

## 열량계를 이용한 위험물의 위험성평가 방법 고찰

한인수, 이근원, 마병철

한국산업안전공단 산업안전보건연구원 화학물질안전보건센터

### Consideration of Risk Assessment of Hazard Material by Calorimetry

In-Soo Han, Keun-Won Lee, Byung-Chol Ma

Occupational Safety & Health Institute, KOSHA

#### 1. 서론

최근 화학공업의 특징 중의 하나는 정밀화학분야에서 수요자의 요구에 따라 부가가치가 높은 화학물질을 다품종 소량 생산하는 형태이다. 이와 같은 물질의 제조 시 대다수가 사용하는 방식인 회분식공정은 취급하는 물질이나 반응형태, 조작방법 등이 달라도 반응공정은 동일한 설비로 운전하는 경우가 많아 원료물질이나 반응중간체 및 부산물, 제품, 촉매 등과 같은 공정물질이 반응조건의 변화에 따라 발현될 수 있는 개별물질에 대한 잠재위험성과 이들 물질상호간 반응위험성에 관한 정보가 부족하기 때문에 연속공정에 비하여 안전상의 문제점이 많다.<sup>1)</sup> 또한 회분식공정의 전형적인 사고는 화학반응으로 생성된 열을 완전하게 제어할 수 없게 되었을 때 발생하는 폭주반응이나 예상하지 못한 반응으로 진행되어 발생하는 이상반응에 의한 사고이다. 이와 같은 반응위험성에 대해서는 R&D단계나 베치스케일 시험과정에서 충분한 안전성시험을 거친 후 그 결과를 공정설계에도 반영시켜야하나 생산성을 최대로 하는 조건에만 치중하고 있는 실정이다. 따라서 설비 결함이나 인적오류 등에 의한 오작동 등의 원인으로 폭주반응이 일어나는 경우가 많다. 따라서 국내에서도 화학공장에서 화학 관련제품을 생산하기 위하여 채택하고 있는 회분식 제조공정의 안전에 대한 관심과 연구가 필요한 시점이다. 또한 회분식 공정으로 화학 관련제품을 생산하는 사업장의 규모를 고려해볼 때, 국가적인 차원에서 연구가 필요하다고 할 수 있다.

본고에서는 우선 반응폭주의 가능성을 판정하기 위한 필요한 인자를 검토하고, 화학반응에 관한 위험성을 평가하기 위한 공정물질 위험성평가 실험장비와 반응공정조건 위험성평가 실험장비의 특성과 실제 화학반응 폭주에 이른 재해사례 적용 예를 통해 위험성평가 방법을 고찰하였다.

#### 2. 화학반응공정 위험성 판정에 필요한 인자

화학반응공정에 있어서 폭주위험성을 판정하기 위해서는 화학반응에 의한 발열에 영향을 미치는 인자를 검토하고 냉각효율에 영향을 주는 인자도 동시에 검토할 필요가

있다. 이러한 인자는 반응속도 인자와 열역학적 인자로 구별할 수 있는 화학적 인자와 화학반응을 행하기 위한 조건 및 물질 혹은 열의 이동에 관계되는 물리적 인자로 나눌 수 있다.<sup>2)</sup> Table 1은 이러한 인자를 분류하여 표시 한 것이다.

Table 1. Factors required to assess the hazard of chemical reaction process

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

### 3. 화학물질의 위험성평가

화학공정의 안전한 설계, 운전 및 유지보수지침을 개발하기 위해서는 위험성평가가 반드시 전제되어야 한다. 공정에 투입되는 원료물질, 중간생성물, 부산물, 촉매 및 최종제품 등 공정물질 각각에 대한 위험성평가와 이들 물질 상호간의 혼합반응 위험성평가가 필요하다. 또한 이들 물질의 반응조건의 변화에 따른 이상반응 및 폭발반응 위험성에 대한 평가가 필요하다. 미국 화학물질안전조사국(CSB)의 사고 데이터 조사결과에 의하면 약 25%의 사고가 부실한 위험요인 확인으로 인하여 일어났다고 보고하고 있다<sup>3)</sup>. 반응성(Reactivity)은 물질 또는 혼합물질 등이 적절한 조건하에서 화학반응을 일으키는 경향을 말한다. 화학반응위험성(Chemical reactivity hazard)은 제어(Control)를 벗어난 화학반응으로서 인명, 재산 및 환경에 직간접적으로 중대한 피해를 줄 수 있는 잠재적 위험성이 있는 상태를 말한다.

#### 3-1. 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)

DSC는 미량의 시료를 시료셀에 넣어 일정속도로 온도를 올려 그 과정에서 발생하는 발열속도나 흡열속도를 측정하는 장치로서 화학물질이 발열분해를 일으키는 대략의 온도범위를 결정하고 발열분해반응이 일어날 때 에너지(분해열)를 측정하기 위해 사용되는 분석법에 이용된다. 화학물질 중에서 자기반응성물질의 다수는 발열반응을 하기 전에 기화하는 것이 많다. 그 때문에 자기반응성물질의 발열반응의 평가는 기화를 방지하기 위한 밀봉셀(Sealed cell)을 사용한 DSC, 즉 SC-DSC가 사용되고 있다.

SC-DSC는 수 mg정도의 미량의 물질의 발열거동을 측정할 수 있기 때문에 물질의 열안정성평거나 개발단계의 신규화학물질의 열적거동을 조사하는데 적합하다. SC-DSC로 측정할 수 있는 것은 화학물질의 DSC 분해개시온도( $T_{DSC}$ ), DSC 분해열( $Q_{DSC}$ ), 활성화에너지( $E_{a,DSC}$ ) 및 DSC곡선의 패턴이다.  $T_{DSC}$ 로부터 화학물질의 열안정성을 추정할 수 있고  $Q_{DSC}$ 로부터는 분해열의 크기를 추정할 수 있다. 활성화에너지( $E_{a,DSC}$ )를 분해반응을 해석하는데 이용할 수 있고 DSC곡선의 패턴으로부터 열분해가 단일반응으로 일어나는지 또는 복수반응으로 일어나는지를 알 수 있다.

### 3-2. 열안정성시험기(Thermal screening unit, TS<sup>U</sup>)

TS<sup>U</sup>(Thermal screening unit)는 영국에서 개발한 열안정성 시험기로서 열위험성을 선별시험 하는데 있어 SC-DSC와 같이 밀봉셀을 사용하고 발생열과 압력을 동시에 측정할 수 있는 시험장치이다. 시료의 열적 및 압력거동을 동시에 측정할 수 있어 분해개시온도, 최대발생압력, 열발생속도, 압력증가속도 등에 관한 데이터를 얻을 수 있다. 따라서 TS<sup>U</sup>로부터 정확한 발열개시온도, 최대발생압력 측정이 가능하여 열위험성을 평가하는데 중요한 자료를 얻을 수 있다.

### 3-3. 정밀열량계(C-80)

C-80 열량계(프랑스 SETARAM사)는 Calvet 형태의 열량계로서 화학물질의 분해온도, 용융 및 폴리머 반응의 전이온도의 연구와 촉매반응, 안전, 산업공정의 특성연구 등에 널리 활용되고 있다. 측정온도범위는 보통 실온에서 300 °C까지 측정이 가능하며 등온이나 승온조건에서 측정이 가능하다. 승온속도범위는 0.01~2 °C/min이고 정밀도는 0.01 °C/min, 측정한계는 2~5 μW이다. C-80열량계는 용융, 폴리머화 반응 분해, 산화 등의 열흐름을 측정하는데 사용된다. 특히 다음과 같은 분야에 활용할 수 있다.

- 액체나 고체물질의 열용량(C<sub>p</sub>)을 등속 또는 단계별 온도 스캐닝 방법에 의해 구할 수 있다.
- 유기화합물의 분해 시 분해열, 분해개시온도, 분해압력, 활성화에너지 측정
- 압력조건하에서 반응하여 압력영향평가와 회석, 중화 및 수화열 측정
- 다공성물질의액체 흡착열, 촉매에 가스 흡착열 측정
- 열용량, 열전도도, 증발열, 증기압측정

### 3-4. 가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)

ARC는 단열조건하에서의 자기발열속도를 측정하는 방법이다. 이 방법은 주어진 조건하에서 몇 시간 후에 열적 폭주가 일어나는지를 추정한다. 활성화에너지, 근사적 반응열 및 반응차수가 보통 측정되는 파라미터다. ARC 시험 중에 얻어지는 압력 데이터는 용기의 개구부 설계를 위한 정보를 얻을 수가 있다. ARC측정결과는 ADT<sub>24</sub>(Adiabatic Decomposition Temp.)로 평가한다. 여기에서 ADT<sub>24</sub>는 폭주까지 도달하는데 소요되는 시간(TMR)이 24시간이 되는 온도로서 이 온도를 안전면에서의 공정상한온도로 한다. 최고조작온도와 가열원온도의 높은쪽의 온도(이하 최고온도)가 ADT<sub>24</sub>보다 낮은 경우는 평가를 종료한다. 그러나 대유시간(기다리는 시간)이 24시간에 근접하거나 초과하는 경우에는 최고온도를 ADT<sub>24</sub>보다 작아도 20°C 낮으면 함께 최고온도에서의 TMR을 확인한다. 또한, 박막증발기 등 증류시간이 수분이면, 예외적으로 최고온도가 ADT<sub>24</sub>보다 높아도 허용되는 경우가 있으나 농축후의 (반응기속의) 액체는 신속하게 냉각한다. 고온에서 오랜 시간 체류시키지 않는 것이 필수적이다. 한편, 최고온도가 ADT<sub>24</sub>보다 높은 경우는 안전대책을 검토한다.

## 4. 화학반응공정 위험성평가

### 4-1. 자동반응열량계(MultiMax Reactor Calorimeter)

자동반응열량계는 4개의 개별적인 소형반응기 블록이 들어있는 반응기 박스(Reactor box)와 고압반응시스템, 상압반응시스템, 원료투입 시스템, pH 제어 및 추적(monitoring)시스템 등으로 구성되어 있다. 반응기 Box내의 4개의 소형반응기는 개별적으로 교반속도(0~1500 rpm), 반응기 내용물의 온도(T<sub>r</sub>)와 잭코온도(T<sub>j</sub>)를 제어하고 추적한다. 냉매(Cryostat, tap water)반응기 블록을 냉각하고 전기적 가열 시스템에 의하

여 온도를 제어하고 정확하게 조절한다. 이때 자켓의 온도범위는 0~180 ℃이다.

자동반응열량계는 화학합성 공정에서 기본적으로 수행하여야 하는 가열, 냉각, 교반, 시료의 적정량 주입, 증류 및 환류, 결정화 그리고 pH 조절기능 등을 자동으로 제어하는 반응기로서 반응의 최적화를 그 목적으로 하여 정밀한 가열과 냉각 제어기능은 반응속도와 수율 및 순도들에 영향을 미치는 반응 변수들의 영향을 정확히 규명하는데 사용된다. 실험결과는  $T_r$ (반응온도),  $T_j$ (반응기 자켓 온도),  $T_d$ (증류온도),  $T_c$ (결정화온도),  $T_r-T_j$ , pH, 압력 등으로 출력된다. 실험을 통해 반응물질과 용매의 영향을 조사하고 이때 얻은 온도, 압력, pH 등의 변화결과를 이용하여 열의 생성속도와 흐름(발열, 흡열)을 관찰 할 수 있으며, 화학공정에서의 반응 최적화 자료를 제시한다. 반응기를 동시에 다른 조건하에 가동시킴으로 다중 평형반응과 스크리닝 연구에 적용될 수 있고, 반응경로를 규명할 수 있으며 이는 DOE(Design of Experiment)에 적용 될 수 있다. 반응 중 열흐름( $T_r-T_j$ )을 측정함으로써 폭주반응을 미리 선별 할 수 있어서 반응의 위험성을 미리 예견할 수 있다. 항상 일어날 수 있는 만약의 사태 즉, 교반기의 고장, 냉각기의 정지, 과다한 용매의 유입, 무리한 가열이나 압력증가 등과 같은 사고발생 시 열흐름을 측정함으로써 반응기 제작에 유용한 자료를 제공하며 반응과정을 규명할 수 있다. 그러나 소량의 반응물질을 사용하고  $T_r-T_j$ 를 이용한 폭주반응의 선별을 관찰하기 때문에 보다 정확한 폭주반응의 규명을 위하여 반응기의 용량이 큰 폭주반응 전용반응기와 연계해서 사용해야 한다.

#### 4-2. 반응열량계(Reaction Calorimeter, RC1)

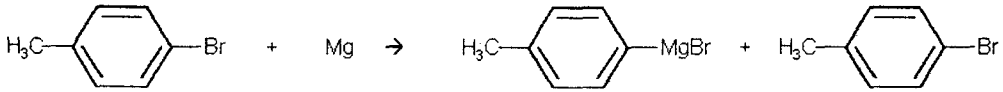
반응열량계(RC1)는 Mettler Toledo사에서 개발하여 상품화한 제품으로 열흐름(Heat flow) 열량측정원리를 채택하여 반응물과 반응기 자켓속의 열매체와의 온도차를 연속적으로 측정한다. 화학공정에서 반응공정의 재현실험을 통하여 재해로 발전될 수 있는 사고의 위험성을 검토하고 위험의 크기를 파악하여 화학공장에서의 화재·폭발사고 방지를 위한 반응열, 발생압력, 촉매투입에 따른 촉매효과 등 공정의 정량적인 위험성자료를 측정하는데 매우 유용한 장비이다.

열전달계수는 반응물에 투입된 에너지를 이용하여 얻을 수 있고 열전달면적은 반응물의 수직부피의 물리적 측정에 의해 구할 수 있다. RC1은 실험규모의 회분식(Batch)이나 반회분식(Semi batch)반응기 시스템과 근접하게 모의실험(시뮬레이션)이 가능하도록 설계 되었다. RC1은 반응열량계(고온용)와 조절시스템으로 구성된 주 열량계, 바닥에 배출 밸브가 부착된 반응기(내압 60bar, Hastelloy, 환류(reflux) 및 증류용 overhead 콘덴샤, 리시버, 펌프, 가열/냉각용 순환기, 기계식 교반 등으로 구성되어 있다. RC1의 모든 조작, 즉 반응물과 자켓온도, 반응물의 투입속도, 교반속도, 인터록 등은 Microprocessor에 의해 제어된다. 반응용기의 부피는 1.2~2.5 ℓ 이고 고압용 용기의 내압은 60 bar이다.

### 5. 열량계를 이용한 위험성평가 적용사례

#### 5-1. Grignard Reaction공정<sup>4)</sup>

자동반응열량계(MultiMax)를 이용하여 반응 위험성을 평가한 예를 소개하고자 한다. 상온에서 Tetrahydrofuran과 Toluene을 반응기에 투입하고 마그네슘을 첨가한 후 반응기의 온도를 40℃로 가열한다. 반응기의 온도 40℃를 안정화 시킨 후 Parabromotoluene을 약 2시간 동안 dosing한다.



## 5-2. 위험성평가

Grignard Reaction공정은 상온에서 자동반응열량계에 용매인 Tetrahydrofuran 22g과 Toluene 4g을 투입한 후 2.4g의 마그네슘을 첨가한 후 반응기의 온도를 40℃로 가열한 후 교반속도를 500rpm으로 유지시키면서 20ml의 Parabromotoluene을 약 2시간 동안 dosing하며 반응을 진행하였다. 이 반응공정에 대한 시험결과는 Fig. 1 ~ 3에 나타났어다. Fig.에서는 반응에 의해 발생된 열량을 나타내어 실제 반응기의 냉각용량을 결정하는데 이용할 수 있는 자료와 반응이 dosing과 동시에 일어나지 않음을 알려주고 있으며, 요오드의 첨가에 따른 반응효과를 나타내주고 있다. 또한 교반효율에 따른 반응효과를 나타내 주고 있다. 위 결과를 종합해 볼 때 Grignard Reaction공정을 수행하면서 안전상 고려해야 할 주요 인자는 교반속도, 반응개시시간(induction time), 요오드 효과 등을 고려해야 한다. 예로서, Stirrer의 전원 공급이 중단되었을 때 반응은 멈추어지고 높은 분해에너지가 가지고 있는 마그네슘은 반응기의 하부에 가라앉아 분해열에 의한 위험한 상황에 처할 수 있어 이에 대한 안전대책을 수립하여야 할 것이다.

## 6. 결론

화학반응공정에서의 위험성평가는 화학물질의 위험성평가와 반응공정조건의 위험성 평가에 의해 결정된다. 여기서는 화학반응공정에 위험성에 영향을 미치는 인자를 열거하였고, 여러 가지 중요성에 관해 검토하였다. 또한 화학반응공정 위험성 평가에 사용되는 실험장의 예로서 DSC, TSU, C-80, 자동반응열량계(MultiMax), RC1 등을 고찰하였으며, 여러 가지 특징에 대하여 비교하였다. 마지막으로 자동반응열량계를 이용한 위험성평가 예를 소개하였다. 향후 이러한 위험성평가 실험장치는 공정이나 제품개발 단계에서 내부 반응성과 혼합에 의한 위험성평가와 공정조건에 의한 위험성평가 연구에 많이 활용하여 과학적인 위험성평가가 이루어져야 할 것이다.

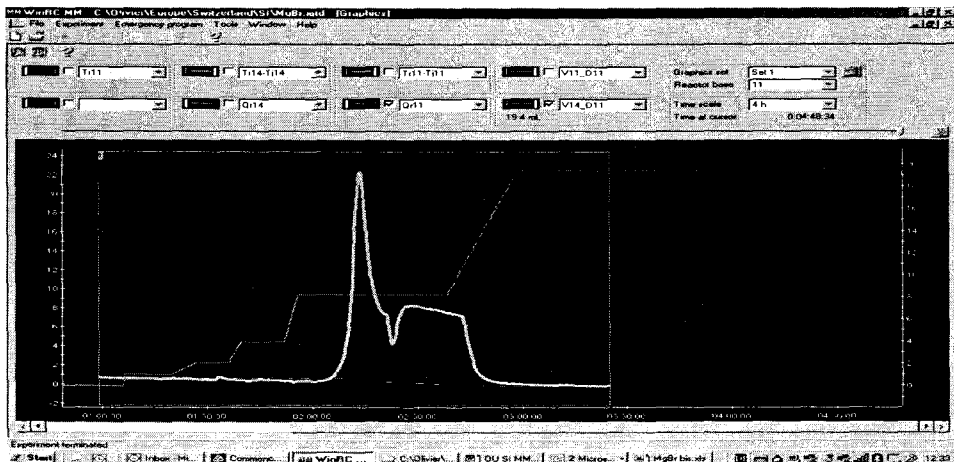


Fig. 1. Heat generated in reactor

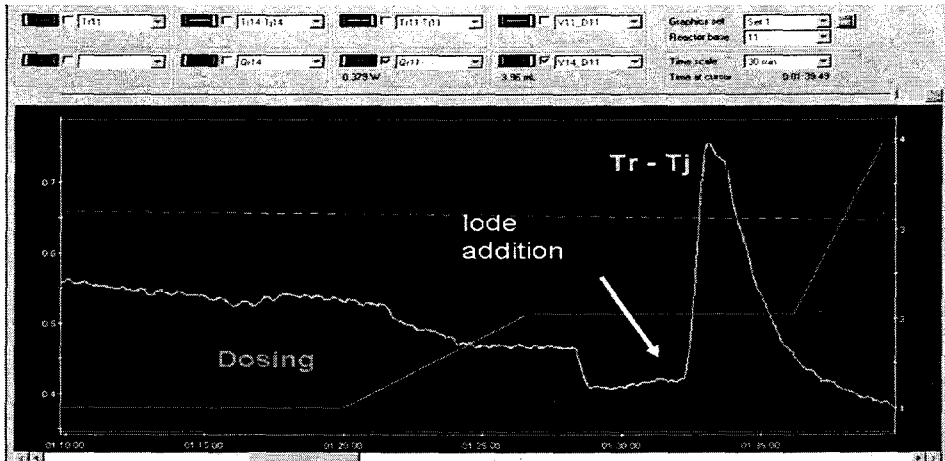


Fig. 2. Iodine effect in Grignard Reaction

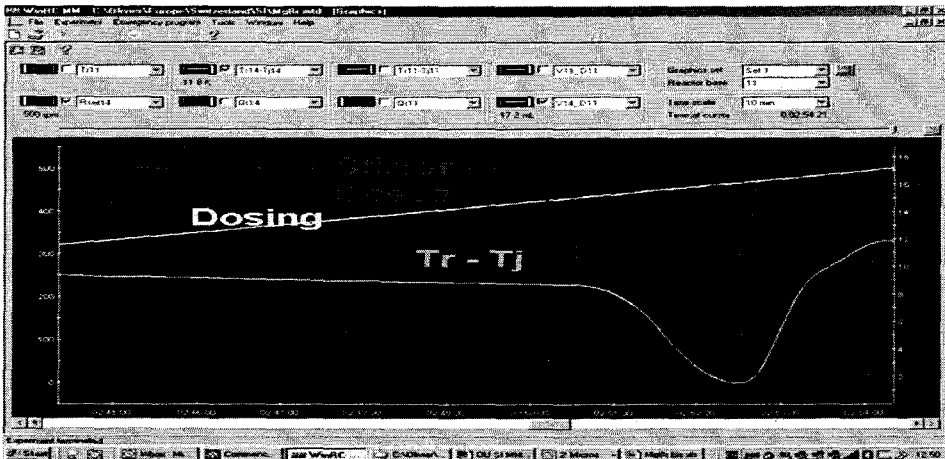


Fig. 3. Mixing effect after switching off the stirrer

### 참고문헌

1. 김관응 등, "화학반응공정의 반응인자 및 열거동 평가(I)", 연구원2005-95-567, 한국산업안전공단(2005).
2. 이근원 등, "화학공정에서의 반응폭주 위험성 평가기법", 한국화재·소방학회 춘계 학술논문집, pp.242-247(2003).
3. CSB(Chemical Safety and Hazard Investigation Board) : "Hazard Investigation-Improving Reactive Hazard Management", Report No.2001-01, (2002).
4. Pierre R. and Oliver U., "Investigation of a Grignard Reaction at Small Scale", Application Note, Mettler Toledo GmbH, pp.1-14(2004).