회분식 반응기 사고사례 및 예방대책

2021. 4.

안전보건공단





순 서

- ☑ 반응기 종류 및 특성
- ☑ 회분식 반응기 사고사례

<u>회분식</u> 반응기 안전대책

☑ 회분식 반응기 점검 체크리스트



반응기 종류 및 특성



1. 반응기의 종류



■ 연속식 반응기(Continuous Reactor)□

반응물 A, 반응물 B 등을 연속적으로 투입하면서 제품 C,D 등을 생산하는 반응기 (대부분의 석유화학공장의 석유화학 제품 등 다량 생산 방식)

반회분식 반응기(semi-Batch Reactor)

반응물 A는 미리 투입한 후 교반·가열하면서, 반응물 B 등을 투입하여 제품 C,D 등을 생산하는 반응기(의약 등 고부가가치의 다양한 제품을 소량 생산 방식)

1. 반응기의 종류



회분식 받웅기(Batch Reactor)

반응물 A, 반응물 B 등을 미리 투입 후 일정 시간 교반· 가열 반응을 시킨 후 제품 C,D 등을 생산하는 반응기(대부분의 정밀 화학 등 소규모 다품종 : 의약, 접착제, 도료 등) - 발열반응에 의한 반응폭주 위험 상존

 $A + B \Rightarrow C + D (\triangle H Kcal)$

촉매/가열 후 냉각

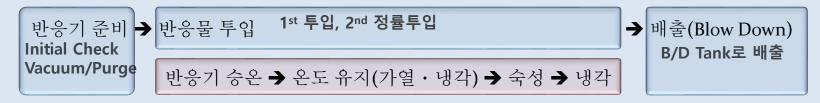
압력 Relief 시스템 원료1 ■ 여러 가지 원·부원료 투입 원료2 안전밸브, 압력제어 등 AG-1001A M TICA-1001A WCR DV-1001 교반기(Agitator) 반응물의 혼합, 반응기 내 온도 균일 TICA-1001B TICA-1001A1 맹각·가열 시스템 냉각(반응열 제거) TICA-1001A2 가열(반응온도 승온) WC B/D TK

PU-1001A

2. 회분식 반응기 구성

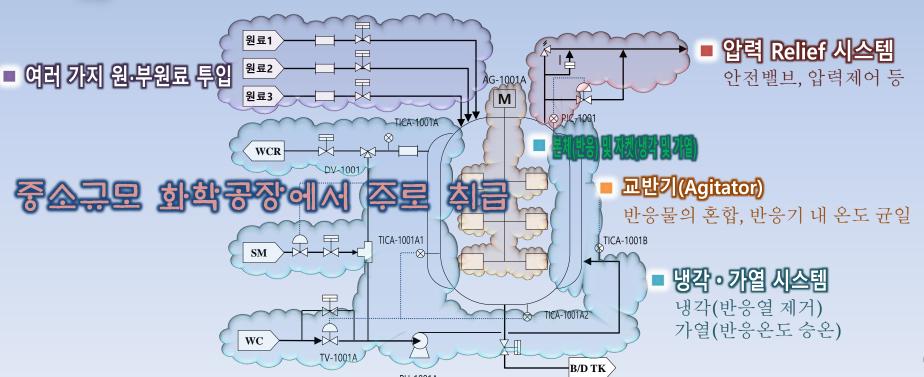


연속식에 비해 닫위조작이 복잡 • 다양



여러 가지 단위조작(Unit Operation)으로 자동제어가 어렵고, 수동조작이 많음

▶ 오조작 또는 이상반응 발생시 초기 조치 미흡 등으로 반응폭주 등 폭발·화재 위험성 높음





■ 회분식 공정 특성

- 공정 운전이 **여러 단계**로 구성
- Batch별 **Start-up**, **Shutdown** 빈번함
- 장치결함 예측이 연속공정보다 어려움
- Grade 변경시 **운전조건 변화**
- 현장 작업자의 **수동운전**이 많음



- 인적오류 가능성 높음
- 장치결함 가능성 높음
- 장치결함 예측이 어려움
- 인적피해 가능성 높음
- 인적피해 규모가 큼

회분식 공정 주의사항

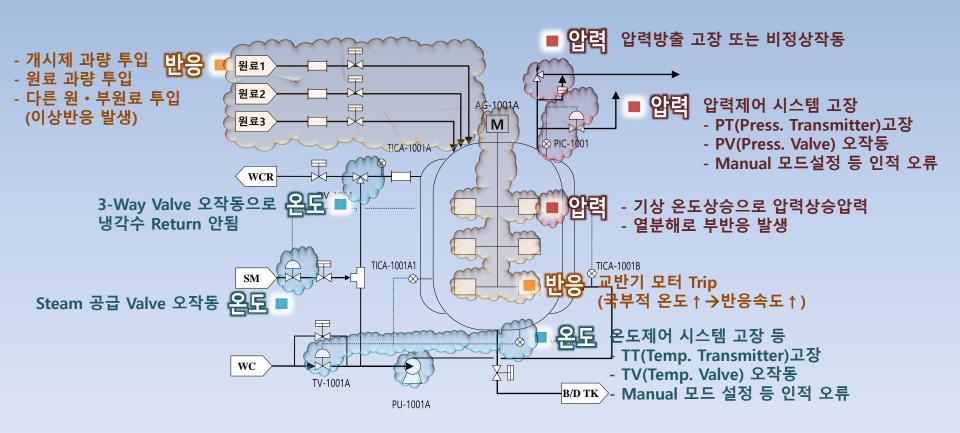
- <u>화학물질</u> : 원료, 제품, 부산물 등 취급물질에 대한 물질 정보 필요
- <u>장치 설치 및 배치</u>: 배기설비 및 방폭설비 적용 여부 판단
- <u>장치</u>: 빈번한 가동·정지, 다양한 물질취급으로 인해 수명예측이 어려움
- 계장설비 및 제어시스템 : Grade 변경으로 인해 운전조건이 다양함
- <u>운전 및 절차서</u>: Grade 변경에 따른 운전조건 변화로 인적오류 가능성이 높음



반응기 압력상승에 따른 파열이 가장 위험

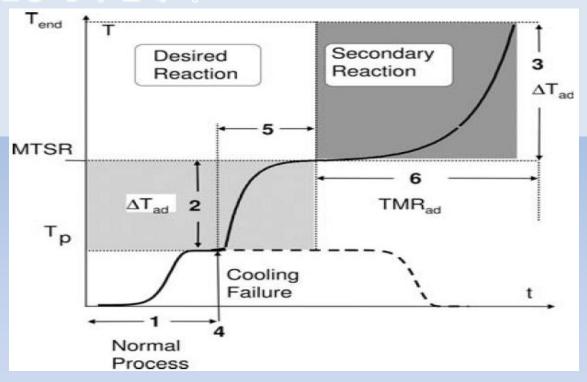
 ➡
 물리적 폭발·파열 후 반응기 내 유해·위험물질 누출로 피해 확산

 주 원인은 ■압력상승, ■온도제어 실패, ■반응제어 실패 등이 있음





회분식 반응 냉각 실패 시 특성



- Tp: 정상 운전 조건에서 운전온도
- MTSR: 합성반응으로 상승할 수 있는 최고 온도 생각수 공급 실패에 의한 미반응물의 급격한 반응에 의함
- △Tad : 단열상승온도
- Tend : 고온으로 2차 열분해반응에 의해 상승할 수 있는 최고 온도
- TMRad : 열분해 반응으로 최고 온도까지 상승하는데 걸리는 시간



폭주반응의 심각도(Severity) 평가 기준 Matrix

Simplified	Extended	△ T _{ad} (K)	Order of magnitude of Q'(kJ/kg)
	Catastrophic	> 400	> 800
High	Critical	200 ~ 400	400 ~ 800
Medium	Medium	50 ~ 200	100 ~ 400
Low	Negligible	< 50 and	< 100
		no pressure	, .

폭주반응의 가능성(Probability) 평가 기준 Matrix

Simplified	Extended	TMR _{ad} (hr)
1	Frequent	⟨1
High	Probable	1 ~ 8
Medium	Occasional	8 ~ 24
	Seldom	24 ~ 50
Low	Remote	24 ~ 50
	Almost impossible	> 100



사고유형



- 인화성액체가 들어있는 반응기에 원료 투입과정에서 정전기에 의한 화재/폭발
 - 반응 완료 후 제품을 이동식용기로 이송과정에서 화재/폭발
- 반응폭주가 발생하였으나 과압을 충분히 해소하지 못하여 폭발
 - 과압을 해소하였으나 방출물을 안전하게 처리하지 못하여 화재/폭발





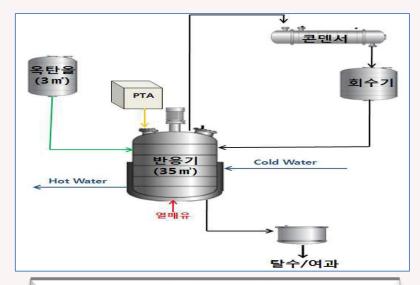
사고사례(1)



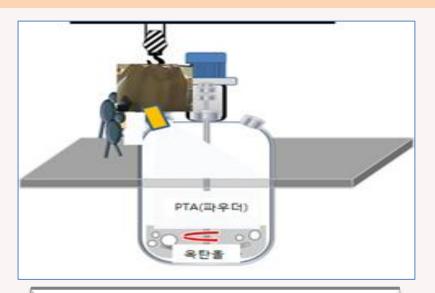
회분식 반응기에 원료(TPA) 투입과정에서 폭발

재해개요 (16.03.15(화) 16:50분경 경기도 연천군 소재 OOOO(주)에서 가소제 [DOTP(Dioctyl TerePhthalate)] 생산을 위해 반응기에 옥탄올 투입 후 테레프탈산(TPA)을 투입하던 중 정전기에 의해 옥탄올 증기와 TPA 분진이 폭발하여 2명의 작업자가 부상 (치료 중 사망)한 재해임

[폐혜혡황] 작업자 2명 부상(치료 중 사망)



사고발생공정



사고발생상황

사고사례(1)



회분식 반응기에 원료(TPA) 투입과정에서 폭발

유증기가 발생한 상태에서 TPA를 투입하여 폭발이 발생 후 외부로 확산



유증기 발생



화염 확산



화염 확산

사고사례(1)



회분식 반응기에 원료(TPA) 투입과정에서 폭발

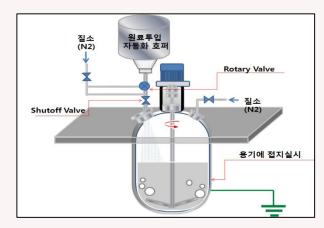
사고발생원인

고온의 옥탄올 증기에 의한 폭발분위기에서 TPA 투입

- 가연물 : 옥탄올 증기 + TPA 분진
 - ※ 옥탄올(인화점 73℃)의 증기압이 낮아 상온에서는 증기의 발생이 적으나 1 배치(Batch) 후 냉각과정 없이 고온의 반응기에 옥탄올을 투입하여 옥탄올 증기가 다량 발생(맨홀을 통해 옥탄올 증기가
 - 반응기 외부로 배출되는 것을 CCTV로 확인됨)
- 산소 : 대기중의 공기
- 점화원 : TPA 분진의 마찰 등에 의해 발생한 정전기



- 작업방법 개선
 - TPA 투입 자동화 설비 설치, 충분히 냉각된 상에서 옥탄올 투입, 불활성분위기에서 원료 투입
- 점화원 제거
 - 비도전성 톤백 사용금지
 - 도전성 바닥, 대전방지용 안전화 착용, 개인용 접지장치 사용 등 인체의 정전기 축적방지 15



사고사례(2)



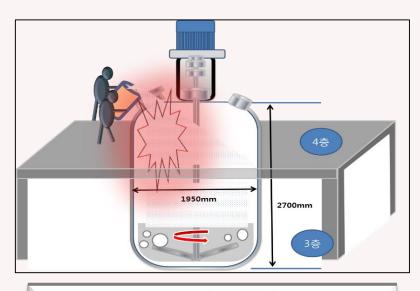
회분식 반응기에 원료(록소프로펜산) 투입과정에서 폭발

재해개요

'2016.01.14.(목) 22:40분경 충남 아산시 소재 ㈜OOOO 원료의약품 공장에서

분말상태의 록소프로펜산(Loxoprofen acid)을 아세톤과 정제수의 혼합물이 들어있는 반응기에 투입하는 과정에서 화재·폭발이 발생한 사고

[피해현황] 작업자 2명 부상







사고반응기

사고사례(2)



회분식 반응기에 원료(록소프로펜산) 투입과정에서 폭발

사고발생원인 아세톤 증기에 의한 폭발분위기에서 록소프로펜산 투입

가연물 : 아세톤 증기 + 록소프로펜산 분진

※ 아세톤(인화점 -20℃)은 증기압이 높아 반응기 내부에서 대기중의 공기와 혼합되어 폭발분위기를

형성함

산소 : 대기중의 공기

점화원 : 인체, 작업복 또는 비닐포장백에 대전된 정전기

Shutoff Valve 용기에 접지실시

사고예방대책 작업방법 개선 및 점화원 제거

- 작업방법 개선
 - 원료 투입 자동화 설비 설치, 불활성분위기에서 원료 투입
- 점화원 제거
 - 비도전성 비닐포장백 사용금지
 - 도전성 바닥, 대전방지용 안전화, 작업복 및 장갑 착용 등 인체의 정전기 축적방지

사고사례(3)



계면활성제 반응기의 반응열 제어 실패로 인한 폭주반응



사고개요 '15년 3월 17일 전남 여수시 소재 ○○○케미칼 계면활성제 제조공장 내

반응공정에서 **반응열 제어 실패로 추정되는 폭주반응**으로 반응기 및 주변 생산설비 파손 ※ 폭발은 아민, EO(Ethylene Oxide) 투입 후 60℃까지 승온시키는 과정에서 폭주반응이 발생하여 반응기가 폭발함

[피해현황] 3명 병원후송, 반응기 완파 등 공장동 소실



공장 외부 전경



폭발로 파괴된 반응기

사고사례(3)



계면활성제 반응기의 반응열 제어 실패로 인한 폭주반응

사고발생원인 반응기 온도제어 실패 및 압력방출장치 미설치

- 반응열 제어 실패에 의한 폭주반응(추정) 발열반응시 <u>반응열 제어 실패</u>로 온도가 상승하여 폭주반응으로 추정
- 폭주반응 가능성이 있는 반응기에 파열판 미설치 폭주반응 발생시에는 폭발압력을 외부로 방출하는 **파열판을 설치하지 않음**

사고예방대책 냉각시스템 확보 및 압력방출장치 설치

- 효과적인 반응열 제어방법 확보 반응열을 효과적으로 제어하기 위한 충분한 냉각시스템을 설치
- 압력방출장치(파열판 등) 설치 폭주반응 위험이 있는 반응기는 일시에 폭발적으로 증가하는 압력을 외부로 방출하기 위한 **압력방출장치(파열판 등)을 설치**



사고사례(4)

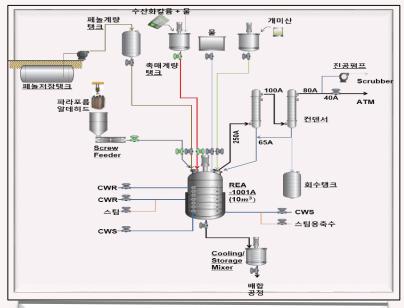


PF(페놀폼) 단열제 반응기의 폭주반응

사고개요 '15년 9월 4일 충북 청주시 소재 ㈜○○○ 내 PF(페놀폼) 단열제 반응기에서 <u>촉매를 일시에 투입하여 발생한 폭주반응으로</u> 반응기 및 주변 설비 파손

※ 페놀과 파라포름알데이드를 중합반응시켜 얻은 폐놀수지로부터 PF를 생산하는 공정으로, 촉매(KOH) 투입밸브 고장으로 중합반응기에 촉매가 일시에 투입되어 급격한 반응폭주가 발생함

[폐혜혡황] 3명 병원후송, 반응기 완파 등 공장동 소실



사고발생공정



폭발로 파괴된 반응기

사고사례(4)



PF(페놀폼) 단열제 반응기의 폭주반응

사고발생원인 촉매 과다 투입 및 파열판 미설치

- 일시에 촉매 과다 투입 촉매 투입밸브 고장으로 미투입된 촉매(KOH, 80 kg)를 일시에 투입하여 반응폭주 발생
- 폭주반응이 가능한 반응기에 파열판 미설치 폭주반응이 가능한 반응기에 배출용량이 94 kg/hr에 불과한 안전밸브 설치

사고예방대책 반응기 정지 인터록 및 파열판 설치

- 투입밸브 오조작 또는 온도상승시 반응기 정지 인터록 설치 투입밸브 오조작 또는 일정온도 이상으로 온도상승시 열원차단, 냉각수 공급, 반응중지제 토입, 긴급바출 등의 반응기를 정지시키는 인터록 설치
- 파열판 설치 반응폭주가 발생할 수 있는 반응기에는 적정크기의 파열판 설치

사고사례(5)



화장품 원료 제조공정 반응폭주에 의한 폭발사고

사고개요 '19년 8월 충청북도 ○○○○○(주)사업장의 화장품 원료(방부제) 제조 반응기에서 반응폭주에 의해 다량의 인화성 증기가 누출되고, 약 6분 후 미상의 점화원에 의해 폭발이 발생하여 1명 사망(실종), 8명 부상한 사고

[폐해혡황] 1명 사망(실종), 8명 부상, 사고 사업장 전소(전체 공장동의 약 95%) 등





사고 발생 반응기

사고사례(5)



화장품 원료 제조공정 반응폭주에 의한 폭발사고

사고발생원인 반응폭주 및 비정상 반응 위험성 미파악, 변경관리 미실시

- 반응폭주 및 비정상 반응 위험성 미파악 온도조절 실패 및 미반응물 추가 교반과 같은 반응폭주 발생 위험성평가 미실시
- 반응기 용도 변경에 따른 변경관리 미실시 완제품 변경에 따른 원료 및 운전조건 변경에 따른 변경관리 미실시
- 비정상반응에 대한 안전운전절차서 미작성 운전절차서는 실제 운전작업내용과 불일치, 반응폭주 위험에 대한 자료확보 및 검증 미실시

사고예방대책 반응폭주 및 비정상 반응 위험성 파악, 변경관리 실시

- 반응폭주에 대한 위험성평가 실시 반응폭주 및 취급물질에 대한 위험성을 분석평가하고 후 안전대책 수립
- 반응기 용도 변경에 따른 변경관리 절차 준수 원료 및 운전조건이 변경되어 폭주반응 위험성이 존재할 경우 변경요소관리지침 준수
- 비정상 반응을 포함한 안전운전절차서 작성·준수 정상운전, 이상반응시 비상조치, 비상정조 및 위험물질 취급요령 등에 관한 안전운전절차서 작성 및 준수 23

사고사례(6)



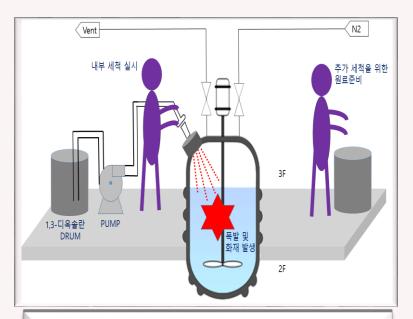
감광제 생산공정 반응기 폭발·화재 사고

사고개요 '19년 12월 ○○○사업장 3층에 설치된 회분식 반응기 내부를 원료(1.3-디옥 솔란)로 세척하던 중 정전기로 추정되는 폭발 및 화재가 발생하여 근로자 부상 및 건물 3층, 4층이 전소된 사고

[폐례현황] 부상 5명(3도 화상 1명, 2도화상 1명, 연기흡입 3명), 공장동 3층 및 4층 전소



사고발생 반응기



세척 공정 계통도

사고사례(6)



감광제 생산공정 반응기 폭발·화재 사고

사고발생원인 폭발위험분위기 형성, 정전기 관리 실패

- 맨홀 개방으로 인한 폭발위험 분위기 형성
 맨홀 개방 후 공기(산소) 유입된 상태에서 인화성액체를 사용한 세척작업으로 불활성화 미유지
- 정전기 발생스플래쉬 필링과 같이 분무작업을 실시하여 복합적이고 다량의 정전기 발생
- 정전기 관리 실패 반응기 내부가 글라스라이닝으로 코팅되어 세척작업을 통해 축적된 정전기가 미해소되는 구조

사고예방대책 세척방법 개선, 작업 전·후 불활성화, 정전기 제거방안 마련

- 반응기 세척방법 개선 및 상시적 불활성화 실시
 맨홀 등 개구부를 열지 않고 세척할 수 있도록 개선(스프레이 볼 사용 등), 상시 불활성화 유지
- 작업 전·후 확실한 불활성화 실시 작업 전·후 불활성화를 통해 반응기 내부를 안전한 상태로 관리
- 정전기 제거 방안 검토
 반응기 내부 대전된 정전기(전하) 제거가 가능하도록 개선
 *탄탈럼(Ta)를 설치하여 접지(또는 본딩)하는 방법(제품 성질에 따라 사용 주의, 취급물질이 반도전성일 경우에 한함)

회분식 반응기 안전대책





회분식 반응기 운전절차(예)

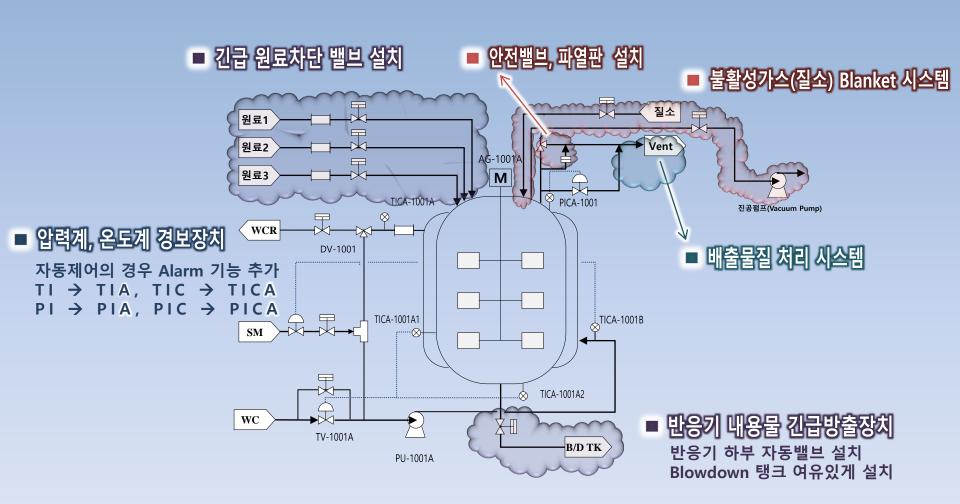


- 1. 반응기 본체 내부 환기(공기)
- 2. 반응기 자켓에 스팀 또는 열매유를 공급하여 승온(90℃)
- 3. 반응기 본체에 펌프를 이용하여 용매(톨루엔, 메탄올 등) 투입
- 4. 1st 원료(가연성분진)를 맨홀을 통해 투입
- 5. 교반(100 rpm)
- 6. 2nd 원료(인화성액체)를 펌프 또는 중력으로 투입
- 7. 발열반응(100°C) (A+B=>C+12kcal/mol)
- 8. 반응기 자켓에 냉각수를 공급하여 반응기 냉각(20℃)
- 9. 반응기 하부의 펌프 또는 중력에 의해 제품 이송
- 10. 제품을 드럼 등에 포장
- 반응폭주 조건 : 냉각 fail, 과원료 ,교반 X
- 2 batch/1일

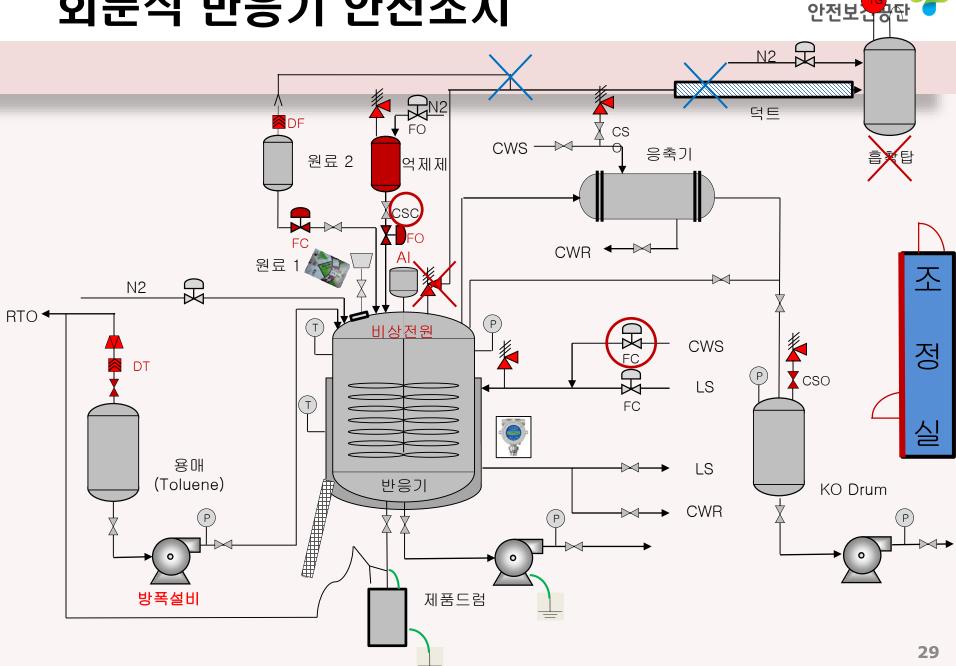
회분식 반응기 안전장치



압력방출장치, 원료차단·반응물 방출, 온도·압력 경보장치 필요



회분식 반응기 안전조치



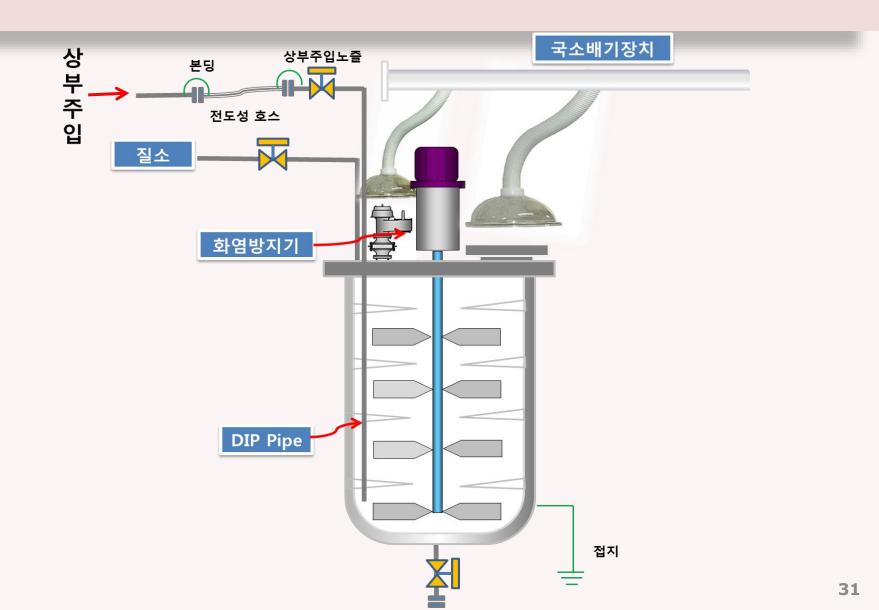
교반기/혼합기 안전조치



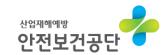
□ 주입배관이 액면에 잠길 때까지는 유속 1m/s 이하로 유지 □ 연결호스는 전도성 재질 사용(본딩, 접지 클램프 사용) 및 용기 접지 □ 상부주입 방식일 경우 침액파이프(Dip pipe) 사용 □ 내부의 인화성물질의 농도는 폭발하한농도(LEL)의 25% 이하로 유지 (밀폐형 교반기 사용 및 불활성가스 주입·치환) □ 증기회수장치를 설치하여 발생증기 회수 □ 인화성액체를 저장하는 용기에 경고표지 부착 □ 작업장(저장탱크) 출입구 또는 주변에 제전바 설치 □ 저장탱크 상부의 통기배관에 화염방지기 설치 □ 상압 통기배관 및 맨홀 주변에 국소배기장치 설치

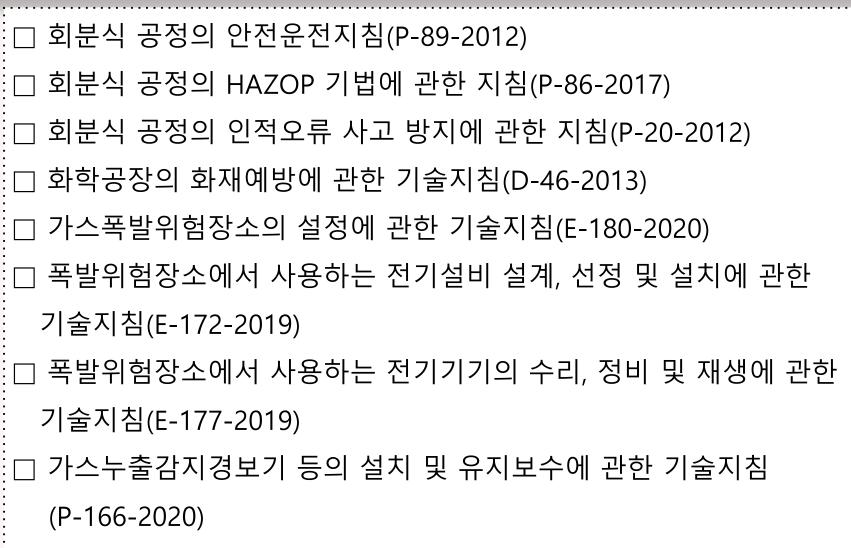
교반기/혼합기 안전조치





회분식 반응기 안전대책 관련 (KOSHA Guide)





*그외 KOSHA GUIDE는 공단 홈페이지(www.kosha.or.kr)에서 검색 및 다운로드 가능

회분식 반응기 점검 체크리스트



체크리스트(1)



Guide D-37

D-28

E-118

		Q.	<u></u> 선보건공단
구분	점검항목	규정	비고
1. 위험물			
1-1.	원료, 촉매, 부원료, 용매, 제품은 어떤 위험물인지 확인되었는가? * 인화성액체,인화성가스,부식성물질,급성독성물질,가연성분진 등	규칙 별표1	
1-2.	원료, 제품 등의 물질안전보건자료는 확보되고 교육을 실시하였는가?	법 114조	
1-3.	원료, 제품 등의 경고표지가 부착되었는가? * 명칭, 그림문자, 신호어, 유해위험문구, 예방조치문구, 공급자 정보	법 115조	
2. 반응기			
2-1.	반응식, 반응열, 최대단열온도(냉각실패시 최대 온도) 등의 자료 확보여부? * 흡열 반응시 반응폭주 등의 위험은 없음(일부 확인 생략 가능)	Guide P-38, 53	
2-2.	원료, 제품 등이 최대단열온도에서 이상반응 또는 분해가 되는가?		

냉각실패, 원료과투입, 원료오염, 교반기정지 등이 발생할 경우 반응

설계압력은 적정한가?(운전압력 + 0.18 MPa 또는 운전압력 * 1.1)

분말상태의 원료투입설비는 자동화 되었는가?(맨홀개방 수동투입 여부 확인)

설계온도는 적정한가?(운전온도 + 30℃)

불활성화(질소 퍼지 등) 후 원료를 투입하는가?

2-3.

2-4.

2-5.

3. 절차

3-1.

3-2.

결과는?

ココストい



시 그 디그 드 [Z] 안전보건공단 **			
구분	점검항목	규정	비고
4. 과압방지			파영판
4-1.	안전밸브 또는 파열판 설치 여부? * 반응폭주, 독성물질 취급, 점착 가능시 파열판 설치	규칙 제261조 제262조	
4.2	아저배비이 파여파이 지려고 서비되 겨오 사이에 아려	그치	

안신벨므와 파얼판이 식덜도 실시된 경우 사이에 압덕 규식 계 설치 여부? 제263조 * 반응폭주가 가능한 경우에는 직렬설치 금지, 압력계 "Zero" 확인

₹←파열판

압력지시계 자동경보장치를 설치해야

제264조

제266조

제267조

규칙

규칙

4-2. 4-3. 반응폭주 가능성에 대한 배출용량 산출은 적정한가? 규칙

* 외부화재 등의 고려한 경우보다 훨씬 커야 함 안전밸브 등의 전단에 차단밸브 설치 여부? 4-4. * 복수의 안전밸브 등을 제외하고는 불가(CSO형 설치)

4-5.

4-6.

4-7.

안전밸브 등의 방출물은 안전하게 처리하고 있는가?

* 흡착탑, 흡수탑 등에서 대량 또는 비수용성 위험물 처리가 어려움 자켓에 안전밸브 설치 여부?

규칙 제261조 상압운전으로 안전밸브 등이 설치되지 않은 경우에는 규칙 통기관에 차단밸브 없이 화염방지기 설치 여부? 제269조

체크리스트(3)



구분	점검항목	규정	비고	
5. 계측 등			온도계 압력계 등 설치	
5-1.	온도계, 압력계, 액위계 등의 설치여부?	규칙 제273조		
5-2.	온도경보장치, 압력경보장치, 교반기 정지 경보장치 등이 설치되어 있는가?	규칙 제274조	자동경보장치 설치해야	
5-3.	불활성가스 공급설비가 설치되어 있는가?	규칙 제275조		
5-4.	원료 공급배관에 긴급차단밸브가 설치되어 있는가? (Fail Close형)	규칙 제275조	원재료공급의 긴급차단 제품 등의 방출불활성 가스의 주입·냉각용수	
5-5.	반응억제제 공급설비가 설치되어 있는가? (반응억제제 충전 여부, 반응기 압력 이상의 압력공급원)	규칙 제275조	공급장치 설치해야	
			예비동력비치하고	
5-6.	교반기 등에 비상전원이 연결되어 있는가? (정전 등으로 화재나 폭발이 발생가능한 경우)	규칙 제276조		

체크리스트(4)

점검항목

구분

6. 정전기



비고

규정

6-1.	반응기 접지 여부?	규칙 제325조	도전성 트럼 사용 및 접지실시 도전성 Funnel 사용 및 접지실시
6-2.	원료 투입설비의 접지 및 본딩 여부?	규칙 제325조	용기에 접지실시
6-3.	원료 투입배관 및 제품 이송배관은 침액(Dipping) 구조로 설치 여부?	규칙 제325조	
6-4.	제품을 드럼 등 이동식용기로 이송할 경우 접지 및 본딩 여부?	규칙 제325조	Nozzle/Dip Pipe Bonded to Tote and Pump Nozzle Oround Dip Pipe
6-5.	제품을 드럼 등 이동식용기로 이송할 경우 발생되는 유 증기 제거 여부?	규칙 제232조	(Ground) Weigh State
6-6.	원료 투입 및 제품 이송 설비의 도전성재질 여부?	규칙 제325조	Pump
6-7.	제전복, 제전화, 제전장갑, 도전성 바닥 등 인체의 정전기 제거 여부?	규칙 제325조	A STATE

체크리스트(4)

규정

점검항목

구분

7. 기타



비고

7-1.	반응기 주변을 폭발위험장소로 구분 여부?	규칙 제230조	
7-2.	가연성 및 독성가스 감지기 설치 여부? * 경보설정(인화성액체/가스: LEL 25% 이하, 독성물질: 허용농도 이하), 비상전원(밧데리) 연결 여부	규칙 제232조	
7-3.	반응기의 지지대, 건축물의 기둥 및 보 등의 내화조치 여부?	규칙 제270조	내화 기상 1층까지
7-4.	조정실의 안전거리(20m 이상) 확보 여부? - 안전거리가 확보되지 않을 경우 방호구조	규칙 제271조	인화성증기
7-5.	전기 기계·기구를 방폭형으로 설치여부?	규칙 제311조	방폭구조의 전기기개기구 사용



사고를 통해 안전을 배우지 말라! (Don't Learn Safety by Accident) - 영국 속담 -



