

KOSHA GUIDE

P - 80 - 2022

불활성가스 치환에 관한 기술지침

2022. 12.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

○ 작성자 : 안전보건공단 신승부

○ 개정자 : 안전보건공단 이근원

한국교통대학교 권현길

○ 제 · 개정 경과

- 2001년 11월 화학안전분야 기준제정위원회 심의
- 2001년 11월 총괄기준제정위원회 심의
- 2011년 12월 화학안전분야 제정위원회 심의(개정, 법규개정조항 반영)
- 2022년 9월 화학안전분야 기준제정위원회 심의(개정)

○ 관련 규격 및 자료

- Chemical process safety : Fundamentals with applications, 4th Ed, 2019
Daniel A. Crawl/Joseph F. Louvar
- Standard on Explosion Prevention Systems, NFPA 69, 2019
- Loss prevention in the process industries, 4th Ed, 2012, Frank P. Lees

○ 기술지침의 적용 및 문의

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

공표일자: 2022년 12월 31일

제 정 자: 한국산업안전보건공단 이사장

불활성가스 치환에 관한 기술지침

1. 목적

이 지침은 화학설비의 점검·정비시 화재·폭발을 예방하기 위하여 실시하는 불활성가스 치환(Purging)에 관한 필요한 사항을 제시하는 데 그 목적이 있다.

2. 적용범위

화학설비의 점검·정비를 위하여 불활성가스를 주입하는 작업에 적용한다.

3. 용어의 정의

(1) 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 다음과 같다.

(가) “불활성화 (Inerting)”라 함은 산소농도를 안전한 농도로 낮추기 위하여 불활성가스를 용기에 주입하는 것을 말한다.

(나) “치환(Purging)”이라 함은 인화성가스 또는 증기에 불활성가스를 주입하여 산소의 농도를 최소산소농도(MOC)이하로 낮게 하는 작업을 통하여 제한된 공간에서 화염이 전파되지 않도록 유지된 상태를 말하며 불활성가스로는 질소, 이산화탄소 및 수증기 등이 있다.

(다) “최소산소농도 (Minimum oxygen concentration, MOC)”라 함은 인화성 혼합가스 내에 화염이 전파될 수 있는 최소한의 산소농도를 말한다.

(라) “폭발하한계 (Lower explosive limit, LEL)”라 공기 중에서의 가스 등의 농도가 이 범위 미만에서는 폭발되지 않는 한계를 말한다.

(마) “폭발상한계 (Upper explosive limit, UEL)”라 함은 공기 중에서의 가스 등의 농도가 이 범위를 초과하는 경우에는 폭발하지 않는 한계를 말한다.

(바) “화학양론 계수”라 함은 화학반응식에 반응물질의 단위 몰수에 대한 해당 물질의 몰수를 말한다.

(사) “스윙프 치환 (Sweep-through purging)”이라 함은 용기의 한 개구부로 불활성

가스를 주입하고 다른 개구부를 통해 대기 또는 스크러버 등으로 혼합가스를 용기에서 방출하는 치환방법을 말한다.

(아) “사이펀 치환 (Siphon purging)”이라 함은 용기에 물 또는 비인화성, 비반응성의 적합한 액체를 채운 후 액체를 뽑아내면서 불활성가스를 주입하여 치환방법을 말한다.

(2) 그 밖에 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 이 지침에서 특별한 규정이 있는 것을 제외하고는 산업안전보건법, 같은 법 시행령, 같은 법 시행규칙, 안전보건규칙에서 정하는 바에 의한다.

4. 일반규정

4.1 화학설비의 치환작업은 다음에 적합하여야 한다.

(1) 일반적으로 권장제어농도보다 1% 낮은 설정점을 사용하며, 설비의 관리조건에 따른 세부적인 권장제어농도를 <표 1>에 나타내었다.

<표 1> 불활성화 제어농도

조건	실제 최소산소농도	권장제어농도
산소농도를 지속적으로 모니터링	5% 이상	실제 최소산소농도보다 2% 낮은 농도
	5% 미만	최소산소농도의 60% 미만 농도
산소농도가 지속적으로 모니터링되지 않음	7.5% 이상	실제 최소산소농도보다 4.5% 낮은 농도
	7.5% 미만	최소산소농도의 40% 이하 농도

(2) 예를 들어 치환작업의 농도 설정은 실제 최소산소농도가 5%이하인 경우 질소 주입은 3%에서 시작하고 2% 아래에서 중단한다.

(3) 비어 있는 용기는 인화성 물질을 충전할 경우 미리 용기 내부를 불활성가스로 치환하여야 하며 액체 위의 증기 공간에 불활성분위기를 유지할 수 있어야 한다.

(4) 공기가 용기 속으로 들어가는 것을 차단하기 위하여 증기 공간 내에 일정한 불활성가스 압력을 유지하도록 불활성화 시스템에 압력조정기를 설치하여야 한다.

(5) 불활성화 제어시스템은 산소분석기가 연속적으로 산소농도를 감시하여 권장제어

농도이상인 경우 자동으로 불활성가스를 주입하여 산소농도가 권장제어농도이하가 되도록 하여야 한다. 다만, 설비를 보수나 정비 시에는 수동으로 할 수 있다.

4.2 용기 내의 초기 산소농도를 최소산소농도 이하로 감소시키도록 하는데 이용되는 치환(Purging)방법에는 진공, 압력, 스위프, 사이펀 치환이 있으며 용기의 상태, 주위환경 조건 등에 따라 적절한 방법을 선택하여야 한다.

5. 최소산소농도 산정

5.1 인화성가스 또는 증기의 최소산소농도는 공기와 인화성 성분에 대한 산소의 백분율을 말하며 연소반응식 상의 산소의 화학양론계수와 폭발하한의 곱한 값으로 다음과 같이 계산한다.

- (1) 인화성가스 또는 인화성 증기의 연소반응식을 작성하여 산소의 화학양론계수를 구한다.
- (2) 인화성가스 또는 인화성 증기의 폭발하한계를 계산한다.
- (3) 연소반응식 중의 산소의 화학양론계수와 폭발하한계의 곱을 구한다.

$$\text{최소산소농도(MOC)} = \text{화학양론 계수} \times \text{폭발하한계} \text{-----}(1)$$

$$\text{즉, MOC} = \left(\frac{\text{완전연소에 필요한 산소의 몰수}}{\text{가연성가스의 몰수}} \right) \times \left(\frac{\text{가연성가스의 몰수}}{\text{가연성가스의 몰수} + \text{공기의 몰수}} \right)$$

6. 진공 치환

6.1 일반사항

- (1) 진공 치환 (Vacuum purging)은 용기에 대한 가장 통상적인 치환 절차로써 저압에만 견딜 수 있도록 설계된 큰 저장 용기에서는 사용될 수 없다.
- (2) 진공 치환은 진공에 견딜 수 있도록 설계된 반응기에 일반적으로 쓰이는 절차로써

진공 치환 단계는 다음과 같다.

(가) 원하는 진공도에 이를 때까지 용기를 진공으로 한다.

(나) 질소나 이산화탄소와 같은 불활성가스를 주입하며 대기압과 같게 한다.

(다) 원하는 산소농도가 될 때까지 단계 (가)와 (나)를 반복한다.

6.2 불활성화 횟수 및 불활성가스량 산정

(1) 이상기체라고 가정하고 대기압과 진공상태에서 전체 몰수 산정

$$n_H = \frac{P_H V}{R_g T} \text{-----}(2)$$

$$n_L = \frac{P_L V}{R_g T} \text{-----}(3)$$

여기서,

n_H, n_L : 대기압과 진공상태에서 전체 몰수(mol)

P_H, P_L : 대기압과 진공상태의 압력(kg_f/cm^2)

V : 대기압과 진공상태의 부피(m^3)

T : 대기압과 진공상태의 온도(K)

R_g : 이상기체 상태방정식의 상수($8.3143 \text{ J/molK} = 0.08206 \text{ l atm/molK}$)

(2) 대기압과 진공상태에서 산소몰수 산정

$$(n_{\text{oxy}})_{IH} = y_0 n_H \text{-----}(4)$$

$$(n_{\text{oxy}})_{IL} = y_0 n_L \text{-----}(5)$$

여기서,

$(n_{\text{oxy}})_{IH}, (n_{\text{oxy}})_{IL}$: 대기압과 진공상태에서 처음 산소몰수

y_0 : 진공상태의 처음 전체 몰수에 대한 산소몰수비

(=대기압상태의 처음 산소농도비)

(3) 1차 불활성화 후 산소농도비 산정

$$y_1 = \frac{(n_{oxy})_{1L}}{n_H} \text{-----(6)}$$

여기서,

y_1 : 1차 불활성화 후 진공상태의 전체 몰수에 대한 산소몰수비
(=1차 불활성화 후 대기압상태의 산소농도비)

식 (5)를 식 (6)에 대입하면

$$y_1 = \frac{(n_{oxy})_{1L}}{n_H} = y_0 \left(\frac{n_L}{n_H} \right) \text{-----(7)}$$

(4) 진공과 불활성화 공정이 반복될 때 두번째 불활성화 후의 산소농도비 산정

$$y_2 = \frac{(n_{oxy})_{2L}}{n_H} = y_1 \left(\frac{n_L}{n_H} \right) = y_0 \left(\frac{n_L}{n_H} \right)^2 \text{-----(8)}$$

(5) j번째 불활성화 후의 산소농도비 산정

이 공정은 산소농도가 원하는 농도로 감소되도록 반복한다. j회 치환 순환 후 즉, 진공과 불활성가스 주입을 j회 반복 후 전체몰수에 대한 산소몰수비는 다음과 같이 일반식으로 표현된다.

$$y_j = y_0 \left(\frac{n_L}{n_H} \right)^j = y_0 \left(\frac{P_L}{P_H} \right)^j \text{-----(9)}$$

(6) 불활성가스량 산정

각 사이클 동안 가한 질소의 전체 몰수는 일정하다. 따라서 j사이클에 대하여 전체 불활성가스량은 다음과 같이 일반식으로 표현된다.

$$\Delta n_{\text{Inerting gas}} = j(P_H - P_L) \frac{V}{R_g T} \text{-----(10)}$$

7. 압력 치환

7.1 일반사항

- (1) 압력 치환 (Pressure purging)은 용기에 가압된 불활성가스를 주입하는 방법으로 가압한 가스가 용기 내에서 충분히 확산된 후 그것을 대기로 방출하여야 한다.
- (2) 압력 치환은 진공 치환에 비해 치환 시간이 크게 단축되는 장점이 있으나 불활성 가스를 많이 소모하게 되는 단점이 있다.
- (3) 압력 치환은 압력용기에 주로 사용하는 방법으로 불활성가스의 압력은 압력용기의 설계압력을 고려하여 결정하여야 하며 일반적으로 쓰이는 압력 치환 단계는 다음과 같다.
 - (가) 용기에 원하는 압력까지 불활성가스를 주입한다.
 - (나) 주입 가스가 용기 내에서 충분히 확산되면 대기로 방출한다.
 - (다) 단계 (가)와 (나)를 원하는 산소농도가 될 때까지 반복한다.

7.2 불활성화 횟수 및 불활성가스량 산정

압력 치환에 사용된 식은 진공 치환과 동일하므로 불활성화 횟수 및 불활성가스량은 식 (9), (10)을 사용하여 구할 수 있으며

여기서,

n_H, n_L : 고압과 대기압상태에서 전체 몰수(mol)

P_H, P_L : 고압과 대기압상태의 압력(kg/cm^2)

y_0 : 대기압상태의 전체 몰수에 대한 산소몰수비를 나타낸다.

8. 스위프 치환

8.1 일반사항

- (1) 스위프 치환 (Sweep-through purging)은 보통 용기나 장치를 압력이나 진공으로 할 수 없는 경우에 주로 사용된다.
- (2) 스위프 치환은 저압으로 불활성가스를 공급하여 대기압으로 방출되므로 많은 불활성가스를 필요로 한다.
- (3) 따라서 대형 저장용기를 치환할 경우 많은 양의 불활성가스를 필요로 하여 경비가 많이 소요되므로 액체를 용기 내에 채운 다음 용기 상부의 잔류산소를 제거하는 스위프 치환 방법의 사용이 바람직하다.

8.2 불활성가스량 산정

- (1) 용기 안에서 완전혼합, 정온 및 정압이라 가정하면 산소농도변화는 다음과 같다.

$$V \frac{dC}{dt} = C_0 Q_V - C Q_V \text{-----}(11)$$

여기서,

V : 용기의 부피(m³)

Q_V : 부피유량(m³/sec)

C : 용기 내부의 산소의 부피농도비

C_0 : 불활성화가스의 산소의 부피농도비

t : 시간

- (2) 식 (11)를 적분하여 불활성가스량은

$$Q_{vt} = V \ell n \left(\frac{C_1 - C_0}{C_2 - C_0} \right) \text{-----}(12)$$

여기서,

C_1 : 치환 전의 산소의 부피농도비

C_2 : 치환 후의 산소의 부피농도비

9. 사이편 치환

9.1 일반사항

- (1) 사이편 치환은 치환 시 불활성가스 주입량을 최소로 하기 위하여 주로 사용된다.
- (2) 사이편 치환은 산소의 농도를 매우 낮은 수준으로 줄일 수 있으며 일반적으로 쓰이는 절차는 다음과 같다.
 - (가) 용기에 액체(물 또는 적합한 액체)를 채운다.
 - (나) 용기로부터 액체를 뽑아내면서 증기층에 불활성가스를 주입한다.

9.2 불활성가스량 산정

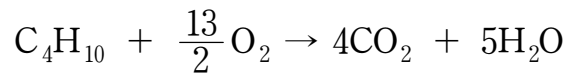
불활성가스량은 용기의 부피와 같고 불활성화 속도는 액체를 방출하는 용적속도와 같다.

<부록 1>

최소산소농도(MOC) 계산 예

부탄(C ₄ H ₁₀)에 대한 최소산소농도를 추정
--

(1) 부탄의 연소반응식 작성



(2) 부탄의 폭발하한계 : 1.6%(VOL.)

(3) 최소산소농도 계산

식 (1)로부터 최소산소농도는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{MOC} &= \frac{13}{2} \left(\frac{\text{산소의 몰수}}{\text{부탄의 몰수}} \right) \times 1.6 \left(\frac{\text{부탄의 몰수}}{\text{부탄의 몰수} + \text{공기의 몰수}} \right) \\ &= 10.4 \text{ VOL.}\% \left(\frac{\text{산소의 몰수}}{\text{부탄의 몰수} + \text{공기의 몰수}} \right) \end{aligned}$$

여기서, 부탄 1 mol을 연소시키는데 필요한 산소량은 13/2 mol이므로 폭발하한계 1.6 vol.%를 연소시키는데 필요한 최소산소농도는 10.4 vol.%가 된다.

<부록 2>

불활성화 횟수 및 불활성가스량 계산 예

3.8 m³ 용기 안의 산소농도를 1ppm까지 줄이려고 한다. 이를 충족시키기 위해 필요한 불활성화 횟수와 질소 사용량을 계산해 본다.

이때 온도는 25℃이고, 용기는 주위의 공기로 가득 차 있다.

- 절대압력 20mmHg까지 도달할 수 있는 진공펌프가 사용되고, 진공에 도달한 후에 절대압력이 1기압이 될 때까지 순수한 질소를 주입하는 경우

- 5.5 kg/cm²G의 압력의 25℃에서 순수한 질소로 압력 치환을 실시한 경우

(1) 진공 치환

(가) 초기 및 마지막 상태에서의 산소농도비는 다음과 같다.

$$y_0 = 0.21 \text{ moles O}_2/\text{total moles}$$

$$y_f = 1\text{ppm} = 1 \times 10^{-6} \text{ moles O}_2/\text{total moles}$$

(나) 불활성화 횟수 계산

식 (9)를 이용하여 불활성화 횟수를 계산하면

$$y_j = y_0 \left(\frac{P_L}{P_H} \right)^j$$

$$\ln \left(\frac{y_j}{y_0} \right) = j \ln \left(\frac{P_L}{P_H} \right)$$

$$j = \frac{\ln(10^{-6}/0.21)}{\ln(20\text{mmHg}/760\text{mmHg})} = 3.37$$

따라서, 산소농도를 1 ppm까지 줄이려면 4번의 불활성화 단계가 필요하다.

(다) 불활성가스량

식 (10)을 이용하여 불활성가스량을 계산하면

$$\begin{aligned}
 P_L &= \left(\frac{20\text{mmHg}}{760\text{mmHg}} \right) (1\text{atm}) = 0.026\text{atm} \\
 \Delta n_{N_2} &= j(P_H - P_L) \frac{V}{R_g T} \\
 &= 4(1 - 0.026)\text{atm} \frac{(3.8\text{ m}^3)(1,000\text{ l}/1\text{ m}^3)}{(0.08206\text{ atm l}/\text{mol}^\circ\text{K})(25 + 273)^\circ\text{K}} \\
 &= 605.4\text{ moles} = 16.95\text{ kg의 질소가 필요하다.}
 \end{aligned}$$

(2) 압력 치환

(가) 초기 및 마지막 상태에서의 산소농도비는 다음과 같다.

$$y_0 = 0.21\text{ moles O}_2/\text{total moles}$$

$$y_f = 1\text{ppm} = 1 \times 10^{-6}\text{ moles O}_2/\text{total moles}$$

(나) 불활성화 횟수 계산

식 (9)을 이용하여 불활성화 횟수를 계산하면

$$\begin{aligned}
 y_j &= y_0 \left(\frac{P_L}{P_H} \right)^j \\
 \ln \left(\frac{y_j}{y_0} \right) &= j \ln \left(\frac{P_L}{P_H} \right) \\
 j &= \frac{\ln(10^{-6}/0.21)}{\ln[1.0336\text{ kgf}/\text{cm}^2 / (5.5 + 1.0336)\text{ kgf}/\text{cm}^2]} = 6.64
 \end{aligned}$$

따라서, 산소농도를 1 ppm까지 줄이려면 7번의 불활성화 단계가 필요하다.

(다) 불활성가스량

식 (10)을 이용하여 불활성가스량을 계산하면

$$P_H = \left(\frac{(5.5 + 1.0336)\text{kgf/cm}^2}{(1.0336)\text{kgf/cm}^2} \right) (1\text{atm}) = 6.32\text{atm}$$

$$\begin{aligned} \Delta n_{N_2} &= j(P_H - P_L) \frac{V}{R_g T} \\ &= 7(6.32 - 1)\text{atm} \frac{(3.8 \text{ m}^3)(1,000 \text{ } \ell / 1 \text{ m}^3)}{(0.08206 \text{ atm } \ell / \text{mol}^\circ\text{K})(25 + 273)^\circ\text{K}} \\ &= 5,787 \text{ moles} = 162.04 \text{ kg의 질소가 필요하다.} \end{aligned}$$

<부록 3>

스위프 치환 불활성가스량 계산 예

저장용기에 100%의 공기가 차 있는데 산소농도가 1.25%(부피%)이하가 될 때까지 질소로 불활성화시켜야 한다. 용기의 부피는 28 m³이고, 질소는 0.01%의 산소를 포함하고 있다고 가정할 때 얼마만큼의 질소가 부가되어야 되는지 계산해 본다.

필요한 불활성가스량은 식 (11)으로부터

$$\begin{aligned} Q_{vt} &= V \ell n \left(\frac{C_1 - C_0}{C_2 - C_0} \right) \\ &= (28 \text{ m}^3) \ell n \left(\frac{21.0 - 0.01}{1.25 - 0.01} \right) = 79.2 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

이 값은 오염된 질소(0.01%의 산소를 포함)의 가스량이다. 산소의 농도를 1.25%이하로 줄이기 위해 필요한 순수한 질소의 양은

$$Q_{vt} = (28 \text{ m}^3) \ell n \left(\frac{21.0}{1.25} \right) = 79 \text{ m}^3 \text{이 된다.}$$