

KOSHA GUIDE

P - 53 - 2012

발열반응 공정의 사고 예방 및 방호에
관한 기술지침

2012. 7.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

○ 작성자: 김 나 영

○ 개정자 : 한 우 섭

○ 제 · 개정 경과

- 2010년 10월 화학안전분야 제정위원회 심의(제정)
- 2012년 7월 총괄 제정위원회 심의(개정, 법규개정조항 반영)

○ 관련 규격 및 자료

- INDG-254, "Chemical reaction hazards and the risk of thermal runaway", 1997
- HSG-143, "Designing and operating safe chemical reaction process", 2000

○ 기술지침의 적용 및 문의

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

공표일자: 2012년 7월 18일

제 정 자: 한국산업안전보건공단 이사장

발열반응 공정의 사고 예방 및 방호에 관한 기술지침

1. 목적

이 지침은 발열반응 공정을 설계하고자 할 때 공정의 위험성을 파악한 후 이를 제거하거나 경감시키기 위한 예방 및 방호 대책에 필요한 사항을 제시하는데 그 목적이 있다.

2. 적용범위

이 지침은 발열반응 공정을 설계하는 단계에서 위험을 확인하고 그 예방과 방호대책을 마련할 때 적용한다.

3. 용어의 정의

(1) 이 기술지침에서 사용되는 용어의 뜻은 다음과 같다.

(가) “폭주반응 (Runaway reaction)”이라 함은 반응속도가 지수 함수적으로 증대되어 반응 용기 내부의 온도 및 압력이 비정상적으로 상승하여 반응이 과격하게 진행되는 현상을 말한다.

(나) “위험과 운전분석 (HAZOP study, Hazard and operability study)”이라 함은 공정에 존재하는 위험요인과 공정의 효율을 떨어뜨릴 수 있는 운전 상의 문제점을 찾아내어 그 원인을 제거하는 방법을 말한다.

(다) “결함수 분석기법 (FTA, Fault tree analysis)”이라 함은 사고의 원인이 되는 장치의 이상이나 고장의 다양한 조합 및 작업자 실수 원인을 규명하는 방법을 말한다.

(2) 그 밖에 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 특별한 규정이 있는 경우를 제외하고는 「산업안전보건법」, 같은 법 시행령, 같은 법 시행규칙 및 「산업안전보건기준에 관한 규칙」에서 정하는 바에 의한다.

4. 발열반응 공정의 설계 시 고려사항

(1) 발열반응 공정을 설계하는 경우 공정에 사용되는 화학반응과 그 공정에 대하여 아래의 사항을 검토하도록 한다.

(가) 위험한 원료와 중간체 및 부산물을 제거하기 위하여 대체할 수 있는 화학반응이 있는지 여부

(나) 덜 위험한 원료로 대체 가능한 지 여부

(다) 저장탱크 내 위험한 물질의 재고량을 최소화하였는지 여부

(라) 위험물질을 처리하는 모든 공정장치의 재고량을 최소화하도록 설계하였는지 여부

(마) 위험한 물질을 이송하는 배관의 길이가 최소화되도록 공정장치를 위치하였는지 여부

(바) 덜 위험한 원료로부터 위험한 반응물이 생성되는지 여부

(사) 낮은 온도에서 열거나 높은 온도에서 불안정한 물질을 함유한 장치에 최고 한계 온도의 열매 또는 최저 한계온도의 냉매를 사용하는 것이 가능한지 여부

(아) 촉매를 사용하여 반응조건을 완화할 수 있는지 여부

(자) 공정장치의 설계압력이 공정에서 생성되는 최고압력보다 크도록 설계하였는지 여부

(차) 운전자 실수에 의해 위험한 상황이 벌어지는 것이 불가능하거나 어렵도록 장치를 설계하는 것이 가능한지 여부

(카) 위험물의 근접설치로 인한 부정적인 영향을 제거하거나 줄일 수 있도록 공정지역이 설치되었는지 여부

(타) 반응물의 축적이 감소되도록 반회분식공정으로 수정할 수 있는지 여부

(파) 반응기를 가열하거나 대기온도 이하에서 운전해야 하는 경우 운전실패가 주위에 미치는 영향을 고려하였는지 여부

(2) 화학반응공정의 위험한 상황을 대비하여 아래와 같은 추가의 안전조치가 필요하다.

(가) 예방(Preventive) 대책 - 위험한 상황이 일어날 수 있는 가능성을 줄임

(나) 방호(Protective) 대책 - 위험 상황 발생 후의 결과를 축소시킴

5. 예방대책

5.1 일반사항

(1) 일반적인 예방대책은 공정의 안전운전의 한계와 관련이 있다. 즉 설계된 화학반응을 제어하는 것으로 아래와 같다.

(가) 온도

안전한 온도와 원하지 않는 발열반응이 시작되는 온도 사이의 안전 여유 시간을 확보하여야 한다. 온도제어 실패(냉각 실패)로 인한 사고는 <부록>의 사고사례를 참조한다.

(나) 반응물 추가

잘못된 반응물의 추가 방지. 또는 올바른 반응물을 너무 일찍/늦게/많이/적게 추가 되는 것을 방지하여야 한다. 반응물의 올바르지 못한 공급으로 인한 사고는 <부록>의 사고사례를 참조한다.

(다) 교반

교반기나 펌프의 작동이 너무 늦거나 중단되거나 순환이 되지 않거나 잘못된 속도로 운전되는 경우의 발생 현상을 예측하여 예방 및 방호 대책을 수립하여야 한다.

(라) 기타 변수

압력, 농도, 전도도, pH 등 반응을 제어하는 데 사용하는 변수를 제어하여야 한다.

(2) 설계 및 절차 작성 시에 인터락과 비상운전정지 등과 같은 안전대책을 적용하도록 한다.

5.2 반응속도 제어

- (1) 반응 속도의 제어방법에 따라 열수지에 영향을 줄 수 있다.
- (2) 회분식 공정은 모든 반응물이 함께 존재하므로 냉각이라든가 어느 하나가 잘못되었을 경우 제어할 수 없는 단점이 있으므로 사고결과의 영향을 최소화하기 위해서는 예방대책이 필요하다.
- (3) 반응이 진행되는 동안 서서히 반응물이 추가되는 경우는 반회분식공정으로, 이 경우 반응속도는 반응물의 추가속도와 온도 같은 변수로 제어한다.
- (4) 대부분의 경우 반응물의 추가를 중지한다고 해도 반응이 완전히 중단 되지는 않는 데 이는 축적된 반응물에 의해 반응이 지속되기 때문이며 온도도 증가할 수 있다. 이런 축적효과를 줄이기 위해서는 반응물의 추가속도와 반응속도 사이의 균형을 유지하여야 한다.
- (5) 반응기에서 미반응물질의 축적이 적은 경우 반응혼합물이 안전하지 않은 온도에 도달할 수 없으므로 온도와 추가속도를 제어하는 것이 가능하다. 이 경우 적절한 운전 조건을 결정하기 위해 등온열량계를 사용하는 것이 좋다.
- (6) 폭주반응을 야기할 수 있는 교반의 누락과 같은 공정의 오작동을 감지하여 적절히 대처한다.
- (7) 반응물 추가의 중지는 발열폭주반응의 가능성과 미반응물질의 축적이 증가되는 것을 방지한다. 미반응물질의 축적 감소로 완전한 반응제어를 하는 것이 가능하지 않지만 방호(예로 비상압력을 방출하는 안전변의 단면적)의 수준을 감소시킬 수 있으므로 이를 적절하게 활용하여 미반응물질의 축적을 제어한다.
- (8) 반응기 검사를 실시하여 공정에서의 미반응물질의 축적을 줄인다.

5.3 완벽성 있는 공정제어

- (1) 예방대책은 운전자의 판단과 조치를 유용하게 적용할 수 있다. 그러나 이런 형태의 접근은 다음과 같은 변수들의 신뢰도에 영향을 줄 수 있다.
 - (가) 작업의 복잡성
 - (나) 시스템 설계
 - (다) 응답시간

(라) 운전자의 능력

(마) 운전자의 훈련

(2) 자동안전제어시스템을 설계할 때에는 위험을 유발할 수 있는 중요한 시퀀스가 무엇 인지를 고려해야 하고 체계적인 방법을 사용하여야 한다. 이런 형식의 분석에는 위험 과 운전분석(HAZOP study), 결함수 분석기법(FTA) 등이 유용하다.

(3) 제어의 실패로 인해 심각한 재해를 유발할 수 있는 곳의 제어시스템은 높은 수준의 완벽성이 필요하다.

(4) 반회분식 공정을 고려하고 반응기 온도에 관한 안전운전의 한계를 잘 정의하여야 한다.

6. 방호대책

(1) 방호대책은 위험의 결과를 완화하는 것으로 다음을 포함한다.

(가) 반응 시스템의 봉쇄

(나) 과열판, 안전밸브, 벤트, 그리고 덤핑(Dumping)

(다) 추가 냉각

(라) 반응 억제

(마) 긴급배출, 급랭

(바) 2차 봉쇄

(2) 방출과 봉쇄를 제외한 방호대책은 보통 제어시스템에 의존하므로 방호대책의 건전성과 제어시스템의 완벽성을 유지하여야 한다.

(3) 폭주반응공정을 이해하고 난 후 적절한 방호대책의 설계가 이뤄져야 한다. 예로 반응기에 비해(혹은 반응생성량에 비해) 작은 벤트는 손상으로부터 반응기를 방호해 줄 수 없다.

(4) 방호대책은 방어의 마지막 단계로 최악의 시나리오에 대한 조치로 설계되어야 한다.

6.2 최악의 시나리오의 평가

- (1) 최악의 시나리오는 최고의 방호시스템이 요구되는 곳에서의 장치의 실패와 공정 오작동의 조합이며 이는 안전을 위한 선택의 근거가 된다.
- (2) 필요한 최악의 시나리오의 특성은 선택된 방호대책에 따라 다르며 다음을 포함한다.
 - (가) 폭주반응에서 최고 열생성 속도
 - (나) 가스 생성의 최고 속도 및 폭주반응에서 압력의 증가 속도
 - (다) 폭주반응이 일어나는 밀폐용기에서의 최고 온도와 압력

6.3 반응 시스템의 봉쇄

- (1) 반응시스템은 폭주반응에 의해 생성된 최고압력에도 견딜 수 있도록 설계하여야 한다.
- (2) 환류 응축기, 충전 용기, 계기의 연결부위, 배관, 샘플 포인트 등과 같이 반응기에 연결된 모든 장치는 반응에 의해 생성되는 최고압력에 견딜 수 있도록 설계하여야 한다.
- (3) 반응물 공급 배관의 경우, 반응기 최고압력이 역류의 원인이 될 수 있는 가능성에 대해서도 고려하여야 한다.

6.4 파열판, 안전밸브, 벤트 및 덤핑

- (1) 파열판이나 안전밸브 또는 벤트는 폭주반응이 일어나는 동안 발생하는 증기나 가스로 인한 상승 압력을 제한하는 방법이다.
- (2) 파열판이나 안전밸브 또는 벤트로부터 방출되는 방출물은 안전하게 방출되어야 한다. 그러므로 반응기의 방출물이 위험하거나 환경에 유해하다면 대기로 직접 방출되어서는 안 된다.
- (3) 이러한 경우 파열판이나 안전밸브 또는 벤트의 방출물은 아래와 같은 시스템에서 처리하여야 한다.
 - (가) 녹아웃 드럼(Knockout drum)

- (나) 켄치 드럼(Quench drum)
 - (다) 플레어 스택(Flare stack)
 - (라) 스크러버(Scrubber)
- (4) 어떤 폐기시스템이든 최악의 시나리오에 대비하여 적절한 크기로 설계하여야 한다.
- (5) 비응축성 가스가 생성되는 시스템에서는 반응기의 압력을 감소시키는 것 보다 반응기 바닥에서의 빠른 방출, 즉 덤핑이 더 효과적인 방법일 수도 있다. 그러나 반응기 상부에 안전밸브나 벤트가 필요한 경우라면 덤핑의 효율이 약화될 수도 있다.
- (6) 과압방출(Overpressure relief)은 다음의 상황에 대처하기 위해 반응시스템에 추가 설치된다.
- (가) 의도되지 않은 압축공기, 질소, 스팀 그 외의 서비스 유체의 시스템 유입
 - (나) 외부 화재로 인해 생성된 증기의 방출
 - (다) 펌핑된 유체의 유입
 - (라) 가열되는 용기의 벤트가 닫힌 경우
- (7) 반응기가 화재로 휩싸일 가능성이 있는 곳에서는 압력방출시스템(Relief system)을 설계할 때 반응물질의 열적 안정성을 고려해야 한다.

6.5 추가 냉각

- (1) 초기단계의 폭주반응을 아래와 같은 추가 냉각으로 제어하는 것이 가능할 수도 있다.
- (가) 환류응축기를 설치한 경우
 - (나) 반응기의 냉각코일이나 자켓에 냉매를 사용한 경우
 - (다) 반응기의 내용물을 외부 열교환기를 거쳐 펌핑하는 경우
- (2) 위의 모든 경우에도 시스템의 신뢰도와 완벽성에 대해 평가하여야 한다.

6.6 반응 억제

- (1) 반응 메커니즘을 차단하는 아래와 같은 반응 억제제를 첨가하면 반응의 억제가 가능할 수도 있다.
 - (가) 촉매의 활성을 없애거나
 - (나) 자유라디칼을 제거하는 물질을 투입
- (2) 이런 시스템을 설계할 때는 최악의 시나리오에서 반응 억제제를 가능한 빨리 투입하고 교반할 수 있는지 주의해야 한다.
 - (가) 교반의 실패가 최악의 시나리오를 야기할 수도 있다.
 - (나) 예로 반응물질이 점성이 크다면 반응 억제제가 적절히 교반되지 않아 반응이 제대로 억제되지 않을 수도 있다.

6.7 긴급배출 및 급랭

- (1) 다량의 냉각액(Cold liquid)을 섞어서 반응속도를 낮출 수 있다. 이는 온도를 낮추거나 반응물의 농도를 희석하여 반응속도를 낮추거나 반응열을 제거하는 열 흡수원으로 이용하려는 것이다.
- (2) 반응기 내부에 충분한 공간이 있는 경우 반응기에 직접 급랭액(Quenching fluid)을 공급하거나 반대로 반응기 내용물을 급랭액이 담긴 용기에 쏟아 부을 수 있다.
- (3) 이 모든 경우의 측정은 반응기의 과압을 피하기 위해 빠르게 진행되어야 한다.

6.8 2차 봉쇄

- (1) 특히 에너지가 큰 물질을 취급할 경우에는 2차 봉쇄를 고려할 수 있다. 이는 반응기의 벤트가 적절하지 못한 경우에 필요하나 고비용이므로 화학공장에서는 거의 사용되지 않는다.

<부록>

폭주반응에 의한 사고 사례

1. 폭발사고사례 A

(1) 사고 개요

반응시스템에 1 차 원료를 투입하고 반응을 촉진시키기 위해 스팀을 투입한 후 반응열을 제어하기 위해 냉각수를 이용해 온도 제어를 하다가 반응폭주로 인해 반응시설이 폭주 압력을 견디지 못해 폭발.

(2) 사고 원인

(가) 발열반응 시 냉각 실패

반응표준시간(승온 단계)을 지키지 않음에 따른 급격한 반응폭주 발생 가능성이 있음.

(나) 원료 공급 비율 오류에 의한 반응폭주

- ① 반응속도에 가장 직접적인 영향을 미치는 화학물질이 의도된 투입 비율의 범위를 벗어나 비정상인 비율로 투입되어 반응속도가 급격히 증가했을 가능성이 있음.
- ② 이러한 상황에서 작업자의 잘못된 판단으로 정상적인 상황과 동일하게 냉각과 환류(Reflux)를 이용하여 발열 제어를 시도함으로써 압력상승을 제어하지 못하고 폭발이 발생하였을 가능성이 있음.

(다) 경화된 수지에 의한 안전장치 미작동

정상반응 시에 발생한 수지가 안전밸브의 시트 면에 침적된 상태에서 장시간이 경과하여 안전밸브 입구에서 개로를 막아버려 반응폭주 시 발생한 이상과압을 정상적으로 배출하지 못하였을 가능성이 있음.

(4) 예방대책

(가) 반응기의 발열반응 시 작업자의 실수 예방

반응기 내에서 발열반응 시 냉각수 공급 실패로 인한 반응폭주를 예방하기 위하여 반응기로 투입되는 냉각수와 반응기의 온도가 연동(Inter-lock)되도록 자동화 시스

템을 구축하는 것이 필요함.

(나) 원료 투입 자동화 설비 설치 등 공정 자동화

원료 투입이나 촉매 투입 시 작업자의 계량 오류로 인한 비정상적인 원료 및 촉매의 투입을 방지하기 위해 원료 투입 배관을 상호 정확한 비율로 투입되도록 하기 위해 비례제어(Ratio Control)가 되도록 시스템을 구성하고 회분식 공정의 특성상 조제법이 다양한 종류의 제품을 안전하게 운전하기 위해서는 분산제어 시스템(Distributed Control System, DCS)을 설치하는 등 회분식 공정을 자동화하는 것이 필요함.

(다) 반응폭주 발생 시 폭주저지를 위한 반응기내 물공급 설비 개선

- ① 반응기에서 폭주반응이 발생하면 폭주반응을 저지하기 위한 가장 좋은 방안으로서 2 kgf/cm^2 의 압력을 가진 물이 반응기에 직접 투입되도록 물공급 배관이 설치되어 있고 운전절차서 및 비상조치계획서에 언급되어 있으나 실제 발열반응이 발생하면 투입되는 물의 압력보다 매우 높은 압력이 형성하게 되어 냉각수 압력(2 kgf/cm^2)으로는 반응폭주 시 투입할 수 없는 상황이 발생하게 됨.
- ② 따라서 비상조치를 위한 폭주저지 방안으로서 고압의 물을 자동으로 투입할 수 있도록 고압의 물을 저장할 수 있는 압력챔버를 설치하고 비상시 즉시 투입할 수 있도록 비상조작스위치를 제어실과 공정에 설치하는 것이 필요함.
- ③ 실제적으로는 운전자들이 발열반응이 발생하면 불량된 제품의 회수율을 높이기 위해 진공펌프를 먼저 가동하면서 온도를 낮추는 방법을 택하고 있어 이를 실패하면 반응폭주로 이어질 수 있는 문제점을 안고 있음.
- ④ 이러한 사고를 예방하기 위해서는 반응기에 온도제어장치를 설치하여 일정 비율 이상의 온도상승이 발생하면 운전자의 개입 없이 즉시 고압의 물이 투입될 수 있도록 설비를 자동화하는 것이 필요함.

2. 폭발사고사례 B

(1) 사고 개요

반응기에서 산화반응 중 갑작스런 반응폭주로 과압이 발생하여 반응기가 폭발하고 2차 화재가 발생

(2) 사고원인 분석

(가) 공정에 대한 사전 위험성평가 미 실시

- ① 사고 공정에 대해 현장 적용실험 전에 예상되는 각종 위험성에 대하여 평가하고 그에 따라 안전대책을 수립하여야 하나 이행하지 않았음.
- ② 반응열량계(reaction calorimeter)와 실험실 실험결과, 해당공정의 반응 초기 및 진행과정에서 온도변화가 많은 것이 관찰되었으며 온도 변화 시 압력증가로 폭발위험성이 잠재하므로 온도 조절에 관한 것이 매우 중요함.
- ③ 실험실 실험에서 사용하지 않은 물질이 현장 적용실험 시 적용하였으며, 반응온도가 70℃이상 상승 시 해당 물질의 증기압이 급상승하여 반응기 전체 압력을 급상승시키는 것에 대한 충분한 검토가 미흡하였음.

(나) 폭주반응에 대한 대책 미수립

정상적인 운전조건 및 온도변화에 따른 조치방법은 사전에 정하여 지시하였으나, 폭주반응 등 온도가 급상승하였을 때의 비상조치 대책은 수립되지 않았음.

(다) 운전자의 교육미흡

- ① 운전자에게는 반응의 위험성, 조치방법, 비상정지절차 등에 대하여 충분한 교육을 실시하여야 하나 이를 실시하지 않아 운전자의 이해가 미흡하여 운전정지 등의 비상조치를 못 함.
- ② 운전방법 및 온도가 상승하면 과산화수소 투입을 중단하고 냉각기를 운전하는 정도의 교육을 실시함.

(라) 파열판 용량 부족

온도 상승 시 냉동기를 정상 가동하였으나 온도조절이 실패하였으며, 반응기에 설치된 파열판의 용량부족으로 압력상승 시 파열판의 작동에도 불구하고 반응기내 압력을 안전하게 방출하지 못함.

(4) 사고방지 대책

(가) 위험성 평가 실시

- ① 위험성평가 등을 통해 그 예방 대책과 비상조치 방안이 강구된 후 안전하게 운전하여야 함.
- ② 물질, 반응조건(온도변화 등)등에 대하여 위험성평가를 실시하여 폭주반응을 예방하고 폭주반응 시 비상조치계획을 수립하여 조치하여야 함.

(나) 폭발반응에 대한 대책수립

- ① 폭발반응 발생 시에 대비하여 반응 억제 방법을 수립하여 시행할 수 있도록 조치하여야 함. (예 : 물 투입 시 반응속도를 측정하여 효과적일 때 물을 공급할 수 있도록 설비 보완 조치 등)
- ② 폭발반응 시 운전자가 운전정지시킬 수 있는 기준을 설정하고 그 기준이 발생하면 즉시 비상조치를 시행하여야 함.

(다) 운전자에 대한 위험성평가 및 비상조치 관련 교육 실시

운전자에게 해당 반응의 위험성, 이상시 조치방법을 교육하고 스스로 판단하여 주반응 발생 시 운전정지 등 비상조치를 할 수 있도록 교육하여야 함.

(라) 적절한 배출용량의 파열판 설치

파열판은 배출용량이 화재폭발 등의 발생 시 소요분출량을 계산하여 적절한 크기의 파열판을 설치하여야 함.