 2)

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

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

3) 위험도 등급 3 (Criticality class 3)

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

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 임계압력증가(critical pressure increase)를 가져오기 때문에 증발냉각이나 압력방출장치가 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. 폭발반응에 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. 응축기는(condenser)는 상대적으로 높은 증발속도(vapor velocity)에서 충분한 용량을 제공하여야 한다. 더 나아가 환류 시스템(reflux system)은 일반적인 모드 실패를 피하기 위하여 독립적인 냉각매체 운전되도록 설계되어야 한다.

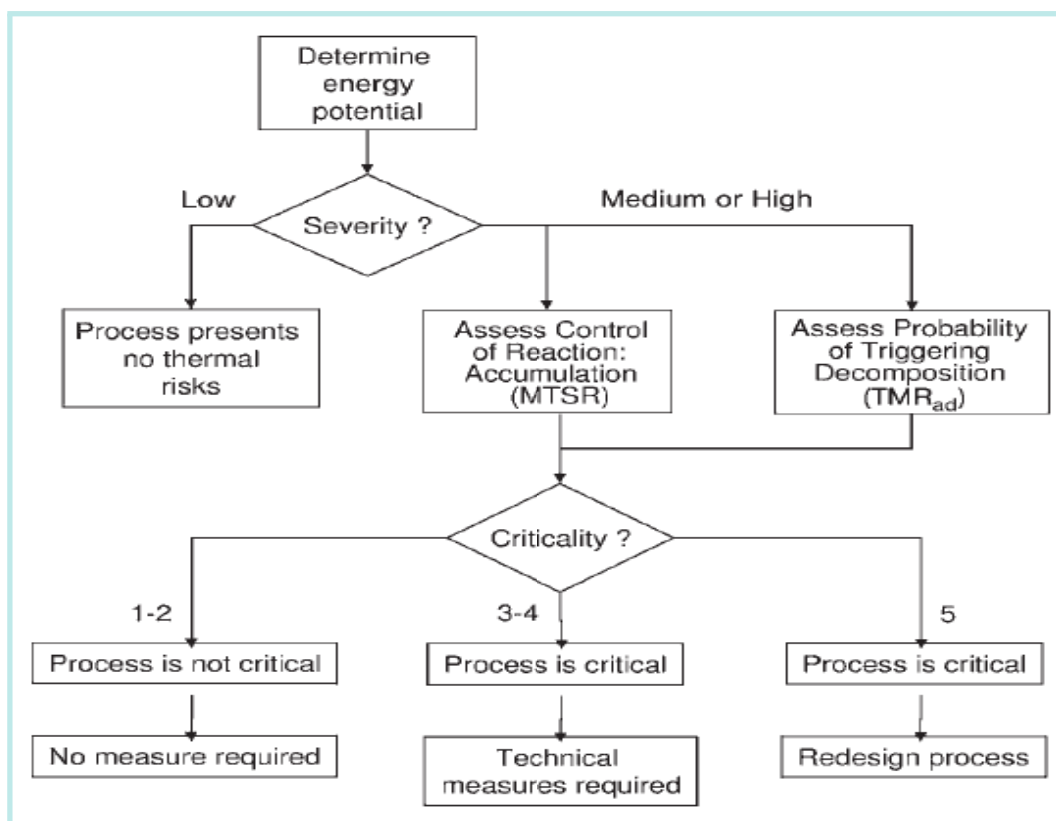
밀폐계 반응시스템에서 기술적 허용치는 반응기의 압력완화시스템의 설정압력에 도달하는 온도가 될 것이다. 이 경우 설정압력에 도달하기 전에 반응기의 제어로 감압이 가능할 것이다. 이것으로 제어할 수 있는 온도에서 반응을 완화시킬 수 있다.

6. 열적 위험성평가 절차

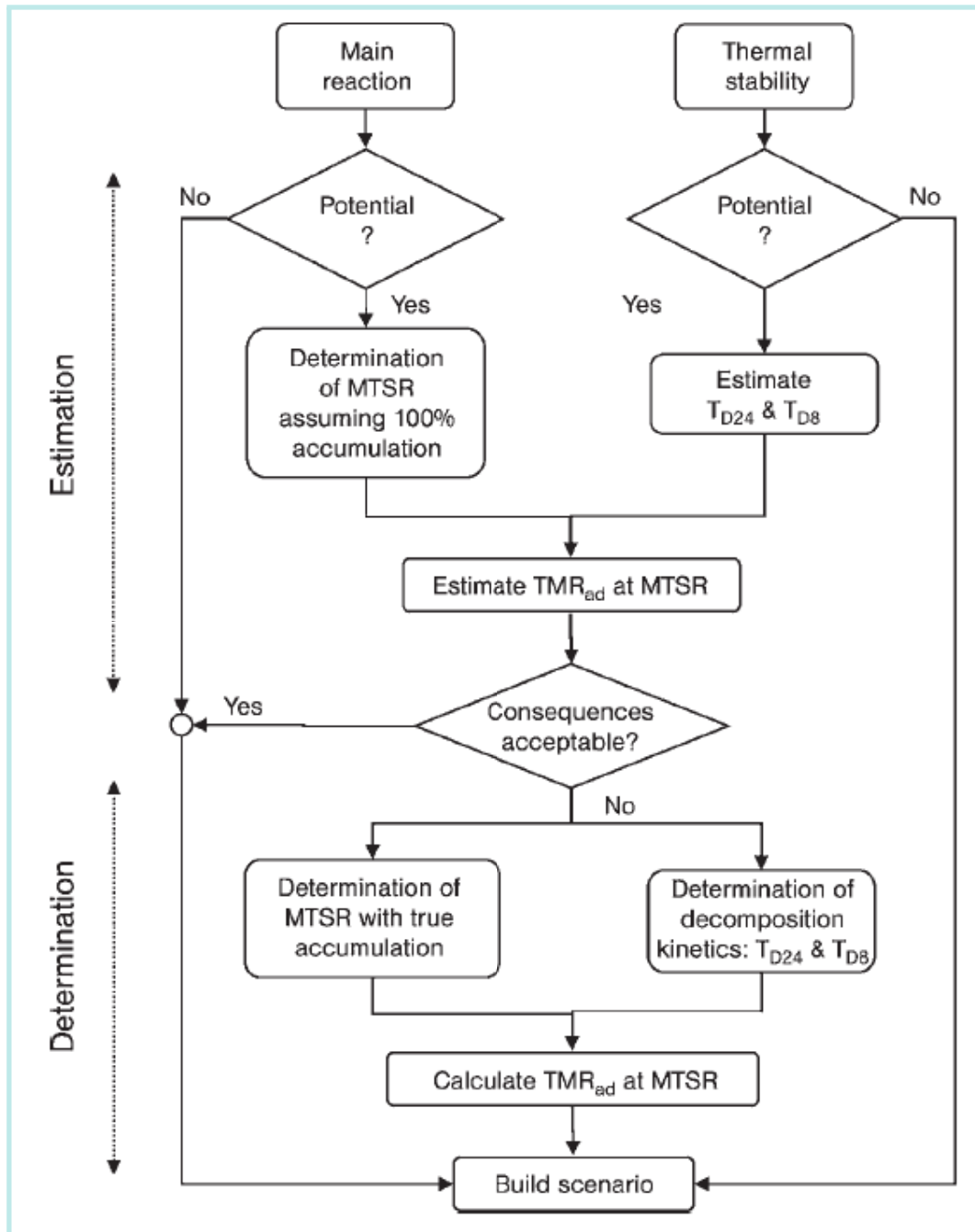
반응기의 냉각실패에 대해 기술된 6개의 핵심 질문은 화학반응공정의 열적 위험성 평가와 확인을 도와준다. 그 첫 번째 단계는 평가의 기초로 활용되고 이해가 쉽게 되도록 냉각실패 시나리오를 결정하는 것이다. [그림 2-6]에서 제안된 절차는 사고의 피해크기(severity)와 가능성(probability)을 분리하여 경제적인 측면을 고려하여 제안한 것이다. 두 번째 단계는 위험을 감소시키기 위한 조치의 설계와 선택에 도움을 줄 수 있도록 위험도 등급을 결정하는 것이다.

또한, 경제성을 고려하여 열적 위험평가를 실제적이고 체계적인 절차를 [그림 2-7]에 제안하였다. 반응물질의 열적 안정성을 평가해야 하는 경우에 반응 전후나 반응 중에 수행되어지는 반응물질에 대한 DSC 시험으로부터 얻을 수 있다. 물질의 열적 안정성을 평가할 때 반응물질의 샘플이 감소하게 된다. 만일 단열온도상승이 50 K 보다 적은 경우 에너지 퍼텐셜이 중요하지 않으면 과압의 영향은 없다. 만일 높은 에너지 퍼텐셜을 가진다면, 과압이 1차 반응이

나 이차 반응에서 발생하는지를 찾아야 한다. 만일 그 퍼텐셜이 원하는 반응(1차 반응)에서 생긴다면 열 방출속도, 냉각용량, 축적량, 즉 MTSR에 관련된 모든 면이 검토되어야 한다. 만일 그 퍼텐셜이 2차 반응에서 생긴다면 MTSR에서 TMR_{ad} 을 결정하기 위해 속도론적 검토가 있어야 한다. 만일 최악의 경우의 평가결과를 수용할 수 없다면, 1차 반응이 진행되는 동안 반응물의 축적량은 반응열량계에 의해서 계산하여 MTSR을 결정한다. 반응제어로부터 생기는 문제, 즉 최대 열방출속도는 반응기의 냉각용량과 비교해야 한다. TMR_{ad} 은 이차반응의 속도론에서 온도의 함수로서 결정할 수 있다. 이것이 TMR_{ad} 이 24시간(T_{D24})에서 온도의 결정에 해당된다.



[그림 2-6] 위험도(criticality) 등급을 사용한 열적 위험성평가 절차



[그림 2-7] 경제성을 고려한 실적인 위험성평가 절차

7. 폭주반응 사고사례

본 연구에서는 2011년도부터 2015년까지 국내에서 발생한 화재·폭발사고 중 주요 폭주반응 사고사례를 <표 2-3>과 정리하였다. 사고사례를 살펴보면 원활하지 않은 냉각수 공급으로 인한 냉각실패, 원료의 과잉공급, 국부적 온도 상승 등의 원인에 의하여 폭주반응이 발생한 것을 알 수 있다.

<표 2-3> 회분식 반응기의 폭주반응으로 인한 폭발 사고사례

발생일	사고 개요	주요원인(추정)
2011년 8월	2011년 8월 14시 52분 경 울산광역시 남구 부곡동 소재 OOOO(주) 울산공장 PS(Polystyrene, 폴리스티렌) 제조공정에서 정기보수 후 시운전 중에 중합조의 반응폭주로 인한 압력상승으로 파열판이 파열되면서 파열판의 토출배관으로 다량의 유증기가 분출되어 증기운을 형성한 상태에서 증기운 폭발이 발생하고, 이어서 화재가 발생하여 전 공정으로 전파되어 근로자 7명과 탱크로리 기사 1명이 부상을 입고 PS제조공정이 반파된 사고임	- 2차 중합조의 온도는 서서히 상승하였는데 응축기를 통과한 응축액 온도가 수직으로 상승한 것으로 판단하면 응축기에 냉각수가 원활히 공급되지 않은 것으로 추정됨 - 사고 직전까지 냉각수 공급펌프가 정상적으로 작동하고 냉각수 배관의 차단밸브가 열려있는 것으로 판단하면, 정비보수기간 응축기 Cleaning 작업 후 응축기의 냉각수 측에 들어간 공기(또는 이물질)를 완전히 제거하지 않은 상태로 운전하여 냉각수 회수배관 최상부에 에어포켓 또는 이물질이 체류하고 이로 인해 응축기에 냉각수가 원활히 흐르지 못해 2차 중합조의 온도조절 실패로 반응폭주가 발생한 것으로 추정됨
2013년 6월	2013년 06월 13:23분경 (주)OO 여수사업장 RDX(고폭약) 제조공장 질화반응공정에서 RDX를 제조하는 과정에 3개의 반응기 중 2개가 폭발하여 근로자 1명이 부상을 입고, 공장건물이 반파된 사고임	- 배관의 막힘 해소작업으로 3 kg이상의 헥사민이 짧은 시간에 공급되고 교반기가 재가동되면서 순간적으로 과도한 발열반응이 발생하여 폭발될 수 있고, 반응기에 2개씩 설치된 온도계 지시값이 상승된 기록은 없으나 교반기 재가동 후 6초의 짧은 시간에 폭발한 점

		과 온도 검출의 시간적 지연(delay time) 등을 고려해 보면 교반기의 재가동으로 인한 과열반응이 발생하여 폭발되었을 가능성 있음 - 질산염과 헥사민 분말의 급격한 반응으로 발생한 화재가 점화원으로 작용하여, 이 점화원이 반응기 내부에 생성되어 체류하고 있던 RDX에 에너지를 공급하여 폭발되었을 가능성 있음
2014년 8월	2014년 8월 06:30분경 충남 홍성군 광천읍 소재 (주)OOOO리서치 광천공장의 NBB A(Nitro benzene boronic acid, OLED 전자재료) 생산공정 반응기에서 무수초산과 질산(68%)을 투입하여 반응하던 중 폭발 반응에 의한 과압이 발생하여 반응기 맨홀로 초산증기가 누출된 사고임	- NBBA 제조공정에서 반응기에 무수초산을 투입한 후 질산(68%) 1통(25kg)을 내부온도(-7~-10℃)를 제어하면서 1시간주기로 투입하여야 하나, 작업자가 마지막 질산투입시 반응기 내부온도(약 -2℃)도 적정하지 않은 상태에서 25kg 2통을 한번에 투입하면서 평소보다 높은 발열이 발생하고, - 이 반응열로 인해 생성물 중 Acetyl Nitrate가 분해반응을 하면서 발생한 CO2가스에 의해 파열판이 파열됨과 동시에 클램프가 체결되지 않은 맨홀부 가스켓 틈새로 CO2가스 및 초산증기가 누출된 것으로 추정됨
2015년 3월	21시 55분경 여수시 소재 OOO케미칼의 계면활성제 생산공장 내 반응기에서 반응열 제어 실패로 인한 폭발반응으로 반응기 폭발과 화재가 발생하여 작업자 3명이 부상을 입음	- 반응을 위한 교반 작업 시작 후 혼합물 최상부와 반응기 벽면 접촉부 위의 국부적 온도 상승에 의해 반응개시온도 이상으로 상승되어 반응속도가 빨라졌고, 이때 발생한 반응열이 효과적으로 제거되지 못해 폭발반응으로 전이되어 반응기 내부의 압력이 급상승하여 반응기가 폭발된 것으로 추정됨

미국에서 폭주반응 발생 사례 중 <표 2-4>는 페놀-포름알데히드 반응 중 화재·폭발 사고사례로서 사고발생 원인이 철저한 위험성평가 미흡, 온도제어 실패, 반응물의 과잉투입, 운전자 실수 등인 것을 알 수 있다.

<표 2-4> 페놀-포름알데히드 반응 중 사고사례

발생일	사고 개요
1989년 7월	특수용지 제조공정에서 공정 용기로부터 페놀 수지 및 메탄올 방출됨 - 피해없음
1989년 8월	- 페놀 수지의 제조 중 반응기로부터 페놀 및 페놀 수지가 방출되어 1명 부상 - 원인은 운전자 실수임
1991년 11월	- 반응기 내에서 온도가 증가하여 페놀수지가 방출됨 - 피해없음
1992년 2월	13,000 갤런 반응기에서 페놀 - 포름 알데히드 수지의 제조 중에 폭발이 발생하여 직원 4명 부상, 1명은 심각하게 부상. 소방관 1명 화학 화상 치료 및 200명의 거주민이 3 시간 동안 대피함 - 폭발은 촉매를 첨가의 초기 단계에서 발생함
1994년 8월	- 페놀수지 제조 동안 압력이 증가되고, 증가된 압력에 의해 반응기의 파열이 발생되면서 제품이 비상 vent를 통해 배출되어 주민들이 5시간 동안 대피 - 사고의 원인은 응축수 회수 배관이 열리지 않음
1997년 9월	8,000 갤런 반응기에서 페놀 - 포름알데히드 수지의 제조 중에 폭발이 발생하여 작업자 1명 사망, 직원 4명 부상, 소방관 3명 화학 화상 치료 및 주민 몇 시간 동안 대피

Ⅲ. 시험 장비 및 방법

1. 열안정성 평가 대상 시험조건

발포용 레졸형 페놀수지 제조 공정의 표준작업지시서에 따른 정상운전시 반응혼합물의 조성비(Case 1), 폭발반응에 의한 폭발사고 발생시의 반응혼합물 조성비(Case 2) 및 정상운전시 반응혼합물의 조성비 중 촉매(KOH 수용액)가 2배인 조성비(Case 3)의 3가지 Case로 구분하여 <표 3-1>과 같이 열적거동 특성 및 열안정성을 평가 시험을 실시하였다.

<표 3-1> 각 Case별 반응혼합물 조성비

구분	항목	Phenol	Paraform aldehyde	KOH	Water	KOH solution	비고
Case 1	몰비 (mole ratio)	0.286	0.649	0.004	0.061	0.0655	정상 운전시 조성비
	질량비 (wt. ratio)	0.563	0.408	0.005	0.023	0.028	
	페놀 기준 물분율 (mole ratio by phenol)	1	2.27	0.02	0.21	0.23	
Case 2	몰비 (mole ratio)	0.362	0.555	0.006	0.078	0.083	폭주 반응시 조성비
	질량비 (wt. ratio)	0.650	0.318	0.006	0.027	0.033	
	페놀 기준 물분율 (mole ratio by phenol)	1	1.53	0.02	0.21	0.23	
Case 3	몰비 (mole ratio)	0.268	0.609	0.008	0.11	0.12	정상 운전시 조성비 중 촉매 2배
	질량비 (wt. ratio)	0.548	0.397	0.010	0.045	0.055	
	페놀 기준 물분율 (mole ratio by phenol)	1	2.27	0.03	0.43	0.46	

본 평가에 사용된 시험장비의 특성상 시험 도중 파라포름알데히드나 수산화칼륨 수용액의 투입이 불가능하므로 폐놀을 50 ℃에서 녹여 액체상태의 폐놀로 만들고 파라포름알데히드를 투입하여 균일한 혼합상태가 되도록 마그네틱 교반기 등을 사용하여 10분간 교반을 실시하였다. 그리고 마지막으로 수산화칼륨 수용액을 투입하여 교반한 후 시험조건에 맞추어 시료를 승온시키면서 열적 거동의 변화를 관찰하였다.

2. 시차주사열량계(DSC) 및 열중량분석기(TGA)

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 3-2>와 같다. 본 시험 평가에서는 이 중에서 DSC와 TGA를 이용한 열분석을 실시하였다.

<표 3-2> 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

1) 시차주사열량계(DSC ; Differential scanning calorimeter)

DSC(시차주사열량계)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; W

att)나 밀리وات트(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mWs나 mJ로 나타낸다. 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.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



[그림 3-1] DSC(Differential Scanning Calorimeter)

나) 장비 구성 및 사양

- DSC는 [그림 3-1]과 같이 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 있으며, measuring cell 의 사양은 <표 3-3>과 같다.

〈표 3-3〉 DSC measuring cell 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) °C
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 µW

(2) 시험방법

가) 시험 규격 : ASTM E 537-12(Standard test method for the thermal stability of chemicals by Differential Scanning Calorimeter)

나) 적용 대상 : 금속, 유기 화합물, 고분자 등

다) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 µl이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

라) 시험 절차 : DSC의 시료용기는 Stainless steel 재질의 pan을 사용하였으며, pan에 시료를 담은 후, sealing tool을 이용하여 밀봉하였다. 시료량은 약 (4 ~ 10) mg, 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 측정하였으며, (1 ~ 10) °C/min의 승온속도로 (30 ~ 300) °C의 온도범위에서 측정하였다.

2) 열중량분석기(TGA ; Thermo Gravimetric Analyzer)

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡

선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 시료의 열안정성 및 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성 비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer(MS)와 연결되어 TGA에서 가스가 발생하면 MS로 주입되어 이온화된 후, Mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 발생된 가스를 정성분석 할 수 있다.

(1) 시험장비

가) 장비명 및 제작사

- 장비명 : TGA/DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)

나) 장비 구성 및 사양

- TGA는 [그림 3-2]과 같이 Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28~150) °C의 작동범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성되어 있고 사양은 <표 3-4>와 같으며, 본 시험에서 가스분석은 실시하지 않았다.



(a) TGA

(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 3-2] TGA(Thermo gravimetric analysis)

〈표 3-4〉 TGA 사양

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

(2) 시험방법

- 가) 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같은 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 나) 시험 조건(변수) : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µl로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과와 재현성에 영향을 줄 수 있다.
- 다) 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 (5 ~ 10) mg을 분취하여 alumina (Aluminum oxide) 재질의 open pan에 시료를 담아 저울에 올려놓은 후, 공기 분위기하(유량 50 ml/min)에서 5 °C/min의 승온속도로 (30 ~ 700) °C의 온도범위에서 측정하였다.

3. 가속속도열량계(ARC)

1) 시험장비

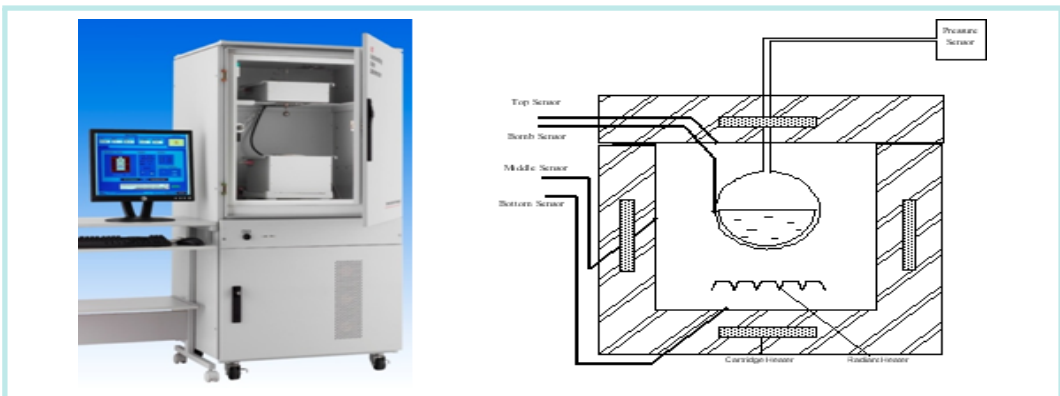
단열열량계인 가속속도열량계(ARC)는 영국의 THT(Thermal Hazard Technology)사에서 제작한 실험장치로 [그림 3-4]에 나타내었다. 가속속도열량계(ARC)는 단열조건에서 화물질의 열적 폭주반응을 일으키는 자기발열반응을 연구하

는데 사용되는 장비로 test cell에서 열의 유입이나 손실을 최소화시키기 위해 주변 온도를 적당히 조절하며 온도를 일정한 간격으로 모니터링하게 된다. 발열 개시온도, 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.

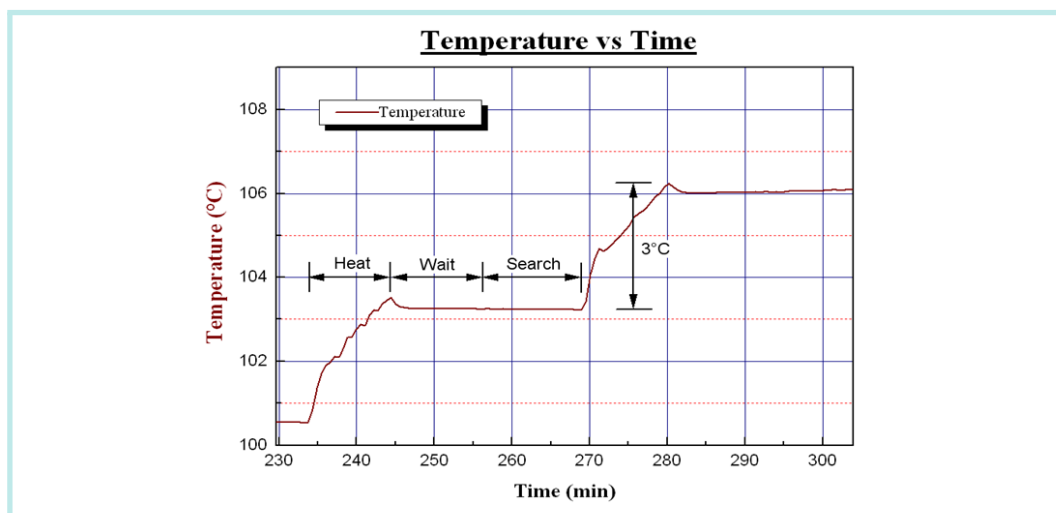
단열하에서의 실험은 일반적으로 반응이 시작되기까지 상당히 긴 시간이 소요되는 경우가 많지만 ARC에서는 [그림 3-3]~[그림 3-4]와 같이 Heat-Wait-Seek 운전모드에 의해 시료용기의 하부에 설치되어 있는 방사열 히터에 의해 미리 정해진 초기 설정온도까지 단열적으로 가열하고 그 다음에 일정한 대기시간과 시료의 발열유무를 조사하는 탐색과정을 거치게 되어있다. 단열열량계에서 얻어지는 모든 측정값들은 bomb의 열손실(thermal inertia)을 반영하기 위하여 phi factor를 사용하여 보정되어야 한다. 식 (1)과 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 3-3] 가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)



[그림 3-4] 단열하에서 가열-대기-탐색과정(Heat-Wait-Seek)

가속속도열량계(ARC)의 온도범위, 압력범위 등의 사양은 <표 3-5>와 같다.

<표 3-5> 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 시험을 실시하였으며 시험 조건은 <표 3-6>과 같다.

〈표 3-6〉 가속속도열량계(ARC) 시험조건

구 분	실험 조건
Bomb material	Titanium (10 ml)
Temperature range	(40 ~ 250) °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 weight	(3.5 ~ 4) g

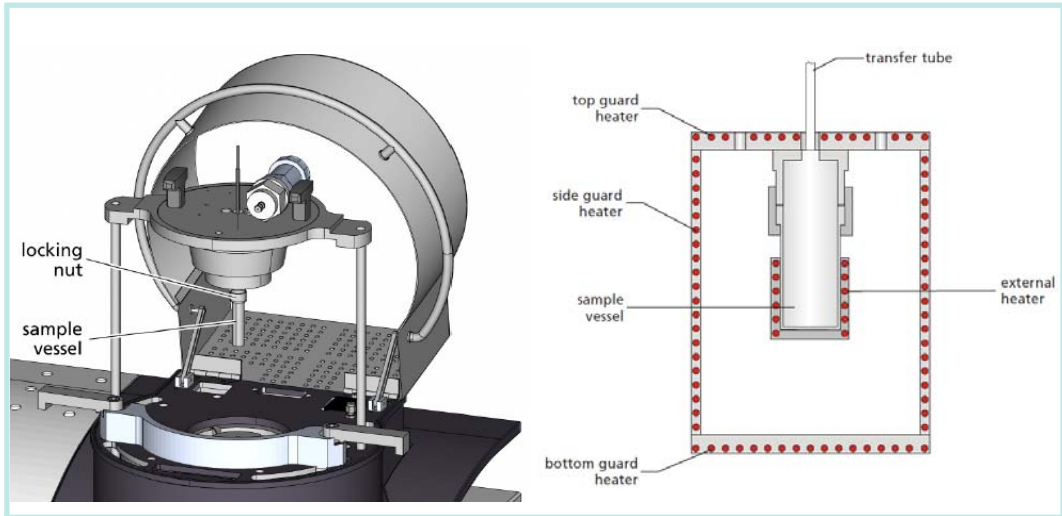
4. 멀티모듈열량계(MMC)

1) 시험 장비

단열 조건 하에서 화학 반응에 의하여 발생하는 자기발열 속도와 압력을 측정하는 [그림 3-5]과 같은 열량계로 온도의 프로그램을 변화시키면서 샘플 용기에 담긴 시료의 발열과 흡열에 따른 Heat flux(mW)를 변화를 측정하여 열분석을 수행한다. 매우 높은 압력과 온도를 동시에 측정할 수 있는 열량계로 300 °C까지 교반 기능을 사용하면서 승온시킬 수 있다. 시료는 샘플 용기에 2g까지 채우는 것이 권장되며, 화학 반응으로부터 온도 상승의 가능성을 추정하여 장비의 작동 범위내 온도 상승을 고려하고 이에 따라 샘플 용기의 원료량을 조정하면서 시험을 실시한다.

- (1) 장 비 명 : MMC 274
- (2) 제 작 사 : NETZSCH(독일)
- (3) 온도범위 : (상온 ~ 500) °C
- (4) 압력범위 : (0 ~ 10) MPa

- (5) 승온속도 : (0 ~ 5) K/min
- (6) 샘플용기 부피 : (0 ~ 2.5) ml
- (7) 모듈 : Scanning Moudule



[그림 3-5] 멀티모듈열량계(MMC 274)

2) 시험 방법

Stainless steel 재질의 2.6 ml의 샘플용기에 약 (0.5 ~ 1) g의 시료를 넣고 Scanning Moudule에서 1 °C/min 씩 승온속도를 변화시키면서 (30 ~ 250) °C의 온도범위에서 시험을 실시하였다.

IV. 결과 및 고찰

Case 1, Case 2, Case 3의 시료에 대하여 DSC, TGA, ARC, MMC의 시험장비를 사용하여 (20 ~ 25) °C의 실온 조건하에서 온도의 증가에 따른 레졸형 페놀수지의 열적 거동, 열안정성 및 압력의 변화 등에 대하여 시험하고 평가를 실시하였다

1. 열분석 결과(DSC, TGA)

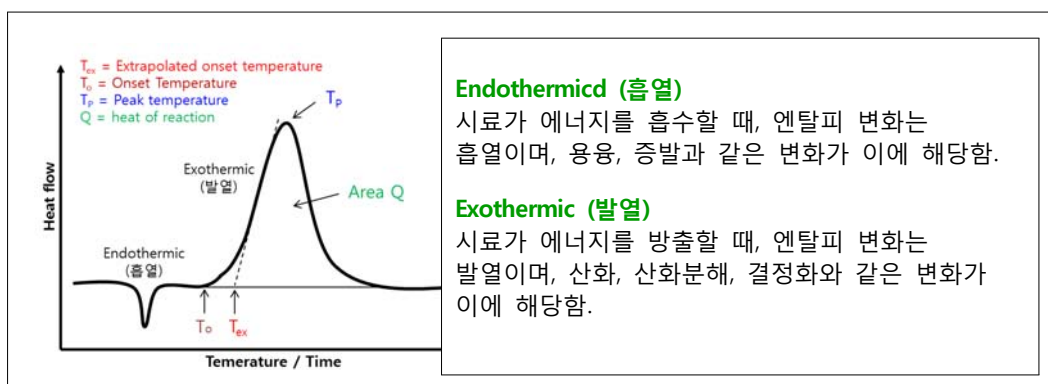
공기 분위기하에서 승온속도에 따른 열안정성을 확인하기 위하여 Case 1, Case 2, Case 3에 대하여 <표 4-1>와 같은 조건으로 시차주사열량계(DSC)를 이용한 시험을 실시하였으며, 이 중 Case 2에 대해서는 부가반응과 축합반응으로 인한 발열 거동을 kinetic 분석 프로그램을 이용하여 온도에 따른 반응시간, 활성화에너지(E), 전환율 등으로 계산하였다. 또한 반응 생성물질의 2차 분해반응을 확인하기 위해 열중량분석기(TGA)를 이용하여 온도의 증가에 따른 중량변화와 반응거동 특성을 관찰하였다.

<표 4-1> DSC 및 TGA 실험조건

시험장비	분위기	승온속도	가열범위	Pan
DSC	Air	2 °C/min	(30 ~ 500) °C	Stainless steel pan (밀폐형)
	Air (폭주반응시)	1, 2 5, 10 °C/min	(30 ~ 300) °C	
TGA	Air	5 °C/min	(30 ~ 700) °C	open pan (개방형)

1) 시차주사열량계(DSC) 시험결과

DSC는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속차이(difference in heat flow)를 측정하게 되는데 열에너지는 시료의 엔탈피 변화에 상당하며, [그림 4-1] 과 같이 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피변화는 흡열이며 에너지를 방출하면 발열이 된다.



[그림 4-1] DSC 그래프 해석 방법

Case 1, Case 2, Case 3 시료의 공기 분위기에 따른 열거동 변화를 비교하기 위해 스테인레스 재질의 pan에 시료를 넣고, 밀봉한 후 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 (30 ~ 300) °C의 온도범위에서 시험한 결과를 [그림 4-2] ~ [그림 4-5]에 나타내었다.

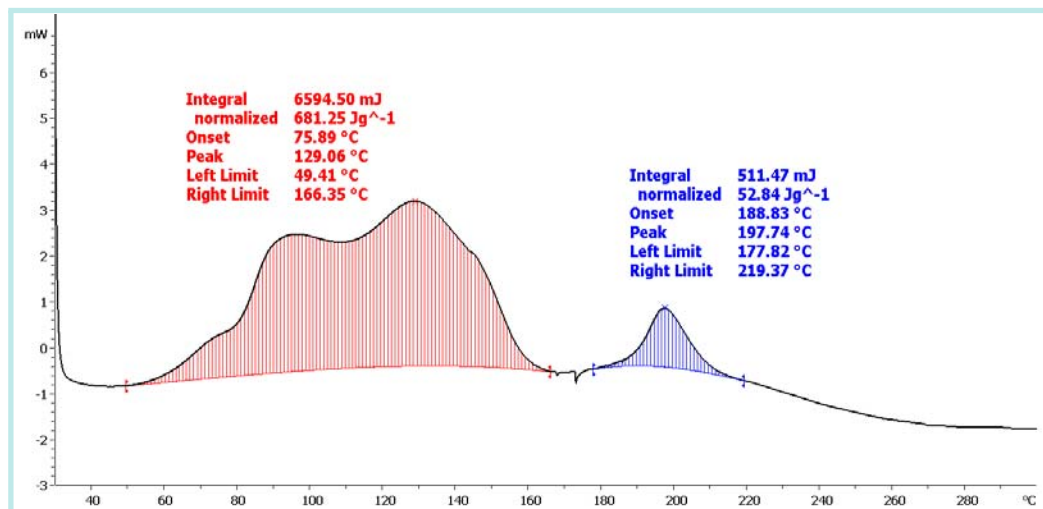
Kuo-Ming Luo 등의 DSC 열분석에 결과에 의하면 R 값에 따라 R = 1 (F/P, molar ratios of formaldehyde to phenol) 인 경우에는 (30 ~ 100) °C에서 초기 부가반응에 의한 첫 번째 피크가 나타나고 (100 ~ 180) °C에서 hydroxymethyl 그룹의 형성을 포함하는 시슬 증가 축합반응의 두 번째 피크가 나타난다. R = 2 인 경우에는 두 개의 피크는 더욱 가까워지고 (140 ~ 150) °C의 범위에서 과잉 포름알데히드에 의한 좁고 날카로운 피크가 나타난다. R = 3 인 경우에는 두 개의 피크는 더욱 가까워지고 189.9 °C에서 최대 열방

출량을 가진 독립적이고 날카로운 피크가 나타난다.

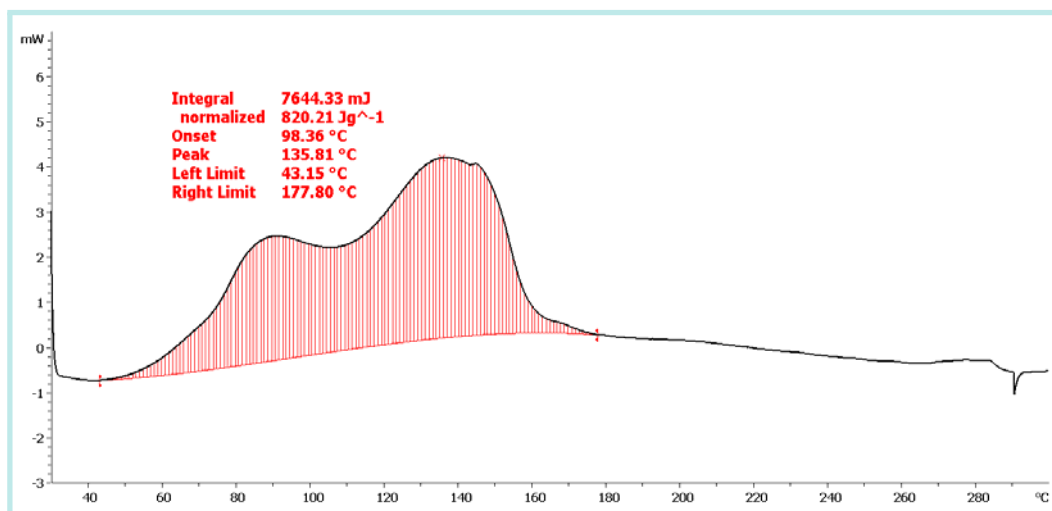
파라포름알데히드는 $n = 8 \sim 100$ 의 중합도를 가지고 있으며 페놀과 반응 진행시 열 등에 의하여 포름알데히드 형태로 바뀌어 반응되므로 파라포름알데히드를 포름알데히드로 가정하면 Case 1의 R은 2.27 이며, [그림 4-2]와 같이 (50 ~ 170) °C에서 부가반응과 축합반응에 의하여 생성된 두 개의 피크가 서로 합쳐진 형태와 (180 ~ 220) °C에서 과잉 파라포름알데히드에 의해 생성된 하나의 독립적인 피크가 나타난다. 즉, 위의 R = 3인 경우와 유사한 열분석 결과를 가진다.

Case 2의 R은 1.53 이며 [그림 4-3]와 같이 (50 ~ 200) °C에서 부가반응과 축합반응에 의한 두 개의 피크가 나타난다. 즉, 위의 R = 1인 경우와 유사한 열분석 결과를 가진다.

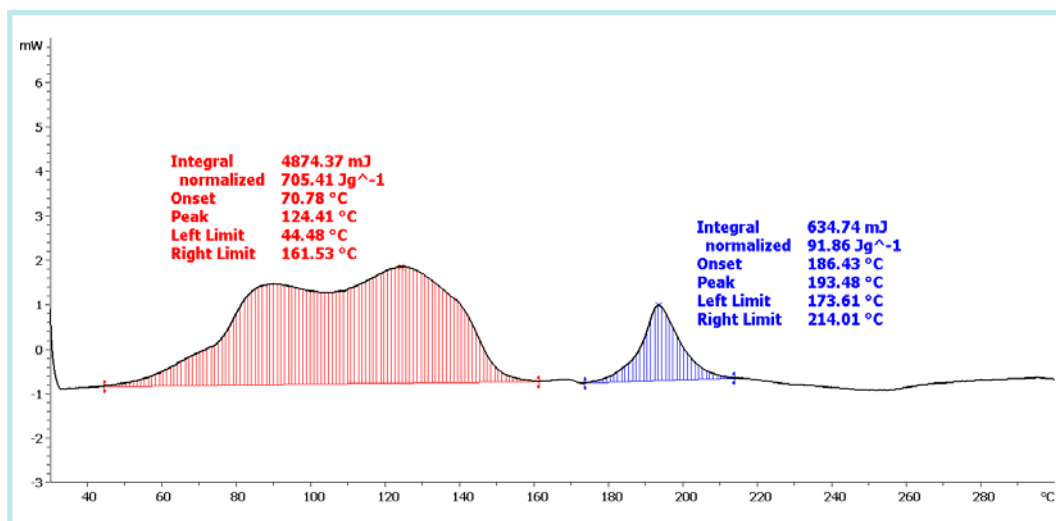
Case 3은 Case 1의 시료에 촉매를 2배로 넣은 경우로 [그림 4-4]와 같이 Case 1과 유사한 열분석 결과를 나타내며, Case 1과 Case 3과 비교하면 촉매의 투입농도 2.8 wt.%에서 5.6 wt.%로 증가되더라도 페놀과 파라포름알데히드의 반응에 사용되는 촉매의 양이 충분하므로 [그림 4-5]와 같이 발열량, 반응시간, 피크의 형태 등에서 유사한 경향이 나타나는 것으로 추정된다.



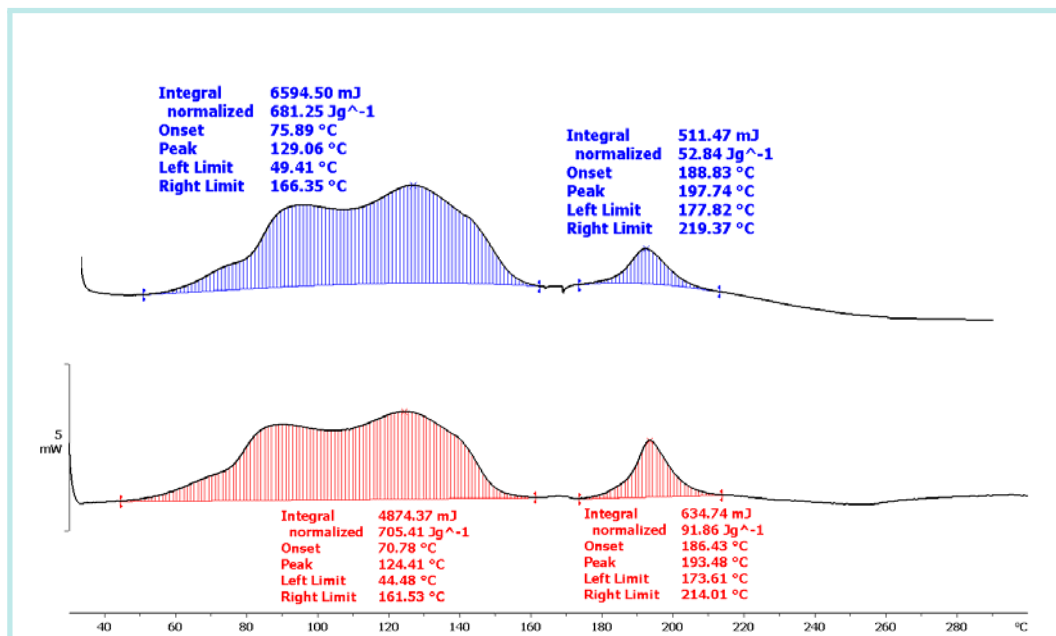
[그림 4-2] Case 1 DSC curve



[그림 4-3] Case 2 DSC curve



[그림 4-4] Case 3 DSC curve



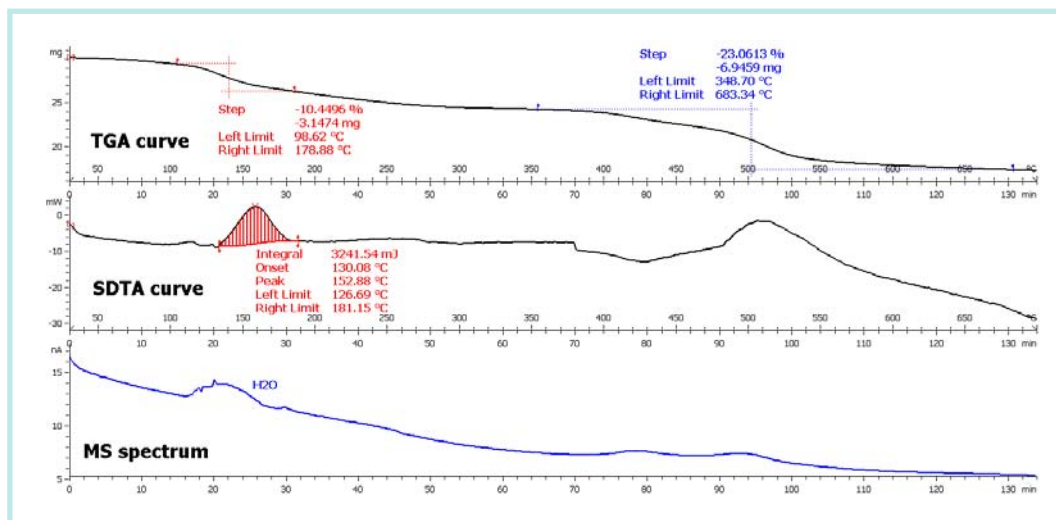
[그림 4-5] Case 1과 Case 3의 비교 DSC curve

사고당시 시료와 Case 1 반응생성물에 대해 공기 분위기에 따른 열거동 변화에 대해 개시온도, 열량 등을 계산한 시험 결과를 [그림 4-6]과 [그림 4-7]에 나타내었다. 사고당시 시료의 경우 [그림 4-6]과 같이 (127 ~ 181) °C에서 레졸형 페놀수지의 경화에 의한 발열반응과 동시에 탈수축합이 일어나면서 생성된 물의 증발로 인해 질량이 약 10.5 % 감소되었고, 350 °C부터는 반응생성물에 의한 2차 분해반응이 일어나서 700 °C 까지 전체 질량의 약 23 % 질량 감소가 관찰되었다.

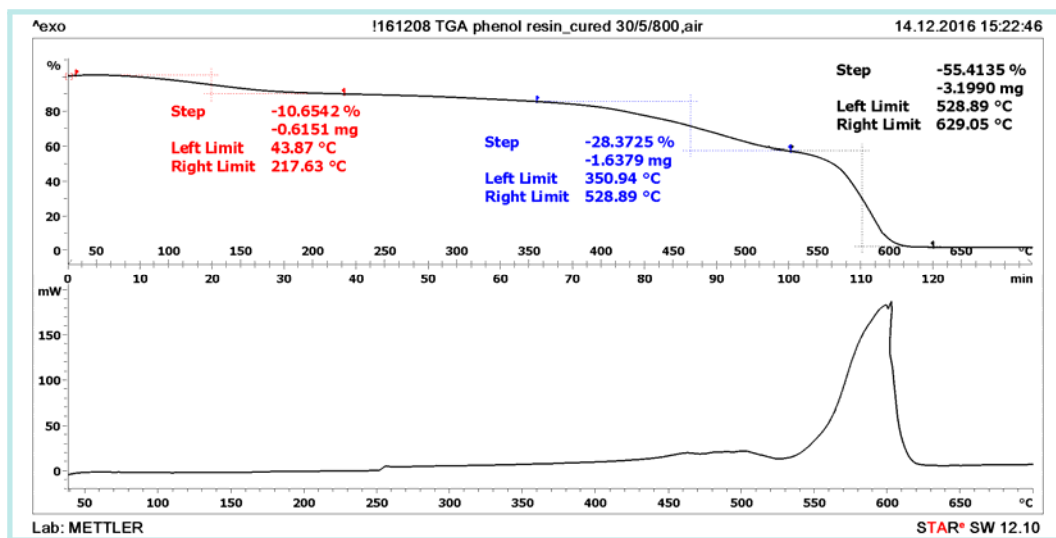
Case 1의 반응생성물 시료의 공기분위기에서 산화분해 거동을 관찰한 결과, [그림 4-7]과 같이 350 °C 에서부터 2단계에 걸쳐 산화분해 되며, 630 °C에서 종결되었다.

DSC와 TGA의 열분석결과를 종합하여 보면 발포용 레졸형 페놀수지의 합성반응은 (50 ~ 220) °C에서 부가반응, 축합반응 및 과량의 파라포름알데히드에 의한 추가 반응이 진행되고, 350 °C부터 반응 생성물질의 분해에 의한

반응이 진행되는 것을 알 수 있었다. 그리고 냉각실패의 경우 미 반응물질에 의한 폭주반응의 발생 가능성은 존재하나, 2차 분해반응에 의한 폭주반응의 위험성은 낮다는 것을 추정할 수 있다.



[그림 4-6] 사고당시 시료의 TGA curve



[그림 4-7] Case 1 시료 반응생성물의 TGA curve

2) 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, n 차(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 블랜드와 같이 전환율 함수에 따라 활성화에너지가 급격하게 변하는 물질의 분석에 매우 유용하다. Vyazovkin은 다수 승온속도(multiple heating rate)의 결과를 이용하여 간단하거나 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.

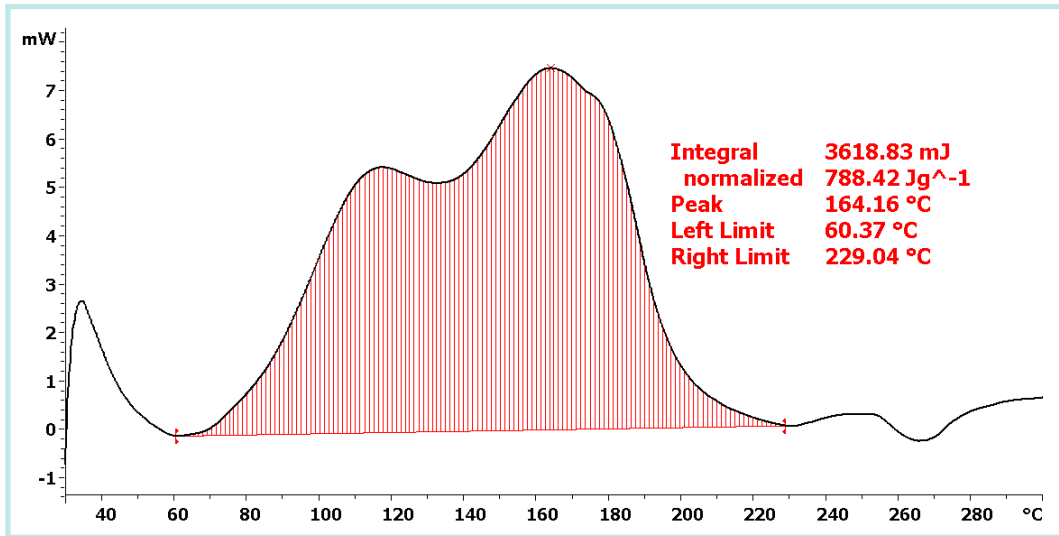
$$\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \approx \frac{R}{E} T^2 e^{-E/RT} \quad (4)$$

온도로 적분하여 로그화하면 식 (5)가 얻어진다.

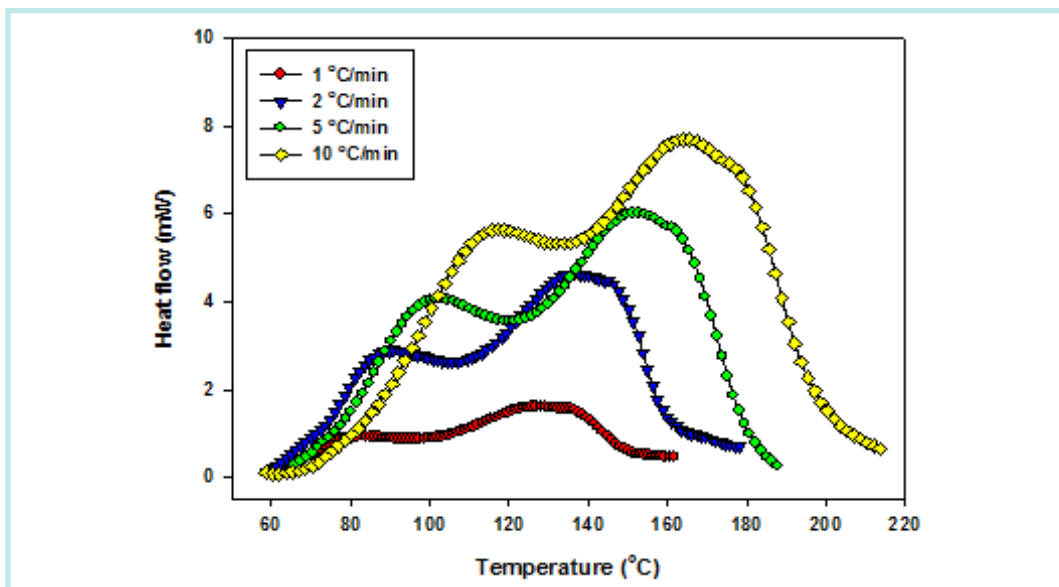
$$\ln \frac{\beta}{T_\alpha^2} = \ln \left[\frac{Rk_0}{E_\alpha g(\alpha)} \right] - \frac{E}{R} \frac{1}{T_\alpha} \quad (5)$$

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

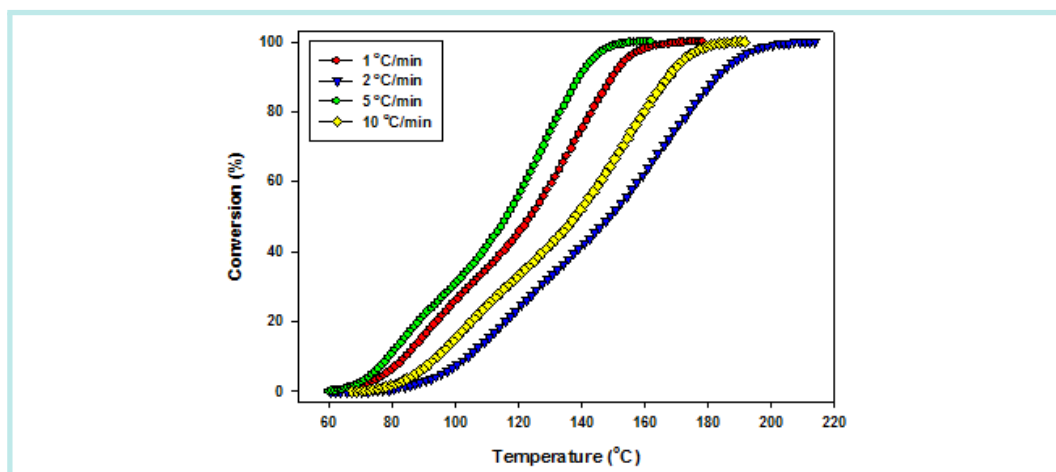
[그림 4-8]은 Case 2를 stainless steel 재질의 고압 밀폐 pan에서 10 °C/min의 승온속도로 수행한 DSC 실험 결과이며 적색의 구간에 대해 1, 2, 5, 10 °C/min의 승온속도에 따라 시험하여 나온 발열구간을 잘라 [그림 4-9]에 나타내었다. 승온속도가 증가함에 따라 발열 피크가 고온측으로 이동하였으며 이는 시료에 열이 가해지는 시간이 짧아지게 되어 시료의 내부까지 필요한 열이 충분히 전달되지 않기 때문에 최대발열온도가 점차 고온으로 전이되는 것으로 이해할 수 있다. 승온속도에 따라 차이는 있으나 (60 ~ 220) °C 구간에서 발열이 관찰된다.



[그림 4-8] Case 2 공기 분위기에서 DSC curve

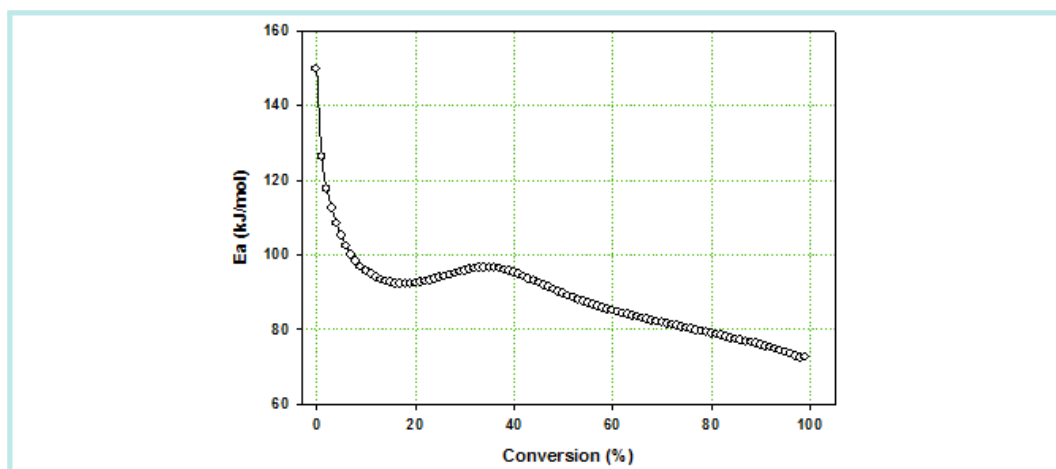


[그림 4-9] Case 2 발열반응의 승온속도별 DSC curve

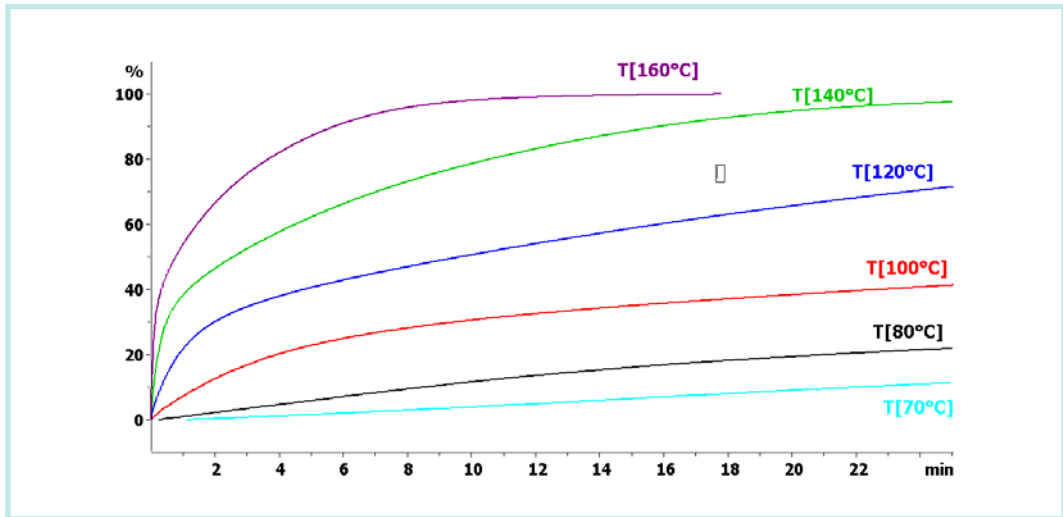


[그림 4-10] Case 2 승온속도에 따른 전환율 변화

[그림 4-9]의 발열 curve를 이용하여 $T\alpha$ vs α (α : 전환율)로 플롯하면 전환율 커브를 얻을 수 있으며 [그림 4-10]에 나타내었다. 각 전환율에서의 활성화에너지는 식 (5)에서 $\ln(\beta/T\alpha^2)$ 와 $1/T\alpha$ 의 관계를 도식한 기울기로부터 계산할 수 있으며 [그림 4-11]에 나타내었다. 활성화에너지는 전환율 변화에 따라 (73 ~ 150) kJ/mol의 범위 내에 분포하고 있으며 전환율이 증가함에 따라 활성화에너지가 감소하다가 (20 ~ 50) % 범위에서 약간 증가하였다가 이후 다시 감소하였다.



[그림 4-11] Case 2 전환율에 따른 활성화에너지 변화



[그림 4-12] Case 2 등온온도조건에서 시간에 따른 전환율 변화

[그림 4-12]은 Advanced MFK(Model Free Kinetic) software option을 사용하여 얻은 커브로서 각각의 등온 온도조건에서 시간에 따른 전환율 변화를 예측할 수 있으며 <표 4-2>에 값을 나타내었다. 이 표는 각각의 등온 온도조건에서 중합반응이 진행되면서 각 온도조건에서 전환율이 10, 20, 30, 50, 75, 90 % 까지 도달하는데 걸리는 시간을 의미하며, 공정온도인 80 ℃의 등온조건에서 전환율이 10 %까지 도달하는 데 약 8분의 시간이 소요되는 것으로 계산되었다.

<표 4-2> Case 2의 각 온도에서 전환율에 도달하는 시간

Conversion (%)	Temperature (°C)					
	70	80	100	120	140	160
10	21.92	8.48	1.48	0.31	0.075	0.021
20	-	21.11	3.91	0.86	0.22	0.064
30	-	-	9.47	1.97	0.48	0.13
50	-	-	-	9.66	2.56	0.77
75	-	-	-	-	8.66	2.94
90	-	-	-	-	15.88	5.73

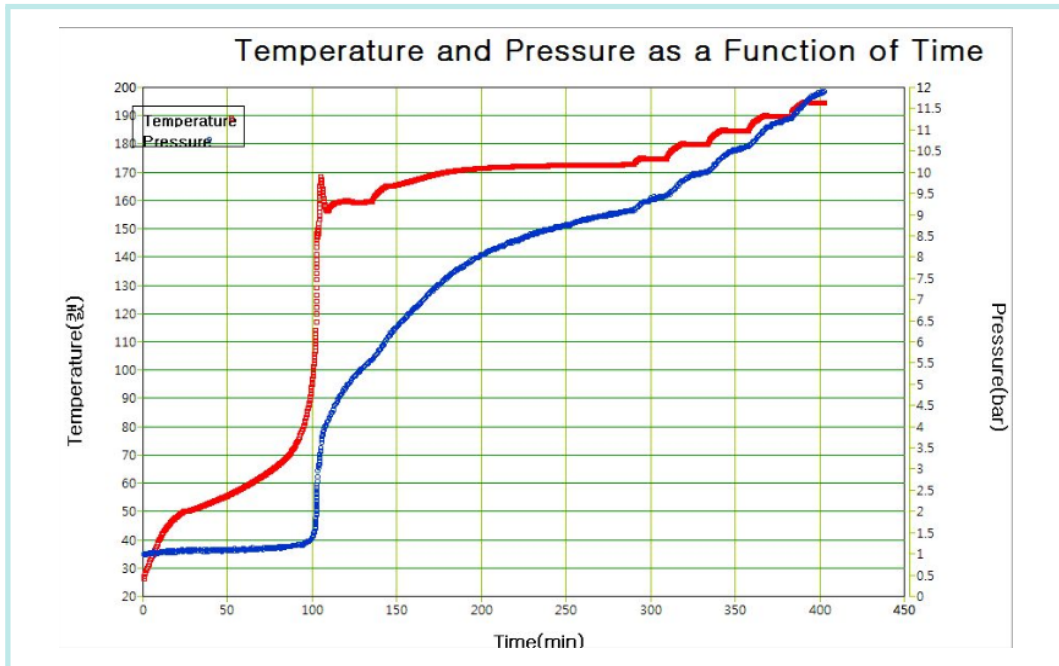
2. 가속속도열량계(ARC) 분석결과

페놀이 발포용 레졸형 페놀수지 제조공정에서 55 °C 전후의 온도를 유지하면서 보온 배관을 통해 액체 상태로 공급되고 있으므로 50°C부터 5°C씩 상승시키면서 발열 여부와 열적 거동의 변화를 관찰하였다.

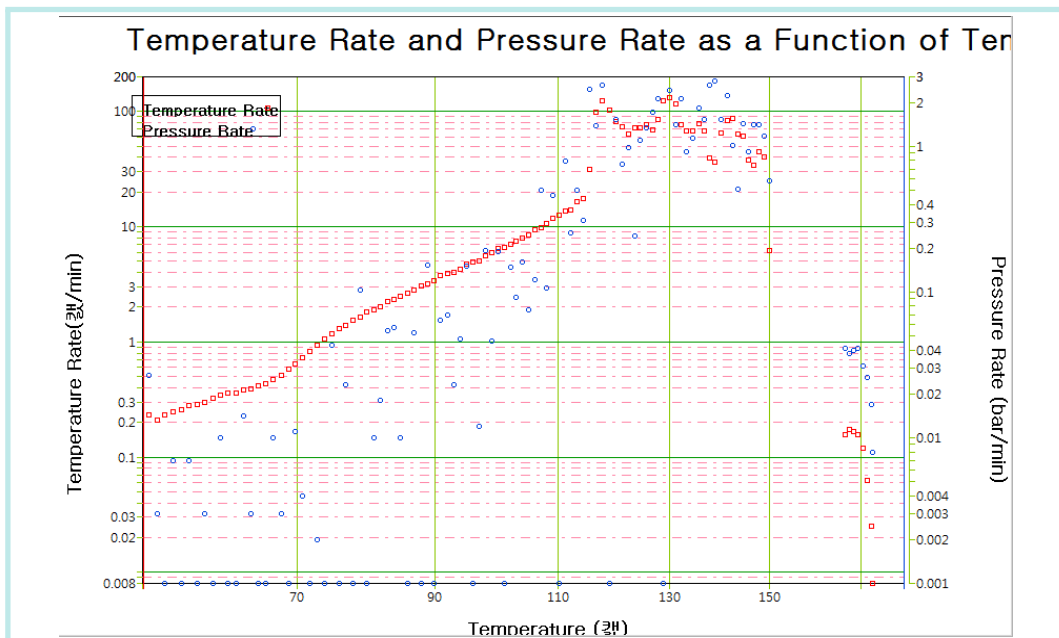
표준작업지시서의 조성비에 따른 정상운전시의 Case 1의 경우에는 [그림 4-13] ~[그림 4-15]과 같이 반응시작과 동시에 발열이 시작되었으며, 압력은 170 °C에서 7.6 bar, 172.68 °C에서 9.1 bar, 최대온도 상승속도는 130.1°C에 131.6 °C/mim, 단열온도상승 ΔT_{ad} 는 120 °C로 나타났다. 만일 실제 운전온도인 81°C에서 냉각실패 등의 원인에 의하여 발열이 제어되지 못한다면 온도가 약 170 °C까지 급격하게 상승하는 것을 알 수 있다.

압력은 반응초기에는 서서히 증가하다가 온도가 지수 함수적으로 급격하게 상승하자 동반하여 상승하였고, 작은 발열이 지속되는 동안 계속해서 상승하였다.

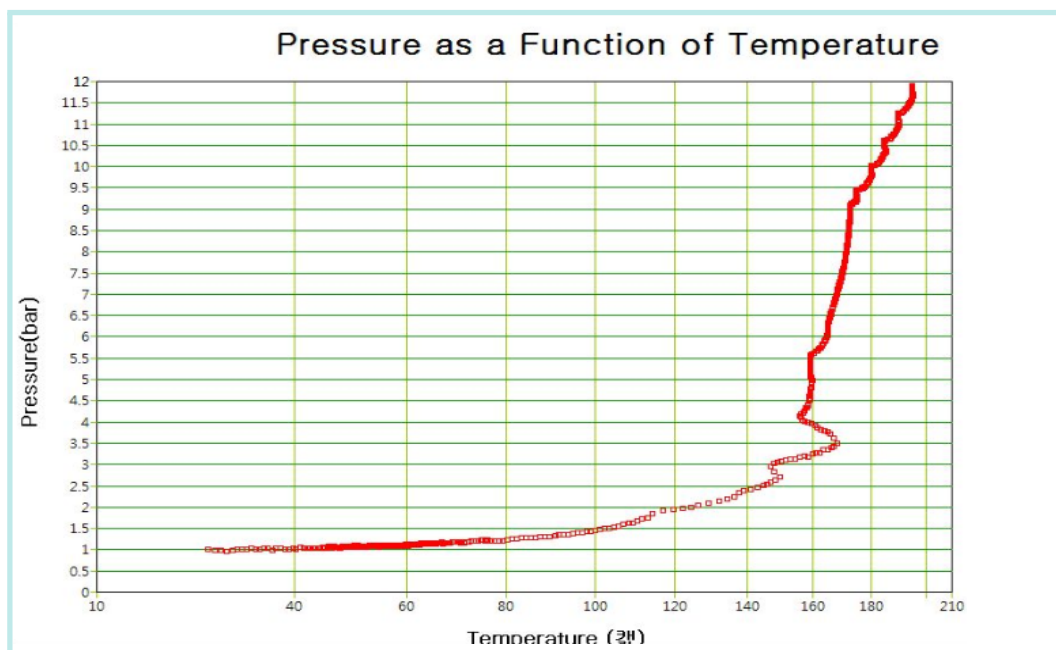
원인은 일반적인 페놀수지 반응(37%포름알데히드 수용액 및 용매 사용)과 다르게 시료에 용매나 물이 포함되어 있지 않고 한정반응물인 페놀에 고체인 파라포름알데히드가 과잉반응물로 반응함으로써 반응초기에 압력의 변화가 적은 것으로 추정되며, 온도가 증가함에 따라 축합반응에 의해 생성된 물 등의 반응생성물질의 증발과 미량의 분해가스 발생으로 압력이 지속적으로 상승되는 것으로 추정된다. 또한 작은 발열의 지속은 반응 시간이 충분하지 않고 교반도 되지 않아 미처 반응하지 못한 페놀과 파라포름알데히드 반응에 의한 현상으로 추정된다.



[그림 4-13] Case 1에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 시간에 따른 온도 및 압력 변화



[그림 4-14] Case 1에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 온도 상승속도(°C/min)

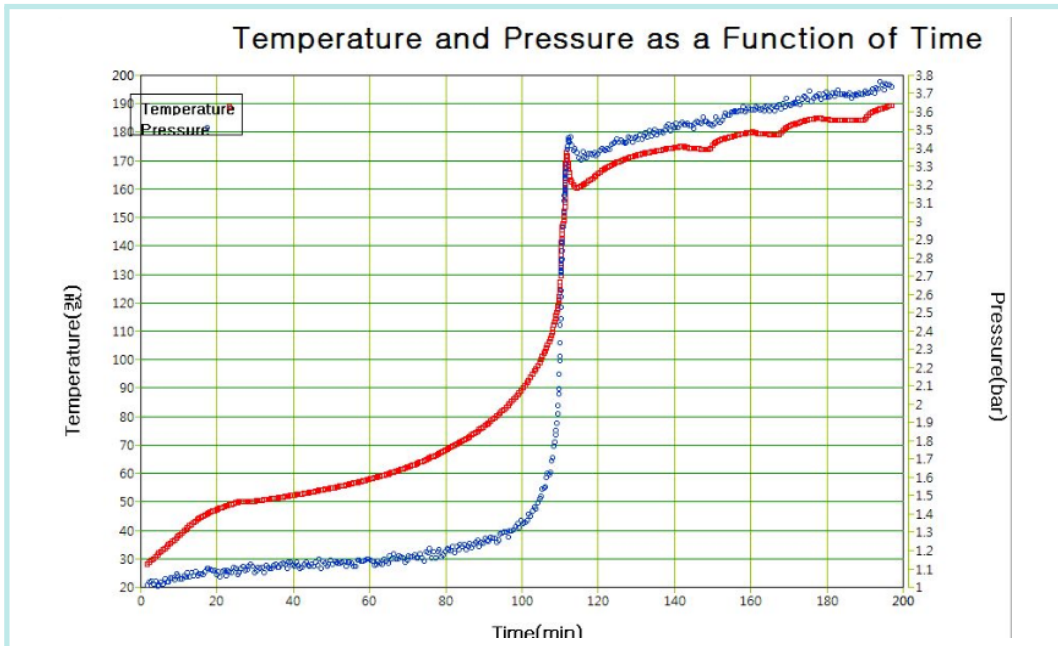


[그림 4-15] Case 1에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 온도 증가에 따른 압력 변화

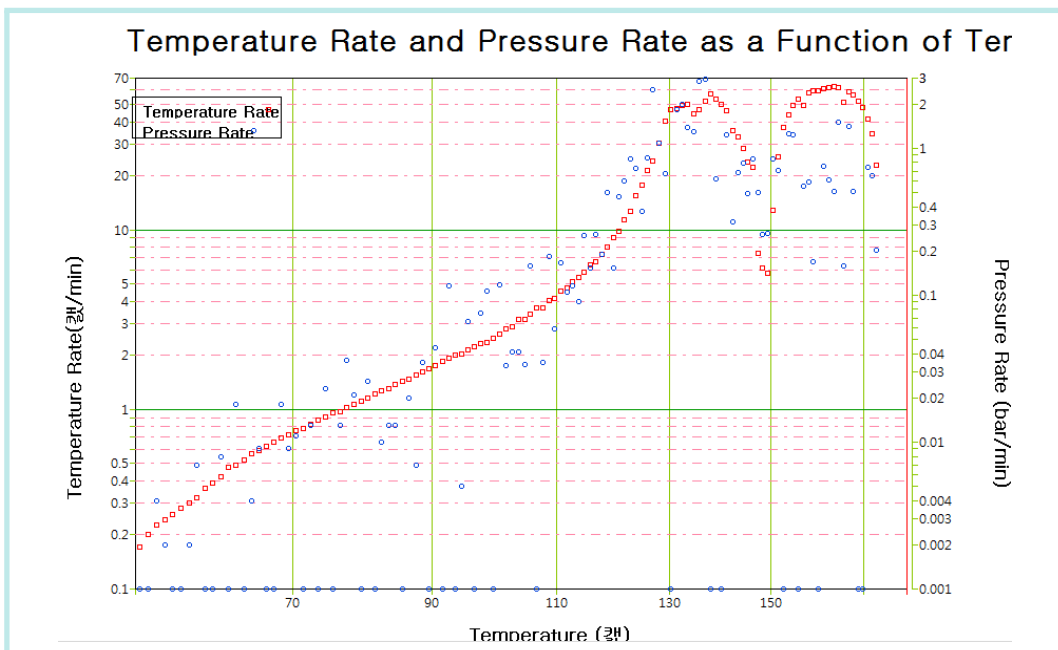
사고 당시의 따른 조성비에 따른 폭주반응시의 Case 2의 경우에는 [그림 4-16] ~[그림 4-18]과 같이 반응시작과 동시에 발열이 시작되었으며, 압력은 170 °C에서 3.26 bar, 172.9 °C에서 3.3 bar, 최대온도 상승속도는 163.4 °C에 62.7°C/min, 단열온도상승 ΔT_{ad} 는 120.4 °C로 나타났다. 만일 실제 운전온도인 81 °C에서 냉각실패 등의 원인에 의하여 발열이 제어되지 못한다면 온도가 약 170 °C까지 급격하게 상승하는 것을 알 수 있다.

압력은 반응초기에는 서서히 증가하다가 온도가 지수 함수적으로 급격하게 상승하자 동반하여 상승하였으나, Case 1 가 비교하여 압력 상승의 폭이 낮았으며 작은 발열이 짧게 지속되었고 그 동안의 압력 상승 변화가 적었다.

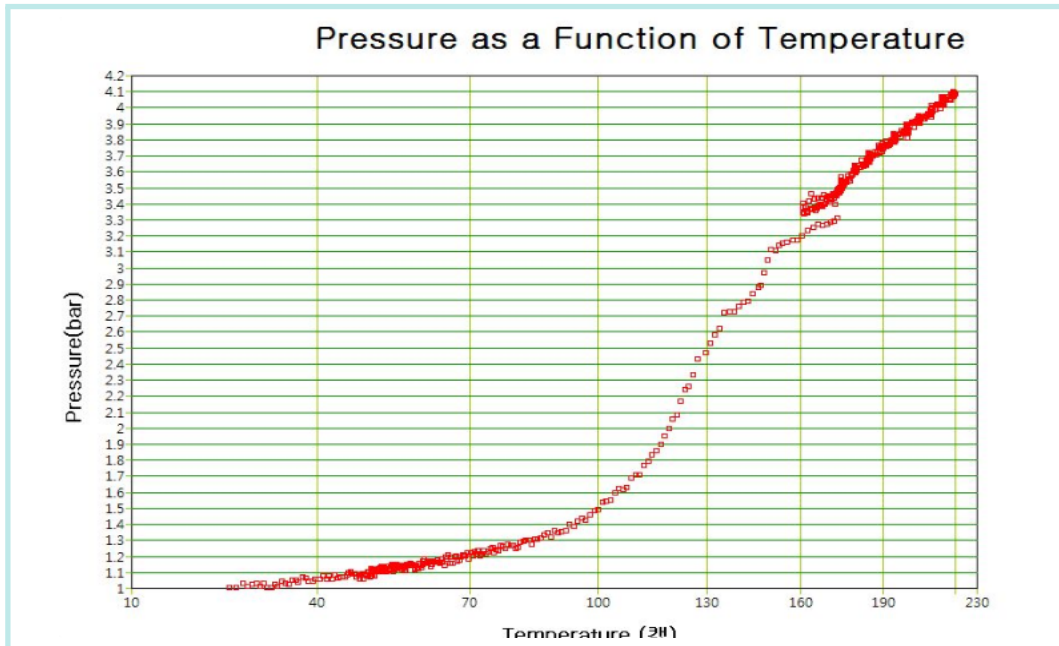
원인은 과잉반응물인 파라포름알데히드의 양이 충분하지 않아 페놀과의 반응이 활발하게 진행되지 못해 축합반응에 의한 물 등의 반응 생성물이 많이 생성되지 않아 압력 상승의 폭이 낮은 것으로 추정된다.



[그림 4-16] Case 2에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 시간에 따른 온도 및 압력 변화



[그림 4-17] Case 2에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 온도 상승속도(°C/min)



[그림 4-18] Case 2에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 온도 증가에 따른 압력 변화

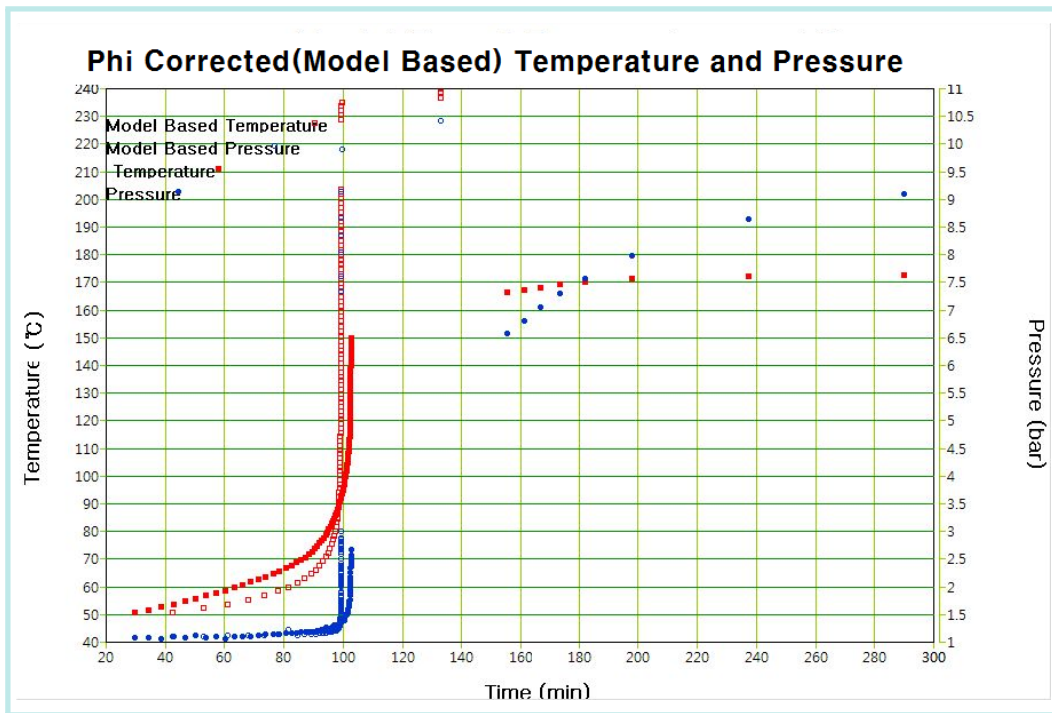
단열열량계에서 얻어지는 최종온도 및 최종압력 등의 측정값들은 시료를 넣는 용기에 의한 열 손실(시료의 반응 등에 의해 생성된 열이 자기뿐만 아니라 용기의 온도도 증가시킴)을 반영하기 위해 Phi factor(thermal inertia)를 사용하여 보정되어야 실제 산업현장의 공정에 적용이 가능해진다.

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

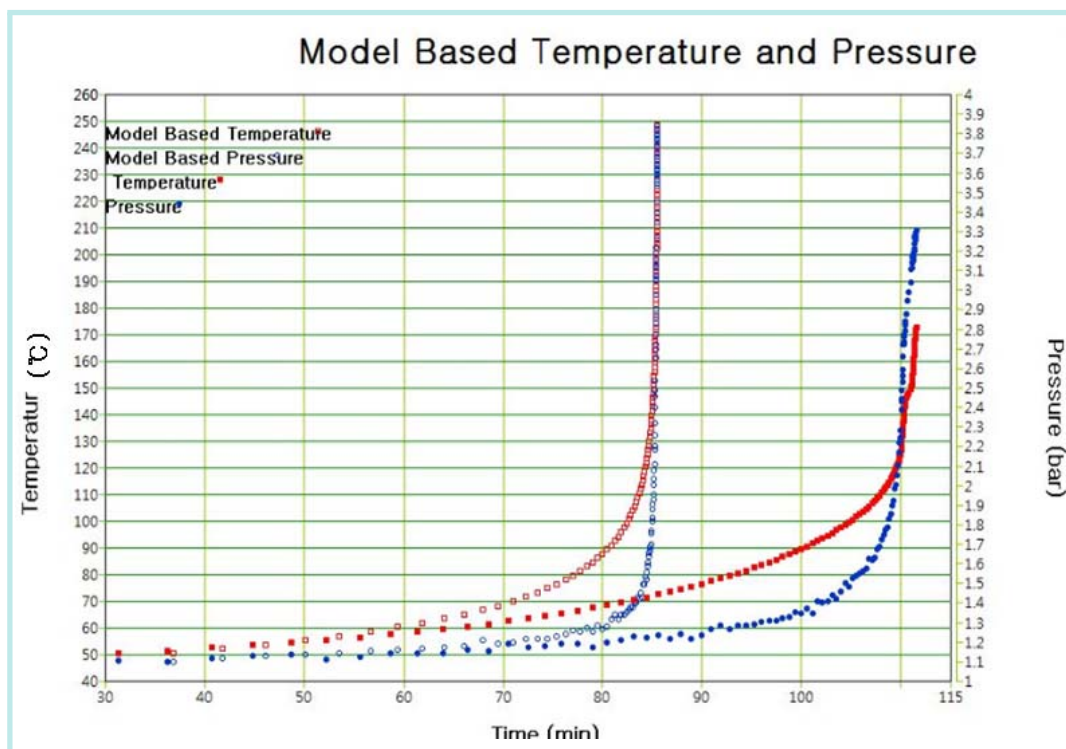
[그림 4-19]은 Case 1의 발열에 의한 온도 및 압력 변화를 Phi factor로 보정하여 나타낸 것으로 발열개시온도는 보정 전과 동일하였으며, 최종온도 및 최종압력은 각각 240 °C, 10.5 bar로 온도는 약 70 °C, 압력은 1.4 bar 증가

하였다. 이는 실제 산업현장에서 레졸형 페놀수지 제조 반응 중 초기 냉각 실패시 240 ℃, 10.5 bar까지 상승이 가능하다는 것을 의미한다.

[그림 4-20]은 Case 2의 발열에 의한 온도 및 압력 변화를 Phi factor로 보정하여 나타낸 것으로 발열개시온도는 보정 전과 동일하였으며, 최종온도 및 최종압력은 각각 240 ℃, 3.9 bar로 온도는 약 70 ℃, 압력은 0.6 bar 증가하였다. 이는 실제 산업현장에서 레졸형 페놀수지 제조 반응 중 초기 냉각 실패시 240 ℃, 3.9 bar까지 상승이 가능하다는 의미한다.



[그림 4-19] Phi factor를 적용한 Case 1의 온도 및 압력 변화

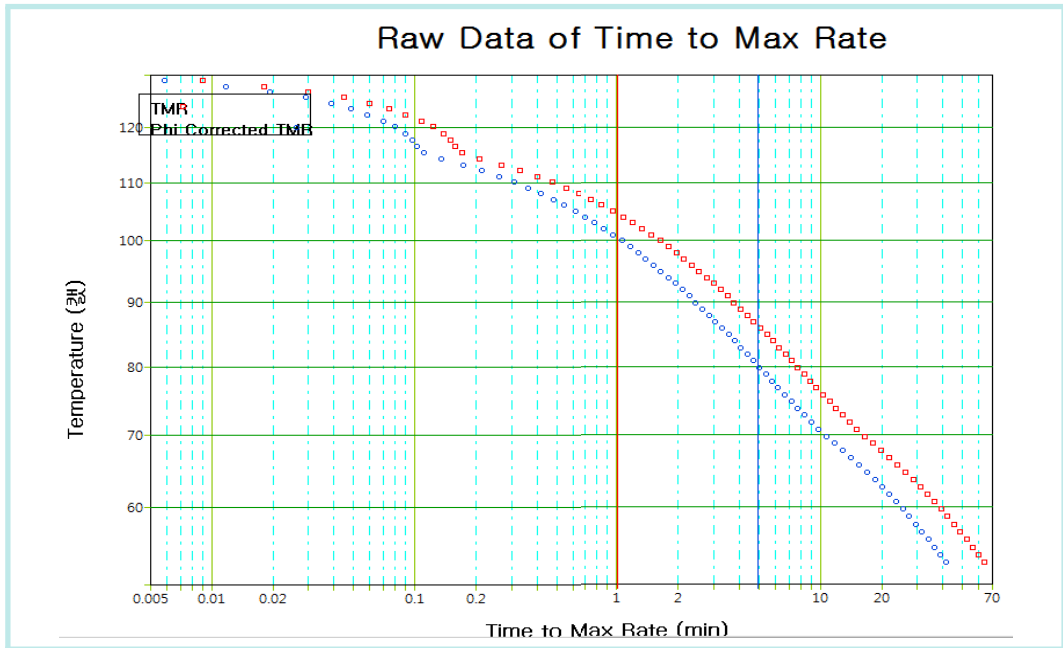


[그림 4-20] Phi factor를 적용한 Case 2의 온도 및 압력 변화

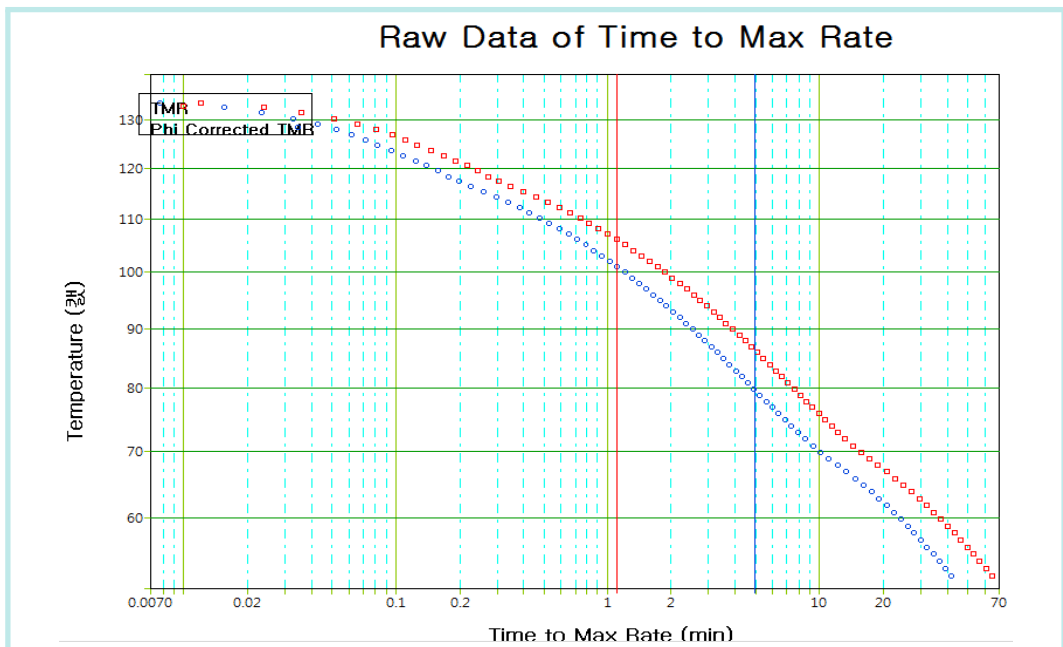
[그림 4-21]은 Case 1의 레졸형 페놀수지의 온도에 따른 TMR(Time to Maximum Rate)을 나타낸 그래프로 빨강색 선은 시료의 비열, 활성화에너지 등을 이용하여 이론상으로 계산된 값이며 파랑색 선은 Phi factor를 적용한 값이다. 운전온도인 80℃에서 TMR은 5분, 100℃에서 TMR은 1분으로 나타났다.

[그림 4-22]은 Case 2의 레졸형 페놀수지의 온도에 따른 TMR(Time to Maximum Rate)을 나타낸 그래프로 빨강색 선은 시료의 비열, 활성화에너지 등을 이용하여 이론상으로 계산된 값이며 파랑색 선은 Phi factor를 적용한 값이다. 운전온도인 80℃에서 TMR은 5분, 100℃에서 TMR은 1.1분으로 나타났다.

가속속도열량계를 이용한 단일조건에서 Case 1과 Case 2 시료의 열안정성 평가 결과 요약은 <표 4-3>과 <표 4-4>와 같다.



[그림 4-21] Case 1의 80 °C와 100 °C에서 TMR(Time to Max. Rate)



[그림 4-22] Case 2의 80 °C와 100 °C에서 TMR(Time to Max. Rate)

〈표 4-3〉 가속속도열량계 시험 결과(Case 1)

항목	단위	시험결과	
발열개시온도 (Onset Temperature)	°C	52.7	
최종온도 (Final Temperature)	°C	172.7	
최대압력 (Max Pressure)	bar	7.6(at 170°C, 181분), 9.1(at 172.68°C, 290분)	
Phi factor	-	1.543	
최대속도온도 (Max. Rate Temperature)	°C	130.1	
최대온도상승속도 (Max. Temperature rate)	°C/min	131.6 500 이상 (Phi factor 보정)	
단열온도상승 (Adiabatic Temp. Rise)	°C	120	
반응열 (Heat of Reaction)	J/g	387	
TMR ¹⁾ (Time to Max. Rate)	min	1 (at 80°C, Phi factor 보정)	5 (at 100°C Phi factor 보정)

1) ※ TMR(Time to Maximum Rate) : 단열조건에서 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.

〈표 4-4〉 가속속도열량계 시험 결과(Case 2)

항목	단위	시험결과	
발열개시온도 (Onset Temperature)	°C	52.5	
최종온도 (Final Temperature)	°C	172.9	
최대압력 (Max Pressure)	bar	3.26(at 170°C, 111.4분), 3.3(at 172.9°C, 111. 54 분)	
Phi factor	-	1.618	
최대속도온도 (Max. Rate Temperature)	°C	163.4	
최대온도상승속도 (Max. Temperature rate)	°C/min	62.7 500 이상 (Phi factor 보정)	
단열온도상승 (Adiabatic Temp. Rise)	°C	120.4	
반응열 (Heat of Reaction)	J/g	407	
TMR (Time to Max. Rate)	min	1.1 (at 80°C, Phi factor 보정)	4 (at 100°C Phi factor 보정)

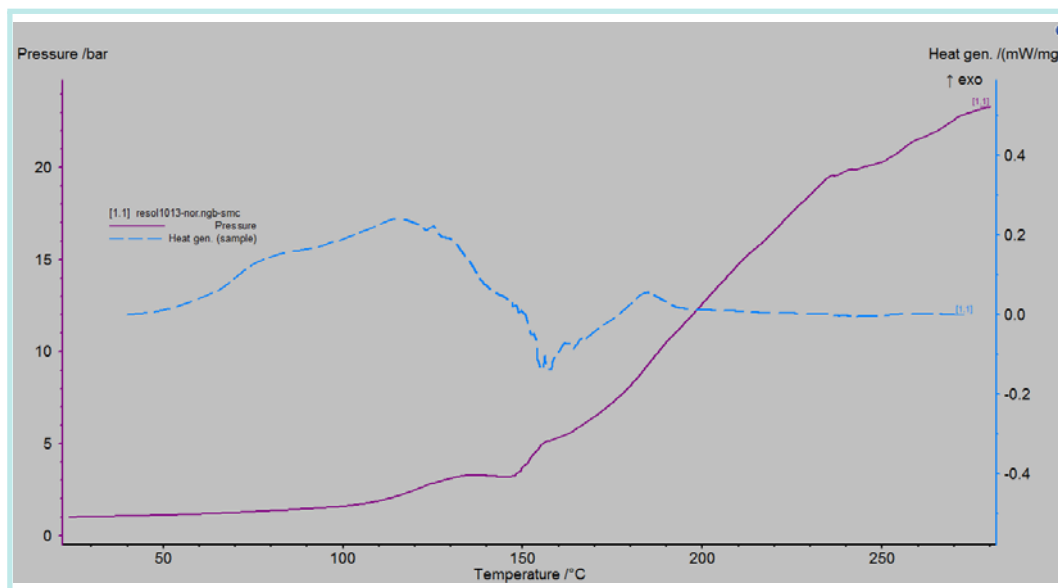
※ Cp = 0.5 Kcal/kg · °C = 2.0934 J/g · °C 로 가정(일본 ASAHI사의 기본설계 자료 참조)

가속속도열량계의 열분석결과를 종합하여 보면 레졸형 페놀수지 합성공정의 운전온도인 (80~83) °C에서 냉각실패 등에 의하여 발열반응의 온도제어가 실패할 경우 폭주반응이 발생되어 열방출속도가 지수 함수적으로 상승되면서 온도가 급격하게 증가될 위험성이 매우 높으며, 압력은 반응초기에는 서서히 증가하다가 온도가 급격하게 상승함에 따라 동반하여 상승하고, 정상운전시 조성비의 경우가 폭주반응시 조성비의 경우보다 파라포름알데히드가 페놀과 충분하게 반응하여 물 등이 반응생성물이 많이 발생됨에 따라 압력 상승의 변화가 큰 것을 알 수 있다. 또한 TMR_{ad} 은 1시간 미만으로 폭주반응의 가능성이 매우 높다는 알 수 있다.

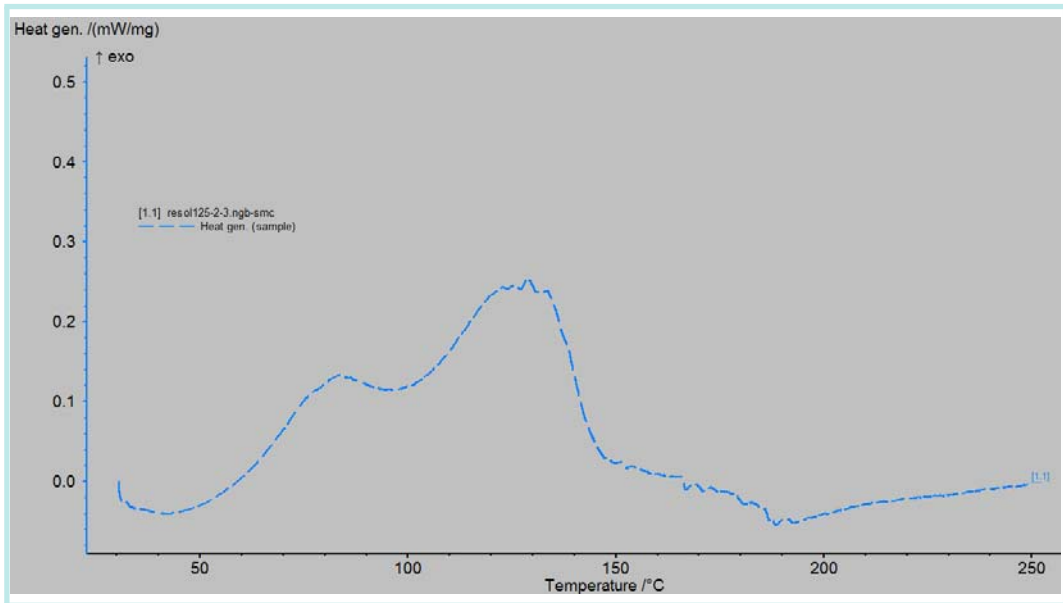
3. 멀티모듈열량계(MMC) 분석결과

Case 1과 Case 2 시료를 샘플 용기에 1 g을 넣고 50rpm으로 교반하고 실온부터 250 ℃까지 1K/min씩 온도를 상승시켜 열적거동 특성과 온도 증가에 따른 압력의 변화를 관찰하였다. [그림 4-23]과 같이 Case 1의 경우 DSC와 유사하게 (50 ~ 150) ℃까지 부가반응과 축합반응에 의하여 생성된 두 개의 피크가 서로 합쳐진 형태와 (175 ~ 200) ℃에서 과잉 파라포름알데히드에 의해 생성된 하나의 독립적인 피크가 나타나며, (150 ~ 175)℃의 피크는 PID 제어에 의한 Power noise로 추정된다. 또한 압력은 130 ℃에서 3.1 bar, 200 ℃에서는 12.6 bar로 반응종료 후 압력이 크게 상승되는 경향을 알 수 있다.

Case 2의 경우 [그림 4-24]와 같이 Case 2 DSC와 유사하게 (50 ~ 185) ℃까지 부가반응과 축합반응에 의하여 생성된 두 개의 피크가 서로 합쳐진 형태가 나타났다.



[그림 4-23] Case 1에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 온도 및 압력 변화



[그림 4-24] Case 2에 대한 레졸형 페놀수지 합성시 온도 변화

위의 시차주사열량계, 가속속도열량계 등의 시험장비를 활용한 시험결과를 종합적으로 분석하여 폭발사고 발생 당시를 추정하면 레졸형 페놀수지 합성반응 중 잔량의 수산화칼륨 80 kg(축매)를 일시에 반응기에 투입함으로써 반응기 내부에서 폭주반응이 시작되었으며 이를 중지시키기 위해 85 °C에서 물을 긴급 투입하였으나, 급격한 온도 상승에 의한 열에너지가 물의 잠열에 사용되어 물을 순식간에 수증기로 변화시키고 이에 따른 부피 팽창으로 과압이 형성되면서 반응기에 설치된 안전밸브와 상압운전을 위한 Vent 배관의 압력해소 용량을 초과하게 되어, 압력에 가장 약한 반응기 상부 맨홀 볼트 체결부가 파손되면서 반응 중인 레졸형 페놀수지가 맨홀을 통하여 분출된 것으로 추정된다.

V. 폭주반응 예방을 위한 대책 및 안전보건제도 개선(안)

1. 동종재해 예방대책

페놀수지 합성반응시 급격한 발열현상이 발생되므로 온도조절이 매우 중요하며, 실패시 폭주반응의 위험성이 높다. 사고당시 현장에서 사용된 반응기는 운전시에 승온을 위해 Jacket으로 Steam이 투입되고, 냉각 및 발열 제어를 위해 코일로 Chilled water 투입되며, 폭주반응과 같은 비상사태시에 Jacket과 Coil로 모두 Chilled water과 투입되도록 설계된 반응기로서, <표 5-1>과 같이 반응 과정 중 최대열방출속도가 냉각용량인 52 W/kg 초과시 냉각실패에 의한 폭주반응의 위험성이 있다.

<표 5-1> 레졸형 페놀수지 합성에 사용되는 반응기의 사양

용량(IDXH)mm (m³)	전열면적 (m²)	총괄전열계수 (J/m² · s · k)	냉각매체온도 (°C)	냉각용량(W/kg)
2000X3000 11.24 (경판 0.79x2포함)	Jacket : 17 Coil : 15	추정 : 350 (Perry's chemical engineers' handbook 참조)	7	54 (Tr=80°C)

이와 같은 위험성을 감소시키고 예방하기 위해서는 <표 5-2>과 같은 안전대책이 필요하다.

<표 5-2> 페놀수지 합성시 안전대책 및 내용

안전대책	내 용
원료 투입시 오조작 및 오동작 방지를 위한 인터록 설치	- 원료 계량 및 투입 시 설정값의 오차범위를 벗어날 경우 다음 단계로 진행되지 않도록 인터록 구성 - 수동 작업 필요시 휴먼 에러의 최소화를 고려한 연동장치 설치 - 반응기 온도제어장치 이상으로 인하여 설정제어온도 이상의 온도상승이 발생하면 운전자의 개입 없이 즉시 열원차단 및 냉각수 공급, 반응중지제 투입, 긴급 배출밸브 작동 등 자동화 시스템 구축

안전대책	내 용
반응기내 과압해소를 위한 압력방출장치 설치	- 반응기내 과압을 일시에 해소하기 위해서는 파열판과 같은 압력방출장치 설치가 필요하며, 방출면적의 크기는 거품형상(액상-기상)으로 토출되는 양을 만족하도록 설계 - 파열판의 크기의 산출방법은 산출식을 활용하는 방법 및 단순화된도표 활용방법 등이 있으며, 이중 산출식을 활용하는 방법은 다음과 같음 $A = \frac{m_o q}{G_T \left[\sqrt{\frac{V}{m_o} \frac{\Delta H_v}{v_{fg}}} + \sqrt{C_v \Delta T} \right]^2}$ 여기서, m_o = 반응기내에 들어있는 물질의 전체 질량(kg) q = 단위질량당 발열량의 방출속도(kJ/kg.s) V = 용기의 부피(m³) C_v = 액체 열용량(kJ/kg.K) G_T = 질량 플럭스(kg/m².s) $G_T = \frac{Q_m}{A} = \frac{\Delta H_V}{v_{fg}} \sqrt{\frac{g_c}{C_P T_S}}$ (무차원 방출보정계수 및 파이프길이 보정 미적용 시) $q = \frac{1}{2} C_v \left \left(\frac{dT}{dt} \right)_s + \left(\frac{dT}{dt} \right)_m \right $ 여기서, $(dT/dt)_s$ = 설정압력에서 온도상승속도 $(dT/dt)_m$ = 최대압력에서 온도상승속도 (반응속도자료나 방출구면적 산출실험장치(VSP) 사용) ※ KOSHA GUIDE P-67-2012 폭주반응 예방을 위한 열적위험성 평가에 관한 기술지침 참조

안전대책	내 용
계측장치, 자동경보장 치 및 긴급차단장 치 설치	- 반응기 내부의 이상상태를 조기에 파악하기 위하여 온도계, 압력계 등을 설치하고, 설정값 보다 낮거나 높을 경우 자동경보장치가 작동 되도록 설계 - 이상상태의 발생에 따른 폭발·화재 또는 위험물의 누출을 방지하기 위하여 원료공급 긴급차단장치나 제품 배출장치 설치
안전운전절 차서 (SOP)의 최신화 및 교육	- 안전운전절차서에서 최초의 시운전, 정상운전, 비상시 운전, 정상적인 운전 정지, 비상 정지 및 정비 후의 운전 개시 등의 운전단계별 운전 절차 및 안전조치, 정상운전범위에서 벗어났을 경우의 조치절차, 중요 운전 변수와 중요 사유 등의 내용을 포함하고, 변경시에 즉시 보완하고, 주기적 검토와 최신화 유지 - 작업자에게 안전운전절차서의 준수에 대한 철저한 교육과 평가, 완전한 이해를 위한 인터뷰 실시 및 정기적인 감사 실시
페놀수지 합성공정에 대한 위험성 평가	페놀수지 합성공정 관련 화학설비 및 부속설비 위험성 평가시 다음의 내용 등이 포함되도록 실시하여 화재·폭발·누출 등과 같은 잠재적 위험을 도출하고, 사고 발생 가능성에 따른 개선권고사항의 개선 실시 - 화학 반응 및 반응 메카니즘에 대한 위험성 평가 - 정상운전범위를 벗어났을 경우에 발생할 수 있는 위험성 - 온도제어 실패에 따른 냉각시스템의 용량평가 - 폭주 반응의 위험성 및 영향 평가 - 폭주 반응 억제를 위한 안전조치 적절성 평가(반응억제제, 냉각수, 연동장치, 덤핑 시스템, 긴급차단시스템 등) - 반응생성물 분해로 발생된 가스 또는 증기에 의한 인한 과압의 위험성 - 압력방출장치 크기의 적절성 및 효과 평가

2. 폭발반응 예방을 위한 안전보건제도 개선(안)

본 열안정성 평가 보고서에 알 수 있듯이 페놀수지 제조 반응은 급격한 발열 현상과 폭발반응의 위험성이 매우 높다. 이와 같은 발열반응과 폭발반응의 위험성을 예방하기 위해서 “산업안전보건 기준에 관한 규칙의 [별표 9] 위험물의 기준량”에서는 폭발성 물질 및 유기과산화물, 물반응성 물질 및 인화성 고체, 산화성 액체 및 산화성 고체, 인화성 액체, 인화성 가스, 인화성 가스, 부식성 물질, 급성 독성 물질을 기준량 이상으로 제조하거나 취급하는 발열반응이 일어나는 반응장치, 반응폭주 등 이상 화학반응에 의하여 위험물질이 발생할 우려가 있는 설비 등을 특수화학설비라고 정의하고 안전대책을 제시하고 있다.

안전대책으로는 제273조(계측장치 등의 설치)에서 내부의 이상 상태를 조기에 파악하기 위하여 필요한 온도계·유량계·압력계 등의 계측장치를 설치, 제274조(자동경보장치의 설치 등)에서 내부의 이상 상태를 조기에 파악하기 위하여 필요한 자동경보장치를 설치(다만, 자동경보장치를 설치하는 것이 곤란한 경우에는 감시인을 두고 그 특수화학설비의 운전 중 설비를 감시하도록 하는 등의 조치 실시), 제275조(긴급차단장치의 설치 등)에서 이상 상태의 발생에 따른 폭발·화재 또는 위험물의 누출을 방지하기 위하여 원재료 공급의 긴급차단, 제품 등의 방출, 불활성가스의 주입이나 냉각용수 등의 공급을 위하여 필요한 장치 등을 설치, 제276조(예비동력원 등)에서 동력원의 이상에 의한 폭발이나 화재를 방지하기 위하여 즉시 사용할 수 있는 예비동력원 설치 및 밸브·콰·스위치 등에 대해서는 오조작을 방지하기 위하여 잠금장치를 하고 색채표시 등으로 구분 실시를 규정하고 있다.

이와 더불어 제277조(사용 전의 점검 등)에서 처음으로 사용하는 경우, 분해하거나 개조 또는 수리를 한 경우, 계속하여 1개월 이상 사용하지 아니한 후 다시 사용하는 경우, 화학설비 또는 그 부속설비의 용도를 변경하는 경우(사용하는 원재료의 종류를 변경하는 경우를 포함)에는 그 설비 내부에 폭발이나 화재의 우려가 있는 물질이 있는지 여부 / 안전밸브·긴급차단장치 및 그 밖의 방호장치

기능의 이상 유무 / 냉각장치·가열장치·교반장치·압축장치·계측장치 및 제어장치 기능의 이상 유무를 점검한 후 해당설비를 사용하도록 하고 있다.

공정안전보고서의 제출심사확인 및 이행상태평가 등에 관한 규정(고용노동부고시 제2016-40호)의 제2절 공정안전자료 제22조(공정도면)에서는 공정개요에는 해당 설비에서 일어나는 화학반응 및 처리방법 등이 포함된 공정에 대한 운전조건, 반응조건, 반응열, 이상반응 및 그 대책, 이상 발생시의 인터록 및 조업중지조건 등의 사항들이 구체적으로 기술되어야 하며, 이 중 이상 발생시의 인터록 작동조건 및 가동중지 범위 등에 관한 사항은 별지 제17호의2서식의 이상발생시 인터록 작동조건 및 가동중지 범위에 작성하도록 하고 있다. 그리고 제3절 공정위험성 평가서 제27조(공정위험성 평가서의 작성 등)에서는 공정위험성평가서를 작성할 때에는 공정상에 잠재하고 있는 위험을 그 특성별로 구분하여 작성하여야 하고, 잠재된 공정 위험특성에 대하여 필요한 방호방법과 안전 시스템을 작성하도록 하고 있다.

또한 제41조(공정안전자료 심사기준)에서는 공정안전자료를 크게 화학물질에 대한 안전보건자료, 제조공정에 관한 기술자료·도면, 공정설비에 관한 기술자료·도면로 분류하여 심사하고 안전보건조치의 적정성 여부를 판단할 때에는 필요시 공단기술지침, 한국산업표준, 국제기준(ISO/IEC) 등에서 정하는 안전보건기준을 참고할 수 있도록 하고 있다.

그러나 폭주반응의 사고사례를 살펴보면 폭주반응의 위험성을 예방하기 위한 심사기준이 충분하지 못하므로 3호 다목의 제조공정에 대한 화학반응식 및 조건을 <표5-3>과 같은 개정(안)을 통하여 폭주반응을 위험성과 예방대책을 구체적으로 심사하는 것이 요구되어진다.

〈표 5-3〉 폭주반응예방을 위한 고시의 개정(안)

현 행	개정안
제41조(공정안전자료 심사기준) 규칙 제 130조의2제1호의 공정안전자료는 다음 각 호의 기준에 의하여 심사하여야 한다. 다만, 안전보건조치의 적정성 여부를 판단 할 때에는 필요 시 공단기술지침, 한국산업표준, 국제기준(ISO/IEC) 등에서 정하는 안전보건기준을 참고할 수 있다.	제41조(공정안전자료 심사기준) 규칙 제 130조의2제1호의 공정안전자료는 다음 각 호의 기준에 의하여 심사하여야 한다. 다만, 안전보건조치의 적정성 여부를 판단 할 때에는 필요 시 공단기술지침, 한국산업표준, 국제기준(ISO/IEC) 등에서 정하는 안전보건기준을 참고할 수 있다.
~	~
3. 다음 각 목의 기술적 사항을 포함한 제조공정 기술자료.도면의 정리 여부	3. 다음 각 목의 기술적 사항을 포함한 제조공정 기술자료.도면의 정리 여부
가. 다음 사항이 포함된 제조공정의 흐름도의 확보	가. 다음 사항이 포함된 제조공정의 흐름도의 확보
나. 유해.위험물을 포함한 모든 화학물질의 종류와 최대 보유량	나. 유해.위험물을 포함한 모든 화학물질의 종류와 최대 보유량
다. 제조공정에 대한 화학반응식 및 조건	다. 제조공정에 대한 화학반응식 및 조건 (단, 폭주 반응의 위험성 존재시 열적위험성 평가)
라. 정상운전 범위의 선정, 이상 운전조건과 경보치 설정 및 비상시 운전정지조건	라. 정상운전 범위의 선정, 이상 운전조건과 경보치 설정 및 비상시 운전정지조건
마. 장치 및 설비의 재질과 내용물과의 물리화학적 영향 검토	마. 장치 및 설비의 재질과 내용물과의 물리화학적 영향 검토
바. 펌프, 압축기의 기능 및 용량 검토	바. 펌프, 압축기의 기능 및 용량 검토
사. 운전조건을 감안한 설계압력과 온도의 검토	사. 운전조건을 감안한 설계압력과 온도의 검토
아. 운전 중에 발생할 수 있는 이상상태(운전조건 범위에서 벗어남)에 대한 조치사항	아. 운전 중에 발생할 수 있는 이상상태(운전조건 범위에서 벗어남)에 대한 조치사항

VI. 요약 및 결론

본 위험성평가에서는 시차주사열량계(DSC), 열중량분석기(TGA), 가속속도열량계(ARC) 및 멀티모듈열량계(MMC)의 시험장비를 사용하여 레졸형 페놀수지 합성반응의 열적거동 특성과 열안정성을 관찰하였다. 그리고 종합적으로 분석하여 폭주반응 사고의 가능성과 단열온도상승을 활용한 피해크기로 열적위험성 평가를 실시하였다. 또한 폭주반응 예방을 위한 안전보건제도 개선(안)도 제시하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 시차주사열량계와 열중량분석기를 활용한 레졸형 페놀수지의 합성반응시의 열분석결과 페놀과 파라포름알데히드의 조성비에 따라 (50 ~ 220) °C에서 부가반응과 축합반응이 진행된 후 미반응물과 과잉의 포름알데히드에 의한 추가반응이 진행되어 두 개의 피크가 합쳐진 형태 또는 뒤 이은 작은 피크 형태가 나타났으며, 약 350 °C부터 반응생성물 분해에 의한 2차 분해반응이 진행되는 것을 알 수 있었다. 그리고 표준작업지시서에 따른 정상운전시 반응혼합물의 조성비의 촉매량이 충분하여 추가투입해도 유사한 반응형태를 관찰 할 수 있었다.

2. 가속속도열량계를 활용한 분석결과 레졸형 페놀수지 합성반응의 운전온도인 (80 ~ 83) °C에서 냉각실패 등으로 인하여 발열반응의 온도제어가 실패할 경우 열방출속도가 지수함수적으로 증가하여 급격한 온도상승이 일어났으며, 압력의 변화는 반응초기에는 서서히 증가하였으나, 온도가 급격하게 상승되자 동반하여 상승되는 것을 알 수 있었다. 또한 단열온도상승은 약 120 °C로 폭주반응시 피해 크기의 중간에 해당되며, TMR_{ad} 은 1시간 미만으로 폭주반응의 가능성이 매우 높은 것으로 나타났다.

3. 멀티모듈열량계를 활용한 분석결과 열분석결과는 페놀과 파라포름알데히드의 조성비에 따른 시차주사열량계의 피크 형태와 유사한 경향을 보였으며, 온도상승에 따른 압력의 변화는 가속속도열량계와 유사한 경향을 나타냈다.

이상의 같은 위험성평가를 통하여 발포용 레졸형 페놀수지 합성반응은 냉각 실패 등으로 인한 온도제어에 실패할 경우 언제든지 폭주반응이 발생할 수 있으며, 단열온도상승을 활용한 폭주반응의 사고피해는 중간에 해당되나 실제 사고피해는 더욱더 크다는 것을 알 수 있다. 이와 더불어 폭주반응을 사전에 예방하기 위해서는 원료 투입시 휴면 에러 방지를 위한 인터록 설치, 반응기내 과압 해소 위한 충분한 크기의 파열판 설치, 자동경보장치 및 긴급차단장치 설치, 안전운전절차서(SOP)의 최신화와 교육 및 폭주반응에 대한 열적위험성 평가 등의 안전대책수립이 필요하다는 것을 알 수 있다.

VII. 참고문헌

1. Lee, J. S., Han, I. S. and Lee. K. W., "An evaluation of runaway reaction characteristics of the modified resol synthesis reaction using the RSST", J. of the Korean Society of Safety, 28(7), 19–24(2013).
2. Lee, J. S. and Lee. K. W., "The Effects of the Tempered Materials on the Thermal Runaway Characteristics in the Resol Resin Synthesis Reaction", J. of the Korean Institute of Gas, 18(4), 27–34(2014).
3. Fisher, H. G., Diers Thermal Stability Test Results – Comments and Suggestion (Phenol–Formaldehyde Data", Letter to H. K. Fauske, 27 December, (1983).
4. Ann, J. O. and Nam, Y. W., "Characteristics and Kinetics of the Addition Reaction of Resol Resin Formation", Korean Chem. Eng. Res., 46(2), 301–309(2008).
5. Yoon, S. B., Kim, J. W. and Cho. D. H., "Thermal Stability and Cure Behavior of Waterborne Phenol–Formaldehyde Resin", J. of Adhesion and Interface, 7(1), 16–22(2006).
6. Jang, S. Y. and Kim, S. B., "Effect of Blowing Agents on Properties of Phenolic Foam", J. of the Korean Institute of Gas, 20(2), 30–34(2016).
7. Barton, J. A. and Nolan, P. F., "Hazard X: process Safety in Fine and Speciality Chemical Plants", I Chem E Symposium Series, 115, 3–18(1989).

8. Luo, K. M., Lin, S. H., Chang, J. G., Lu, K. T., Chang, C. T. and Hu, K. H., "The Critical Runaway Condition and Stability Criterion in the Phenol-formaldehyde Reaction", *J. Loss Prev. Process Ind.*, 13, 91-108(2000).
9. Kumpinsky, Enio, "pH Effects on Phenol-formaldehyde Runaway Reactions", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3096-3101(1995).
10. Lu, K. T., Luo, K. M., Lin, S. H., Su, S. H. and Hu, K. H., "The Acid-catalyzed Phenol-formaldehyde Reaction, Critical Runaway Conditions and Stability Criterion", *Trans I Chem E, Part B, Process Safety and Environmental Protection*, 82, 37-47(2004).
11. Astarloa-Aierbe, G., Echeverria, J. M., Martin2, M. D., Etxeberria, A. M. and Mondragon, I., "Influence of the Initial Formaldehyde to Phenol Molar Ratio (F/P) on the Formation of a Phenolic Resol Resin Catalyzed with Amine," *Polymer*, 41, 6797-6802(2000).
12. Astarloa-Aierbe, G., Echeverria, J. M., Riccardi, C. C. and Mondragon, I., "Influence of the Temperature on the Formation of a Phenolic Resol Resin Catalyzed with Amine," *Polymer*, 43, 2239-2243(2002).
13. Astarloa-Aierbe, G., Echeverria, J. M., Vazquez, A. and Mondragon, I., "Influence of the Amount of Catalyst and Initial pH on the Phenolic Resol Resin Formation," *Polymer*, 41, 3311-3315(2000).
14. Grenier-Loustalot, M. F., Larroque, S., Grande, D. and Grenier, D., "Phenolic resins: 2. Influence of Catalyst Type on Reaction Mechanism and Kinetics," *Polymer*, 37(6), 939-953(1996).
15. Lee, K. W., "Risk Assessment of Thermal and Reaction Stabilities in an Exothermic Batch Process", *OSHR* 2008-131-1458(2008).
16. Lee, K. W., "Assessment of Thermal Risk in Semi-Batch Reaction

- Process Using Reactive Substance”, OSHRI 2011-OSHRI-1396(2011).
17. Lee, K. W., “A Study on the Optimization Method of Process Conditions by Thermal Risks in Chemical Reaction Process”, OSHRI 2012-OSHRI-921(2012).
 18. Han, I. S., Lee, K. W. and Lee, J. Y., “Characteristics of Thermal Hazard in Methylthioisocyanate Synthesis Reaction Process”, J. of the Korean Society of Safety, 27(5), 77-87(2012).
 19. Leung, J. C., Fasuke, H. K. and Fisher, H. G. “Thermal Runaway Reactions in a Low Thermal Inertia Apparatus,” *Thermochimica Acta*, 104, 13-29(1986).
 20. Wilcock, E. and Rogers, R. L. “A Review of the Phi Factor during Runaway Conditions”, *J. Loss Prev. Process Ind.*, 10(5-6), 289-302(1997).
 21. Kenny, J. M., Pisaniello, G., Farina, F. and Puzziello, S., “Calorimetric Analysis of the Polymerization Reaction of a Phenolic Resin”, *Thermochimica Acta*, 269/270, 201-211(1995).
 22. EPA CEPPPO, “How to Prevent Runaway Reactions Case Study: Phenol-Formaldehyde Reaction Hazards”, EPA 550-F99-004(1999).
 23. Bhattacharjee, G., Neogi, S. and Das, S. K., “Phenol-Formaldehyde Runaway Reaction: a Case Study”, *Int J Ind Chem*, 5-13(2014).
 24. Gustin, J. L., “How the Study of Accident Case Histories can Prevent Runaway Reaction Accidents from Recurring”, *Trans IChem E*, 80(Part B), 16-24(2002).
 25. Pilato, L. "Phenolic Resins: A Century of Progress", Springer, New York(2010).

참고자료

- ▣ 폭주반응 예방을 위한 열적위험성 평가에 관한 기술지침
(KOSHA P-67-2012) 참조

연 구 진

- 연 구 기 관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - 연구책임자 : 한우섭 (위험성연구부 부장)
 - 연 구 원 : 이주엽 (연구위원, 위험성연구부)
최이락 (연구원, 위험성연구부)
한인수 (연구위원, 위험성연구부)
이정석 (연구원, 위험성연구부)
박상용 (연구원, 위험성연구부)
오수현 (연구원, 위험성연구부)
 - 연 구 기 간 : 2016년 9월 ~ 2016년 11월
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

발포용 레졸형 페놀수지의 열적 위험성평가

2017-연구원-159

- **발 행 처** : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - **발 행 인** : 산업안전보건연구원장 김장호
 - **발 행 일** : 2017년 3월
 - **주 소** : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - **전 화** : 042) 869-0332
 - **F A X** : 042) 863-9002
 - **Homepage** : <http://oshri.kosha.or.kr>
-