



페놀폼(PF) 단열재 제조공장 반응기 폭발사고

- | | |
|------------------|----------------------|
| I. 사고개요 / 4 | V. 동종사고 예방대책 / 30 |
| II. 사업장 현황 / 5 | VI. 사고로부터 얻은 교훈 / 40 |
| III. 사고분석 / 14 | VII. 유사 사고사례 / 42 |
| IV. 사고발생 원인 / 28 | VIII. 참고자료 / 43 |

용어설명

01. 페놀 수지(Phenolic resin)

페놀수지는 페놀모노머와 포름알데히드의 부가반응과 축합반응을 통하여 합성되는 열경화성 수지로, 중합 시 많은 열이 발생되며, 이로 인한 높은 열축적과 온도 상승으로 인하여 폭주반응의 위험성이 매우 높은 특성을 가지고 있다.

페놀수지의 한 종류인 레졸형 페놀수지(레졸 수지)는 포름알데히드의 페놀모노머에 대한 몰비(F/P)가 1.0~3.0이고, 자체 반응기(Methylol)를 가지고 있어 열 또는 산경화제를 투입하면 경화가 된다.

02. 파열판(Rupture Disc)

밀폐된 용기, 배관 등의 내압이 이상 상승하였을 경우, 입구 측의 압력이 설정 압력에 도달하면 판이 파열하면서 용기 내 유체가 분출이 되어 용기의 파괴를 막을 수 있도록 제조된 얇은 금속판의 안전장치이다.

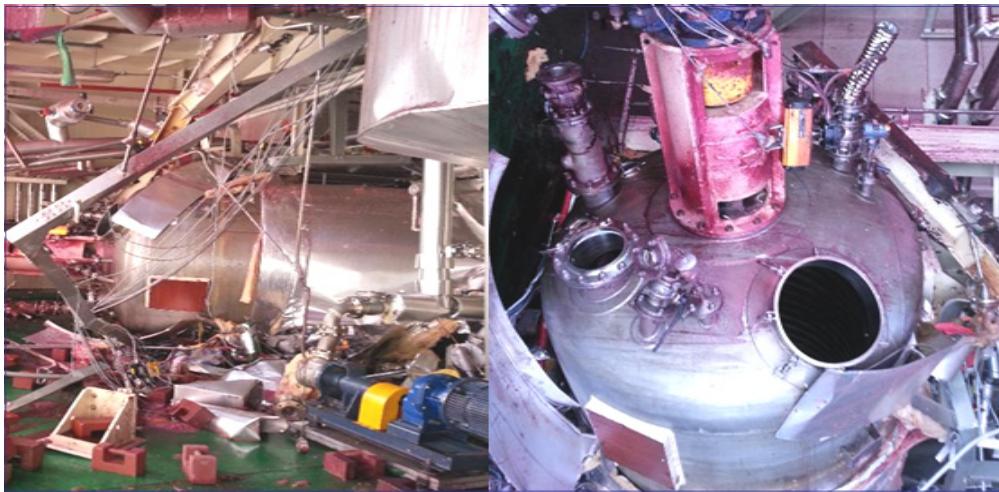
03. 폭주반응(Runaway reaction)

발열반응이 일어나는 반응기에서 온도 등이 제어가 불가능한 상태로 개시가 되어 상승된 온도는 반응속도를 증가시키고, 증가된 반응속도는 반응열 발생속도를 증가시켜 반응기의 제열(냉각 능력 등)이 실패하여 온도 및 압력이 급격히 상승하는 현상이다.

I

사고개요

2015년 9월 4일(금) 청주시 소재의 OO(주)에서 페놀수지 원료인 페놀모노머와 파라포름알데히드의 부가반응 중 촉매($\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$, 수산화칼륨 수용액)의 투입 작업오류로 반응기 내에서 폭발반응이 일어나면서 내부 압력이 증가하여 반응기 파손 및 공정설비, 공장건물이 파손된 사고가 발생하였다.



[사진 1] 사고 발생 반응기

인명피해

- 없음

물적피해

- 반응기 및 주변 건축물 파손

II

사업장 현황

OO(주)는 인조대리석, 페놀폼(PF) 단열재인 페놀수지 등의 건축자재를 제조하는 사업장으로 청주공장에는 4개의 공장동과 3개의 창고동, 2개의 사무동으로 구성되어 있다.

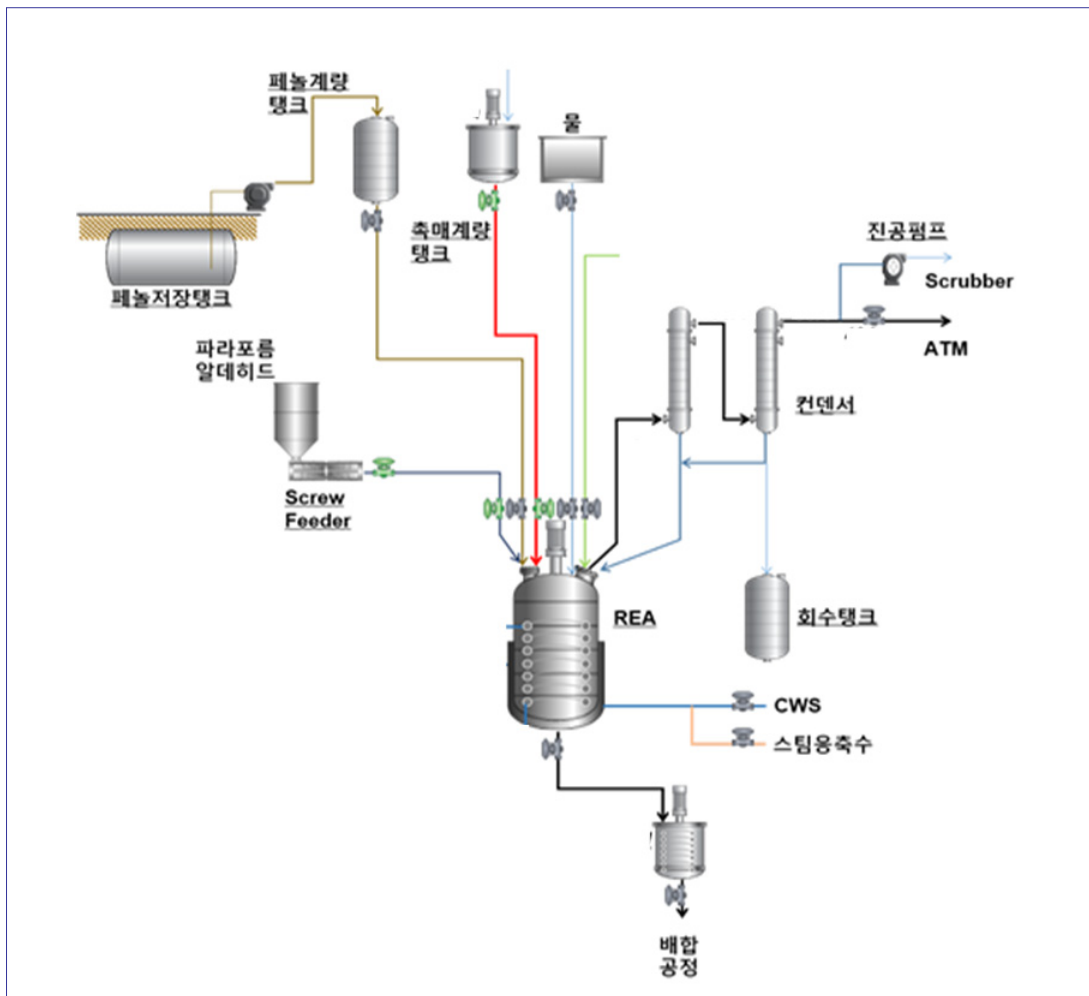


[그림 1] 사고 발생 공장모습(당시)

1. 시설현황

페놀폼(PF) 단열재 제조공정 설비 현황

페놀폼(PF) 단열재 제조공정은 페놀저장탱크 및 계량탱크, 촉매(수산화칼륨 수용액) 계량탱크, 파라포름알데히드 버퍼호퍼 및 스크류 피더, 반응기, 컨덴서(응축기), 회수 탱크, 배출물의 처리설비인 스크러버(Scrubber)로 이루어져 있으며, 반응시킨 후 발포·양생·가공 시설을 거쳐 제품을 생산한다.



[그림 2] 페놀폼(PF) 단열재 제조공정 중 설비개략도

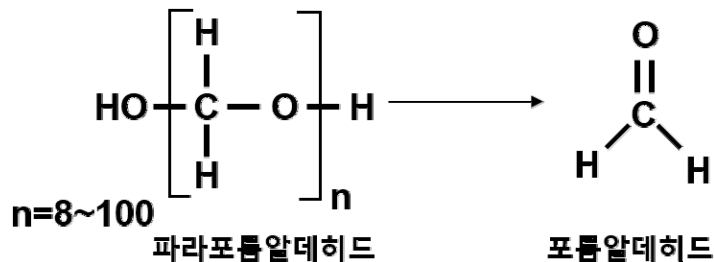
2. 위험물질목록

1) 유해·위험물질 목록

물질명	CAS No.	증기압(mmHg)	비점(℃)	인화점(℃)
페놀 (Phenol)	108-95-2	0.35 (25 ℃)	101	79
파라포름알데히드 (Para-Formaldehyde)	30525-89-4	<1,200 (25 ℃)	자료없음 (1기압에서 전환)	71
포름알데히드 (Formaldehyde)	50-00-0	3,890 (25 ℃)	-19	85
수산화칼륨 (Potassium Hydroxide)	1310-58-3	자료없음	1,324	(불연성)

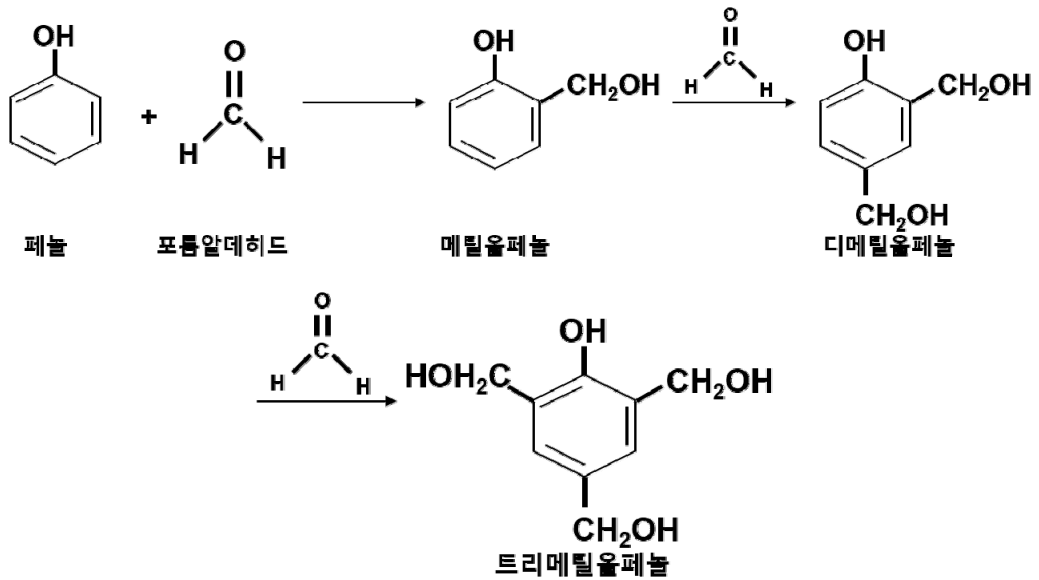
2) 반응식 및 반응열 (부가반응)

- 페놀폼(PF) 단열재 생산공정은 페놀수지를 생산하는 공정으로, 반응 메커니즘은 부가반응과 축합반응이 있으며, 사고가 발생한 반응은 부가반응이다.
- 파라포름알데히드는 반응조건에서 포름알데히드로 전환이 된다.



• 페놀(PF) 단열재 제조공장 반응기 폭발사고 •

- 부가 반응은 페놀과 파라포름알데히드에서 전환된 포름알데히드가 염기성 촉매 (수산화칼륨 수용액)의 조건하에 메틸올페놀 등을 생성하는 반응으로, 총반응열 (누적)은 약 110만 kcal이다.



3. 설비목록

1) 장치 및 설비 명세

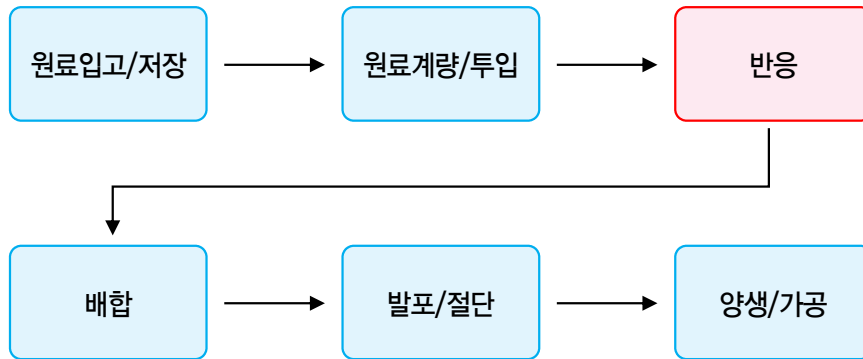
명칭	구분	용량	압력(MPa)		온도(℃)		재질	사용두께 (mm)	취급 물질
			운전	설계	운전	설계			
반응기	본체 (Shell)	10 m ³ ID 2 m H 3 m	△	F.V. ~ 0.19	△	130	A240- 304L	12	반응물
	자켓 (Jacket)	-	△	0.2	△	133	A240- 304L	10	냉각수, 스팀
	코일 (Coil)	-	△	0.3	△	130	STS304	3	냉각수

2) 안전밸브 및 파열판 명세

명칭	파열 압력	정격용량	노즐크기 (In/Out)	시트내경
안전밸브	0.1 MPa	94 kg/hr	25A / 25A	19 A

4. 공정 설명

페놀폼(PF) 단열재 제조공정



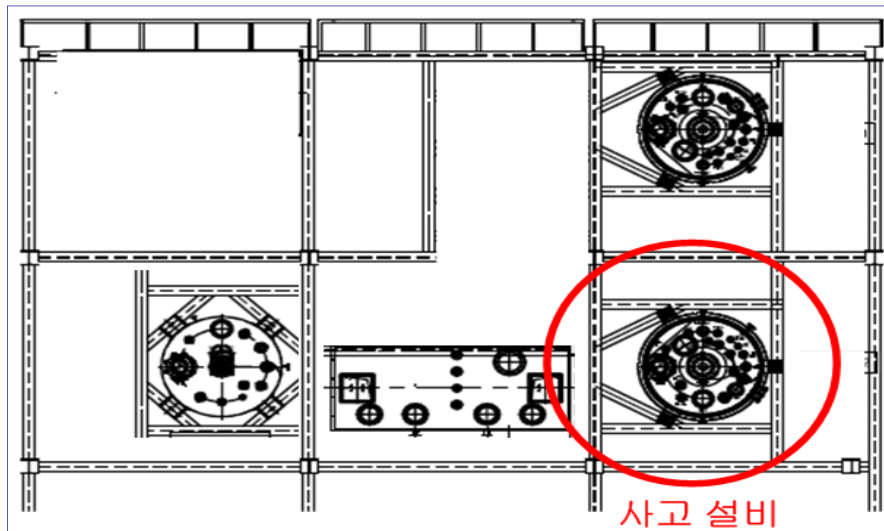
공정	공정 설명
원료 입고/저장	페놀모노머 탱크에 원료를 입고 및 저장
원료 계량/투입	페놀모노머, 촉매를 일정량 계량한 후 반응기에 투입
반 응	페놀모노머와 촉매(수산화칼륨 수용액), 파라포름알데히드를 원료로 하여 일정시간 반응을 시켜 페놀수지를 제조
배 합	페놀수지에 첨가제(발포제, 경화제 등)를 투입 후 배합
발포/절단	경화로를 통과하여 페놀수지를 발포시켜 제품을 성형 및 절단
양생/가공	제품을 숙성시키는 양생과 사면을 트리밍(Trimming)하는 가공 실시

5. 설치 배치도

1) 설치 배치

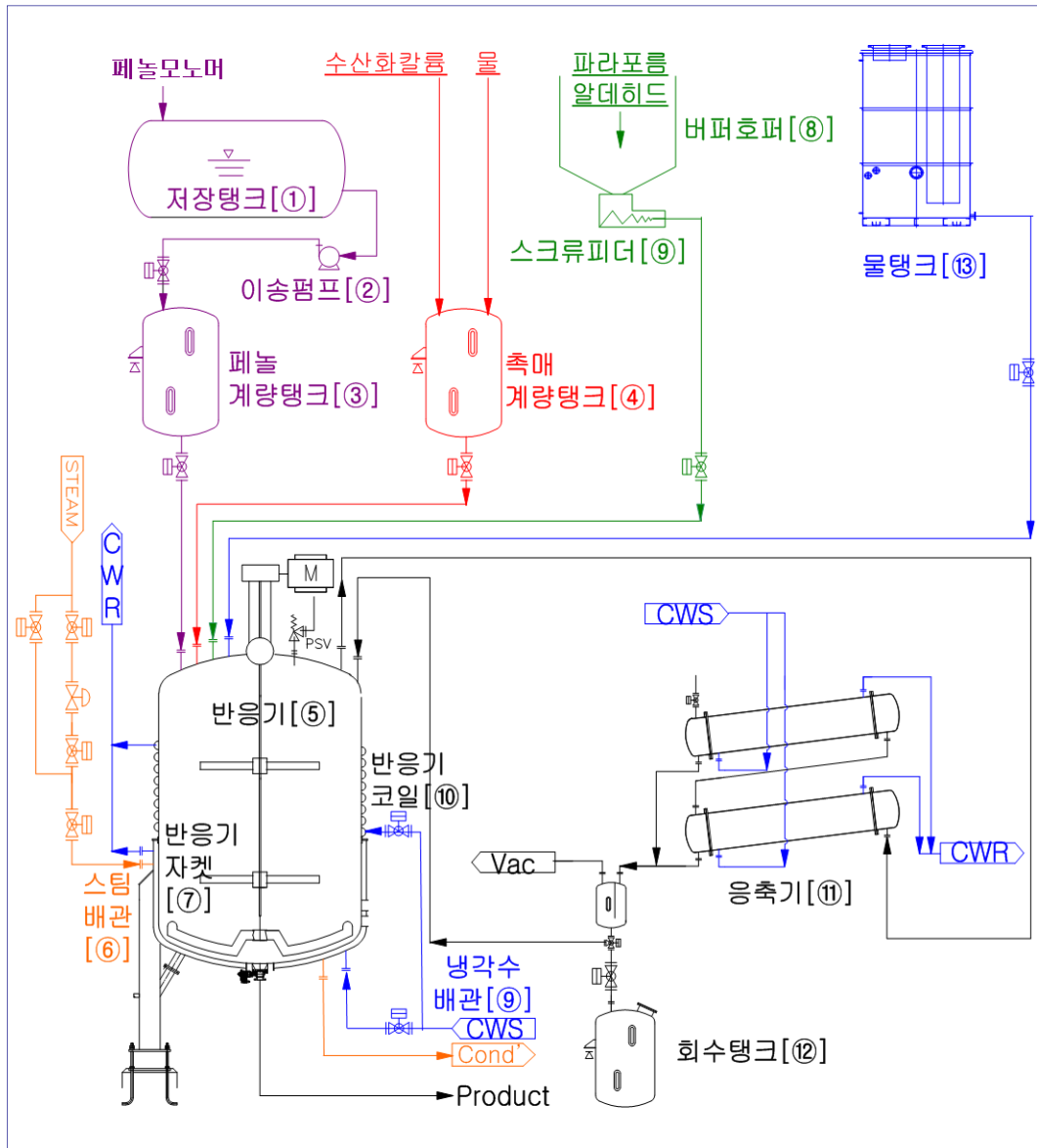


[그림 3] 사업장 평면도



[그림 4] 사고 설비 평면도

2) 운전계통 설명



[그림 5] 정상적인 페놀수지 공정도

운전상황 설명

페놀모노머를 저장탱크[①]에서 이송펌프[②]로 페놀계량 탱크[③]에 이송 후, 반응기[⑤]에 페놀 모노머 투입한다.

촉매계량탱크[④]에 염기성 촉매인 수산화칼륨과 물을 넣어 혼합을 한 후 반응기[⑤]에 촉매[혼합된 수산화칼륨 수용액]를 투입한다.

스팀 배관[⑥]을 반응기 자켓[⑦]에 스팀을 투입하여 반응기의 온도를 승온한다.

파라포름알데히드(고상)를 버퍼 호퍼[⑧]에 투입 후 스크류피더[⑨]를 통해 조금씩 반응기[⑤]에 투입하면서 반응시키고, 발생한 반응열은 냉각수 배관[⑩]을 통해 반응기 자켓[⑦] 및 코일[⑪]에 투입을 하여 제열(온도를 일정하게 유지)시킨다.

반응온도 조건에서의 상평형에 의해 발생한 증기(Vapor)는 응축기[⑫]를 통해서 응축시킨 후 회수 탱크[⑬]에 자연압력을 통해 이송시킨다.

비상시에는 상부의 물탱크[⑭]는 이상반응 진행 시 자연압력을 통해 밸브를 열어 반응기에 넣는다.

III

사고분석

1. 사고 발생 과정

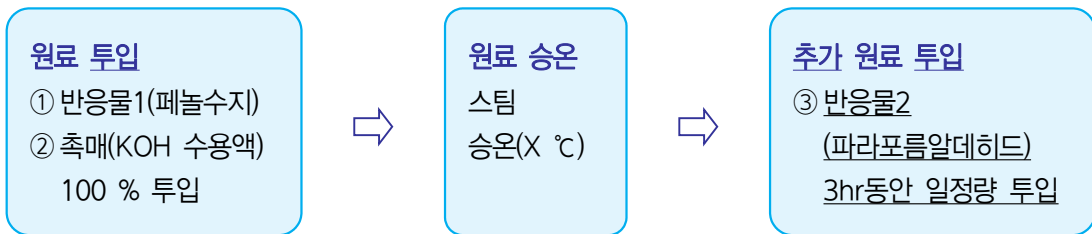
시 간	작업 현황
(9/4) 07:00경	페놀수지를 제조하기 위해 페놀 계량기에 담겨져 있는 페놀모노머를 반응기에 투입
07:05경	촉매계량탱크에 미리 혼합된 촉매(수산화칼륨 수용액)를 반응기에 투입한 후 승온을 시작
07:58경	페놀수지와 촉매가 있는 상태에서 반응기 승온이 완료되었으며, 스크류피더를 통해 파라포름알데히드를 투입
10:00경	운전자(A)는 촉매계량탱크에 촉매(수산화칼륨 수용액)가 전량 투입되지 않고 전체 투입량의 30 %가 남아있는 것을 확인
10:07경	운전자(A)는 파라포름알데히드의 투입(2/3 진행)을 중단하고, 촉매(수산화칼륨)의 잔량(30 %)을 일시에 투입
10:08경	반응기의 온도가 지속적으로 상승하면서 온도가 H 설정값에서 알람이 울렸고, 운전자(A)는 비상용 물을 투입하기 위해 밸브를 열어 반응기에 물을 긴급 투입
10:09경	정상 운전온도보다 20 ℃ 높이 상승하였으며, 반응기 내부에서 압력을 해소하지 못하고 폭발반응이 일어나, 연결된 배관들이 파손되면서 폭발의 반동으로 반응기가 주변 건축물에 피해를 주면서 하부로 추진 낙하

2. 사고원인분석

1) 촉매 투입 순서 오류로 인한 과압 발생

- 촉매 투입 밸브 고장으로 적은 양의 촉매가 투입이 되었으며, 운전자의 판단 오류로 반응기에 투입하지 않은 촉매의 잔량을 순서에 맞지 않게 일시에 투입하여 반응기 내에 미반응물로 남아있는 포름알데히드의 증기압에 의해 과압 발생

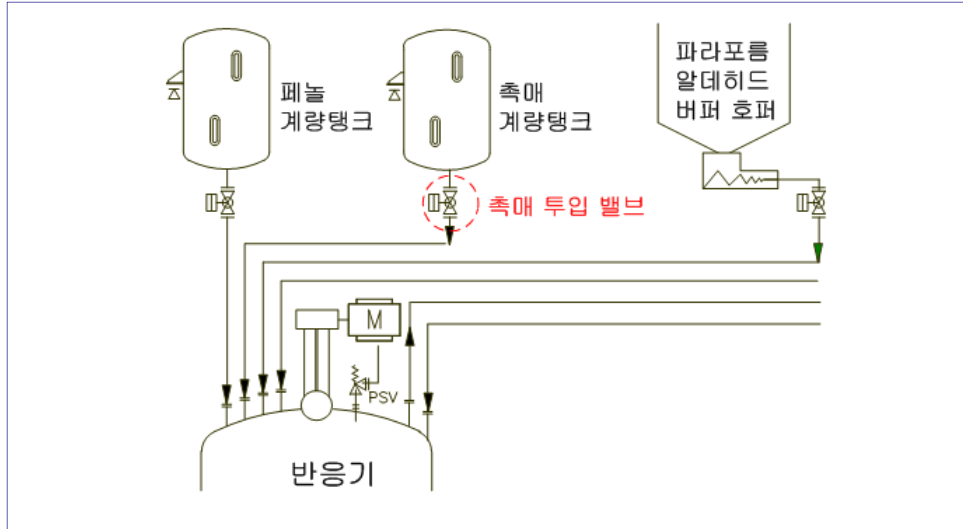
페놀수지를 제조하는 부가반응의 정상적인 투입 순서는 다음과 같다.



① 폭주반응이 일어나기 전 운전 상황은 다음과 같다.

i) [운전상황] 촉매 투입 밸브 고장 미인지

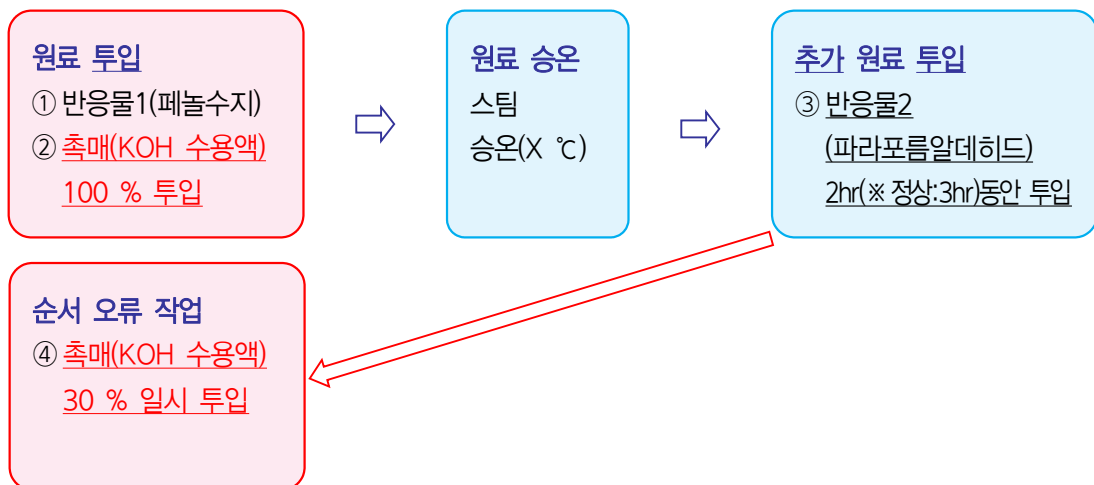
촉매(수산화칼륨 수용액)는 승온 전에 일시에 넣어야 하나, 촉매가 70 % 투입되는 시점에 밸브 고장으로 촉매의 투입이 멈추었으며, 작업자는 이를 인지하지 못하고, 다음 단계인 승온 및 파라포름알데히드를 투입을 완료했다.



[그림 6] 촉매 투입 밸브의 위치

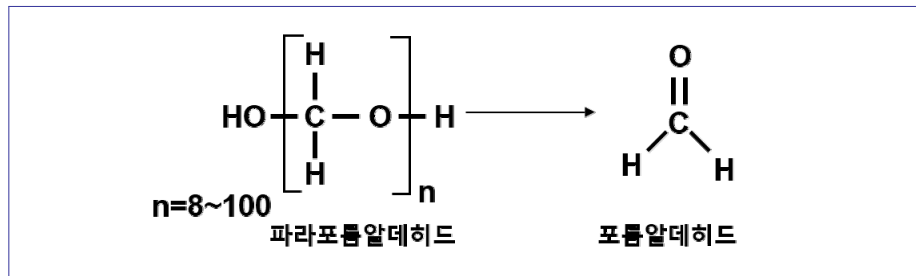
ii) [운전상황] 촉매 투입 순서 오류

파라포름알데히드 투입을 완료한 상태에서(2시간 진행, 전체 투입량의 2/3 진행함) 작업자는 평소 대비하여 반응물이 떨어짐을 인지하고, 현장확인 결과 촉매가 30 % 덜 투입되었다는 점을 확인하였고, 잔량으로 남아있는 촉매(잔여량 30 %)를 일시에 투입을 실시했다.

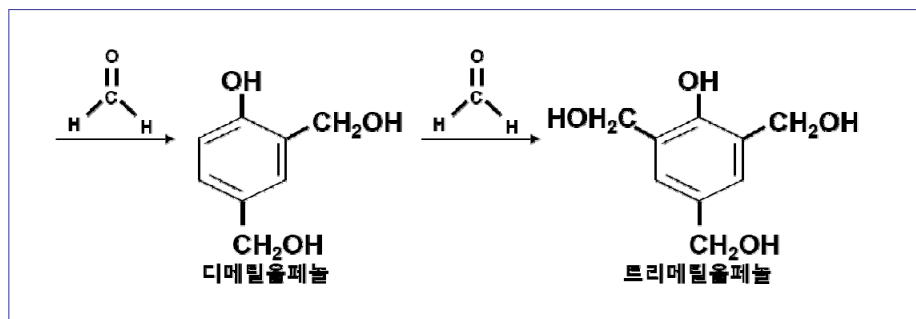
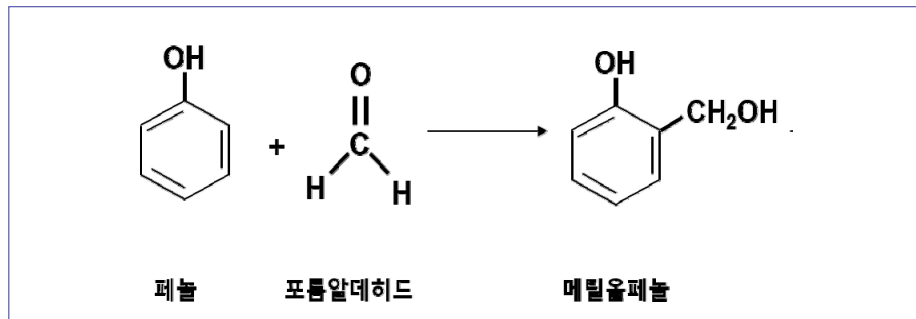


② 반응기의 폭주반응을 일으킨 부가반응은 다음과 같다.

- i) 승온된 반응물1(페놀)과 촉매(수산화칼륨 수용액) 준비
- ii) 낮은 투입속도로 파라포름 알데히드를 투입
- iii) 투입된 반응물2A(파라포름알데히드)는 반응물2B(포름알데히드)로 전환



- iv) 낮은 속도로 투입이 되는 파라포름알데히드에서 전환된 소량의 반응물2B(포름알데히드)는 한계반응물로 과량의 반응물1(페놀)과 온도 및 촉매에 의해 반응



③ 반응기의 과압 발생의 메커니즘은 다음과 같다.

[촉매 1차 투입] 초기 촉매 투입량의 부족(70 % 투입)으로 반응을 저하가 발생한 결과 일정량의 미반응된 반응물1(페놀)과 반응물2A(파라포름알데히드)가 반응기 내에 잔류하게 되었다.

[촉매 2차 투입] 부족한 촉매(30 % 투입)를 반응기에 일시적으로 투입하면서 다음 2가지의 진행이 동시에 일어났다.

i) 반응기 내압상승(포름알데히드 다량 발생)에 의한 온도, 압력 상승

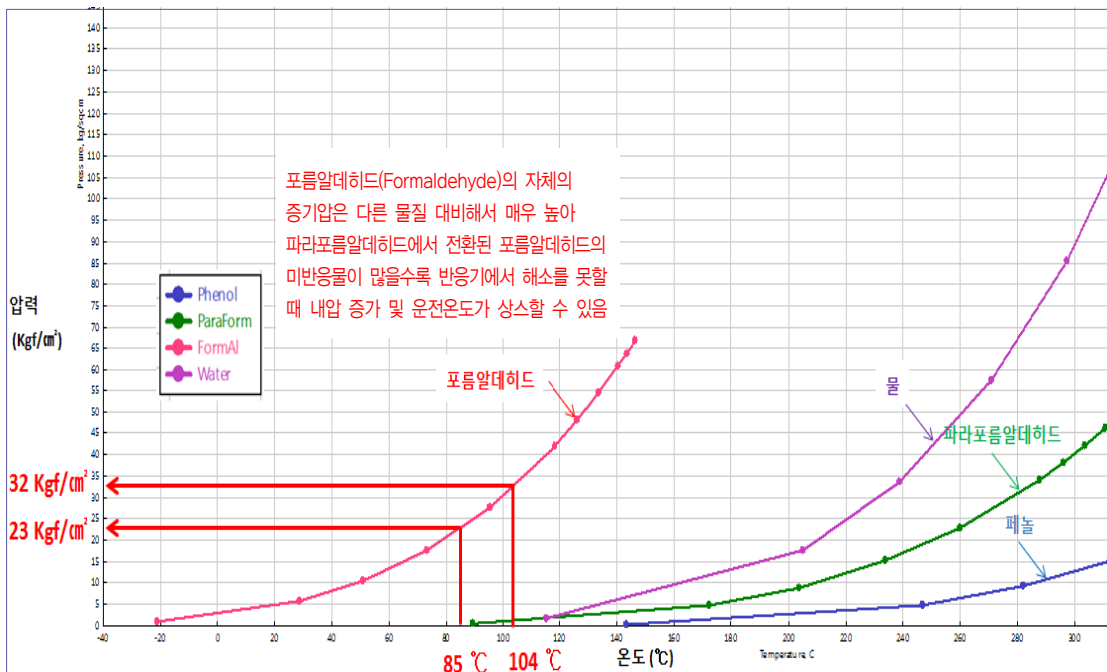
- 촉매 투입[1차, 70 %] 부족에 의한 반응을 저하로 미반응된 반응물2A(파라포름알데히드)가 반응기 내에 다량존재
- 반응기 내에 다량 존재하는 미반응 반응물2A(파라포름알데히드)가 촉매의 일시적 투입[2차, 30 % 잔량]으로 다량의 촉매 반응물2B(포름알데히드)로 전환
- 반응기 내압 상승(포름알데히드에 의한 증기압 상승)
- 내부 증기압 발생의 해소 부족으로 반응기 온도 상승
[“원인2. 압력 방출장치 용량 부족”으로 가압반응기 상태]

* 반응기 내부 물질 중 포름알데히드의 증기압이 가장 높음

: [증기압] 포름알데히드 >> 물 > 파라포름알데히드 > 페놀

: [포름알데히드 증기압] 23 kgf/cm² (at 85 °C) / 32 kgf/cm² (at 104 °C)

물질명	증기압	비고
포름알데히드 (반응물2B)	5.288 kgf/cm ² (at 25°C)	23.0 kgf/cm ² (at 85 °C) 32.0 kgf/cm ² (at 104 °C)
파라포름알데히드 (반응물2A)	< 1.767 kgf/cm ² (at 25°C)	—
물 (비상 덤핑용)	1.033 kgf/cm ² (at 25°C)	—
페놀모노머 (반응물1)	0.0005 kgf/cm ² (at 25°C)	—



[그림 7] 반응기 내에 있는 물질들의 증기압(Vapor Pressure) 비교

*** 반응기의 압력(내압)을 예상하면 다음과 같음**

촉매 투입[2차, 잔량 30 %]에 의해 일시적으로 발생한 포름알데히드의 미반응 물을 25~75 % 가정(물 포함)할 때, 다음과 같으며, 반응기의 설계압력(1.9 kgf/cm²G)를 상회한다.

구분	미반응 25 %	미반응 50 %	미반응 75 %
84 ℃	2.08 kgf/cm ² G	4.55 kgf/cm ² G	6.53 kgf/cm ² G
104 ℃	3.30 kgf/cm ² G	6.45 kgf/cm ² G	9.04 kgf/cm ² G

반응기의 압력을 예상할 때의 가정은 다음과 같다.

[가정 1] 촉매의 투입량과 반응물의 전환율은 비례

: 촉매의 미투입으로 반응이 되지 않은 파라포름알데히드는 투입된 양 중 촉매가 투입이 되지 않는 비율만큼 남아있음

[가정 2] 미반응된 포름알데히드가 일정량 존재

: 미반응된 포름알데히드 양을 25 %, 50 %, 75 % 의 시나리오로 가정

[가정 3] 포화증기압은 반응기의 순간 내압과 유사

: 일시적으로 다량으로 발생한 증기를 처리하기 위한 반응기의 개구부의 면적은 매우 작음
(가압반응기 조건 가정)

* 공정모사 Simulator 사용, 열역학 모델식(Peng Ronbinson) 사용

• Ⅲ. 사고분석 •

(온도 84 °C) with Dumping Water		정상	파라포름 알데히드 70% 투입 + 축매 70% 투입	축매 1차투입 반응70% (사고전)	Case 1-1 축매 2차투입 (일시 전환된 포름알데히드 의 미반응률 100%)	Case 1-2 축매 2차투입 (일시 전환된 포름알데히드 의 미반응률 75%)	Case 1-3 축매 2차투입 (일시 전환된 포 름알데히드 의 미반응률 50%)	Case 1-4 축매 2차투입 (일시 전환된 포름알데히드 의 미반응률 25%)
[kgf/cm2G]					8.08	6.53	4.55	2.08
[kgf/cm2]		0.19	0.16	0.07	9.08	7.53	5.55	3.08

시나리오(scenario)1 : 온도 84 °C, with Dumping Water

(온도 104 °C) with Dumping Water	정상	파라포름 알데히드 70% 투입 + 축매 70% 투입	축매 1차투입 반응70% (사고전)	Case 1-1	Case 1-2	Case 1-3	Case 1-4	
				축매 2차투입 (일시 전환된 포름알데히드 의 미반응률 100%)	축매 2차투입 (일시 전환된 포름알데히드 의 미반응률 75%)	축매 2차투입 (일시 전환된 포 름알데히드 의 미반응률 50%)	축매 2차투입 (일시 전환된 포름알데히드 의 미반응률 25%)	
								751 0 200 1940 7035 6920
Vapor Pressure	[kgf/cm2G]				11.14	9.04	6.45	3.30
	[kgf/cm2]	0.37	0.31	0.14	12.14	10.04	7.45	4.30

시나리오(scenario)2 : 온도 104 °C, with Dumping Water

- 페놀폼(PF) 단열재 제조공장 반응기 폭발사고 •

(온도 84 °C) without Dumping Water		정상	파라포름 알데히드 70% 투입 + 축매 70% 투입	축매 1차투입 반응70% (사고전)	Case 1-1 축매 2차투입 (일시 전환된 포름알데히드 의 미반응률 100%)	Case 1-2 축매 2차투입 (일시 전환된 포름알데히드 의 미반응률 75%)	Case 1-3 축매 2차투입 (일시 전환된 포 름알데히드 의 미반응률 50%)	Case 1-4 축매 2차투입 (일시 전환된 포름알데히드 의 미반응률 25%)
Vapor Pressure		[kgf/cm2G]			9.22	7.55	5.35	2.44
		[kgf/cm2]	0.19	0.16	0.07	10.22	8.55	6.35

시나리오(scenario)3 : 온도 84 °C, without Dumping Water

(온도 104 °C) without Dumping Water		정상	파라포름 알데히드 70% 투입 + 축매 70% 투입	축매 1차투입 반응70% (사고전)	Case 1-1 축매 2차투입 (일시 전환된 포름알데히드 의 미반응률 100%)	Case 1-2 축매 2차투입 (일시 전환된 포름알데히드 의 미반응률 75%)	Case 1-3 축매 2차투입 (일시 전환된 포 름알데히드 의 미반응률 50%)	Case 1-4 축매 2차투입 (일시 전환된 포름알데히드 의 미반응률 25%)	
Vapor Pressure		[kgf/cm2G]				13.25	10.82	7.69	3.66
		[kgf/cm2]	0.37	0.31	0.14	14.25	11.82	8.69	4.66

시나리오(scenario)4 : 온도 104 °C, without Dumping Water

ii) 반응기 온도상승에 의한 반응속도 증가, 과량의 반응물에 의한 반응열 발생
속도 증가로 폭주반응 발생에 따른 추가적인 온도 및 압력 상승

- 소량으로 반응해야 하는 반응물2B(포름알데히드)가 다량으로 존재
[반응기 내 열축적을 증가]
- 한계반응물인 반응물2B(포름알데히드)의 다량 존재한 인한 증기압 상승
으로 반응기의 온도상승에 의해 반응속도가 증가
- 반응속도 증가 및 반응기 내에 한계반응물인 반응물2B(포름알데히드)와
과잉반응물인 반응물1(페놀)의 다량 존재로 시간에 따른 반응전환율 증가
- 시간에 따른 반응전환율 증가로 단시간 내 반응기 내에서 생성되는 반응열
발생속도 증가
- 반응기의 냉각시스템의 냉각용량을 초과하는 반응열 발생속도로 인하여
반응기의 냉각실패에 따른 폭주반응 발생
- 폭주반응으로 반응기의 온도 및 압력은 지수적으로 상승

③ **종합적으로** 반응기의 온도와 압력을 상승시킨 폭주반응의 원인은 다음과 같다.

축매 투입의 순서 오류로 미반응된 포름알데히드가 반응기 내에 다량 존재하게
되어 증기압의 상승을 유도하였으며, 반응기의 온도가 올라갔다.[①]

반응기의 온도 상승은 반응속도의 증가로 이어졌으며, 반응기 내에 반응물이
다량 존재하여 단시간 내에 급속한 반응이 이루어져 반응열 발생속도가 증가
하였다.[②]

냉각(제열)시스템의 냉각용량을 초과하는 반응열 발생속도로 인하여 반응기 냉각
실패가 발생하였으며, 이는 폭주반응을 야기시켜 반응기의 온도 및 압력이
지수적으로 상승하였다.

반응기의 본체(Shell) 설계압력(1.9 kgf/cm²G) 대비하여 반응기의 압력(예상
3.3 ~ 9.0 kgf/cm²G at 104 ℃)이 높아 반응기가 파손되는 사고가 발생했다.

2) 압력방출장치의 용량 부족

- 이상화학반응(폭주반응)이 발생할 때 압력방출장치 용량의 부족으로 압력을 해소하지 못하고 과압이 발생

① 압력방출장치(안전밸브)의 용량 부족

반응기의 과압 방지대책으로 설치한 압력방출장치로 안전밸브가 설치되어 있으나, 사고 당시 안전밸브가 작동하였으나, 과압을 해소하기에는 용량이 부족하였다 (내압 상승으로 맨홀 볼트 힌지부 파손).

- In/Out 노즐 size : 25A×25A
- 시트내경 : 19A
- 설정압력 0.1 MPa
- 정격용량 : 94 kg/hr



[그림 8] 사고 당시 반응기에 설치된 안전밸브

② 이상화학반응 시 반응기의 파열판 크기 산출

산출식과 도표법이 있는데 산출식은 반응에 대한 여러 물리적 조건 및 실험조건 등에 대해서 알고 있어야 계산이 가능하며, 도표법은 자체기열속도와 설정압력을 가지고 그래프를 이용하여 계산하는 방법이다.

- i) 산출식은 다음과 같으며, 사고 반응기의 파열판 크기를 추정한 결과는 395 mm

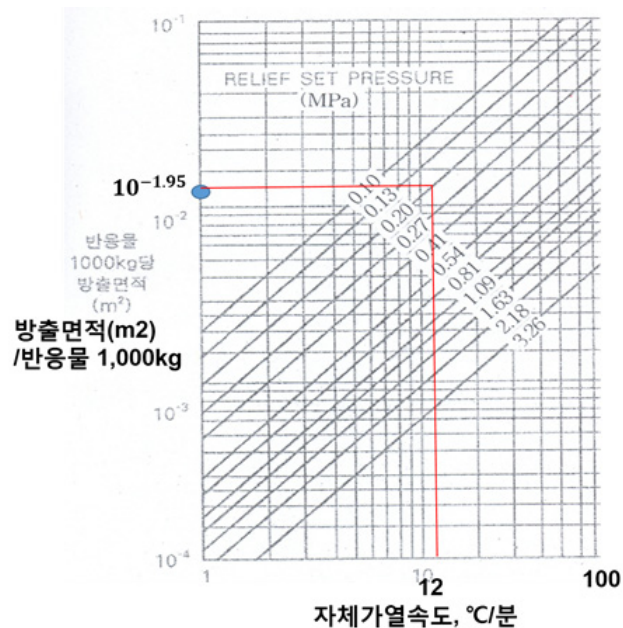
$$A = \frac{m_o q}{G_T \left[\sqrt{\frac{V}{m_o} \frac{\Delta H_v}{v_{fg}}} + \sqrt{C_V \Delta T} \right]^2}$$

여기서, m_o = 반응기내에 들어있는 물질의 전체 질량(kg)
 q = 단위질량당 발열량의 방출속도(kJ/kg.s)
 V = 용기의 부피(m^3), ΔH_v = 유체의 증발열(kJ/kg)
 v_{fg} = 기화되는 액체의 비용의 변경값(m^3/kg)
 C_v = 액체 열용량(kJ/kg.K)
 ΔT = 과압에 상응하는 온도상승(K)
 G_T = 질량 플럭스($kg/m^2.s$)

질량흐름 (G_T , Mass flux, $kg/m^2.s$)은 다음과 같이 나타냈다.

$$G_T = \frac{Q_m}{A} = 0.9 \frac{\Delta H_V}{v_{fg}} \sqrt{\frac{g_c}{C_P T_S}}$$

ii) 도표법은 다음과 같으며, 사고 반응기의 파열판 크기를 추정한 결과는
 369 mm



3) 안전운전절차서 및 폭주반응 억제수단 미흡(관리적 요인)

• 안전운전절차서(운전범위를 벗어났을 경우) 및 폭주반응 억제 대응수단 미흡

① 안전운전절차서(운전범위를 벗어났을 경우) 미흡

촉매가 설비적 오류 등으로 인해 미투입 및 소량 투입되었을 경우 반응의 정도가 달라지며, 이로 인해 정상적인 운전범위를 유지하지 못하였을 경우 조치해야 하는 운전절차가 명확하지 않았다.

② 폭주반응 억제 대응수단 부족

이상화학반응의 조치수단으로 물을 일시에 반응기로 투입하는 추가 제열수단이 있었으나, 폭주반응을 억제할 수 있을 정도로 투입하는 시점 및 투입량이 충분하지 않았다.

충분한 양의 물을 투입을 하더라도, 이로 인해 발생한 증기를 처리할 충분한 용량의 벤트(Vent) 및 압력방출장치가 있어야 한다.

4) 회분식 반응기의 위험성평가 미흡

• 반응기에 대해서 투입원료의 순서 오류로 인해 발생 가능한 위험성을 미발굴

양적인 개념의 연속식 공정의 위험성평가에서 순서에 대한 개념인 회분식 공정의 위험성평가를 실시해야 하지만, 이로 인해 발생 가능한 위험성을 발굴하지 못했다.

또한, 반응기 등에서 순서 오류로 인해 발생 가능한 위험성에 대해서는 엔지니어, 설계, 전기, 계장, 공정기술자, 근로자 외에도 반응에 대해서 잘 알고 있는 전문가의 참여가 필요하다.

■ 사고근본원인분석(RCA ; Root Cause Analysis)

사고 발생에 대한 직·간접 원인 등을 종합하면 촉매투입밸브 오작동, 촉매 투입 순서 오류로 인하여 반응기가 폭주반응이 발생한 것으로 추정된다.

단계	사고원인 1	사고원인 2	사고원인 3	사고원인 4
1. 결함내용 분류	기기결함	운전결함	기술결함	기능유지 결함
2. 관련 조직	설계부	생산부	사내기술부	보전부
3. 결함 종류	설계			
4. 결함 대분류	설계검토	운전절차	교육훈련	관리체계
5. 결함 중분류	별도검토 부적절	운전범위를 벗어났을 경우 운전절차 미흡	교육훈련 불충분 위험성평가 미흡	점검 / 감사 / 평가
6. 결함 소분류	• 촉매 투입밸브 오작동 • 압력방출장치 용량 부적정	• 촉매 투입 순서 오류	• 반응의 메커니즘에 대한 교육 미흡 • 회분식 위험성 평가 미흡	• 촉매 투입밸브 오작동 미인지 • 설비의 점검 주기 미설정

IV

사고발생 원인



원인 1 / 촉매 밸브의 고장과 촉매 투입 순서의 오류

촉매 투입 순서오류로 투입된 파라포름알데히드는 일부가 포름알데히드로 전환이 되지 않는 상태로 반응기 내에 남아있었다.

운전원이 반응이 정상상태가 아님을 인지하고 미투입된 촉매를 일시에 투입함으로써 일부 전환되지 않는 파라포름알데히드가 일시에 포름알데히드로 전환되었고, 그 중 일부 미반응된 포름알데히드로 인한 반응기 내압의 상승(증기압 상승 및 배출면적 불충분)으로 온도가 상승하였다.

온도의 상승은 반응속도의 증가로 이어졌으며, 정상상태 대비하여 반응열 발생속도가 증가하여 반응기 제열(냉각)에 실패하였다.



원인 2 / 압력방출장치의 용량 부족

사고 당시 반응기에 설치된 압력방출장치의 배출용량과 크기는 외부 화재를 대비하여 용량이 선정되었다. 이상화학반응이 진행이 되었을 때 과열관의 크기를 예측한 결과는 설치되어 있는 안전밸브, 벤트 배관의 크기를 합산한 것보다 매우 크다.

압력방출장치의 용량과 크기의 부족은 일시에 증가하는 압력을 해소할 수 없었고, 이로 인해 온도와 압력이 증가하였다.

**원인 3 / 안전운전절차 미흡 및 폭주반응 억제 대응수단 부족**

운전범위를 벗어났을 경우(촉매의 투입량 저하)에 대해서 결과를 예상하지 못하여 조치 가능한 안전운전절차서의 작성 및 이에 대한 인지가 미비하였다(투입이 덜 된 잔량의 촉매를 다음단계 원료 투입 중 일시에 투입).

비상 시 조치사항인 폭주반응 억제 대응 수단으로 물을 덤핑하여 폭주반응을 억제하는 실행은 이루어졌다.

하지만, 반응기 내의 폭주반응을 억제하기 위한 에너지 수지를 통해 물이 덤핑되는 양이 충분한지 검토가 미흡하였고, 폭주반응 억제 대응 수단이 실행되는 온도에서 여유 시간을 예측하여 억제 수단으로 적절한지에 대한 판단이 부족하였다.

**원인 4 / 회분식 반응기의 위험성 평가 미흡**

회분식 공정의 위험성평가 수행을 통해 연속상태의 조건에 더하여 촉매 투입 밸브의 고장에 대한 투입 순서의 오류, 반응의 메커니즘을 확인한 후 운전 범위에서 벗어났을 경우의 개선조치 사항에 대한 검토가 미흡하였다.

V

동종사고 예방대책



대책 1 자동화 운전(시퀀스 제어 등)을 통한 투입 순서오류 차단

• 회분식 반응 공정의 자동화 운전을 통한 휴먼에러 제거

촉매 투입 순서 오류를 제거하기 위해서는 사람이 판단하여 반응의 단계를 진행하는 것보다 시퀀스(Sequence : PLC 또는 DCS Programming) 제어를 통한 운전으로 휴먼에러를 제거할 필요가 있다.

단, 다음 3가지 고려사항에 대한 검토가 필요하다.

① 시퀀스 제어를 통하여 단계(Step)가 완료되지 않으면 이전 단계 또는 다음단계로 진행이 되지 않는 로직(Logic)의 반영 필요함

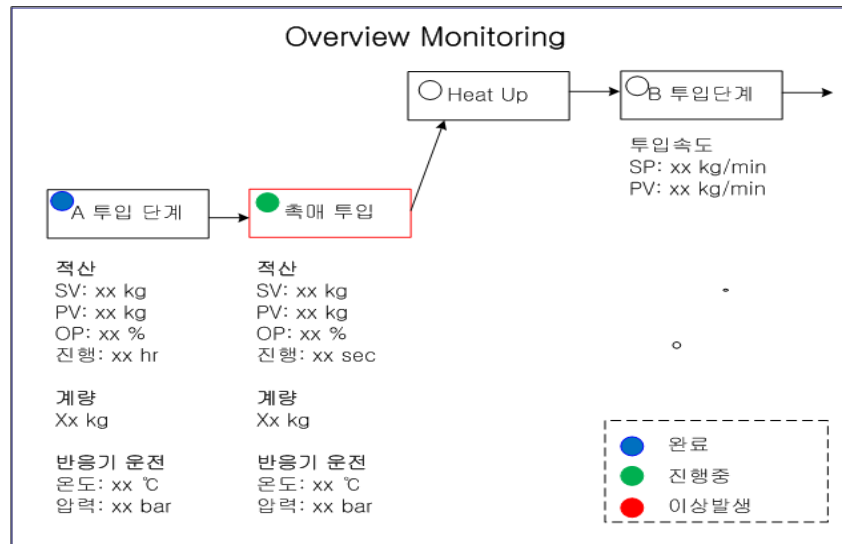
사고 공정의 경우, 시퀀스 제어를 통해 단계(Step)의 완료 유무를 결정(투입되는 공정용기의 계량값과 반응기의 중량의 변화에 대한 차이를 일정 오차 범위 안에서 판단)하여 전단계 또는 후 단계로 진행이 되는 가능성을 사전에 차단함

② 시퀀스 제어를 위한 계장·계기류의 신뢰도 확보

공정계기 중 온도계기, 중량계기, 유량계기 등의 오차 및 고장 발생으로 시퀀스가 다음단계로 진행이 될 수 있으므로, 각 계기에 대한 신뢰도 확보(복수의 계기 설치 및 고장확률 적은 계기 설치)를 확보해야 하고, 공정 계기의 감지값을 제어기기에 전송하는 케이블의 주기적 점검 및 유지 보수도 필요함

③ 시퀀스의 진행되고 있는 단계 및 이상 발생에 대한 모니터링 시스템 필요

현재 진행 운전단계를 확인하고, 이상발생유무에 대한 알람 및 원인을 빠르게 파악하기 위한 모니터링 시스템이 필요함



[그림 9] 시퀀스 모니터링 시스템 (예시)

④ 안전운전절차(운전범위를 벗어났을 경우)의 보완

시퀀스의 오류(이상 상황)나 공정 이상상황으로 운전이 진행되는 모든 경우(Case)에 대한 안전운전절차 마련이 필요함



대책 2 / 압력방출장치 및 반응기의 용량 및 크기의 적절한 선정

• 이상화학반응을 고려한 반응기 및 압력방출장치 용량 및 크기 선정

압력용기에 설치하는 압력방출장치의 용량 및 크기는 발생 가능한 경우 중 가장 큰 것으로 선정해야 한다.

반응의 이상화학반응 유무를 판단할 때에는 정상적인 운전 절차에서 벗어난 상황으로 인해 발생 가능한 온도상승을 초기설계단계에서 확인을 해야 한다.

이러한 내용을 바탕으로 최악의 상황인 폭주반응으로 진행될 경우를 대비하여 반응기의 설계압력 및 파열판 등의 용량 및 크기를 선정해야 한다.

반응에 대해서 확인이 어려운 경우에는 온도상승 속도에 대해서 최악으로 가정하고, 도표를 이용한 방법 등을 통해 파열판 크기를 선정하는 방법도 있다.

이상화학반응을 고려하여 반응기에 설치된 파열판의 용량 선정에 대한 방법은 KOSHA GUIDE P-65-2012(폭주반응에 대비한 파열판 크기 산출에 관한 기술지침)을 참조하면 된다.

이번 반응기 폭발 사고를 경험한 ○○(주)의 파열판 크기는 300~400A로 설치하였다.



대책 3 / 안전운전절차 마련(운전범위를 벗어났을 경우)

운전범위를 벗어났을 경우(촉매의 투입순서가 완료되지 않은 상태에서 다음 단계로 진행 또는 한계반응물의 다량 존재로 반응열 상승)에 대해서 결과를 예측하고, 운전절차를 마련하여 자의적 판단(판단 에러)을 방지하여야 한다.

<운전범위를 벗어났을 경우의 운전절차>

경우1: 촉매 투입 부족

① 예상되는 위험성:

촉매의 투입량이 부족한 상태에서 다음 단계(파라포름알데히드의 투입)로 진행되었을 경우에 반응 저하로 반응기 내에 미반응된 파라포름알데히드의 양이 많을 수 있다. 이로 인해 투입이 덜 된 촉매를 일시에 투입할 경우에는 순간적으로 포름알데히드 형성이 많이 되어 반응기 내압 및 온도의 상승을 유발할 수 있다.

② 운전절차 1) → 2) → 3) → 4) → 5)

경우2: 촉매 투입 중간에 시퀀스가 멈추거나, 에러가 날 경우

① 예상되는 위험성:

② 운전절차 1) → 2) → 3) → 4) → 5)

[그림 10] 운전범위를 벗어났을 경우 안전운전절차(예시)



대책 4 / 폭주반응 억제 대응수단의 보강 및 철저한 위험성평가

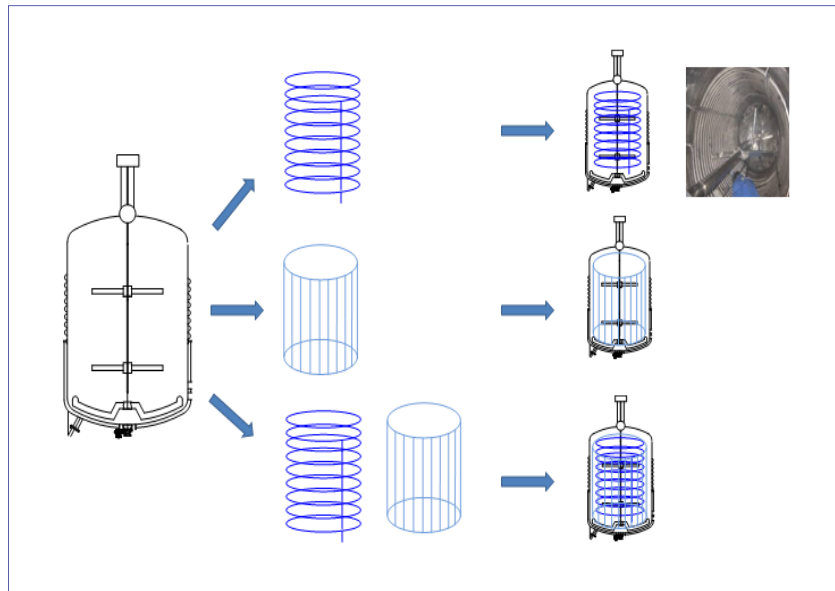
• 폭주반응 억제하기 위한 대응수단의 강화

① 반응기 제열 능력 향상

열의 질 : Cooling Water(25 ℃) → Chilled Water(10 ℃)

열의 양 : 반응기의 냉각에 대한 열전달면적 증가로 제열 능력이 향상된다(반응기의 자켓 외에 반응기 내부의 냉각수 코일 추가 등).

검토사항 : 반응기 내부에 코일 등을 반영할 때에는 교반 및 유동성 등에 대해서 CFD모사를 통해 교반기의 형태를 최적화해야 하며, 국부 비교반이 일어나는 곳의 개선대책을 가지고 가야 한다.



[그림 11] 반응기 내부의 냉각 열전달면적 증가(예시)

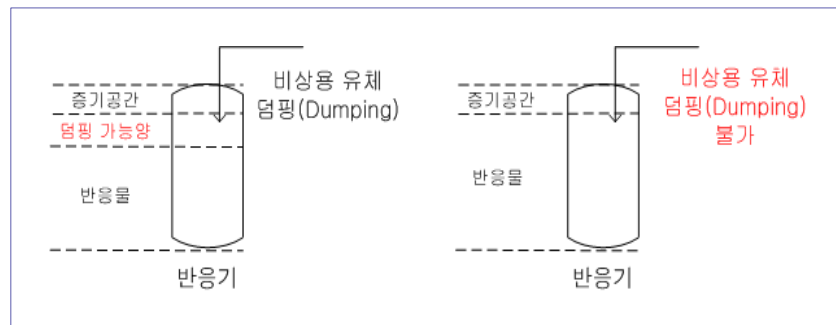
② 추가적인 제열수단 - 냉각 유체와 덤핑(Dumping) 등

목적 : 반응기가 이상화학반응이라고 판단이 될 때 긴급히 투입하는 유체의 덤핑은 내부 내용물과의 직접 열교환 및 잠열을 이용한 열량 제거에 목적이 있으며, 이 때 열의 양은 덤핑되는 양에 따라 결정이 된다.

조치시간 : 추가적인 냉각수단으로 사용하는 덤핑은 폭주반응을 억제할 수 있는 충분한 여유시간을 가지고 정해진 시나리오대로 적절한 시간에 조치해야 한다.

검토사항 : 덤핑을 실시할 때 증기압, 끓는점 등을 고려하고, 충분한 압력방출장치가 필요하다.

한계사항 : 덤핑을 실시할 때 반응기 내의 증기 공간 외에 제열이 가능한 충분한 양의 공간이 필요하다.

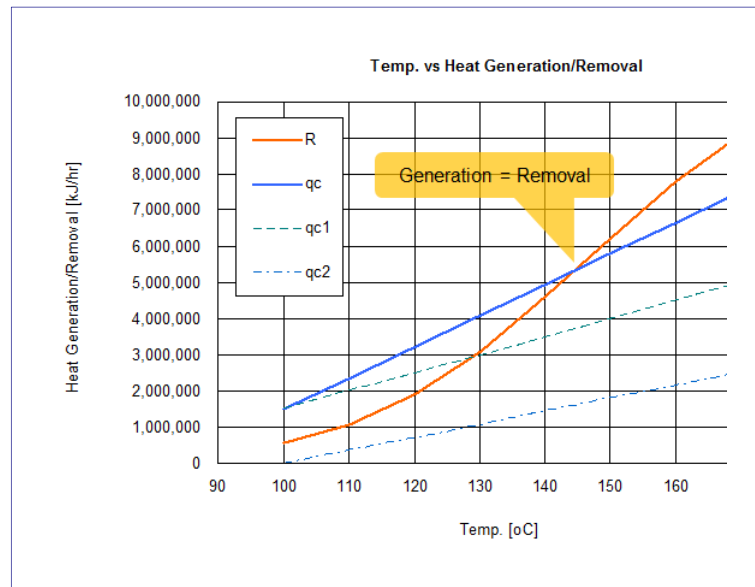


[그림 12] 추가적인 제열수단인 덤핑(Dumping)의 한계사항

③ 열안정성 분석 등을 통한 반응기 운전범위(온도 등)의 적절한 설정 - 운전점(운전온도) 선정

온도의 작은 변화에도 급격한 폭주반응으로 진행되는 반응은 폭주반응을 억제할 수 있는 여유시간이 매우 짧아 추가적인 제열 수단에도 억제가 되지 않는다면 운전점(운전온도)은 위험점에 존재할 가능성이 있다.

반응기의 운전온도와 체류시간은 반응 전환율과 폭주반응을 억제할 수 있는 여유시간과 상관관계에 있다. 따라서 초기 설계단계부터 반응 전환율(생산성)과 폭주반응을 억제할 수 있는 여유시간을 적절히 보완한 운전점(운전온도)을 검토해야 한다.



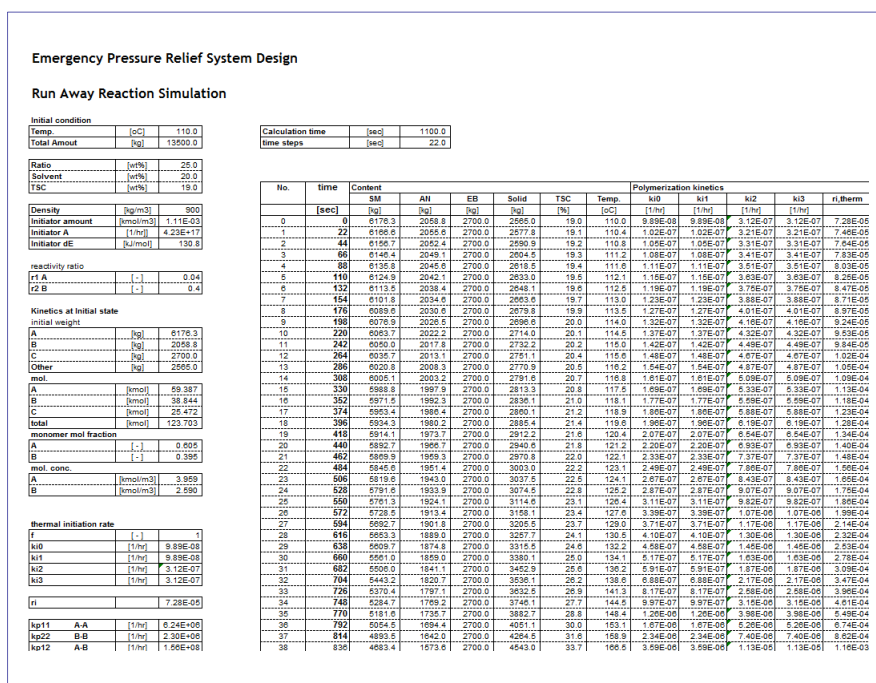
[그림 13] 열안정성분석 분석과 운전점의 최적화(예시)

④ 반응의 폭주반응, 열안정성 분석 등의 모사(Simulation)

반응에 대한 메커니즘으로부터 반응열, 반응속도식, 반응속도 상수 등의 확인을 통해 폭주반응 시뮬레이션으로 설비의 용량 검토 등에 반영하는 것이 필요하다.

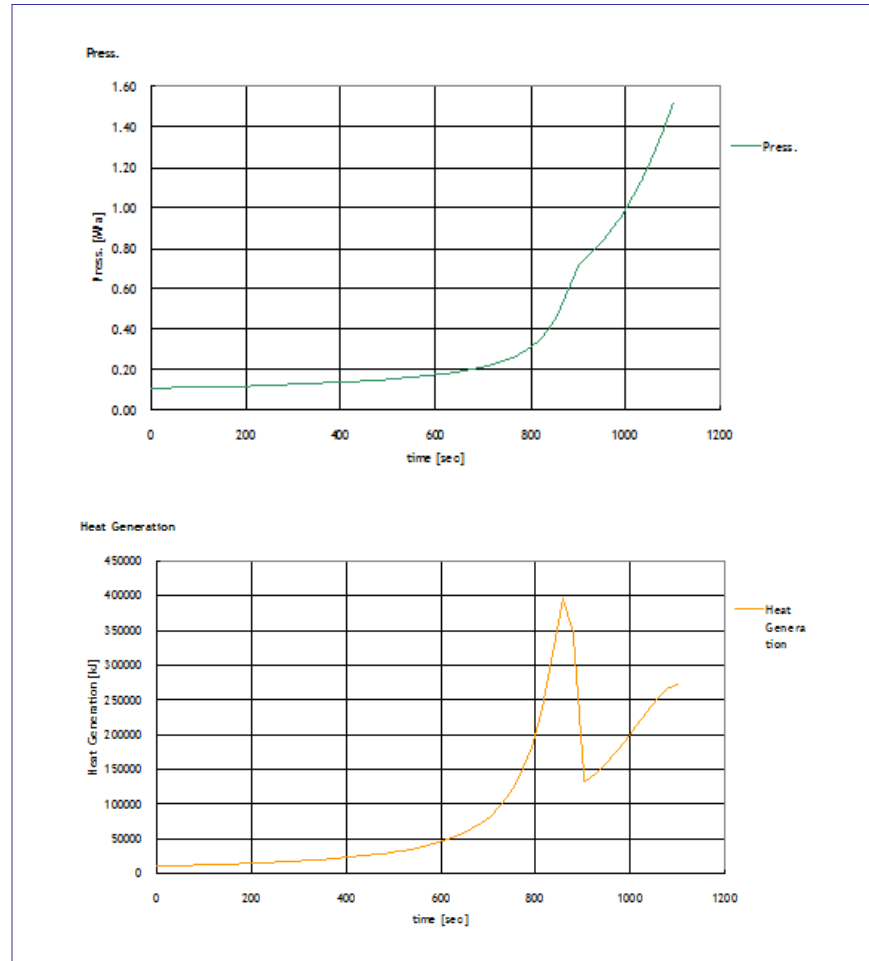
하지만, 국내의 실정은 이런 데이터를 확보하여 사전 검토를 하기 보다는 반응에 대한 운영경험에 많이 의존하고 있어, 이상 상황발생시 원인을 파악하는데 어려움이 많다.

다음은 반응열, 반응속도식 등을 이용하여 폭주반응을 모사한 예시이다. (Dynamic Heat Balance)

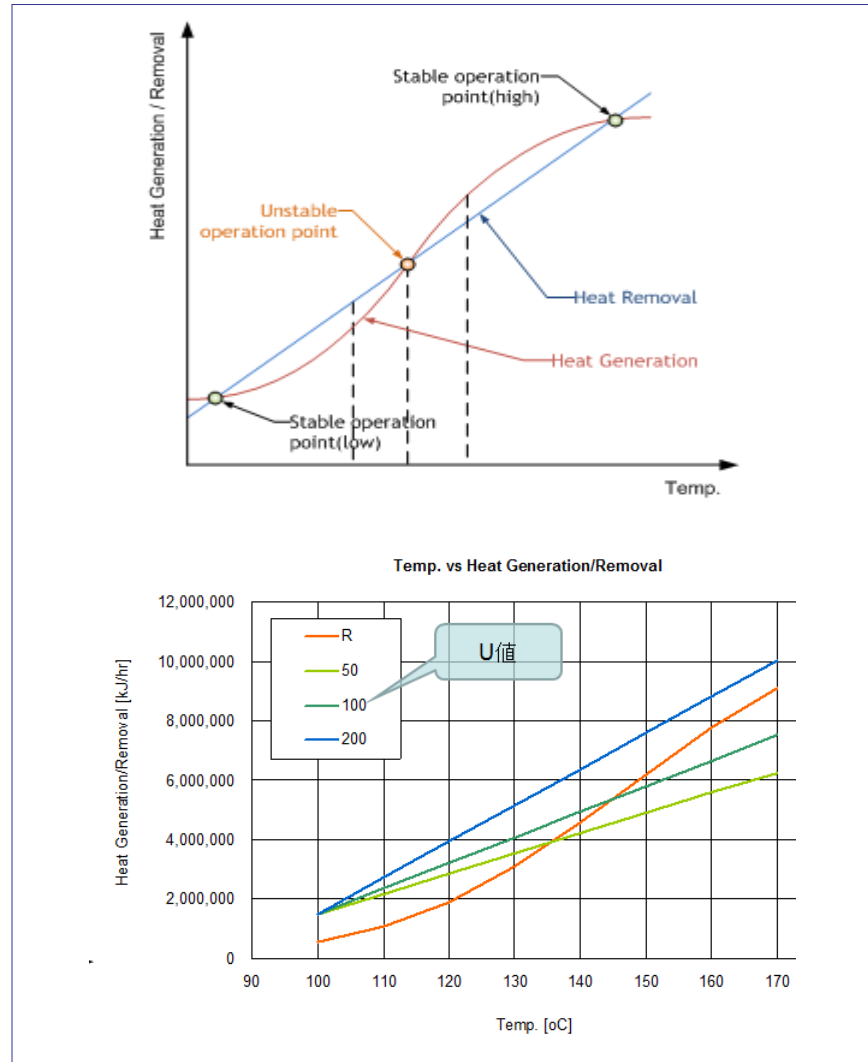


[그림 14] 폭주반응 예상을 위한 Dynamic Heat Balance(예시)

- 페놀폼(PF) 단열재 제조공장 반응기 폭발사고 •



[그림 15] 폭주반응 Simulation을 통한 온도 및 압력 상승 속도 예상(예시)



[그림 16] 모사(Simulation)결과를 바탕으로 제열(냉각)능력 설계(예시)

• 회분식 위험성평가의 면밀한 검토

반응공정의 예상치 못한 위험성을 알기 위해서는 설비의 설계를 결정하는 반응의 메커니즘 및 열안전성분석, 폭주반응 모사를 통해 위험성을 사전에 정확히 인지를 하고, 이를 바탕으로 반응물의 투입순서 또는 양 등에 대한 회분식 반응기의 위험성평가 결과를 도출하여야 한다.

VI

사고로부터 얻은 교훈

페놀폼(PF) 단열재 제조공정의 반응기 폭발사고로부터 얻은 교훈은 다음과 같다.



교훈 1 / **회분식 반응 공정에는 순서 오류 등에 대한 위험성을 인지할 수 있도록 철저한 회분식 반응기의 위험성평가가 필요하다.**

순서 오류 등에 의한 위험성을 인지하기 위해서는 회분식 반응기의 위험성평가를 통해 사전 위험성을 감지해야 한다.

투입하는 양의 변화에 중점적으로 초점이 맞추어진 연속식 공정의 위험성평가와 다르게 회분식 공정의 위험성평가는 원료를 넣는 투입 순서에 대한 위험성도 검토하도록 되어 있다.

하지만, 순서에 대한 위험성을 예측하려면 반응에 대한 메커니즘의 검토(부반응물 및 중간생성물에 의한 증기압 상승, 또는 예상치 못한 반응의 속도, 반응열, 제열능력의 검토)를 해야 위험성을 발굴할 수 있다.

반응기 운전원의 경우에는 공정운전을 경험에 의존하는 경우가 많으며, 경험에 의존한 공정운전은 긴급 비상상황에 잘못된 판단을 내릴수 있다.

반응기는 설비의 개념이 같더라도 내부에서 진행되는 반응의 종류와 메커니즘은 다르기 때문에, 신규 반응에 대해서는 운전원들의 이상 화학반응에 대한 대처능력이 떨어질 수 있다.

반응의 메커니즘에 대한 철저한 분석과 회분식 위험성평가의 수단을 이용하여 사고를 사전에 예방할 수 있도록 해야 한다.



교훈 2 초기설계 시 설비 및 압력해소장치의 용량은 발생가능한

모든 상황 중 가장 큰 용량으로 선정해야 한다. 1

발생 가능한 상황을 고려할 때 빈도가 적다는 것은 경험적인 통계값도 있지만 실제 발생 가능한 위험을 인지하지 못할 때 빈도가 없다고 잘못 인식하는 경향이 있다.

사고발생 빈도를 검증하기 위해서는 각 운전 단계별로 휴먼 에러가 발생할 가능성을 계산하여야 하며, 지금까지 발생하지 않았던 사고라고 앞으로도 발생하지 않는다는 것은 아니다.

따라서, 압력해소장치의 용량을 선정할 때에는 발생가능한 모든 상황(Case)을 모두 도출해야 하며, 이로 인해 선정된 용량 중 가장 큰 용량으로 안전장치를 설계해야 한다.



교훈 3 예상치 못한 경우를 대비한 안전운전절차의 보완으로 비상시

대처능력을 향상시켜 사고를 사전에 예방해야 한다. 1

이상 상황이 발생할 경우 또는 작업 순서가 바뀌었을 경우, 운전원은 공정안전 실수를 만회하기 위해 순간적인 판단으로 휴먼에러를 유발할 수 있다.

이를 방지하기 위해서는 운전범위를 벗어났을 경우 운전원이 어떻게 대처를 해야하는지 명확한 기준을 제시할 필요(작업 순서의 변경, 자동제어시스템의 이탈)가 있고, 또한 비상정지 등의 절차와 비상정지 후 운전 개시 절차도 위험성평가를 바탕으로 도출된 사항을 반영하여 명확하고 구체적인 안전운전절차의 마련이 필요하다.

VII

유사 사고사례

1. 페놀수지계 푸란수지 제조 반응기 폭발사고

발생일시	2008년 3월
사고장소	경상북도 김천시 소재 페놀수지계 푸란수지 공장
피해내용	2명 사망 / 10명 부상 / 건물 붕괴 및 화재 발생
사고내용	반응기에 1차 원료 투입 후에 반응 촉진을 위해 스팀을 투입하고, 제열 중에 폭주반응이 발생하여 반응기 의 폭발로 파열이 되고, 외부화재로 이어져 건물 붕괴 및 화재 발생하였다.

2. 페놀수지 공정의 반응기 폭발사고

발생일시	1965년 10월
사고장소	일본 Aichi Prefecture 소재 페놀수지 공장
피해내용	1명 부상 / 반응기 파열 및 건축물 손상
사고내용	페놀 수지 제조를 위한 페놀 모노머와 포름알데히드 수지의 반응으로 생성된 중간 생성물을 2차 반응을 위해 반응기에 투입하고, 촉매를 넣고 80 °C까지 Heat up단계에서 이상화학반응으로 폭주반응이 진행되 반응 기가 파열되었다.

VIII

참고자료

1. KOSHA Guide P-65-2012 폭주반응에 대비한 과열판 크기 산출에 관한 기술지침
2. KOSHA Guide P-20-2012 회분식공정의 인적오류 사고방지 기술지침
3. KOSHA Guide P-86-2012 회분식 공정에 대한 위험과 운전분석기법에 관한 기술지침
4. KOSHA Guide P-20-2012 회분식공정의 안전운전지침
5. KOSHA Guide P-108-2012 안전운전절차서 자성에 관한 기술지침
6. 화학사고 예방 및 원인규명을 위한 발포용 레졸형 페놀수지의 열적 위험성평가,
안전보건공단 산업안전보건연구원
6. Simulation of Runaway Reaction and Method of Thermal Stability, NSCC
(신일본제철)
7. Temperature Control of autorefrigerated reactor, Willium L. Luyben
8. AIChE DiERS

고객님의 소중한 평가를 기다립니다

여러분이 보내주신 소중한 의견을 반영하여
더 좋은 안전보건자료를 만들어 나가겠습니다
아래 설문 양식을 작성하여 팩스로
보내주시면 감사하겠습니다

Fax. 052-703-0322

본 자료가 여러분의 재해예방활동에
기여한다고 생각하십니까?

매우
그렇다

그렇다

보통

그렇지
않다

전혀
그렇지않다

귀하는 회사에서 어떤
직책을 맡고 계십니까?

경영층

안전보건
관리자

관리
감독자

근로자

기타

본 자료가 만족스러우셨습니까?

디자인·
편집

매우
만족

만족

보통

불만족

매우
불만족

내용
구성

매우
만족

만족

보통

불만족

매우
불만족

전반적
만족도

매우
만족

만족

보통

불만족

매우
불만족

귀하께서 근무하는 회사에 대해

업종

- 제조업
- 건설업
- 전기·가스·수도업
- 운수·창고·통신업
- 임업·농업·어업
- 기타산업
- 위생 및 유사서비스업
- 보건 및 사회복지사업
- 건물종합관리업
- 음식 및 숙박업
- 도·소매업 및 수리업
- 교육·임대 및 사업서비스업

규모

- 5인 미만
- 50~99인
- 300인 이상
- 5~49인
- 100~299인

소중한 의견을 당첨의 기쁨으로 돌려드립니다!

경품추첨

1회차 2018년 7월 첫째주

'18년. 6. 22. 이전 도착 분

2회차 2018년 12월 첫째주

'18년. 11. 23. 이전 도착 분

* 경품 내용과 추첨 일정은 공단 사정에 따라 변경 가능합니다

* 당첨자는 경품 추첨일 이후 SNS로 개별통보 됩니다
(알람 받기를 원하시면 휴대폰 번호를 기재해주세요)

이 름	전 화
회 사 명	
회사주소	

개인정보 수집 및 이용 안내

(이용자는 해당 개인정보 수집 및 이용 동의에 대한 거부 권리가 있습니다)

① 개인정보의 수집 · 이용 목적

안전보건 미디어 만족도 측정, 경품 추첨 및 우편발송 등 서비스
제공에 관련한 목적으로 개인정보를 수집 · 이용

② 수집 · 이용 개인정보 항목

이름, 전화번호, 회사명, 회사주소

③ 개인정보 보유 및 이용기간

개인정보 수집 당해연도 (경과 시 일괄폐기)

상기 내용을 읽고 개인정보 수집 · 이용에 동의 합니다 ☐ (동의 시 체크표시)

※ 개인정보 수집 · 이용에 동의하셔야 경품증정 등 서비스가 제공 될 수 있습니다



여러분이 보내주신 소중한 의견을 반영하여 더 좋은 안전보건자료를 만들어 나가겠습니다
아래 설문 양식을 작성하여 팩스(052-703-0322)로 보내주시면 감사하겠습니다

고객님의
소중한 평가를
기다립니다



본 자료가 여러분의 재해예방활동에
기여한다고 생각하십니까?

매우 그렇다 그렇다 보통 그렇지 않다 전혀 그렇지 않다

귀하는 회사에서 어떤
직책을 맡고 계십니까?

경영층 안전보건 관리자 관리 감독자 근로자 기타

본 자료가 만족스러우셨습니까?

디자인·편집 매우 만족 만족 보통 불만족 매우 불만족

내용 구성 매우 만족 만족 보통 불만족 매우 불만족

전반적 만족도 매우 만족 만족 보통 불만족 매우 불만족

귀하께서 근무하는 회사에 대해

업종

○ 제조업 ○ 위생 및 유사서비스업
○ 건설업 ○ 보건 및 사회복지사업
○ 전기·가스·수도업 ○ 건물종합관리업
○ 운수·창고·통신업 ○ 음식 및 숙박업
○ 임업·농업·어업 ○ 도·소매업 및 수리업
○ 기타산업 ○ 교육·임대 및 사업서비스업

규모

○ 5인 미만 ○ 5~49인
○ 50~99인 ○ 100~299인
○ 300인 이상

★ 설문엽서를 보내주신 분께는 추첨을 통해 경품을 보내드립니다

경품추첨

1회차: 2018년 7월 첫째주
'18년. 6. 22. 이전 도착 분

2회차: 2018년 12월 첫째주
'18년. 11. 23. 이전 도착 분

※경품 내용과 추첨 일정은 공단 사정에 따라 변경 가능합니다
※당첨자는 경품 추첨일 이후 안전보건공단
홈페이지 (www.kosha.or.kr)에서 확인하세요

고객님의 인적사항을 적어주세요

이름	전화
회사명	
회사주소	

개인정보 수집 및 이용 안내

이용자는 해당 개인정보 수집 및 이용 동의에 대한 거부 권리가 있습니다

① 개인정보의 수집·이용 목적

안전보건 미디어 만족도 측정, 경품 추첨 및 우편발송 등 서비스 제공에 관련한 목적으로 개인정보를 수집·이용

② 수집·이용 개인정보 항목

이름, 전화번호, 회사명, 회사주소

③ 개인정보 보유 및 이용기간

개인정보 수집 당해연도 (경과 시 일괄폐기)

상기 내용을 읽고 개인정보 수집·이용에 동의 합니다 ☐ (동의 시 체크표시)

※ 개인정보 수집·이용에 동의하셔야 경품증정 등 서비스가 제공 될 수 있습니다



Fax. 번호 : 052-703-0322

산업재해예방

안전보건공단



작 성

서 찬 석 (안전보건공단 대전지역본부 중대산업사고예방 기술지원부)
장 준 수 (안전보건공단 대전지역본부 중대산업사고예방 기술지원부)
황 성 훈 (안전보건공단 대전지역본부 중대산업사고예방 기술지원부)

검 토

안전보건공단 전문기술실 화학사고예방부

2018-전문-315

『페놀폼(PF) 단열재 제조공장 반응기 폭발사고』

사례 연구

발행일	2018년 7월 1일
발행인	한국산업안전보건공단 이사장 박두용
발행처	한국산업안전보건공단 전문기술실
주 소	울산광역시 중구 중가로 400
전 화	(052) 703-0600
F A X	(052) 703-0312
Homepage	http://www.kosha.or.kr
디자인 · 인쇄	대일인쇄(주) ☎052)260-3110

※ 무단 복사 및 복제하여 사용하는 것을 금지함

