

배치프로세스의 안전

1990. 12.



한국산업안전공단
산업안전보건연구원
INDUSTRIAL SAFETY AND HEALTH RESEARCH INSTITUTE

머 리 말

배치 방식 반응 프로세스는 연속 프로세스와 대조를 이루지만, 역사가 길고 화학물질의 제조가 손으로 행하여 졌을 때부터 채택되어 왔던 생산방식이다.

한때, 석유화학의 발전에 따른 대량 연속생산 방식에 밀려난 감도 있지만, 최근의 파인 케미스트리 지향의 다품종 소량 생산방식을 위한 다목적 플랜트용으로 새로이 주목받고 있고, 기술적으로는 프로세스의 일부 자동화 및 CRT에 의한 프로세스 정보의 집중관리등 참신한 시도가 행하여지고 있다.

배치 프로세스는 이렇게 잘알려진 방식이지만, 안전기술면에서 보면 결코 다루기 쉬운 방식은 아니다. 숙련기술자의 경험과 기술에 의해 당해 프로세스에 내재하는 여러가지 어려움을 극복하고 여러가지 화학반응을 실행해 왔으나 근본적으로 프로세스 특유의 안전상의 문제점을 다수 내포하고 있다.

최근, 배치 프로세스에서 취급하는 물질의 종류가 다양화하고, 강한 반응성의 물질취급이 급증함에 따라, 취급방법의 잘못에 따른 폭발, 화재가 빈번하게 일어나고 있다. 이에따라 산업안전보건연구원의 화학연구실에서는 일본의 중앙재해방지협회에서 발간한 「ペプチプロセスの安全」을 번역하게 되었다.

본서에서는, 배치 프로세스에 내재하는 안전상의 문제점을 명확히 하고 설비 및 작업에 관련한 안전대책을 저장, 혼합, 반응, 증류등의 각 단위 공정별로 검토하고 중점사항을 명시함과 동시에 배치 프로세스

의 폭발, 화재 사례에 관하여 고찰하고자 한다. 본 번역 자료가 화학공업의 현장에 종사하는 많은 실무자들의 좋은 참고자료가 되기를 바라마지 않는다.

1990. 11.

산업안전보건연구원장

목 차

제 1 장 적용범위등	5
1. 적용범위	5
2. 배치프로세스의 특징	5
3. 배치프로세스의 안전상의 문제점	6
제 2 장 공정전반에 걸친 일반적 안전대책	8
1. 제조공정의 위험성에 관한 예비조사	8
2. 화학물질의 위험성 평가	10
3. 설비면의 대책	18
4. 조직, 관리면의 대책	20
제 3 장 주요공정의 안전대책	23
1. 원료, 제품등의 저장	23
2. 혼합, 용해	24
3. 화학반응	24
4. 증 류	26
5. 건 조	26
6. 분 쇄	27
7. 세 정	28
제 4 장 화학반응의 종류별 사고예와 안전대책	29
1. 화학반응의 종류별 안전상의 유의점등	29

2. 사고예와 안전대책	33
--------------------	----

< 부 록 >

개별화학물질의 제조공정의 안전대책 실시예	91
1. AS 수지 제조공정	95
2. 수소첨가에 의한 포화지방산 및 지방족아민의 제조공정	137
3. 염화벤질 제조공정	165
4. 살리실산 제조공정	191

제 1 장 적 용 범 위 등

1 . 적 용 범 위

본서의 내용은 화학적 제조공정중 배치방식에 의한 단위 프로세스를 대상으로 한다. 여기서 말하는 배치방식이란, 일정한 시간이 경과한 후 장치의 내용물을 갈아넣는 조작방식을 말한다.

2 . 배치프로세스의 특징

배치프로세스는 안전면에서 다음과 같은 특징을 가지고 있다.

(1) 동일설비에서 다품종의 화학물질을 수요에 응하여 제조하는 프로세스이다. 그러므로, 생산계획, 제품의 변경, 취급물질, 생산설비, 작업내용의 변경이 가끔 행하여 진다.

(2) 복잡한 화학구조를 하고 위험성이 미지수인 물질을 취급할 때가 많다.

(3) 단위량의 물질생산별로 화학반응, 증류, 추출등의 단위조작이 반복된다. 그러므로,

① 반응기등의 기동·정지, 설비기기내부의 세정, 원재료 물질의 공급등 사람손에 의한 작업이 많고,

② 조작조건의 설정이 매번 행하여지므로, 온도 및 생성물 조성등이 매번 변동하기 쉽고, 또한

③ 프로세스 변수값 등 프로세스에 관한 정보를 집중관리하기 힘들어 프로세스의 자동화, 최적화가 곤란하다.

(4) 반응기내부의 상황(생성물의 종류·양·발생열량등)이 시시각각

변화한다.

(5) 일반적으로, 주문생산에 따른 제품의 종류·양 및 납기등의 제한사항을 수반한 플랜트 운전이 많다.

3. 배치프로세스의 안전상의 문제점

배치프로세스는 안전상 다음과 같은 문제점이 있다.

(1) 주문생산의 형태를 취하기 때문에, 플랜트 운전이 납기에 맞추어 행하여질 때가 많다. 그러므로,

① 취급물질 및 반응 등의 위험성에 관한 조사·검토가 불충분하고,

② 화학반응의 특징에 따른 적절한 설비의 선택 또는 설비의 개량등 필요한 설비상의 조치가 충분히 이루어지지 않고, 또한

③ 취급물질, 설비, 작업방법에 대응한 작업표준 작성 및 당해 작업표준에 관한 교육이 불충분한 채로 플랜트운전이 행하여질 위험성이 있다.

(2) 물질이 반응기나 증류기등 가열되는 설비내에 장시간 체류하는 경우가 있다.

(3) 반응기 등의 정밀한 온도제어가 필요하다.

(4) 수작업의 빈도가 높으므로 오조작의 가능성 및 취급물질에 폭로될 가능성이 높다.

(5) 반응온도나 생성물의 조성의 변동이 생기기 때문에 통상 작업에서 예상하기 곤란한 이상 상태가 생기기 쉽다.

(6) 취급물질의 양이 소량일 경우가 많으므로 예상되는 이상사태를
과소평가하여 대책 수립이 불충분하게 될 경우가 있다.

제 2 장 공정 전반에 걸친 일반적 안전대책

본 장에서는 배치 프로세스의 화학반응, 증류, 추출등의 각 단위조작 전반의 안전대책에 관하여 설명한다.

1. 제조공정의 위험성에 관한 예비조사

플랜트를 건설하여 운전개시전에 화학물질의 초기 저장으로부터 반응, 증류, 건조등의 모든 공정계획과 설계, 작업표준작성 및 이상사태의 예상 자료로서 아래 각항을 문헌이나 실험을 통하여 사전에 조사, 검토하여야 한다.

- (1) 원료 및 제품의 폭발·화재 위험성
- (2) 주반응의 화학반응식 및 발열량
- (3) 주반응에 의한 중간체 및 최종 생성물에 대한 폭발·화재 위험성
- (4) 부반응에 대한 폭발·화재의 위험성 (부반응의 발열량, 생성물의 형태등의 영향)
- (5) 부반응이 폭발·화재의 위험성이 클 경우에는 부반응을 일으킬 수 있는 반응조건
- (6) 반응기, 저장탱크등의 냉각기능정지, 교반기의 정지, 촉매첨가량의 잘못, 원료의 공급순서 및 공급량의 잘못, 증류나 건조공정의 계속시간 잘못등 기타 야기될 수 있는 이상시의 위험성
- (7) 각 공정의 취급물질에 대한 위험성 평가 공정에 대한 평가 항목을 예들들면

① 증류

- 열안정성 (증류온도 및 계속 시간에 따른 영향)
- 부산물, 불순물 농축에 따른 위험성
- 과열에 의한 위험
- 공기의 접촉위험

② 건조

- 열안정성 (건조온도 및 건조 계속시간에 따른 영향)
- 건조시에 발생하는 용매등의 위험성
- 정전기 착화 위험성
- 과열의 위험성

③ 분쇄

- 피분쇄물의 충격, 마찰등에 따른 위험
- 이물질 혼입에 따른 위험
- 분진폭발의 위험

④ 혼합

- 혼합위험 (혼합순서 착오에 의한 위험)
- 이물질 혼입에 따른 위험
- 충격, 마찰, 가열등에 따른 위험

⑤ 저장

- 물질의 자기반응성에 의한 위험 (저장시간, 온도의 영향, 중합금지제, 분산억제제등)
- 물등의 이물질 혼입에 따른 위험

⑥ 세정

- 세정용제의 폭발, 화재 위험성
- 세정작업시 산소결핍 위험
- 산, 알칼리등과 같은 세정제와 피세정 물질의 반응 위험

⑦ 배기 덕트내에 응축되는 위험물 및 수종의 배가스를 혼합함으로써 야기되는 화학반응에 의한 폭발, 화재의 위험성

2. 화학물질의 위험성 평가

취급하는 화학물질 자체의 잠재적 위험성을 충분히 검토하여 설비의 계획과 조작, 관리측면의 안전대책을 수립하는 일은 대단히 중요하다.

제조공정의 위험성 사전평가의 대상과 통제되어야 할 물질의 범위와 성상에 대하여는 전술한 바와 같으며 여기에서는 물질이 단독으로 가지고 있는 위험성을 평가하는 데 필요한 기본적인 방법을 살펴 보도록 한다.

물질의 위험성은, 주어진 환경조건에서 각종의 에너지에 의하여 야기되는 분해등의 발생용이도(감도)와 분해등의 발생시 에너지의 발생량 및 발생속도(위력)의 양면적인 검토가 필요하다.

또한, 감도는 주어진 환경조건에서 에너지 공급형태가 열에너지, 기계적에너지(타격, 마찰), 충격에너지의 각 형태에 따라 다르므로 각각에 대한 평가가 필요하다. 일반적인 평가순서는, 우선 문헌정보, 화학물질의 구조 및 열역학적 계산에 의한 사전평가를 행하고 다음에 시험을 통하여 구체적인 평가를 행한다.

(1) 사전평가

① 문헌을 통한 위험성 추정

문헌을 통하여 지금까지 발표된 폭발·화재등의 정보 및 취급화학물질의 물리화학적 성질등을 수집하는 방법이 있으며 참고문헌은 다음과 같은 것이 있다.

— L.Bretherick, "Handbook of Reactive Chemical Hazards" Butterworth (1979)

— N.Irving Sax, "Dangerous Properties of Industrial materials", Van. Nostrand Reinhold Co. (1979)

— NFPA, "Manual of Hazardous Chemical Reactions", NFPA NO. 491M (1975)

— NFPA, "Hazardous Chemical Data" NFPA NO. 49 (1975), National Fire Code 13

— 노동성안전위생부감수 『개정위험유해물편람』 중앙노동재해방지협회(1985)

— 동경소방청소방과학연구소감수 『위험물등의 소방활동수인』 동경법령출판(1979)

② 화학 구조식에 의한 위험성 추정

가열, 충격, 마찰에 의해 비교적 쉽게 분해하는 화학물질의 화학구조를 조사하면 그 물질의 위험성을 추정하는 것이 어느정도 가능하다. 표 1에 표시한 결합그룹을 가진 화학물질은 해당그룹(group)의 결합력이 비교적 약하므로 쉽게 분해반응이 일어나고 동시에 커다란 분해에너지를 수반하여 발화·폭발을 일으킬 가능성이 크다. 그러나 표에 나타나 있는 결합그룹이외의 그룹에서도 위험성을 보이는 것도

있고, 또한 표에 나타난 그룹을 가진 화학물질이라 하더라도 비교적 안정한 물질이 많으므로, 보다 확실한 평가를 위해서는 실험적인 평가가 뒤따라야 하며, 표 1은 위험성 추정을 위한 참고로 사용되어야 한다.

③ 계산에 의한 위험성 추정

화학물질의 구조식과 화학물질의 분해반응, 연소반응시의 반응식 및 생성물이 확인되어 있고, 화학물질을 포함한 반응물과 생성물의 생성열이 알려져 있을 때는 위험성을 계산에 의하여 예측하는 것이 가능하다.

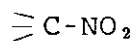
위험성에 관한 항목중 계산가능한 것은 반응열, 연소열, 분해열 산소수지등이다. 이런 것들은 사람이 수작업으로 계산하는 것도 가능하지만 복잡한 계산이나 많은 량의 계산을 행할 때는 전자계산기를 이용한다.

표 1 폭발성 화합물에 특유한 결합그룹

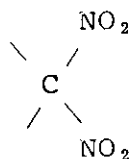
[결합그룹]	[당해 결합그룹을 포함한 화합물의 일반명칭]
$-C \equiv C-$	아세틸렌 화합물
$-C \equiv C-Metal$	금속 아세틸리드
$-C \equiv C-X$	할로젠화 아세틸렌 유도체
$ \begin{array}{c} N = N \\ \backslash \ / \\ C \\ / \ \backslash \\ > CN_2 \end{array} $	디아질린
$>CN_2$	디아조 화합물
$\geq C-N=O$	니트로소 화합물

[결합그룹]

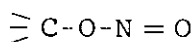
[당해 결합그룹을 포함한 화합물의 일반명칭]



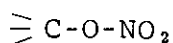
니트로 알칸, C - 니트로 및 폴리니트로알
릴 화합물



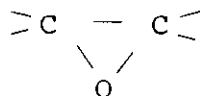
폴리니트로 알킬 화합물



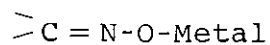
아질산아실 또는 알킬



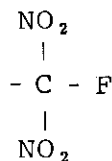
질산아실 또는 알킬



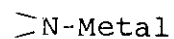
1,2 - 에폭시드



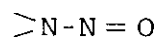
니트로 아실염



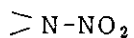
불화디 니트로메틸 화합물



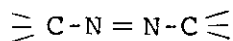
N - 금속유도체



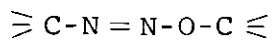
N - 니트로소 화합물



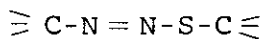
N - 니트로 화합물



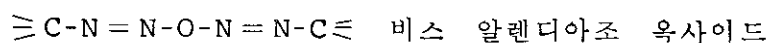
아조 화합물



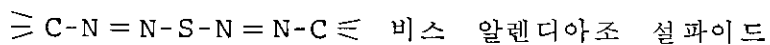
알렌디아조에이트



알렌디아조 알릴 설파이드



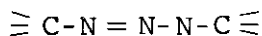
비스 알렌디아조 옥사이드



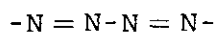
비스 알렌디아조 설파이드

[결합그룹]

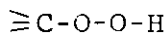
[당해 결합그룹을 포함한 화합물의 일반명칭]



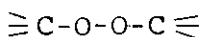
|
R(R-H, -CN, -OH, -NO) 트리자엔



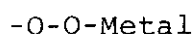
고질소화합물, 테트라졸



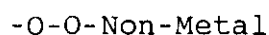
알킬하이드로 페록사이드, 페록시산



페록사이드, 페록시 에스테르



금속페록사이드, 페록소산염



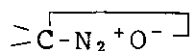
페록소산



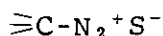
아민 크롬과산화 착체



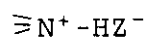
아자이드 (아실, 할로젠, 비금속, 유기)



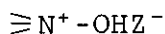
알렌디아조늄올레이트



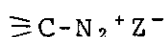
황화디아조늄 및 유도체, 크산틴산염



히드라지니움염, 질소염기의 옥소염



히드록실 암모늄염



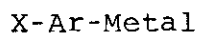
디아조늄 카르복실레이트 또는 염



아민 금속옥소염



할로알릴금속



"



할로젠아자이드, N- 할로젠화합물, N- 할로이미드



디플로로아미노화합물, N,N,N- 트리플로로알킬아미딘



알킬과염소산염, 염소산염, 할로젠산화물, 차아할로젠산염

출전 L.Bretherick. "Handbook of Reactive Chemical Hazards" 2nd edition Butterworth(1979)

위험성계산을 위한 프로그램은 주로 아래 프로그램이 사용된다.

“CHETAH-The ASTM Chemical Thermodynamic and Energy Release Program”. DS-51 Am. Soc. Test Mater.(1974)
 REITP2(Revised Evaluation of Incompatibility from Thermochemical Properties) 동경대학 반응화학과

(2) 시험방법

① 시험순서

시험시에는 그림 1 과 같이, 열감도시험, 착화성시험 및 기계적 감도시험의 3 종류에 대하여 1 차 평가를 행할 필요가 있다.

1 차 평가의 결과를 통하여 필요한 경우에는 각각의 위험성에 적절한 추가시험을 행하여 2 차 평가를 행한다.

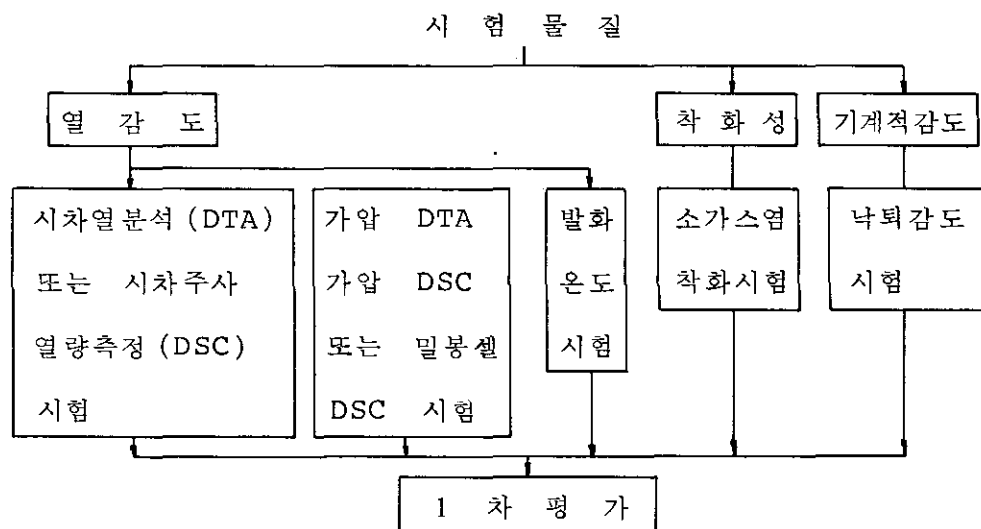


그림 1. 시험순서 (1 차 평가)

② 시험대상물질

가. 시험에 사용할 시료는 실험실에서 합성된 순수물질 뿐만 아니라, 부산물, 불순물 등을 포함한 제품도 사용한다.

나. 제품에서 시료를 채취할 때는 채취회수 및 채취장소에 주의한다.

③ 시차열분석등

가. 시험목적

시험대상물질을 가열했을 때 발열성의 유무 및 정도를 평가함.

나. 시험방법

시험대상물질의 시료를 일정 승온속도로 가열하여 발열상태를 조사하고 그때의 발열개시온도 및 발열량을 측정한다.

시차열분석 (DTA) 또는 시차주사열량측정 (DSC)을 행한다.

다. 시험시 유의사항

a. 시료가 가열중에 증발, 승화할 경우에는 가압 DTA, 가압 DSC 또는 밀봉셀 DSC를 사용한다.

b. 발열개시온도는 승온속도에 의존하며, 승온속도는 10℃/분이내로 한다.

c. 분위기가스는 시험대상물질의 실제취급조건에 맞춘다.

d. 시료와 시료용기가 반응하는 경우가 있으므로 유의할 것.

e. 격렬한 분해폭발이 발생했을시 정확한 열량측정이 곤란하므로 시료량 및 승온속도에 유의할 것.

라. 시험결과

a. 발열개시온도

DTA, DSC 등으로 측정한 발열개시온도 T_1 과 화학설비등에서 취급하는 최고온도 T_z 와의 차 ΔT ($\Delta T = T_1 - T_z$)를 계산하여 시료 대상물질의 열로 인한 반응, 분해 등의 위험성(감도)을 알수 있다.

b. 발열량

DTA, DSC 등으로 측정한 발열량의 크기에서 시료대상물질의 분해 반응시의 위험성(위력)을 알수 있다.

④ 발화온도시험

가. 시험목적

시험대상물질의 가열에 대한 발화현상에 주목하여 당해물질의 열감도를 평가한다.

나. 시험방법

시료를 일정온도로 보존하거나 또는 일정의 승온속도로 가열하여 시료가 발화하는 온도를 측정한다.

다. 시험의 유의사항

발화온도의 측정은, ASTM D-2155-63T의 방법으로 행한다.

DTA 또는 DSC로 측정할 때는 발화하는 산소농도로 측정한다.

라. 시험결과

발화온도 값으로 시험대상물질의 발화위험성을 알수 있다.

⑤ 소가스염 착화시험

가. 시험목적

시험대상물질의 외부 착화원에 대한 발화용이도를 평가한다.

나. 시험방법

시험대상물질의 시료를 아스베스토스 판위에 놓고, 도시가스 또는 프

로 판가스의 분젠버너 화염 (길이 20 mm, 폭 5 mm) 으로 시료를 가열하여 (최대 10 초간) 착화의 상황을 조사한다.

다. 시험의 유의사항

시험은 5 회 반복한다. 보호구를 착용한다.

라. 시험결과

착화의 상황 (착화의 유무 및 착화소요시간) 으로 착화위험성을 알 수 있다.

⑥ 낙퇴감도시험

가. 시험목적

시험대상물질에 타격을 가했을 경우의 폭발성의 유무와 정도를 평가한다.

나. 시험방법

일정중량의 쇠못치를 시료위에 낙하시켜, 높이에 따른 폭발유무를 조사한다.

다. 시험의 유의사항

시험은 동일 높이에서 연속 6 회 반복한다.

라. 시험결과

6 회 시험중 1 회 폭발하는 높이로 시험대상물질의 타격감도를 알 수 있다.

3. 설비면의 대책

(1) 반응기, 증류탑, 원료 저장탱크 등 (이하 “제조설비”라 한다) 을 설치하는 건축물은 불연성내지 난연성재료를 사용하고, 바닥은 물,

원료, 중간체와 같은 화학물질에 부식이나 침투가 일어나지 아니하는 구조 및 재료를 사용한다.

(2) 화재등의 비상사태 발생시에 탐지 및 경보시설을 설치한다.

(3) 피난용 통로 및 출입구를 확보한다.

(4) 원료, 중간생성물등의 부식성의 유무 및 정도, 수소침식등 반응 조건에 따른 위험성을 고려하고, 설비기기, 배관, 밸브, 콕크등의 재질을 선정한다. 『다목적 플랜트』와 같이 제품 및 제조공정의 변경이에 정된 플랜트는 변경시의 원료에 적절한 재질을 사용할 것.

(5) 설비기기, 배관등의 접합부는 가스켓트의 사용에 의한 누출방지를 위한 조치가 되어야 한다.

(6) 설비기기 및 배관의 외면은 녹방지를 위한 부식방지 조치가 되어야 한다.

(7) 밸브나 콕크등에는 원활한 작동이 유지되도록 하고 비상시 신속한 조작이 가능한 위치에 설치하고 주위에 장애물이 없을 것.

(8) 지진대책으로 배관의 요소에 가동성을 부여할 것.

(9) 제조설비에는 온도, 유량, 압력 등 필요한 계측장비를 현장 (LOCAL) 과 제어실에 설비토록하고 특히, 제품이 변경될 수 있는 다목적 제조설비의 경우에는 이에따른 계측장치의 수량, 검출기의 위치등이 사전에 면밀히 검토되어야 한다.

(10) 인화성액체, 분말위험물, 액화석유가스 등을 반입, 이송, 저장, 취급하는 설비 및 부속설비 (동력전달장치, 집진장치, 압축장치) 와 배관에는 유효한 정전기 방지대책이 강구되어야 한다.

(11) 위험물 제조설비에는 파괴설비가 설치되어야 한다.

(12) 오조작 방지를 위한 각종 표지 및 설비를 하여야 한다.(비상 밸브의 표시등)

(13) 위험물의 배기설비의 경우 배기덕트내로 공기가 유입되는 것을 방지하는 구조의 환기 및 덕트설비가 설계되어야 함.

(14) 파열판 (Rupture Disc)나 안전밸브등의 안전장치가 설치되어야 한다.

(15) 발열반응이 일어나는 반응기나 폭발성물질의 생성이 예상되는 반응기 등 이상반응에 따라 폭발, 화재가 일어 날 수 있는 곳에는 자동경보장치 (온도, 압력), 긴급차단장치 및 예비동력원이 확보되어야 한다.

(16) 계장용공기에는 백업설비를 설치한다.

(17) 가연성가스나 증기의 누출위험성이 있는 곳에는 가스검지 및 경보장치를 설치해야 한다.

(18) 보일러 및 소각로와 같이 직화장치를 사용하는 경우에는 주변 설비와 충분한 이격거리를 유지하여 안전거리를 확보토록하고 필요한 경우에 방호벽등의 방화대책이 강구되어야 한다.

(19) 취급 위험물질의 물성에 적합한 소화설비를 배치하여야 한다.

4. 조직, 관리면의 대책

(1) 제조설비등의 운전조작 및 제조설비등에 관련하여 예상되는 이상사태 대응조치로서 아래 사항에 관한 작업표준을 작성하여 충분한 교육을 실시한다.

① 밸브, 콕크등의 조작

- ② 냉각, 가열 및 교반장치의 조작
 - ③ 계측 및 제어장치의 감시 및 조정
 - ④ 안전밸브, 긴급차단장치 및 기타 안전장치 및 자동경보장치의 조정
 - ⑤ 맨홀, 플랜지, 밸브 및 콕크등의 접합부에서 위험물질의 누출 여부 점검확인
 - ⑥ 시료의 채취
 - ⑦ 일시적이거나 부분적으로 운전이 중단되었을 경우 운전중단시나 운전재개시 작업방법
 - ⑧ 제품 및 제조공정 변경에 따른 설비의 개조, 배관의 변경등의 작업방법
 - ⑨ 가연성물질의 이송, 인입 설비등에 정전기제거를 위한 조치
 - ⑩ 이상사태 발생시의 응급조치
- (2) 제조설비등 이상사태가 발생할 경우에 신속한 대응을 위하여 운전정지등의 비상조치 의사결정을 할 수 있는 책임자를 항시 배치하고 지휘명령계통과 이상사태의 판단기준을 명확화하고 연락체계를 확립한다.
- (3) 다음의 사항에 대하여 점검기준을 작성하여 실시하고 제품이나 제조공정의 변경시에는 운전전에 사전점검을 실시한다.
- ① 반응기, 증류기 및 탱크 내부에서 폭발, 화재의 원인이 될 수 있는 물질의 유무
 - ② 내, 외면의 현저한 손상, 변형 및 부식 유무
 - ③ 뚜껑, 플랜지, 밸브, 콕크등의 상태

④ 안전밸브, 긴급차단장치, 기타 안전장치 및 자동경보장치의 기능

⑤ 냉각장치, 가열장치, 교반장치, 압축장치, 계측장치 및 제어장치의 기능

⑥ 예비동력원의 기능

(4) 작업장내에 인화성물질의 증기, 가연성가스, 가연성 분진이 체류되어 폭발위험 농도에 달할 수 있는 구역을 제품이나 공정의 변경시 검토 조정하여, 당해 구역내에서 비방폭 전기기구나 불꽃을 일으킬 수 있는 공구의 반입사용이나 화기취급 작업을 제한한다.

(5) 반응기등에 원료나 촉매등을 주입할 때의 오조작을 방지하기 위해 작업자가 보기 쉬운곳에 원료의 종류, 주입대상설비 등 그밖에 필요한 사항을 기입하여 표시하고, 제품 및 제조공정의 변경시마다 사전에 명확하게 알수 있도록 수정한다.

(6) 특히 위험한 반응을 하는 제조설비등의 운전이나 복수계열의 제조설비등의 동시운전등을 실시하는 경우에는 중복 체크를 실시함으로써 오조작 방지에 만전을 기한다.

(7) 위험물의 취급작업은 위험물 및 작업에 대한 충분한 지식을 가진 사람중에 작업책임자를 선임하여 그의 지휘에 따라 작업을 실시한다.

(8) 원료, 중간체, 제품 등 작업장내에서 취급하는 화학물질에 대하여 명칭, 성상, 수량등을 파악해야 한다.

제 3 장 주요공정의 안전대책

본장에서는 배치프로세스의 단위조작중 주요조작에 관련된 안전대책
에 관하여 설명한다.

1 . 원료, 제품등의 저장

(1) 원료, 제품등을 저장하는 곳에는 다음과 같은 시설을 설치한다.

- ① 환기설비
- ② 가스누출검지 및 경보설비
- ③ 소화설비

(2) 저장시설에는 다음 설비를 설치한다.

- ① 온도계
- ② 액위계
- ③ 압력계
- ④ 액면, 온도, 압력등의 경보장치
- ⑤ 안전밸브
- ⑥ 불활성가스 주입시설
- ⑦ 냉각장치 및 살수설비등의 보냉장치
- ⑧ 역화방지장치

(3) 정전기 방지대책으로 다음 설비를 설치한다.

- ① 펌프, 배관등의 접지
- ② 액체위험물, 액화석유가스의 반입, 반출시 유속제한 및 정지시

간의 확보

- ③ 탱크로리 등 위험물 운송설비 및 주입설비의 제전조치
- ④ 인체의 제전조치
- ⑤ 불활성가스 Seal
- ⑥ 시료채취등의 작업표준 작성

2. 혼합, 용해

- (1) 저비점 용매의 폭발분위기 형성을 방지한다.
- (2) 혼합, 용해 방법을 검토하여 안전을 도모한다.
 - ① 혼합, 용해 순서
 - ② 혼합, 용해시의 폭발분위기 형성방지 및 정전기 방지대책
 - ③ 혼합, 용해열의 제거방법
 - ④ 온도 및 소요시간
 - ⑤ 안정제의 첨가여부
 - ⑥ 특히 감도가 민감한 물질의 교반속도 및 유속의 제한
- (3) 혼합기내의 국부적 부착 가능성과 안전에 미치는 영향 및 대책을 검토한다.

3. 화학반응

- (1) 반응기 주변에 다음 설비를 설치한다.
 - ① 환기설비
 - ② 가스누출 검지 및 경보장치
 - ③ 소화설비
 - ④ 물분무설비
 - ⑤ 비상조명설비

⑥ 경보전달설비

⑦ 독성가스 및 가연성가스 위험방지시설

(2) 반응기에는 다음 설비를 설치한다. ①, ③, ⑤, ⑥, ⑦은 인터록 장치를 설치한다.

① 온도기록 경보계

② 유량계

③ 압력경보계

④ 냉각수 공급펌프 및 교반기의 정지 경보장치와 운전지시등

⑤ 원료공급 긴급차단장치

⑥ 이상시 반응기내 반응물의 안전방출장치

⑦ 불활성가스 주입설비

⑧ 예비동력원

(3) 냉각수펌프용량, 배관경, 냉각수온도, 냉각형식등의 결정은 교반기의 정지등에 따라 야기될수 있는 이상반응에 따른 발열등의 열적 최악조건외 사태를 예상해서 행한다.

(4) 교반기는 형식, 회전수, Torque등이 발생열을 균일화시킬수 있는 능력을 가진 것이어야 한다.

(5) 배기계통의 안전화를 위하여 다음 점을 검토한다.

① 폭발혼합기체의 형성방지

② 혼합위험성 방지

③ 응축등에 의한 자연발화 방지

④ 역화방지설비의 설치

4. 증 류

(1) 증류기 설치장소에는 다음 설비를 설치한다.

- ① 환기설비
- ② 가스누출 검지, 경보설비
- ③ 소화설비
- ④ 경보전달설비

(2) 증류기에는 다음 설비를 설치한다.

- ① 온도제어장치
- ② 온도경보장치
- ③ 압력계
- ④ 불활성가스 주입장치

(3) 증류방법은 다음 점을 고려하여 안전을 도모한다.

- ① 가열온도 및 가열시간의 적정화
- ② 증류잔액의 가열방지
- ③ 장치의 다목적 사용 및 세정불량에 따른 이물질 혼입방지
- ④ 공기혼입방지
- ⑤ 열매밸브의 오조작 방지조치

5. 건 조

(1) 건조설비에는 다음 설비를 설치한다.

- ① 온도지시 조절경보계
- ② 가연성가스 농도측정장치
- ③ 발생가연성가스 농도를 폭발하한계의 30 % 이하로 유지하는

환기장치

- ④ 불활성가스 주입설비
- ⑤ 폭발 방출구
- (2) 닥트를 포함한 구조 검토
 - ① 기밀구조화
 - ② 분진등의 퇴적 방지구조
 - ③ 청소가 용이한 구조
 - ④ 백필터등의 전도성 고려 및 접지 등 정전기 방지대책
- (3) 건조방법 검토에 따른 안전성 검토
 - ① 조작조건의 폭발범위외 설정
 - ② 온도, 풍속, 환기량등의 적정화
 - ③ 적정한 온도측정 장소선정
 - ④ 예비 건조등의 2 단계 항식 채용
 - ⑤ 피건조물의 건조후 냉각, 건조시설 고장시 과열방지
 - ⑥ 연소장치의 안전성 확보
 - ⑦ 설비의 다목적사용에 따른 잔여물의 완전 제거여부

6. 분쇄

- (1) 분쇄설비에는 다음설비를 설치한다.
 - ① 불활성가스 주입설비
 - ② 폭발 방출구
 - ③ 환기장치
- (2) 분쇄방법을 검토하여 안전을 도모한다.
 - ① 금속파편등의 이물질 가능성

여 백

제 4 장 화학반응의 종류별 사고예와 안전

배치프로세스의 실제적인 안전대책수립은 과거의 사고예를 참고로 하는 것이 중요하다. 본장에서는 1965년 이후 일본에서 발생한 배치프로세스의 폭발, 화재를 반응의 종류별로 나누어 문제점과 대책을 분석한다.

1. 화학반응의 종류별 안전상의 유의점

주요한 화학반응의 종류별로 일반적 특징과 안전상의 유의점을 나타내면 다음 표와 같다.

반응의 종류	일반적특징 또는 안전상의 유의점
중 합	단위물질이 이탈 또는 부가를 수반하지 않고 그 의 배수의 분자량을 갖는 물질로 되어지는 화학 변화를 말한다. 단위물질은 1 물질 뿐만아니라 2 종류 이상의 경우도 있다. 이의 반응은 발열반응으로서 반응의 제어가 충분하지 않으면 사고로 연결되는 경우가 많다.
축 합	한종류 또는 두종류 이상의 단위물질이 탈수반응 등 간단한 분자의 이탈을 수반하여 고분자량의 물질로 이행하는 화학변화를 말함. 발열반응으로서 온도제어와 국부축열방지가 중요하다. 고온이 되면 개별반응이 일어나기 쉽다.

반응의 종류	일반적특징 또는 안전상의 유의점
산화	산소와 다른 물질과의 화합 또는 어떤 물질에서 수소를 탈취하는 반응이 산화반응 (넓은 의미에서는 이온 또는 중성의 원자가 전자를 잃고 양의 원자가가 증가하는 변화를 말함)으로서 예를들면 금속이 산소와 결합하여 금속산화물을 생성하는 것이 이것에 해당한다. 산화반응은 발열반응으로서 반응의 속도를 제어하지 않으면 연소의 위험성이 존재하며 또한 반응에는 산화성의 물질이 사용됨으로 취급에 주의를 요함.
환원 (수첨을포함)	산화물에서 산소를 탈취하거나 또는 물질이 수소와 결합해서 새로운 화합물이 되는 반응이 환원반응 (넓은 의미로는 산화와 반대로 전자를 갖는 변화임)으로서 예를 들면 금속의 산화물이 없어진 금속이 여기에 해당된다. 환원반응은 보통 발열반응이나 비교적 위험성은 적다. 그러나 환원제나 환원된 물질이 반응성이 풍부할 때는 위험성이 있다. 예를들면 수소첨가는 고압에서 수소를 사용하거나 또는 촉매등을 사용하므로 위험성이 증가된다.
알킬화	유기화합물에 알킬기를 치환 또는 부가에 의해서 도입하는 반응임. 이 반응은 고온, 고압하에서는 반응이 느리고 온화한 발열반응이다.

반응의 종류	일반적특징 또는 안전상의 유의점
이 성 화	유기화합물중에 있는 탄소와 다른 원자 (탄소를 포함) 사이에 결합의 개열에 의해 이성체를 생성하는 화학변화를 말한다. 염화알루미늄, 산성백토 등 촉매를 이용한 비교적 높은 온도, 압력의 반응이 많다.
에스테르화	일반적으로 알코올과 산에서 탈수하여 에스테르를 생성하는 반응으로서 예를들면 초산과 에틸알코올을 반응시켜 초산에틸을 생성하는 반응이 여기에 해당된다. 에스테르화반응은 일반적으로 반응속도가 느리기 때문에 촉매가 사용되고 위험성은 작으나 질산에스테르 같은 폭발성물질이 생성되는 경우는 위험하다.
디아조화	산성하에서 방향족 제일아민과 아질산나트륨에 의한 디아조늄염을 만드는 반응을 말한다. 디아조늄염은 물에 용해되기 쉽고 열에는 불안정하며 반응은 저온에서 이루어진다. 폭발성을 가지고 있기 때문에 취급에는 주의를 요함.
숴 폰 화	유기화합물 중에 숴폰산기 ($-SO_3H$)를 도입해서 숴폰산 (RSO_3H)을 생성하는 반응으로서 일반적으로는 고농도의 황산을 사용하여 고온에서 이루어지고 이 반응은 발열반응이다.

반응의 종류	일반적특징 또는 안전상의 유의점
니트로화	유기화합물의 분자에 니트로기 ($-NO_2$)를 도입하는 반응이다. 이것은 발열반응이고, 생성물이 폭발성을 가지고 있는 경우가 있으며, 니트로화제로서 질산, 발열질산, 농질산, 농황산의 혼산등을 사용하고 또한 부반응이 일어나기 쉬운 위험성이 있다. 특별히 온도의 제어가 가장 중요하다.
아미드화	카르본산의 카르복실기 ($-COOH$)에 아미노화합물 ($R-NH_2$)을 작용시키므로써 아미노기 ($-CONHR$)를 도입하는 반응이다.
할로젠화	1개 또는 2이상의 할로젠을 유기화합물중에 부가하거나 또는 치환에 의해 도입하는 반응으로서 할로젠의 종류에 따라 불소화, 염소화, 브롬화 또는 요오드화로 구별된다. 또한 이 반응은 발열반응으로서 폭발의 위험성이 있고 할로젠 등에 의해 부식이 일어나기 쉽다.
부 가	불포화 결합이 있는 화합물에 물, 염화수소 등의 화합물이 부가해서 알코올 염소화합물등을 생성하는 반응을 말한다.

2. 사고예와 안전대책

이하에 일본에서 발생한 बै치프로세스로 인한 폭발, 화재 20건에 대하여 발생현황, 원인, 재해방지대책을 설명하겠다.

20건의 반응의 종류별 내역은 다음 표와 같다.

반응의 종류	사례번호
증합	1, 2, 3, 4
축합	5, 6
산화	7, 8, 9 (증류), 10 (세정, 여과)
아미노화	11, 12, 13
이성화	14
술폰화	15, 16
니트로화	17, 18
할로젠화	19, 20

사 례 NO.1

반응의종류	중 합	단위공정	반 응
-------	-----	------	-----

명칭 Scale-up 후의 에피클로로 히드린 중합반응기의 폭발화재					
발생년월	불 명	사상자수 (사망)	3(0)	피해	반응조대파, 건물파손
공정의 개요, 화학반응식 $ \begin{array}{c} n\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[70^\circ\text{C}]{\text{HClO}_4} \text{Cl}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{O}- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} $ 에피클로로히드린 $ \begin{array}{c} \left\{ \text{CH}_2\text{CHO} \right\} \text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \text{CH}_2\text{Cl}^{n-2} \end{array} $ $ \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{O} \left\{ \text{CH}_2\underset{\text{CH}_2\text{Cl}^{n-2}}{\text{CHO}} \right\} \text{CH}_2\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \quad n=4\sim6 $ 에피클로로히드린 : 비점 117.9℃ 인화점 40.6℃					
○ 발생개요 에피클로로 히드린에 촉매인 과염소산 수용액을 첨가하여 중합 반응을 행하던중, 촉매첨가 종료후 중합조내의 온도가 상승하여 내용물이 분출하여 폭발화재가 발생함. (1) 에피클로로 히드린 중합물의 개발연구를 200ℓ 반응기에서 행한 후, Scale-up한 실험을 내용적 600ℓ GL 반응기에 에피클로로 히드린 530kg, 물 21kg을 공급한 후에 스팀자켓으로 55℃로 가열하고 촉매인 60% 과염산소다 수용액 9.6kg을 첨가					

하며 행했다.

(2) 발열 반응이므로 반응조자켓을 스팀에서 냉각수로 바꾸어 온도를 70℃로 유지했다.

(3) 촉매 공급 완료 후 냉각수공급을 중지한바, 200ℓ 반응조에 실험시는 80℃까지 상승후 온도가 강하했지만, 600ℓ 반응조에서는 자켓을 통한 냉각을 재개하여도 온도상승하여 80℃를 넘어 120℃까지 도달했다.

(4) 사고방지를 위하여 반응조 하부의 방출밸브를 연순간 내용물이 분출하므로 즉시 밸브를 잠근후 반응조에서 수미터 떨어진 옥외의 전원스위치를 껐으나, 그순간 폭발하여 화재가 발생했다.

○ 원 인

에피클로로 히드린의 기화팽창, 분출과 함께 과열소산이 작용하여 발화했다고 생각함. 원인으로는 아래사항이 생각됨.

(1) 반응조의 교반능력부족으로 촉매 활성이 지속하여 냉각정지 후에도 반응이 진행했다.

(2) 온도가 이상상승했을 때 냉각을 재개했으나 냉각효과가 부족했다.

○ 문제점과 개선책

Scale-up을 행할 때의 조작조건은, 소규모실험의 데이터에 근거하여 설정되는 것이므로 계의 상태를 완전하게 파악한 것이라고 할수 없다. 그러므로 다음과 같은 배려를 하여야 한다.

(1) Scale-up에 따른 반응속도 및 발열량의 증대에 대응한 냉각능력의 확보

- (2) 국부적 축열을 방지할 수 있는 교반능력의 확보
 - (3) 긴급차단장치 등 이상시 안전설비의 설치 (이상설비관계)
 - (4) 이상시의 대응에 관한 작업표준의 정비 (조작관계)
 - (5) 설비, 조작등에 관한 안전 사전검토체제의 확립 (관리관계)
- 이하에 구체적인 개선책을 들겠다.

(1) Scale-up에 따라, 다음 사항에 관한 사전검토를 행하고, 교반능력, 냉각능력을 충분히 확보한다.

- ① 반응조의 교반효율과 내부의 온도분포
- ② 반응조 내용물과 냉각자켓간의 열전도율
- ③ 촉매적하속도 및 반응속도 증가시 반응열의 제열효과

(2) 긴급시에 내용물을 완전히 배출할 수 있는 설비를 설치한다.

(3) 위험물이 체류하여 폭발, 화재 발생위험이 있는 경우의 전기설비는 방폭형의 제품을 사용한다.

(4) 촉매 (과염소산) 과 가연물 (에피클로로 히드린)의 혼합계의 위험성 (가열에 의한 폭발위험성 등)을 예비시험등으로 충분히 파악한다.

(5) 이상시 반응을 포함한 작업표준을 작성하고 충분한 교육훈련을 행한다. 그 외에, 연구개발 단계의 반응공정 실험은, Safety Assessment의 관점을 포함한 실험설비 설계기준등을 작성하고, 이 기준에 의거하여 실시할 것도 검토할 필요가 있다.

사 례 NO. 2

반응의종류	중 합	단위공정	반 응
-------	-----	------	-----

명칭 아크릴산 부틸 중합플랜트의 정전에 의한 용제증기의 대기확산					
발생년월	'73.12.	사상자수 (사망)	0 (0)	피해	없 음
공정개요, 화학반응식 $n \cdot \text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_4\text{H}_9 \longrightarrow \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{COOC}_4\text{H}_9}{\text{CH}} \right]_n$					
○ 발생개요 아크릴산 부틸의 중합반응중에 정전이 되어 반응폭주가 발생함. 반응열에 의하여 인화성의 용제와 아크릴산 부틸이 격렬하게 분출했으나 다행히 화재는 발생하지 않았음. (1) 내용적 8 m³의 중합조에 아크릴산 부틸 2,000 kg, 용제 (톨루엔과 초산에틸의 혼합물) 2,300 kg을 공급하고, 80 ℃로 가열하여 중합촉매 4 kg을 첨가한 후 12분 후에 정전이 되어 교반기, 냉각수 펌프가 정지했다. (2) 반응조의 자켓에 수도물을 공급하여 냉각을 했으나 온도가 상승함. 또한 중합방지제를 촉매투입구로 부터 투입하려 하였으나 내압이 높아서 실패함. (3) 잠시후 용제와 아크릴산 부틸이 반응조의 안전밸브와 콘덴서의 파열판을 통하여 옥외의 방폭조로 격렬하게 분출했다. 방폭조에는 콘덴서가 없었으므로 대량의 용제증기가 대기로 확산했다.					

다행히 화재는 발생하지 않았으나 인근주민들로 부터 악취가 난다는 항의를 받았다.

○ 원 인

직접원인은 정전이나 다음과 같은 원인이 존재한다고 생각된다.

- (1) 예비동력원의 준비가 없었다.
- (2) 교반기 정지시의 반응조 및 콘덴서의 냉각능력이 부족했다.
- (3) 중합억제제를 투입할 수 있는 설계가 되어있지 않았다.
- (4) 옥외 방폭조에 콘덴서가 설치되어 있지 않았다.

○ 문제점과 개선책

중합반응의 폭주는, 반응열의 제열이 부족한 것이 최대의 원인이 되지만 이것은 냉각계 단독의 문제가 아니다. 실제로는, 중합개시시에 정전등으로 교반기 정지하면, 자켓트등으로 냉각하여도, 충분히 냉각이 진행되지 않는 부분에서 중합이 진행해서 발열하고, 가속적으로 폭주할 가능성이 있다. 따라서 정전대책은 특히 중요하고 다음 사항을 배려하여야 한다.

- (1) 전원의 2 계통화
- (2) 냉각수 펌프의 2 계통화
- (3) 중합조 내용물의 안전배출설비
- (4) 중합억제제의 안전하고 확실한 투입
- (5) 정전 등 긴급시의 대응에 관한 작업표준의 정비

구체적 대응으로는 다음 사항에 유의하여야 한다.

- (1) 배전시설은 2 계통으로 한다.
- (2) 냉각수 펌프가 정지했을 때를 대비하여 타 계통의 냉각수

를 이용할 수 있도록 한다.

(3) 밀폐냉각형 블로우다운 설비 등 긴급시에 내용물을 완전히 배출할 수 있는 설비를 설치한다.

(4) 안전밸브, 파열판의 연결관지름을 크게 한다.

(5) 환류콘덴서를 증설한다.

(6) 방폭조에 대형콘덴서를 설치한다.

(7) 반응조와 균압으로한 반응억제제 투입장치를 설치한다.

또한, 중합억제제의 투입은 안전한 장소에서 자동으로 행하도록 한다. 긴급시 조작은 복잡한 조작을 피하고 작업이 간단하도록 한다.

사 례 NO. 3

반응의종류	증 합	단위공정	저 장
-------	-----	------	-----

명칭 초산비닐 탱크의 자연중합열에 의한 화재					
발생년월		사상자수 (사망)	2(0)	피해	탱크대파
공정개요, 화학반응식 초산비닐의 개요 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{OCOCH}_3$ 인 화 점 $-5 \sim -7.8^\circ\text{C}$ 폭발범위 $2.6 \sim 13.4\%$ 비 점 72.2°C					
○ 발생개요 초산비닐의 중합으로 각종 합성수지를 제조하는 공장에서, 원료인 초산비닐 저장탱크에서 자연중합열에 의하여 가열, 가압된 초산비닐 모노머가 분출하여 화재가 발생함. 이것은 한번 증류하여 중합억제제가 제거된 원료의 초산비닐 973 ℓ를 내용적 1,000 ℓ의 계량탱크에 저장하여 방치했던바, 2개월 경과후 탱크의 계기부에서 초산비닐이 분출, 착화한 것이다. 그후 가열가압상태인 탱크가 파열되었다.					
○ 원 인 (1) 중합억제제가 제거된 초산비닐을 2개월간 방치하여 자연중합 (중합열 20.9Kcal/mol) 이 진행했다. (2) 자연중합열이 축적되어 급격한 중합이 되었다.					

(3) 탱크의 온도점검이 불충분하여 탱크의 온도상승을 조기에 감지하지 못했다. 한편, 점화원은 정전기의 가능성이 높다.

○ 문제점과 개선책

모노머는 일반적으로 중합하기 쉬우므로, 저장중 또는 수송중에는 다음 조치가 필요함.

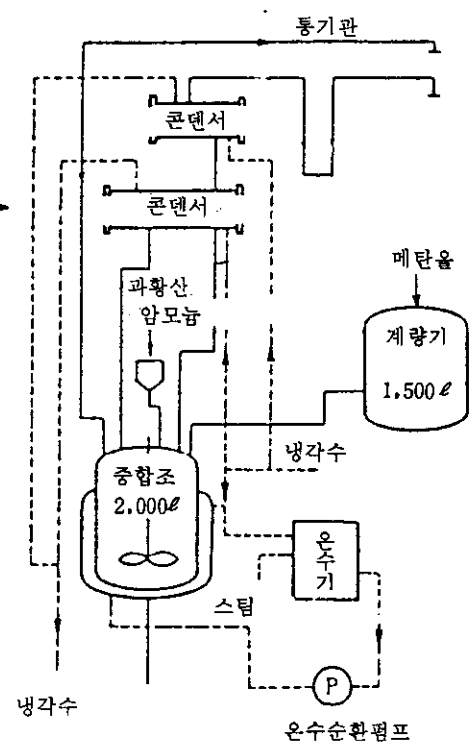
- (1) 중합억제제의 첨가
- (2) 냉암소에 보관
- (3) 중합을 촉진하는 금속류의 혼입방지

또한, 사용전에 증류등으로 중합억제제를 제거했을때는 조기에 사용해야 한다. 구체적 대책으로는 다음과 같은 것이 있다.

- (1) 모노머 탱크에는 내부이상을 조기에 파악할 수 있는 온도계를 설치한다. 그리고 온도경보장치를 설치한다.
- (2) 모노머 탱크에는 여름에 고온상태가 되는 것을 피하기 위하여 살수설비 등의 냉각설비를 설치한다.
- (3) 탱크내부는 질소실링이 가능하여야 한다.
- (4) 탈압장치는 능력이 큰것으로 한다.
- (5) 이상시에 모노머를 신속하고 안전하게 배출할 수 있는 설비로 한다.
- (6) 모노머내의 중합억제제 농도 또는 폴리머 양을 정기적으로 분석, 파악한다.
- (7) 모노머 보관일수를 관리하고 장기보관을 피한다.
- (8) 안전밸브의 중합물에 의한 막힘을 방지하기 위해 보수점검을 철저히 한다.
- (9) 모노머의 위험성에 대하여 철저히 교육한다.

사 례 NO. 4

반응의 종류	중 합	단위공정	반 응
--------	-----	------	-----

명 칭 초산비닐수지계 접착제 제조시의 폭주반응에 의한 폭발, 화재					
발생 년월	'73.1.	사상자수 (사망)	104(0)	피 해	제조공장대파
공정개요, 화학반응식 초산비닐 $n \cdot \text{CH}_2 = \text{CHOCOCH}_3$ 과황산암모늄 (촉매) $\xrightarrow{60^\circ\text{C}}$ $\text{---}(\text{CH}_2 - \underset{\text{OCOCH}_3}{\text{CH}} \text{---})_n$ 폴리초산비닐 					
○ 발생개요 초산비닐의 중합반응중에 정전발생하여, 통전후 중합조내에서 반응이 진행하여 온도, 압력이 상승하고, 용매증기가 분출하여 폭발 화재가 발생함. (1) 이 반응은 내용적 2,000ℓ의 중합조에 초산비닐 900kg과					

용매인 메탄을 300 kg을 공급하고, 교반하며 온수자켓트로 가열하면서 촉매인 과황산 암모늄 0.9 kg을 물에 녹여서 투입하는 것임.

반응온도는 60 ℃로 유지하고, 기화된 메탄을 증기는 콘덴서에서 응축시켜 반응조에 되돌림. 중합반응은 숙성을 포함하여 약 7 시간으로 종료함.

(2) 사고당일, 촉매를 투입하고 중합 반응온도가 60 ℃에 접근할 무렵, 주개 폐기의 휴즈가 끊어지며 1 ~ 2 분간 정전되었다.

(3) 통전후, 담당작업자가 반응조 교반기의 스위치를 다시 넣고 다른 작업을 하러 간사이, 반응조의 온도, 압력이 이상상승했다.

(4) 긴급냉각을 시도했으나 실패하고, 메탄올증기가 반응조의 맨 홀뚜껑, 교반기샤프트등의 틈새로 분출하여 점화원에 의하여 폭발하여 화재 발생함.

○ 원 인

(1) 정전으로 교반기가 정지하여 국부적으로 중합이 진행하여 발열하고, 운전재개시 교반기의 회전에 의하여 이 열이 반응조 전체에 퍼져 급격한 중합반응이 발생함. 전체의 발열량이 반응조의 제열능력을 크게 초과하여 온도, 압력이 급격히 상승하여 폭발, 화재가 발생함.

(2) 원래 유화중합용의 설비를 그대로 발열량이 큰 용액중합에 사용함. 그러므로 원래부터 제열능력이 부족했다.

(3) 담당작업자가 작업장소를 이탈하여 이상발생시의 초기대응이 늦어졌다.

○ 문제점과 개선책

중합반응은 발열반응으로, 한번 폭주가 시작되면 제어가 힘들다. 그러므로, 폭주반응의 요인인 온도(냉각), 촉매량, 교반등의 관리가 필요하다.

본재해의 경우, 특히 유화중합장치로 제작된 것을 설비개선없이 발열량이 많은 용액중합의 반응조로 사용하여, 냉각·교반등에 관한 관리가 부족했다.(실제로는, 유화중합시보다 반응시간을 길게함으로써 단위시간당 발열량을 억제하는 방법을 취하고 있었다) 또한, 담당자가 담당구역을 이탈하여, 이상발생시의 초기대응이 늦어진 점도 문제라고 할수 있다.

본재해 방지를 위한 구체적인 대책은 다음과 같다.

(1) 정전에 의하여 교반기, 냉각용 펌프, 계장설비등이 정지하여 재해의 요인이 되는 것을 방지하기 위해, 필요한 능력의 예비동력원이 직접 이용될 수 있는 상태로 할것.

(2) 다른 반응에 사용하는 설비를 전용할 때는 냉각능력, 계측장치, 경보장치등의 적합여부를 사전에 검토하고 개선조치등의 안전성 확보조치를 취할것.

(3) 긴급시에 반응기 내용물을 배출하기 위한 장치는 필요내경을 확보할것.

(4) 중합억제제를 안전하고 확실하게 투입할 수 있는 설비를 설치할것.

(5) 복수설비를 조작할 경우 또는, 담당설비를 떠날때는 충분히 안전을 확인한 후에 행할것.

(6) 긴급시의 설비의 조작은 신속을 기하기 위하여 조작하는 밸브, 스위치등을 극력 줄이고 조작순서를 명확히 할것.

(7) 긴급시 대응을 포함한 안전작업표준의 교육훈련을 철저히 할것.

사 례 NO. 5

반응의종류	축 합	단위공정	반 응
-------	-----	------	-----

명칭 페놀수지 제조공정의 축합반응조 폭발				
발생년월 '65.	사상자수 (사망)	1(0)	피해	반응기대파
공정개요, 화학반응식				
$2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{HCHO} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$				
페놀 포름알데히드 또는 $\left(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \right)$ 축합중간체				
(1) 규정량의 페놀, 포르말린 (포름알데히드 수용액), 염산 (촉매) 및 물을 반응조에 투입하고 자켓트에 스팀을 통하여 가열한다. (2) 반응열로 온도가 상승하므로 가열은 행하지 않는다. 발생한 증기는 콘덴서에서 응축시켜 반응조로 회수하여 액온의 상승을 억제한다. (3) 반응조액면에 거품이 인 상태로 한동안 방치한 후에 온도를 내려 염산과 물을 첨가하고 교반하여 반응을 숙성시킨다.				
○ 발생개요 (1) 재해발생 전날 밤 반응조에 페놀 1,140 kg 포르말린 760 kg을 공급했다. (2) 다음날 아침 축합반응을 촉진하기 위하여 염산을 주입하고				

가열을 시작했으나, 약 17분후에 반응조내의 온도가 80℃로 되었으므로 가열을 멈추고 콘덴서에 물을 공급했다.

(3) 그 후 반응조온도가 95℃까지 상승했으나, 액표면의 거품이 보통때 보다 작고 또한 압력이 상승하여 염산주입구의 고무마개가 열리고 액면이 상하로 움직이기 시작했다.

(4) 작업자는 이상반응이 발생했다고 생각하고, 즉시 자켓트에 냉각수를 공급하고 반응조 내부온도를 낮추려고 했으나 점점 내압이 올라가고, 마침내 콘덴서 부근에서 슈 - 하는 소리가 났다.

(5) 위험을 느낀 작업자(2명)가 대피하려는 순간, 반응조가 폭발하여 1명이 중상을 입었다.

○ 원 인

다음의 3가지가 가능성이 있다고 보아진다.

(1) 반응조의 교반을 잊고 있다가 가열도중에 당황하여 교반을 개시하여 급격히 반응이 진행했다.

(2) 콘덴서의 관이 막혀 응축이 불충분하여 반응조내의 증기압이 상승했다.

(3) 반응조 가열시 고온가열로 반응이 급격히 진행했다.

○ 문제점과 개선책

일반적인 대책으로는 다음사항을 들수 있다.

(1) 발열반응의 온도제어의 기본적 방법인 냉각과 교반의 적정 수준 확보를 위하여 설비의 능력면, 작업관리면에서 충분한 검토가 필요하다.

(2) 배관라인, 콘덴서, 축매주입구등의 막힘, 이상이 발생하지 않

도록 반응개시전에 충분한 점검이 필요하다.

(3) 반응촉진을 위한 촉매의 첨가시기, 첨가량, 반응조의 가열·냉각시기등은 반응제어상 중요사항이므로 작업자에게 충분히 교육하여야 한다.

사 례 NO. 6

반응의종류	축 합	단 위공정	반 응
-------	-----	-------	-----

명칭 탈수소아세트산 제조시험중 이상반응에 의한 폭발화재					
발생년월	'67.10.	사상자수 (사망)	6(0)	피해	공장반파
공정개요, 화학반응식 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{O} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ 디케텐 비점 127 °C $+$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{array}$ 무수초산 비점 140 °C $\xrightarrow{\text{NaOH}}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{COCH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} - \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{CO} - \text{CH} \diagup \end{array} \text{C} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \end{array}$ (촉매) 탈수소아세트산 융점 109 °C 비점 270 °C					
○ 발생개요 (1) 과거 3회에 걸쳐 비이커, 플라스크 등으로 탈수소아세트산의 제조연구를 행한후, 사고당일은 무수초산공장에서 무수초산회수탱크를 이용하여 중간 제조시험을 하던 중이었다. (2) 무수초산 80%, 디케텐 12%, 촉매 (NaOH) 8%의 비율로 내용적 6ℓ의 반응조 (무수초산회수 탱크를 이용)에 1.6ℓ를 드럼통으로 부터 질소압으로 압송하고, 그 후 열매 (다우섬)로 가열하여 반응을 개시했다.					

(3) 원료공급후 약 3시간후에 NaOH를 첨가하고 (350 g), 10분 후에 또 500 g을 첨가했다.

(4) 약 6시간 후 반응조내의 온도가 70℃가 되었으므로 열매 (다우섬) 보일러의 스위치를 끄고, 상태를 체크했던바, 온도가 서서히 올라가 약 15분후에는 86℃까지 올라갔다.

(5) 얼마후 반응조가 폭발, 화재가 발생했다.

○ 원 인

디케텐과 무수초산이 알칼리 존재하에서 이상반응을 일으켜 발열, 반응조 내압이 상승한 것으로 추정됨. 이상반응의 원인은 다음과 같다고 추정됨.

(1) 디케텐, 무수초산은 공장의 제조공정에서 드레인으로 나온 것을 정제하지 않고 사용했다. 그러므로 포함되어 있던 불순물이 작용했다.

(2) 본래 무수초산의 회수탱크를 반응조로 사용하였으며, 탱크내의 부착물이 남아서 작용했다.

○ 문제점과 개선책

본 재해는 신제품 개발을 위한 시험적 제조시에 발생한 것으로, 기왕에 3회에 걸친 실험실규모 실험을 행한후이므로, 반응위험에 대하여 지극히 안이하게 생각하였음.

주반응생성물로 탈수소아세트산이 생성되는 것을 확인하는 것을 주목적으로 하여, 원료도 드레인으로 부터의 성분을 그대로 이용했다.

그러나, 일반적으로 시험적 제조시에는 본격적 제조에 대비하여

여러가지 물성 데이터, 반응제어용 데이터를 수집하는 것도 커다란 목적이 될수있다. 이러한 점을 고려하면, 불순물 포함의 드레인을 원료로 사용하고 충분히 세정하지 않은 무수초산 회수탱크를 반응조로 사용한 것이 문제가 있다고 본다. 이와같이 충분한 경험이 없는 프로세스의 실시, 신제품개발 프로세스의 실시에는 안전을 위한 충분한 검토를 행하고, 전체 계획을 세워 실행하는 것이 필요하다. 특히 중요한 사항은 다음과 같다.

- (1) 원료, 반응의 위험성
- (2) 반응조의 구조, 교반, 냉각능력
- (3) 안전장치
- (4) 작업자 교육

사 례 NO. 7

반응의종류	산 화	단위공정	반 응
-------	-----	------	-----

명칭 반응중간체 오조니드의 분해폭발					
발생년월	'69.8.	사상자수(사망)	0(0)	피해	반응조대파
공정개요, 화학반응식 이소사프롤 오존산화 피페로날 mp(trans) 6.7 ~ 6.8 °C mp 37 °C bp(trans) 247 ~ 248 bp 263 °C (cis) 242 ~ 243					
○ 발생개요 향료등에 사용하는 피페로날을 제조하는 공장에서 원료인 이소사프롤을 오존산화하던중 폭발이 발생했다. (1) 내용적 600ℓ인 스텐레스 강제 반응조에 이소사프롤 약 150kg을 공급하고, 약 3°C에서 오존을 불어넣어 산화반응을 행하던중 반응생성물인 오조니드가 약 20 ~ 25% 생성된 시점에서 사정이 있어 반응을 중단했다. (2) 그대로 약 20시간 방치한 후 반응을 재개하고 반응이 종료할 무렵 갑자기 폭발했다. (3) 이때, 볼트체결한 반응조 뚜껑이 날아가고, 동시에 반응조도 3층에서 2층을 뚫고 아래층으로 떨어졌다. 화재는 발생하지 않았다.					

○ 원 인

화학적으로 불안정한 오조니드를 반응조안에서 장시간 방치하여 오조니드가 자연분해하여, 그 분해열이 축적되어 마침내 분해폭발하였다.

○ 문제점과 개선책

화학구조식 또는 문헌등에 불안정하다고 되어있는 물질의 취급 시에는 사전에 취급조건하의 화학적 거동을 충분히 조사하고 필요한 대책을 강구하여야 한다. 특히 과산물이 생성되는 반응공정에서는 세심한 주의와 충분한 대책이 필요하다. 그러므로 다음과 같은 주의가 필요하다.

(1) 불안정 물질분해시의 분해속도, 최대발생압력에 적합한 설비 설계

(2) 적절한 온도설정에 따른 엄격한 온도제어

구체적인 방지대책은 다음과 같다.

(1) 반응조에 경보식의 압력계, 및 온도계를 설치한다. 온도계는 필요에 맞춰 복수개 설치한다.

(2) 반응조에 분해속도, 분해압력에 대응한 안전밸브 및 안전장치설치를 설치하고 이상시에 안전하게 압력을 방출할 수 있도록 한다.

(3) 반응조의 냉각능력은 이상반응을 고려하여 충분히 여유있게 한다.

(4) 취급물질의 여러온도에 있어서 분해개시시간을 구하고 안전한 조작조건 및 방치시간을 설정한다.

(5) 취급물질의 열위험성, 충격위험성, 착화위험성을 검토하고 위험성에 대한 교육을 실시한다.

사 례 NO. 8

반응의종류	축 화	단위공정	반 응
-------	-----	------	-----

명칭 카르복시메틸셀룰로우스 제조플랜트의 컴퓨터제어 이상에 따른 폭발화재					
발생년월	'71.	사상자수 (사망)	1 (0)	피해	건물파손
공정개요, 화학반응식 $\text{과쇄 펄프} \xrightarrow[\text{(산화해 중합)}]{90 \% \text{이소프로판올수용액}} \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3 \xrightarrow{\text{NaOH}}$ $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{ONa}) \xrightarrow[\text{ClCH}_2\text{COOH}]{\text{NaOH}} \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2(\text{OCH}_2\text{COONa})$ (알칼리셀룰로우스생성반응) (조카르복시메틸셀룰로우스합성) ————→ 소금제거 ———→ 건조분쇄					
○ 발생개요 유산균음료용 저점도 증량제등에 사용되는 카르복시 메틸셀룰로우스 (CMC) 를 제조중에 반응조가 폭발한것임. (1) 이 반응은 펄프의 90 % 이소프로판올 수용액 슬러리를 30 % 과산화수소로 산화해중합하고, 다음 가성소 : 다와 모노클로로 초산을 반응시켜 CMC 를 합성하는 것이다. (2) 사고당일, 슬러리에 컴퓨터 제어식의 자동계량기로 30 % 과산화수소를 첨가하기 시작했으나, 규정량을 초과했음에도 계속 첨가되는 것을 알리는 파일롯트 램프가 점등하고 있었다. (3) 그러므로 수동으로 바꾸어 과산화수소의 첨가를 정지했다.					

(4) 계속하여 내용적 30 m³의 반응조에 이액하고, 물냉각으로 가성소 - 다를 첨가하여 반응시켜 모노클로로 초산을 첨가하여 교반할 때 서서히 온도가 상승하여 돌연 폭발, 발화했다.

○ 원 인

과산화수소의 자동계량기를 제어하는 컴퓨터가 이상을 일으켜, 규정량의 20 배를 공급한 결과, 가성소 - 다의 첨가에 의한 대량의 산소가 발생하여 용제인 이소프로판올과 폭발혼합기체를 형성했다고 생각된다. 점화원으로는, 반응조 자켓에 실수로 스팀이 유입되어 반응조 내벽온도가 상승하여 부착해 있던 저발화점물질 (유기 과산화물 또는 Na_2O 와 유기물의 혼합물 등)이 발화했을 가능성이 있다.

○ 문제점과 개선책

산화제로 과산화수소와 같은 과산화물을 사용하는 산화반응에서는 과산화물이 여러물질과 위험반응을 일으키거나, 산소를 방출하여 위험분위기를 형성할 가능성이 높다. 그러므로 과잉첨가에 대해서는 충분히 주의해야 한다.

(1) 산소과잉 분위기의 형성을 방지하는 설비적 대응을 할것.

(2) 과산화물 공급미스가 없도록 조치를 강구할것.

(3) 공정을 전면적으로 컴퓨터 제어에 맡기는 것은 위험하고, 안전상 중요한 부분에는 작업자의 감시, 당해 컴퓨터시스템과 독립된 자동경보장치, 자동개폐밸브의 설치등의 조치를 취할것.

당 재해의 구체적인 방지대책은 다음과 같다.

(1) 반응조에 산소농도계를 설치하고, 적정범위를 초과한 농도에
서 즉각 경보를 발하도록 할것.

(2) 산소농도가 적정범위를 초과했을시에 즉각 질소등의 불활성
가스가 계내에 도입되도록 할것.

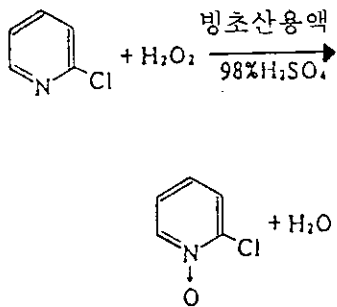
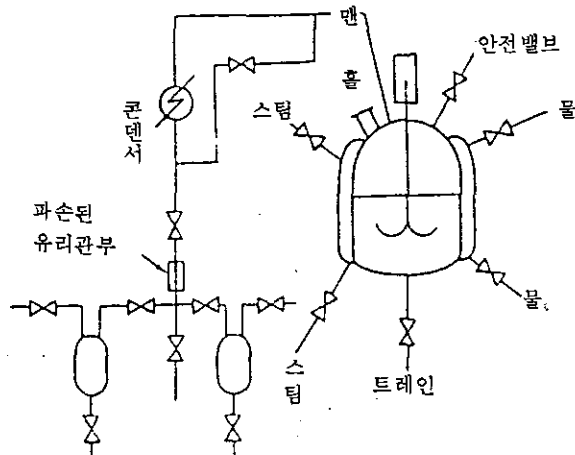
(3) 반응조 자켓에 스팀이 새는 것을 막기위하여, 스팀라인의 분
리밸브를 2중으로 하든지, 자켓트 입구밸브의 폐지중에는 스팀을
바이패스 시키는 등의 조치를 강구한다.

(4) 산화제 첨가량에 이상이 발생했을 시는 원인을 규명하고 안
전을 확인한 후에 다음 작업을 행한다.

(5) 컴퓨터 관리공정은, 안전상 중요한 장소에 대하여 작업자가
체크하거나 또는 당해 컴퓨터와 별도계통의 시스템에 의한 백업
을 강구할 것.

사 례 NO.9

반응의종류	산 화	단위공정	증 류
-------	-----	------	-----

명 칭 2 - 클로로 피리진 -N- 옥사이드 증류탱크 잔존물의 폭발화재					
발생 년월		사상자수 (사망)	약간명(0)	피 해	증류탱크파손
공정 개요, 화학반응식  <chem>c1cc(Cl)ccn1</chem> + <chem>H2O2</chem> $\xrightarrow{98\%H_2SO_4}$ <chem>c1cc(Cl)cc([N+]([O-])=O)n1</chem> + <chem>H2O</chem> 					
○ 발생개요 2 - 클로로 피리진을 과산화수소로 산화시킨 반응생성물을 증류하여 2 - 클로로 피리진 -N -옥사이드가 주성분인 잔존물을 방치하였던바 폭발하여 화재가 발생함. (1) 내용적 3 m³의 반응탱크 겸 증류탱크에서 2 - 클로로 피리진을 용제 빙초산을 이용하여 98 %농황산의 존재 하에서 35 %과산화수소를 사용하여 산화를 행하였다. (2) 반응생성물은 감압증류를 이용하여 초산과 수분을 제거하고					

2-클로로 피리진-N-옥사이드 주성분의 잔존물로 그대로 방치했다.

(3) 다음날, 내용물이 안전밸브 및 갈라진 증류라인의 투시용 글래스관 부분에서 분출하여, 점화원에 인화하여 화재 발생함.

○ 원 인

탱크의 자켓트에는 증류후 물을 채워놓고 있었으나, 장시간 방치하여 수온이 상승하여 냉각효과가 상실된 즘에, 내용물의 분해가 서서히 진행하여 축적된 결과 급속한 분해반응으로 발전했다고 추정됨.

2-클로로 피리진-N-옥사이드는, 120 ~ 130 °C 에서 발열분해 시작하는 불안정 물질이다. 분해반응은, 본물질이 염기성으로 염산염을 생성하기 쉬운점 그리고 염소화 방향족화합물로 탈염산반응을 일으키기 쉬운점등으로 부터 적어도 초기의 발열과정은 염산염 생성반응이 주로 일어났다고 추정됨.

○ 문제점과 개선책

일반적으로 반응생성물의 증류는 다음 사항에 대한 검토가 필요하다.

- (1) 잔존물과 공기와의 접촉위험
- (2) 내용물의 증류후의 방치시의 분해, 발화위험
- (3) 내용물의 교반, 잔존물의 제거시의 충격, 마찰위험

다음 사항이 중요하다.

(1) 증류대상물, 특히 잔류물로 농축되는 부분의 열안전성에 대하여 충분히 파악하고 안전한 증류조건을 설정한다.

(2) 증류종료후의 냉각방치시간은 짧게하고 감시를 계속할 것.

구체적으로는 다음과 같다.

(1) 증류탱크에는 온도계 및 온도경보장치를 설치한다.

(2) 투시용 유리관은 채용하지 말것. 불가피한 경우에는 강도를 배려할 것.

(3) 안전밸브로 부터의 분출물을 안전하게 처리할수 있는 설비로 할것.

(4) 증류후의 잔류물은 방치하지 말것이며, 불가피한 경우에는 사전에 안전을 확인한 범위의 방치시간, 방치온도를 엄수한다.

(5) 증류대상물의 열위험성 (분해온도, 자연발열성, 분해발열량), 충격마찰위험성, 혼합위험성을 검토하고, 안전작업 매뉴얼을 작성한다.

사 례 NO. 10

반응의 종류

산 화

단위공정

세정, 여과

명칭 라우로일산 페록사이드 제조플랜트의 세정, 여과공정에서의
폭발, 화재

발생년월

'67.9.

사상자수(사망)

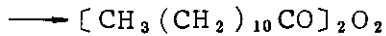
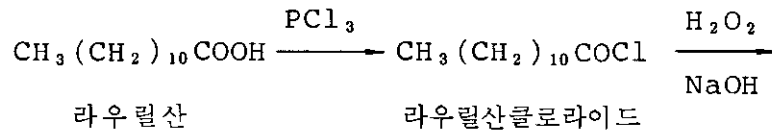
2(1)

피해

세정탱크대파

공정개요, 화학반응식

산염화물 합성반응→산화반응→세정→여과→정석→건조



라우로일산 페록사이드 (LPO)

○ 발생개요

라우로일산 페록사이드를 제조중에 세정탱크중의 라우로일산 페록사이드가 폭발하였음.

(1) 라우릴산과 3 염화인의 반응으로 생긴 라우릴산 클로라이드를 과산화수소와 가성소다의 톨루엔 용액으로 산화하고 라우로일산 페록사이드를 (LPO) 합성했다.

(2) 다음에 불순물인 라우로일산 소다를 제거하기 위해, 내용적 약 600 ℓ의 에나멜 라이닝된 세정탱크에서 70 ~ 80 ℃인 온수로 세정하고, 톨루엔을 분리한 다음, 이것을 여과기에 이송하고 있던 도중에 세정탱크가 폭발했다.

○ 원 인

라우로일산 페록사이드의 분해폭발이 원인으로 생각되고, 분해폭발의 원인은 다음중의 한가지로 추정됨.

- (1) 세정중의 내용물이 산성이 되어 LPO의 분해가 촉진되었음.
- (2) 세정탱크 내면의 에나멜이 박리되어 철제표면이 노출되어 이것이 촉매가 되어 LPO가 이상분해했다.
- (3) 세정에 사용한 온수의 온도가 높아서 LPO가 분해되었다.
- (4) 원료등의 배합미스 또는 변질이 있었다.
- (5) 이물의 혼입이 있었다.

○ 문제점과 개선책

산화반응으로 얻어진 생성물중에서 과산화물은 열, 충격, 마찰에 민감하고 또한 금속이나 염류의 촉매작용으로 쉽게 분해하는 성질을 가지고 있다. 그러므로 다음 사항에 유의해야 한다.

- (1) 온도관리
- (2) 충격, 마찰방지
- (3) 금속 등 불순물의 혼입방지

본 재해의 재발방지 대책은 다음과 같다.

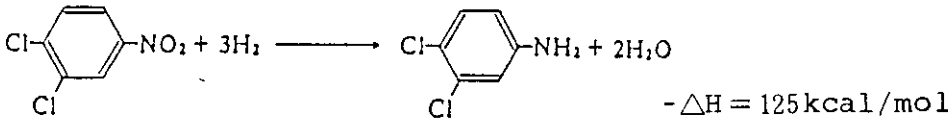
- (1) 온수세정등의 과산화물의 온도상승이 뒤따르는 조작은 온도제어를 확실히 하기위한 조치를 강구해야함.
- (2) 과산화물의 분해를 촉진하는 금속과 과산화물의 접촉을 피하기 위하여, 설비·장치류의 내면 코팅 부분은 손상되지 않도록 주의하고 정기적으로 점검을 행한다.
- (3) 원료, 재료의 종류, 량, 이송설비에 관한 오조작을 방지하기

위해 명확한 표시 등 필요조치를 행함.

(4) 각 공정에서 발생가능한 이상사태를 상정하고 그 대책을 검토함.

사 례 NO.11

반응의 종류	아미노화	단위공칭	반 응
--------	------	------	-----

명칭 3,4-디클로로 니트로벤젠의 아미노화공정에서의 폭발, 화재					
발생 년월	'76.1.	사상자수 (사망)	5(3)	피 해	반응대조파, 건물파손
공정개요, 화학반응식  3,4-디클로로 니트로벤젠 3,4-디클로로 아닐린					
○ 발생개요 (1) 3,4-디클로로 니트로벤젠 (이하 DCNB 라함) 의 아미노화반응을 위하여, DCNB를 질소 퍼지한 교반기부착 오토클레이브 내에 촉매와 함께 공급했다. (2) 그후 스팀을 오토클레이브의 자켓트에 공급하고 반응온도를 20℃ 이하로 유지하고 수소를 첨가했다. (3) 사고당일은 수첨반응이 늦어 수소압을 높게하고, 반응액온도의 설정치를 통상보다 10℃ 높게했다. (4) 운전원은 설정온도를 높인후 급무가 생겨 현장을 떠나고, 그후 3분후에 오토클레이브가 폭발했다. (5) 이사고로 오토클레이브의 맨홀이 날아가고, 본체는 1층 바닥에 낙하하여 화재발생했다.					
○ 원 인 원료인 DCNB 중에 불순물 (질산염이 2%전후) 이 포함되어,					

아미노화공정에서 열불안정성인 3,4-디클로로 페닐히드록실아민이 다량생성되어, 자기분해반응을 일으켜 온도, 압력상승하여 폭발하였다고 추정됨.

○ 문제점과 개선책

본재해는, 원료중에 포함된 불순물의 양이 많아 반응중에 예상 이상의 고농도로 열불안정성 물질이 생성되고, 당해 불순물의 혼입이 수침반응을 느리게 하였으므로 그것을 보상하기 위하여 작업자가 표준작업규정을 초과한 온도설정치 변경을 행한것이 원인이고, 반응조건설정치의 변경후 계의 상황감시를 게을리 한것이 재해를 더크게 하였음.

그러므로 다음 사항에 주의하여야 한다.

- (1) 원재료, 순도등에 관한 적절한 품질관리
- (2) 반응조건 설정치의 변경 등 작업조건의 변경에 관한 의사결정 및 실행 수속절차

유사 재해의 재발방지 대책은 다음 사항이 있다.

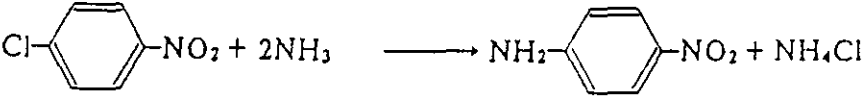
- (1) 위험반응은 작업자가 고의로 반응조건(온도, 압력, 유량 등)을 변경시키지 않도록 교육하고, 일정값 이상 변경이 되지 않는 구조로 할것.
- (2) 물질, 공정의 위험성에 관하여 작업자에게 충분히 교육하고, 이상사태 발생시의 연락, 협력체제등에 대하여 충분한 훈련을 할것.
- (3) 원료중의 불순물농도는 룯트에 따라 다를수도 있으므로 계획적으로 품질분석을 할것.

(4) 위험성이 큰 반응의 경우 컴퓨터에 의한 모니터 설비를 설치하고 일정시간마다 에너지밸런스, 물질밸런스등을 확인하며 반응을 행할것.

또한 이러한 반응시에는 긴급시 냉각설비, 블로우다운설비등 안전설비에 특히 유의할것.

사 례 NO. 12

반응의종류	아미노화	단위공정	반 응
-------	------	------	-----

명칭 니트로아닐린 생성공정의 폭주반응에 의한 폭발					
발생년월	'69.8.	사상자수 (사망)	5(0)	피해	
공정개요, 화학반응식  P- 니트로클로로벤젠 P- 니트로아닐린					
○ 발생개요 (1) P- 니트로클로로 벤젠과 암모니아의 반응으로 P-니트로아닐린을 제조하는 공정에서, P- 니트로클로로 벤젠을 계량탱크에 공급하는 펌프는 계량탱크에 정해진 레벨까지 액이 들어오면 인터록이 작동하여 정지하도록 되어 있다. (2) 사고당일은 이 공급펌프가 고장으로 인터록이 붙어 있지 않은 예비펌프를 사용하였고, P- 니트로클로로 벤젠이 과잉 공급되고 암모니아가 부족한 상태로 반응이 개시되었다. (3) 따라서, 반응열에 의한 온도상승과정에서 암모니아의 증발에 따른 압력상승이 작고, 열제거를 위한 압력조절변 (수동) 의 개방이 불충분했다. (4) 작업자는 반응조내 압력이 67-70 kg/cm².G 이 되는 걸 확인했고, 급격히 온도가 상승하여 니트로아닐린의 분해온도 300℃를 넘었다.					

(5) 그러므로 분해가스가 급격히 발생하여 반응조가 과열하였다.

○ 원 인

다음 요인이 겹쳐서 재해가 발생했다고 생각됨.

(1) 원료공급량이 잘못됨.

(2) 압력조절변의 개방이 불충분함.

(3) 안전변이 작동하지 않았다.

(4) 반응기 온도계의 눈금이 0 ~ 200 °C 범위였기 때문에 200 °C 이상의 온도가 확인되지 않았다.

(5) 운전자가 반응압력에 집착한 나머지 자켓쿨러를 전부개방하는 등의 응급조치를 취하지 않았다.

○ 문제점과 개선책

(1) 반응에는 적절한 원료비가 있고 이원료비에 맞게 공급량을 조절하는 것이 반응제어의 가장 기본적인 사항이다. 공급량을 조절하는 계량계가 고장났을 때의 조업계속시에는 특히 주의해야 한다. 작업자가 그러한 점에 태만했다면, 반응시의 안전제어에 대한 교육이 불충분했다고 생각되고 또한 작업체제관리상의 문제도 있다고 생각됨.

(2) 승온과정에서 압력조절변 및 자켓트쿨러의 개방이 불충분했던 점 등 적절한 대책이 강구되지 않았던 점을 생각하면, 반응이 통상제어조건을 벗어 났을 때의 조치에 대하여 충분히 교육하는 것이 필요함.

(3) 온도계, 압력계등의 계측장치는 측정범위에 여유가 있게 하고, 또한 일정범위를 초과했을 시는 경보를 발하고 냉각장치, 안

전장치등과 연동시키는 것이 바람직하다.

특히, 예비조사등을 통하여 발열속도가 크고 위험한 부반응을 동반하기 쉬운점 등 안전확보상 신속한 대응이 요구되는 반응에 대하여는 작업자의 주의깊은 감시와 인터록시스템의 채용이 필요하다.

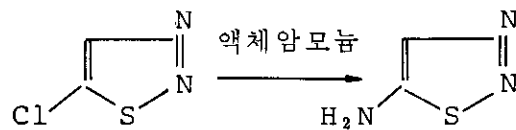
사 례 NO.13

반응의종류	아미노화	단위공정	반 응
-------	------	------	-----

명칭 5 - 클로로 - 1,2,3 - 티아디아졸의 아미노화시의 폭발

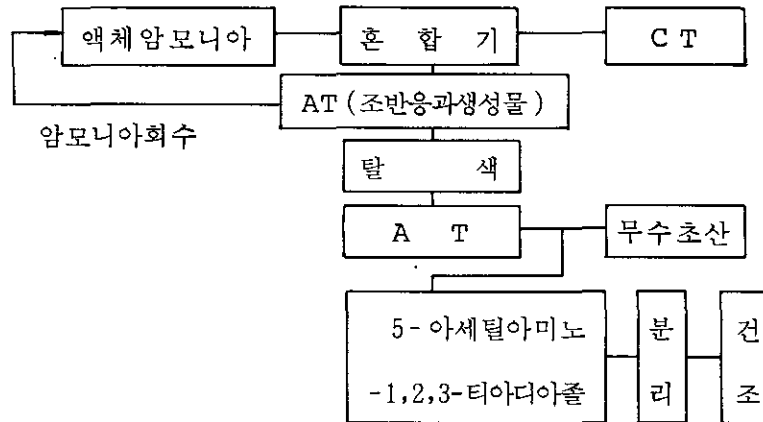
발생 년월 '70.2. 사상자수 (사망) 3(0) 피해

공정개요, 화학반응식



5 - 클로로 - 1, 2, 3 - 티아디아졸
(CT)

5 - 아미노 - 1, 2, 3 - 티아디아졸
(AT)



○ 발생개요

(1) 5 - 클로로 - 1, 2, 3 - 티아디아졸 (이하 CT 라함) 과 액체 암모니아로 5 - 아미노 - 1, 2, 3 - 티아디아졸 (이하 AT 라함) 을 제조하는 공정에서 사고당일은 반응조의 온도 (통상 0℃ 전후) 가 불안정하여 자동운전과 수동운전을 계속 반복했다.

(2) 어느시점에서 반응조의 압력이 $15 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ 를 초과하여 자동에서 수동으로 전환하여 압력조절변의 개도를 조정하고 CT의 공급밸브를 폐지했다.

(3) 작업자가 계기실에 와서 반응조의 압력을 체크한 바 이상고압이므로 액체암모니아의 공급을 정지하기 위하여 현장에 달려갔으나, 그시점에서 암모니아 공급용 펌프압력은 $20 \sim 23 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ 였다.

(4) 조금후에 갑자기 이압력이 $5 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ 로 강하하면서, 반응조에 공급하는 CT배관 (CT공급펌프와 혼합기의 연결부분)이 폭발하여 부근의 작업자가 화상을 입었다.

○ 원 인

사고발생후 혼합기의 stop valve에서 염화암모늄이 검출되어, 액체암모니아와 CT의 혼합기에서 암모니아가 가열된 CT배관중에 역류하여, CT배관중에서 AT화 반응이 진행되어 축열효과에 의하여 AT 또는 CT가 분해폭발한 것이라 추정됨.

○ 문제점과 개선책

다음과 같은 문제점이 지적되었다.

(1) 액화암모니아와 CT의 혼합기가 암모니아의 역류가 발생할 수 있는 구조였다.

(2) 위험한 온도, 압력에 도달했을 때의 경보설비, 긴급차단장치 등의 안전장치가 없었다.

(3) 부생성물인 염화암모늄에 의하여 배관이 막힐 수 있는 구조였다.

(4) 반응조의 온도가 불안정하고, 온도상승이 완만했음에도 불구하고 각부의 체크가 불충분했다.

(5) 긴급시의 조작기준이 명확하지 않았다.

(6) AT 및 CT의 열분해의 위험성 특히 저온에서의 분해거동에 관한 검토가 부족함.

재발방지대책으로는 다음 사항이 있다.

(1) 혼합기에서 암모니아등의 원료가 역류하지 않도록 체크밸브를 설치하고 고체의 부생성물이 막히지 않도록 배관, 밸브등에 관해서 구조상 고려할것.

(2) 온도 및 압력이 일정범위를 벗어날 때는 경보가 작동하도록 하고 원재료공급의 긴급차단, 생성물의 긴급방출이 가능하도록 안전설비를 설치할것.

(3) 압력조절변, 냉각액 공급변 등 중요한 밸브는, 계기실에서도 조작가능하도록 할것.

(4) 반응조의 온도, 압력이 불안정하고, 설계치를 넘어서 상승경향에 있을때는 다른 설비의 이상유무를 검토하는 체계를 갖출것.

(5) 이상시, 긴급시의 조작기준을 명확히하고 정기적으로 교육훈련을 실시할것.

(6) 종래 취급경험이 없는 물질 등 위험성의 정보가 불충분한 물질은 관계하는 반응의 발생열량, 열적불안정성, 충격위험성 등에 관하여 예비실험을 실시하여 반응특성, 분해특성, 발화연소특성등에 관하여 파악해 둘것. 또한, 이러한 조사결과를 실제설비에 적용할 때는 취급설비의 전열계수등을 고려하여 충분히 안전도를 확보할것.

사 례 NO.14

반응의종류	이성화	단위공정	반 응
-------	-----	------	-----

명칭 α -피넨의 이성화에 의한 캄펜제조플랜트의 이상반응에 의한 폭발화재					
발생년월	'80.10.	사상자수(사망)	12(6)	피해	반응조대파
공정개요, 화학반응식 α-피넨 산성백토(촉매) 캄펜					
○ 발생개요 내용적 7.5 ℓ의 반응조에서 α-피넨에 활성백토를 촉매로 첨가하여 120 ~ 130 $^{\circ}\text{C}$에서 이성화반응을 행하여 캄펜을 제조하던중에 반응조가 폭발하여 화재발생했다. (1) 반응은, α-피넨을 촉매와 함께 감압하에 가열하여 행한다. 가열은 반응내의 자켓트에 증기를 통하여 행한다. 통상적으로 1시간 정도지나서 120 $^{\circ}\text{C}$정도로 되므로 온도계를 보면서 증기를 멈춘다. 그후, 발열반응에 의하여 점차온도가 상승하므로 자켓트에 냉각수를 통하여 140 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$로 수동으로 조절하고 8시간후에 반응이 완료하도록 한다. (2) 재해발생 당일은 아침부터 α-피넨 4,100 ℓ를 원료탱크에서 반응조에 공급했다.					

(3) 그후, 교반기를 돌려가면서 활성백토 15 kg을 투입구로 투입했다. 촉매를 투입하고 자켓트에 증기를 통한후 1 시간후에 온도가 이상상승하고 반응조 상부의 냉각기로 부터 흰연기가 분출했다.

(4) 이때, 작업자가 이상사태로 판단하고 비상경보기의 스위치를 누르는 순간 반응조가 굉음과 함께 폭발하여 공장내에 화재가 발생했다.

○ 원 인

(1) 촉매 (활성백토) 의 첨가가 급속히 이루어졌다.

(2) 촉매 첨가시의 교반이 불충분했다.

(3) 냉각계의 능력이 충분하지 않았다.

등에 의하여 이상반응이 발생, 승온, 승압하여 폭발, 화재가 발생했다고 추정됨.

○ 문제점과 개선책

이성화반응은 촉매를 이용하여 행하고 일반적으로 발열반응이다. 그러므로 안전상 온도의 정확한 제어가 가장 중요하고, 구체적으로는

① 촉매의 첨가량

② 촉매의 첨가속도

③ 냉각계의 제어가 적절하게 행하여 져야 한다.

(1) 냉각설비의 냉각능력을 향상시킬것 (자켓트의 직경, 길이, 냉각수의 온도 및 유속 등)

작업자가 온도계를 보며 수동으로 냉각수의 밸브를 조작할때는

온도상승에 충분히 따라갈수 있음을 확인할 필요가 있다.

(2) 필요에 따라 온도의 이상상승, 교반기의 정지에 대한 경보를 설치할것.

(3) 촉매 첨가는 전용의 용기에서 서서히 행하도록 하고 충분히 콘트롤된 상태에서 행할것.

(4) 다음 사항을 중점항목으로 안전작업 매뉴얼을 정하고 작업자에게 주지시킬것.

- ① 촉매의 첨가방법 ② 촉매첨가시 교반상태 확인
- ③ 촉매첨가시 온도확인 ④ 냉각계의 조작

사 례 NO. 15

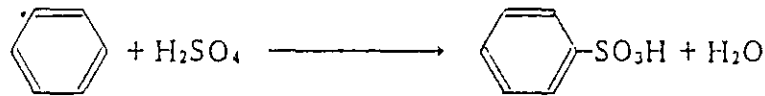
반응의 종류	술폰화	단위 공정	반 응
--------	-----	-------	-----

명 칭 P-톨루엔술폰산 제조공정에서의 교반기정지에 따른 폭발화재

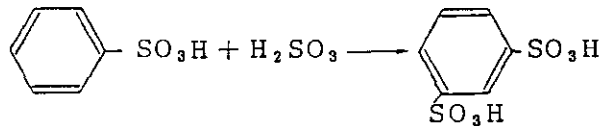
발생 년월	'70.8.	사상자수 (사망)	7(1)	피해	시설 파손
-------	--------	-------------	------	----	-------

공정 개요, 화학 반응식

(1) 황산에 벤젠을 첨가해 벤젠술폰산을 만든다. (제 1 공정)



(2) 벤젠술폰산에 무수황산을 첨가해 m-벤젠디술폰산을 만든다.
(제 2 공정)



(3) 여기에 톨루엔을 적하하고, 황산과 반응시켜 P-톨루엔술폰산을 제조한다. (제 3 공정)



○ 발생 개요

이 공장은 벤젠 및 톨루엔을 술폰화하고, m-벤젠디술폰산 및 P-톨루엔술폰산을 제조하는 것임.

(1) 재해 발생 당일, 제 2 공정 종료 후 냉각시작하여 제 3 황화의 톨루엔 적하를 개시하는 온도인 110℃를 확인하고 톨루엔 280 kg의 적하를 개시한 후 작업자는 다른 작업에 종사했다.

(2) 톨루엔은 교반하며 약 1 시간에 걸쳐 적하하지만, 적하개시시간 부터 약 1 시간후 교반기가 정지하고 있는 것을 다른 작업자가 발견했다.

(3) 그러므로 전기계원이 약 30 분에 걸쳐 수리를 하고, 그후 작업표준대로 하지 않고 당황하여 교반을 재개했다.

(4) 그후 반응조의 플랜지부분에서 증기가 분출하여 위험을 느낀 작업자가 교반기의 전원을 껐다. 계속하여 전기계원이 주스워치를 끄기 위하여 반응조에서 약 10 m 떨어진 전기실로 뛰어가던중 폭발이 일어나고 그후 5 m 떨어진 인접공장에서도 폭발이 일어났다.

○ 원 인

교반기가 정지한 시간은 불명확하나 톨루엔이 미반응상태로 층을 형성하고 있는 상태에서 교반을 재개하여 급격하게 미반응물질이 반응을 개시하여 이상반응상태로 되어 톨루엔증기가 분출하고 건물내에 충전하여 점화원에 착화폭발하였다고 추정됨.

○ 문제점과 개선책

당 재해와 같이 교반기가 멈춘뒤에도 반응물이나 촉매의 첨가가 계속하여 사고가 발생한 경우가 많다.

특히 전형적인 발열반응인 니트로화 술폰화등에서 많이 발생하고 중화공정에서도 많이 볼수 있다.

이러한 사고의 경위를 보게되면 갑자기 교반을 개시하여 반응이 급속히 진행하던지 또는 국부적으로 반응열이 발생했으나 교반이 되지않아 증기가 발생하여 분출하는 케이스가 많다. 교반의

문제점이 사고의 원인이 되지 않도록 유의할 필요가 있다.

이와 같은 재해를 방지하기 위해서는 다음과 같은 대책이 중요하다.

- (1) 교반기가 정지했을 때 경보를 발하는 장치를 설치한다.
 - (2) 원료등의 적하, 공급을 자동적으로 정지시키고, 가능하면(1)의 장치와 인터록을 시킨다.
 - (3) 긴급사태에 대비하여 반응조 내용물을 안전하게 배출할수 있는 장치를 설치한다.(원격조작 가능한 블로우-다운 설비 등)
 - (4) 원료등의 첨가시에는 교반장치의 가동상태를 충분히 확인한다.
 - (5) 정전, 고장등으로 교반장치가 정지했을 시에는 교반을 급격히 재개하지 말것.
- 교반정지중의 국부반응의 진행이나 충분리에 의하여, 재개시에 반응이 급격히 진행하지 않도록 교반기 스타트 시의 대응책을 강구함과 동시에 작업자에게 주지시킬것.

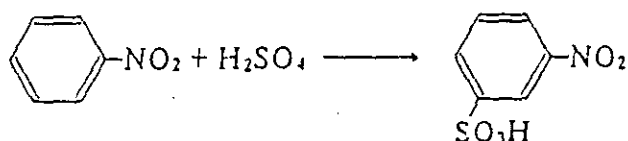
사 례 NO. 16

반응의종류	술폰화	단위공정	반 응
-------	-----	------	-----

명칭 니트로 벤젠의 술폰화공정에서 반응조 냉각코일의 파손에 의한 폭발

발생년월		사상자수 (사망)	1(0)	피해	공장전파
------	--	-------------	------	----	------

공정개요, 화학반응식



니트로벤젠 비점 211℃

m-니트로벤젠술폰산

(1) 반응조에 25% 황산 1,670 kg을 넣고, 니트로 벤젠 600 kg을 공급하며 교반을 행하면서 반응시킨다.

(2) 이 반응은 약 30℃에서 개시하므로 자켓트에 수증기를 보내어 가열하여 반응액의 온도가 약 30℃가 되었을 때 수증기의 공급을 멈춘다.

(3) 반응은 7시간 걸리며, 니트로 벤젠의 주입은 약 3시간만에 끝나고 그후 1시간 동안 교반을 계속한다. 반응액의 온도가 상승하므로 80℃ 이하로 억제하기 위해 반응조의 코일에 물을 공급한다.

계속하여 반응조내 온도를 105℃ 까지 올리고 3시간 정도 반응시켜 반응을 완결시킨다.

○ 발생개요

(1) 당일은, 니트로벤젠의 주입을 시작하여 1시간 30분 정도지

났을 무렵, 반응조 온도가 30 ~ 40 °C였으나 작업자는 반응에 따른 온도의 급상승을 우려하여 조내의 코일에 물을 공급했다.

(2) 그러나 온도가 급상승하여 배기탑에서 연기가 나기 시작했다.

(3) 작업자는 급히 기술담당자에게 연락을 하고, 반응조 상부의 맹판을 제거하려 했으나 볼트가 풀리지 않았다.

(4) 반응조내부에서 이상음이 들려 대피하였으며, 얼마후 반응조가 폭발하여, 뚜껑이 날라가고 내용물이 넘쳐나와 작업자가 화상을 입었다.

(5) 폭발직전에 채취한 샘플에는 11%의 수분이 포함되어 있는 것이 확인되었다.

○ 원 인

반응조 냉각용의 코일저부에 부식이 발생하여, 그곳으로 부터 물이 침투하여 반응조내의 황산과 접촉하여 발열, 반응액의 온도가 상승하고, 반응이 급격히 진행하여 내압이 상승하여 폭발하였다고 추정됨.

○ 문제점과 개선책

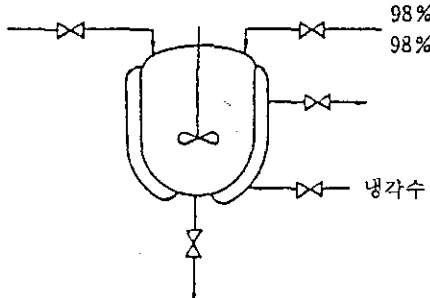
본재해는, 반응조 본체의 냉각코일의 부식이 원인이라고 생각된다. 화학설비, 특히 반응조는 여러가지 위험물을 온도, 압력의 변화를 동반하며 취급하는 것으로 충분한 내압, 내식성등이 요구된다.

화학설비의 재질은 적절한 것을 사용하여야 하며 또한 적절한 점검, 검사가 중요하다. 이 때 각설비는 기계적으로 검사를 행하

지 말고, 취급물질의 부식성등의 성질, 화학설비의 재질 및 사용 조건등을 충분히 감안하여 필요한 경우에는 응력, 부식, 균열등의 특수현상에 대해서도 예방적으로 충분한 점검검사를 행하는 등 위험도에 따른 적절한 대응이 필요하다고 사료됨.

사 례 NO. 17

반응의종류	니트로화	단위공정	반 응
-------	------	------	-----

명칭 tert- 부틸메타크실렌의 니트로화공정의 폭발					
발생년월	—	사상자수 (사망)	0(0)	피해	건물, 플랜트대파
공정개요, 화학반응식  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3 + 3\text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{-CH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ <chem>CC(C)(C)C1=CC=C(C=C1)C(C)C</chem> $\rightarrow$ <chem>CC(C)(C)C1=CC(=C(C=C1)[N+](=O)[O-])[N+](=O)[O-]</chem>					
○ 발생개요 (1) 이 반응은 반응조 (2 m³) 에 혼산 (98% 황산 720 kg, 98% 질산 750 kg) 을 공급하여 교반기를 돌려가며 tert- 부틸메타크실렌 360 kg을 14 ~ 15 시간 걸려서 적하하며 니트로화 반응을 행하는 것이다. 자켓트에 의한 냉각조작 및 tert- 부틸메타크실렌의 적하속도의 조절에 의해서 반응온도를 조절하며 30 분마다 온도를 체크하여 반응조내를 35 ~ 40 °C로 유지한다. tert- 부틸메타크실렌의 적하 종료후 98% 황산 300 kg을 추가공급하고 60 °C로 3 시간 정도 유지하고 반응이 종료한후 조내온도를 상온으로 내린다. (2) 재해발생당일 반응조에 혼산을 공급하고, 혼산에 tert-부틸					

메타크실렌의 적하를 개시했다.

(3) 5 시간후 반응조온도가 37℃ 인것을 확인했다.

(4) 20 분후 온도체크시에 조내온도가 34℃로 내린것을 보고 교반기가 정지하고 있는것을 알았다.

(5) 그러므로, 작업자는 tert- 부틸메타크실렌의 적하를 정지하고, 교반기의 운전을 재개했으나, 급하게 교반기를 운전하면 격렬한 반응을 일으키게 된다는 사실을 생각하고 곧 교반기를 정지시켰다.

(6) 약 20 초후 반응기의 배기구로 부터 황갈색의 연기가 나왔다. 그러므로, 반응기 저부의 블로우다운용 밸브를 열려고 했으나 연기때문에 접근할수가 없었다. 작업자 (2명) 은 대피했다.

(7) 수분후 반응조가 폭발하여 화재가 발생하고 뚜껑이 15 m 날라가고 반응조 본체는 아래층으로 낙하했다.

○ 원 인

교반기가 정지된 상태로 tert- 부틸메타크실렌의 적하를 계속하여, 반응조내에 tert- 부틸메타크실렌과 혼산이 2 상으로 분리된 상태에서 돌연 교반을 재개하여 급격한 발열반응이 생겨서 반응조가 폭발하였다.

○ 문제점과 개선책

니트로화반응은 일반적으로 발열반응이다. 동시에 회석열이 발생하는 경우도 있다. 또한 반응생성물 자체가 화학적으로 대단히 활성이 크고 폭발성이 강한 물질이 많다. 그러므로 반응은 주의깊게 제어되어야 한다.

제어는 주로 반응온도의 제어로 되며, 이를 위해서는,

① tert- 부틸메타크실렌의 공급속도의 조절

② 냉각계의 충분한 제어

③ ①, ②의 기구적인 보증, 예를들면 교반기의 ON-OFF와 tert- 부틸메타크실렌의 공급의 인터록등이 중요하다.

본재해의 재발방지대책은 다음과 같다.

(1) 긴급사태에 대처할수 있도록 원격조작 또는 자동조작방식의 긴급냉각시스템을 채용한다.

(2) 긴급배출밸브를 원격조작방식으로 한다.

(3) 교반기의 정지경보장치를 설치한다.

(4) (3)의 장치와 연동되는 원료적하정지장치를 설치한다.

(5) 작업표준을 작성하고 다음 항목을 중점적으로 작업자에 주지시킨다.

① 반응의 시간경과에 따른 온도변화

② 원료공급시의 교반상태의 확인

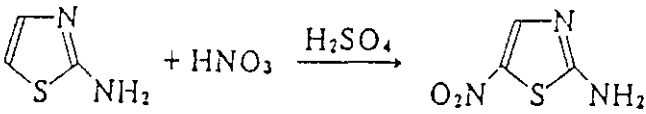
③ 원료공급시의 온도의 확인

④ 긴급냉각시스템의 조작

이외에도, 발생할수 있는 이상시를 전부 상정하여 대응수준을 확립해 둔다.

사 례 NO. 18

반응의 종류	니트로화	단위공정	반 응
--------	------	------	-----

명칭 2 - 아미노티아졸의 니트로화반응조의 폭발					
발생 년월	'58.	사상자수 (사망)	1 (0)	피해	반응조대 파
공정개요, 화학반응식  2-아미노티아졸 2-아미노-5-니트로티아졸					
○ 발생개요 (1) 내용적 500 갤런의 자켓트 부착반응조에 2 - 아미노티아졸과 혼산 (질산과 황산의 혼합물) 을 투입하여 니트로화반응을 행하였다. 반응시간의 대부분은 낮은온도에서 행하고, 최종단계에서 90 ℃로 높이고, 30 분간 90 ℃로 유지하여, 숙성시켜 반응을 완결한다. 그 직후에 냉각을 행한다. (2) 재해발생당일은, 90 ℃로 된 시점에서 30 분간 90 ℃로 유지하고, 다음에 냉각하는 작업표준대로의 작업을 행하지 않고, 90 ℃로 반응온도를 상승시킨 다음 그대로 냉각상태로 방치했다. (3) 이러한 냉각상태에서 반응조가 폭발하여 철제의 뚜껑이 200 피트를 날아갔다.					
○ 원 인 작업표준에는 90 ℃, 30 분간의 숙성반응후에 내용물을 냉각하는					

것으로 되어 있으나 이것을 행하지 않아, 부반응인 산화가 진행하여 교반정지상태에서 단열적인 축열상태로 되어 폭발, 화제가 발생했다고 추정된다.

○ 문제점과 개선책

금번 합성반응에서는 ① 니트로아민이 중간체로 생성되고, 이 니트로아민의 농도가 아직 높은 시점에서 반응혼합물을 가열하는 것은 위험하고, ② 저온에서의 반응시간을 충분히 길게 하는 것이 위험을 회피하는 길이라는 것을 사전에 알고 있었다.

그러나 90℃에서 행하는 숙성반응에 대하여는, 대단히 느린 속도의 산화반응이 발생하고, 또한 이것이 단열적 조건하에서 가속화하여 온도제어가 불가능해질 염려가 있는 등의 사실에 대하여 검토하지 않았다.

그러므로 생각이 충분히 행하여 지지 않아 재해가 발생하였다.

이러한 재해의 방지대책으로는 다음 사항이 중요하다.

(1) 실시하는 반응의 위험성, 부반응의 가능성 등에 대하여 사전에 문헌 등에 의하여 충분히 조사하고, 또한 실험등을 통하여 확인할 것.

(2) 니트로화반응등의 위험반응에는 특히 반응의 온도제어가 중요하다. 그러므로 반응의 메카니즘과 반응시간의 경과에 따른 온도변화의 상태에 대하여 충분한 교육을 행하고, 작업표준에도 온도의 확인, 가온, 냉각절환조작 등에 대하여 명확히 하고 이것을 주지시킬 것.

(3) 온도의 이상상승을 조기에 파악하고 이것에 대처하기 위해 온도경보기 및 긴급냉각계를 설치하고 필요에 따라 인터록할 것.

명칭 3-니트로아니소일클로라이드 제조시 부생물인 염화메틸이
폭발

발생년월

'74.8.

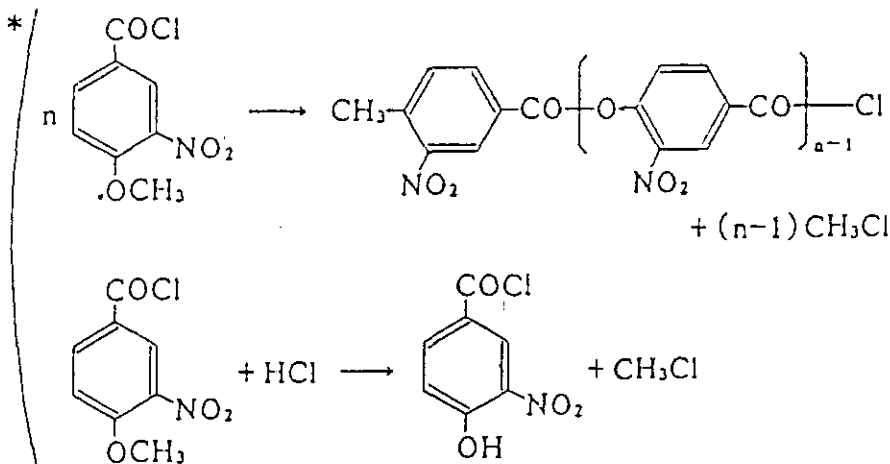
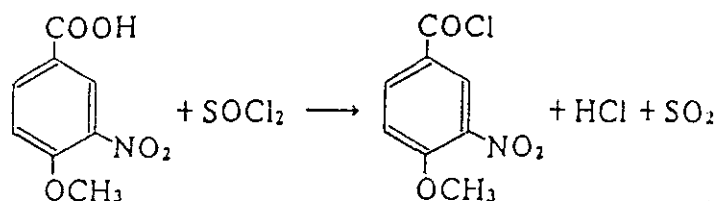
사상자수(사망)

0(0)

피해

반응조대파

공정개요, 화학반응식



(1) 3-니트로-4-메톡시 안식향산을 글래스라이닝 반응조에 주입하고 교반하며 염화치오닐액을 첨가하여, 40℃에서 4시간 가열한다.

(2) 100℃까지 승온하여 4시간 반응을 계속하여, 3-니트로아니소일클로라이드를 합성한다.

○ 발생개요

본공정은 지금까지 충분한 운전실적이 있음에도 불구하고, 뱃치

반응 종료후 돌연 2회의 폭발음을 내며 반응조가 폭발했다.

반응의 방법, 설비등은 특히 변한점이 없었다.

○ 원 인

목적생성물인 3-니트로아니소일클로라이드의 열분석으로 다음 사실이 확인되었다.

(1) 175 ~ 260 °C의 범위와 300 °C부근에서 발열피크가 있다.

(2) 175 ~ 260 °C의 범위의 발열은 HCL의 농도가 클수록 낮은 쪽에서 발생한다.

(3) 듀아플래스크로 저장테스트를 한 결과 100 °C에서 발열한다. 그리고 염화메틸이 가스상으로 비산한다.

이러한 사실로, 목적반응에서 『공정의 개요, 화학반응식』란의 * 표시한 반응이 병발하는 것이 알려졌다.

본제해는, 반응계의 HCL농도가 점차 높아져, 이로 인하여 부반응이 발생하여 축열하고, 생성된 염화메틸이 공기와 혼합하여 폭발분위기를 형성하고, 어떤 착화원에 의하여 폭발했다고 추정된다.

○ 문제점과 개선책

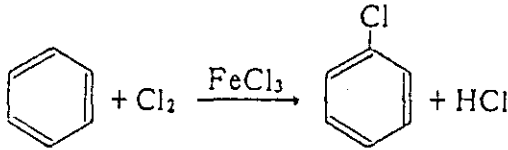
목적반응 이외에 발생가능한 부반응 및 부반응에 의한 생성물의 위험성에 대하여 사전에 충분한 검토를 행하지 않은 것이 문제점으로 나타났다.

염소화반응은 발열반응이고, 원료물질등도 위험물인 경우가 많고, 반응이 충분히 제어되지 않으면 폭발, 화재가 발생할 위험이 있다.

또한, 할로젠화제가 부식성을 가진 경우도 많고 그러한 면의 고려도 필요하다.

사 례 NO. 20

반응의 종류	할로겐화	단위공정	반 응
--------	------	------	-----

명칭 클로로벤젠 제조시 벤젠주입중 정전기에 의한 폭발				
발생년월	'65.	사상자수(사망)	0(0)	피해
공정개요, 화학반응식  (1) 냉각코일식 반응기에 건조벤젠 (NaOH 또는 CaCl₂ 로 건조) 을 주입하고, 이것에 벤젠에 현탁시킨 염화 제 2 철을 첨가해 20 ~ 45 ℃로 약 24 ~ 36 시간 교반하여 염소화반응을 시킨다. (2) NaOH 수용액을 첨가하여 중화하여 반응을 중지하고 생성물을 증류한다.				
○ 발생개요 염소화 반응조에서 벤젠을 염소가스로 염소화하고, 클로로벤젠을 제조한다음, 반응생성물을 반응조저부로 부터 뽑아냈다. (1) 그후, 다음 반응을 행하기 위해 동반응조에 원료인 벤젠을 주입하고 있을때, 반응조가 폭발했다.				
○ 원 인 반응조에 설치된 염화비닐제 파이프에 대전한 정전기가 방전하여, 이것이 착화원이 되어 벤젠증기가 인화, 폭발했다고 생각됨. ○ 문제점과 개선책 본재해는, ① 벤젠 등 인화성이 강한 물질을 취급하는 설비에				

염화비닐재 파이프를 사용하여, 정전기의 제거가 불충분했던점과,
② 반응조의 여열로 고온이 된 상태에서 벤젠을 주입하여, 벤젠
이 기화하여 그 증기가 반응조 및 배관부등에 다량으로 누출된
점에 문제가 있다고 생각된다.

개선책은 다음과 같다.

(1) 배관은 도전성재질 (금속, 도전성 고무, 도전플라스틱 등)을 사
용하고 접지한다.

(2) 반응실시중에 주변에 인화성액체의 증기, 가연성가스등이 누
출하지 않는가 충분히 체크한다.

(3) 반응조에 인화성의 물질을 공급할 경우, 공급관의 선단이 액
중에 잠기는 구조로 한다.

또한, 공급속도를 느리게 하여 정전기 발생을 억제한다.

(4) 작업의 형편상, 반응종료후, 곧 다음 반응을 행할때는 반응
조에 불활성가스를 공급하는 등, 위험분위기의 형성을 피하도록 유
의할것.

여 백

부 록

화학물질별 제조공정의 안전대책 실시 예

1. AS수지 제조 공정
2. 수소첨가 반응에 의한 포화지방산 및
지방족 아민 제조공정
3. 염화 벤질 제조공정
4. 살리실산 제조공정

여 백

[부 록]

화학물질별 제조공정의 안전대책 실시예

1. 배치 프로세스 (Batch Process) 안전대책에 관한 공통적인 사항

항 및 사고예를 통하여 본 개별적인 사항은 이상과 같지만 실제 안전대책을 수립, 실시하고자 하는 경우에는 취급 화학물질의 성상이나 프로세스의 온도, 압력등 조건을 감안하여 개개의 제조공정에 합치되어야 한다.

여기서는 화학물질별 제조공정의 안전대책 수립에 관한 참고자료로서

- ① AS수지 제조공정 (현탁 중합법)
- ② 수첨반응에 의한 포화지방산 및 지방족 아민제조공정 (수첨 반응)
- ③ 염화벤질 제조공정 (광열소화법)
- ④ 살리실산 제조공정 (콜베·슈미트법)

에 관해서 사업장에서의 안전대책에 관한 검토사항 및 안전대책 내용의 일 예를 제시한다.

2. 여기서 제시된 안전대책 예에 있어서 다음 각점을 유의하여야 한다.

- (1) 각 안전대책 예는 법정사항도 포함시켜 모든 것을 수록하여 방대하게 기술되어야 하나 여기서는 당해 대상 제조공정에서 특히 유의하여야 할 점, 오류를 범하기 쉬운점등을 중점적으로 나타내었다.
- (2) 안전대책 예는 당해 대상 제조공정에 관해서 검토한 것으로 타

제조공정에는 적합하지 아니한 부분이 있다. 단, 다른 유사 제조공정에 있어서의 대책에도 충분히 참고가 될 수는 있을 것이다.

- (3) 1의 ②, ③ 및 ④에 관한 안전대책 예중 「점검」, 「검사」, 「작업관리」 및 「안전관리」에 관한 것에 있어서는 ①의 「A S수지 제조공정」에 관한 안전대책 예와 같은 것으로서 해당 부분은 생략하였다.

1. AS수지 제조공정

목 차

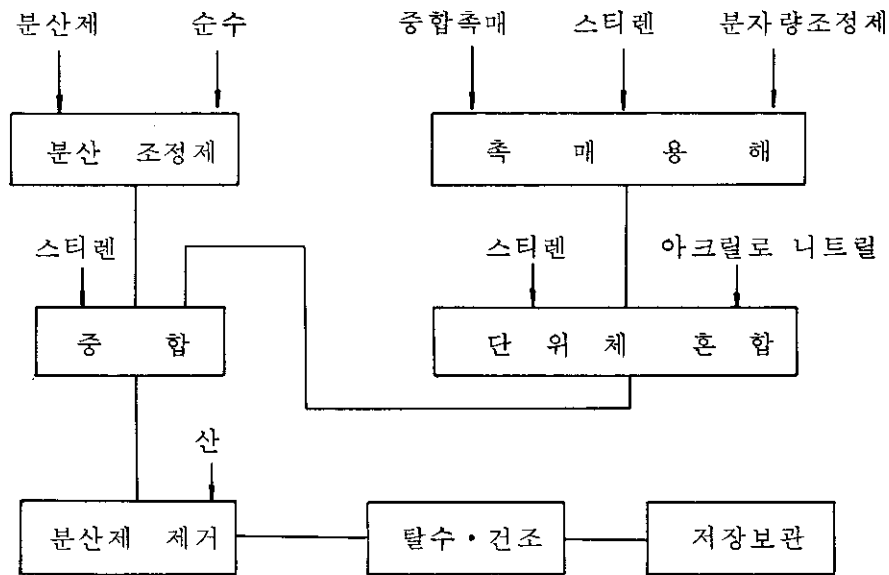
I. 배치 프로세스 (Batch Process) 현탁 중합법에 대한	
제조공정	97
1. 흐름 (flow)의 예	97
2. 각 공정의 개요	97
II. 주요 원재료의 성질	99
III. 안전대책 예	116
1. 제조설비와 조작	116
2. 점검 및 검사	131
3. 작업관리와 안전관리	132

여 백

I. बैच 프로세스 (Batch Process) 현탁 중합법에 대한 제조공정

1. 흐름 (flow) 의 예

배치 프로세스 현탁중합법에 의한 AS 수지 제조공정의 한 예를 블록·흐름으로 표시하면 다음과 같다.



2. 각공정의 개요

(1) 원료저장

원료인 스티렌과 아크릴로 니트릴 단위체 외에 중합촉매등을 수납하여 저장한다.

(2) 분산제 조정

가온한 순수에 분산제를 용해하여 분산제 용액을 조정한다.

(3) 촉매 용해

중합 촉매와 분자량 조정제를 스티렌 일부에 용해시켜 촉매혼합액을 조정한다.

(4) 단위체 혼합

스티렌 일부와 아크릴로 니트릴을 혼합조에 넣고 (3)의 촉매혼합액을 가하여 저어면서 혼합한다.

(5) 중합

(2)의 분산제 용액과 (3)의 혼합 단위체를 중합반응조에 넣고 저어면서 승온시킨다. 중합반응 개시후 냉각수에 의해 온도를 조절한다. 동시에 남은 스티렌을 추가하여 연속적으로 넣은 후에 온도를 높여 반응을 완결시킨다.

(6) 분산제 제거

반응 종료 후에 중합체와 잔류물을 분해조에 옮겨 산을 가하고 분산제를 제거한다.

(7) 탈수와 건조

중합체와 잔류물을 탈수기에서 물로서 세척하고 탈수시킨 다음 건조기에서 건조한다.

(8) 저장 보관

건조된 중합체를 저장 또는 보관한다.

Ⅱ. 주요 원재료의 성질

AS 수지 제조시에 원료로서 사용되는 스티렌 및 아크릴로 니트릴 단위체와 중합촉매인 과산화 라우로일등에 관해서 미리 그 제반 성질을 파악하여 사고예방조치 및 응급조치를 검토한다. 그 일 예를 다음 표에 나타내었다.

(표) 주 요 원 재 료

1. 명 칭	스티렌 Styrene	아크릴로 니트릴 Acrylonitrile
2. 별 칭	스티롤 Styrol	
3. 화 학 식	$C_6H_5CH=CH_2$	$H_2=CHCN$
4. 분 자 량	104.2 ¹⁾	53.06 ¹⁾
5. 성 상	자극적인 방향성 향기, 무색 액체	달콤한 냄새, 무색 액체
6. 물리적성질		
인화점 (°C)	32 ²⁾	0 (개방식) ²⁾
발화점 (°C)	490 ²⁾	481 ²⁾
폭 발 한 계 (Vol%)		
하 한	1.1 ²⁾	3.1 ³⁾
상 한	6.1 ²⁾	17.0 ³⁾
비중 (20°C)	0.91 ³⁾	0.81 ³⁾
증 기 비 중 (공기=1.0)	3.6 ²⁾	1.8 ²⁾

의 제 반 성 질

과산화 라우로릴 Lauroyl Peroxide	t-부틸 - 퍼옥시 - 2- 에틸헥사모에이트 t-Butyl-Peroxy-2- ethylhexanoate	1.1-비스 - (t- 부틸퍼 옥시) - 3.3.5- 트리메시 클로헥산 1.1-Bis(t-butyl p- eroxy)-3.3.5-trime thylcyclohexane
$(C_{11}-H_{22}CO)_2O_2$	$C_{12}H_{24}O_3$	$C_{17}H_{34}O_4$
398.13 ¹⁾	216.32 ¹⁾	302.46 ¹⁾
백색 고체	담황색액체	담황색액체
—	84 ⁴⁾	57 ~ 58 ⁴⁾
360 ⁴⁾	170 ⁴⁾	154 ⁴⁾
—	—	—
—	—	—
0.41(가비중) ⁴⁾	0.90 ⁴⁾	0.91 ⁴⁾
—	—	—

비점 (1기압)	145.2 ³⁾	77.3 ³⁾
융 점 (℃)	-30.6 ³⁾	-83.6 ³⁾
증기압(mmHg)	5(20℃) ²⁾	100(22.8℃) ²⁾
7. 용 해 성	물에 약간 용해 에테르, 알콜에 잘 용해	물에 가용 에테르, 알콜에 잘 용해
8. 반응위험성 자 기 반 응 위 험 성	발열중합반응에 의해 증 기가 분출할 우려가 있 다. 빛과 공기에 의해 과 산화물을 생성한다.	발열중합반응에 의해 증 기가 분출할 우려가 있 다. 빛에 의해 상온에서 도 중합하고 폭발에 이 르는 경우가 있다.
혼촉위험성	중합촉매의 존재하에서 격렬하게 중합한다. 옥시할로젠산염, 질산염, 과망간산염, 과산화물등의 산화제나 황산, 질산, 클 로로술폰산등의 강산과의 혼촉에 의해 발화폭발의 우려가 있다.	진은 가성 알카리나 중 합촉매의 존재하에서 격 렬하게 중합한다. 좌 동

— 54.5 ~ 55.0 ⁴⁾ —	— — 5 (23.5 °C) ⁴⁾	— — 4.3 (83 °C) ⁴⁾
물에 불용 아세톤, 에스테르류에 용해되고, 염소화 탄화 수소, 방향족 화합물에 용해	물에 약간 용해 대부분의 유기용제에 용해	물에 불용 대부분의 유기용제에 용해
가열분해온도 73 ~ 75 °C (4 °C/min)	가열분해온도 92 °C (4 °C/min)	가열분해온도 114 °C (4 °C/min)
금속이온, 아민류, 메르 캡탄류등의 환원제, 산, 알칼리등의 접촉에 의 해 폭발적분해를 일으 키는 경우가 있다.	좌 . 동	좌 . 동

9. 폭발·화재 위험성	여름에는 실온에서 인화점 이상으로 될 우려가 있다. 증기는 낮은 장소에 채류하여 공기와 폭발 혼합가스를 만들기 쉽다.	대단히 인화하기 쉽다. 증기는 공기와 상온에서 폭발성 혼합가스를 만든다.
10. 유해위험성 흡입한 경우	고농도의 증기는 점막을 자극하고 특히 마취작용이 있다. 다발성 신경염을 일으킨다. 1000ppm의 농도에서는 30~60분에 사망할 수 있다.	신경쇠약감, 두통, 메스꺼움, 혐오감, 복통, 구토 등을 일으키고, 다량 흡입하면 의식불명, 호흡정지를 일으켜 사망하는 경우도 있다.
피부에 접촉한 경우	피부를 자극하고 염증을 일으킨다.	피부를 자극하고 피부가 붉게 되거나 물집이 생긴다. 다량의 경우는 흡입시와 같은 중독증상이 일어나는 경우가 있다.
눈에 들어간 경우	점막을 자극하고 최류성이 있다.	점막을 자극하고 또 점막으로 부터도 흡수되어, 중독증상을 일으키는 경우가 있다.

가열, 충격, 마찰에 의해 발화, 폭발을 일으키는 경우가 있다. 분해열에 의해 유기물을 발화시킨다.	좌 동	좌 동
점막을 자극하고 기침이 나온다.	좌 동	좌 동
피부를 자극하고 염증을 일으킨다.	좌 동	좌 동
점막을 자극하고 염증을 일으킨다.	좌 동	좌 동

허용농도 (일본산업위생 학회 소화57년) (ppm) (mg/ml) LC50(ppm) LD50(mg/kg)	50 210 2,000 ⁵⁾ (흡입-쥐) 4,920 ⁵⁾ (경구-쥐)	20 45 500 ⁵⁾ (흡입-쥐) 93 ⁵⁾ (경구-쥐)
11. 취급상의주의 화 원 관 리	화기엄금 전기설비의 방폭화가 필요	좌 동
보 관 취 급	용기를 밀폐하고 통풍이 좋은 냉소에 보관한다.	용기를 밀폐하고 통풍이 좋은 어두운곳에 보관한 다.
	혼촉위험물질과는 공존시 키지 말것	좌 동
	첨가되어 있는 중합금지 제는 시간의 경과에 의 해 감소하는 것으로서, 때때로 점검하여 필요하 면 추가한다.	좌 동
	비전도성으로서 정전기를 발생하기 쉬우므로 드럼, 탱크로리등은 접지를 하 고 정차시간을 준다.	좌 동

— —	— —	— —
좌 동	좌 동	좌 동
냉암소 (20℃이하)에 보관한다.	냉암소 (0℃이하)에 보 관한다.	냉암소에 보관한다.
좌 동	좌 동	좌 동
전도, 전락이 없도록 보관한다.	좌 동 높혀놓거나 얹어놓는 것은 금지한다.	좌 동 좌 동

	취급시에는 보호구를 착용한다. 옥외에서의 취급시에는 바람의 흐름등 풍향을 표시한다. 증기가 발산하는 작업장소에는 환기장치를 설치한다. 취급장소 가까이에는 샤워, 세안기등을 설치한다. 보관취급 장소의 증기농도를 때때로 검지한다.	좌 동
간 이 검 지	가스검지기 (간섭형, 열선형) 스티렌용 가스검지관	좌 동 아크릴로 니트릴용 가스검지관
보 호 구	보호안경, 고무장갑, 유독용 방독마스크, 호 - 스마스크 등	보호안경, 고무장갑, 방호의, 청산용 방독마스크, 호 - 스 마스크 등
12. 응 급 조 치 (1) 오 염 시 의 복에 관 한 경 우	즉시 벗는다.	좌 동

취급시에는 보호구를 착용하고 전도, 전락, 기타 충격을 주지 않도록 다룰것 또 소량 단위로 취급하는 경우 사용하는 기구나 용기는 이물질이 없는 유리, 폴리에틸렌, 스텐레스, 알루미늄제의 것을 사용한다.	좌 동	좌 동
보호안경, 고무장갑, 보호면 등	좌 동	좌 동
좌 동	좌 동	좌 동

피부에 관 한 경우	다량의 흐르는 물에 충 분히 세척하고 의사의 진 단을 받는다.	좌 동
눈에 들어 간 경우	즉시 다량의 흐르는 물 에 충분히 세척하고 즉 시 의사의 진단을 받는다.	좌 동
흡입한 경우	즉시 환자를 모포등으로 덮고 안정시켜 신선한 공 기가 있는 장소로 옮기 고 즉시 의사의 진단을 받게 한다. 호흡이 정지한 경우에는 즉시 인공호흡을 행하고 호흡곤란 때는 산소흡입 을 행한다.	약간 따뜻한 염수(鹽水) 등 마시게 하거나 토하 게 한다. 좌 동
(2) 누 설 시	바람부는 방향에 있는 사 람을 피난시킨다. 누출된 장소의 주변에는 로우프	

좌 동	좌 동	좌 동
즉시 다량의 흐르는 물 에 충분히 세척하고 3 % 중탄산나트륨 수용 액으로 세안하며 의사 의 진단을 받는다.	좌 동	좌 동
토하게 하고 즉시 의 사의 진단을 받는다.	좌 동	좌 동
좌 동	좌 동	좌 동
과산화물만의 경우 빗 자루등으로서 쓸어모으 고 물이 든 용기에 잠	과산화물만의 경우 충 분한 물로서 세척하여 흘러보내고 그 액을 유	좌 동

	를 쳐서 사람이 들어가는 것을 금지한다. 부근의 착화원으로 되는 것은 즉시 제거한다. 작업시에는 반드시 보호구를 착용하고 바람이 부는 쪽에서의 작업은 하지 않는다. 액을 건조토사에 흡수시켜 빈용기에 흡수시키고 후에 다량의 물을 이용하여 희석하고 씻어 보낸다. 이경우 진한 폐액이 하천등으로 배출되지 않도록 주의한다. 누출장소, 사용한 보호구 기재 (器材) 등은 다량의 물로서 씻는다.	
(3) 출 하 시 초기소화	탄산가스, 분말 또는 포 소화기가 유효하다. 주수 소화는 부적당하다.	좌 동

시 모아두었다가 빨리 폐기처분을 한다.	수분리기에 넣어 과산 화물을 회수하여 빨리 폐기처분한다.	
분말 또는 포소화기가 유효하다. 소화하여도 열분해가 계속하는 것 에는 다량의 물을 뿌	좌 동	좌 동

소화활동시	공기호흡기를 착용한다. 폭발성 유기과산화물의 생 성에 주의한다. 바람이 불 어오는 방향인 안전한 장 소에서 행한다.	완전한 피복 방화복, 공 기 호흡기를 착용한다. 바람부는 방향인 안전한 장소에서 행한다.
(참고) 관계법령 노동안전위생법	제 2 종 유기용제, 인화성 물질	특정 제 2 류 물질 인화성의 물질 명칭표시 유해물질
독극물 취체법	—	극물
소 방 법	제 4 류위험물 (제 2 석유류)	제 4 류위험물 (제 1 석유류)
고압가스취체법	—	가연성가스, 독성가스

- 1) 일본화학회편 「화학편람기초편」 丸善 (1975)
- 2) 노동성안전위생부감수 「개정 위험·유해물편람」 중앙노동재해방지
협회 (1980)
- 3) 일본화학회편 「화학편람응용편」 丸善 (1980)
- 4) 일본유지(株)편 「유기과산화물 카다록」 일본유지(株)
- 5) NIOSH (National Insitute for Occupational Safety
and Health) "Registry of toxic Effects of Chemical
Substances" (1979)

려 생각한다.		
급격한 분해로 폭발이 일어날 수 있는 것으 로 안전한 장소에서 행한다.	좌 동	좌 동
폭발성 위험물 (유기 과산 화물)	좌 동	좌 동
제 1 류 위험물 (유기 과산 화물)	좌 동	좌 동
—	—	—

Ⅲ. 안전대책 예

1. 제조설비와 조작

(1) 제조공정 전반

① 설비

a. 건축물과 그 부속설비

(a) 제조설비를 취급하는 작업장 (원료, 제품등을 탱크, 저장고 등에 의해 보관하는 경우를 제외, 이하 같다. 이하 「작업장」이라 한다) 및 그 원료 단위체, 촉매 그 밖에 위험물 (이하 「원료 단위체 등」이라 한다) 에 대해서는 유효한 통풍, 환기등의 조치를 강구한다.

(b) 작업장 건축물의 벽, 기둥, 바닥, 대들보, 지붕, 계단등의 주요부분은 불연성재료, 또는 내화구조로 한다.

바닥은 원료등이 침투하지 않는 구조로 하고 경사지게 한다.

(c) 화재등의 비상사태를 관계작업자에게 빠르게 알릴 수 있도록 자동경보설비, 확성장치등의 경보용 설비를 설치한다.

(d) 작업장에는 2개 이상의 피난을 위한 출입구와 통로를 설치하고 피난용이라는 것을 알릴 수 있는 표시를 한다.

b. 설비기기의 구조등

(a) 설비기기, 배관 및 배관의 밸브 또는 콕크의 재료는 내식성 및 내구성이 있는 것으로 한다.

(b) 설비기기, 배관등의 덮개판, 플랜지, 밸브, 콕크등의 접합부에는 가스켓트의 사용등에 의해 취급물질이 누출되지 않도록 조치한다.

(c) 원료 단위체 등의 탱크외면에는 부식을 방지하기 위한 도장을 한다.

(d) 배관은 지반면에 접하지 않도록 설치하고 외면이 부식하지 않도록 도장을 한다.

(e) 배관의 밸브 또는 콕크는 확실히 작동할 수 있는 기능을 갖고, 평소 원활히 작동될 수 있는 상태를 유지할 수 있도록 한다.

(f) 지진 대책으로서 배관의 요소에 가소성(可塑性)을 준다.

(g) 중합촉매로서 유기과산화물을 사용하는 경우에는 이것을 취급하는 탱크, 배관, 밸브 등의 재료로서 철녹등 유기과산화물의 분해를 촉진하는 물질이 발생하지 않는 것을 사용한다.

c. 계측장치

원료 단위체 등의 탱크에는 내부의 액량을 자동적으로 알릴 수 있는 장치를 설치한다. 중합 반응조 등에는 내부의 이상상태를 조기에 파악하기 위한 온도계, 압력계 등의 계측장치를 설치한다.(상세한 것은 각 공정의 설비항 참조)

d. 전기설비

(a) 방폭전기설비

작업장, 원료 단위체 등 옥내 저장장소, 원료 단위체 등의 탱크 설치장소 등(이하 「작업장 등」이라 한다)에 있어서 가연성증기의 누출 등에 의해 폭발 위험성이 있는 농도에 달할 위험이 있는 장소에 설치하는 전동기 개폐기, 계측기기, 조명등의 전기 기계기구와 전기배선에 있어서는 적절한 방폭구조의 것으로 한다.

d. 누전 전류검지 경보설비

누전 전류를 검지하여 경보를 발할 수 있는 설비를 설치한다.

e. 정전기 대책과 낙뢰를 위한 설비

(a) 원료 단위체등의 탱크 주입배관은 탱크의 아랫부분까지 삽입하는 방식으로 한다. 이송배관 중에 있어서 관내유속이 일정 이상으로 되지 않도록 할 수 있는 용량의 펌프와 충분한 굵기의 배관으로 한다.

탱크, 펌프, 배관, 건조설비등은 접속, 접지등을 효과적으로 할 수 있는 정전기 대책을 강구한다.

(b) 낙뢰에 의한 위험물등의 착화 위험성을 방지하기 위해 피뢰설비를 설치한다.

f. 표시

(a) 작업장등에 「화기엄금」등의 방화상의 주의사항등을 표시한 안전 표지판, 게시판등을 설치한다.

(b) 작업자의 오조작을 방지하기 위하여 배관, 밸브등의 보기 쉬운 장소에 다음과 같은 표시를 한다. 또 긴급정지등 비상시에 조작하는 장소와 조작순서등에 관해서 표시한다.

㉠ 배관

내용물의 종류, 흐름방향, 송급선, 밸브등의 조작순서 개폐 정도등을 밸브의 조작부분이나 그 부근의 배관등에 표시한다.

㉡ 밸브 등

밸브, 콕크 또는 이것을 조작하기 위한 스위치, 보턴등에 있어서는 그것의 개폐방향 또는 ON-OFF의 구별을 판넬등에 표시한다.

복수의 밸브등을 동일장소에서 조작하는 경우에는, 일괄 표시된 표시판을 주변의 벽, 기둥등에 설치한다.

또 비상용의 것에는 눈에 보이기 쉬운 색을 사용해서 명확하게 구별한다.

g. 배기설비

(a) 촉매용해, 단위체 혼합, 중합등의 각공정으로 배출되는 증기는 가연성 및 유해성이 있는 증기이므로 평상 운전시 외에도 이것이 작업장에 발산 또는 채류하지 않도록 유효한 배기설비를 설치한다.

(b) 배기설비에는 소각로등의 배기처리장치를 설치하여 배기물을 무해화시켜 대기에 방출한다.

(c) 배기덕트 계통에는 역화방지설비를 설치하고 가연성의 증기가 폭발 하한계에 충분히 미치지 못하도록 질소등에 의한 희석설비등을 설치하는 것이 바람직하다. 특히 बै치조작으로 운전을 행하는 경우에는 배기계통 내부로 공기의 유입방지 대책을 강구하는 것이 바람직하다.

h. 이상발생등에 관한 설비

(a) 안전변 등

원료 단위체등의 탱크, 촉매 용해조, 단위체 혼합조, 중합 반응조등에는 밸브, 안전변등의 안전장치를 설치한다. 또 그 작동에 의해 배출되는 가연성증기를 안전한 장소로 유도하거나, 그렇지 않으면 연소등에 의해 안전한 장소에서 처리할 수 있는 구조로 한다. 특히 안전변등으로 부터의 배출용 연결관의 지름은 충분히 여유가 있는 것

으로 한다.

(b) 자동경보장치, 긴급차단장치, 예비동력원 등

이상반응등에 의해 폭발 또는 화재발생이 우려되는 설비에는 다음과 같은 장치를 설치한다.

- 자동경보장치
- 긴급차단장치, 중합금지제 투입장치 등
- 예비동력원

(c) 계장용 공기의 대치설비

컴프레샤의 고장에 의해 계장용공기의 공급정지를 방지하기 위해 대치시스템 (backup system)을 설치한다.

(d) 가스 누출검지 경보설비

작업장등의 요소에는 가연성 증기의 고정식 검지 경보설비를 설치하여 누출가스의 유무를 연속적으로 검지하여 감시하는 것이 바람직하다.

(e) 방화와 소화설비

㉠ 소각로, 보일러 등 직화(直火)를 사용하는 설비를 설치하는 경우에는 작업장과의 사이에 방화(防火)를 위하여 필요한 간격을 확보하거나 또는 가연성증기의 확산을 차단하는 방호벽등을 설치한다.

㉡ 소화설비는 그 장소에서 예상되는 폭발 또는 화재의 성상에 알맞는 것으로 설치한다.

② 조작 등

a. 운전

(a) 원료 단위체를 저장, 취급 또는 반응시키는 경우는 질소 등의 불활성가스 분위기하에서 한다. 또는 강제 배기등에 의해 폭발성 분위기의 형성을 피한다.

(b) बै치 조작에 의해 운전하는 경우에는 밸브조작이나 장치의 가동, 정지의 빈도가 많고 복수계열의 제조설비를 갖추어 운전할 기회도 많은 바 특히 오조작 방지에 주의한다.

(c) 냉각장치, 각반장치, 계측장치등에 있어서는 항상 올바르게 조작하고, 세심한 주의로서 점검하고 감시한다.

(d) 온도, 압력등이 일정 허용범위를 초과하는 등 이상 상태를 확실하게 파악함은 물론 이상 상태가 발생한 경우에는 즉시 안전상 필요한 조치를 강구한다.

b. 방폭구조의 이동형 전기설비의 사용

작업등에 사용하는 이동형 조명, 가스검지기, 분석계등은 적절한 방폭구조의 것으로 한다.

c. 정전기 대책

(a) 원료 단위체의 탱크내 주입시 및 제조설비로의 이송시에 는 미리 탱크내부, 설비내부의 공기를 질소등의 불활성가스로 치환한다.

(b) 배관 내의 유속은 스티렌에서는 1 m/sec 이하, 아크릴로 니트릴에서는 2 m/sec 이하로 억제하는 것이 바람직하다. 또한 탱크내의 저부에 삽입관이 있는 경우, 그 하부가 액속에 충분히 담기도록 한다.

(c) 작업에 앞서 인체에 대전해 있는 정전기의 제거와 인체로부터의 대전 방지를 행한다.

d. 화기등의 사용금지

작업장소나 제품의 저장장소에서 불꽃이나 아 - 크를 발하거나 고온으로 된 착화원이 있을 위험성이 있는 기계기구나 화기를 사용하지 말것. 또 착화원이 될 우려가 있는 물체를 두지 말것.

e. 이종물질의 접촉과 혼입의 방지

이종물질의 접촉과 혼입은 중합촉매의 분해, 이상반응등의 원인될 수 있으므로 이를 방지하기 위한 조치를 강구한다.

(2) 각 공정

① 원료의 저장

a. 설비

(a) 원료 단위체와 중합촉매의 저장용 탱크 또는 용기는 화기 또는 열기가 발생하는 장소에서 격리한다.

(b) 원료 단위체와 중합촉매의 탱크 혹은 저장고에는 내부온도를 측정할 수 있는 온도계를 설치하는 것이 바람직하다.

(c) 원료 단위체의 탱크에는 필요에 따라서 냉각설비를 설치한다. 또 저온저장을 필요로 하는 중합촉매에 있어서는 적합한 저장온도를 유지할 수 있도록 보냉창고 또는 냉방창고를 설치한다.

(d) 원료 단위체의 탱크에는 외부에서 량을 알수있도록 액면계를 설치한다.

(e) 원료 단위체의 배관은 중합체의 발생을 방지하기 위하여 배관중에 단위체가 장기 체류하지 않는 구조로 한다.

b. 조작 등

(a) 원료 단위체를 주입하거나 방출할 때는 「위험물 주입중」

「 화기엄금 」 등의 표시를 잘 보이는 장소에 게시하고 가능한 부근에 차량통행을 제한한다.

(b) 원료 단위체가 탱크로리로 부터 주입되는 경우에는 탱크로리의 도착 후 15 분 이상 방치함으로서 탱크로리에 대전해 있는 정전기가 방전된 후 탱크에 접속한다.

(c) 원료 단위체와 중합촉매를 드럼등의 용기로 부터 탱크에 옮기는 경우에는 드럼등을 접지한다. 또 수지제품의 파이프를 사용해서는 안된다.

(d) 원료 단위체를 탱크에 주입할 때에는 책임자의 입회하에 실시한다.

(e) 중합촉매를 주입하는 작업은 신속히 행하고 가능한 빠르게 소정의 장소에 수납한다. 더구나 외부에 장시간 방치해서는 안된다.

(f) 저장중의 원료 단위체는 중합되기 쉬움으로 저장온도를 가능한 낮게하여 보관하고 저장기간을 가능한 짧게하여야 한다. 또 중합금지제의 농도를 관리한다.

② 분산제 조정

본 공정에 있어서는 Ⅲ-1-(1) 제조공정 전반의 안전기준에 의해 행할 것.

③ 촉매용해

a. 설비

(a) 냉각장치, 각반장치, 계장설비, 증명 (證明) 설비 등 안전이 필요한 설비에 있어서는 자가발전, 타계통 송전계로 부터의 수전설비

등, 예비 동력원을 설치하고 이상 발생시에 즉시 사용할 수 있도록 한다.

(b) 용해조 내의 이상을 조기에 파악하기 위하여 자동경보장치를 부착한 온도 측정장치를 설치하고 감지기의 부착 위치는 액면 이하로 한다.

(c) 냉각수 펌프가 고장등에 의해 정지한 경우 예비냉각수 펌프에 의해 또는 다른 방법에 의해 냉각수가 공급될 수 있도록 한다. 특히 냉각수가 단수 또는 압력이 저하된 경우 즉시 타계통의 냉각수가 사용될 수 있도록 한다.

(d) 각반기가 정지시 즉시 파악될 수 있도록 ON-OFF 감시등과 정지 경보장치를 설치한다.

b. 조작 등

(a) 장기 저장품을 사용할 때는 먼저 품질검사를 행하고 이상이 없음을 확인한다.

(b) 중합축매의 농도가 크게되고 중합공정에서 급격한 중합반응을 일으킬 위험이 있으면 원재료의 조정은 정확히 행한다.

(c) 축매 용해중에는 조내의 온도와 각반 상황을 확인한다.

(d) 축매 혼합액의 조제후에는 해당 액을 즉시 다음 공정으로 보내고 필요 이상 방치해서는 안된다.

④ 단위체 혼합

a. 설비

(a) 냉각장치, 각반장치, 계장설비, 조명설비 등 안전상 필요한 설비에 있어서는 자가발전, 타계통 송전계로 부터의 수전설비 등 예

비동력원을 설치하고 이상 발생시에는 즉시 사용할 수 있도록 해두어야 한다.

(b) 혼합조내의 온도 이상을 조기에 파악하기 위하여 온도 측정은 2개소이상에서 행한다. 감지기의 부착 위치는 액면 이하로 하고 또한 상방향과 하방향으로 분리 설치한다. 또 적어도 1개소는 온도기록 정보장치로 한다.

(c) 냉각수 공급펌프의 능력과 냉각수 공급배관의 지름은 이상 발열이 있는 경우에 대비하여 이에 대응할 수 있는 것으로 한다.

(d) 냉각수 공급펌프의 정지를 즉시 파악할 수 있도록 계장실에 ON-OFF 감시등과 정지 정보장치를 설치한다.

(e) 냉각수 펌프가 고장등에 의해 정지된 경우에는 예비 냉각수 펌프에 의해 혹은 다른 방법에 의해 혼합조 자켓에 냉각수가 공급될 수 있도록 한다. 특히 냉각수가 단수 또는 압력이 저하된 경우 즉시 타계통의 냉각수가 사용될 수 있도록 한다.

(f) 각 혼합조에 전용 냉각수 공급펌프가 없고, 메인 펌프에 의해 복수의 혼합조에 냉각수를 공급하는 경우 및 수도로 부터 냉각수를 공급하는 경우는 메인 냉각수 배수관내에 압력저하를 즉시 파악할 수 있도록 냉각수 압력정보장치를 설치한다.

(g) 각반기는 열의 국부적인 축적이 없도록 충분한 각반 능력을 갖는 것으로 한다.

(h) 각반기의 정지가 즉시 파악될 수 있도록 계기실에 ON-OFF 감시등과 정지정보장치를 설치한다.

b. 조작 등

(a) 장기 저장품을 사용할 경우는 먼저 품질검사를 행하고 이상이 없음을 확인한다.

(b) 설비, 계량기의 고장 또는 오조작에 의한 계량 잘못이 없도록 한다.

(c) 운전중에는 조내의 온도와 각반 상황을 확인한다.

(d) 단위체 혼합액은 방치하면 중합반응을 일으킴으로 즉시 다음 공정으로 옮기고 필요이상 방치하지 않는다.

⑤ 중합

a. 설비

(a) 이상반응의 원인이 되는 과열을 저지하기 위해서 중합조 자켓의 총괄 전열계수를 구하는 등의 방법에 의해 냉각특성을 검토해서 조의 냉각 능력을 파악한다.

(b) 냉각장치, 각반장치, 계장설비, 조명설비 등 안전이 필요한 설비에는 자가발전, 타계통 송전계로 부터의 수전설비 등, 예비동력원을 설치하고 이상 발생시 즉시 사용할 수 있도록 한다.

(c) 중합온도를 제거하는 자동제어장치를 설치한다.

(d) 각반정지등의 이상 발생시에 중합조내의 온도 이상을 조기에 파악하기 위하여 온도 측정을 2개소 이상에서 행하고 검지기의 부착위치는 액면 이하로 하며, 또 상방향과 하방향으로 분리설치한다. 또한 가열, 냉각코일을 내장한 조에서는 반응액이 체류하는 그러한 위치에 부착한다. 아울러 적어도 1개소는 온도기록 경보장치를 한다.

(e) 중합반응 개시를 위한 승온시에 스팀을 사용하는 설비의 경우 스팀의량을 조절하는 밸브는 스팀을 차단하는 때에 스팀의 누출이 발생하지 않는 구조로 한다.

(f) 중합조내의 압력 이상을 조기에 파악하기 위하여 자동경보장치가 부착된 압력 측정장치를 설치한다.

(g) 반응중에 원료 단위체를 연속적으로 첨가하는 경우는 정하여진 유량을 유지하기 위한 유량제어장치를 설치한다.

(h) 냉각수 공급펌프의 능력과 냉각수 공급용 배관의 지름은 이상발열이 일어난 경우 그에 대응할 수 있는 것으로 한다.

(i) 냉각수 공급펌프의 정지를 즉시 파악할 수 있도록 계기실에는 ON-OFF 감시등과 정지경보장치를 설치한다.

(j) 중합반응중에 냉각수 펌프가 고장등에 의해 정지한 경우에는 예비 냉각수 펌프에 의해 또는 다른 방법에 의해 중합조 자켓에 냉각수가 공급될 수 있도록 한다. 특히 냉각수가 단수 또는 압력이 저하한 경우 즉시 다른 계통의 냉각수가 사용될 수 있도록 한다.

(k) 각 중합조에 전용 냉각수 공급펌프가 없고, 메인 펌프에 의해 복수의 중합조에 냉각수를 공급하는 경우와 수도로 부터 직접 냉각수를 공급하는 경우는 메인 냉각수 배관내에 압력저하를 즉시 파악할 수 있도록 냉각수 압력경보장치등을 설치한다.

(1) 각반기는 열의 국부적인 축적의 방지와 반응의 균일성을 유지하기 위하여 충분한 각반능력을 갖는 것으로 한다.

(m) 각반기의 정지를 즉시 파악할 수 있도록 계기실에 ON-

OFF 감시등과 정지장치를 설치한다.

(n) 정전, 단수, 온도상승등의 경우에 대비하여 추가단위체 공급라인에 긴급차단장치를 설치한다. 이러한 설비는 예를들면 기준치 이상으로 온도가 상승하는 경우에 원료 공급변전개, 열매 공급변전개, 냉각수 공급변전개등과 같은 인터록 시스템을 설치하는 것이 바람직하다.

(o) 이상반응이 일어난 경우에 대비하여 중합조에 균압식 또는 가압식의 중합금지제 투입설비를 설치한다.

(p) 이상반응시의 열을 제거하기 위하여 중합조내에 직접 주수하는 설비를 설치한다.

(q) 중합조에는 이상사태에 대비하여 안전성이 확보되어 있는 펌프 또는 예비 탱크등으로의 긴급이송장치를 설치한다.

b. 조작 등

(a) 폭발성 분위기의 형성을 피하기 위하여 원료 주입시, 반응중 및 다량의 잔류 단위체가 있는 경우 반응생성물의 취출시에는 중합조내를 불활성가스 분위기로 하는 등의 대책을 갖도록 한다.

(b) 계량기의 고장 또는 오조작에 의한 계량의 잘못이 없도록 한다.

(c) 최초에 주입하는 원료등의 총량은 그 액면이 각반상태에 있어서도 상방향의 온도감지기의 위치 보다 높게 되도록 한다.

(d) 추가원료 단위체의 유량제어장치 고장 또는 오조작에 의한 공급속도의 잘못이 없도록 한다.

(e) 중합조의 온도상승에 온수 또는 스팀등을 사용하고 중합

개시후에 냉각수로 새로 바꾸어 반응온도를 조정하는 방법을 사용하는 경우는 냉각수를 새로 바꾸는 시기, 냉각수량등의 적정화를 도모한다.

(f) 중합중에는 조내의 온도와 각반 상황을 확인한다.

(g) 중합조의 각반기의 고장 또는 정전에 의해 각반이 정지되어 그 후 재각반하는 경우는 정지 중 축적된 열에 의해 반응이 급격하게 일어날 위험에 대하여 미리 검토하고 대책을 수립한다.

(h) 원료등의 주입량, 공급속도, 중합조의 승온속도, 중합온도, 기타 조작 조건의 변경은 안전성이 확인되지 않으면 행하지 않는다.

⑥ 분산제 제거

a. 설비

(a) 잔존 단위체가 많은 경우는 단위체 증기가 폭발성 분위기를 형성하지 않는 구조로 한다.

(b) 잔존 단위체의 중합에 의해 이상반응의 우려가 있는 경우는 온도측정장치와 냉각장치를 설치한다.

b. 조작 등

(a) 잔존 단위체에 의한 이상중합 또는 단위체 증기에 의한 폭발 위험성이 있는 경우는 앞 공정부터 중합체 잔류물중의 단위체량에 관해서 사전에 파악하여 둔다.

⑦ 탈수와 건조

a. 설비

(a) 잔존 단위체가 발산되는 건조설비를 설치하는 건물은 폭발시의 위험성을 고려해서 그 바로 상부에 층계를 설치하지 않는 구

조로 하는 것이 바람직하다.

(b) 건조설비는 불연재로 만들고 또 잔류 단위체가 발산하여 폭발분위기를 형성하는 경우는 폭발방산공등을 설치한다.

(c) 건조설비에는 온도제어장치를 설치한다.

(d) 건조된 중합체 분체를 백 필타 (bag filte)로 포집하는 정전기 대전을 방지하기 위해 전도성 백 필타를 사용한다.

(e) 착화원으로서 정전기 방전 위험을 피하기 위하여 설비기기 또는 장치에 접지를 행한다.

b. 조작

(a) 탈수공정에서는 차기 건조공정에서 단위체에 의한 폭발등의 위험성이 있는 경우에는 이를 피하기 위하여 수세, 탈수등에 의해 충분히 잔존 단위체를 제거하도록 한다.

(b) 열풍 건조방식에서 특히 배출공기의 일부를 순환사용하는 경우에는 순환에 의해 미량 존재하는 단위체 증기가 축적되므로 단위체증기 농도가 폭발 하한계를 절대로 넘지 않도록 한다.

⑧ 보관

a. 설비

건조된 중합체 본체를 공기로서 운반하는 배관은 수지배관을 사용하지 않는 것이 바람직하다.

b. 조작 등

(a) 건조된 중합체 포장은 충분히 냉각시킨 후에 행한다.

(b) 저장 창고내에서는 혼합위험물과 공존하지 않도록 정리 보관한다.

2. 점검과 검사

(1) 일상점검

① 일상점검 목적은 설비기기의 정상적인 가동상태의 유지관리와 고장 또는 상태불량을 조기 발견함으로써 재해를 미연에 방지하는 데 있다. 이를 위하여 일상점검은 설비기기마다 또는 유니트마다 가동상태가 명확하게 파악될 수 있도록 점검기록을 위한 양식을 정하고 이에 따라 확실하게 실시 기록한다.

② 냉각설비, 긴급이송장치 등 안전상 중요한 것은 누출도 점검 대상으로 한다.

③ 설비기기의 일상점검은 작업개시 후 정상운전시와 작업종료시 기준으로 해서 실시한다.

(2) 정기검사

① 설비기기는 사용환경, 가동시간과 경과 년수에 의해 마모, 부식, 열화등이 일어난다. 이것은 외면적인 일상점검에서는 파악하기 곤란한 것으로서 정기적으로 분해, 개방등에 의해 검사를 실시한다.

② 검사기록을 위한 양식을 정하여 이에 따라 확실하게 실시하고 기록한다.

③ 검사를 행함에 있어서는 관계자 사이에 사전합의를 행한다.

④ 검사 개시전의 안전확인을 충분히 행하고 책임 있는 감독자의 지시에 따라 실시한다.

⑤ 탭조류등의 용기내부로 들어가는 경우는 내부의 가연성증기나 유해물을 제거하고 반드시 산소농도를 확인한다. 또 타 설비기기와 차단을 완전히 행하여 해당용기에 누출되는 일이 없도록 배려한다.

⑥ 외부로 부터 잘 보이지 않는 장소에서 검사를 행할 때는 보기 쉬운 곳에 「검사작업중」의 표시등을 하여 주위사람이 작업중에 있음을 확인할 수 있도록 한다.

⑦ 검사완료 후는 설비기기가 원래의 상태로 확실하게 복귀되었는 지를 확인한다.

3. 작업관리와 안전관리

(1) 업무실시 체제

① 정상운전시, 긴급시, 야간 또는 휴일에 있어서 조직체계를 명확히 한다.

② 다음 사항에 관해서 업무분담을 명확히 한다.

(a) 라인 과 스태프 별

(b) 평일, 야간, 휴일, 휴가 시간 별

(c) 비정상작업, 긴급작업 등 특수한 작업

③ 작업을 지휘하는 자를 정하고 특히 다음 자에 있어서는 책임을 명확하게 실질적인 권한을 준다.

(a) 이상사태의 판단과 조치의 실행자

(b) 권한자가 없을 때의 대행자

(c) 법정 자격자

④ 교대 업무를 포함하여 각 작업의 인계를 행함에 있어 적절한 인계방법을 정한다. 특히 중요한 사항에 있어서는 문서에 기재하여 전달한다.

⑤ 작업기록을 필요로 하는 작업 종류와 기록의 작성방법, 보존

방법, 보존기간등을 정한다.

(2) 작업규정

① 작업규정의 작성에 있어서는 제조부문, 기술부문, 안전담당부문으로 구분하여 다음 항목에 관한 작업규정을 정한다.

(a) 운전개시용

(b) 정상작업시용

(c) 운전정지시용

(d) 정전, 단수, 온도 또는 압력의 이상상승, 위험가스의 누출시 등 이상 또는 긴급시용

(e) 설비의 청소작업등 비정상작업시용

(f) 지진대책용

② 작업규정은 정기적 및 제품의 조성 변경시등에 대해서 행하고 필요에 따라서 개정을 행한다.

(3) 안전관리 체제

① 안전관리 체제의 정비

(a) 안전관리자, 총괄 안전위생관리자, 안전위원회등의 법정 관리체제를 확립한다.

(b) 안전관리자에는 설비기기의 이상상태 발생시 운전중지, 적절한 대피 등 안전에 관한 조치를 할 수 있는 능력과 경험이 있는자를 선임하고 이러한 조치를 할 수 있도록 권한을 부여한다.

② 보수 공사등에 있어서 안전관리 체제의 정비

(a) 보수공사, 개조공사등을 행할 경우 제조담당부문, 공사담당부문, 안전관리담당부문등의 각 관계 담당자와 청부업자에 있어서 책임

자를 정하고 이 작업의 지휘자를 정한다.

(b) 대폭적인 보수공사, 개조공사등을 행하는 경우에는 각 담당 부문 외에 청부업자도 참가하는 안전관리조직을 편성하여 총괄적인 안전 위생책임자를 정한다.

(c) 보수공사, 개조공사등의 작업을 청부업자에게 행하게 하는 경우에는 작업방법, 화기관리등에 관해서 각 담당부문과 밀접한 연락을 갖는 외에 작업규정의 작성, 작업자에 대한 안전교육의 실시등에 관해서 배려한다.

(4) 안전교육과 훈련

① 안전교육과 훈련의 목적 및 계획을 명확히 하고 그 내용, 기간등을 정한다.

② 안전교육과 훈련 담당자를 명확히 정한다.

③ 신규채용자, 작업내용변경자, 숙련작업자 및 관리자에 대해서 필요한 교육, 훈련을 실시한다.

④ 안전위생교육 훈련의 결과를 기록하고 이를 일정기간 보존하며, 전원의 교육훈련 상황을 파악한다.

(5) 긴급시의 대책

폭발, 화재, 천재, 인접지역에서 발생된 사고에 의한 중대재해의 발생 또는 설비기기에 대하여 중대한 영향을 발생할 우려가 있는 가스를 가능한 한 미리 예상하여 각기 가스에 의한 재해의 방호, 확대저지 및 제압을 위하여 다음과 같은 조치를 강구하도록 한다.

① 긴급시에 있어서의 활동체제의 확립

평일, 야간 및 휴일 별로 각 사람마다의 역할을 정하고 평소 교

육훈련의 실시, 긴급사태의 통보, 통보사항등에 대한 평일, 야간 및 휴일 별 책정과 관계자에 대한 주지 철저등의 조치를 강구한다.

② 긴급시에 대응하기 위한 설비상의 조치 확립

긴급시에 있어 정전에 대비한 안전상 필요한 설비기기의 전원확보, 설비기기에 대한 안전한 작동, 소화활동에 필요한 동력원의 확보 등 조치를 강구한다.

③ 긴급시에 있어서 적절한 소화활동등의 확립

긴급시에 있어 설비기기, 취급물질등의 고유 위험성의 사전검토와 예측, 이에 대한 대응조치의 책정, 인접사업장으로 부터의 지원자등이 있는 경우 상기 위험성에 관한 정보의 제공과 지휘·명령체통의 명확화등 조치를 강구한다.

여 백

2. 수소첨가에 의한 포화지방산 및 지방족아민의 제조

목 차

I. 포화지방산 및 지방족아민의 제조 개요	139
1. 포화지방산 및 지방족아민	139
2. 포화지방산 및 지방족아민의 제조법	139
3. 포화지방산 및 지방족아민의 제조공정	140
4. 주요 원재료, 공업용 스테아린산 및 공업용 스테아린아민의 제성질	142
5. 수소첨가반응 등의 위험성	152
II. 안전대책 예	153
1. 제조공정 전반	153
2. 각 공정	158

여 백

I. 포화지방산 및 지방족아민의 제조 개요

1. 포화지방산 및 지방족아민

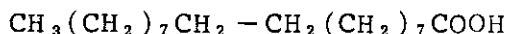
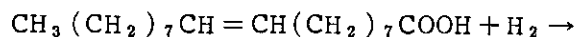
지방산은 그 탄소길이가 6-8인 것은 상온에서 약간 자극성냄새를 가진 액체이며, 탄소 길이가 10 이상인 것은 상온에서 고체이다. 사슬 길이가 짧은 지방산은 향료, 합성윤활유 등의 용도를 가지며, 중 장쇄 지방산(C_{12} 이상)은 화장품, 합성수지 조제, 계면활성제, 고무배합제 등에 사용된다.

지방산아민은 고체 또는 반고체이며, 주 용도로서 섬유의 유연제, 대전방지제, 부유선광제 등에 사용되어진다.

2. 포화지방산 및 지방족아민의 제조법

(1) 포화지방산의 제조

유지 중의 불포화산을 그 불포화 결합의 일부 또는 전부에 수소를 첨가시킨다. 이것에 의해 포화산으로 변화되는 것이 대표적인 수소첨가반응이다. 이를테면 올레인산에 관한 반응식은 다음과 같다.

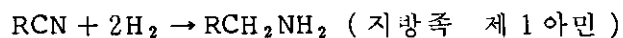


반응조건은 통상압력 $0.3-30 \text{ kg/cm}^2$, 온도 $130-200^\circ\text{C}$ 로 반응 형식에 따라 특히 범위가 넓다. 촉매는 니켈계 또는 구리계의 것이 사용된다.

(2) 지방족아민의 제조

지방산니트릴을 환원시키는 것에 의해 진행되어진다. 반응의 일반식

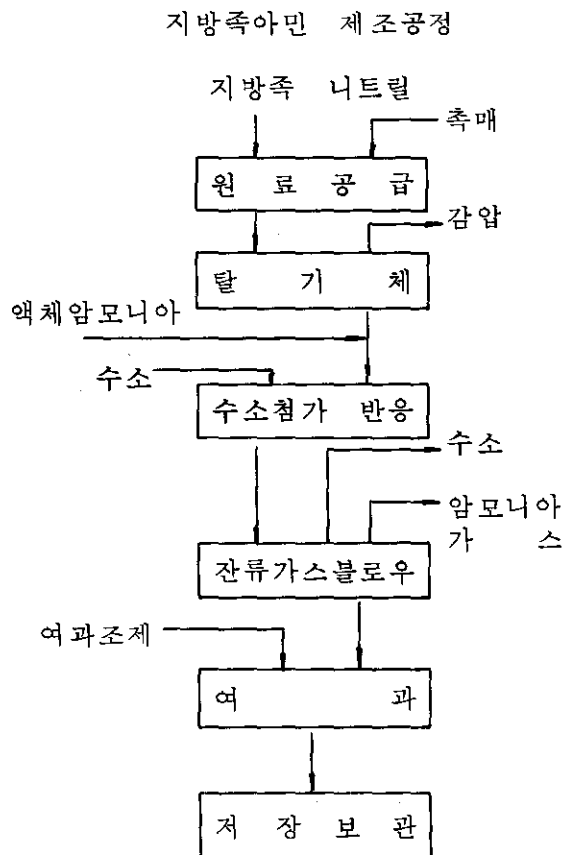
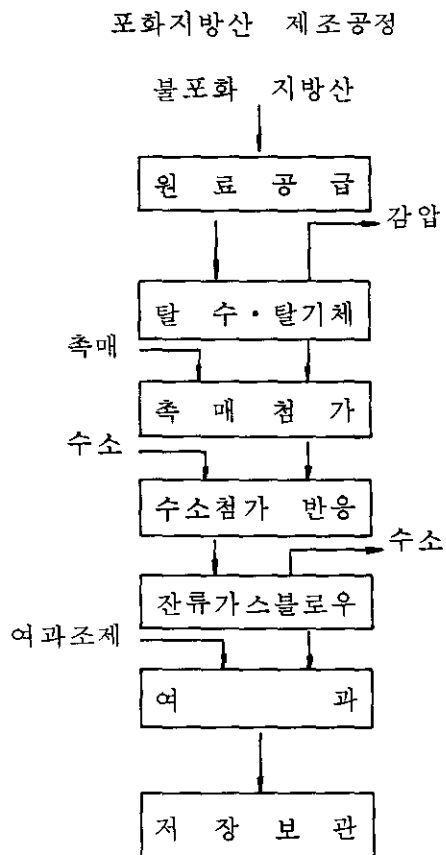
은 다음과 같다. (R은 알킬기)



반응조건은 통상압력 25-30 kg / cm^2 , 온도 130-150 $^{\circ}\text{C}$ 로 촉매는 니켈계의 것이 사용된다. 부생물의 생성을 억제하기 위하여 적당량의 액체암모니아를 첨가한다.

3. 포화지방산 및 지방족아민의 제조공정

(1) 개략 흐름



상기의 불포화 지방산으로서는 올레인산, 리놀산, 리놀렌산, 엘카산등 또한 지방족 니트릴로서는 라우릴니트릴, 올레인니트릴, 스테아로니트릴 등이 있다.

(2) 각 공정의 개요

① 원료 저장

포화지방산의 경우는 원료의 불포화지방산, 수소, 촉매 및 여과조제 (규조토), 지방족아민의 경우는 원료니트릴, 수소, 촉매 및 액체 암모니아를 수용하여 저장한다.

② 원료공급

반응관에 원료를 공급한다. 지방족아민의 경우는 일부 지방족니트릴과 촉매를 촉매혼합조에서 혼합한 것도 원료와 함께 공급한다.

③ 탈수, 탈기체

반응개시에 필요한 온도까지의 승온과 감압에 의해 충분한 탈수, 탈기체를 행한다.

④ 촉매첨가

탈수, 탈기체한 원료의 불포화 지방산을 일부 취출하여 촉매와 혼합한 후, 반응 등에 첨가한다. 지방산아민의 경우 촉매는 원료를 공급할 때에 원료와 함께 첨가한다.

⑤ 수소첨가반응

정해진 조건에 수소를 통하여 반응을 진행시킨다.

⑥ 잔류가스블로우

수소 분위기중에서 다음 공정의 여과에 적합한 온도까지 냉각하브로서 잔류가스 (지방족아민의 경우는 암모니아를 함유한다)를 블로우

시켜 배출한다.

⑦ 여과

여과조제를 사용하여 여과하고 촉매를 제거한다.

⑧ 저장보관

제품을 소정의 탱크 등에 저장보관한다.

4. 주요원재료 및 공업용 스테아린산 및 공업용 스테아릴아민의
제성질

(1) 수소

1	명칭	수소 (Hydrogen)
2	화학식	H ₂
3	분자량	2.016
4	상온에 있어서 성상	무색, 무취의 기체
5	물리적 성질	
	인화점 (°C)	—
	발화점 (°C)	500 (공기중)
	폭발한계 (Vo1%)	
	하한	4.0 (공기중), 4.0 (산소중)
	상한	75 (상동), 94 (상동)
	비중 (20 °C)	0.0899 g / l
	증기비중 (공기 = 1)	0.0695
	비점 (°C)	-252.77
	융점 (°C)	-259.20
	증기압	—

6	용 해 성	20℃ : 1.9 cc / 100 g 물 (0℃ : 2.15 cc / 100 cc 물) 에탄올에 대해서는 물에 대해서 보다 조금 녹는다.
7	반 응 위 험 성	○ 산소 또는 공기와의 혼합가스로 미분말 상의 백금 기타의 금속이 존재하면 폭발에 이르는 일이 있다. ○ 고온에서는 불소, 염소, 브롬, 삼불화질소, 이불화산소 기타 할로젠 화합물과의 혼촉에 의해 발열, 발화하는 일이 있다.(불소와는 상온에서도 작용한다). ○ 고온, 고압하에서 강철중의 탄화물과 반응하여 강철에 수소침식을 발생시킨다.
8	폭 발 . 화 재 위 험 성	공기와의 폭발범위가 넓고 폭발성 혼합가스를 만들기 쉽다. 공기보다 가벼워서 확산되기 쉽고 천정부근에 대류하기 쉽다. 염소 기타 할로젠과 혼합하면 일광의 직사에 의해 폭발한다.
9	유 해 성	수소 자체는 무해하지만 수소도 좁은 장소에서 사용할 때는 대기중의 산소농도를 저하시켜 산소결핍을 일으키는 일이 있다.

10	취 급 상 의 주 의 화 원 관 리 보 관 취 급 간 이 검 지	화기엄급 전기설비는 방폭구조의 것으로 한다. 봄베는 직사일광을 피하고 통풍, 환기가 양호한 장소에 보관한다. 봄베등에 의해 급격한 방출을 행하면 정전기불꽃에 의해 착화하는 일이 있으므로 주의를 요한다. 봄베, 장치등에서 가스를 누출시키지 말 것 (정기적으로 점검이 필요). 가스검지기 (간선계형, 열선형), 수소용가스검지관
11	응 급 처 치 (1) 누 출 시 (2) 출 화 시	원 개폐장치 또는 차단밸브를 잠근다. 완전히 잠그지 않을 때는 옥외로 반출된다. 장치할 때는 압력을 내리기 위해 필요한 처치를 한다. (주변화재의 경우) 신속하게 용기를 안전한 장소로 옮긴다. 이동불가능한 경우는 용기 및 주위에 살수하여 냉각시킨다. (착화시) 초기화재에는 분말소화기를 사용한다. 폭발의 우려가 있을 때는 부근의 주민을 대피시킨다.

참 고	
관 계 법 령	
노 동 안 전 위 생 법	가연성 가스
고 압 가 스 취 급 법	가연성 가스

[인용문헌]

- 1) 일본화학회편 「화학편람기초편」 丸善(1975)
- 2) 일본화학회편 「화학편람응용편」 丸善(1980)
- 3) 노동성안전위생부감수 「개정위험·유해물편람」 중앙노동재해방지
협회(1980)
- 4) National Fire Protection Association, "Manual of
Hazardous Chemical Reactions", NFPA No. 491M(1975)

(2) 공업용 올레인산 및 공업용 스테아로니트릴

1	명 칭	공업용올레인산	공업용스테아로니트릴
2	주 성 분 의 명 칭	올레인산 (Oleic acid)	스테아로니트릴 (Stearonitrile)
3	주 성 분 의 화 학 식	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2 =$ $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CN}$
4	상온에 있어서 성상	담황색 액체	백색고체, 특이냄새가 있다.
5	물 리 적 성 질 (1) 산 가	199-205	1 이하

	(2) 요소가	85-95	2 이하
	(3) 융점 (°C)	4-8	40-50
	(4) 비중	(d) 0.885-0.895	(d) 0.805-0.815
	(5) 비열 (cal/g.deg)	(액) 0.50-0.60	(고) 0.40-0.50
	(6) 용해열 (cal/g)	(고) 48-52	(고) 47-53
	(7) 비점 (°C)	(10) 222-228	(1) 58-63
	(8) 증발열 (cal/g)	54-59	-
	(9) 인화점 (°C)	185-190	150-155
	(10) 발화점 (°C)	246-254	345-355
6	용해성 (g/용매 100 g)	물 불용 에탄올(-20°C) 10 아세톤(-20°C) 5	물 불용 에탄올 난용 에테르 가용
7	반응위험성	특별한 것이 없음.	특별한 것이 없음.
8	폭발위험성	인화점 이상의 고온시 공기와의 혼합은 폭발.	좌동
9	유해위험성과응급처치 (1) 오염시 눈에 들어갔을때 흡입하였을때	화상을 일으킨다. 물로씻고 의사의 치료를 받는다. —	물로씻고 의사의 치료를 받는다. 토기가 일어나며 대량의 물을 마시게 하

	피부에 묻었을때 의복에 묻었을때 (2) 누 설 시 (3) 출 화 시	피부가 거칠어진다. 비누물로 씻는다. 바로 옷을 벗는다. 소오다회로 중화시켜 물로 씻는다. 방수, 소화기	여 토하게 한다. → 의사 좌 동 좌 동 고화시켜 회수하고 열탕으로 씻는다. 좌 동
10	허 용 농 도, LD50	—	—
11	보관, 취급상의 주의	밀봉하여 냉암소에 보관한다.	밀봉 (냄새방지) 하고, 직사일광, 고온장소, 화기를 피하고, 다른 가연물과 구분해 둔다.
(참 고) 관 계 법 령 노 동 안 전 위 생 법 소 방 법		인화점 이상으로 취급할때 제조 또는 취급설비가 화학설비로 된다. 제 4 류 제 3 석유류	좌 동 준위험물 제 4 류 제 2 종인화물

[인용문헌]

주로서 일본유지(주) 카탈로그 「닛산지방산글리세린등」

(3) 촉매

1	명칭	환원니켈	Raney 니켈
2	용도	불포화지방산의 수 소첨가용 촉매	지방족 니트릴의 수 소첨가용 촉매
3	성분	Ni 분 20 % 규조토 약 20 % 경화유 약 60 %	Ni-Al (유효 Ni 20 -60 %)
4	반응성	환원성이 있으므로 자체는 산화되기 쉽 다. 이로 인해 발 열하기 쉽다. 가연 물에 닿으면 발화 의 위험성이 있다.	사용시에는 가성소오 다 수용액으로 Al을 용출, 제거시켜 활성 화하지만, 그것에 의 해 환원성이 강한 공 기에 닿으면 발화한 다.
5	저장·보관	고온을 피하고 가 연물과 구분하여 저 장한다.	Al을 용출한 후의 촉 매는 물 또는 알콜 등의 용제로 침지저 장한다. 고온을 피하 고 가연물과 구분하 여 저장한다.

6	비 고	Al 의 용출시 에 심한 수소의 발생 과 발열 이 있으 므로 최근 에 는 용출제 형 태로 도 판매 되 고 있다.
---	-----	--

(4) 공업용 스테아린산 및 공업용 스테아릴아민

1	명 칭	공업용 스테아린산	공업용 스테아릴아민
2	주 성 분 의 명 칭	스테아린산	스테아릴아민
	주 성 분 의 화 학 식	(Stearic acid) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	(Stearylamine) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_2\text{NH}_2$
3	상온에 있어서 성상	백색 고체	백색 고체
4	물 리 적 성 질		
	(1) 산 가	200-206	—
	(2) 아 민 가	—	205-215
	(3) 요 소 가	2 이하	2 이하
	(4) 용 점 (°C)	60-75	50-55
	(5) 비 중 (d)	0.845-0.855	0.785-0.795
	(6) 비열(cal/g.deg)	(고체) 0.44-0.46	0.45-0.47
	(7) 용해열 (cal/g)	48-52	49-52
	(8) 비 점 (°C)	(10) 224-225	(1기압) 347-355
	(9) 증발열 (cal/g)	74-77	55-56
	(10) 인 화 점 (°C)	196-198	145-150

	(11) 발 화 점 (°C)	240-250	175-180
5	용해성 (g/용매100g) (물) (매 탄올) (에탄올) (이소프로필)	불 용 (30°C) 2 (60°C) 용 (30°C) 4 (60°C) 용 (30°C) 10 (60°C) 용	불 용 (30°C) 2 (60°C) 용 (30°C) 30 (60°C) 용 (30°C) 50 (60°C) 용
6	폭 발 위 험 성	인화점 이상의 고 온시 공기와의 혼 합기체는 폭발의 우 려가 있다.	좌 동
7	유해위험성과응급처치 (1) 오 염 시 눈에 들어갔을때 흡입하였을때 피부에 묻었을때	화상을 일으킨다. 물로 씻고 의사의 치 료를 받는다. — 피부가 거칠어진다. 비누물로 씻는다.	심한 통증, 방치하면 실명의 우려가 있다. 수세→아세트산수용액 (1 %)→수세→의사 치료 토기가 일어난다→대 량의 물을 마시게 하 여 토하게 한다 → 의사 뒹어쓰면 화상증상으 로 된다→수세→뭍은

	의복에 묻었을때 (2) 누 설 시 (3) 출 화 시	바로 옷을 벗는다. 고화시켜 회수, 열탕으로 씻는다. 방수, 소화기	아세트산액→수세→아연연고를 바른다. 좌 동 좌 동, 인체에 접촉되지 않도록 주의 좌 동
8	허 용 농 도, LD50	—	1,200 mg/kg 경구, 쥐
9	보관, 취급상의 주의	직사일광, 고온장소, 화기를 피하고 다른 가연물과 구분하여 둔다.	보관은 좌동, 취급시에는 보호안경, 고무장갑을 착용하고 필요에 따라 고무장, 방독마스크도.
(참 고) 관 계 법 령 노동 안전 위생 법 소 방 법		인화점 이상으로 취급할때 제조 또는 취급설비가 화학설비로 된다. 준위험물 제 4 류 제 2 종 인화물	좌 동 좌 동

[인용문헌]

주로서 일본유지(주) 카탈로그 「닛산지방산글리세린」, 「닛산아민 및 그 유도체」

5. 수소첨가반응 등의 위험성

(1) 수소는 폭발범위가 특히 넓으며 (공기와 혼합에서는 4-75%Vol), 또 최소 착화에너지가 작은 (0.02mj) 등 폭발위험성이 아주 크다. 또 분자가 작으므로 미세한 기공에 의해 쉽게 누설되며, 확산속도가 큼으로 다른 기체 중에 확산 혼합하기 쉽다.

(2) 수소첨가반응은 발열반응이며 또 실제반응에서는 고온, 고압으로 행해지는 일이 많다. 운전관리를 철저히 행하지 않으면 폭발화재의 위험성이 크다.

(3) 고온, 고압하에 놓인 탄소분이 많은 강재를 사용할 경우 강재중으로 침입한 수소와 탄소와의 반응 (탈탄작용)에 의해 생성하는 메탄 ($\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{Fe}$) 이 강재의 결정입계로 축적되며 특히 고응력을 생성할 때는 입자간을 분리시키고 신축 및 충격치를 감소시킨다. 이것을 수소침식이라고 한다. 그 정도는 강재의 종류에 따라 다르지만 온도가 높은 정도, 또 압력의 크기에 따라 현저하다. 수소침식으로 착목한 강재 사용조건에 안전성평가에는 일반적으로 넬슨곡선이 사용된다. 또 상온 부근에 있어서도 수소가 강재내에 침입하여 강재를 취화시킬 우려가 있다.

(4) 촉매로서 사용되는 환원니켈과 Raney 니켈은 반응성이 풍부하여 자연발화의 우려가 있다.

Ⅱ. 안전대책 예

1. 제조 공정 전반

(1) 설비

① 건축물 및 부대설비

(a) 제조설비를 취급하는 작업장 (원료, 제품등 (이하 「원료등」이라 한다)을 탱크, 저장고 등에 보관하는 장소를 제외한다. 이하 같다. 이하 「작업장」이라 한다) 및 원료등의 실내 저장 장소에 대해서는 유효한 통풍, 환기 등의 조치를 강구한다.

(b) 이러한 건축물의 벽, 기둥, 마루 대들보, 실근, 계단 등에 관해서는 해당 제조설비에 근접하는 부분을 불연성재료로 만든다. 이것 이외의 부분에 관해서도, 불연성재료로 만드는 것이 바람직하다. 바닥은 원료 등이 침투하지 않는 구조로하여 경사지게 하고 골을 만든다.

(c) 화재등의 비상사태를 관계자에게 신속하게 알리기 위해 자동 경보설비, 화재장치등의 경보용 설비를 설치한다.

(d) 작업장에는 2 이상의 피난용 출입구 및 통로를 설치하고 피난용임을 알 수 있는 표시를 한다.

② 설비기기의 구조등

(a) 설비기기, 배관 및 배관의 밸브 또는 콕크의 재료는 내식성 및 내구성이 있는 것으로 한다.

(b) 설비기기, 배관 등의 뚜껑 판, 플랜지, 밸브, 콕크 등의 접합부는 가스켓트의 사용등에 의해 취급물질이 누설되지 않도록 조치한다.

(c) 원료등의 탱크외면에는 녹방지 도장을 한다.

(d) 배관은 지반면에 닿지 않도록하고 외면이 부식하지 않도록 도장한다.

(e) 배관의 밸브 또는 콕크는 확실히 작동하는 기능을 가지고 항상 원활히 작동할 수 있는 상태를 유지할 수 있도록 배치한다.

(f) 지진대책으로서 배관요소에 가요성을 갖게 한다.

③ 계측장치

원료 등의 탱크에는 내부의 액량을 자동적으로 알수 있는 장치, 수소첨가 반응관에는 내부의 이상사태를 조기에 파악하기 위해 온도계, 압력계 등의 계측장치를 설치할 필요가 있다. 여기에 대해서는 각 공정의 설비항에 기록한다.

④ 전기설비

(a) 작업장, 원료등의 옥내 저장장소, 원료등의 탱크 설치장소등 (이하 「작업장등」이라 한다)에 있어서 수소의 누설등에 의해 폭발위험성이 있는 분위기에 도달할 우려가 있는 장소에 설치하는 전동기, 개폐기, 계측기기, 조명 등의 전기기계 기구 및 전기배선에 대해서는 적절한 방폭구조의 것으로 한다(참고자료 노동성 산업안전 연구소 기술지침 「공장 전기설비방폭 지침」).

(b) 누설전류를 검지하고 경보를 발하는 설비를 설치한다.

⑤ 정전기 대책 및 피뢰를 위한 설비

(a) 원료등의 탱크 수용배관은 탱크의 아래부분까지 삽입하는 방식으로 한다. 이송 배관에 대해서는 관내 유속이 일정 이상으로 커지지 않는 펌프용량, 배관직경으로 한다. 탱크, 펌프, 배관등은 접속,

접지 등을 효과적으로 행하는 등의 정전기 대책을 강구한다.

(b) 낙뢰에 의한 위험물등의 착화위험을 방지하기 위하여 피뢰설비를 설치한다.

⑥ 표시

(a) 작업장 등에는 「화기엄금」등의 방화상의 주의사항등을 표시한 표식, 게시판 등을 설치한다.

(b) 작업자의 오조작을 방지하기 위해 배관, 밸브등에 대해서 보기 쉬운 장소에 다음과 같은 표시를 행한다. 또 긴급정지 등의 비상시에 있어서의 조작에 관해서도 그 조작 개소, 순서등을 표시한다.

⑦ 배관

내용물의 종류, 흐르는 방향, 송급선, 밸브등의 조작순서, 개폐정도등을 밸브 등 조작부분 또는 그 주변의 배관 등에 표시한다.

㉞ 밸브 등

밸브, 콕크 또는 이것을 조작하기 위한 스위치, 누름 버튼 등에 관해서는 그들의 개폐방향 또는 ON-OFF 구별을 핸들 등에 표시한다.

복수밸브등을 동일 장소에서 조작하는 경우에는 일괄 표시한 표식을 주변의 벽, 기둥 등에 설치한다. 또 비상용인 것에는 눈에 띄이기 쉬운 색을 사용하여 다른 것과 구별한다.

⑦ 배기설비

(a) 촉매용해, 수소첨가반응등의 각 공정에서 배출되는 가스는 가연성이므로 작업장에 발산 대류하는 일이 없도록 유효한 배기설비를 설치한다.

(b) 배기설비에는 배기처리 장치를 설치하는 것이 바람직하다.

(c) 배기덕트 계통에서는 역화방지설비(실 보트 등)을 설치함과 동시에 수소가 폭발하한계를 충분히 하회하도록 질소등에 의한 희석 설비를 설치하는 것이 바람직하다.

(d) 배기계통내로의 공기유입방지 대책을 강구한다.

⑧ 이상시 등에 대한 설비

(a) 안전밸브 등

수소 탱크, 반응관 등에는 벤트, 안전밸브 등의 안전장치를 설치한다. 안전장치는 그 작동에 의하여 배출되는 수소를 안전한 장소로 유도할 수 있는 구조의 것으로 한다. 또는 안전밸브 등에서 배출용 연결관에 있어서는 그 직경은 충분히 여유가 있는 것으로 함과 동시에 수소가 분출할때 착화원인이 되는 이 물질(철 산화물)이 없도록 하기 위해 스테인레스 등의 불청재를 사용하는 것이 바람직하다.

(b) 자동경보장치, 긴급차단장치, 예비동력원등 이상반응 등에 의해 폭발 또는 화재를 일으킬 우려가 있는 설비기기에는 다음과 같은 장치를 설치한다.

- 자동경보장치
- 긴급차단장치
- 예비동력원

여기에 대해서는 각 공정의 설비항에 기록한다.

(c) 계장용 공기 백업설비

압축기의 고장에 의한 계장용 공기의 공급정지를 방지하기 위해 백업시스템을 설치한다.

(d) 가스 누설검지 경보설비

작업장등의 요소에 수소가스의 고정식 검지경보설비를 설치하고 누출된 가스의 유무 혹은 농도를 연속적으로 검지하여 감시하는 것이 바람직하다.

(e) 방화 및 소화설비

㉠ 소각로, 보일러 등 직접 화기를 사용하는 설비를 설치하는 경우에는 작업장소 등과의 사이에 방화를 위해 필요한 간격을 두거나 또 수소의 확산을 차단하는 방호벽을 설치하는 등, 위험물 등의 성상에 바로 적절한 조치를 강구한다.

㉡ 소화설비는 그 장소에 예상되는 화재의 성상에 적용하는 것으로 한다.

(2) 조작 등

① 운전

(a) 배치작업을 위한 밸브조작이나 장치의 기동, 정지의 빈도가 크다. 이 경우 오조작 방지에는 충분히 주의를 준다. 특히 어쩔수 없이 복수계열의 제조설비를 가지고서 운전하도록 할 때는 특별한 주의가 필요하다.

(b) 냉각장치, 교반장치, 계측장치등에 있어서는 바른 조작과 세심한 주의를 주고 점검, 감시를 행한다.

(c) 온도, 압력, 유량등이 일정 허용범위를 초과하는 등의 이상상태를 확실히 파악함과 동시에 이상 상태를 인지할 때에는 신속하게 안전상 필요한 조치를 강구한다.

② 방폭구조의 가반형 전기설비 사용

작업장 등에 있어서 사용하는 가반형의 조명, 가스검지기, 분석계등

은 적절한 방폭구조의 것으로 한다.

③ 정전기 대책

(a) 수소 탱크로 수용하거나 제조설비로 이동할 때는 사전에 탱크내, 설비내의 공기를 질소등의 불활성가스로 치환한다.

(b) 수소등 유체의 배관내의 유속이 일정 이상으로 크게 되지 않도록 한다. 또한 탱크내의 아래 부분에 삼입관이 있는 경우에는 그 하부가 액중에 침투하므로서 유속을 증가시켜도 좋지만 이 경우에도 필요 이상으로 크게 하지 않는다.

(c) 작업에 앞서 인체에 대전하고 있는 정전기의 제거 및 인체로의 대전방지장치를 행한다.

④ 화기 등의 사용금지

작업장 등에 있어서는 불꽃이나 아 - 크를 발생하기도 하고, 고온으로 되면 착화원이 될 우려가 있는 기계기구등 또는 화기를 사용하지 말 것. 또 착화원이 될 우려가 있는 물질을 휴대하지 않는다.

2. 각 공정

(1) 원료저장

① 설비

(a) 원료등의 탱크 또는 용기는 화기 또는 열기를 발생하는 장소로부터 충분한 간격을 두고 설치 또는 배치한다.

(b) 수소 탱크 및 그 배관은 수소에 의한 손상을 고려하여 저장 조건 (압력 및 온도)에 적합한 재료를 선택한다.

(c) 수소 탱크에 압력계 및 온도계를 설치한다.

(d) 정전누출 등의 이상시에 대비하여 수소탱크의 배관에 긴급 차단밸브를 설치한다.

(e) 원료등의 탱크마다 개별적으로 접지한다.

(f) 수소 탱크 전면에 분무할 수 있도록 고정 살수설비를 설치한다.

(g) 수소펌페 위치장소의 구조재료는 불연성 또는 난연성의 것을 사용하며 실근은 경량인 것으로 한다. 또 누출한 수소가 대류하지 않도록 충분히 넓은 개구부, 환기장치 등을 설치한다. 또한 천정 부분은 누출한 수소가 대류하지 않도록 대들보나 측벽이 통기를 저해하지 않는 구조로 한다.

(h) 불포화지방산의 탱크재질은 스테인레스등의 내식성이 있는 것으로 한다.

(i) 반응관으로 통하는 수소배관은 정전기제거를 위한 접속, 접지를 행한다.

② 조작 등

(a) 수소의 수령 중 및 송출 중에는 「위험물질 수령 중」, 「화기엄금」등의 표식을 보기쉬운 곳에 게시하고 가능하면 차량 및 관계자 이외의 사람 통행도 제한한다.

(b) 액간등 외기온도가 낮을 때의 수령에 있어서는 온도의 상승에 의한 압력상승에 대비하고 사정에 온도 상승에 의한 팽창분율에 상하고 수령을 행한다.

(c) 수소를 수령할 때는 사전에 접속 배관내의 공기를 충분히 퍼어즈한다.

(d) 수소를 로-리로부터 수령할 때는 로-리가 도착한 후 일정 기간 방치하고, 로-리에 대전하고 있는 정전기의 방전을 기다려서 원료탱크로 이송한다.

(e) 수소탱크에서 수령은 책임자의 입회하에서 행한다.

(f) 원료등의 탱크방출관등은 폐색이 없는 것을 정기적으로 확인한다.

(g) 수소의 충전용기와 빈용기는 구분하여 보관한다.

(h) 수소의 충전용기에는 전락, 전도에 의한 충격 및 밸브의 손상을 방지하는 조치를 행한다.

(i) 환원니켈촉매는 옥내의 통기가 양호한 곳에 가연물과 구분하여 저장한다.

(j) Raney-니켈촉매는 공기에 접촉되면 발화되는 것으로 수봉에 의해 저장한다.

(k) Raney-니켈촉매는 분위기가 고온(상온이상)으로 될 때에 발생하는 수소에 의해 용기내 압력이 증대되어 용기파손의 우려가 있으므로 냉암소(상온이하)에 저장한다.

(2) 탈수, 탈기체

① 설비

(a) 수소첨가반응관을 사용하는 것으로 ④ 수소첨가반응항을 참조할 것.

② 조작 등

계내에 수분이 존재하면 촉매능력을 저하시키고 또 계내에 산소가 존재하면 수소 취입시에 인화, 폭발할 우려가 있으므로 진공도로 탈

수 및 탈기체의 확인을 충분히 행한다.

(3) 촉매첨가 (포화지방산 제조공정)

① 설비

(a) 수소첨가반응관을 사용하는 것으로 ④ 수소첨가반응항을 참조할 것.

② 조작 등

(a) 촉매는 수소첨가반응개시 직전에 탈수, 탈기체한 불포화 지방산을 일부 취하여 여기에 용해시켜 신속히 감압하에 반응관으로 공급한다.

(b) 촉매용해시는 촉매의 건조를 방지하기 위해 실액 (물, 용제) 과 함께 신속하게 투입 한다.

(c) 촉매용해시에 가연성 분위기가 되지 않도록 한다.

(d) 공급 후 반응관의 탈기체를 확인한다.

(4) 수소첨가반응

① 설비

(a) 반응관을 설치하는 건축물은 가연성 가스가 누출하여도 대류하지 않도록 통풍이 양호한 구조로 한다.

(b) 반응관의 냉각특성을 사전에 조사하여 냉각능력을 파악하여 둔다.

(c) 냉각장치, 교반장치, 계장설비, 살수설비, 방소화설비, 조명설비 기타 안전상의 설비에 관해서는 자가발전, 타 계통에서의 수전설비등 예비동력원을 설치하고 이상시에는 바로 사용할수 있도록 한다.

(d) 반응관, 배관등의 재질은 수소에 의한 손상 및 원료 유체

등에 의한 부식에 유의하여 선택한다.

(e) 배관은 온도변화나 지운등의 운동에 의한 찌그러짐, 파손 등을 일으키지 않도록 가요성을 가지는 구조로 한다. 특히 옥외 배관은 하절기에 있어서 직사일광등에 의한 온도상승이 크게 되므로 배관에 찌그러짐이 생기므로써 직선, 루우프 (Ω 형)를 설치한다. 유체의 온도가 높은 경우에는 루우프의 간격을 짧게 하는 등의 배려가 필요하다.

(f) 반응관내의 온도 이상을 조기에 파악하기 위해 온도 측정을 2개소 이상에서 행한다. 이때 센서의 부착 위치는 액면 이하로 하고 또한 상방과 하방으로 나눈다. 이 중 적어도 1개소는 온도기록 정보장치를 한다.

(g) 반응관내 및 배관내의 압력 이상을 조기에 파악하기 위해 자동경보장치를 부착한 압력 측정장치를 설치한다.

(h) 수소첨가 반응을 제거하기 위해 온도와 압력을 조정하는 자동제어장치를 설치한다.

(i) 정전이나 반응관내의 압력 또는 온도가 이상 상승될때 등을 위해 수소 공급라인에 긴급차단장치를 설치한다. 역시 이 때 냉각수 공급장치등과 인터록을 하는것이 바람직하다.

(j) 냉각수공급 펌프의 능력 및 냉각수 공급용 배관의 지름은 이상 발열이 있는 경우에 그것에 대응할 수 있도록 한다.

(k) 냉각수 공급펌프의 정지를 바로 파악할 수 있도록 계기실에 ON-OFF 감시 등 및 정지경보장치를 설치한다.

(l) 교반기는 열의 국부적인 축적방지 및 반응의 균일성 확보

를 위해 충분한 교반능력을 보유하도록 한다.

(m) 교반기의 정지를 바로 파악할 수 있도록 정지경보장치를 설치하는 것이 바람직하다.

(n) 교반기의 축봉부는 기밀한 구조로 하여 불활성 가스의 봉입에 의해 가연성 가스의 누출이 있어도 폭발 혼합기체가 되지 않는 구조로 한다. 또 기계 밀봉에 의한 축봉을 행하는 경우는 정전시의 등에 역압 (용기내압력 > 유압) 이 되지 않도록 조치를 강구한다.

(o) 반응관마다 접지한다.

(p) 전동기, 조명, 계장설비 등의 전기설비는 전부 방폭구조로 한다 (참고 노동성 산업안전 연구소 기술지침 「 공장 전기설비 방폭지침 」) .

(q) 가스누출 검지 경보설비를 설치한다.

② 조작 등

(a) 반응중에는 반응관내의 온도, 압력 및 교반상황을 확인한다.

(b) 반응열에 의한 온도상승에 유의하여 적절한 냉각을 행한다.

(5) 잔류가스 블로우

① 설비

잔류가스의 회수설비는 배관에 의해 직접 회수 탱크로 도입할 수 있는 것으로 하고 항상 대기와 차단시키는 기밀한 구조로 한다.

② 조작 등

(a) 잔류가스를 대기방산할 때는 방출구조에서 폭발 하한계를 충분히 하회하도록 불활성가스의 첨가나 농도를 확인하므로서 배출량을 조정하는등의 방법을 택한다.

(b) 잔류가스를 회수하여 재사용하는 경우는 공기의 혼입이 없도록 충분한 주의를 기울인다. 특히 배관의 개방 등을 행한 후에는 산소농도의 측정을 행하여 공기의 혼입이 없는 것을 확인한다.

(6) 여과

폐촉매는 자연발화할 경우가 있으므로 가연물과 구분하는 등 보관에 주의한다.

3. 염화 벤질 제조공정

===== 목 차 =====

I. 염화 벤질 제조의 개요	167
1. 염화 벤질	167
2. 염화 벤질의 제조법	167
3. 광촉매법에 의한 제조공정	167
4. 주요 원재료 및 염화 벤질의 제성질	169
5. 반응등의 위험성	176
II. 안전대책 예	177
1. 제조공정 전반	177
2. 각 공정	183

여 백

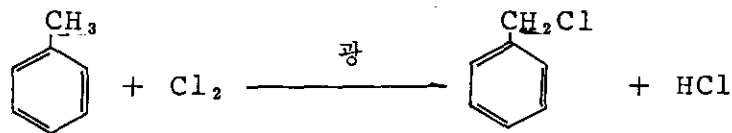
I. 염화 벤질 제조의 개요

1. 염화 벤질

염화 벤질은 약간의 방향성이 있는 최류성 무색 액체이다. 유기약품, 염료, 탄닌, 사진 현상액, 향료, 가솔린의 중합물 생성 방지제 등의 제조 원료로서 사용된다.

2. 염화 벤질의 제조법

염화 벤질은 초기에 있어서는 벤질 알콜과 염산을 사용하여 합성하였지만, 현재는 염화 인이나 광을 촉매로 하여 톨루엔에 염소를 작용시켜 제조하고 있다. 톨루엔의 측쇄를 염소로 치환하고 부생물로서 생성되는 염화 벤잘, 벤조트리클로리드 등을 증류에 의해 분리시켜 얻는다.



3. 광 촉매법

(1) 개략 흐름

배치 프로세스로서 광을 조사하여 염화 벤질을 제조하고 있다. 일례로 플러그 흐름을 이하에 나타낸다.(다음 항목과 그림)

(2) 각 공정의 개요

① 원료 저장

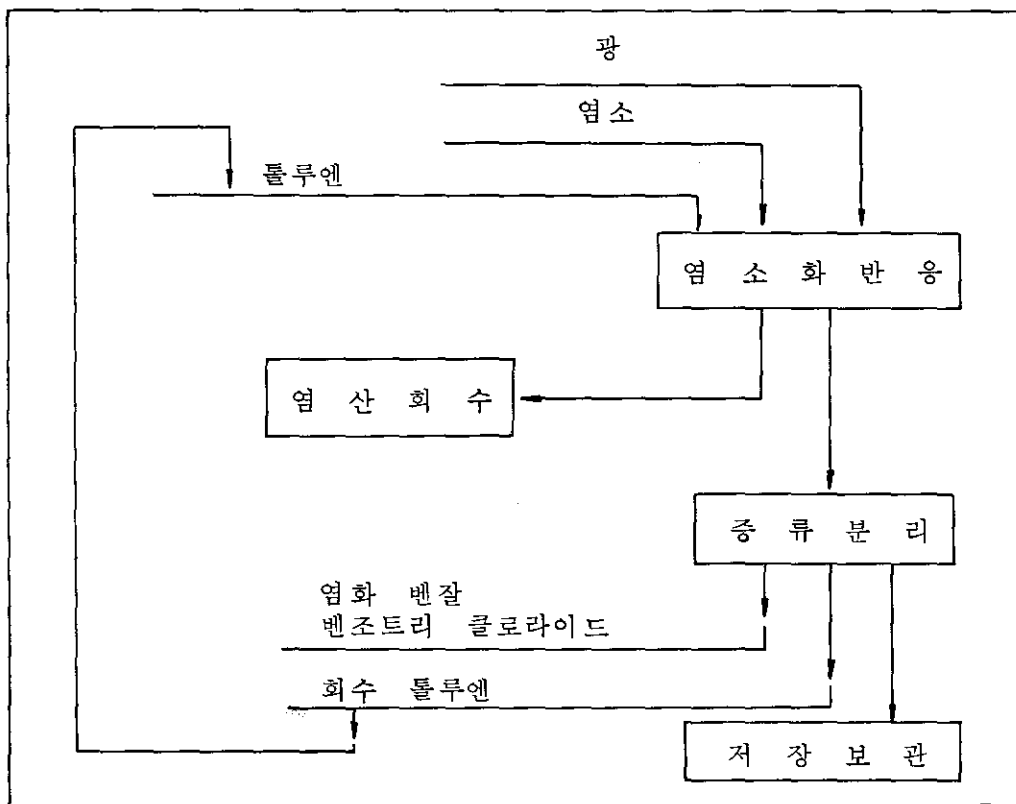
원료로 사용되는 톨루엔 및 액체염소를 받아들여 소정의 장소에 저장한다.

② 염소화 반응

톨루엔을 반응조에 넣고 가만히 끓는점 부근 상태에서 반응조에 염소 가스를 서서히 도입하여 톨루엔의 염소화를 행한다.

③ 증류분리

반응조의 내용물을 반응조에서 진공 증류 장치로 옮기고, 미반응 톨루엔을 회수한 후 소정온도로 염화 벤질을 유출시킨다.



④ 저장 보관

증류, 분리한 염화 벤질등은 소정시간 냉각 한 다음 소정의 용기에 넣어 위험물 저장소에 보관한다.

4. 주요원재료 및 염화 벤질의 제성질

1. 명 칭	염 소 (Chlorine)	톨루엔 (Toluene)	염화 벤질 (Benzyl Chloride)
2. 별 명	액체 염소	톨루올	α -클로로 톨루엔
3. 화학식	Cl_2	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$
4. 분자량	70.91	92.14	126.58
5. 상온에서 의 성상	기체 (액화가스), 황록색 (액체는 호 박색), 강한 자극 냄새, 물에 녹음.	액체, 무색, 방향, 물에 불용, 증기는 공기보다 무겁고, 인화하기 쉽다.	액체, 무색, 방향 취루성
6. 물리적 성질			
인화점 (°C)	—	4 (공업용 7.2~12.8)	67
발화점 (°C)	—	480	585
공기중의 폭발한계 (Vol%)	염소와 수소의 혼 합가스는 가열 또 는 자외선에 의해 폭발하는 일이 있 다.		
하 한 (상 한)	(염소중 수소의 폭 발범위 6~88%)	1.2 7.1	1.1 —
비중 (20°C)	2.45 1.468 (액체)	0.866	1.10

증기 비중 (공기: 1)	3.2	3.1	4.4
비점 (1기 압하)	-34.05	110.6	179.4
융 점 (℃)	-101.6	-94.99	-39.2
증 기 압	6.6atm(20℃)	18.4 mmHg	75 mmHg
7. 용해성	25℃: 3.26g/100g물 10℃: 310cc/100g물	물에 불용, 알코올, 에테르에 쉽게 녹음	물에 불용, 알코올, 에테르에 쉽게 녹음
8. 반응위험 성	금속, 금속의 수소 화물, 질화물, 인화 물, 탄화물, 황화물 파라핀, 올레핀, 방 향족, 탄화수소등의 가연물과 혼축에 의 하여 발열 . 발화할 우려가 있다.	강산화성 물질과의 혼축에 의해 발열, 발화할 우려가 있 다.	좌 등
9. 폭발·화 재의 위 험성	염소자체에는 발화 성, 폭발성은 없다.	매우 인화하기 쉽 다. 증기는 공기보 다 무겁고 낮은 곳 으로 대류하기 쉽 다.	비교적 인화하기 어 렵지만 온도가 높 게되면 인화한다. 증기는 공기보다 무 겁고 낮은 곳으로 대류하기 쉽다.
10. 유해성			

(흡입할 경우)	코, 기관지등의 점막을 심하게 자극하고, 다량 흡입하면 호흡이 곤란하여 사망하는 경우가 있다. 만성증상으로서 기관지염, 비점막의 염증을 일으킨다. 이를 상하게 한다.	목구멍을 자극하며, 두통, 현기증, 피로, 평형장애를 일으킨다. 고농도에는 마취상태로 되며, 의식상 실시에 사망하는 일이 있다.	코, 목구멍등의 점막을 심하게 자극한다. 다량 흡입하면 폐수종, 사지마비, 의식상실등을 일으키는 일이 있다.
(피부에 접촉될 경우)	피부를 심하게 침식한다.	피부를 자극하고, 탈지작용이 있다.	피부를 심하게 자극한다.
(눈에 들어갈 경우)	점막을 심하게 자극하여 염증을 일으킨다.	점막을 자극하고, 염증을 일으킨다.	최류성이 있으며, 점막을 심하게 자극하고 염증을 일으킨다.
허용농도 (ppm)	1	100	—
(mg/ml)	3	375	—
11. 취급상의 주의 화원관리	—	화기엄금, 전기설비는 방폭구조	화기엄금

보관취급	특히 누설되지 않도록 배려한다. 충전 불배는 통풍이 잘되는 장소에 놓아둔다. 암모니아, 아세틸렌, LPG, 수소, 카아바이드, 벤젠, 금속분말등의 혼합 위험성 물질과 같은 장소에 놓아두지 말것. 저장장소의 전기설비는 기밀로서 방화형의 것으로 한다.	용기는 마개를 꼭 막아 냉소에 보관한다. 정전기를 발생하기쉬우므로 이송시 파이프, 호스, 용기등을 접지한다. (호스는 전도성 호스의 사용이 바람직하다) 증기를 발산하는 작업장소에는 환기장치를 설치한다.	용기는 마개를 꼭 막아 직사광선이 닿지 않는 곳에 놓아 둔다.
간이검지	염소용가스 검지관	가스검지관 (간접계형, 열선형) 톨루엔용 가스검지관	—
보호구	필요에 따라서 불침투성의 보호장갑, 보통 가스용 방독 마스크 또는 호스 마스크	보호안경, 고무장갑, 보호크림, 유기가스용 방독마스크	—

12. 응급조치			
(1) 오염시			
(의복에 묻었을 경우)	바로 제거한다.	좌 동	좌 동
(피부에 묻었을 경우)	비누물로 충분히 씻어 내고서 의사에게 보인다.	좌 동	좌 동
(눈에 들어갔을 경우)	바로 흐르는 물에 충분히 세안하고서 안과의의 처치를 받는다.	좌 동	좌 동
(흡입하였을 경우)	신선한 공기의 장소로 옮겨서 안정과 보온으로 기운을 차리게 한다. 호흡이 정지하였을 때는 인공호흡 및 산소흡입을 행하고 바로 의사의 처치를 받는다.	두통, 현기증 등의 자타각증상이 폭로된 경우 바로 의사의 진단을 받는다.	염소의 경우와 동일하다.
(2) 누설시	바람이 불어가는 쪽의 사람을 대피시킨다. 누설된 주변	좌 동	좌 동

	에는 로프를 매는 등으로 출입을 금 지한다. 보호구를 착용한다. 바람이 불 어가는 쪽에서 작 업하지 않는다. 먼 방향에서 다량 의 분무상태의 물 을 사용하여 흡수 시킨다. 석회석 또는 가성 소다를 다량으로 사 용하여 중화시킨다.		
(3) 출화시	(주변화재의 경우) 신속하게 용기를 안 전한 장소로 옮긴 다. 이동 불가능한 경우는 용기 및 주 위에 물을 분산하 여 냉각시킨다.	부근에 착화원이 되 는 것을 신속하게 제거한다. 보호구를 착용하고, 바람이 불 어가는 쪽에서는 작 업하지 않는다. 누설된 액은 토사 등으로 흡착시켜 용 기로 회수한다.	좌 동 좌 동

		(작화 할 경우) 초기 화재에는 분말이산화탄소, 건조모래등을 사용한다. 대규모 화재의 경우에는 포말 소화제등을 사용하고 공기를 차단한다. 폭발 우려가 있을 때는 부근 주민을 대피시킨다. 소화작업의 경우에는 필요한 보호구를 착용한다.	좌 등 가열에 의해 분해되는 유해한 포스젠을 발생하는 것에 주의한다.
(참 고) 관계법령 노동안전 위생법	특정화학물질 제 2 류 물질	인화성 물질 제 2 종 유기용제등 명 칭표시 유해물질	—

독극물취급법	독 물	—	—
고압취급법	독성가스	—	—
소 방 법	—	제 4 류 위험물 (제 1 석유류)	—

[인용문헌]

- 1) 일본화학회편 「 화학편람 」 丸善 (1980)
- 2) 노동성안전위생부감수 「 개정 위험·유해물편람 」 중앙노동재해방지
협회 (1980)
- 3) 후생성약무방감수 「 독극물기준관계통지집중보판 」 약무공보사
(1982)

5. 반응 등의 위험성

(1) 이 반응은 발열반응이므로 반응 제어에 실패하면 급격히 반응이 진행하여 압력이 상승하고, 염소, 톨루엔, 반응 생성물 등이 분출하여 폭발, 화재에 이를 가능성이 있다. 분출물 등에는 염소가 함유되므로 중독에 의한 이차 재해가 예상된다.

(2) 염소 및 염화수소는 부식성이 큼으로 설비, 배관등을 부식시켜 부식 개소로부터 내용물이 누설될 우려가 있다.

(3) 일반적으로 증류에는 부생물, 불순물등의 농축이나 축적이 행하여지므로 이런물질이 열적으로 불안정한 경우에는 폭발등의 원인이 될 우려가 있다. 특히, 증류 종료시의 잔액을 오관하거나 그 밖에 과열되어지면 위험하다.

Ⅱ. 안전대책 예

1. 제조 공정 전반

(1) 설비

① 건축물 및 부대설비

(a) 제조설비를 설치하는 건물의 재료는 부식이 적은 것으로 한다.

(b) 제조설비를 취급하는 장소(원료, 제품등(이하 「원료 등」이라 한다)을 탱크, 저장고등에 보관하는 장소를 제외한다. 이하 같다. 이하 「작업장」이라 한다) 및 원료 등의 실내 저장장소에 있어서는 유효한 통기, 환기 등의 조치를 강구한다.

(c) 제조설비를 설치하는 건물의 벽, 기둥, 마루, 대들보, 실근, 계단등에 관해서는 해당 제조설비에 근접하는 부분을 불연성재료로 만든다. 이것 이외의 부분에 관해서도, 불연성재료로 만드는 것이 바람직하다.

(d) 화재등의 비상사태를 관계자에게 신속하게 알리기 위해 자동 경보설비, 확장장치등의 경보용 설비를 설치한다.

(e) 작업장에는 그 이상의 피난용 출입구 및 통로를 설치하고 피난용임을 알 수 있는 표시를 한다.

② 설비기기의 구조등

(a) 설비기기, 배관 및 배관의 밸브 또는 콕크의 재료는 내식성, 내구성이 있는 것으로 한다.

(b) 밸브는 그 용도에 상응하는 적절한 구조인 것으로 한다.

이를테면, 냉각수의 조절밸브는 에어레스 오픈(정방향: 밸브 구동용 공기가 없어지게 되는 경우 조절밸브가 열리게 되며, 냉각수가 정지하지 않음)으로 하고 또 가열원의 조절밸브는 에어레스 클로즈(역방향: 밸브 구동용 공기가 없어지게 되는 경우, 가열유체가 정지 하는 것)로 한다.

(c) 설비기기, 배관 등의 뚜껑판, 플랜지, 밸브, 콕크 등의 집합부는 가스켓트의 사용등에 의해 내용물이 누설되지 않도록 조치한다.

(d) 원료등의 탱크외면에는 녹방지 도장을 한다.

(e) 배관은 지반면에 닿지 않도록하고 외면이 부식하지 않도록 도장한다.

(f) 배관의 밸브 또는 콕크는 확실히 작동하는 기능을 가지고 항상 원활히 작동할 수 있는 상태를 계속 지닐 수 있도록 배려한다.

(g) 지하에 배관하는 경우의 배관접합부분(용접부분을 제외)에는 위험물등의 누설 유무를 점검하는 것이 가능하도록 피트를 설치하는 등의 조치를 강구한다.

(h) 지진대책으로서 배관요소에 가요성을 갖게 한다.

(i) 통상 사용하지 않는 밸브는 오조작 방지를 위해 봉인, 시건 등의 조치를 강구한다.

③ 계측장치

원료 등의 탱크에는 내장된 량을 자동적으로 알수 있는 장치, 반응조, 증류기 등에는 내부의 이상 상황을 조기에 파악하기 위하여 온도계, 압력계, PH계 등의 계측장치를 설치할 필요가 있다. 여기에 대

해서는 각 공정의 설비항에 기록한다.

④ 전기설비

(a) 작업장, 원료 등의 실내 저장 장소, 원료등의 탱크 설치 장소 등 (이하 「작업장등」이라 한다)에 있어서 가연성의 증기누설 등에 의해 폭발의 위험성이 있는 농도에 도달할 우려가 있는 장소에 설치한 전동기, 개폐기, 계측기기, 조명기, 축매용 광원램프등의 전기기계 기구 및 전기배선에 관해서는 적절한 방폭구조인 것으로 한다.
(참고자료 노동성 산업안전 연구소 기술지침 「공장 전기설비 방폭 지침」)

(b) 누설전류를 검지하고 경보를 발하는 설비를 설치한다.

⑤ 정전기 대책 및 피뢰를 위한 설비

(a) 원료등의 탱크 주입배관은 탱크의 저부까지 삽입하는 방식으로 한다. 또한 수송 배관중에 있어서 관내 유속이 일정 이상으로 크게 되지 않도록 펌프용량, 배관직경으로 한다. 탱크, 펌프, 배관 및 반응기, 증류기등의 설비는 접속, 접지등을 효과적으로 행하는 등의 정전기 대책을 강구한다.

(b) 작업자의 오조작을 방지하기 위하여 배관, 밸브 등에 대해서 보기쉬운 장소에 다음과 같은 표시를 행한다. 또 긴급정지 등의 비상시에 있어서의 조작에 관해서도 그 조작 개소, 순서등을 표시한다.

⑦ 배관

내용물의 종류, 흐르는 방향, 송급선, 밸브등의 조작순서, 개폐 정도 등을 밸브 등 조작부분 또는 그 주변 배관 등에 표시한다.

⑥ 밸브 등

밸브, 콕크 또는 이것을 조작하기 위한 스위치, 누름 버튼 등에 관해서는 그들의 개폐방향 또는 ON-OFF 구별을 핸들 등에 표시한다. 복수밸브 등을 동일 장소에서 조작하는 경우에는 일괄 표시한 표식을 주변의 벽, 기둥 등에 설치한다. 또 비상용인 것에는 눈에 띄이기 쉬운 색을 사용하여 다른 것과 구별한다.

⑦ 배기설비

(a) 각 공정에서 배출되는 증기는 가연성인 동시에 유해성인 것도 있으며, 작업장내에 발산 대류하는 일이 없도록 유효한 배기설비를 설치한다.

(b) 배기설비에는 적절한 배기 처리장치를 설치하고 배기를 무해화 하고서 대기로 배출한다.

⑧ 이상시 등에 대한 설비

(a) 안전밸브 등

원료등의 탱크, 반응로, 증류탑 등에 벤트, 안전장치를 설치한다. 안전장치는 그 작동에 의해, 배출되는 증기, 가스를 안전한 장소로 유도하고, 안전하게 처리할수 있는 구조의 것으로 한다. 또는 안전밸브에서의 배출용 연결관의 관경은 충분히 여유가 있는 것으로 한다.

(b) 자동경보장치, 긴급차단장치, 예비동력원 등 이상반응등에 의해 폭발 또는 화재를 발생할 우려가 있는 설비기기에는 다음과 같은 장치를 설치한다.

- 자동경보장치
- 긴급자동장치

- 예비동력원

여기에 대해서는 각 공정의 설비항에 기록한다.

- (c) 계장용 공기 백업설비

압축기의 고장에 의한 계장용 공기의 공급정지를 방지하기 위하여 백업시스템을 설치한다.

- (d) 가스 누설검지 경보설비

작업장등의 요소에 가연성증기 및 염소의 고정식 검지경보 설비를 설치하여 누설가스의 유무 혹은 농도를 연속적으로 검지하여 감시하는 것이 바람직하다.

- (e) 방화 및 소화설비

- ⑦ 소각로, 보일러 등 직접 화기를 사용하는 설비를 설치하는 경우에는 작업장소 등과의 사이에 방화를 위해 필요한 간격을 두거나 또 가연성 증기의 확산을 차단하는 방호벽이나 워터커텐 등을 설치하는등, 위험물등의 성상등에 바로 적절한 조치를 강구한다.

- (2) 작업 등

- ① 운전

- (a) 탱크 내 및 반응조 내의 폭발성 분위기의 형성을 피하기 위해, 톨루엔을 탱크에 저장하거나 또 반응조 내에서 반응시킬 때는 탱크 및 반응조 내를 질소등의 불활성 가스 분위기로 하는 등의 조치를 취한다.

- (b) बै치작업을 위한 밸브조작이나 장치의 기동, 정지의 빈도가 크다. 이 경우 오조작 방지에는 충분히 주의를 준다. 특히 어쩔수 없이 복수계열의 제조설비를 가지고 운전하도록 할 경우는 특별한 주

의가 필요하다.

(c) 냉각장치, 교반장치, 계측장치등에 있어서는 올바른 조작과 세심한 주의를 주고 점검·감시를 행한다.

(d) 온도, 압력, 유량 등이 어떤 일정한 허용범위를 초과하는 등의 이상상태를 확실히 파악함과 동시에 이상상태를 인지할 때에는 신속하게 안전상 필요한 조치를 강구한다.

② 방폭구조의 가반형 전기설비 사용

작업장 등에 있어서 사용하는 가반형의 조명, 가스검지기, 분석계등은 적절한 방폭구조의 것으로 한다.

③ 정전기 대책

(a) 톨루엔을 탱크에 수령하거나 제조설비로 이송 할 때는 사전에 탱크 내 또는 설비 내의 공기를 질소등의 불활성가스로 치환한다.

(b) 톨루엔 배관 내의 유속은 일정 이상으로 크게 되지 않도록 한다. 또한 탱크 내의 아래 부분에 삽입관이 있을 때에는 그 하부가 액중에 충분히 침투하므로서 유속을 증가시켜도 좋지만 그때도 필요 이상으로 크게 하지 않는다.

(c) 작업에 앞서 인체에 대전하고 있는 정전기의 제거 및 인체에 대전방지 조치를 행한다.

④ 화기등의 사용금지

작업장 등에 있어서는 불꽃이나 아크를 발생 하기도 하며, 고온으로 되면 착화원이 될 우려가 있는 기계 기구 등에는 화기를 사용하지 않는다. 또한 착화원이 될 우려가 있는 물질을 휴대하지 않는다.

2. 각 공정

(1) 원료저장

① 설비

(a) 톨루엔을 드럼통 등의 용기로 저장하는 창고는 단층 건물로 하고 마루는 지반면 이상으로 설치하고, 불침투성 구조로 하여 적당한 경사를 만드는 한편 골이 지게 한다.

(b) 톨루엔을 드럼통등의 용기로 저장하는 창고에는 내부로 대류하는 톨루엔의 증기를 배출하기 위한 환기설비를 설치한다.

(c) 톨루엔 탱크에는 내장하는 톨루엔의 양을 자동적으로 검지할 수 있도록 액면계를 설치한다. 이 경우 유리관 게이지는 사용하지 않는 것이 바람직하다.

(d) 염소배관에는 부식방지를 위해 도장하는 등의 조치를 강구한다.

(e) 염소배관에는 내부압력이 이상으로 될 때에 바로 작업자가 인지할 수 있도록 경보설비를 설치한다.

② 작업 등

(a) 톨루엔의 수령증 및 불출증에는 「위험물 수령증」, 「화기업금」등의 표식을 보기 쉬운 곳에 게시하고 가능하면 차량 및 관계자 이외의 사람은 통행도 제한한다.

(b) 로-리로부터 수령할 때에는 로-리가 도착 후 15분이상 방치하여 로-리에 대전해 있는 정전기의 방전을 기다려서 탱크에 이송한다.

(c) 드럼통등의 용기에서 탱크로 액을 이송할 때에는 드럼통

을 접지한다. 이 때 전도성 파이프를 사용한다.

(d) 톨루엔 및 염소 탱크로의 수량은 책임자 입회하에 행한다.

(e) 로-리 및 톨루엔 탱크의 배치등에서 샘플링하여 검량하는 방법은 정전기 착화의 위험성과 충격에 의한 불꽃 발생의 우려가 있다. 이를 위해 샘플링은 이론테면 탱크로 부터의 배관에 부착한 지관에서 안전한 방법으로 행한다. 검량은 계측장치에 의해 행하는 등이 바람직하다.

(f) 저장 중의 톨루엔 및 염소가 누설되지 않도록 팩킹, 가스, 케톤류 배관 등의 손상등의 유무에 관해서 정기적으로 점검한다.

(g) 톨루엔 및 염소의 저장용기를 취급하는 경우는 전도시키거나 낙하시키거나 충격을 가하거나 또는 끌고가는 등 거칠고 난폭한 행위를 하지 않는다.

(h) 염소의 저장은 통풍이 양호한 장소에 행한다. 충전용기와 빈용기를 각각 구분하여 보관한다.

(i) 염소의 충전용기 등에는 전도등에 의한 충격 및 밸브의 손상을 방지하는 조치를 행한다.

(j) 염소의 저장은 용량이 탱크의 상용온도에 있어서 탱크의 내용적의 90%를 초과하지 않도록 한다.

(2) 염소화 반응

① 설비

(a) 반응조의 냉각특성을 사전에 조사하여 냉각능력을 파악하여 둔다.

(b) 염소의 취입 송풍기와 접촉하는 부분의 재질은 염소와 반

응하지 않는 것으로 한다.

(c) 원료중의 이물질을 제거하기 위하여 필터를 설치한다.

(d) 반응에 의해 발생하는 염화수소가스와 접촉하는 부분의 재질은 합성수지라이닝, 그라스라이닝 등 염화수소와 반응하지 않는 것으로 한다.

(e) 반응조내의 압력 또는 온도가 이상으로 상승한 때 등을 위하여 염소공급 라인에 긴급차단장치를 설치한다. 역시 이 때 냉각수 공급장치 등과 인터록을 하는 것이 바람직하다.

(f) 냉각장치, 교반장치, 염소 취입장치, 계장설비, 조명설비 기타 안전상의 설비에 관해서는 자가발전, 타 계통에서의 수전설비등 예비동력원을 설치하고 이상시에는 바로 사용할수 있도록 하여 둔다.

(g) 반응조 내의 온도 이상을 파악하기 위해 온도 측정을 2개소 이상에서 행한다. 이때 센서의 부착 위치는 액면 이하로 하고 또 상방과 하방으로 나눈다. 이 중 적어도 1개소는 온도기록 경보장치를 한다.

(h) 반응조 내의 압력 이상을 조기에 파악하기 위해 자동경보장치를 부착하고 압력측정장치를 설치한다.

(i) 염소 취입을 할 때는 염소의 소정유속, 유량을 유지 관리하기 위해 유량제어장치를 설치한다.

(j) 냉각수공급 펌프의 능력 및 냉각수 공급용 배관의 지름은 이상 발열이 있는 경우에 그것에 대응할 수 있도록 한다.

(k) 냉각수 공급펌프의 정지를 바로 파악할 수 있도록 계기실에 ON-OFF 감시 등 및 정지경보장치를 설치한다.

(1) 이상사태에 대처할 수 있도록 내용물을 피트, 예비탱크, 제해장치등에 이송하기 위해 긴급이송장치를 설치한다.

(m) 교반기는 열의 국부적인 축적방지 및 반응의 균일성 확보를 위해 충분히 교반능력을 보유하도록 한다.

(n) 교반기의 정지를 바로 파악할 수 있도록 정지경보장치를 설치하는 것이 바람직하다.

② 조작 등

(a) 계량기의 고장 또는 오조작에 의한 계량미스가 없도록 한다.

(b) 반응중에는 반응조내의 온도, 압력 및 교반상황을 확인한다.

(c) 촉매용 광원램프의 냉각관의 냉각수에는 순수를 사용한다.
또 이 순수에 기포가 있으면 램프 외관에 부착하여 국부적으로 그 부분의 냉각 효과가 나쁘게 되어 램프 외관의 파손 원인이 되는 것으로서 기포의 유무에 유의한다.

(d) 촉매용 광원램프의 냉각관 냉각수의 출구온도에 유의하여 소정온도 이상이 되지 않도록 한다.

(e) 폭발성분위기의 형성을 피하기 위하여 원료 반입중, 반응중 및 다량의 잔량 톨루엔이 있는 경우의 반응생성물 취출 중 반응조 내는 불활성가스 분위기로 하는 등 대책을 갖는다.

(f) 원료의 반입량, 반입속도 기타 조작조건의 변경은 사전에 안전성이 확인될 수 있는 경우를 제외하고는 행하지 않는다.

(3) 증류, 분리

① 설비

(a) 탑내 온도의 이상을 조기에 파악하기 위한 온도측정은 2 개소 이상에서 행한다. 이 경우 센서의 부착 위치는 서로 떨어진 개소로 하고 적어도 1 개소는 온도기록 경보장치를 한다.

(b) 증류를 자동적으로 제어할 수 있는 장치를 설치한다.

(c) 가열유체로서 스팀을 사용하는 설비에는 스팀의량을 조절하는 밸브는 스팀을 차단하고 있을 때에 누설 스팀의 축적이 생기지 않는 구조로 한다.

(d) 탑내 압력의 이상을 조기에 파악하기 위해 자동경보장치를 부착한 압력측정장치를 설치한다.

(e) 냉각기의 냉각수 공급장치, 유량조절 설비 기타 안전 설비에 관해서는 자가발전, 타 계통으로 부터의 수전설비 등 예비전원을 설치하고, 이상시에 바로 사용할 수 있도록 한다.

(f) 냉각기의 냉각수 공급펌프의 능력 및 냉각수 공급용 배관의 직경은 이상 발열이 있을 때에 대응할 수 있는 것으로 한다.

(g) 냉각기의 냉각수 공급펌프의 정지를 바로 파악할 수 있도록 계기실에 ON-OFF 감시 등 및 정지경보장치를 설치한다.

(h) 냉각기의 냉각수 공급펌프가 고장에 의해 정지할 때는 예비 냉각수 펌프 혹은 다른 방법으로 냉각수가 공급될 수 있도록 해둔다.

(i) 탑내 국부적인 과열을 피하기 위해 적당한 온도의 열매를 사용하는 등의 조치를 강구한다.

(j) 증류 중 또는 증류 후 공기가 탑내로 침입할 때의 위험성에 대비하고, 필요한 대응 조치를 강구하여 둔다.

② 조작 시

(a) 운전전에 장치내 및 배관계에 대류물질이 없을 것, 가열유체의 누설이 없을 것 등의 확인을 행한다.

(b) 작업중에 이물질 혼입이 없을 것, 각 밸브, 배관 등에 누설이 없을 것 등의 확인을 행한다.

(c) 오조작 방지를 위하여 가열유체가 적정으로 공급되고 있는 것을 수시로 확인한다.

(d) 증류 종료 후 증류 잔사의 방냉시간은 충분한 안전상의 검토를 근거로 하여 될 수 있는한 탄축하고 또 감시없이 방치하지 않는다.

(e) 장치내 내용물의 분출사고 방지를 위하여 다음 점에 유의한다.

㉠ 일정한 온도상승 곡선으로 가열하고 급격한 가열을 하지 않는다.

㉡ 작업 중, 상시, 액위를 확인한다.

(4) 저장보관

(a) 증류한 염화 벤질등은 폴리에틸렌등을 내부에 코팅한 드럼통, 플라스틱 용기, 탱크로리 등의 용기에 수용한다.

(b) 용기에 수용할 때는 이물질이 혼입하지 않도록 한다.

(c) 저장창고 내에는 혼축 위험물질과 공존하지 않도록 정지보관한다.

(5) 염산화수

(a) 염산에 의한 부식을 고려한 재질로 한다.

(b) 염소화 반응공정으로 발생한 염화수소 가스에는 톨루엔이 포함되어 있으므로 톨루엔을 분리하기 까지의 사이는 정전기 방전, 충격 불꽃 등이 발생하지 않도록 대책을 갖는다.

여 백

4. 살리실산 제조공정

————— 목 차 —————

I. 살리실산 제조의 개요	193
1. 살리실산.....	193
2. 살리실산의 제조법	193
3. 살리실산의 제조공정	194
4. 주요 원재료 및 살리실산의 제성질	196
5. 반응등의 위험성	206
II. 안전대책 예	208
1. 제조공정 전반	208
2. 각 공정	213

여 백

I. 살리실산 제조의 개요

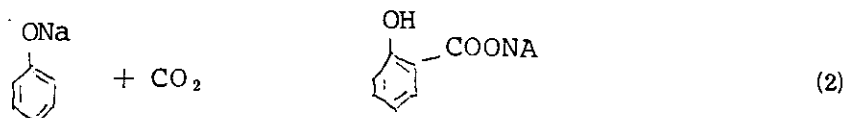
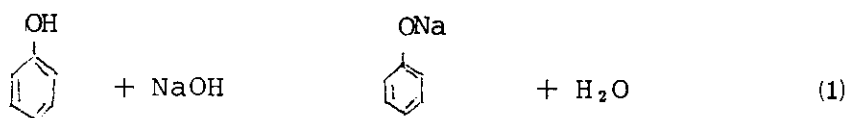
1. 살리실산

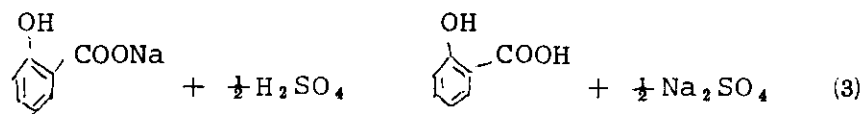
살리실산은 백색침상 결정 또는 백색분말이며, 페놀과 안식향산 양쪽 성질을 가지고 있다. 용도로서는 염료나 의약의 원료 기타에 사용되지만 염료에는 아조염료의 원료로서 많이 사용되며, 트리페닐 메탄계 매염 염료나 직접 염료에도 사용된다.

그 유도체는 의약품으로서 사용되며, 진통, 해열, 소염의 세 가지 작용이 있지만 살리실산 자체는 자극성이 강한 것으로서 직접 사용되어지는 일은 적다. 또 살리실산의 에스테르류는 방향성을 가지는 일이 많으므로 향료로서의 용도도 있다. 이 밖에 살리실산은 수지의 첨가제나 햇빛에 타는 것을 방지하는 크림의 제조 원료로서도 사용된다.

2. 살리실산의 제조법

현재의 제법으로서 콜베·슈미트법이 주류를 점유하고 있다. 이것은 페놀에 가성소다를 반응시켜 페놀나트륨으로 하고, 이것에 가스를 통과시켜 살리실산나트륨 염을 합성하고 다음에 황산으로 가수분해하여 살리실산을 제조하는 방법이다.

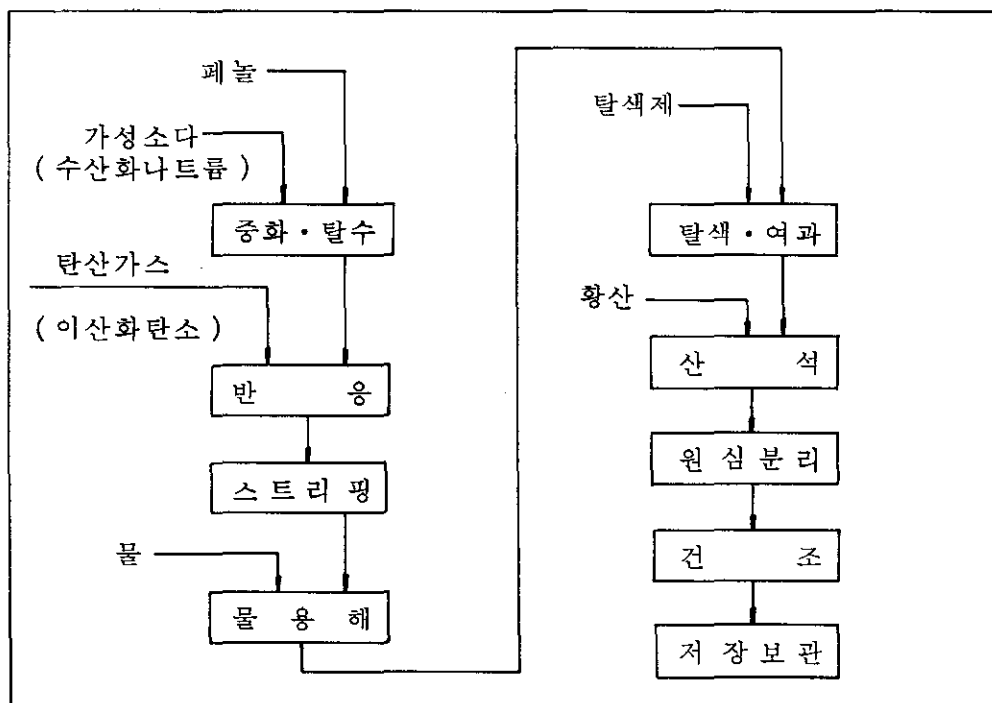




3. 살리실산의 제조공정

(1) 개략 흐름

콜베·슈미트법에 의한 살리실산 제조공정의 일례를 블록흐름으로 아래에 나타내었다.



(2) 각 공정의 개요

① 원료 저장

원료로 사용하는 페놀, 탄산가스, 가성소다, 황산등을 받아들여 저장한다.

② 중화·탈수

페놀에 가성소다를 거의 등몰 가하여 중화하고 감압하에서 가열하고 수분 고압솔내에서 페놀나트륨 염과 탄산가스를 가압, 가열하에 반응시켜 살리실산나트륨을 얻는다.

③ 스트리핑

상기 반응생성물 중에 존재하는 미반응 페놀을 감압하에서 증류하여 회수한다.

④ 물 용해

주 성분이 살리실산나트륨 염인 반응생성물에 물을 가하여 용해한다.

⑤ 탈색·여과

④의 수용액을 탈색조로 이동시켜 활성탄등의 탈색제를 가하여 탈색한다. 탈색 후 여과하여 여액을 얻는다.

⑥ ⑤의 여액에 황산을 가하여 가수분해 하고 살리실산나트륨을 살리실산으로 한다. 이 때 살리실산이 석출된다.

⑦ 원심분리

살리실산의 슬러리액을 원심분리한다.

⑧ 건조

물 세정한 후 살리실산의 케이크를 건조기로 건조시킨다.

⑨ 저장보관

살리실산을 포장하여 소정의 장소에 보관한다.

4. 주요원재료 및 살리실산의 제성질

1. 명 칭	페 놀	살 리 실 산	수산화나트륨	황 산
2. 별 명	(Phenol) 석 탄산	(Salicylic acid) 0 - 히드록시 벤조산 0 - 히드록시 안식향산	(Sodium hydroxide) 가성소다	(Sulfuric acid)
3. 화학식	C_6H_5OH	$COOH$ 	$NaOH$	H_2SO_4
4. 분자량	94.11	138.1	40.00	98.07
5. 상온에서의 외형상	소독제 같은 냄새가 있는 백색 결정성 고체	무색 또는 백색의 결정 또는 분말	백색 고체 (소구상, 편상, 봉상 또는 분말), 수용액은 무색투명	무색의 점성이 큰 액체
6. 물리적 성 질				
인화점 (°C)	79 (밀폐식)	157 (밀폐식)	인화하지 않음.	좌 동
발화점 (°C)	715	540	발화하지 않음.	좌 동
폭발한계 (Vol%)				
하 한	3	1.1	폭발하지 않음.	좌 동

상 한	10	-	폭발하지 않음.	좌 동
비중(20℃)	1.071	1.443	2.13(100 %) 1.48(45%aq)	1.83(18℃)
증기비중 (공기=1)	3.24	4.21	-	-
비점 (1 기압,℃)	181.75	승화 (76)	1388(100%) 136~137(45%)	327
융점 (℃)	40.95	159	318(100%) 9(45%)	10.35(100%) 3.0(98%)
증기압	1 mmHg (40℃)			5×10^{-4} mmHg (25℃)
7. 용해성	15℃에서 8.2 g/100g 물, 65.3℃ 이상에 서 물에 무한 대	4℃에서 0.16 g/100g 물, 75℃에서 2.6 g/100g 물, 15℃에서 49.6 g/100g 에탄 올, 15℃에서 50.5 g/100g 에테르	20℃에서 108 g/100g 물	물에 이용, 다 량의 열을 발 생한다.
8. 반 응 위험성	산화에틸렌, 아 세트 알데히드 포름알데히드와 반응한다. 알칼 리류와 발열반 응을 일으킨다.	좌 동	물과 접촉하면 심하게 발열한 다. 각종 산과 중화 반응하여 상당한 중화열 을 방출한다.	물과 접촉하면 심하게 발열한 다. 각종 알칼 리와 중화반응 하여 상당한 중 화열을 발생한

	진한황산, 발연 황산등의 강산 류 및 차아염 소산 칼슘등의 강산화성 물질 과 혼합하면 발 열 발화할 우 려가 있다.	좌 동	Al, Sn, Zn 등 의 금속과 발 열반응하여 수 소를 발생하므 로 그 폭발성 등에 주의를 요 한다. 유기산 및 그 무수물과 발열 반응을 일으킨 다. 아크로레인 아크릴로니트릴 등을 폭발적으 로 증합시킨다.	다. 금속등과의 접촉에 의해 수 소를 발생하므 로 그 폭발성 등에 주의를 요 한다. 옥소 할 로젠산 염, 과 망간산 염등의 강산화성 물질 과 혼합에 의 해 발열 발화 할 우려가 있 다.
9. 폭 발 화 재 위험성	비교적 인화하 기 쉬우며 온 도를 높인 상 태에서 인화한 다. 공기와의 혼합가스는 폭 발한다.	가연성 고체로 존재하며, 공기 중으로 확산하 여 연소한다. 분진은 인화, 폭발하는 일이 있다.	없 음	없 음
10. 유해성 (흡입한 경우)	전신권태감, 구 토, 불면증을 일	식욕부진, 토기 복통, 호흡촉박	미립자나 미스 트를 흡입하면	증기를 장시간 흡입하면 치아

	으키는 일이 있다. 소화기, 신경장해를 일으키는 일이 있다.	중독성 정신이상을 일으키는 일이 있다.	코, 목구멍, 기관지, 폐를 자극한다. 액을 삼키면 기관지, 폐위 등에 염증을 일으킨다.	산식증을 일으키고, 또 호흡기를 침식하고, 가끔은 폐렴, 폐수종을 일으킨다.
(피부에 접촉된 경우)	피부를 자극하고, 심한 약상을 일으키는 일이 있다.	부식작용이 있다. 또 피부에서도 흡수된다. 중독을 일으킨다.	피부에 닿으면 조직의 심부까지 침투할 우려가 있다. 피부염 또는 만성습진이 되는 일이 있다.	심한 약상을 일으킨다.
(눈에 들어갈 경우)	부식성이 있으며, 길게 방치하면 화상을 일으킨다. 액체페놀에 접촉되면 황달을 일으키는 일이 있다.		결막이나 각막이 심하게 침투되어 실명하는 일이 있다.	점막을 심하게 자극하여 실명하는 일이 있다.
허용농도 (ppm)	5	-	-	-

(mg/ml) LD (mg/kg)	19 경 구 취 414	- 경 구 취 891	2 (분진,미스트) 복강내 새앙취 40	1 경 구 취 2,140
11. 취급상 의 주의 화기관리 보관취급 상한	화기엄금 직사광선을 피 하고 마개를 꼭 막아 보관한다.	좌 동 좌 동	혼촉 위험물과 격리시켜 마개 를 꼭막아 보 관한다. 가성소다 수용 액은 동기 동 결하지 않도록 주의한다.	좌 동
보호구	직접 피부에 접 촉되지 않도록 한다. 보호안경, 고무 장갑, 고무앞치 마, 유기가스용 방독 마스크를 사용한다.	좌 동 좌 동	좌 동 보호안경, 고무 장갑, 보호앞치 마를 사용한다.	좌 동
12. 응 급 조 치				

(1) 오염시				
의복에 묻 었을 경우	바로 의복을 벗 는다.	좌 동	좌 동	좌 동
피부에 묻 었을 경우	바로 비누물 또 는 다량의 흐 르는 물로 씻 어내고 의사의 진단을 받는다.	좌 동	다량의 흐르는 물로 씻어 내 고 그 후 봉 산 또는 염화 암모늄 수용액 으로 중화한다. 의사의 진단을 받는다.	걸레, 포로 닦 아서 처리하고 다량의 물로 씻 어내고 의사의 진단을 받는다.
눈에 들어 갔을 경우	즉시 흐르는 물 로 15분간 이 상 세안하여 안 과의 치료를 받는다.	좌 동	좌 동	좌 동
흡입하였 을 경우	즉시 환자를 모 포등으로 싸서 안정시키고 신 선한 공기가 있 는 장소로 옮 긴다. 호흡곤란 또는 호흡이 정	좌 동	좌 동	좌 동

지하고 있을때 는 바로 인공 호흡을 시킨다. 삼킨 경우는 옆 은 식염수를 다 량으로 마시게 하고 계란 흰 자위를 먹게 한 후 토하게 한 다. 신속하게 의사 의 처치를 받 는다. 증기를 흡입한 때는 신선한 공 기가 있는 장 소로 이동시킨 다. 때에 따라 서는 인공호흡 을 행한다. 전신권태, 구토 등의 자각증상 이 나타날 때	경구섭취한 때 는 바로 구토 시킨다. 신속하게 의사 의 처치를 받 는다. 증기, 분진을 흡 입한 때는 신 선한 공기가 있 는 장소로 옮 기고, 양치질을 시키고, 의사의 진단을 받는다.	입속을 다량의 물로 세정하고 계란 흰자위를 혼합한 우유를 마시게 한다. 또 식초, 올리 브유, 과즙등을 마시게 하여 중 화한다. 무리하게 토하 도록한다면 침 투로 엷게 된 위벽이 파괴되 는 일이 있으 므로 절대로 하 지 않는다. 신속하게 의사 의 처치를 받 는다.	입속을 다량의 물로 세정하고 계란 흰자위를 혼합한 우유를 마시게 한다. 또 다량의 물 을 마시게 한 다. 무리하게 토하도록 하면 침투로 엷게된 위벽이 파괴되 는 일이 있으 므로 절대로 하 지 않는다. 신속하게 의사 의 처치를 받 는다.
---	---	---	--

	는 바로 의사 의 진단을 받 는다.			
(2) 누설시	바람이 불어 가 는 쪽의 사람 을 대피시킨다. 누설된 장소 주 변에는 로프를 매는 등의 사 람의 출입을 금 지한다. 부근의 착화원 이 되는 것을 신속하게 제거 한다. 작업의 경우에 는 필요한 보 호구를 착용한 다. (고체의 경우) 비산한 것을 신 속하게 소집하 고 빈 용기로	비산하는 것은 신속하게 소집 하여 빈 용기 로 할 수 있 는 만큼 회수 하고 그후 다 량의 물을 사 용하여 씻어내 린다. 이때 농 후한 배출액이 하천 등에 배 출되지 않도록 주의한다.	누설된 주변에 로프를 매는등 으로 사람의 출 입을 금지한다. 작업의 경우에 는 필요한 보 호구를 착용한 다. 누설된 고 체 또는 수용 액은 다량의 물 을 사용하여 씻 어 내린다. 이 때 농후한 배 출액이 하천등 으로 배출되지 않도록 주의한 다.	좌 동 누설된 액은 어 느정도 물로 서 서히 희석한후 소석회, 소다회 등으로 중화하 여, 다량의 물 을 사용하여 씻 어 내린다. 이때 농후한 배 출액이 하천등 으로 배출되지 않도록 주의한 다.

	할수 있는 만큼 회수하고 그 후 다량의 물을 사용하여 씻어 내린다. (액체의경우) 소량의 액은 토사 등으로 흡착시키고 빈 용기로 회수하고 그후는 다량의 물을 사용하여 씻어 내린다. 다량의 액은 토사등으로 그 흐름을 막고 토사등으로 표면을 덮고, 방치하여 냉각고화시킨후 고체 같은 모양으로 처리를 한다. 이 때 농후한			
--	---	--	--	--

(참고)				
관계법령				
노동안전	특정제 3 류물질	-	-	특정제 3 류물질
위 생 법				
독 극 물	극 물	-	극 물	극 물
취 급 법				
소 방 법	제 4 류준위험물	-	-	제 6 류 위험물

[인용문헌]

- 1) 일본화학회편 「화학편람」 환선 (1975)
- 2) 암충 편 「암파이화학사전」 암파 (1971)
- 3) 노동성안전위생부감수 「개정위험·유해물편람」 중앙노동재해방지 협회 (1980)
- 4) 일본선주협회역 「단가 - 안전지침 (화학 편)」 국제해운회의 소 (1971)
- 5) NIOSH 「Registry of Toxic Effects of Chemical Substances」 (1983)
- 6) ACGIH (American Conference of Govermental Industrial Hygienists Inc.) 「Documentation of the Threshold Limit Values」 (1980)

5. 반응 등의 위험성

- (1) 페놀과 수산화나트륨 수용액과의 혼합은 중화반응이고 발열을 동반하므로 급격한 혼합은 돌비비산의 가능성이 있다.

(2) 페놀나트륨염과 탄산가스의 반응은 2 단계로 된다. 제 1 단계의 탄산화반응은 가압하에서의 발열반응이므로 송입되는 탄산가스의 양 및 고압솔자켓에 공급하는 냉각수에 의해 온도를 제어할 필요가 있다. 이 반응이 진행하여 발열이 약해질때 온도를 올려서 반응을 완결시키고 다시 가열하여 제 2 단계의 전위반응을 행하지만, 이 가열 온도가 높게 되어 과열하면 분해가 일어나고 다음에 분해 생성물에 의해 압력이 이상 상승으로 되는 일이 있다. 또한 이 사태로 탈압력에 실패하면 분출이나 파열로 이르며 착화원이 있으면 분출한 내용물이 화재로 될 가능성이 있다.

(3) 살리실산 나트륨염 (수용액) 과 황산과의 혼합은 황산의 물 용해에 의한 열 및 살리실산 나트륨염의 가수분해에 의해 열이 발생하므로 급격한 혼합은 돌비비산의 우려가 있다.

Ⅱ. 안전대책 예

1. 제조 공정 전반

(1) 설비

① 건축물 및 부대설비

(a) 제조설비를 취급하는 작업장 (원료, 제품등 (이하 「원료 등」이라 한다)을 탱크, 저장고 등에 보관하는 장소를 제외한다. 이하 같다. 이하 「작업장」이라 한다) 및 원료 등의 실내 저장 장소에 대해서는 통풍, 환기, 등의 조치를 강구한다.

(b) 제조설비를 설치하는 건물의 벽, 기둥, 마루, 대들보, 실근, 계단등에 관해서는 해당 제조설비에 근접하는 부분을 불연성재료로 만든다. 이것 이외의 부분에 관해서도, 불연성재료로 만드는 것이 바람직하다. 바닥은 원료 등이 침투하지 않는 구조로하여 경사지게 하고 골을 만든다.

(c) 화재등의 비상사태를 관계자에게 신속하게 알리기 위해 자동 경보설비 확성장치등의 경보용 설비를 설치한다.

(d) 작업장에는 2개소이상의 피난용 출입구 및 통로를 설치하고 피난용임을 알 수 있는 표시를 한다.

② 설비기기의 구조등

(a) 설비기기, 배관 및 배관의 밸브 또는 콕크의 재료는 온도, 농도 등에 대응하여 내식성 및 내구성이 있는 것으로 한다.

(b) 밸브는 그 용도에 상응하는 적절한 구조인 것으로 한다. 이를테면, 냉각수의 조절밸브는 에어레스 오픈 (정방향 : 밸브 구동용 공

기가 없어지게 되는 경우 조절밸브가 열리게 되며, 냉각수가 정지하지 않음)으로 하고 또 가열원의 조절밸브는 에어레스 크로즈(역방향: 밸브 구동용 공기가 없어지게 되는 경우, 가열유체가 정지하는 것)로 한다.

(c) 설비기기, 배관등의 뚜껑관, 플랜지, 밸브, 콕크 등의 접합부는 가스켓트의 사용등에 의해 내용물이 누설되지 않도록 조치한다.

(d) 원료등의 탱크외면에는 녹방지 도장을 한다.

(e) 배관은 지반면에 닿지 않도록하고 외면이 부식하지 않도록 도장한다.

(f) 배관의 밸브 또는 콕크는 확실히 작동하는 기능을 가지고 항상 원활히 작동할 수 있는 상태를 유지할 수 있도록 배치한다.

(g) 지진대책으로서 배관요소에 가요성을 갖게 한다.

(h) 통상 사용하지 않는 밸브는 오조작방지를 위해 봉인, 시건 등의 조치를 강구한다.

③ 계측장치

원료등의 탱크에는 내부의 액량을 자동적으로 알수 있는 장치, 고압술 등에는 내부의 이상사태를 조기에 파악하기 위해 온도계, 압력계등의 계측장치를 설치할 필요가 있다. 여기에 대해서는 각 공정의 설비항에 기록한다.

④ 전기설비

(a) 본제조 공정에 있어서 반응은 가압하에 가열하고 또한 발열반응이다. 이를 위해 분출 등의 이상시 안전 대책으로서 고압술을 설치하고 있는 작업장의 전동기, 개폐기, 계측기기, 조명 등의 전기기

계 기구 및 전기배선에 대해서는 그 환경에 대응하는 적절한 방폭 구조의 것이 바람직하다.(참고자료 노동성 산업안전 연구소 기술지침 「공장 전기설비 방폭지침」)

(b) 누설전류를 검지하고 경보를 발하는 설비를 설치한다.

⑤ 정전기 대책 및 피뢰를 위한 설비

(a) 살리실산의 분체를 취급하는 설비는 정전기 착화에 의한 분진 폭발을 방지하기 위하여 접속, 접지 등의 정전기 대책을 강구한다.

(b) 낙뢰에 의한 위험물등의 착화위험을 방지하기 위하여 피뢰설비를 설치한다.

⑥ 표시

(a) 작업장원료 등의 실내 저장 장소, 원료 등의 탱크 설치 장소등(이하 「작업장등」이라 한다)에는 「화기엄금」등의 방화상의 주의사항 등을 표시한 표식, 게시판 등을 설치한다.

(b) 작업자의 오조작을 방지하기 위해 배관, 밸브등에 대해서 보기 쉬운 장소에 다음과 같은 표시를 행한다. 또 긴급정지 등의 비상시에 있어서의 조작에 관해서도 그 조작 개소, 순서등을 표시한다.

㉠ 배관

내용물의 종류, 흐르는 방향, 송급선, 밸브등의 조작순서, 개폐정도등을 밸브 등 조작부분 또는 그 주변의 배관 등에 표시한다.

㉡ 밸브 등

밸브, 콕크 또는 이것을 조작하기 위한 스위치, 누름 보턴 등에 관해서는 그들의 개폐방향 또는 ON-OFF 구별을 핸들 등에 표시한다.

복수밸브등을 동일 장소에서 조작하는 경우에는 일괄 표시한 표식을 주변의 벽, 기둥 등에 설치한다. 또 비상용인 것에는 눈에 띄이기 쉬운 색을 사용하여 다른 것과 구별한다.

⑦ 배기설비

(a) 각 공정에서 배출되는 증기, 분체등은 가연성임과 동시에 유해성인 것으로서 작업장에 발산 대류하는 일이 없도록 유효한 배기설비를 설치한다.

(b) 배기설비에는 적절한 배기처리 장치를 설치하고, 배기를 무해화하여서 대기로 방출한다.

(c) 배기덕트 계통 중에서 이상시에 가연성증기나 분진이 폭발하한계 이상의 농도로 될 우려가 있는 덕트에는 역화방지 설비(실보트 등)을 설치한다.

⑧ 이상시 등에 대한 설비

(a) 안전밸브 등

폐놀 탱크, 중화·탈수조, 고압솔 등에는 벤트, 안전밸브 등의 안전장치를 설치한다. 안전장치는 그 작동에 의하여 배출되는 가연성증기를 안전한 장소로 유도하고 안전하게 처리할 수 있는 구조의 것으로 한다. 또는 안전밸브 등에서 배출용 연결관의 직경은 충분히 여유가 있는 것으로 한다.

(b) 자동경보장치, 긴급차단장치, 예비동력원 등

이상반응등에 의해 폭발 또는 화재를 일으킬 우려가 있는 설비기에는 다음과 같은 장치를 설치한다.

- 자동경보장치

- 긴급차단장치
- 예비동력원

여기에 대해서는 각 공정의 설비항에 기록한다.

(c) 계장용 공기 백업설비

압축기의 고장에 의한 계장용 공기의 공급정지를 방지하기 위해 백업시스템을 설치한다.

(d) 가스 누설검지 경보설비

작업장등의 필요개소, 이를테면 고압솔 주변 등에 어떠한 원인으로 누출된 가연성증기를 조기에 발견하기 위하여 고정식 검지경보설비를 설치하는 것이 바람직하다.

(e) 방화 및 소화설비

㉠ 소각로, 보일러 등 직접화기를 사용하는 설비를 설치하는 경우에는 작업장소 등과의 사이에 방화를 위해 필요한 간격을 두거나 또 가연성 증기의 확산을 차단하는 방호벽이나 워터 커튼 등을 설치하는 등, 위험물 등의 성상등에 바로 적절한 조치를 강구한다.

㉡ 소화설비는 그 장소에 예상되는 화재의 성상에 적응하는 것으로 한다.

(2) 조작 등

① 운전

(a) 탱크 내 및 반응조 내의 폭발성 분위기의 형성을 피하기 위해, 플루엔을 탱크에 저장하거나 또 반응조 내에서반응시킬 때는 탱크 내 및 반응조 내를 질소등의 불활성 가스 분위기로 하는 등의 조치를 취한다.

(b) बैच작업을 위한 밸브 조작이나 장치의 기동, 정지의 빈도가 크다. 이 경우 오조작 방지에는 충분히 주의를 준다. 특히 어쩔 수 없이 복수계열의 제조설비를 가지고서 운전하도록 할 때는 특별한 주의가 필요하다.

(c) 냉각장치, 교반장치, 계측장치등에 있어서는 바른 조작과 세심한 주의를 주고 점검, 감시를 행한다.

(d) 온도, 압력, 유량등이 일정 허용범위를 초과하는 등의 이상상태를 확실히 파악함과 동시에 이상상태를 인지할 때에는 신속하게 안전상 필요한 조치를 강구한다.

② 방폭구조의 가반형 전기설비 사용

작업장 등에 있어서 사용하는 가반형의 조명, 가스검지기, 분석계등은 적절한 방폭구조의 것으로 한다.

③ 화기 등의 사용금지

작업장 등에 있어서는 불꽃이나 아크를 발생하기도 하고, 고온으로 되면 착화원이 될 우려가 있는 기계기구 또는 화기를 사용하지 말 것. 또 착화원이 될 우려가 있는 물질을 휴대하지 않는다.

④ 이종물질의 접촉, 혼입의 방지

이종물질의 접촉, 혼입은 발열, 분해 이상반응등의 원인이 될 우려가 있는 것으로서 그 방지를 위한 조치를 강구한다.

2. 각 공정

(1) 원료저장

① 설비

(a) 탱크, 용기, 펌프 등에는 가온설비를 설치한다. 해당설비는

페놀의 응고점보다도 조금 상회하는 온도로 가온이 가능하고, 가열 및 국부 가열이 없는 방식의 것으로 한다.

(b) 페놀의 응고 방지를 위하여 가온하고 있는 탱크에서는 특히 가열에 의한 탱크 공간부의 폭발 혼합 기체의 형성을 방지하기 위하여 내부 온도를 측정할 수 있는 온도계를 설치한다.

(c) 페놀의 탱크에는 외부에서 양을 알 수 있도록 액면계를 설치한다. 이때 유리관 개이지는 사용하지 않는 것이 바람직하다.

(d) 페놀의 배관에는 페놀 응결에 의한 폐색을 피하기 위해 가온설비를 설치한다. 더우기 가열을 조기에 발견하기 위하여 온도계를 설치하는 것이 바람직하다.

② 조작 등

(a) 페놀의 수령 중 및 송출 중에는 「위험물질 수령 중」, 「화기엄금」등의 표식을 보기쉬운 곳에 게시하고 가능하면 차량 및 관계자 이외의 사람 통행도 제한한다.

(b) 페놀을 이송할 때에는 배관중에 페놀이 응결되지 않은 것을 안전한 방법으로 확인하고 난 후 이송을 개시한다.

(c) 원료 페놀이 든 드럼에서 탱크로 이송할 때에는 페놀이 고화되어 드럼에서 흐르지 않음에 의해 이송펌프가 공전하여 과열되는 것을 피하기 위해 드럼통 중의 페놀이 액화되어 있는 것을 확인하고 나서 이송을 개시한다.

(d) 페놀을 압송할 경우에는 적정한 압력하에서 행한다. 압송시에 배관 등이 파손되는 위험성을 방지하기 위해서도 배관등의 적절한 일상 보수점검이 필요하다.

(e) 폐놀을 탱크에 주입할 때는 책임자의 입회하에 행한다.

(2) 중화·탈수

① 설비

(a) 교반장치, 계장장치, 조명설비, 기타 안전상의 설비에 관해서는 자가발전, 타 계통에서의 수전설비 등 예비동력원을 설치하여 이상시에는 바로 사용할 수 있도록 해 둔다.

(b) 급격한 중화열의 발생을 피하기 위하여 수산화나트륨 수용액을 소정의 유량으로 유지 하도록 배관 직경을 제한하거나 또는 유량제어장치를 설치한다.

(c) 중화·탈수조내의 온도 이상을 파악하기 위한 온도 측정을 2 개소 이상에서 행하는 것이 바람직하다. 이 경우 센서 부착 위치는 1 개소는 이상 중화열의 발생을 조기에 파악하기 위해 수산화나트륨 수용액의 유하점 부근으로 한다. 다른 1 개소는 중화 후에 동일조로 감압, 가열하고 탈수를 행할 때 이상 과열의 조기파악을 위해 조 하부로 한다. 이 중 하부의 것은 온도기록 경보장치를 한다.

(d) 중화열의 발생이 국부적으로 집중하여 폐놀이 기화, 비산하는 것을 방지하기 위하여 교반기는 충분한 능력을 가진 것으로 한다.

(e) 교반기의 정지를 바로 파악할 수 있도록 정지 경보장치를 설치하는 것이 바람직하다.

② 조작 등

(a) 유량기의 고장 또는 오조작에 의한 계량 실수가 없도록 한다.

(b) 수산화나트륨 수용액은 소정 농도의 것을 사용하고 적어도 고농도의 것은 지시대로 사용하고 잘못 사용하는 일이 없도록 한다.

(c) 교반기가 정지할 때 또는 온도가 이상으로 상승할 때는 바로 수산화나트륨 수용액의 공급을 중지한다.

(3) 반응·스트리핑

① 설비

(a) 분해반응 등의 원인이 되는 과열을 방지하기 위해 고압솔자켓의 총괄 전열계수를 구하는 등의 방법에 의해 냉각특성을 검토하여 사전에 고압솔의 냉각 능력을 파악한다.

(b) 냉각장치, 교반장치, 계장장치, 조명설비, 기타 안전상의 설비에 관해서는 자가발전, 타 계통 송전계에서의 변전설비등 예비동력원을 설치하여 이상시에는 바로 사용할 수 있도록 해 둔다.

(c) 교반정지, 냉각수 정지, 과열 등에 의한 고압솔내의 온도 이상을 조기에 파악하기 위하여 2개소 이상에 온도측정장치를 설치한다. 이 경우 적어도 1개소는 온도기록 경보장치의 설치가 바람직하다.

(d) 고압솔의 승온에 스팀을 사용할 경우에는 스팀량을 조절하는 밸브는 스팀을 차단하고 있을 때에 스팀의 누설이 생기지 않는 구조로 한다.

(e) 고압솔내의 이상 압력상승을 조기에 파악하기 위하여 압력 측정 장치를 설치한다. 이 경우 자동경보장치를 부착하는 것이 바람직하다.

(f) 고압솔자켓의 냉각수 공급 펌프의 정지를 바로 파악할 수

있도록 정지경보장치를 설치한다.

(g) 교반기는 반응시 및 스트리핑시의 열의 국부적인 축적을 방지하기 위하여 충분한 교반 능력을 갖춘 것으로 한다.

(h) 교반기의 정지를 바로 파악할 수 있도록 정지경보장치를 설치하는 것이 바람직하다.

(i) 이상반응 등에 의한 온도상승에 대비하여 탄산가스 공급라인에 긴급차단장치를 설치한다.

② 조작 등

(a) 반응시에 있어서 단계적인 승온과 온도 유지 및 폐놀의 스트리핑시의 온도 유지에 대해서는 냉각수, 스팀 등에 의한 온도 전환을 적당히 행한다.

(b) 반응중에는 고압솔내의 온도, 압력 및 교반상태를 확인한다.

(c) 반응온도, 탄산가스의 공급압력 기타 조작조건의 변경은 안전성이 확인된 후가 아니면 행하지 않는다.

(4) 물 용해

특히 위험한 점은 없으므로 생략한다.

(5) 탈색·여과

특히 위험한 점은 없으므로 생략한다.

(6) 산석

① 설비

(a) 교반장치, 계장장치, 조명설비, 기타 안전상의 설비에 관해서는 예비동력원을 설치하여 이상시에는 바로 사용할 수 있도록 해 두는 것이 바람직하다.

(b) 급격한 황산의 첨가에 따른 물 용해 및 가수분해에 의한 다량의 열 발생을 피하기 위하여 황산을 소정의 유량으로 유지하기 위해 배관 직경을 제한하거나 또는 유량제어장치를 설치한다.

(c) 산석조의 이상 온도상승을 파악하기 위하여 온도계를 설치한다.

(d) 산석조에는 발열이 국부적으로 되지않도록 교반기를 설치한다.

② 조작 등

(a) 계량기의 고장 또는 오조작에 의한 황산의 계량 실수가 없도록 한다.

(b) 황산은 소정 농도의 것을 사용한다.

(c) 교반기가 정지할 때 또는 온도가 이상으로 상승할 때는 바로 황산 공급을 중지한다.

(7) 원심분리

① 설비

(a) 원심분리기는 기종에 적절한 튼튼한 기초, 가대상에 설치한다.

(b) 원심분리기에는 이를테면 진동계에 의한 이상진동을 검지하여 경보를 발하고 자동적으로 동력원의 스위치를 차단하는 안전장치를 설치하는 것이 바람직하다.

(c) 원심분리기에는 회전계를 설치한다.

② 조작 등

(a) 살리실산 케이크의 표면과 원심분리기내의 고정부와의 접촉에

의한 마찰열의 발생을 방지하기 위하여 공급 슬러리의 양을 적당량으로 한다.

(b) 원심분리기의 시동은 이상진동을 피하기 위해서 단계적으로 행한다.

(c) 원심분리기에 금속편이 혼입하는 일이 없도록 유의하며, 모두 특히 회전축의 이상변형 및 장치의 부식에 관하여 정기점검을 행한다.

(d) 이상진동이 발생하지 않도록 운전조건의 설정과 유지관리를 계획한다.

(8) 건조

① 설비

(a) 건조설비는 불연성 재료로 만든다.

(b) 건조설비에는 폭발 방산궁 또는 이것에 대신하는 것을 설치하는 것이 바람직하다.

(c) 건조설비에는 온도제어장치를 설치한다.

(d) 백필터를 사용할 때는 정전기 대전을 방지하기 위해 도전성 백필터를 사용한다.

(e) 설비기기, 장치는 정전기 위험을 피하기 위해 접속, 접지를 해 둔다.

② 조작 등

건조설비가 고장나서 정지할 때는 살리실산의 과열이 발생하지 않도록 바로 건조설비의 열원을 차단하는 등의 대책을 명확하게 해 둔다.

(9) 저장보관

① 설비

건조시킨 제품을 포장하는 장소에는 적절한 위치에 국소배기장치를 설치한다.

② 조작 등

(a) 건조시킨 살리실산의 포장은 충분히 냉각한 다음에 행한다.

(b) 저장창고내에는 혼촉 위험물질과 공존하지 않도록 정리하여 보관한다.

(c) 포장시에는 보호면, 보호장갑 등을 착용한다.

배치 프로세서의 안전

(기술자료번역 : 화학 90-081-2)

발행일 : 1990. 12.

발행인 : 원 장 金 元 甲

발행처 : 한국산업안전공단
산업안전보건연구원
화학연구담당실

주 소 : 인천직할시 북구 구산동 34-4

TEL : (032) 526-6485

(비매품)