KOSHA GUIDE

KOSHA GUIDE

KOSHA GUIDE

KOSHA GUIDE

KOSHA GUIDE
기술지원규정

폭주반응 예방을 위한 열적 위험성평가에 관한 기술지원규정
C-C-30-2026

한국산업안전보건공단

기술지원규정은 산업안전보건기준에 관한 규칙 등 산업안전보건법령의 요구사항을 이행하는데 참고하거나 사업장 안전·보건 수준향상에 필요한 기술적 권고 규정임

기술지원규정의 개요

○ 개정자 : 한국산업안전보건공단 전문기술실

○ 제·개정경과

- 2011년 6월 화학안전분야 제정위원회 심의(제정)
- 2012년 7월 총괄 제정위원회 심의(개정, 법규개정조항 반영)
- 2025년 11월 화학안전분야 전문위원회 심의(개정)
- 2026년 1월 표준제정위원회 본위원회 심의(개정)

○ 관련규격 및 자료

- 2010-연구원-1037, “화학반응공정에서 열적위험성 평가 기술 개발”, 2010
- Theodor Grewer, “Thermal hazards of chemical reaction”, 2004
- Francis Stoessel, “Theraml safety of chemical processes”, 2008

○ 기술지원규정의 적용 및 문의

- 이 기술지원규정에 대한 의견 또는 문의는 산업안전포털 홈페이지(portal.kosha.or.kr)의 기술지원규정(KOSHA GUIDE) 소관 분야별 문의처 안내를 참고하시기 바랍니다.
- 동 규정 내에서 인용된 관련규격 및 자료, 법규 등에 관하여 최근 개정본이 있을 경우에는 해당 개정본의 내용을 참고하시기 바랍니다.

공표일자 : 2026년 1월 30일
제 정 자 : 한국산업안전보건공단 이사장

목 차

1. 목적 ····· 1

2. 적용범위 ····· 1

3. 용어의 정의 ····· 1

4. 화학반응공정의 위험성 확인 ····· 2

5. 열적 위험성평가 절차 및 위험도 구분 ····· 3

5.1 일반적 평가절차 ····· 3

5.2 화학공정의 위험도 구분 ····· 7

5.3 열적 위험성평가 절차 ····· 10

6. 폭주반응 예방을 위한 위험감소 대책 ····· 13

6.1 폭주반응을 제거하는 조치 ····· 13

6.2 기술적인 예방조치 ····· 13

6.3 비상시 조치 ····· 15

폭주반응 예방을 위한 열적 위험성평가에 관한 기술지원규정

1. 목적

이 규정은 발열반응을 수반하는 화학반응 공정을 설계하고자 할 때 폭주반응을 예방하기 위해 공정의 열적 위험성을 확인과 평가방법을 통해 위험성을 제거하거나 경감시키기 위한 대책에 필요한 사항을 제시하는데 그 목적이 있다.

2. 적용범위

이 규정은 발열반응을 수반하는 화학반응 공정의 연구·개발 단계에서 열적위험을 확인하고 평가방법을 통한 위험감소 대책을 수립하는 데 적용한다.

3. 용어의 정의

(1) 이 규정에서 사용되는 용어의 뜻은 다음과 같다.

(가) “폭주반응 (Runaway reaction)”이라 함은 발열반응이 일어나는 반응기에서 냉각실패로 인해 반응속도가 급격히 증대되어 용기 내부의 온도 및 압력이 비정상적으로 상승하는 이상반응을 말한다.

(나) “1차 반응 (Primary reaction)"이라 함은 반응원료가 투입되어 일정반응 온도에서 정상적으로 반응하는 주반응 (Main reaction)으로 분해반응 (Decomposition reaction)이 일어나기 전까지의 반응을 말한다.

(다) “2차 반응 (Secondary reaction)"이라 함은 냉각실패로 인하여 반응기 내 미 전환된 반응물이 분해하여 분해반응이 일어나서 폭주반응에 다다르는 단계까지의 반응이다.

(라) “위험 (Risk)"이라 함은 사고의 가능성 (Probability)과 사고의 피해크기 (Severity)의 곱으로 정의한다.

(마) “압력상승속도 (Rate of pressure rise)”라 함은 밀폐장치 내에서 압력을 가할 때 시간당 압력이 상승하는 속도로 정의한다.

(바) “발열개시온도 (Exothermic onset temperature)”라 함은 물질에 열을 가했을 때, 시료자체가 자기반응 하거나 자기분해가 시작되면서 열을 방출하는 온도를 말한다.

(사) “자기가속분해온도 (Self-accelerating decomposition temperature, SADT)”라 함은 열적으로 불안정한 불질의 자기 가속 분해가 일어나는 최저온도로 정의한다.

(아) “활성화에너지 (Activation energy)”라 함은 반응을 일으키는 데 필요한 최소한의 에너지로, 반응에 참여하기 위해서는 이 에너지 이상의 에너지를 가져야만 한다.

(자) “공정온도 (Process temperature, Tp)”라 함은 냉각실패 시나리오에서 냉각실패가 일어나기 직전의 초기온도이다.

(차) “합성반응의 최대온도 (Maximum temperature of synthesis reaction, MTSR)”라 함은 냉각실패가 일어날 때 반응기내에 미 반응물질이 남아있어, 반응의 완성에 의해 온도가 상승한다. 온도상승은 미 전환된 반응물의 축적도에 의존하며, 이 조건에서 도달할 수 있는 최대온도이다.

(카) ″TMRad 이 24시간에서 온도 (TD24)″라 함은 반응혼합물의 열적안정성에 의해서 정의되며, 반응물질의 열적안정성이 문제가 없는 가장 높은 온도이다.

(타) “기술적 근거에 의한 최대온도 (MTT)”라 함은 개방계 반응시스템에서는 끓는점(비점)이 되고, 밀폐시스템에서 안전밸브나 파열판의 설정 압력으로, 반응시스템의 최대허용압력에서 온도이다.

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

4. 화학반응공정의 위험성 확인

(1) 발열반응을 수반하는 화학공정을 설계하는 경우 화학반응의 위험을 확인하기 위하여 공정안전에 관련된 변수와 특성을 다음과 같이 검토 한다.

(2) 1차 반응단계에서 위험의 확인을 위해서 다음과 같은 안전에 관련된 변수와 특성을 고려한다.

(가) 공정자료 : 공정형태 (회분식, 반회분식 혹은 연속식), 반응물질의 양, 농도, 반응온도, 반응기의 액위, 첨가시간 (Time of addition), 냉각능력 (Cooling capacity)

(나) 일반적 물리화학적 특성 : 증기압, 혼화성 (Homogeneity of mixture), 비열, 연소성

(다) 열역학적 특성 : 반응엔탈피, 단열온도상승, 비용 (Specific volume of gas), 반응후 최대압력, 반응속도식

(라) 속도론적 특성 : 반응속도, 반응열 생성속도, 가스발생속도, 압력상승속도, 겉보기활성화에너지

(2) 2차 반응 단계에서 위험의 확인을 위해서 다음과 같은 안전에 관한 변수와 특성을 고려한다.

(가) 공정자료 : 반응물의 질량, 농도, 반응온도, 냉각능력 (Cooling capacity)

(나) 일반적 물리화학적 특성 : 증기압, 혼화성 (Homogeneity of mixture), 비열, 연소성

(다) 열역학적 특성 : 반응엔탈피, 단열온도상승, 비용 (Specific volume of gas), 반응후 최대압력

(라) 속도론적 특성 : 반응속도, 반응열 생성속도, 압력상승속도, 발열개시온도 (DTA), 단열유도 시간 (TMR), 자기가속분해온도 (SADT), 겉보기활성화에너지

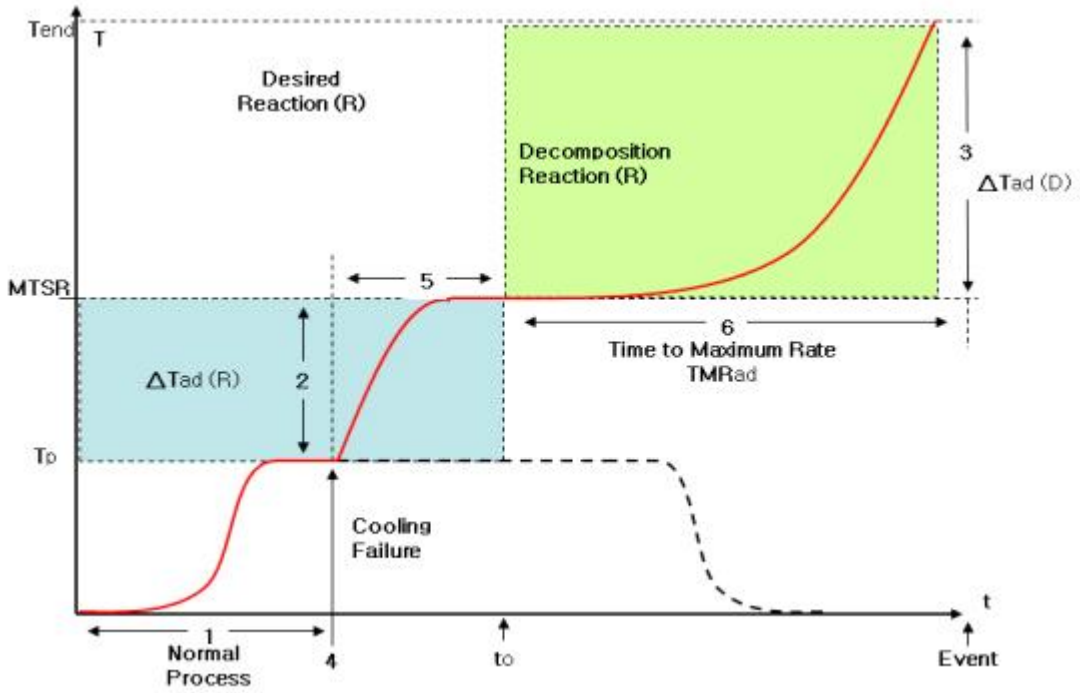
(마) 전파 특성 : 폭연능력 (Deflagration capacity), 폭연속도, 폭연 시 압력상승속도, 폭굉능력 (Detonation capability), 폭굉속도, 열적 감도, 기계적 감도

5. 열적 위험성 평가절차 및 위험도 구분

5.1. 일반적 평가절차

(1) 냉각실패 시나리오의 도시

(가) 화학반응공정에서 냉각실패 시나리오를 전개하기 위해 <그림 1>과 같이 냉각실패에 따른 반응시간에 따른 온도의 변화를 도시하였다.



<그림 1> 냉각실패 시나리오의 경우 시간에 따른 온도의 변화

(나) 반응기가 반응온도 T_p에서 냉각실패가 일어난다면, 미 반응물질이 반응기내에 남아 있고, 반응의 완성에 의해 반응온도가 올라간다. 이와 같은 공정조건에서 온도상승은 미 반응 물질의 양에 의존하며, 합성반응의 최대온도 (MTSR)라 부르는 수준에 다다른다. 이 온도에서 2차 분해반응이 개시되어 지고, 이 반응에서 생성된 열은 더 높은 온도 상승을 가져오고, 최종온도 (T_{end})에 도달하게 된다.

(다) 이차 반응 (Secondary reaction)이 시작되면, 폭주반응이 일어나서 합성반응의 최대온도 (MTSR)에 도달하게 된다.

(2) 폭주 반응의 냉각실패 시나리오의 전개

(가) “공정온도를 냉각시스템에 의해 제어 할 수 있는가?”를 평가한다.

① 반응의 열적 제어를 보장하기 위해서 반응기에서 생성된 열을 제거하기 위해서 냉각시스템의 능력이 충분하도록 해야 한다.

② 중합의 경우 반응질량의 점도변화와 반응기 벽에서 오염에 대한 특별한 주의를 기울여야 한다.

③ 평가에 필요한 자료는 반응열 방출 속도 (qrx)와 반응기의 냉각능력 (qex) 이다. 이러한 것은 반응열량계로부터 얻을 수 있다.

(나) “요구되는 반응의 폭주 후 몇 도까지 도달할 수 있는지?”를 평가한다.

① 만일 냉각 실패 후 미 전환된 반응물이 반응혼합물에 여전히 존재 한다면, 그들은 제어되지 않는 경로로 반응이 일어날 것이고 단열온도 상승을 가져온다. 그 이용 가능한 에너지는 축적된 분율에 비례한다.

② 미 전환된 반응물 축적도 (Degree of accumulation, Xac)의 함수로서 합성반응의 최대온도 (MTSR)을 계산한다. MTSR = Tp + Xac · △Tad,rx 이다. 여기서 △Tad,rx 는 반응열량계에서 구한 단열상승온도이다.

③ 단열온도상승 (△Tad,rx)을 결정하기 위한 반응열은 반응열량계로부터 얻을 수 있다. 열발생 속도의 적분은 열전환율과 열적 축적량 (Xac)을 결정하는데 사용한다.

(다) “2차 반응의 폭주 후 몇 도까지 도달할 수 있는지?”를 평가한다.

① MTSR의 온도가 의도된 공정온도 보다 높으므로 2차 반응이 시작된다. 이것은 분해에 의해 제어되지 않는 2차 반응에 의해 추가적으로 폭주에 다다른다.

② 2차 반응의 열적자료는 단열온도상승의 계산이 가능하고 MTSR온도 수준에서부터 시작된 최종온도를 계산한다. 즉, Tend = MTSR + △Tad,d 이다.

③ 이 온도 (Tend)는 폭주의 가능성을 판단할 수 있는 결과 지표로서, 그 데이터는 DSC와 Calvet 열량계 (C 80), 및 단열열량계 등과 같은 열량계법으로 부터 얻을 수 있다.

(라) “냉각실패가 순간적으로 어떤 최악의 결과를 가지는가?”를 평가한다.

① 냉각실패의 시간을 알 수 없으므로 반응폭주는 축적되는 량이 최대이거나 반응혼합물의 열적 안정성이 대단히 중요하다. 미 전환된 반응물의 량과 반응질량의 열적 안정성이 시간에 따라 변하므로 축적량을 고려한다.

② 반응이 중간 단계에서 종료되는 경우, 반응질량의 열적안정성이 시간에 따라 변하므로 열적 안정성을 고려해야 한다.

③ 열적안정성 자료는 DSC, Calvet 열량계, 혹은 단열 열량계를 사용하여 얻을 수 있다.

(마) “요구되는 반응의 폭주는 얼마나 빠른가?”를 평가한다.

① 공정온도에서 시작하여 MTSR에 도달하는 것이 몇 시간 걸리므로 정상공정 온도 이상의 온도증가는 반응기내에서 가속화(폭주반응)를 가져온다.

② 주 반응의 폭주 기간은 반응의 단열조건하에서 최종온도에 도달하는 최대속도 시간(TMR_{ad})은 다음과 같이 추정한다. 즉, $TMR_{ad} = (C_{p'} \cdot R \cdot T_p^2)/(q_{(Tp)} \cdot E)$이다. 여기서 $C_{p'}$는 반응물질의 열용량이고, R은 기체상수이고, $q_{(Tp)}$는 공정온도에서 총 반응열이고, E는 반응의 활성화 에너지이다.

(바) “MTSR에서 시작된 분해의 폭주가 얼마나 빠른가?”를 평가한다.

① MTSR의 온도가 의도된 공정의 온도 보다 높으므로 2차 반응이 시작되고 이것은 분해를 통해 일어나는 제어되지 않은 2차 반응에 의해 추가적인 폭주로 이어진다.

② 2차 반응의 거동은 사고의 가능성을 결정하는 중요한 역할을 하므로 단열상태 하에서 최대속도시간 (TMRad) 은 다음과 같이 추정한다. 즉, TMRad = (cp′ ・R・ T2MTSR)/(q(MTSR)・E)이다.

(1) 사고의 피해크기 (Severity)

(가) 화학반응공정의 대부분 반응은 발열반응이므로 반응에너지에 비례하는 단열온도 상승은 사고의 피해크기의 평가를 위한 기준으로 사용할 수 있다. 단열온도상승은 반응에너지를 비열로 나누어서 다음과 같이 계산할 수 있다. 즉, △Tad = Q′ / Cp′이다. 여기서, Q′ 는 반응열이나 분해열을 나타내고, Cp′는 비열이다.

(나) 반응이 단열조건하에서 진행된다면 폭주반응의 사고의 피해크기는 도달할 수 있는 온도한계를 사용하여 사고의 피해크기를 평가한다.

(다) 단열온도상승 (Adiabatic temperature rise)을 고려한 폭주반응의 사고 피해크기를 <표 1>의 평가기준을 활용할 수 있다.

<표 1> 사고 피해크기에 대한 평가 기준

사고의 피해크기의 정도		$\triangle T_{ad}$ (K)	Q′크기의 순서 (kJ/kg)
높음	매우 심각 (완전 파괴)	>400	>800
	심각	200-400	400-800
중간	보통	50-100	100-400
낮음	무시	50<	<100

(2) 사고의 가능성

(가) 현재 사고가 일어날 사고의 가능성이나 폭주반응의 일어날 가능성을 직접 정량적으로 측정하는 방법이 없으나, <표 2>와 같은 사고의 가능성의 평가기준을 활용할 수 있다.

<표 2> 사고의 가능성을 위한 평가 기준

단순화된 단계	확장된 단계	TMR_{ad} (h)
높음	자주	<1
	있을 것 같은 (probable)	1-8
중간	때때로	8-24
낮음	가끔	24-50
	희박함	50-100
	거의 가능성이 없음	>100

(나) 화학반응공정의 단열조건하에서 폭주반응의 최대속도에 도달하는 시간이 1일 보다 길다면 사고의 가능성을 낮게 고려할 수 있다. 최대속도에 도달하는 시간이 8시간 보다 짧다면 폭주반응의 사고의 가능성이 높다.

(다) 이러한 시간은 단순히 사고 가능성 크기의 순서이고, 자동화 정도, 운전자의 훈련, 전기 동력 실패의 주기 및 반응기의 용량 등에 의존한다.

5.2. 화학공정의 위험도 구분

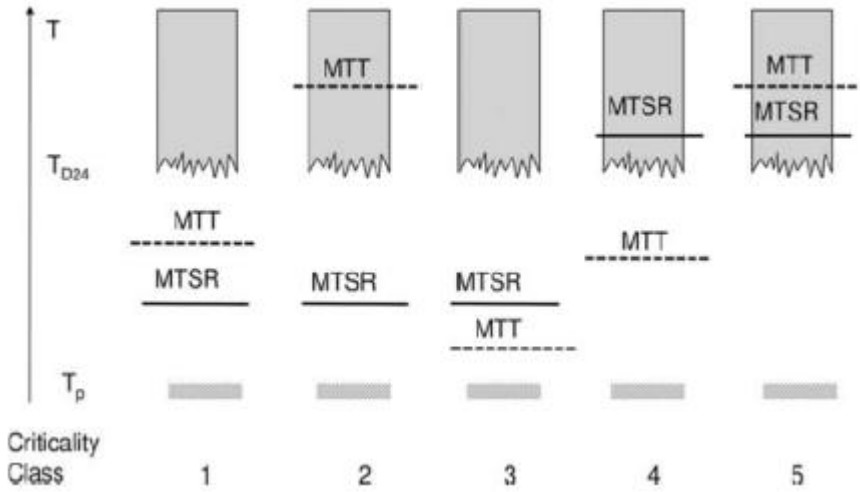
(1) 위험도 구분을 위해 냉각실패 시나리오는 사고의 피해크기 평가를 위한 온도의 크기와 사고의 가능성 평가를 위해 시간의 크기를 이용한다.

(2) 공정온도에서부터 시작하는 냉각실패의 경우, 그 첫 번째의 온도가 합성반응의 최대온도(MTSR)까지 증가한다. 이점에서, 추가반응(2차)에 의한 더 높은 온도상승이 일어나는지를 체크해야 한다.

(3) TMRad 이 온도의 함수이므로, TMRad 이 일정한 값(8시간, 24시간)에 도달하는 온도를 찾는다.

(4) 세 가지 온도 척도(Tp, MTSR 및 TD24)와 더불어 장비의 기술적인 근거에 의한 최대온도(MTT) 척도의 상대적 위치를 고려한다.

(5) 시나리오별로 [그림 2]와 같이 가장 낮은 위험 1 등급에서 가장 높은 위험까지 5 등급으로 분류할 수 있다.



<그림 2> 시나리오의 위험도 등급

(6) 위험도의 등급은 온도 수준의 크기에 따라 서로 구분되며, 다음과 같은 여러 형태의 시나리오 등급을 구분할 수 있다. 위험도 등급은 폭주반응 위험감소 대책(조치)을 선택하기 위한 유용한 도구로 활용할 수 있다.

(가) 위험도 등급 1

① 합성반응 온도제어 실패 후, 기술적 허용치 (MTSR<MTT)은 도달할 수 없고, MTSR이 TD24 이하로 유지되므로 분해반응을 촉발시킬 수 없다. 단지 반응물이 열축적 조건하에서 오랫동안 유지된다면 MTT에 다다를 수 있다. 그래서 증발냉각이 추가적인 안전장벽(safety barrier)으로서 역할을 한다.

② 이 등급에서는 특별한 안전조치가 요구되지 않는다. 그러나 열축적 조건하에서 반응물이 오랜시간 동안 머물러 수 없다. 증발냉각이나 비상시 압력완화장치의 설계가 적절한 안전장벽으로 활용할 수 있다.

(나) 위험도 등급 2

① 합성반응 온도제어 실패 후, 기술적인 허용치 (MTSR<MTT)로 도달할 수 없고, MTSR<TD24 이므로 분해반응을 촉발시킬 수 없다. 그럼에도 불구하고, MTT의 온도가 TD24 온도 이상이므로 그 상황이 등급 1과 유사하다.

② 만일 반응량이 열축적 조건하에서 더 오랜 시간을 유지한다면, 분해반응을 일으켜 MTT에 도달한다. 이 경우에 만일 MTT에서 열방출속도가 너무 높다면 끓는점에 도달하는 것은 위험이 될 수 있다.

③ 반응이 열축적 조건하에서 더 오랜 시간동안 유지되지 않는다면 그 공정은 낮은 열적 위험등급을 나타낸다. 만일 열 축적을 피할 수 있다면 특별한 조치가 필요없고, 만일 열 축적 조건이 배재될 수 없다면 증발냉각이나 비상압력완화 조치가 결국 안전장벽으로 활용할 수 있다.

(다)위험도 등급 3

① 합성반응 온도제어 실패 후, 기술적인 허용치 (MTSR>MTT)로 도달되지만, MTSR<TD24 이므로 분해반응을 촉발시킬 수 없다. 이 상황에서 공정의 안전은 MTT에서 합성반응의 열 방출속도에 의존한다.

② 그 첫 번째 조치는 증발냉각을 사용하거나, 제어하에 있는 반응량을 유지하기 위해서 감압을 하여준다. 증류시스템은 그런 목적으로 설계되어져야 하고 유틸리티 실패의 경우에도 그러한 기능을 가져야 한다. 백업 냉각시스템(backup cooling system), 반응물의 덤핑 (Dumping), 또는 급냉 (Quenching)을 사용할 수 있다.

③ 선택적으로 압력완화시스템을 사용할 수 있지만, 장치 외부로 반응물의 분출을 피하기 위하여 Catch pot를 설치해야 한다.

(라)위험도 등급 4

① 합성반응 온도제어 실패 후, 기술적인 허용치 (MTSR>MTT)로 도달되고, MTSR>TD24 이므로 이론적으로 분해반응을 촉발시킬 수 있다. 이 상황에서 공정의 안전은 합성반응의 열 방출속도와 MTT에서 분해반응에 의존한다. 증발냉각과 비상시 압력완화는 안전장벽으로서 활용 할 수 있다.

② 만일 기술적 조치가 실패한다면, 이차반응이 촉진될 것이다. 2차 반응에 의한 추가

적인 열 방출속도를 고려해야 한다.

(마)위험도 등급 5

① 합성반응 온도제어 실패 후, 기술적인 허용치 (MTSR>TD24)에서 분해반응을 촉발시키고, 이차반응의 폭주동안 기술적인 한계에 다다를 것이다. 이것은 MTT 온도 수준에서 이차반응의 열 방출 속도가 너무 높기 때문이고 임계압력 증가를 가져온다
.

② 이 등급에서는 주반응과 이차 반응 사이에 안전장벽이 없다. 따라서, 단지 급냉이나 덤핑을 사용할 수 있다. 대부분의 경우 분해반응이 매우 높은 에너지를 방출하므로 안전조치의 설계에 특별한 주의가 필요하다.

③ 적어도 폭주를 일으킬 가능성이나 사고의 피해크기를 감소시키기 위해서 공정의 설계를 선택적으로 고려해야 하다.

(바) 안전장벽 (Safety barrier)으로서 MTT의 이용의 고려

① 등급 3과 4에 대응하는 시나리오에서 기술적 허용치(MTT)는 중요한 역할을 한다. 개방시스템에서 MTT의 허용치는 끓는점(비점)이다. 증류나 환류시스템에서 두 손실을 증가시킬 수 있는 반응물의 소용돌이 (Swelling)이나 증발관의 범람 (Flooding)의 가능성이 있다면 특별한 주의를 고려해야 한다.

② 응축기는 상대적으로 높은 증발속도에서 충분한 용량을 제공하여야 한다. 더 나아가 환류시스템은 일반적인 모드 실패를 피하기 위해서 냉각매체에 독립적으로 운전되도록 설계해야 한다.

③ 밀폐계에서 기술적 허용치는 반응기에서의 압력 완화시스템의 설정압력에 도달하는 온도가 될 것이다. 이러한 경우에 설정압력에 도달하기 전에 반응기의 제어로 감압이 가능하며, 제어할 수 있는 설정압력의 온도에서 반응을 완화시킬 수 있도록 설계한다.

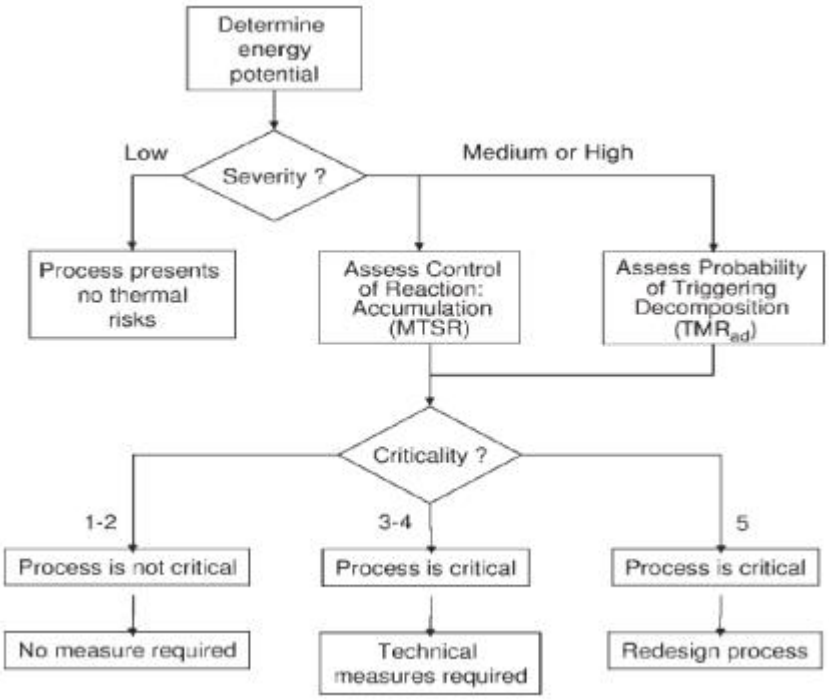
5.3. 열적위험성 평가

(1) 첫 번째 단계는 평가를 위한 기본으로서 활용하고 이해를 쉽게 하도록 냉각실패 시나리오를 결정한다.

(2) 사고의 피해크기와 사고의 가능성의 분리해서 경제적인 면을 고려하여 [그림 3]과

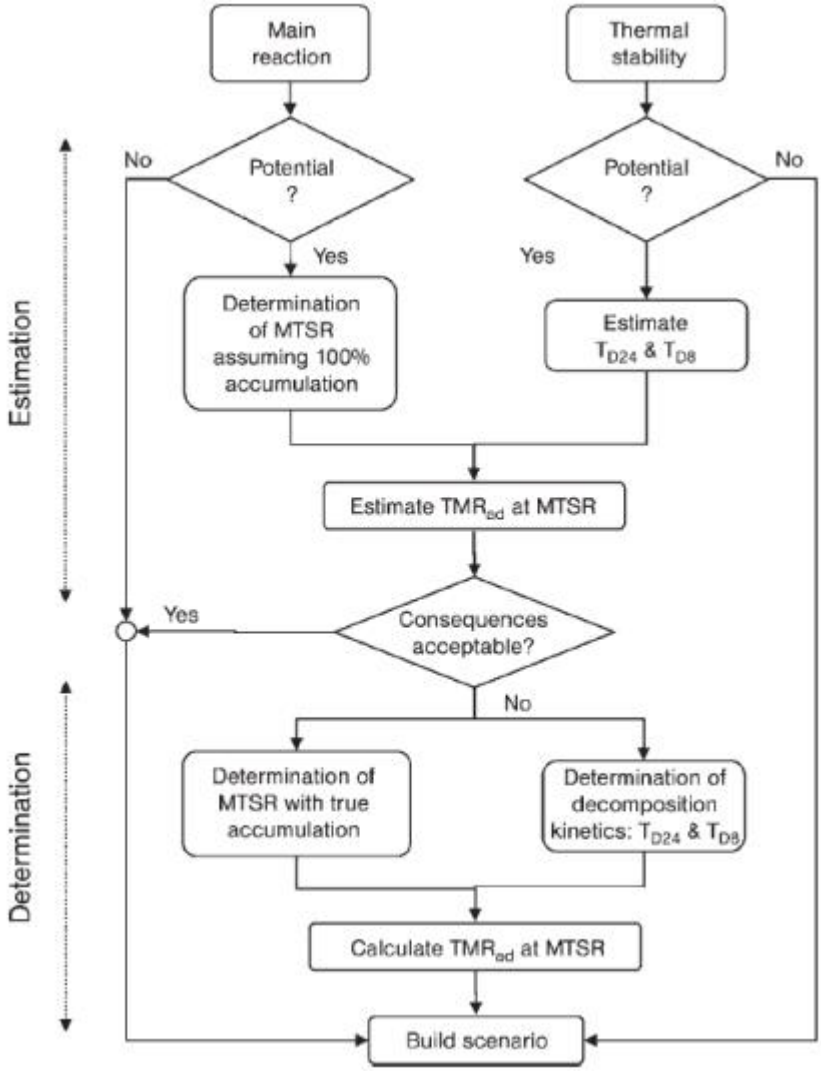
같이 제안된 절차에 따라 수행할 수 있다.

(3) 시나리오에 근거해서는 위험을 감소시키는 조치의 설계와 선택에 도움을 줄 수 있도록 위험도 지수 (Criticality index)를 결정할 수 있다.



<그림 3> 위험도 지수에 의한 위험평가 절차의 개략도

(4) 경제성을 고려하여 위험평가를 실제적이고 체계적인 절차를 [그림 4]에 제안된 절차에 따라 수행할 수 있다.



<그림 4> 위험도 지수에 의한 위험평가 절차의 개략도

① 반응물질의 열적 안정성을 평가해야 하는 경우에 반응 전후나 반응 중에 수행되어지는 반응물질에 대한 DSC실험으로부터 얻을 수 있다.

② 물질의 열적 안정성을 평가할 때 반응물질의 대표적 샘플이 감소하게 된다. 만일 단열온도상승이 50 K 보다 적은 경우 에너지 퍼텐셜이 중요하지 않으면 과압의 영향은 없다.

③ 만일 높은 에너지 퍼텐셜을 가진다면, 과압이 1차 반응이나 이차 반응에서 발생하는지를 찾아야 한다. 만일 그 퍼텐셜이 원하는 반응(1차 반응)에서 생긴다면 열 방출속도, 냉각용량, 축적량, 즉 MTSR에 관련된 모든 면이 검토되어야 한다.

④ 만일 그 퍼텐셜이 2차 반응에서 생긴다면 MTSR에서 TMRad 을 결정하기 위해 속도론적 검토가 있어야 한다.

⑤ 만일 최악의 경우의 평가결과를 수용할 수 없다면, 1차 반응 동안 반응물의 축적량은 반응열량계에 의해서 계산하여 MTSR을 결정된다.

⑥ 반응제어로부터 생기는 문제, 즉 최대 열방출속도는 반응기의 냉각용량과 비교해야 한다. 만일 가능하다면 가스방출속도를 반응기의 가스처리능력과 비교해야 한다.

⑦ TMRad은 이차반응의 속도론에서 온도의 함수로서 결정할 수 있다. 이것이 TMRad 이 24시간(TD24)에서 온도의 결정에 해당된다.

6. 폭주반응 예방을 위한 위험감소 대책

6.1. 폭주반응을 제거하는 조치

(1) 희석에 의해서 단열온도상승을 감소시키다. 반회분식 반응기(Semi-batch reactor)의 경우에 전환된 반응물의 축적량의 제한으로 폭주 퍼텐셜을 감소시킬 수 있도록 해야한다.

(1) 다음에서와 같은 안전한 공정의 설계 원리에 따라 반응에 의해서 방출되는 절대적인 에너지 량을 줄인다.

(가) 위험물질의 사용이나 불안정한 중간물질 혹은 높은 활성 화합물을 피하는 적당한 합성 경로 선택으로 이루어진 치환 (Substitution)방법을 고려해야 한다. 이것은 공정안전측면에서 공정개발의 초기 단계에서 이루어져야 하며, 안전이나 환경 측면에서 공정개발 시작에서부터 통합적인 공정개발 원리에 따라 고려되어야 한다.

(나) 위험물질의 양을 제한하는 등 잠재적으로 방출되는 절대 에너지를 감소시키는 것으로 공정의 보강 (Intensification)방법을 고려해야 한다. 일반적으로 더 작은 반응기는 높은 고압에 견딜 수 있도록 설계해야 한다.

(다) 안전한 형태의 위험물질을 사용하는 대치 (Attenuation)방법을 고려해야 한다.

6.2. 기술적인 예방조치

(1) 반회분식이나 연속운전에서 원료 공급 속도를 다음과 같은 방법으로 제어한다.

(가) 축적량을 제한하는 부분 (Portion) 공급(첨가)을 한다. 이 방법은 단지 반회분식과 같이 비 연속식 공정에 적용할 수 있다. 반응기내에 존재하는 반응물량, 즉 축적량을 감소시키도록 한다.

(나) 컨트롤 밸브 등으로 원료를 공급한다. 원하는 흐름속도는 밸브의 적당한 개방에 의해서 이루어진다.

(다) 원심펌프를 이용하여 원료를 공급한다. 원심펌프는 용량(volumetric)이 아니므로, 흐름속도를 제한하는 추가적인 제어밸브가 필요하다.

(라) 공급탱크와 계량 펌프를 이용하여 원료를 공급한다. 흐름속도는 스토로크에 의해 제어되고, 제어는 고정된 조정이나 유량계를 통하여 수행된다.

(2) 비상시 냉각

(가) 비상시 냉각은 실패의 경우 정상적인 냉각시스템으로 대체한다. 이것은 일반적으로 반응기 자켓으로 통하거나 냉각 코일을 통하여 흐르는 냉각수로 냉각 매체원과 독립적어야 한다.

(나) 유틸리티 실패 (특히 냉각실패의 원인 전력)의 경우에도 냉각매체가 흐를 수 있어야 한다.

(다) 비상시 냉각을 위해 온도를 반응물질의 응고점(solidification point)아래로 떨어지지 않도록 해야 한다.

(3) 급냉과 범람

(가) 촉매반응의 경우는 촉매킬러 (Catalyst killer)의 첨가에 의해서 멈출 수 있다. 반응의 특성에 따라 적당한 성분의 추가로 반응을 멈출 수 있다.

(나) pH에 민감한 반응의 경우에 pH의 변경으로 반응을 멈추거나 늦출 수 있다. 이러한 경우에 적은 량의 한 성분의 추가로 가능하다.

(다) 빠르고 균일한 분산을 행하기 위하여 억제제를 포함하는 용기를 가압한다.

(라) 범람은 농도를 낮추거나 반응을 늦추거나 멈추기 위해 온도 내리는 희석과 냉각의 두 가지 효과를 가질 수 있도록 압력완화 시스템을 설계한다.

(마) 범람의 경우 주요 설계 인자는 양과 첨가속도 그리고 급냉 물질의 온도를 고려한다.

(4) 덤핑 (Dumping)

(가) 덤핑은 반응물질이 반응기내에 보유하지 않는 것을 제외하고는 급냉과 유사하다. 탱크는 공정 중에 어떠한 경우라도 반응물질을 받을 준비가 되도록 하여야 한다.

(나) 폭주에 대응하는 예방조치로서 덤핑의 적합성 평가는 급냉의 경우와 같다. 덤핑의 이점은 반응물질이 안전한 장소로 이송되어 지고, 반응기가 위치하는 곳의 플랜트를 보호하도록 한다.

(다) 만일 유틸리티가 고장이 있다 하여도 비상시 수송이 되도록 설계해야 한다. 리시버 탱크에 희석제나 급냉 유체의 유무를 확인해야 한다.

(5) 감압화 (Depersonalization)는 온도상승 속도와 열 방출 속도가 느린 경우에 폭주의 초기 단계에 작동할 수 있도록 한다. 스크러버와 환류응축기는 독립적인 유틸리티로 작동되도록 설계하여야 한다.

(6) 경보시스템은 발열반응의 경우 열방출속도가 크게 되기 전에 그 초기에 제어하도록 설계한다.

6.3. 비상시 조치

(1) 비상시 압력완화는 가스나 증기를 배출하는 벤트라인의 개방에 의해서 압력 증가를 중지하여 과압에 대응하여 반응기를 보호하도록 되어있다.

(2) 열적 퍼텐셜을 가진 반응의 경우, 벤트라인의 설계는 개방 맨홀을 가졌다 하더라도 폭발로부터 반응기를 보호할 수 있도록 설계해야 한다.

(3) 비상시 압력완화 시스템의 설계는 일반적으로 다음과 같은 단계를 고려한다.

(가) 비상시 압력완화 시나리오는 화학반응을 수반하지 않는 물리적 시나리오와 화학반응이 시스템 거동을 결정하는 화학적 시나리오가 있다.

① 물리적 시나리오는 액체를 수송하거나 연결관 라인에서 반응기로 가스를 주입하는 가스압축으로 생기는 시나리오를 찾는다.

② 반응의 속도론적 거동인 화학 시나리오의 경우, 온도와 압력 상승 속도는 설정압력과 최대압력 사이에서 폭주 조건하에서 알아야 한다. 반응물질의 열화학적 특성의 필요한 데이터는 단열 열량계 실험에서부터 얻을 수 있다.

(나) 압력 완화장치의 설계는 안전밸브와 파열판을 병렬이나 직렬로 설치해야 할지를 결정한다.

(다) 다목적 반응기의 압력완화시스템의 설계를 위한 시나리오를 정의하기가 어렵기 때문에 완화 온도에서 최대 열방출 속도는 공정온도와 반응기의 냉각용량을 파악해야 한다.

(4) 압력완화의 유출 (Effluent)처리 공정은 거의 유해성이 없는 유출물의 대기 방출, Flaring과 소각처리로서 대기나 연속된 처리시스템으로 나가는 가스나 증기에서 액체를 분리하도록 한다.

(5) 충분한 용량을 가진 중력분리기 (Gravity separator)를 사용하며, 탱크는 만일 벤트 되는 혼합물에 적당한 액체를 이용하여 살포한다면 수동적인 Quench tank 로도 사용할 수 있도록 한다.

(6) 붕쇄 (Containment)는 폭주반응의 결과를 경감시키는 위한 방법으로 폭주 후 최대 압력을 견디도록 설계하여야 한다. 또한, 반응기의 내용물은 나중에 적당한 방법으로 처리할 수 있도록 해야 한다.

(7) 봉쇄의 또 다른 방법은 단단한 밀폐된 방을 사용하거나 선택적으로 안전백 유지 시스템 (Safe-bag retention system)을 사용할 수 있다.

기술지원규정 개정 이력

□ 개정일 : 2026. 1. 30.

○ 개정자 : 한국산업안전보건공단 전문기술실

○ 개정사유 : 확인(체계정비)

○ 주요 개정내용

- 국문 명칭(기술지침→기술지원규정) 개정

KOSHA GUIDE
기술지원규정

·규정번호 : C-C-30-2026
·심　　의 : 산업안전보건표준제정위원회
·공 표 일 : 2026. 1. 30.