



## 폭주반응에 의한 사고사례 고찰



안형환

충주대학교 안전공학과

### 1. 서론

화학공장에서 발생하는 중대산업사고(major industrial accident)는 그 영향이 공장내부에만 국한되지 않고 인근 지역의 주민들과 환경에까지 치명적인 영향을 미친다. 이러한 중대산업사고의 원인은 여러 가지가 있을 수 있으나 발열화학 반응공정에서 발생될 수 있는 폭주반응도 그 중 하나이다.

폭주반응에 의한 중대산업사고(major industrial accident)의 대표적인 사례로는 인도의 보팔(Bhopal)에서 methylisocyanate 누출사고와 이탈리아의 세베소(Seveso) 폭발사고를 들 수 있으며 보팔 사고의 경우 사망자수가 2,000명 이상이었고, 20,000명 이상이 부상하였으며, 세베소 사고의 경우 막대한 환경피해를 입혔다.

일반적으로 폭주반응은 발열 화학반응에서 유입량, 냉각제 온도, 유속, 농도 등과 같은 조작변수중 하나에서 작은 변화가 생길 때 반응기 내부 및 출구 온도가 크게 증가하는 현상으로 반응기 내부에 증기압 상승, 몰수 증가, 열팽창 등에 의해 높은 압력이 발생될 수 있으며 이러한 현상은 변수 민감도가 원인이 되며 화학공장의 여러 공정에서 발생할 수 있다.

이와 같은 폭주반응에 대해서 현재 선진국을 중

심으로 사고사례 연구는 물론 발열량의 정량화 방법 연구나 발열량의 모델링 연구가 활발히 진행되고 있으나 국내의 경우 폭주반응에 의한 사고사례에 대한 구체적인 연구는 물론 발생 통계 또한 거의 없는 실정이다. 따라서 본 고찰에서는 외국의 폭주반응에 의한 사고사례를 중심으로 주요 발생 공정 및 원인을 파악하고, 폭주반응에 미치는 변수를 고찰하고자 하였다.

### 2. 회분식 반응기에서 폭주반응에 의한 사고사례

1989년에 영국에서 보고되어진 폭주반응에 의한 사고분석 자료를 살펴보면 1962년부터 1987년까지 회분식 반응기에서 발생한 189건의 산업사고를 화학공정, 주요 원인 그리고 산업별로 구분하여 폭주반응에 가장 민감한 화학공정과 주요 원인에 대하여 분석하였다.

#### a. 화학공정별 사고현황

화학공정별 사고현황의 경우에는 실제 사고사례가 189건이었으나 이 중에서 134건만이 그 발생공정을 파악되었다. 그 중에서 중합반응 공정에서 발생한 사고가 64건으로서 전체 사고의 약 48%로 가장 높은 비율을 차지하고 있으며, 니트로화 반응은 15

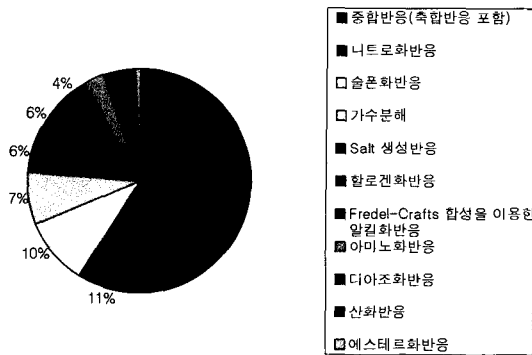


그림 1. 화학공정별 사고발생 비율

건으로 11%, 술폰화 반응은 13건으로 10% 그리고 가수분해반응은 10건으로 7%의 순으로 발생되었다. 화학공장의 사고가 발생한 11개의 화학공정별 발생 비율은 [그림 1]과 같다.

### b. 원인별 사고현황

폭주반응 사고의 원인을 화학반응 및 열화학적 원인, 원료물질 품질관리 실패, 온도제어 실패, 혼합 실패, 반응물 또는 촉매의 잘못 주입, 유지보수 실패 및 인적오류로 분류하고 사고사례 169건에 대해서 분석하였다. 이 중에서 화학반응 및 열화학적 원인, 반응물 또는 촉매의 잘못 주입 또한 온도제어 실패에 의한 사고가 전체 사고의 약 60%를 차지하고 있으며 각각에 대한 발생 비율을 [그림 2]에 나타내었다.

화학반응 및 열화학적 원인에 의해 발생한 사고는 34건으로 세부적인 사고 원인으로는 반응기의 냉각용량 및 반응열의 인식오류, 생성혼합물의 분해, 불안정하고 충격에 민감한 부산물의 생성, 모든 반응물을 반응초기에 동시 첨가, 의도되지 않은 Oxidation이 Nitration 대신에 발생, 반응물들이 너무 고농도에서 반응수행 등이 있으며 이 중에서 반응기의 냉각용량 및 반응열의 인식오류, 생성혼합물의 분해, 불안정하고 충격에 민감한 부산물의 생성에 의한 사고가 21건이었다.

반응물 또는 촉매의 잘못 주입에 의해 발생한 사고는 35건으로 세부적인 사고 원인으로는 과량투입, 너무 빠른 첨가, 첨가순서 부적절, 물질의 이상, 주입 불충분 등이 있으며 이 중에서 과량투입에는 촉매과량투입, 측정 장치 결함, 반응혼합물의 전체 용적 부적절 및 반응기 냉각용량 부적절, 반응물의 혼합비율 부적절이 속하였다. 또한 과량투입과 너무 빠른 첨가에 의한 사고가 20건이었다.

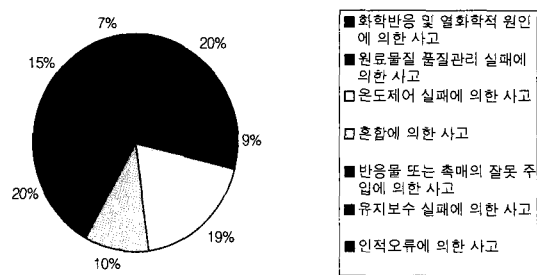


그림 2. 원인별 사고발생 비율

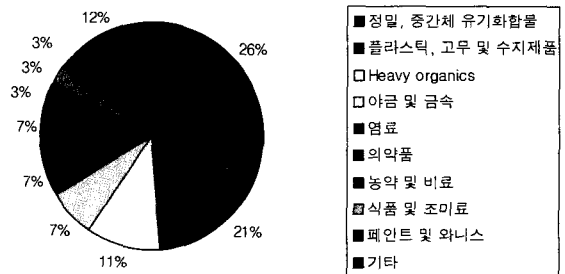


그림 3. 제품제조업종별 사고발생 비율

온도제어 실패에 의해 발생한 사고는 32건으로 세부적인 사고 원인으로는 스팀 압력제어 실패 또는 스팀 가열지속, 반응온도를 모니터링하는 probe의 위치 부적절, 온도제어 시스템 결함, 냉각수 부족, 온도계 또는 온도기록기의 계측오류 등이 있으며 이 중에서 스팀 압력제어 실패 또는 스팀 가열지속, 반응온도를 모니터링하는 probe의 위치 부적절, 온도제어 시스템 결함에 의한 사고가 19건이었다.

### c. 제품제조업종별 사고현황

폭주반응에 의한 사고발생이 정밀, 중간체 유기화합물제조업과 플라스틱, 고무 및 수지제품제조업이 총 189건의 사고발생 중에서 92건이 발생하여 전체 47%를 차지하였다. 각각에 대한 발생 비율을 [그림 3]에 나타내었다.

## 3. 중합공정의 사고사례

1998년에 일본에서 보고되어진 자료는 NSRI (National Safety Research Institute), Ministry of Labor, Japan, TNO, HSE(Health and Safety Executive)의 사고사례 중에서 중합공정에서의 사고사례를 분석하여 발표하였다. 조사된 사고는 1956에서 1996년까지 84건으로 사고의 형태가 폭주반응, 화재, 누출, 폭발로

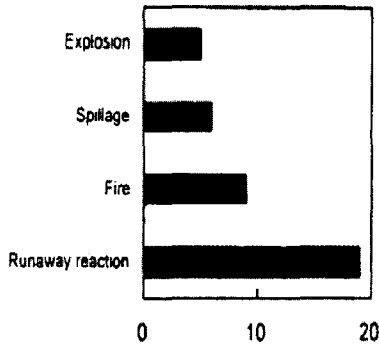


그림 4. 중합반응에서의 사고형태

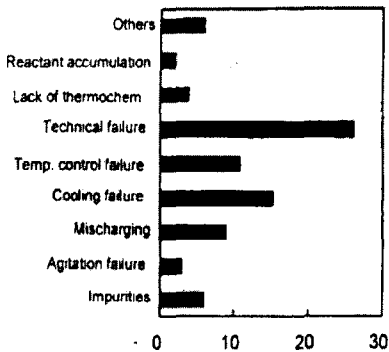


그림 5. 중합반응에서의 사고원인

발생되었으며 분석 보고한 자료에 의하면 폭주반응 사고가 가장 많았으며 화재, 누출, 폭발 순으로 나타났다. 또한 초기사고 원인으로 불순물, 교반 실패, mischarge, 냉각 실패, 온도제어 실패, 기술적 오류, 열화학적 지식 부족, 반응물 축적, 기타로 분류하였으며 이 중에서 기술적 오류는 밸브 성능저하, 주입 라인 막힘, 반응기와 vent 라인, vent 시스템 오류, 제어 시스템 실패를 포함하는 것으로써 가장 많은 사고원인으로 나타났으며, mischarging은 원료가 과도하게 투입되거나 다른 원료가 투입되는 것으로써 폭주반응 또는 화재 및 누출사고의 원인이 되며 냉각 실패와 온도제어 실패가 26건으로 많은 사고를 나타내었다. 이와 같은 중합공정에서의 사고결과와 원인을 [그림 4]와 [그림 5]에 나타내었다.

#### 4. 폭주반응에 영향을 미치는 변수

폭주반응은 엔탈피의 변화량이 클수록 또한 반응 후의 발생 가스량이 많을수록 위험성이 증가하게 된다. 발열반응에서 반응열에 의해 반응물이 가열될

표 1. parameters of exothermic and runaway reactions

Categories	Parameters
Thermodynamic	Reaction energy
	Adiabatic temperature is crease
	Specific quantity of gas generated
	Maximum pressure in a closed vessel
Kinetic	Reaction rate
	Rate of heat production
	Rate of pressure increase in a closed vessel
	Adiabatic time to maximum rate
	Apparent activation energy
	Initial temperature of detectable exothermic Reaction
Physical	Heat capacity
	Thermal conductivity

경우 사고사례에서와 같이 냉각시스템 및 반응기 내의 온도제어가 부적절한 경우에는 반응속도가 온도에 따라 지수함수적으로 상승하므로 에너지 방출속도가 상승하여 결국 폭주반응을 일으킨다. 그러로 반응속도에 영향을 미치는 요소는 반응위험성과 관련하여 아주 중요하며 반응속도에 있어서 반응물의 비율과 농도의 영향은 사고사례에서와 같이 반응물의 비율 및 농도의 부적절로 인한 사고가 발생되었다.

Smith는 반응물에 대한 폭주반응과 열분해에 영향을 미치는 인자를 열역학적 변수와 반응속도론적 변수 및 물리적 변수 등으로 분류하여 설명하였으며 [표 1]에 나타내었다.

#### 5. 결과 및 고찰

회분식 반응기에서 폭주반응은 중합반응 공정에서 가장 많이 발생되었으며 사고의 가장 주된 원인으로 화학반응 및 열화학적 원인, 반응물 또는 촉매의 잘못 주입 또한 온도제어 실패를 들 수 있으며 정밀, 중간체 유기화합물제조업과 플라스틱, 고무 및 수지제품제조업에서 많은 사고가 발생하였다.

또한 중합반응에서의 사고 원인으로 기술적 오류, 냉각실패와 온도제어 실패가 주된 원인으로 나타났다. 이러한 중합반응은 일반적으로 발열반응이고, 반응물의 점도가 반응의 경로 때문에 심하게 증가될 수 있으므로 냉각기의 고장 또는 전원 공급중단에 의한 교반기의 중단의 경우에, 발열반응은 반응기내의 물질이 가열되는 것에 의한 원인이 되어 자가가속되어 질 수 있다. 즉, 반응속도는 온도에 대한 지수함수이며 온도상승에 대해 반응속도는 비례적으로 상승하는데 반하여 냉각을 위한 열전달은 온도에

대해 대수함수이기 때문에 화학공정 위험인 폭주반응이 일어날 수 있으며, 그 결과로 급격한 온도상승과 온도상승에 의한 반응물 및 생성물이 열분해로 몰수 증가에 의한 압력상승이 일어날 수 있다. 이와 같이 원하지 않는 반응은 대기압에서 화재, 폭발, 그리고 독성 누출을 유발하며 중합반응에서의 폭주반응은 온도, 발열개시, 자촉매 개시, 열전달, 반응물의 증기화와 기타 다른 인자들에 의해 의존되어 진다.

### 참고문헌

- 1) Crowl, D. A. and Lauvar, J. F., "Chemical Process Safety : Fundamentals with Application", Prentice-Hall Inc., New York (1990).
- 2) Smith D. W., "Runaway Reaction and Thermal Runaway", Chemical Engineering, 13 Dec. 79~84 (1982).
- 3) J. A. Barton and P. E. Noland, "Incidents in the Chemical Industry due to Thermal-Runaway Chemical Reactions, Hazards X: Process Safety in Fine & Speciality Chemical Plants", IChemE Symp. No. 115, 3~18 (1989).
- 4) Uchida T. et. al., "Hazard of Radical Polymerizations-Thermokinetic Investigation of Styrene Polymerization Methods", J. Chem. Eng. Japan, 31(6) 960~968 (1998).
- 5) Plantkowski K., K. H. Reichert, "Short Stopping of Runaway Methyl Methacrylate Polymerizations", Chem. Eng. Tech., 22(12) 1035~1038 (1999).
- 6) Kammel U. et. al., "Control of Runaway Polymerization Reactions by Injection of Inhibiting Agents-a Contribution to the Safety of Chemical Reactors", Chem. Eng. Sci., 51(10) 2253~2259 (1996).