

KOSHA GUIDE

P - 65 - 2012

폭주반응에 대비한 파열판 크기 산출에
관한 기술지침

2012. 7.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

○ 작성자 : 한국산업안전보건공단 이 형 섭

○ 개정자 : 한 우 섭

○ 제 · 개정 경과

- 2011년 6월 화학안전분야 제정위원회 심의(제정)
- 2012년 7월 총괄 제정위원회 심의(개정, 법규개정조항 반영)

○ 관련 규격 및 자료

- Chemical Process safety : Fundamentals with Applications, 2nd ED by Daniel A. Crowl/Joseph F. Louvar 2002
- Design for Overpressure and Underpressure Protection : Introduction Reliefs Runaways safegurds.

○ 기술지침의 적용 및 문의

이 기술지침에 대한 의견 또는 문의는 한국산업안전보건공단 홈페이지 안전보건 기술지침 소관 분야별 문의처 안내를 참고하시기 바랍니다.

공표일자 : 2012년 7월 18일

제 정 자 : 한국산업안전보건공단 이사장

폭주반응에 대비한 파열판 크기 산출에 관한 기술지침

1. 목적

이 지침은 반응폭주 등 급격한 압력상승이 우려되는 반응기에 설치하는 파열판의 방출면적(크기)을 산출하는 방법에 관한 기술을 정하는데 목적이 있다.

2. 적용범위

이 지침은 폭주반응이 우려되는 액상-기상(2상 흐름)의 회분식 반응기나 중합 반응기 등에 설치하는 파열판의 크기를 산출하는 방법에 적용한다.

3. 용어의 정의

(1) 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 다음과 같다.

(가) “파열판 (Rupture disc)”이란 입구측의 압력이 설정압력에 도달하면 판이 파열하면서 용기내 유체가 분출하도록 용기 등에 설치된 얇은 판으로 된 안전장치를 말한다.

(나) “폭주반응 (Runaway reaction)”이란 발열반응이 일어나는 반응기에서 진행중에 냉각 실패 등으로 인하여 반응속도 증가로 반응기 내부 온도 및 압력이 급격히 상승하는 이상반응을 말한다.

(다) “자기과열반응 (Self-heating reaction)”이란 발열반응이 일어나는 반응기에서 반응열이 예상값보다 훨씬 높게 생성되는 현상을 말한다.

(라) “지연반응 (Sleeper reaction)”이란 발열반응이 일어나는 반응기에서 반응물을 투입하였으나, 일정시간 반응이 일어나지 않다가 뒤 늦게 급격히 반응이 일어나는 현상을 말한다.

(마) “열량계 (Calorimeter)”란 단열압축(Adiabatic)상태하에서 반응열량 및 압력변화를 측정할 수 있는 실험장치로써, 화학반응 시 잠재적인 위험성을 확인하여 압력방출장치의 방출면적 산출에 활용할 수 있다.

(2) 그 밖에 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 산업안전보건법, 같은 법 시행

령, 시행규칙 및 안전보건규칙에서 정하는 바에 따른다.

4. 폭주반응의 특성

4.1 일반 특성

- (1) 폭주반응은 반응기내에서 급격한 온도상승으로 반응율이 증가되면서 내부압력이 급격히 증가된다.
- (2) 압력은 유기용제나 단위 유기화합물(Monomer)과 같은 휘발성 물질의 반응물이 있으면 증가되며, 반응 생성물 중에 하나가 가스일 경우 증가된다.
- (3) 액상 반응물의 폭주반응 조건하에서 파열판 등 방출장치를 개방할 경우 토출상태는 거품(Foam) 형태로, 액상과 기상이 혼재되어 있는 2상 흐름(Two phase flow)을 된다.
- (4) 반응기내에 있는 휘발성 액체는 방출장치를 통해 토출되는 동안에 기화되거나 발화될 수 있다. 기화는 기화열(Heat of vaporization)에 의하여 에너지로 제거되고 발열 반응에 기인한 온도 증가율은 완화된다.
- (5) 반응기내 폭주반응은 전적으로 단열압축형태와 유사하다.
 - (가) 과압이 발생하면 온도는 증가가 되고, 이 온도의 증가 결과로 인한 반응기내 유체의 현열(Sensible heat)에 기인한 에너지가 축적된다.
 - (나) 반응기내에서 액체의 기화열은 파열판 등 방출장치를 통하여 곧바로 방출된다.

4.2 폭주반응 생성의 원인

4.2.1 자기과열반응 (Self-heating reaction)

- (1) 자기과열반응은 발열반응일 경우 냉각의 실패에 주로 기인하며, 예기치 못한 가열, 과도한 촉매 또는 반응물의 투입에 의하여 발생할 수 있다.
- (2) 또한 운전자 실수로 예정시간보다 빨리 촉매 또는 반응물의 투입으로 발생할 수 있다.

4.2.2 지연반응 (Sleeper reaction)

- (1) 반응물 투입하였으나 혼합이 되지 않아, 반응물이 축적된 상태에서 일정 시간이 지난 뒤에 혼합이 이루어지면서 일시에 반응이 일어 날 수 있다. 이러한 경우 급속히 반응이 진행되면서 폭주반응으로 발전할 가능성이 있다.
- (2) 이는 운전자 실수 등으로 반응물을 투입하면서 혼합기를 작동시키지 않았거나, 초기 반응 시에 요구하는 온도보다 낮은 온도에서 반응물을 투입함으로써 발생할 수 있다.

5. 폭주반응을 대비한 파열판 크기 산출방법

5.1 일반사항

- (1) 반응기내에서 일정한 온도를 유지하기 위해서는(즉 폭주반응을 조절하기 위해서는) 발열반응으로 생성되는 모든 열과 함께 거품 형상의 반응물을 방출장치에서 제거하여야 한다. 따라서, 압력방출장치의 방출면적의 크기(이하 “파열판 크기”라 한다)는 거품형상(액상-기상)으로 토출되는 양을 만족하여야 한다.
- (2) 액상-기상 흐름과 열을 제거하기 위한 파열판 크기는 가스 단일상의 파열판 크기의 2배에서 10배의 크기가 요구된다.
- (3) 폭주반응을 위한 파열판 크기 산출방법은 매우 복잡하다. 파열판 크기 산출방법은 열량계 자료를 활용하는 방법, 산출식을 활용하는 방법 및 단순화된 도표 활용방법이 있다.

5.2 열량계 자료를 활용한 방법

- (1) 다음과 같은 다양한 열량계를 사용하여 폭주반응의 특성을 알아낼 수 있다.
 - (가) 가속속도열량계 (ARC, Accelerating rate calorimeter)
 - (나) 방출구면적산출실험장치 (VSP, Vent sizing package)
 - (다) 반응장치측정 도구 (RSST, Reactive system screening tool)
- (2) 이러한 열량계는 시료의 크기, 용기설계, 자료입수 하드웨어 및 자료 민감성에 따라 각각 활용방법이 다르다. 이러한 열량계를 얻을 수 있는 자료는 최대 자기가열비율, 최대 압력비율, 반응설정온도, 시간변수에 따른 온도와 압력의 변화이다.

(3) 열량계를 활용한 반응열 등을 구하는 방법의 예는 <부록 1>과 같다.

5.3 산출식을 활용한 방법

- (1) 2상 흐름의 파열판 크기를 산출하기 위해서는 우선 파열판에서의 필요한 분출량을 알아야 한다. 이를 위해서는 노즐을 통한 2상의 초크 흐름에 관한 식(1)을 이용한다.

$$Q_m = \frac{\Delta H_V A}{v_{fg}} \sqrt{\frac{g_c}{C_P T_s}} \quad \text{-----} \quad (1)$$

여기서, Q_m = 방출장치를 통한 질량흐름(kg/s)

ΔH_V = 유체의 증발열(kJ/kg)

A = 방출구 면적(m²)

V_{fg} = 기화되는 액체의 비용 (Specifice volume)의 변경값(m³/kg)

C_p = 유체의 열용량(kJ/kg.K)

T_s = 설정압력에서의 유체의 포화온도(°K)

- (2) 질량흐름 (G_T , Mass flux, kg/m².s))는 $\frac{Q_m}{A}$ 로 나타낸다.

$$G_T = \frac{Q_m}{A} = \frac{\Delta H_V}{v_{fg}} \sqrt{\frac{g_c}{C_P T_s}} \quad \text{-----} \quad (2)$$

- (3) 식(2)는 구멍을 통한 2상의 방출에 적용한다. 배관을 통한 2상 흐름에서는 전체 무차원 방출보정계수 Ψ 를 적용한다. 배관에서의 값을 구하기 위해서는 식(2)에 0.9을 반드시 곱해서 산출한다.⁽³⁾ Ψ 값은 배관 길이가 0인 경우 1이고, 배관 길이가 길어질수록 감소한다.

- (4) 이를 식(2)에 대입하여

$$G_T = \frac{Q_m}{A} = 0.9\Psi \frac{\Delta H_V}{v_{fg}} \sqrt{\frac{g_c}{C_P T_s}} \quad \text{-----} \quad (3)$$

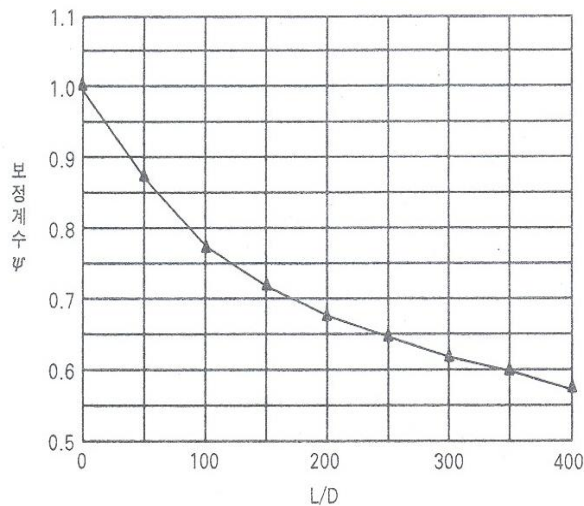
- (5) 식(2)를 더욱 계산하기 편리하게 하기 위하여 식(3)은 포화상태에서는

Clausius-clapyron 식으로

$\frac{\Delta H_V}{v_{fg}}$ 를 $T_s \frac{dP}{dT}$ 로 표현한다.

(6) 이를 식(3)에 대입하면

$$G_T = 0.9\psi \frac{dP}{dT} \sqrt{\frac{g_c T_s}{C_P}} \quad \text{-----} \quad (4)$$



<그림1> 배관내에서 2상 흐름의 보정계수 ψ

(7) 식(4)을 좁은 구간의 흐름으로 가정하여 식(4)를 미분하면 식(5)을 구할 수 있으며, 이 식으로 파열판에서의 필요 분출량을 산출한다.

$$G_T \cong 0.9\psi \frac{\Delta P}{\Delta T} \sqrt{\frac{g_c T_s}{C_P}} \quad \text{-----} \quad (5)$$

여기서, ΔP = 과압(Overpressure, MPa)

ΔT = 과압에 상응하는 온도상승(°K)

(8) 따라서 이에 필요한 파열판 크기는 식(5)를 다시 식(3)에 대입하여, 동적 에너지수치로 해석하면 식(6)로 계산할 수 있다.⁽³⁾

$$A = \frac{m_o q}{G_T \left[\sqrt{\frac{V}{m_o} T_s \frac{dP}{dT}} + \sqrt{C_v \Delta T} \right]^2} \text{-----}(6)$$

여기서, m_o = 반응기내에 들어있는 물질의 전체 질량(kg)

q = 단위질량당 발열량의 방출속도(kJ/kg.s)

V = 용기의 부피(m^3)

C_v = 액체 열용량(kJ/kg.K)

- (9) 여기서, 식(6)의 분자부분은 반응기내 열을 제거하는 것을 나타내고, 분모 부분은 열을 흡수하는 것을 나타낸다. 분모의 첫 번째 항은 방출장치로 2상으로 제거되는 에너지이며, 두 번째 항은 과압에 기인하는 온도상승으로 흡수되는 에너지이다.

- (10) 발열반응에 의한 열유입량 q 는 기본적인 반응속도자료나 방출구면적 산출실험장치(VSP)를 사용하여 식(7)과 같이 구한다.

$$q = \frac{1}{2} C_v \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_s + \left(\frac{dT}{dt} \right)_m \right] \text{-----}(7)$$

여기서, $(dT/dt)_s$ 는 설정압력(Set pressure)에서 온도상승속도이고, $(dT/dt)_m$ 는 최대압력(Maximum turnaround pressure)에서의 온도상승속도이다. 둘 다 실험에서 얻는다.

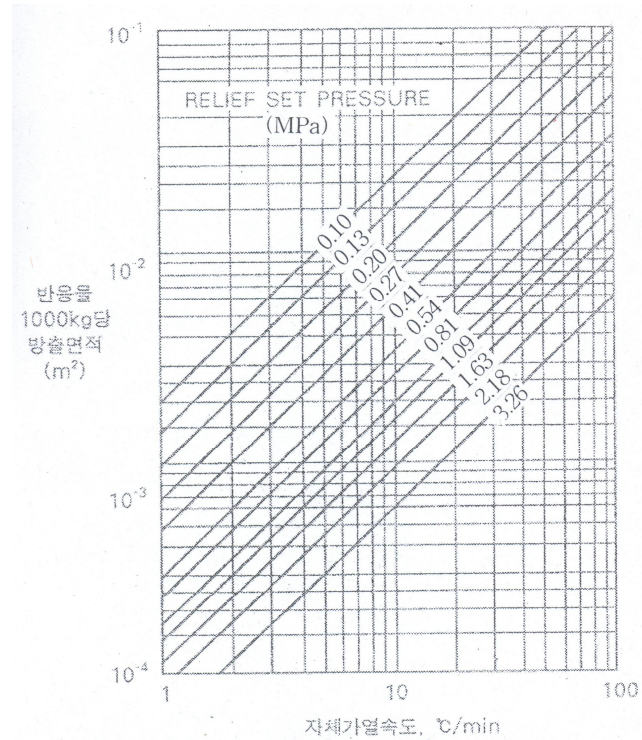
- (11) 식(7)은 다음과 같은 가정을 전제로 한다.

- ① 균질한 거품 방출형태이다.
- ② 질량흐름 G_T 는 방출하는 동안 변화가 적어야 한다.
- ③ 단위질량당 반응열 및 q 는 상수로 취급한다.
- ④ 물리적 특성치인 C_v , ΔH_v , 및 V_{fg} 은 일정하다.
- ⑤ 반응은 파열판 등 폭주반응을 완화할 수 있는 반응기에서 일어난다.

5.4 단순화된 도표 활용 방법

- (1) 2상 흐름의 반응기의 압력방출에 필요한 파열판 크기를 도표를 활용하여 구할 수 있다.⁽⁴⁾
- (2) <그림 2>에서는 파열판 크기(면적)은 온도상승속도, 설정압력 및 반응물의 질량에 의하여 간단히 구할 수 있다. 이 도표는 반응물 1000 kg을 기준으로 하여 L/D가 400

으로 방출보정계수 Ψ 를 0.5로 적용한 것이다⁽⁵⁾. 따라서 실제 적용시에는 <그림1>의 L/D에 따른 Ψ 를 다시 보정을 한다.



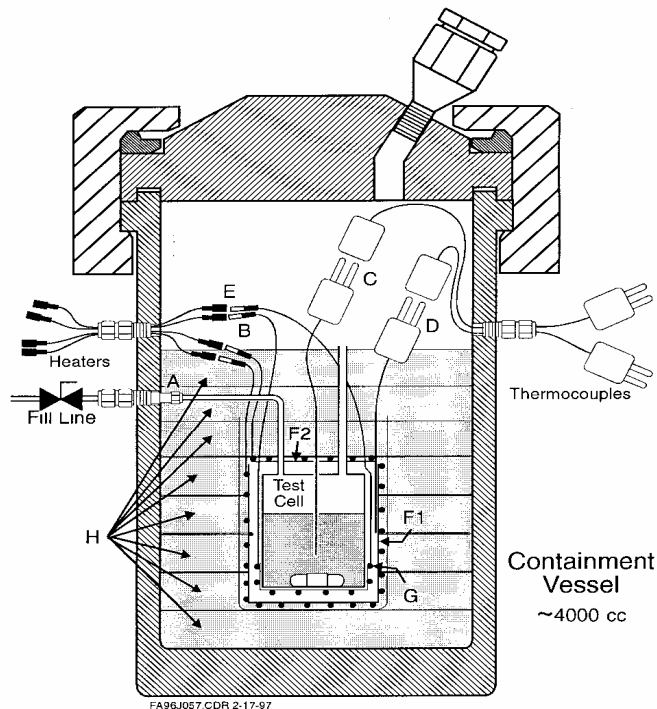
<그림 2> 2상 흐름에서 파열판 크기를 정하기 위한 산출도표

<부록 1>

방출구면적 산출 실험장치로 반응열을 구하는 실험방법

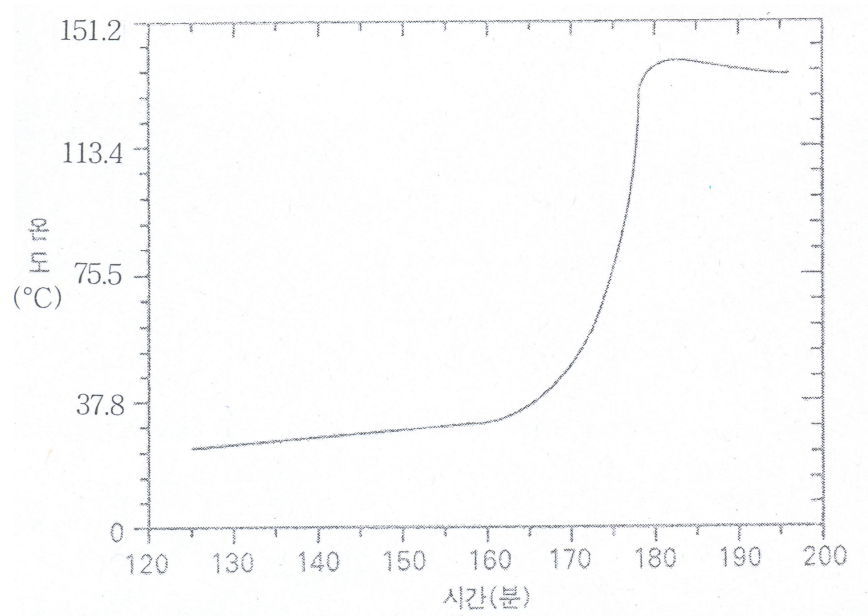
<부록 그림 1>은 방출구면적산출실험장치(VSP)의 삽화이다. 실험방법은 적은 양(30~80 mg)의 시료를 얇은 벽(Tin- walled)의 반응기내 시료용기에 놓고, 직렬 히터로 폭주 반응조건에 이루도록 시료온도를 높인다. 폭주반응이 일어나는 동안 VSP의 반응기내부 압력과 본 용기의 내부압력을 균형을 유지시켜주어 반응기내 시료용기가 과열되는 것을 막는다.

이 열량계에서 구한 자료는 <부록 그림 2>와 <부록 그림 3>과 같다. 과열판 크기를 산출하기 위해서는 반응기의 과열판 설정압력에서 온도상승속도(dT/dt)와 과압(ΔP) 상응하는 온도상승(ΔT)와의 관계이다. 열량계는 시료의 양과 조성을 알고 있으므로 온도에 대한 시간자료로부터 반응열을 구할 수 있다.

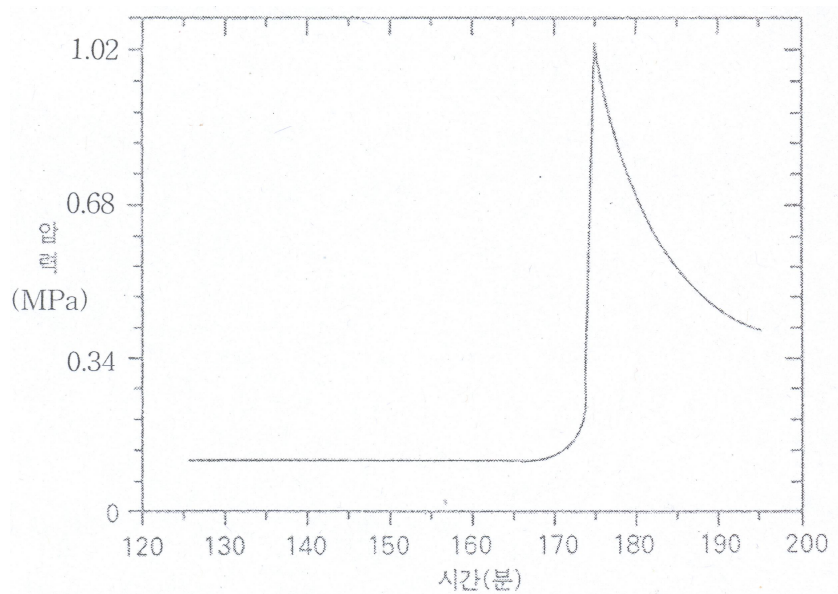


- | | |
|-----------------------------------|----------------------------|
| A - Fill Line Attachment | E - Test Cell Heater Plugs |
| B - Guard Heater Plugs | F1 - Guard Heater, Bottom |
| C - Test Cell Temperature (TC) | F2 - Guard Heater, Lid |
| D - Guard Heater Temperature (TC) | G - Test Cell Heater |
| | H - Insulation Disks |

<부록 그림 1> 방출구면적산출실험장치(VSP)



<부록 그림 2> VSP를 사용하여 구한 폭주반응 온도자료



<부록 그림 3> VSP를 사용하여 구한 폭주반응 압력자료

<부록 2>

계산식에 의한 파열판 크기 산출의 예

<예제>

스티렌모노머 13.16 m³ 이 충전되어 있는 반응기내에서 70 ℃까지 가열된 후 단열 중합 반응이 일어났다. 이 반응기의 최대허용압력(MAWP)는 5 bar 이다. 아래 주어진 자료를 활용하여 방출면적 및 직경을 구하시오. 파열판 설정압력과 최대압력은 각각 절대압력으로 4.5 및 5.4 bar이다.

<필요자료>

1. 반응물 질량(m₀) = 9,500 kg
2. 설정온도(T_s) = 209.4 ℃ = 482.5 °K
3. 최대온도(T_m) = 219.5 ℃ = 492.7 °K
4. VSP로부터 구한 자료
 - 가. (dT/dt)_s = 29.6℃/min(0.493 °K/s)
 - 나. (dT/dt)_m = 39.7℃/min(0.662 °K/s)

5. 물리적 특성치

물리적 특성치	설정압력(4.5 bar)에서 수치	최대압력(5.4 bar)에서 수치
v _f (m ³ /kg)	0.001388	0.001414
v _{fg} (m ³ /kg)	0.08553	0.07278
C _p (kJ/kg °K)	2,470	2,514
ΔH _v (kJ/kg)	310.6	302.3

<풀이>

본문 식(6)을 이용하여 방출속도 q를 구한다.

$$q = \frac{1}{2} C_V \left[\left(\frac{dT}{dt} \right)_s + \left(\frac{dT}{dt} \right)_m \right] \text{-----(7)}$$

C_v=C_p로 가정하면,

$$q = 1.426 \text{ kJ/kg.s}$$

본문 식(3)으로 질량흐름(G_T)를 구한다. L/D=0, Ψ = 1.0으로 가정한다.

$$G_T = \frac{Q_m}{A} = 0.9\psi \frac{\Delta H_V}{v_{fg}} \sqrt{\frac{g_c}{C_P T_S}} \text{-----(3)}$$

KOSHA GUIDE
P - 65 - 2012

$$G_T = 3,043 \text{ kg/m}^2\cdot\text{s}$$

본문 식(6)를 이용하여 파열판 크기(면적)을 구하면 다음과 같다.

여기서, $\Delta T = 492.7 - 482.5 = 10.2 \text{ }^\circ\text{K}$ 이다.

$$A = \frac{m_o q}{G_T \left[\sqrt{\frac{V}{m_o}} T_s \frac{dP}{dT} + \sqrt{C_V \Delta T} \right]^2} \text{-----}(6)$$

$$A = 0.084 \text{ m}^2$$

<부록 3>

도표를 활용한 파열판 크기 산출의 예

<예제>

<부록 2>의 반응설비에 대한 파열판 크기를 본문 <그림 2>을 활용하여 구한다. 설정온도에서의 온도상승속도는 $29.6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이다. 설정압력은 $4.5\text{ kg}/\text{cm}^2$ 이므로 이를 psia로 산출하면 65.3 psia가 된다. 본문 <그림 2>로부터 반응물 1,000 kg당 필요한 방출면적은 약 $1.03 \times 10^{-2}\text{ m}^2$ 이다.

그러므로, 파열판 크기(면적)은

$$A = (1.03 \times 10^{-2} / 1,000\text{ kg}) \times 9,500\text{ kg} = 0.098\text{ m}^2$$

<부록 2>에서와 같이 식으로 산출한 파열판 크기(면적)보다 약간 크다.