



벌크 중합법에 의한 폴리스티렌 중합공정의 열적위험성

†한인수 · 이정석 · 이근원

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원
(2013년 7월 16일 접수, 2013년 8월 19일 수정, 2013년 8월 19일 채택)

Thermal Hazards of Polystyrene Polymerization Process by Bulk Polymerization

†In-Soo Han · Jung-Suk Lee · Keun-Won Lee

Occupational Safety & Health Research Institute, KOSHA
104-8 Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-380, Korea
(Received July 16, 2013; Revised August 19, 2013; Accepted August 19, 2013)

요 약

본 연구에서는 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 폭주반응에 대한 열적 위험성을 가속속도열량계(ARC)와 소규모 반응열량계(MM)를 이용하여 평가하였다. 당해 중합공정은 반응온도 120 °C ~ 130 °C 로 운전되어야 하며, 130 °C 이상의 반응온도에서는 반응 생성물의 급격한 점도 증가로 인하여 반응기의 온도제어 실패에 따른 폭주반응의 위험성이 존재하였다. 또한 당해 중합공정의 반응온도(120°C ~ 130 °C)에서 공정운전 초기에 반응기의 냉각실패가 발생할 경우 폭주반응으로 인해 반응기의 온도와 압력이 각각 30 ~ 50분 이내에 약 340 °C, 5.3 bar 까지 급격히 상승하여 반응기의 파열판이 파열되거나 반응기가 폭발할 수 있는 열적 위험성이 높게 나타났다.

Abstract - The aim of this study is to assess thermal hazards of polystyrene polymerization process by bulk polymerization with accelerating rate calorimeter(ARC) and Multimax reactor system(MM). From this study, we found out that the polymerization process should be operated at reaction temperature of 120 °C ~ 130 °C. At reaction temperature over 130 °C, there was a runaway reaction hazard due to the temperature control failure following a viscosity increase of reaction products. With a cooling failure of a reactor in the early stage of process operation at the reaction temperature (120°C ~ 130 °C), there was a high thermal hazard of burst of a reactor's rupture disk or explosion of a reactor caused by the rapid rise of temperature and pressure to 340 °C, 5.3 bar respectively within 30 - 50 minutes.

Key words : polystyrene polymerization process, thermal hazard, cooling failure, reaction temperature, runaway reaction, TMR

I. 서 론

폴리스티렌은 스티렌 모노머의 부가중합(addition polymerization)에 의하여 제조되어지며, 중합방법에는 용액 또는 벌크 중합법(solution or bulk polymeri-

zation), 유화 중합법(emulsion polymerization), 현탁 중합법(suspension polymerization)이 있다. 현재 생산되어지는 대부분의 폴리스티렌은 용액 또는 벌크 중합법에 의하여 생산되어지고 있다[1].

2011년 8월 울산광역시 소재 ○○(주) 울산공장 폴리스티렌(polystyrene) 제조공정에서 정기보수 후 시운전 중에 중합조의 폭주반응(runaway reaction)으로 인한 압력상승으로 파열판이 파열되면서 파열판의

†Corresponding author:buck75@kosha.net

Copyright © 2013 by The Korean Institute of Gas

토출배관으로 다량의 유증기가 분출되어 증기운을 형성한 상태에서 증기운 폭발이 발생한 후 화재가 발생이 전 공정으로 전파되어 근로자 8명이 부상을 입고 폴리스티렌 제조공정이 반파되는 사고가 발생하였다. 사고원인은 정비보수기간 응축기 청소(cleaning) 작업 후 응축기의 냉각수 측에 들어간 공기 또는 이물질이 완전히 제거하지 않은 상태로 운전하여 냉각수 회수배관 최상부에 에어포켓(air pocket) 또는 이물질이 체류하고, 이로 인해 응축기에 냉각수가 원활히 흐르지 못해 중합조의 온도조절 실패로 폭주반응(runaway reaction)이 발생한 것으로 추정되었다[2].

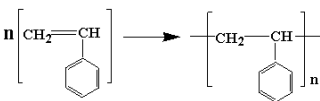
본 연구에서는 2011년 8월 울산광역시 소재 ○○(주) 울산공장 폴리스티렌(polystyrene) 제조공정에서 발생한 증기운 폭발의 근본적 원인인 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 폭주반응에 대한 열적 위험성평가를 단열열량계의 일종인 가속속도열량계(Accelerating rate calorimeter:ARC)와 소규모 반응열량계의 일종인 Multimax reactor system(MM)을 이용하여 실시하고, 그 결과를 관련 사업장 등에 제공함으로써 폴리스티렌 중합공정의 폭주반응에 의한 동종 화학사고 예방 및 안전확보에 기여하고자 한다.

II. 실험

2.1. 연구 대상공정의 개요

순수한 스티렌모노머(styrene monomer)와 중합억제제인 에틸벤젠(ethyl benzene)을 부피비로 88:12로 혼합하여 중합조에 투입한다. 열에 의한 개시반응이 일어나는 반응온도까지 중합조의 온도를 서서히 승온시킨 후 원하는 물성에 따라 일정시간 체류시간을 유지시켜 폴리스티렌(polystyrene)을 제조한다.

폴리스티렌의 중합반응은 열에 의해 라디칼(radical)이 생성되는 개시반응, 생성된 라디칼에 모노머가 연속적으로 부가되는 성장반응, 그리고 재결합 등에 의해 성장 라디칼이 활성을 상실하여 반응이 정지되는 종결반응으로 이루어진다. 중합반응식은 다음과 같다.



2.2. 실험 장치 및 방법

2.2.1. 가속속도열량계(ARC)

중합억제제인 에틸벤젠의 투입량에 따른 반응 혼합물의 열 안정성(thermal stability) 실험에 사용된 가

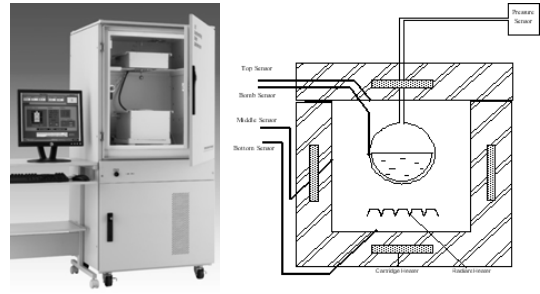


Fig. 1. Photography of ARC.

속속도열량계(ARC)는 단열열량계로 영국의 THT사에서 제작한 실험장치로 Fig. 1에 나타내었다.

가속속도열량계는 단열조건에서 물질의 열 안정성을 측정하는 장비로 발열개시온도, 시간에 따른 온도 및 압력의 변화, self-heating rate, TMR(time to maximum rate) 등을 측정할 수 있다. 시료가 투입되는 bomb의 용량은 10 ml이며 재질은 Hastelloy, Titanium 등 다양하다. 장치의 운전모드는 Heat-Wait-Seek이며, 발열의 detection sensitivity는 0.01 °C/min 또는 0.02 °C/min를 사용한다. 단열열량계에서 얻어지는 모든 측정값들은 bomb의 열손실(thermal inertia)을 반영하기 위하여 열손실인자(phi factor)를 사용하여 보정되어야 한다. 식 (1)과 식 (2)에 의하여 열손실인자(phi factor)와 최종온도를 구할 수 있다[3].

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

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

가속속도열량계를 이용한 중합억제제인 에틸벤젠의 투입량에 따른 열 안정성에 대한 실험방법 및 조건을 Table 1에 나타내었다.

2.2.2. Multimax reactor system(MM)

반응온도의 변화에 따른 열적특성 조사에 사용된 MutiMax reactor system은 스위스 Mettler Toledo사에서 제작한 소형 반응열량계의 일종으로 Fig. 2에 나타내었다. 이 장치는 4개의 개별적인 소형반응기 블록이 들어 있는 반응기 박스(reactor box)와 고압반응 시스템, 상압반응 시스템, 원료투입 시스템, pH 제어 및 추적 시스템 등으로 구성되어 있다. 반응기 내의 교반기는 pitched paddle type으로서 교반속도는 0 ~ 1500 rpm 까지 조정이 가능하다. 반응기 내의 온도는 반응기 내부온도(T_r)와 자켓 측 온도

Table 1. Experimental conditions and methods for thermal stability in ARC

Bomb material	Hastelloy	
Temperature range	30 °C ~ 450 °C	
Operation mode	Heat-Wait-Seek	
Heat step temperature	5 °C	
Thermal detection sensitivity	0.02 °C/min	
wait time	5min	
volume ratio (total 5.5 ml)	styrene monomer	ethyl benzene
	88	12
	91	9
	94	6
	100	0

Table 2. Experimental conditions and methods for thermal hazard in MM

Reactor material	Hastelloy	
Agitator type	Pitched paddle	
Agitator speed	600 rpm	
Reaction temperature	110, 120, 130, 140 °C	
Heating rate	1 °C/min	
Reaction time	5 hr	
volume ratio (total 40 ml)	styrene monomer	ethyl benzene
	88	12

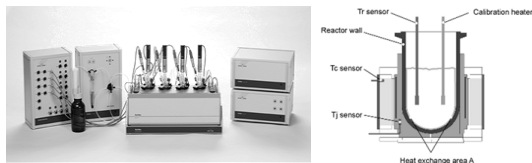


Fig. 2. Photography of MM.

(T_j)를 측정하여 제어한다. 냉각은 냉매를 사용하고 가열은 전기적 가열 시스템을 사용한다. 이때 자켓의 온도 범위는 0 °C ~ 180 °C이다. 상압반응기의 재질은 유리이며 용량은 50 ml이다. 4개의 반응기를 동시에 작동시킬 수 있으므로 반응인자에 대한 열적 특성 조사

등에 유용하게 사용될 수 있는 실험장치이다[4].

열량은 반응물과 자켓의 온도차($T_r - T_j$)를 측정하고 calibration heater에 의해 측정된 총괄열전달계수(U)와 열교환면적(A)을 이용하여 계산되어진다.

Multimax reactor system을 이용한 반응온도의 변화에 따른 열적 위험성에 대한 실험방법 및 조건을 Table 2에 나타내었다.

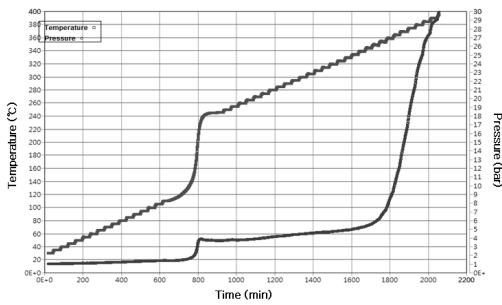
III. 결과 및 고찰

3.1. 냉각실패에 따른 열적 위험성

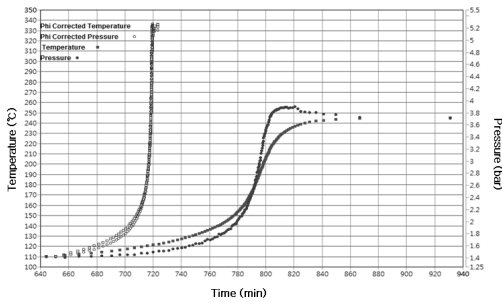
스티렌모노머와 중합억제제인 에틸벤젠을 표준운전조건의 부피비(88:12)로 혼합한 반응 혼합물을 단열열량계의 일종인 가속속도열량계(ARC)를 이용하여 열 안정성 실험을 수행하여 폴리스티렌 중합공정의 냉각실패에 따른 열적 위험성을 평가하였다. 반응 혼합물의 열 안정성 실험 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3은 시간에 따른 반응 혼합물을 담고 있는 bomb의 온도와 압력 거동을 보여주고 있다. 특히 Fig. 3(a)는 실험범위 전체에서 bomb의 온도 및 압력 거동을 나타낸 것이고, Fig. 3(b)는 반응 혼합물의 발열이 발생한 부분에서의 온도와 압력을 나타낸 후 이를 열손실인자(phi factor)를 적용하여 보정된 값을 나타낸 그래프이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 반응 혼합물의 발열개시온도(onset temperature)는 약 111.2 °C로 측정되었으며, 최종온도(final temperature)와 최종압력(final pressure)은 발열이 시작된 후 약 200분 후에 각각 약 243.8 °C와 약 3.9 bar에 도달하는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이 bomb의 열손실(thermal inertia)을 반영하기 위하여 측정값에 열손실인자(phi factor)를 적용할 경우 반응 혼합물의 발열이 시작된 후 약 73분 후에 최종온도와 최종압력은 각각 약 333.6 °C와 약 5.3 bar까지 증가된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 반응 혼합물의 온도와 TMR(Time to maximum rate)의 관계를 나타낸 그래프이다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 발열개시온도인 111.2 °C에서의 TMR은 약 73분으로 나타났다. 이는 반응 혼합물의 중합반응이 열 개시반응에 의하여 시작되고 약 73분 후에 반응 혼합물의 온도 상승속도가 최대인 지점에 도달한다는 것을 의미한다. 또한 반응 혼합물의 온도가 120 °C, 130 °C, 140 °C일 경우 TMR은 각각 50분, 30분, 20분으로 나타났다. 이는 열 개시반응으로 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 반응온도가 120 °C ~ 140 °C일 경우 공정운전 초기에 반응기의 냉각실패는 반응 혼합물의 순간적인 폭주반응



(a) T and P behavior in experimental range



(b) Phi corrected T and P

Fig. 3. Temperature and pressure as a function of time in ARC.

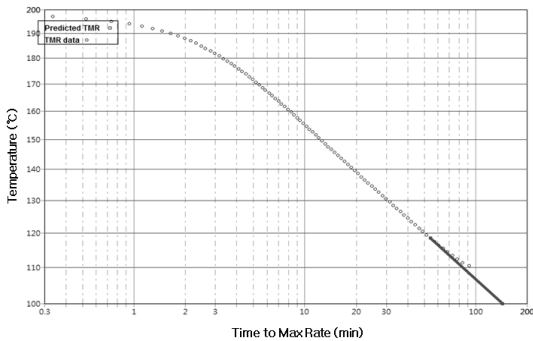


Fig. 4. Relations with TMR and T.

으로 인하여 20~50분 이내에 최악의 상황이 발생한다고 할 수 있다. 안전상의 관점에서, 반응공정의 TMR은 24시간 이상이 되면 안전하다고 할 수 있으며 8시간 이하가 되면 위험성이 크다고 할 수 있다 [5].

표준운전조건으로 혼합된 반응 혼합물의 열 안정성 실험결과로부터 당해공정은 공정운전 초기에 반응

기의 냉각실패가 발생할 경우 50분 이내에 반응기의 온도와 압력은 각각 333.6 °C와 5.3 bar까지 급격히 상승하여 폭발반응에 의한 열적 위험성이 매우 크다고 할 수 있다.

3.2. 중합억제제 투입량에 따른 열적 위험성

중합억제제인 에틸벤젠의 투입량이 반응기의 냉각 실패에 따른 열적 위험성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 표준운전조건으로 투입되는 에틸벤젠의 양을 감소시키면서 조제된 반응 혼합물을 가속속도열량계(ARC)로 수행한 열 안정성 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

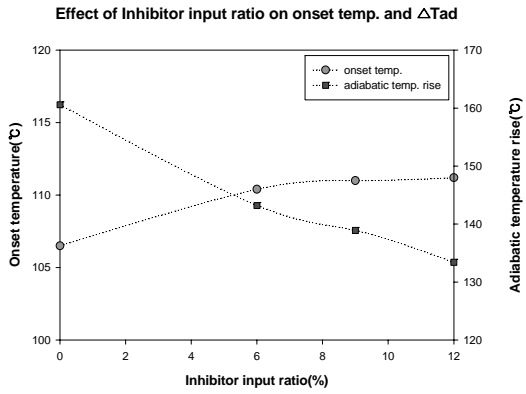
Fig. 5(a)에서 볼 수 있듯이 중합억제제인 에틸벤젠의 양이 표준운전조건인 12 %에서 감소할수록 발열 개시온도(onset temperature)는 낮아지고 단열온도 상승(adiabatic temperature rise)은 증가하는 것으로 나타났다. 발열개시온도는 에틸벤젠의 투입량이 표준운전조건인 50 % 이상이 될 경우 110 °C ~ 111 °C로 나타났으나, 에틸벤젠이 전혀 투입되지 않은 경우에는 106.5 °C로 나타났다. 또한 단열온도상승은 에틸벤젠의 투입량이 표준운전조건인 50 % 이상이 될 경우 133 °C ~ 143 °C로 나타났으나, 에틸벤젠이 투입되지 않은 경우에는 160.5 °C로 단열온도상승의 증가 정도가 더 높게 나타났다. 이는 중합억제제인 에틸벤젠이 투입되지 않을 경우가 반응기의 냉각실패에 따른 열적 위험성이 더 크다는 것을 의미한다.

Fig. 5(b)에서 볼 수 있듯이 최종온도(final temperature)와 최대온도상승속도(Maximum temperature rate)는 에틸벤젠의 투입량이 감소할수록 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 중합억제제인 에틸벤젠의 투입량이 감소할수록 폴리스티렌 중합반응의 중합도가 증가하고 반응속도가 빨라지기 때문이라고 할 수 있다.

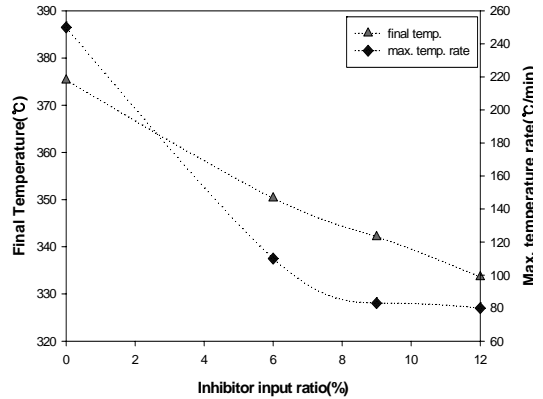
Fig. 5(c)에서 볼 수 있듯이 최종압력(final pressure)은 에틸벤젠의 투입량이 증가할수록 조금씩 증가하는 반면에 최대압력상승속도(maximum pressure rate)는 에틸벤젠의 투입량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 중합억제제인 에틸벤젠의 투입량이 감소할수록 폴리스티렌의 중합도가 증가하여 증기로 변하는 스티렌노모머의 양이 감소하기 때문에 최종압력이 감소한다고 할 수 있으며, 반면에 반응속도는 증가하여 압력상승속도가 증가한다고 할 수 있다.

Fig. 5(d)에서 볼 수 있듯이 반응 혼합물의 발열개시온도(onset temperature)에서 TMR(time to maximum rate)은 중합억제제인 에틸벤젠이 투입되지 않았을 경우에 70분으로 가장 낮았고, 에틸벤젠이 투입

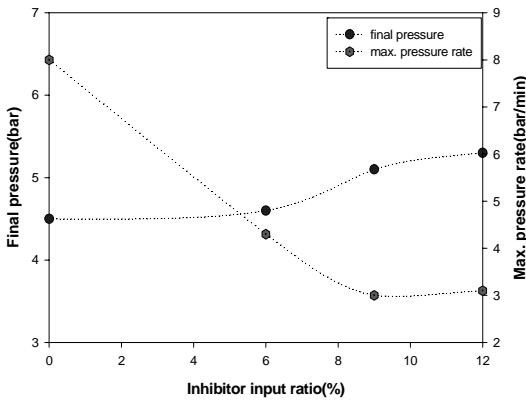
벌크 중합법에 의한 폴리스티렌 중합공정의 열적위험성



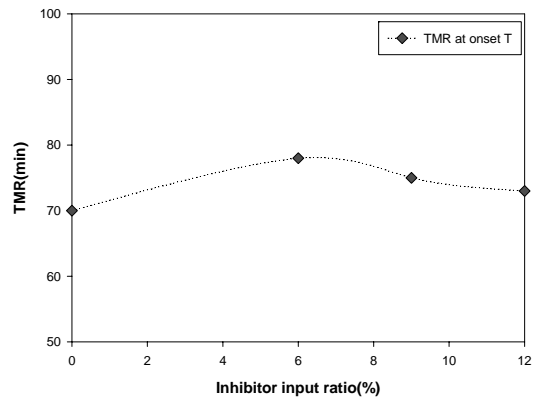
(a) Effect of inhibitor input ratio on onset T and ΔT_{ad}



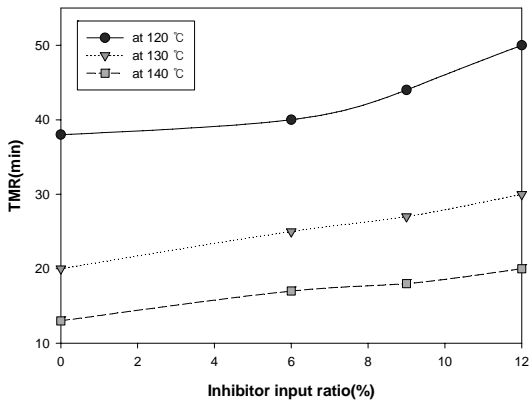
(b) Effect of inhibitor input ratio on final T and max. T rate



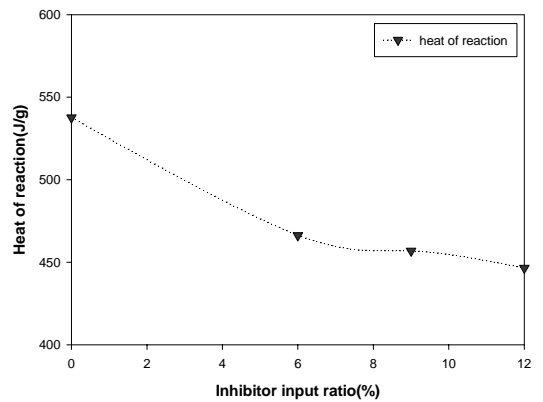
(c) Effect of inhibitor input ratio on final P and max. P rate



(d) Effect of inhibitor input ratio on TMR at onset T



(e) Effect of inhibitor input ratio on TMR



(f) Effect of inhibitor input ratio on heat of reaction

Fig. 5. Results of thermal stability on reaction mixture in ARC.

되었을 경우에는 표준운전조건까지 투입량이 증가할수록 TMR은 78분, 75분, 73분으로 서서히 감소하는 것으로 나타났다. 이는 에틸벤젠이 투입되지 않았을

경우 발열개시온도가 106.5 °C로 가장 낮지만 반응속도가 빨라 TMR이 가장 낮게 나타나는 것으로 사료되며, 에틸벤젠이 표준운전조건의 50%에서 표준운

전조건까지 투입되었을 경우에는 투입량의 증가에 따라 발열개시온도가 110.4 °C, 111.0 °C, 111.2 °C로 증가하여 TMR이 감소하는 것이라 할 수 있다.

Fig. 5(e)에서 볼 수 있듯이 120 °C, 130 °C, 140 °C에서의 TMR은 중합억제제인 에틸벤젠의 투입량이 증가할수록 증가하는 것으로 나타났다. 이는 에틸벤젠의 투입량이 증가할수록 반응속도가 느려지기 때문으로 사료된다. 특히 폴리스티렌 중합공정의 적정 반응온도로 여겨지는 120 °C ~ 130 °C에서의 TMR은 에틸벤젠의 투입량에 따라 20 ~ 50분으로 나타나, 공정운전 초기에 반응기의 냉각실패가 발생할 경우 폭주반응에 의한 열적 위험성이 매우 크다는 것을 보여주고 있다.

Fig. 5(f)에서 볼 수 있듯이 중합억제제의 에틸벤젠의 투입량이 증가할수록 반응열(heat of reaction)은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 에틸벤젠의 투입량이 증가할수록 중합도가 감소하기 때문이라고 할 수 있다. 또한 반응열의 감소는 반응기의 냉각실패 시 단열온도상승과 최종온도를 감소시키고 TMR을 증가시킴으로써 열적 위험성이 낮아진다는 것을 의미한다.

중합억제제인 에틸벤젠의 투입량이 다른 반응 혼합물들의 열 안전성 실험 결과로부터 에틸벤젠의 투입량이 표준운전조건의 50 %까지 감소할수록 열적 위험성은 다소 증가하는 경향을 보이고 있으나 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 그러나 에틸벤젠이 전혀 투입되지 않을 경우에는 열적 위험성이 표준운전조건과 비해 상대적으로 크게 증가하는 것으로 나타났다.

3.3. 반응온도에 따른 열적 위험성

표준운전조건으로 반응억제제인 에틸벤젠이 투입된 반응 혼합물에 대하여 반응온도에 따른 반응기 내의 열적특성을 소형 반응열량계의 일종인 Multimax reactor system을 이용하여 조사하였다. 반응온도는 스티렌모노머의 열 개시반응이 시작되는 110 °C에서부터 10 °C간격으로 140 °C까지 실험을 수행하였다.

Fig. 6(a), (b)는 반응온도 110 °C에서 시간에 따른 반응기 내의 온도거동인 반응물의 온도(T_r), 반응기 자켓의 온도(T_j), 반응물과 자켓의 온도 차($T_r - T_j$)를 나타낸 그래프와 온도차($T_r - T_j$)를 이용하여 계산된 시간에 따른 열 유속(heat flow)를 나타낸 그래프이다. Fig. 6(a), (b)에서 볼 수 있듯이 반응온도 110 °C에 도달한 후 서서히 반응이 진행되다 약 150분 후에 반응속도가 점점 빨라지는 경향을 보여주고 있으며, 최대 열방출속도는 약 30 W/kg으로 나타났다. 이는 급격한 반응이 일어나지 않고 높지 않은 최대열방출속도

로 반응기의 온도제어가 원활하게 이루어질 수 있다는 것을 의미한다.

Fig. 6(c), (d)는 반응온도 120 °C에서 시간에 따른 반응기의 온도거동과 열 유속을 나타낸 그래프이다. Fig. 6(c), (d)에서 볼 수 있듯이 반응온도 120 °C에 도달한 후 서서히 반응이 진행되다 약 50분 후에 반응속도가 점점 빨라지는 경향을 보여주고 있으며, 최대열방출속도는 약 42 W/kg으로 나타났다. 이는 반응온도 120 °C에서 급격한 반응이 일어나지 않고 적당한 최대열방출속도로 반응기의 온도제어 실패에 따른 냉각실패가 발생하지 않는다고 할 수 있다.

Fig. 6(e), (f)는 반응온도 130 °C에서 시간에 따른 반응기의 온도거동과 열 유속을 나타낸 그래프이다. Fig. 6(e), (f)에서 볼 수 있듯이 반응온도 130 °C에 도달되면서 20 W/kg 이상의 열방출속도로 반응이 진행되다 약 80분 후에 최대열방출속도는 60 W/kg로 크게 나타났다. 이는 반응기의 냉각실패 방지를 위해서는 반응기의 냉각용량이 60 W/kg 이상이 되어야 한다는 것을 의미한다. 또한 반응의 중반부 이후에는 반응 생성물의 점도 증가로 인하여 반응기 내의 온도제어가 안정적으로 이루어지지 않는 모습을 보여주고 있다. 이는 반응기의 온도제어 실패로 인한 냉각실패가 발생하여 폭주반응에 대한 열적 위험성이 크다고 할 수 있다.

Fig. 6(g), (h)는 반응온도 140 °C에서 시간에 따른 반응기의 온도거동과 열 유속을 나타낸 그래프이다. Fig. 6(g), (h)에서 볼 수 있듯이 반응온도 140 °C에 도달한 후 약 55 W/kg의 열방출속도로 반응이 진행되는 것으로 나타났으며, 반응온도 초반부에서부터 급격한 반응속도에 의한 반응 생성물의 점도 증가로 반응기 내의 온도제어가 전혀 이루어지지 않는 것으로 나타났다. 실제 산업현장의 반응기 크기에서는 이러한 반응 생성물의 점도 증가에 따른 반응기의 온도제어 실패가 실험에서 보다 현격하게 나타나므로 반응기의 냉각실패에 따른 폭주반응에 대한 열적 위험성이 매우 크다고 할 수 있다.

열 개시반응으로 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정에서 130 °C 이상의 반응온도는 높은 열방출속도와 급격히 증가하는 반응 생성물의 점도로 인하여 반응기의 온도제어가 어려울 것으로 판단되며, 110 °C 이하에서는 너무 느린 반응속도로 인하여 상당히 긴 반응시간이 요구되어 질 것으로 여겨진다. 따라서 당해공정의 반응온도는 120 °C ~ 130 °C가 되어야 하며, 반응온도 130 °C 이상에서 공정운전 초기에 반응기의 냉각실패가 발생할 경우에는 아주 짧은 시간 내에 폭주반응으로 인한 최악의 상황이 발생할 것으로 사료된다.

벌크 중합법에 의한 폴리스티렌 중합공정의 열적위험성

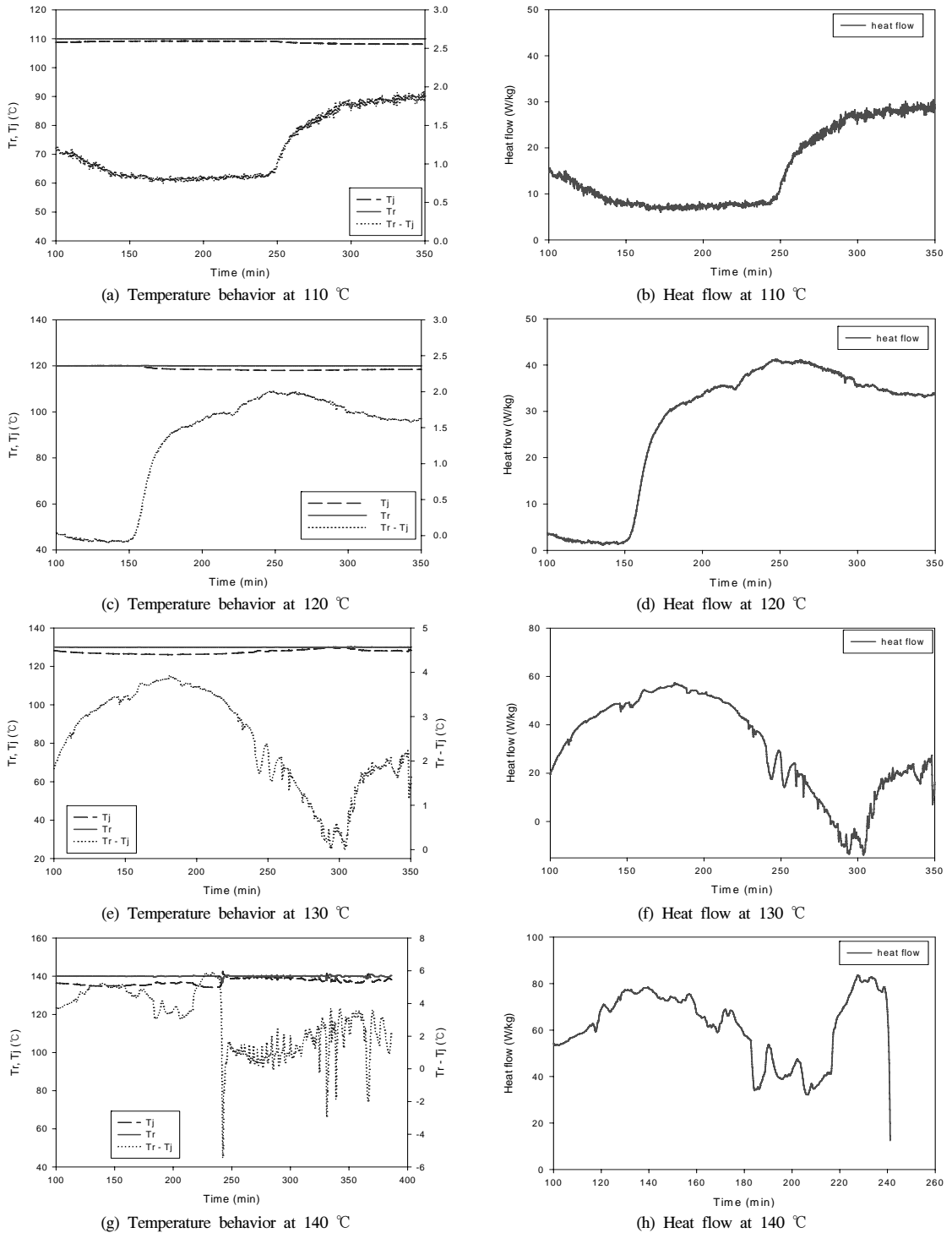


Fig. 6. Effect of reaction temperature on thermal characteristics in MM.

VI. 결 론

본 연구에서는 2011년 8월 울산광역시 소재 ○○(주) 울산공장 폴리스티렌(polystyrene) 제조공정에서 발생한 증기운 폭발의 근본적 원인인 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 폭주반응에 대한 열적 위험성평가를 가속속도열량계(ARC)와 소규모 반응열량계의 일종인 Multimax reactor system(MM)로 실시하여 그 결과를 관련 사업장 등에 제공함으로써 폴리스티렌 중합공정의 폭주반응에 의한 동중화화학사고 예방 및 안전확보에 기여하고자 수행되어졌으며, 얻어진 결론은 다음과 같다.

(1) 열 개시반응으로 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정의 반응온도는 120 °C ~ 130 °C로 운전되어야 하며, 반응온도 130 °C 이상에서는 반응기의 온도제어 실패로 폭주반응에 대한 열적위험성이 매우 크게 나타났다.

(2) 당해 중합공정의 반응온도인 120 ~ 130 °C에서 공정운전 초기에 냉각실패가 발생할 경우 폭주반응으로 50분에서 30분 이내에 반응기의 온도 및 압력이 각각 약 340 °C, 약 5 bar까지 상승하여 반응기의 파열판이 파열되거나 반응기가 폭발할 수 있는 열적위험성이 존재하였다.

(3) 중합억제제인 에틸벤젠의 투입량이 표준운전 조건의 50 %까지 감소할수록 열적 위험성은 다소 증가하는 경향을 보이고 있으나 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 그러나 에틸벤젠이 전혀 투입되지 않을 경우에는 열적위험성이 표준운전 조건에 비해 상대적으로 크게 증가하였다.

(4) 열 개시반응으로 벌크 중합법을 이용한 폴리스티렌 중합공정에서 폭주반응으로 인한 화재·폭발 등의 화학사고를 예방하기 위해서는 공정운전 중 허용 공정온도(130 °C) 이상으로 반응 혼합물의 온도가 상승할 경우에는 자동으로 충분한 양의 중합억제제가 투입될 수 있도록 설비를 갖추어야 한다. 중합억제제의 자동 투입 설비는 반응기의 압력이 상승할

경우를 대비하여 비상시 반응기의 압력을 기준으로 적절한 토출압력을 가진 펌프를 선정하여야 한다.

사용기호

Φ : Phi factor

M_r : Mass of reactant [kg]

M_{cell} : Mass of cell [kg]

c_{pr} : Heat capacity of reactant [kJ/kg · K]

$c_{p,cell}$: Heat capacity of cell [kJ/kg · K]

T_f : Final temperature [°C]

T_0 : Initial temperature [°C]

ΔT_{ad} : Adiabatic temperature rise [°C]

참고문헌

- [1] Sevas Educational Society, Production of polystyrene(process description), http://www.sbiinformatic.com/design_thesis/Polystyrene
- [2] Korea Occupational safety & Health Agency, "Vapor cloud explosion? fire accident" Major accident news letter, KOSHA-CCPS-201102, (2011)
- [3] Wilcock, E. and Rogers, R.L., "A review of the Phi factor during runaway conditions", *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, **10**(5-6), 289-302, (1997)
- [4] HAN, I.S., Lee, K.W., Lee, J.Y., "Characteristics of thermal hazard in methylthioisocyanate synthesis reaction process", *Journal of KOSOS*, **27**(5), 77-87, (2012)
- [5] Francis Stoessel, "Planning protection measures against runaway reactions using criticality classes", *Process Safety and Environmental Protection*, **87**, 105-112, (2009)