

스티렌모노머(SM) 안전가이드

2019. 11.

한 국 산 업 안 전 보 건 공 단

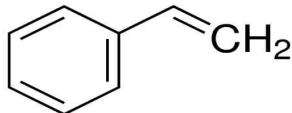
목 차

1. 스티렌모노머란?	1
1-1. 스티렌모노머의 특성	1
2-2. 스티렌모노머의 제조공법	1
2. 스티렌모노머의 위험성	2
2-1. 불안정성 위험성	2
2-2. 반응 위험성	2
2-3. 자기 중합	3
3. 주요 사고사례	4
4. 스티렌모노머의 저장	8
4-1. 저장탱크	8
4-2. 중합방지제	12
5. 스티렌모노머의 반응폭주	13
5-1. 모사 절차	13
5-2. 전환률 계산	13
5-3. 열수지	15
5-4. 동적 열수지를 이용한 온도, 압력 모사	16
6. 스티렌모노머 취급설비의 사고예방	18

1.1 스티렌모노머의 특성

- 스티렌모노머는 자극성 냄새가 나는 무색 또는 황색을 띠는 인화성 액체로 폴리스티렌(PS) 수지, ABS 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 합성고무(SBR)의 원료 등 특정 고분자 화합물의 중합반응을 위한 모노머(Monomer, 단량체)로 사용된다.

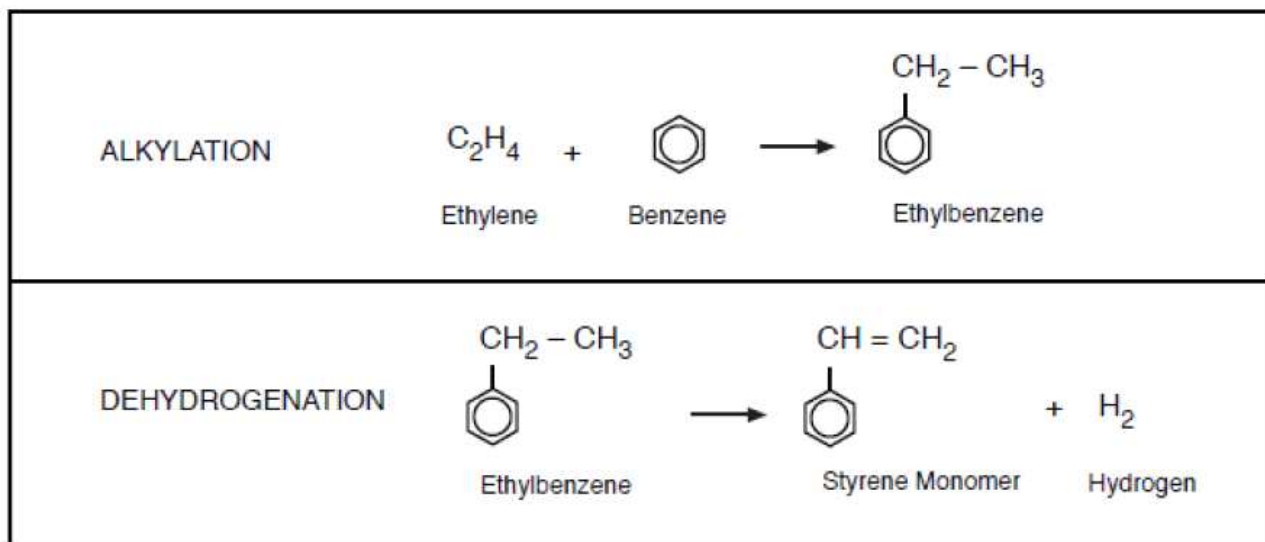
<표 1> 스티렌모노머의 물리화학적 특성

물질명 (CAS No.)	분자구조	끓는점	인화점	자연발화점	폭발범위	증기밀도 (공기=1)
Styrene (100-42-5)		146℃	31℃	480℃	0.9%~6.8%	3.6

- 스티렌모노머의 경우, 자유라디칼, 양이온, 음이온 그리고 배위 기구 등의 다양한 개시제를 이용하여 중합될 수 있으며 불순물이 없을 경우 열에 의해서도 중합이 일어날 수 있다.

1.2 스티렌모노머의 제조공법

- 스티렌모노머의 제조공법은 <그림1>과 같이 에틸렌과 함께 벤젠을 알킬화하여 에틸벤젠(EB)을 반제품으로 생산하여, 에틸벤젠(EB)에서 탈수소화를 거쳐 스티렌모노머를 제조하는 것이다. 이외에도 현재에는 에틸벤젠(EB)을 산화 및 탈수소화를 하는 방법 등 기술선에 따라 다양한 제조 공법들이 있을 수 있다.



<그림 1> 일반적인 스티렌모노머(SM)의 제조공법

2 스티렌모노머의 위험성

2.1 불안정성 위험성(Instability Hazards)

- 스티렌모노머는 중합방지제가 적정 비율 이하일 경우 자기중합이 가능하며, 중합반응으로 인한 발열로 인해 해당 설비의 온도와 압력을 상승시킬 수 있음. 스티렌모노머 저장 시 가장 일반적으로 사용되는 중합방지제는 TBC(4-tert-Butylcatechol)이다.

스티렌모노머의 저장온도는 21 °C (70 °F) 이하로 유지하고, 용존 산소 함량을 15 ~ 20 ppm으로 유지하면 중합화를 억제하는 데 도움이 된다.

2.2 반응 위험성(Reactivity Hazards)

- 스티렌모노머는 산화제, 과산화물, 강산, 등과 반응하며, 구리나

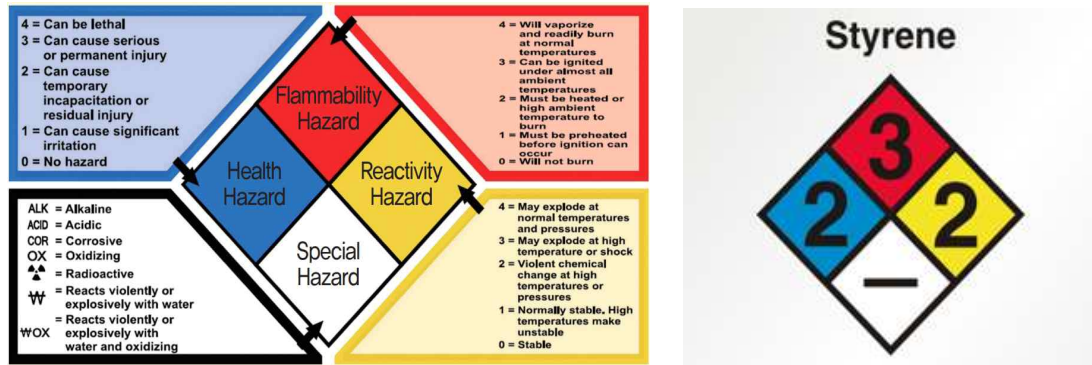
구리합금은 피해야 하며, 녹(rust)은 중합을 촉진시킬 수 있음. 또한 스티렌모노머는 열 중합 시 매캐한 증기를 내뿜으며, 불완전 연소 시 일산화탄소가 발생하는 특징을 가지고 있다.

2.3 자기중합(Self-Polymerization)

- 스티렌모노머는 중합방지제(TBC) 등을 사용하여 중합을 감소시키고 제어한다. 스티렌모노머는 주변 온도에서 서서히 중합화를 하며, 높은 온도에서는 중합방지제(TBC)와 용존산소가 고갈될 경우 급속하게 중합이 이루어 질 수 있다. 스티렌모노머의 중합은 290btu/lb(16.7 Kcal/mol)의 발열반응을 가지는 물질이다. 중합물이 발생할 때의 온도는 스티렌모노머의 비등점을 빠르게 초과하여 증기는 탱크 통풍구에서 격렬하게 분출되거나, 통풍구가 폴리머로 막히면 밀폐된 용기를 파열시킬 수 있는 과도한 압력이 발생할 수도 있다. 스티렌 모노머 내에 있는 중합방지제(TBC)의 함량은 정기적으로 관리되어야 한다. 스티렌모노머에서 중합방지제(TBC)를 혼합하기 위해서는 탱크 내용물을 순환시키는 방법 등을 사용한다.

중합화로 인한 반응폭주가 계속될 경우에는 중합방지제(TBC)를 0.5 wt% 농도까지 추가한다. 또한 톨루엔, 자일렌 또는 에틸벤젠을 희석하면 중합화가 느려지며, 탱크는 냉각, 물 분사 등에 의해 냉각시켜 온도를 낮추면 중합성도 느려진다. 열에 노출될 경우, 라디칼을 생성하면서 이로 인한 자기중합반응이 가능하며, 특히 고온(40~50 ℃이상)에서는 중합방지제(TBC)의 효과가 떨어져 과산화물의

생성으로 인한 반응 속도를 증가시켜 폭주 중합반응(Runaway polymerization)으로 이어질 수도 있다.



<그림 2> NFPA 704에 따른 스티렌모노머의 물질위험등급 분류

3 주요 사고사례

3.1 이상중합반응에 의한 저장탱크 상부로 대량 누출

- (개요) 2019.00.00. OOOO(주) SM공장 정제공정에서 부산물로 발생하는 혼합잔사유 저장탱크 내부에서 원인 미상의 이상중합 반응이 발생하여 저장탱크 상부 비상압력방출 맨홀로 SM혼합물이 대량 누출되는 사고가 발생하였다.
- (발생원인) 공정 이상 현상으로 발생한 기존보다 고농도의 스티렌 모노머 혼합물을 고온(50 ~ 60℃)상태로 저장탱크 내 장기간(약 6일) 보관하면서, 중합방지제의 활성이 점점 소멸되고 자기중합반응이 가속화되어, 결국 중합반응열 축적으로 인한 스티렌모노머의 폭주 중합반응이 발생하였다.



<그림 3> 사고발생설비(저장탱크)의 누출 장면

3.2 반응폭주 발생과 증기운 화재·폭발사고

○ (개요) 2011년 8월 17일(수) 14시 52분 경 울산광역시 남구 부곡동 소재 OO공장 PS(Polystyrene, 폴리스티렌) 제조공정에서 정기보수 후 시운전 중에 온도 제어 실패로 중합조의 반응폭주가 발생하였으며 압력상승으로 파열판이 파열되면서 파열판의 토출배관으로 다량의 유증기가 분출되어 증기운을 형성한 상태에서 증기운 폭발이 발생하고, 이어서 화재가 발생으로 OO공장 소속 근로자 O명과 원부재료를 납품하기 위해 방문한 OO소속 탱크로리 기사 O명이 부상을 입고 PS(Polystyrene) 제조공정이 반파된 사고이다.

○ (발생원인) 온도 제어 실패와 덤핑(Dumping) 투입 및 투입설비 부적절

- 중합조의 온도조절을 실패하여 반응폭주가 시작이 되었으며, 반응억제제인 에틸벤젠을 즉시 투입하여 반응폭주를 억제(덤핑(Dumping))하여야 하는데 에틸벤젠의 투입시점이 늦어 반응폭주를 방지하지 못했다.

- 에틸벤젠을 수동으로 투입하도록 되어 있어 비상시 신속히 에틸벤젠을 투입할 수 없었다.
- 또한, 중합조의 압력이 상승한 상태에서 에틸벤젠을 투입하는 시점에 에틸벤젠 투입펌프의 토출압력이 부족하여 반응폭주를 완화하는 덤핑(Dumping) 조치로 사용되는 에틸벤젠이 원활하게 투입되지 않았다.
- 파열판에서 발생한 다량의 반응기 내부의 배출물을 처리하는 설비가 적정하지 않았다.

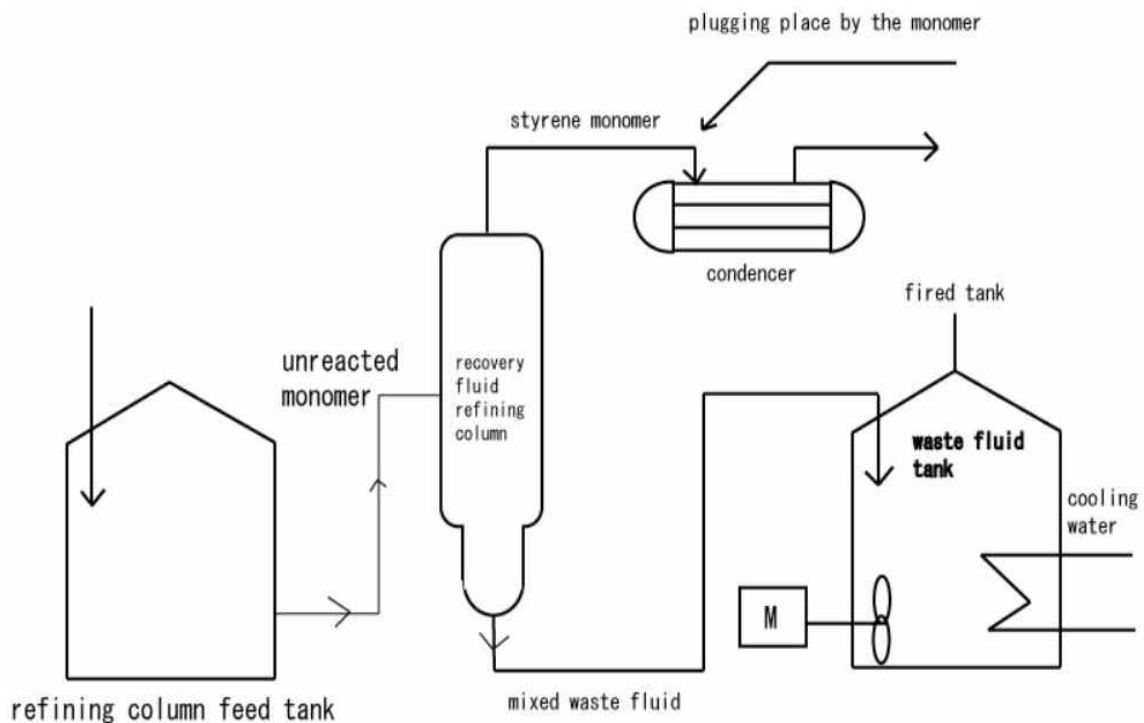


<그림 4> 사고발생공정 (PS 반응기)

3.3 이상중합반응으로 스티렌모노머 저장탱크 화재

- (개요) 1993년 9월 5일(일) 경 일본 오사카부 다카이시 소재의 OO공장에서 증류탑의 공정 이상으로 높은 온도의 폐 스티렌모노머를 폐유저장탱크로 이송하였으며 탱크 내부의 이상반응이 발생으로 폐유 탱크에서 백색 증기가 나온 뒤 탱크 과압에 의한 파손으로 지붕이 손상되었고 내용물이 뿜어져 나와 화재가 발생하였다.

- (발생원인) 스티렌모노머 회수 증류탑의 응축기의 막힘으로 냉각저하
- 반응되지 않는 스티렌모노머를 회수하기 위한 증류탑의 상부에 설치되어 있는 응축기의 막힘 현상이 발생하였으며, 그 결과 증류탑의 온도와 압력이 상승하여 정상운전보다 높은 온도의 스티렌모노머가 증류탑의 하부와 연결된 폐유저장탱크로 이동이 되어 이상화학반응으로 탱크의 온도와 압력이 상승하였으며, 폐 스티렌모노머가 누출이 되었다. 누출된 폐 스티렌모노머가 주변의 점화원에 의해 화재가 발생하였다.



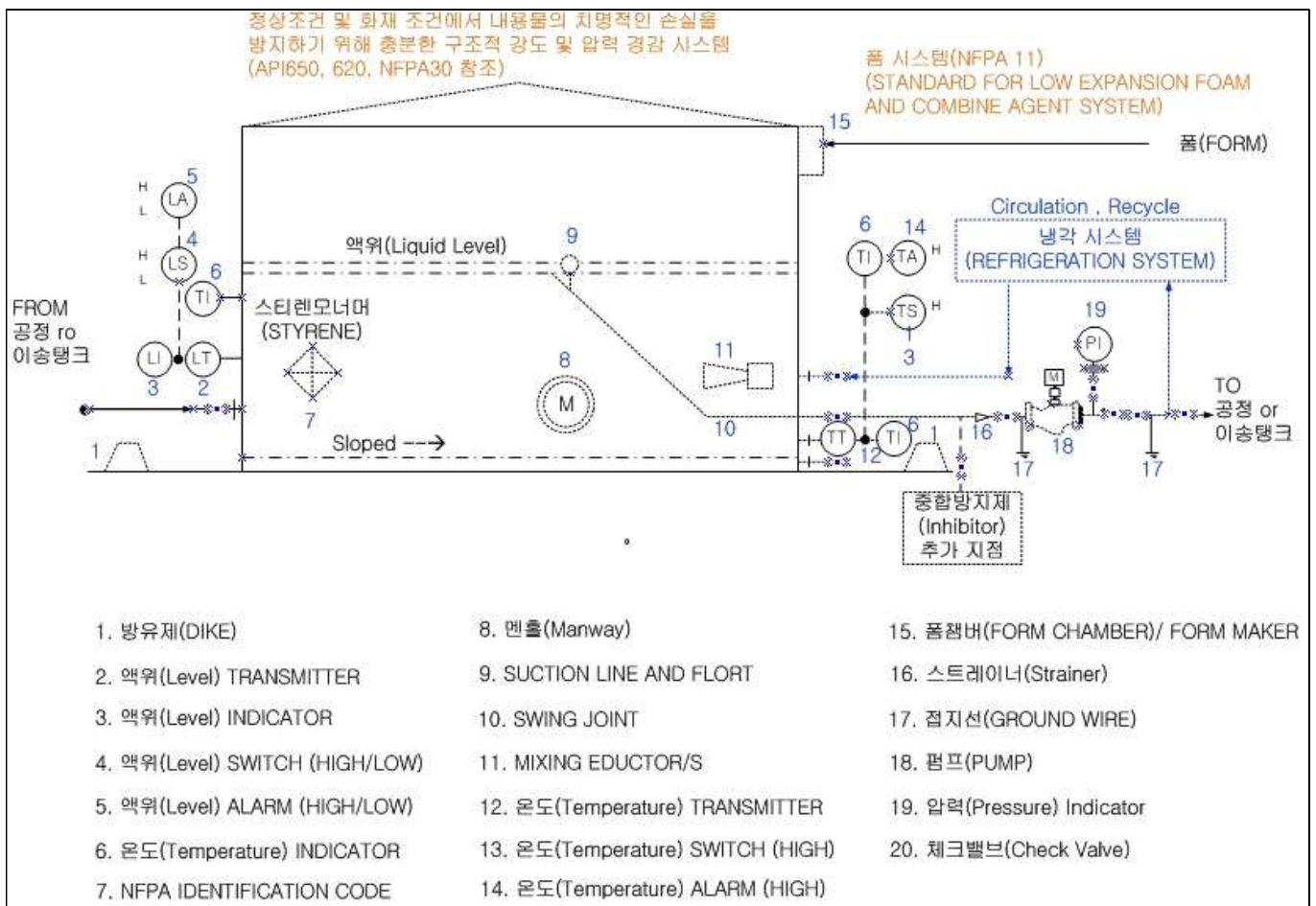
<그림 5> 사고발생 공정 (폐 스티렌모노머 탱크)

4 스티렌모노머의 저장

- 스티렌모노머는 반응성이 매우 높아 중합이 진행된다는 점이 다른 일반적인 방향족 화합물질과 다르며, 상온에서는 천천히 높은 온도에서는 빨리 중합이 된다.

중합을 가속할 수 있는 조건은 TBC 농도의 저하, 고온, 산, 과산화물, 산화제, 기타 촉매, 불충분한 용존 산소 등이다.

4.1 저장 탱크(Storage Tanks)



<그림 6> 일반적인 SM 탱크의 형상

- (SM 저장탱크 설계 고려사항) 스티렌모노머를 위한 대용량 저장

시설을 설계할 때는 특정 요인을 고려해야 한다. 화재 및 폭발 위험에 대한 가연성 액체에 대한 일반적인 예방 조치 외에도 중합 및 산화 현상을 일으킬 수 있는 조건이 발생하지 않도록 주의해야 한다. 탱크와 분배 시스템(Distribution system)은 자주 사용하지 않는 배관 및 펌프에 남아 있는 폴리머 잔류물로 인한 과도한 온도 및 오염을 제거하도록 설계해야 한다.

- (SM 저장탱크의 천장) 중합체 형성을 위한 공간을 줄이기 위해 내부 상부 구조가 적고 매끄러운 재질이어야 한다. 응축된 스티렌모노머의 증기가 축적 및 중합될 수 있는 공간을 제공할 수 있는 내부의 빔(Internal Beams), 배관, 틈새(Crevices)를 최소화 하고, 모든 내부 구조 연결부를 용접할 것을 권장한다.
- (SM 저장탱크의 재질) 구리(Copper), 구리합금 등은 반응중지제(TBC)와 반응하여 녹색을 띠는 오염물 및 스케일 발생을 유발할 수 있으며, 이는 스티렌모노머의 촉매로 작용할 수 있기 때문에 재질 선정에 유의해야 한다.
- (SM 저장탱크의 라이닝) 저장탱크의 라이닝(Linning)은 중합체의 발생 문제를 제어하는 데 효과가 있다고 입증되었다. 라이닝은 어떤 스케일 발생이나 산화 등을 예방할 수 있다. 단단하고 비다공성이며 비침투성의 매끄러운 표면을 통해 억제되지 않은 스티렌모노머 수증기의 응축물이 중합이 일어나기 전에 중합방지제가 첨가된 액위로 빠르게 되돌아가게 할 수 있다. 이러한 라이닝은 모두 비전도성이며, 최소한 저장 탱크의 하단부에는 전기적 접지를 제공하는 전도성 코팅을 입혀야 한다. 일반적으로 스티렌모노머 저장탱크에는 무기 아연 규산염 라이닝(Inorganic Zinc Silicate Linings)이 많이 사용되고 있다. 이와는 유사한 라이닝을 사용할 수 있으나, 라이닝 제조업체는 성능 및 적용 정보를 참조해야 하고 고무를 기반으로 한 코팅은 사용해서는 안 된다.

- (저장탱크의 개구부) 액면 위에 있는 지붕과 측면부의 개구부는 직경이 커야 하며, 개수는 최소한으로 유지해야 한다. 직경이 큰 개구부는 세정을 용이하게 한다.
- (저장탱크 내에 SM 투입) 저장탱크는 바닥이나 위에서 채울 수 있다. 위에서 채울 경우에는 정전기 방전을 방지하기 위해 탱크 내부에서 하단으로 라인을 확장하여야 하며, 주입구는 정전기 방지를 위한 조건을 만족해야 한다.
- (저장탱크의 순환) 저장탱크 내에 있는 스티렌모노머의 온도를 제어하고 시스템에 필요한 용존 산소를 유지하기 위해 새로운 스티렌모노머와 중합방지제 등을 추가할 때는 혼합을 용이함을 위해서는 순환(Circulation) 시스템[<그림6> 참조]이 권장된다. 탱크 내용물의 순환은 스윙 배관(Swing Pipe) 설계[<그림6> 10 참조] 또는 혼합 이덕터(Mixing Eductor)[<그림6> 11 참조]를 사용한다. 스윙 배관의 경우에는 움직이는 부동 스윙 배관을 통해 작동하므로, 항상 표면아래 일정거리까지는 수축이 된다. 온도가 높은 상부의 유체는 순환하고 탱크의 하부로 방출이 된다. 순환(Circulation) 시스템의 배출부의 탱크 내부에 혼합 이덕터(Mixing Eductor)를 설치하면 온도의 균일성을 향상시킬 수 있다.

또한, 입구배관과 출구배관은 서로 반대방향에 설치하는 것이 혼합에 도움을 줄 수 있다.
- (저장탱크의 관리) 탱크의 밸브 등은 막힘현상(Plugging)을 방지하기 위해 정기적인 유지보수가 필요하며, 스티렌모노머가 축적될 수 있는 개구부(벤트, 화염방지기의 플레이트 및 축적이 가능한 공간 등)는 중합체 축적을 제거 및 예방하기 위해 6개월마다 검사할 것을 권고한다.
- (누출, 화재시 경보장치) 외부 화재시 냉각이 가능하도록 화재 경보설비,

소화설비와 누출이 발생할 경우 신속히 감지할 수 있는 가스감지기 등을 설치해야 한다.

- (통기 시스템) 탱크의 통기 시스템(Breather system)은 증기의 방출을 최소화하도록 설계되어야 한다. 언로딩(Unloading) 배관은 평준화(Equalization) 또는 증기 회수 배관(Vapor Return Line)을 포함시켜 저장 탱크와 언로딩 차량(Unloading Car) 간에 증기를 교환해야 한다.

대형 저장탱크를 설계할 때, 통기 시스템(Breather System)의 중합에 의한 막힘으로 이상화학반응이 발생하여 내용물이 다량 누출될 경우 증기량을 충분히 처리할 수 있도록 통기설비를 설계하는 것은 비현실적이다. 따라서 올바른 중합방지제 및 산소 농도를 유지하고 탱크 온도를 제어하며, 탱크 내의 내용물에 대한 체류시간을 줄이는 것이 중요하다.

4.2 중합방지제(Inhibitor)

- (SM 중합방지제 물질) 스티렌모노머의 중합방지제로 주로 사용되는 것은 TBC(4-tert-Butylcatechol)이다.
- (SM 중합방지제 농도유지 표준) lyondellbasell에서는 TBC(4-tert-Butylcatechol)를 첨가하는 표준은 10~15 ppm 수준으로 제시하고 있다. 필요에 따라 더 높은 수준의 중합방지제 함량을 유지할 수도 있다. 스티렌모노머의 중합방지제의 고갈은 보관시간과 저장온도에 따라 달라진다.

따라서, 중합방지제로 사용되는 TBC(4-tert-Butylcatechol)는 정기적으로 모니터링(분석방법 ASTM D-4590 또는 육안 테스트 결과 사용 등)하며, 표준 하한을 벗어났을 경우 중합방지제의 함량을 준수시키는 관리가 되어야 한다.

○ (SM 중합방지제의 농도저하 요인) 스티렌모노머의 중합방지제의 농도저하에 대한 영향은 다음과 같다.

- | | |
|-------------|---------------------|
| 1) 온도 | 2) 탱크 내 보관기간(체류 시간) |
| 3) 용존산소의 농도 | 4) TBC의 혼합의 적정성 |

일반적으로 스티렌모노머를 장기간 보관할 경우에는 낮은 온도를 권장한다. <표 2>는 lyondellbasell에서 제시하는 스티렌모노머의 저장온도에 대한 최대 저장 시간 및 모니터링 빈도를 나타낸 것이다. 이 표에서 제시한 내용을 바탕으로 수개월의 장기간 보관을 할 경우에는 일반적으로 21 °C (70 F)를 유지해야함을 알 수 있다.

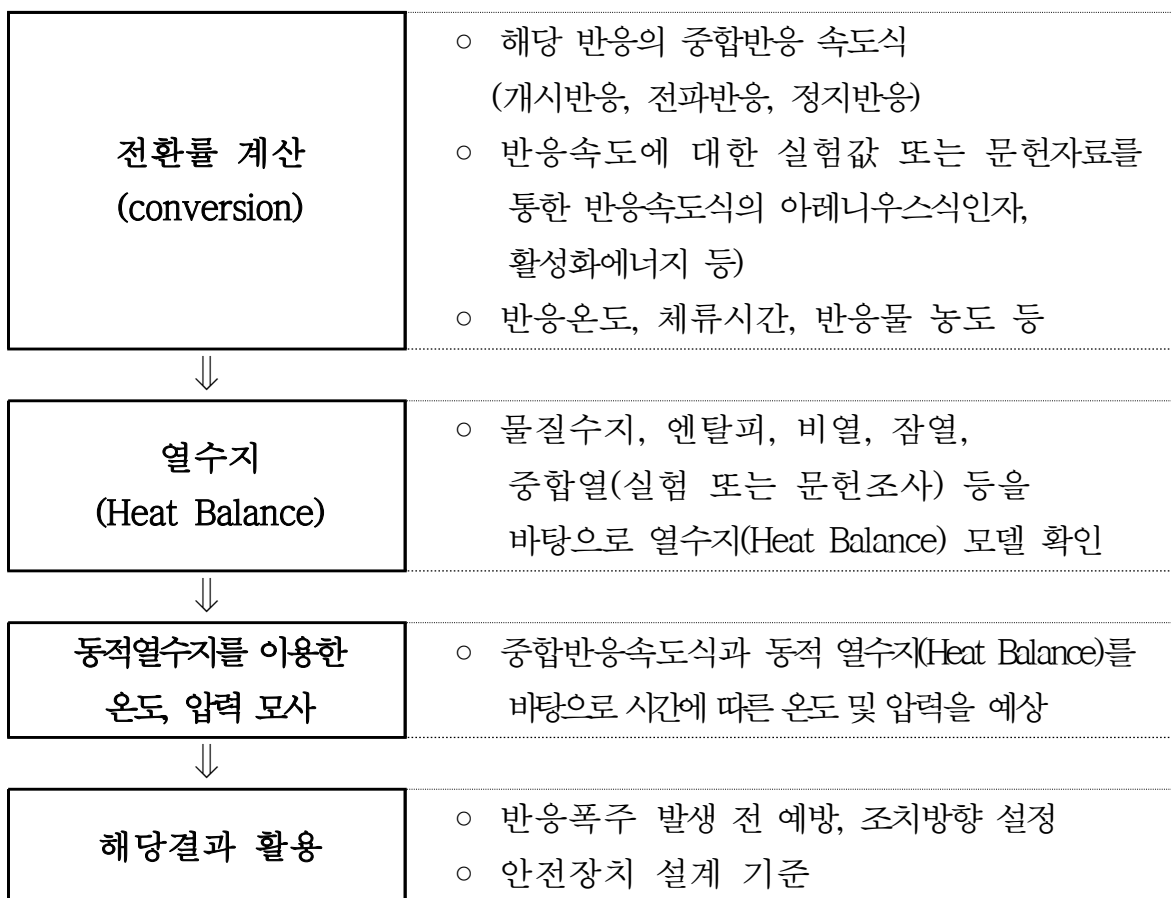
<표 2> 스티렌모노머의 저장시간

Temperature	Frequency of TBC Monitoring	Storage Time
35°C/95°F	Daily	3 days
29°C/85°F	Daily	2 weeks
24°C/75°F	Twice a week	5 weeks
18°C/65°F	Weekly	3 months
*TBC levels maintained at 15 ppm		

중합방지제인 TBC(4-tert-Butylcatechol)가 스티렌모노머 내에서 효과적으로 작용하기 위해서는 용존된 산소를 필요로 한다. 저장탱크에서 산소를 완전히 제거할 경우 용해된 산소가 제거되고 TBC가 효용성이 없어져 중합화로 갈 가능성이 크다. 다만, 정전기 사고 예방 등을 위해서 질소 보관 시스템을 도입해야 하며, 스티렌모노머의 중합을 억제하기 위해서는 저장탱크의 온도, 보관시간 등으로 보완해서 조절할 필요가 있다. 참고적으로 lyondellbasell에서는 스티렌모노머에 필요한 최소 용존 산소의 농도는 약 20 ppm을 제시하고 있다. 또한 스티렌모노머에 추가가 된 TBC는 탱크 내 적정한 순환 시스템으로 충분히 균일하게 첨가가 되어야 한다.

5.1. 모사(Simulation) 절차

- 이상 반응에 의한 온도와 압력을 예상을 하면 공정에 이상화학반응 등에 의한 반응폭주에 대한 예방 및 발생하였을 경우 조치방향을 판단할 수 있으며, 안전장치 설계 등에 이용할 수 있다.



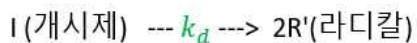
5.2. 전환률 계산

- 온도와 체류시간에 따른 스티렌모노머의 전환률을 계산하기 위해서는 라디칼 중합 단계에서 나오는 중합반응속도를 알아야 한다.

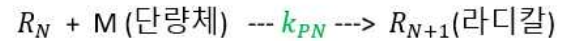
- 라디칼 중합을 하는 스티렌모노머는 개시반응(Initiation Reaction), 전파반응(Propagation Reaction), 정지 반응(Termination Reaction), 그리고 반응 속도론에는 영향을 주지 않는 사슬이동반응(Chain Transfer Reaction)으로 나누어서 설명할 수 있다.

<라디칼 중합단계>

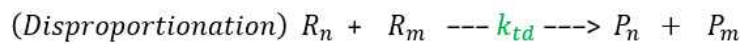
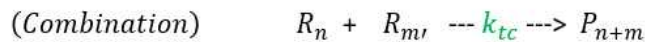
(1) 개시반응(initiation)



(2) 전파반응(Propagation)



(3) 정지반응(Termination)



- 위의 라디칼 중합속도론에서 다음과 같은 라디칼 중합반응 속도식이 유도되며, 아레니우스 속도상수식에 대한 문헌조사 또는 실험을 통해서 중합반응 반응속도식을 통한 전환률(Conversion)을 계산할 수 있다.

중합반응속도식

$$-r_m = k_p \left(\frac{r_i}{k_t} \right)^{1/2} M = k_p \left(\frac{2fk_d I}{2k_t} \right)^{1/2} M$$

Labels in the diagram:
 - Initiator decomposition rate constant (points to k_d)
 - Initiator concentration (points to I)
 - Initiator Efficiency (points to f)
 - Propagation rate constant (points to k_p)
 - Termination rate constant (points to k_t)
 - Monomer Concentration (points to M)
 - Polymerization rate (points to $-r_m$)

아레니우스 속도상수식(Arrhenius Equation)

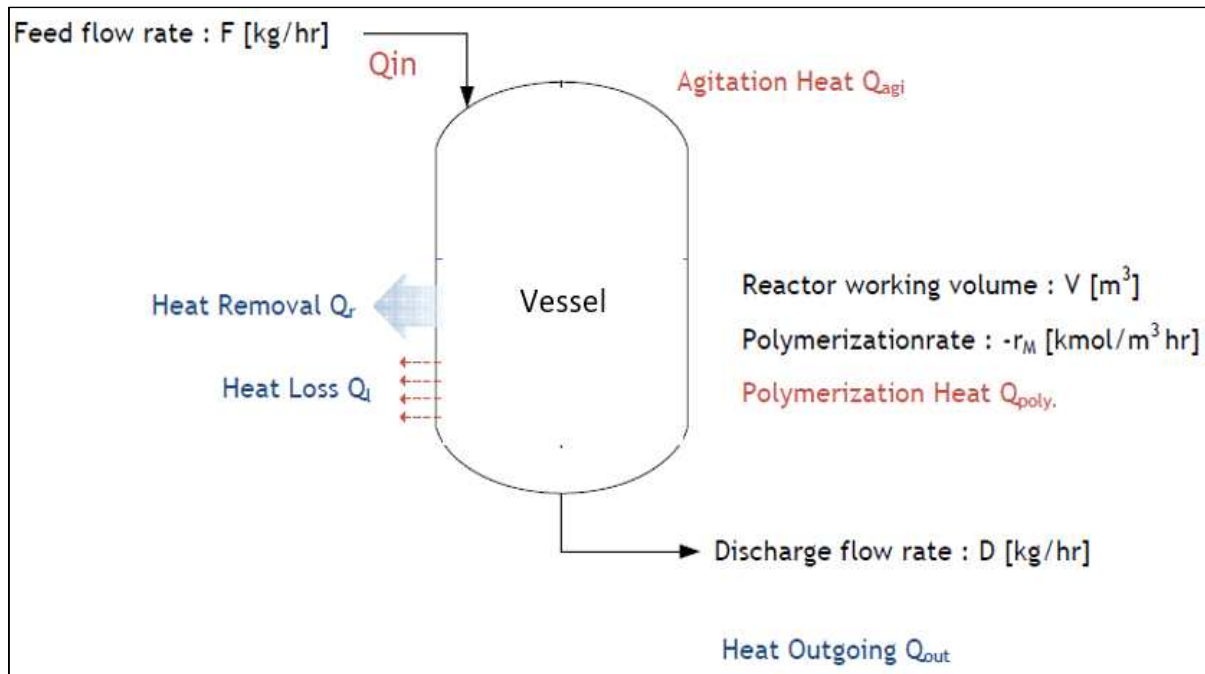
$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

rate constant	$k = A \exp\left(-\frac{E}{T}\right) \quad T(K)$	
rate constant	A	E
k_p	$3.78 (10^{10})$	3557
k_{t0}	$4.52 (10^{10})$	844
$2fk_d^{(1)}$	$8.46 (10^{18})$	16110

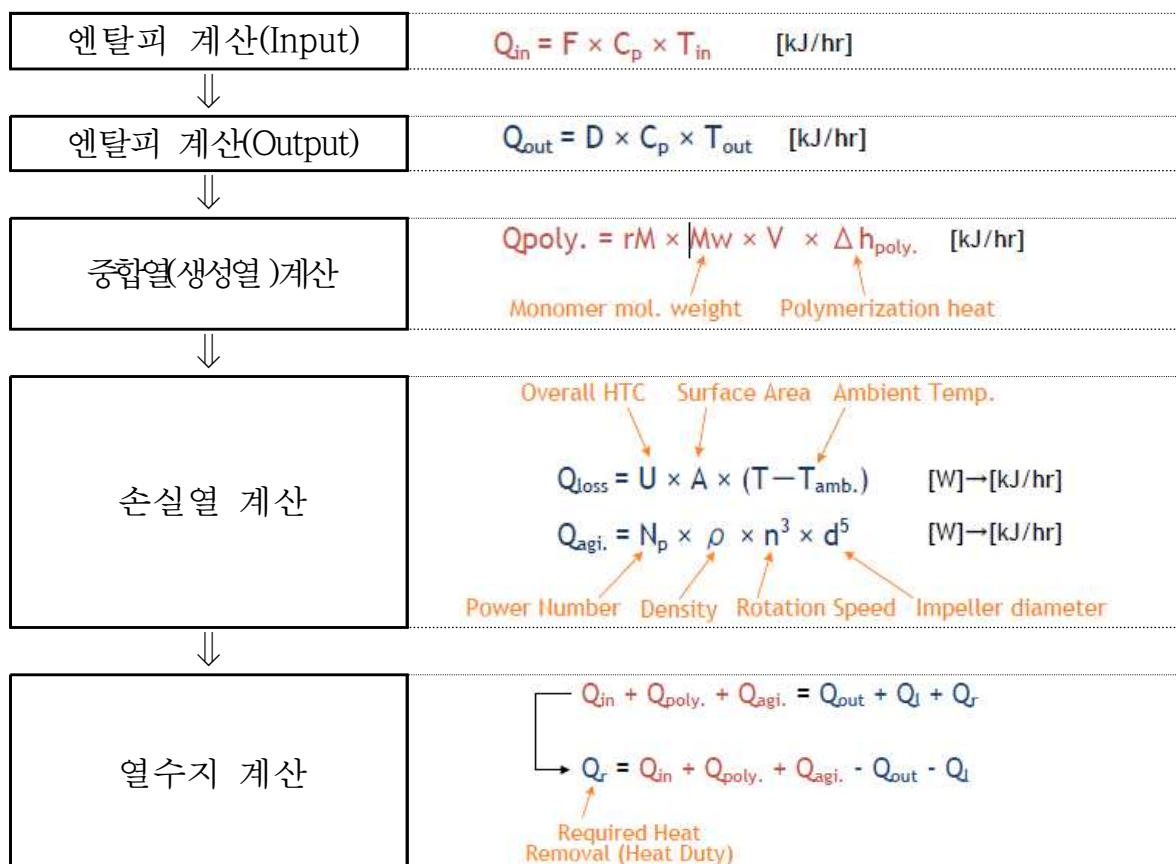
propagation termination
initiator decomposition

5.3. 열수지(Heat Balance)

○ 일반적 용기(반응기 포함)의 열수지의 기본 모델은 다음과 같이 계산한다.



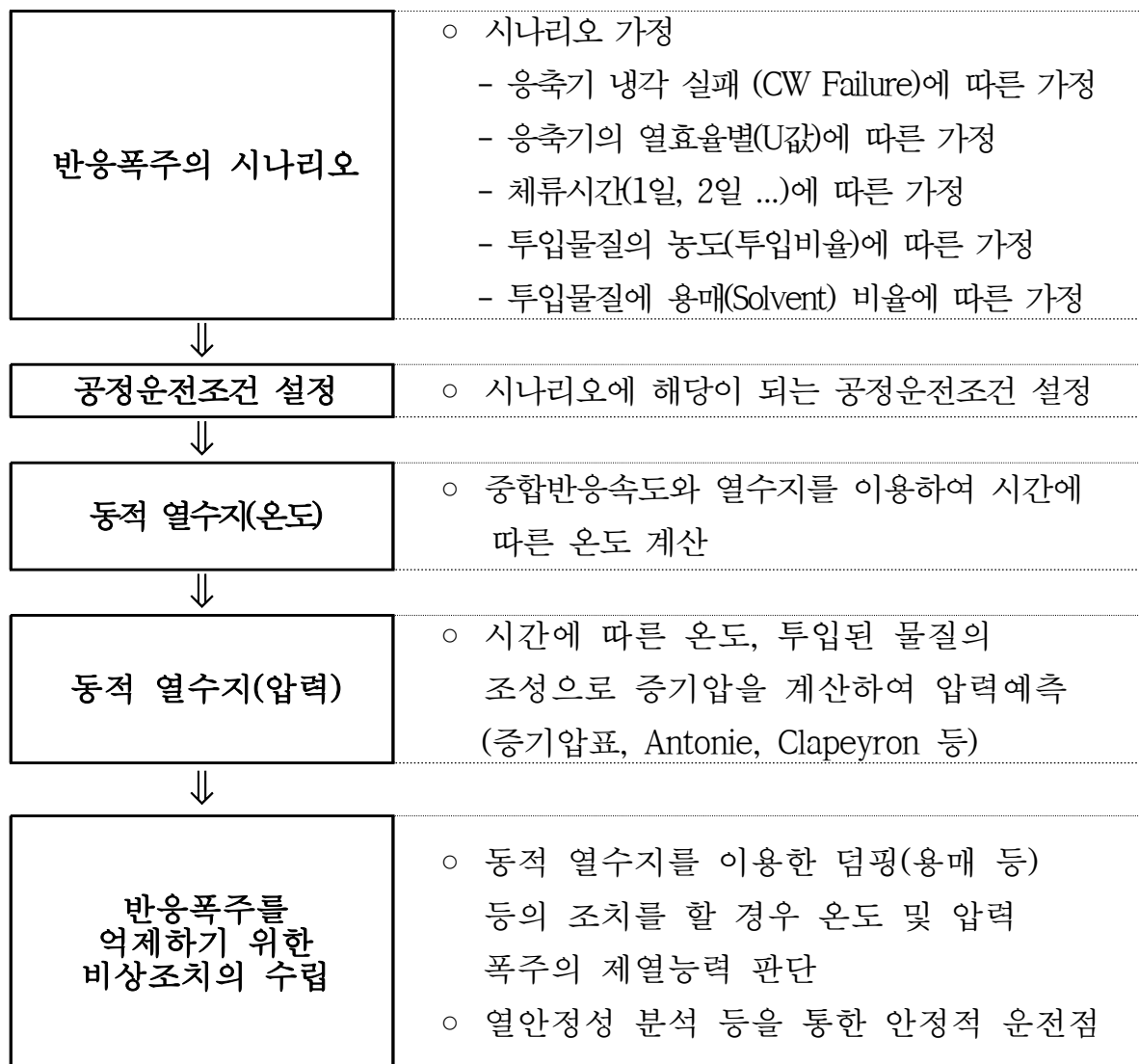
<그림 7> 일반적인 용기 기반 열수지 모델



- 반응기의 열수지의 중합열을 반영해서 산출된 제거열(Q_r)은 반응기가 별도의 열원 없이 중합온도를 유지하기 위해 필요한 열량으로 응축기 등의 별도의 냉각 장치로 제거해야 하는 열을 의미한다.

5.4. 동적 열수지(Heat Balance)를 이용한 온도, 압력 모사

- 폭주반응의 모사(Simulation)에 대한 절차는 다음과 같다.

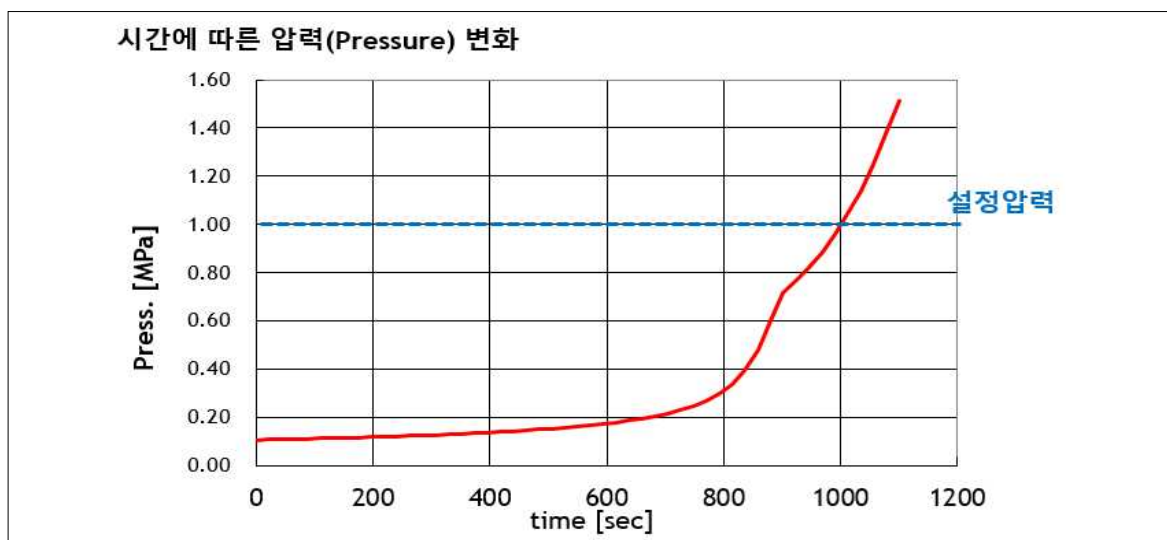


- 시나리오에 따른 동적 열수지에서 도출된 시간에 따른 온도를 밀폐 용기에서 압력으로 변환하기 위해서는 증기압(Vapor pressure)을 계산

하여 예상하며, 증기압을 구하는 방법은 공정모사 프로그램 등을 이용하거나, 증기압곡선, 증기압 관련 수식을 이용하여 계산할 수 있다.

Clapeyron	$\log P = A - \frac{B}{T}$	→ 비점에서 임계점까지 정확도는 양호함.
Antoine	$\log P = A - \frac{B}{t + C}$	→ Tr = 0.75까지 정확도는 높음 (2000 Torr까지)
Riedel	$\log P = A + \frac{B}{T} + C \cdot \log T + D \cdot T^6$	→ 3중점에서 임계점 전역까지의 정확도 양호
Frost-Kalkwarf	$\log P = A + \frac{B}{T} + C \cdot \log T + D \cdot \frac{P}{T^2}$	→ 임계점 부근의 정확도를 개선함
Miller	$\log P = A + \frac{B}{T} + C \cdot T + D \cdot T^2$	

- 위의 계산 절차에 의해 예상한 모사의 예시는 다음과 같으며, 결과에서 얻어낼 수 있는 조건은 냉각조건이 실패할 경우 어느 정도의 경과시간이 지나면(예: 1000초 후) 해당 용기의 설정압력에 도달한다는 것을 알 수 있으므로, 반응폭주 시나리오에 따른 비상조치(Trouble Shooting) 등의 방향을 수립할 수 있다.



<그림 8> 반응폭주에 의한 압력 모사 (예시)

6.1 취급 · 저장설비의 적정 온도 유지관리

- 스티렌모노머는 흐름이 없이 정체되는 경우, 빛 또는 열에 의한 온도 상승으로 인해 자기중합반응 발생할 위험이 있으며, 특정 온도(약 65℃) 이상에서는 제어할 수 없는 폭주중합반응이 일어날 수 있는 것으로 알려져 있어, 취급·저장 시 설비 내부의 적정 온도 관리가 매우 중요하다.
- ① 설비 내부 온도를 적정 수준(약 15℃)으로 유지할 수 있도록, 냉각 기능(예. Cooling inner coil 등)을 갖춰 폭주중합반응이 발생할 위험을 없게 하여야 한다.
- ② 설비 내 온도 상승 시, 이를 조기에 감지할 수 있도록 주기적인 온도 모니터링을 실시하여야 한다.

6.2 중합방지제 농도 유지관리

- 중합방지제는 스티렌모노머의 취급·저장 기간 동안 스티렌의 분해와 중합에 의한 고분자 생성을 막기 위해 첨가되어야 하며, 적절한 수준의 농도가 유지될 수 있도록 주기적으로 관리하여야 한다.
- 설비 내부 자기중합반응 발생 시, 이를 억제하기 위한 긴급 중합 방지제 투입 설비를 구성해야 한다.

6.3 고농도의 스티렌모노머 저온 관리 및 체류시간 저하

- 폐 스티렌모노머(Re-SM) 탱크의 특성상 점도가 높아서 이송문제 등을 해결하기 위해 해당 탱크의 온도를 50 ~ 60 ℃로 관리한다.

다만, 제조공정의 증류탑, 응축기 등의 공정이상 발생하여 정상 운전조건보다 고농도의 스티렌모노머가 탱크 내로 투입이 될 경우에는 냉각기(Cooler)등을 통해 저온으로 탱크에 저장을 하는 설비를 갖추고, 낮은 온도로 유지되는 고농도의 스티렌모노머를 저장 탱크에서 보관하는 기간(체류시간)을 저하시키는 등의 관리를 통해 이상화학반응의 가능성을 줄여야 한다.

6.4 반응폭주에 대비한 안전운전계획, 비상조치 수립

- 스티렌모노머는 상온에서도 천천히 자기중합반응이 진행될 수 있으며, 온도가 증가할수록 반응속도도 빨라진다. 또한 이물질의 혼입(산, 과산화물, 염화철 등), 탱크 내부의 녹(rust)등에 의해 중합이 개시될 수 있으며, 순환이 잘 되지 않고 정체될 경우에도, 중합방지제의 농도가 낮은 부분에서 중합반응이 일어날 수 있다.
- 지속적인 중합반응으로 인해 방출된 열에 의해 결국 제어할 수 없는 폭주 중합반응이 발생할 수 있으므로, 이를 사전에 예방하기 위해 반응폭주를 모사한 결과를 바탕으로 안전운전계획 및 비상조치계획을 면밀히 검토해야 한다.
 - ① 스티렌모노머의 물질 위험성을 고려한 위험성평가를 실시해 제조공정과의 연관성 등을 고려하여 잠재적 위험을 도출하고, 설비 및 운영 절차의 개선 방안을 강구하여야 한다.
 - ② 스티렌모노머 취급·저장설비의 시운전, 정상운전, 비상시 운전 등 각 상황별 운전절차 및 조치사항에 대해 상세한 안전운전절차를 작성하여야 한다. (고농도의 스티렌모노머가 폐 스티렌모노머 탱크로 이송이 될 경우 냉각 조치, 체류시간 저하 조치 등)
 - ③ 반응폭주가 발생할 수 있는 시나리오를 정해, 반응폭주를 사전에

모사하여, 해당 반응폭주가 발생하였을 경우 이를 억제하기 위해 차가운 용매(에틸벤젠 등)의 덤핑 조치로 압력을 완화하거나, 다른 용기로의 이동 및 냉각 추가 조치, 사고 유형 및 피해규모를 검토하여 가상사고 시나리오 및 대응절차 등을 작성하여, 사고 발생 시 피해를 최소화하기 위한 비상조치계획 등을 수립해야 한다.

- ④ 공정운전자 및 정비작업자 대상으로 스티렌모노머의 물질 위험성, 안전운전절차 등에 대한 주기적인 교육훈련을 실시하여야 한다.