

KOSHA GUIDE

P-132-2013

화학공장의 혼합공정에서 화재 및 폭발
예방에 관한 기술지침

2013. 6.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

○ 작성자 : 한국산업안전보건공단 한우섭

○ 제정 경과

- 2013년 06월 화학안전분야 제정위원회 심의(제정)

○ 관련규격 및 자료

- 化學工業爆發火災防止對策指針策定委員會, "化學工業における爆發火災防止對策指針", 1997
- Frank P. Lees, "Loss prevention in the process industries", 2nd Ed., Butterworth-Heinemann, 1996

○ 기술지침의 적용 및 문의

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

공표일자 : 2013년 7월 19일

제정자 : 한국산업안전보건공단 이사장

화학공장의 혼합공정에서 화재 및 폭발 예방에 관한 기술지침

1. 목적

이 지침은 화학공장의 혼합공정 작업과정에서 발생할 수 있는 위험으로 인해 발생하는 화재 및 폭발 사고를 사전에 파악하고, 예방 및 방호 대책을 강구하는데 필요한 사항을 제시하는데 그 목적이 있다.

2. 적용범위

이 지침은 화학물질을 사용하는 화학공장의 혼합공정에 적용한다.

3. 용어의 정의

(1) 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 다음과 같다

(가) “폭주반응 (Runaway reaction)”이라 함은 일정한 반응조건 하에서 제어가 불가능할 정도로 반응속도가 지수함수적으로 증가하여 화재 및 폭발로 이어지는 반응을 말한다.

(나) “이상반응 (Abnormal reaction)”이라 함은 정상적인 반응조건에서 벗어나서 본래 목적 이외의 예기치 못한 반응이 일어나거나 설계단계에서 예측하지 못한 물질이 생성하거나, 축적 또는 혼입하여 일어나는 원인불명의 반응을 말한다.

(다) “혼합위험성(Mixing hazard)”이라 함은 2종류 이상의 물질이 혼합하거나 접촉에 의하여 발화나 폭발을 일으키기도 하고, 급격한 분해가스를 발생하기도 하며, 열 및 충격에 대해서 불안정한 물질을 생성하는 위험성을 말한다.

(라) “연속식 반응기 (Continuous reactor)”라 함은 농도, 온도, 압력 등이 시간적인 변화가 없이 반응물질을 일정한 속도로 계속 투입하고 배출하는 반응기로서 원료의 투입과 반응 그리고 생성물의 회수를 동시에 실시하여 조작하는 방식을 말한다.

(마) “회분식 반응기 (Batch reactor)”라 함은 반응기에서 반응생성물을 얻는 경우에 반응기에 원료의 일정량을 투입하고 교반하면서 가열, 냉각 등을 실시하여 반응을 진행시켜 일정량의 생성물을 제조하고 회수하여 1회의 조작을 끝낸 뒤 이를 반복적으로 실시하여 조작하는 방식을 말한다.

(바) “측온도료 (Heat sensitive paint)”라 함은 일정한 온도가 되면 색이 변하는 안료를 사용하여 만든 것으로서 도막 중에 안료를 포함시켜 일정한 온도에서 변색에 의해 온도를 측정할 수 있기 때문에 각종 기기의 과열표시 신호용으로 이용되고 있는 특수도료를 말한다.

(사) “분산제어시스템 (Distributed control system)”이라 함은 교환기 제어부를 분산된 개개의 독립된 회로로 구성하는 것으로서 공정 시스템을 제어하거나 모니터링 하는 것에 의해 공정 자동화를 실현시키고자 하는 방식을 말한다.

(2) 기타 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 특별한 규정이 있는 주요 물질의 경우를 제외하고는 「산업안전보건법」, 같은 법 시행령, 시행규칙 및 「산업안전보건기준에 관한 규칙」에서 정의하는 바에 따른다.

4. 혼합공정의 위험에 따른 안전대책

4.1 일반 사항

- (1) 화학물질은 물성을 확인하고, 혼합위험이 있는 물질과 같은 장소에 보관하지 않는다.
- (2) 화학물질의 사용은 적정량으로 제한하고 불필요한 양은 보관하지 않는다.
- (3) 원재료 등이 입하했을 때에는 조성, 품질, 입하량 등이 발주한 것과 차이가 없는지를 확인한다.
- (4) 사용 화학물질의 물성은 MSDS 등으로 확인한다.
- (5) 보관기간이 지난 화학물질은 적절하게 폐기하거나 다시 그 물질의 성상을 확인하고, 보관기간 연장이 가능한지를 검토한다.
- (6) 부식성 물질의 보관에는 내식성 용기를 사용한다.
- (7) 화학물질의 보관용기가 개방되어 있지 않은지 또는 파손되지 않았는지 정기적으로

체크한다.

- (8) 화학물질을 옥외에 보관하는 경우는 시트 등을 사용하여 우천에 의한 대비를 확실하게 하고, 팔레트 등을 사용하여 지면과 접촉되지 않도록 한다.
- (9) 저장된 화학물질이 누출된 경우에는 누출물질을 충분히 희석하여 배출할 수 있는 조건을 갖추도록 한다.
- (10) 혼합공정설비의 안전밸브와 분출구는 퍼지밸브의 전단으로부터 갑자기 내부 유체가 분출할 수 있으므로 방출방향을 주의하여 설치한다.
- (11) 공정이 이상 시에는 어느 정도까지 승온과 승압을 하는지를 고려하고, 그 처리방법을 결정하여 둔다.
- (12) 배관의 막힘 가능성을 고려하여 예방대책을 검토한다.
- (13) 안전밸브는 내부 유체에 적합한 재질로 된 것을 사용하고, 1 년에 1회 이상 분출압력의 검사를 실시한다.
- (14) 안전밸브의 분출구가 통로로 향하지 않도록 하고, 사람의 키 높이 이상으로 설치한다.
- (15) 혼합공정에서 다음의 위험이 예상되는 장치에는 안전밸브를 반드시 설치해야 한다.
 - (가) 화재 등의 열로 인하여 압력용기나 열교환기가 가열되고, 반응 내용물이 팽창하여 압력이 증가하는 경우
 - (나) 고온 영역에서 높은 휘발성 물질이 혼입하여 다량의 증기 발생으로 압력 상승의 우려가 있는 경우
 - (다) 용기나 장치 등의 출구가 어떠한 원인으로 폐쇄되어 유체의 흐름이 멈추어서 압력이 증가하는 경우
 - (라) 자동제어계의 트러블 발생으로 유량, 압력, 온도 등이 제어되지 않아서 압력 상승의 가능성이 있는 경우
 - (마) 폭발성 물질이 용기 내에서 폭발을 일으켜 압력 상승이 일어날 수 있는 경우
 - (바) 냉각수가 정지하여 응축이 멈추면서 압력이 상승할 수 있는 열교환기
 - (사) 비응축성 가스가 축적하여 냉각이 불충분하게 되어 응축 불량이 일어난 결과

시스템 내 온도상승이 우려되는 열교환기

- (아) 튜브의 파손이나 누출로 인해 온도가 서로 다른 유체가 혼합되면서 휘발성이 높은 물질이 증발하여 압력상승이 일어날 수 있는 열교환기
- (15) 파열판은 안전밸브와 병용하여 설치하는데, 내부 유체의 성상, 유량, 공정 전체의 영향 등을 고려하여 결정한다.
- (16) 호흡밸브(Breather valve)는 비교적 저압 또는 대기압에서 사용하는 타워나 탱크 류에 설치하여 본체 내부 압력이 대기압 이하가 되게 함으로써 파괴되는 것을 방지하기 위하여 사용하며, 액화 또는 냉각 용기에 사용하는 경우에는 부압에 대해서도 고려해야 한다.
- (17) 점검작업 시에는 투입과 배출을 중지하고, 질소 퍼지를 완전히 정지하지 않고 미량을 공급한다.
- (18) 점검 시에는 비 스파크형 공구를 사용한다.
- (19) 시스템 다운 시에 온도, 압력 등의 안전하게 정지하는 데에 필요한 정보는 분산 제어시스템(DCS)으로부터 독립적으로 얻을 수 있게 한다.
- (20) 회분식(Batch) 공정은 데이터 입력의 변경 등이 자주 이루어지고 있기 때문에 이중 체크 시스템에 대해서도 검토한다.
- (21) 배치 순서의 운전, 정지의 확인, 비상 정지, 안전장치의 스위치 류 등은 명확하게 구분하여 둔다.
- (22) 정전이 발생 시에는 자동제어장치에 의한 계측, 통제 불능, 냉각 장치 및 교반기 등의 정지에 의한 온도상승이 이상 반응의 원인이 되기 때문에 정전 발생 시의 대응으로 자동제어장치에 예비전원 등을 설치한다.
- (23) 질소, 계장용 공기, 냉각수, 전기 등이 정지하였을 때의 대책으로서 플랜트 설계 시에 사고방지에 필요한 기기에 대한 백업 전원의 확보를 검토한다.
- (24) 예비 전원은 정전 발생 시에 기능이 확실하게 발휘되어야 하므로 이를 위해서는 무정전형 배터리 등의 정기적인 점검과 예비 전원의 정기적인 시운전 등을 실시하고, 기능을 유지 관리하는 것이 중요하다.
- (25) 예비 동력원의 유지 관리를 위해 소화용 디젤펌프 등의 예비 전원은 정기적인 시운전을 실시하고, 전환 조작은 훈련을 통하여 학습해 둔다.

- (26) 정전이 발생 시의 대응으로서 교반기나 방재시설의 순환펌프 등에는 비상용 발전기를 설치하도록 한다.
- (27) 비상용 발전기의 사양은 전원을 정지한 후에 1분간 최대 운전하여 비상시에 필요한 전력에 여유가 있는 정도로 한다.
- (28) 분산제어시스템(DCS), 경보 등의 백업 전원은 무정전형 배터리를 사용한다.
- (29) 정전이 발생 시의 조치로, 정전 시에는 예비전원에 인한 운전정지작업을 실시하고, 예비 동력원을 사용하여 운전을 계속하지 않는다.
- (30) 정전 발생 시에는 반응기는 물론이고, 반응 전후의 원료 공급탱크 및 긴급배출용기에서 이상반응 등에 의한 발열 위험성에 대해서도 검토한다.
- (31) 정전이 해소된 후에 운전 재개는 미리 정해진 절차에 따라 실시하며, 특히 교반기의 재가동에 대해서는 급격한 반응개시 등의 위험이 있기 때문에 작업절차를 준수한다.
- (32) 교반기 등은 기동 전류가 높기 때문에 현장 스위치에 의해 한대씩 기동한다.
- (33) 가연성 가스 등의 불활성 가스 퍼지에 대량으로 질소를 사용하는 공정에서는 압력과 사용량의 확보를 위해 질소 전용 홀더를 설치한다.
- (34) 공기 배관에 질소를 투입할 수 있는 경우도 있지만 계측실 등에 계장용 공기를 공급하고 있는 경우에는 산소 결핍에 주의해야 한다.
- (35) 교반기, 자동제어장치, 긴급차단장치, 긴급배출장치, 냉각수 공급펌프, 외부냉각순환펌프, 가스누설검지경보설비, 경보설비, 비상용 조명설비 등에는 반드시 예비전원을 설치해야 한다.
- (36) 공정장치의 운전자는 온도, 압력, 유량, 액면 등의 운전관리 범위를 정확히 파악하고, 계측기의 지시 상태가 정상인지 여부와 공정 현장에 있는 장치의 지시값과 계측실의 지시값이 일치하는지를 정기적으로 확인하여야 한다.
- (37) 공정 현장에 있는 계기류에는 통상적인 값 이외에 최대값 또는 최소값을 표시하여 지시값이 정상인지의 여부를 알기 쉽게 확인할 수 있도록 한다.
- (38) 액면계의 경우에는 액면계 취출 노즐의 막힘에 의해 지시값이 정상적으로 기능하지 않을 가능성이 있으므로, 주기적인 확인이 필요하다.
- (39) 지시값의 단위 표기가 서로 다른 압력계를 혼재하여 사용하는 것을 금지하고, SI

단위 표기가 되는 압력계를 사용하도록 한다.

- (40) 공정제어에 필요한 중요한 현장의 계측기는 매일 점검한다.
- (41) 운전자가 계기류의 지시 오류를 발견하였을 때에는 단독으로 문제를 처리해서는 안 되며, 정비 또는 교체 업무를 전담하는 담당자에게 의뢰하여야 한다.
- (42) 계기류의 수치를 기록하는 경우에는 반드시 단위를 함께 기록하도록 해야 한다.
- (43) 현장 공정의 압력계 교환은 운전자가 교환하는 것은 가능하지만 계기류의 교체는 계장 전문 담당자가 작업하도록 해야 한다.
- (44) 계기류의 분리작업은 운전자가 계장작업 담당자와 연락을 긴밀히 취하면서 함께 실시해야 한다.
- (45) 공정계기 배관의 내용물을 퍼지하는 경우에는 주위 상황이나 정전기 발생에 주의해야 한다.

4.2 원료 투입

- (1) 화학물질 원료를 반응탱크에 잘못 투입했을 때에는 그 직후의 대응 및 혼합물의 2차 대응조치가 부족한 경우에는 예상치 못한 화재 및 폭발 위험이 있으므로, 주의하여야 한다.
- (2) 혼합액 등의 2차 처리가 필요한 폐액을 받아서 탱크에 저장하는 경우에는 저장물질에 따라 탱크의 재질을 고려하여야 한다.
- (3) 탱크의 내용물을 변경하거나 이를 위해 배관 개조를 할 시에는 혼합 위험물질이 유입되지 않도록 배관 분리를 실시하여야 한다.
- (4) 탱크 내에 수분이 있는 경우에는 저장 전에 물 빼기를 충분히 실시하여야 한다.
- (5) 작업 내용, 입출하 전표, 분석표 등을 참조하여 작업 예정인 화학물질 인가를 확인하여야 한다.
- (6) 작업 항목별로 작업 책임 분담을 명확히 하고, 작업을 구체적으로 구분하여야 한다.
- (7) 저장탱크까지의 라인업을 명확히 하고, 밸브 조작 등에 의해 다른 라인에서의 혼입을 피하여야 한다.

- (8) 탱크에 화학물질 투입 시에는 탱크 내용물과 가능한 한 온도 차이가 나지 않은 상태에서 작업을 실시하고, 위험물을 취급하는 경우에는 접지 및 질소 퍼지 등의 안전대책을 실시하여야 한다.
- (9) 저장탱크 간의 혼합방지를 위해 다른 물질이 들어 있는 탱크 사이의 배관은 원칙적으로 분리하여 두어야 하며, 분리가 불가능한 경우에는 조작금지의 경고 패찰을 붙인 2중 밸브를 탱크 사이에 설치하고, 격리판(Stoppage plate)을 삽입·설치하여야 한다.
- (10) 혼합액이 발생한 경우에는 혼합액의 물성을 파악·평가하고, 그 물성에 따른 재질의 탱크를 준비하여야 하고, 가연성 액체는 정전기 대책과 물리와 펌프를 사용하여 혼합액을 탱크로 이송한다. 만일 혼합에 의해 발열 반응이 일어날 시에는 탱크에 물을 뿌리는 등의 냉각 처리를 신속하게 실시하여야 한다.
- (11) 사전에 각종 혼합액의 발생에 따른 이상반응의 상태를 가정하여 대응방법을 표준화함으로써 신속한 안전대책의 실시가 가능하도록 하여야 한다.
- (12) 물 빼기가 불충분 한 탱크에 100℃ 이상의 열매유를 탱크에 넣으면 보일 오버 현상으로 인하여 탱크로부터 물질이 분출되거나 착화원이 존재하는 경우에는 화재 및 폭발로 이어질 수 있으므로, 주의하여야 한다.
- (13) 장치의 운전정지 시에 시스템 내의 잔류 오일을 고온인 상태에서 경질 성분이 많은 폐유가 저장되어 있던 폐유 탱크에 회수할 때에는 고온 폐유에 노출된 경질유가 탱크에서 증발하여 정전기 등의 착화원이 존재하는 경우에 발화하여 폭발 위험에 주의하여야 한다.

4.3 혼합 반응

- (1) 화학공정의 혼합위험을 방지하고 안전을 확보하기 위해서는 우선적으로 다음의 사항을 확인하고, 필요한 대책을 강구하는 것이 중요하다.
 - (가) 화학물질의 혼합이 고려되고 있지 않지만 혼합될 위험성은 없는지?
 - (나) 혼합 위험성을 인지하고 있어서 관리를 통해 안전하게 조업을 하고 있지만 안전범위를 벗어날 위험은 없는지?
 - (다) 기타 미량 성분의 화학물질의 축적이나 농축 등에 의한 위험이 없는지?
- (2) 사용하고 있는 사업장 내의 모든 화학물질을 열거하고, 그 혼합 위험성을 확인하

며, 예상치 못한 오염의 경우도 포함하여 검토하여야 한다.

- (3) 취급 화학물질의 수에 따라 매트릭스의 크기가 다르므로, 물질 개수에 맞게 혼합위험 매트릭스를 작성하여야 한다. 이때, 가로 및 세로 방향으로 취급물질명을 기입하고, 취급물질은 외부로부터의 오염도 고려해야 하기 때문에 산화철, 금속 이온, 기계유, 열매유, 냉매 등을 포함시킨다.
- (4) 혼합위험 매트릭스에서 위험 가능성이 있는 유형을 “O 위험성 없음”, “△ 제3성분이 더 해지면 위험”, “× 위험성 있음”, “? 자료가 없어 불명” 등과 같이 분류·기입하고, 기존의 물성 데이터에서 누락된 부분은 MSDS 및 기타 문헌을 조사하여 보완하여야 한다.
- (5) 취급물질의 혼합위험 매트릭스에서 “△ 제3성분이 더 해지면 위험, × 위험성 있음”으로 분류된 물질은 1 시트에 1 물질로 하여야 한다.
- (6) 혼합위험 사고사례에서 동종사고를 예방하고, 안전대책을 강구하기 위해 필요한 해당 공정의 사고사례를 수집하여야 한다.
- (7) 폭발방지 대책을 세우기 위해 화학공정 내의 어느 공정에 위험성이 있으며 현재 어떠한 대책이 강구되어 있는지, 그리고 안전대책에 부족한 점이 없는지를 확인하여야 한다.
- (8) 혼합위험 사고를 방지하기 위해 먼저 다음의 사항을 검토하고, 현재의 미비점이 있으면 조기에 검토하여 안전대책을 강구하여야 한다.
 - (가) 탱크 야드(Tank yard), 반응공정, 정제공정, 저장공정, 폐수처리공정, 배기가스 처리공정, 폐기물 처리공정, 출하공정 등의 각 공정에 대하여 검토하여야 한다.
 - (나) 공정 내 각 설비와 장치마다 목록에 따라 체크하여야 한다.
- (9) 사용 화학물질 중에서 다음의 사항에 해당되는 경우에는 혼합위험 대책을 반드시 실시하여야 한다.
 - (가) 분해, 혼축, 흡수, 산화, 흡착 등과 같이 혼합에 의해 실온에서 급격한 반응이 일어나는 물질
 - (나) 니트로화, 산화, 할로젠화, 중합, 분해 등과 같이 혼합하면 폭발성 물질이나 분해 물질을 생성하는 물질
 - (다) 재활용 용매에 포함된 불순물이나 축적성 물질과 같이 혼합에 의해 반응개시온도 및 분해개시온도가 감소하는 물질

- (라) 폭발범위의 가연성 가스나 유증기를 형성하여 착화원이 존재하면 폭발할 위험이 있는 물질
- (마) 관리범위와 위험영역과의 관계를 정량적으로 고려하여 사용 중에 폭발범위 밖으로 제어되어 있는 물질이지만 제어 실패에 의해 폭발성 가스나 유증기를 형성할 수 있는 물질
- (바) 기타 재활용 시스템, 폐수, 배기가스, 폐기물 등에 대해서는 축적성과 혼촉 위험 측면에서 조사·검토하여야 한다.
- (10) 과산화소다와 유기물, 금속분 및 비금속분과의 혼합물은 자연발화 또는 폭발위험성이 있으며, 과산화소다는 산화성이 강하고, 금속을 부식시키므로 용기 재질을 고려하여야 한다.
- (11) 물과 반응하여 열과 산소를 발생하기 때문에 수분의 침입에 따른 혼합위험을 방지하기 위하여 보관방법에 주의하여야 한다.

4.4 연속식 반응기

- (1) 연속식 반응기에 원료 및 용매와 촉매의 공급량, 공급 속도 및 농도에 대한 안전작업 표준은 반응 메커니즘, 반응속도 등의 각종 데이터에 근거하여 작성하여야 한다.
- (2) 사용 화학물질의 반응 메커니즘 등은 운전자가 시간이 지나면 기억하기 쉽지 않기 때문에 작업 표준에 명기하는 수칙에 대해서는 결정한 근거에 대해서 함께 기록하여야 하며, 운전자에게는 반응에 대한 위험성과 대응책 등에 대해 교육하여야 한다.
- (3) 작업표준의 작성 시에는 반응기구, 반응 속도 등의 각종 데이터의 조사결과를 반영하고 숫자 등의 정해진 근거에 대해서도 명기하여야 한다.
- (4) 온도 상승 등의 이상상태가 발생했을 때에 실시하는 위험 회피를 위한 조치는 사전에 작업표준에 규정하여야 한다.
- (5) 원료, 용매 및 촉매의 공급작업은 작업표준에 규정된 원료 등의 조성 농도, 공급량, 공급속도 등을 확인한 후에 실시하여야 한다.
- (6) 운전 중에는 원료 등의 공급량을 모니터링하고, 일정 운전조건의 유지가 되도록 하여야 하며, 원료와 촉매의 공급량 등에 대해서는 가능한 한 자동에 의한 비율제어

방식을 사용하여야 한다.

- (7) 원료 및 촉매 등의 공급 펌프, 압축기 등을 운전 중에 예비장치로 전환하는 경우에는 최대한 공급량 등을 변화시키지 않도록 주의하여야 한다.
- (8) 촉매 유량계 등 중요한 측정기기는 정기적으로 테스트하여 정확도 확인을 실시하고, 촉매 계량조의 레벨 등과의 상호 체크를 수시로 실시하여야 한다.
- (9) 공급 조작 실수를 한 경우에는 즉시 보고하고, 필요한 대책을 검토하여야 한다.
- (10) 촉매 농도 등의 운전조건을 변경하는 경우에는 운전조건의 변경요령 등에 따라 운전, 안전, 설비면 등에 관해 검토를 실시하고, 필요한 대책을 강구하여야 한다.
- (11) 원료 및 촉매 등을 변경하는 등 운전조건을 크게 변경하는 경우에는 사전에 안전 환경 및 연구 부서 등의 확인을 거친 후에 실시하여야 한다.

4.5 회분식 반응기

- (1) 회분식 반응기에 원료 등의 투입량, 적하량, 투입순서 등이 정상적으로 이루어지지 않으면 폭주반응 위험에 주의하여야 한다.
- (2) 반응기에 원료 등의 투입순서 등에 관한 제조지시서 등은 반응 메커니즘과 안전기술정보 등의 데이터에 근거하여 작성하는 것이 필요하다.
- (3) 원료 등의 투입 실수에 의한 온도상승 등의 이상상태가 발생했을 경우의 위험 회피 조작작업은 가능한 한 인터록 장치에 의한 자동화가 되도록 하여야 한다.
- (4) 회분식 반응기에서 사용하는 화학물질의 규정량이 지켜지지 않아서 시고로 이어지는 경우가 있으므로, 반응 원료 등의 투입량은 제조지시서 등에 규정된 투입량을 반드시 지켜야 한다.
- (5) 원료 투입 등의 일상 조작은 가능한 한 순차적 제어를 실시하여야 한다.
- (6) 원료의 투입 시에 연결 호스 등을 사용하는 경우에는 접속 실수를 피하기 위해서 호스를 색상별 또는 호스 접속구의 형상 변경을 실시하여야 한다.
- (7) 고체 촉매를 투입할 경우에는 최대한 용해시켜 농도가 균일하게 되도록 하여야 한다.
- (8) 회분식 반응기의 원료 투입 조작은 각 공정의 종료 시마다 운전자가 원료 투입량

을 확인한 다음에 공정이 진행되는 반자동형 시퀀스 제어를 사용함으로써 반응기의 이상상태의 조기 발견과 계기류의 오작동에 의한 투입 조작 실수를 방지하도록 하여야 한다.

- (9) 원료나 촉매 등을 용기로부터 투입하는 경우에는 용기 용량을 필요 이상으로 크게 하지 않도록 하여 만일의 과량 투입에도 안전한 용량으로 하여야 한다.

4.6 반응물질 온도

- (1) 반응물질의 분해온도를 조사하여 운전 중의 관리 한계온도를 사전에 결정하여야 하며, 또한 이상반응의 조기 발견을 위해 운전온도를 지속적으로 모니터링 하여야 한다.
- (2) 반응기에는 국부 가열, 온도분포의 불균일 등을 고려하여 적절한 위치에 필요한 개수의 온도계를 설치하여야 하고, 온도계에는 경계 단계마다 알람 기능을 갖추게 한다.
- (3) 관리 한계온도인 분해온도 이상에 도달한 반응기에는 반응물질을 공급하지 않도록 하여야 한다.
- (4) 반응기의 초기 가동시의 승온작업은 미리 작업표준에 정해진 승온곡선에 따라 실시하여야 한다.
- (5) 운전 중의 원료의 성분 조성의 변동에 대하여 모니터링 하여야 한다.
- (6) 운전 중의 관리 한계온도를 결정하고, 운전온도가 관리 한계온도에 접근하거나 도달했을 때에 실시하는 다음의 위험회피 조작을 작업표준으로 규정하여야 한다.
 - (가) 반응물질의 공급온도 감소
 - (나) 반응물질 공급 정지
 - (다) 반응물질 등의 긴급 탈압
- (7) 위험 회피조작 중에 긴급을 요하는 사항에 대해서는 가능한 한 인터록 기구에 의해 자동화를 사용하여야 한다.
- (8) 유체의 흐름이 정지한 경우에는 온도계 설치 개소의 국부적인 온도만이 검출되어 전반적인 온도 분석을 파악할 수 없기 때문에 온도계는 적절한 위치에 필요한 개수를 설치하여야 한다.

- (9) 반응기 본체 외부에 보온 시공하지 않고 내부에 알루미늄 세멘트 등과 같은 내화물을 시공하는 경우에는 내화물의 파손이나 이상 온도 상승 등에 의한 열점(Hot spot)의 조기 발견을 위해 반응기 외부 전체에 측온도료(Thermocolor)를 시공하는 방법을 사용할 수 있다.
- (10) 에틸렌 제조장치의 긴급 정지 후의 재가동 준비 중에 아세틸렌-수소첨가반응 용기 내에 체류하고 있던 에틸렌이 밸브에서 누출 유입된 과잉 수소와 접촉하는 경우에는 발열반응에 의한 발화 위험성 대책을 강구하여야 한다.
- (11) 아세틸렌-수소첨가반응 공정은 팔라듐 촉매를 사용하는 고정상 반응으로서 반응기에 수소가 과잉 공급되거나 촉매 온도가 400 ℃ 이상인 경우에는 발열반응이 급격히 진행하여 화재 및 폭발 위험성이 있기 때문에 주의하여야 한다.

4.7 불순물 혼입

- (1) 반응물의 온도가 정상이라 하더라도 오 조작 등에 의해 예상치 못한 물질이 혼입하게 되면 급격한 발열반응을 일으킬 위험이 있으므로, 이러한 원인이 되는 물질을 사전에 조사하여 혼입 방지를 강구하는 것이 필요하다.
- (2) 반응기에 혼입될 우려가 있는 불순물의 종류와 불순물에 의한 위험을 사용 전에 조사하여야 한다.
- (3) 원료나 용제 중의 미량 성분의 종류와 양을 확인하기 위해 정기적으로 분석을 실시하여야 한다.
- (4) 회분식 반응기에서는 이전 배치의 잔여물이나 세정 시의 수분 및 세정제의 혼입을 방지하기 위해 반응개시 전에 반응기의 내부검사를 실시하여야 한다.
- (5) 장치의 재료로부터 산화철, 열매유, 냉각수 등의 혼입을 방지하기 위해 정기적으로 반응기 내부나 냉각용 열교환기 등의 검사를 실시하여야 한다.
- (6) 연구단계에서는 순수한 시약을 사용하므로, 불순물의 존재는 문제가 되지 않지만 생산설비는 순도가 낮은 산업 제품을 사용하거나 미 반응 모노머와 용제 등을 재 활용하여 여러 종류의 불순물의 혼입 가능성이 있기 때문에 연구설비에서 생산설비로의 확장을 계획할 때에는 불순물의 존재, 반응성 등을 충분히 검토하여야 한다.

4.8 교반기 정지

- (1) 교반기가 정지한 경우에는 국부가열이나 이상 발열의 위험성이 있으므로, 용기 내 온도 및 압력을 관찰 및 확인한 다음에 공정 작업 운전을 재개하여야 한다.
- (2) 이상상태에 대한 긴급 대응방법은 계획적인 교육을 통하여 훈련을 하여야 한다.
- (3) 정전 시에 대비한 비상용 발전기를 설치하고, 교반정지 시에는 경보장치가 울리도록 하여야 한다.
- (4) 교반기 정지 시에는 가열이나 원료 공급이 자동적으로 정지하도록 인터록 장치를 설치하여야 한다.
- (5) 반응기나 저장조 내에 불활성 가스를 넣어 폭발범위에 들어가지 않도록 안전조치를 취해야 한다.
- (6) 사고예방을 위하여 블로우 다운 탱크의 설치도 고려하여야 한다.
- (7) 교반기 정지 후의 운전 재개 매뉴얼을 작성하여야 한다.
- (8) 교반기가 정지 중에 있더라도 온도와 압력을 항시 감시할 수 있는 설비를 갖추어야 하며, 조기에 정지원인을 조사하여 운전이 복귀되도록 하여야 한다.
- (9) 교반기를 재 운전할 때에는 용기 및 반응 상황을 확인하고, 2~3회의 단시간 운전 후에 통상적인 운전으로 재개하여야 한다.
- (10) 교반기의 선정은 점도나 비중과 같은 취급물질의 성질과 반응조건을 고려하여야 한다.
- (11) 교반기가 정지하고 있는데도 불구하고, 반응물이나 촉매를 지속적으로 첨가하다가 화재 및 폭발 사고로 이어지는 경우가 많으므로 주의가 필요하며, 특히 니트로화, 슬폰화 및 중화 반응에서 사고빈도가 높다.
- (12) 반응과정 중에 넣은 첨가제와 반응 중간체가 교반기의 정지에 의해 부분적으로 쌓이면서 급격한 분해반응을 일으키고, 반응계의 열 이동속도가 감소하면서 축열이 일어날 가능성이 높아지므로, 이러한 위험에 주의하여야 한다.
- (13) 이상반응에 의한 사고예방을 위하여 교반기의 기동 시스템에 주파수 제어와 같은 인버터 제어기가 설치되어 있는 경우에는 최초의 운전 시에 저속으로 기동하고, 점차로 정상 회전수로 속도를 올려야 한다.

4.8 미반응 물질의 축적

- (1) 미반응 물질 성분이 혼합장치 내에서 축적이 일어나면 확인되지 않은 위험이 발생하거나 물질과 반응하여 위험한 물질을 생성하고, 이것이 국소적으로 축적하므로 미반응 물질 성분을 분석하고, 그 결과에 따라 안전조치를 강구하여야 한다.
- (2) 화학반응에 따른 부 반응의 발생량은 운전조건에 따라 달라지므로, 미반응 물질 성분은 정상적으로 생성되거나 일시적으로 생성되는지를 확인하여야 한다.
- (3) 미반응 물질은 공정 내에서 제거되는지, 공정 내의 일정 공간에 농축되는지, 아니면 다른 물질과의 혼합 위험이 없는지 등을 검토하여야 한다.
- (4) 미반응 물질을 포함하고 있는 펌프 및 흡입 배관 등은 취급물질의 전용으로 사용하여야 한다.
- (5) 부득이하게 여러 물질을 동일한 장치에서 사용하는 경우에는 작업자에게 세정방법과 기준치 등을 활용한 세정 확인방법 등을 철저히 교육시켜야 한다.
- (6) 작업에 이상을 발견하거나 검출된 경우에는 연락처 및 처리에 관한 사항을 현장에 게시하여야 한다.