

회분식 반응기 재해예방 매뉴얼

2021.

안전보건공단
공정안전부

산업재해예방
안전보건공단



순서



반응기 종류 및 특성



회분식 반응기 사고사례



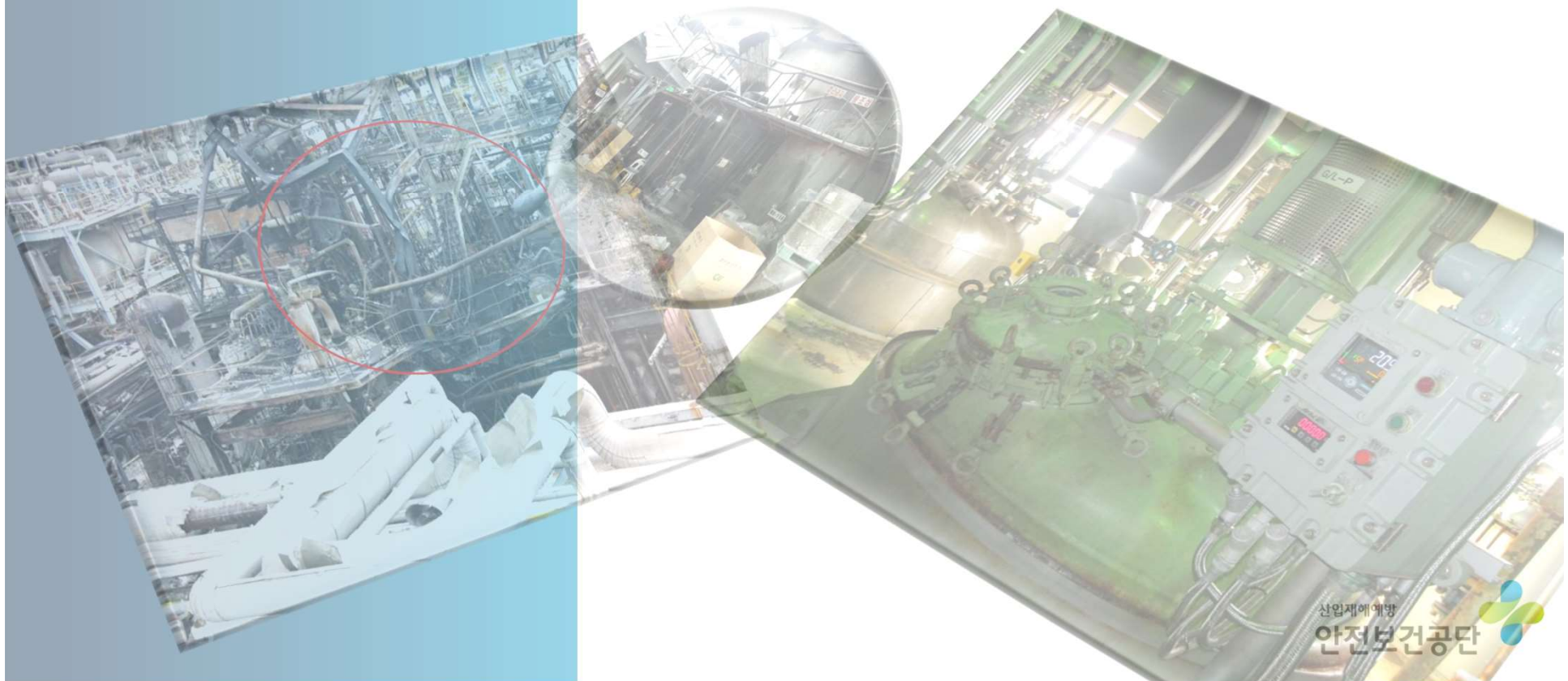
회분식 반응기 안전대책



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)



Δ
축매/가열

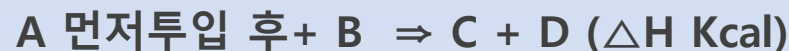
$$-r_A = kC^n(1 - X_A)$$

k 는 반응상수로 E (지수함수)

$$K = k_o koe^{-E/RT}$$

■ 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)



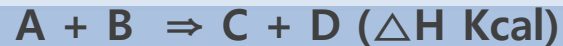
Δ
축매/가열

1. 반응기의 종류

■ 회분식 반응기(Batch Reactor)

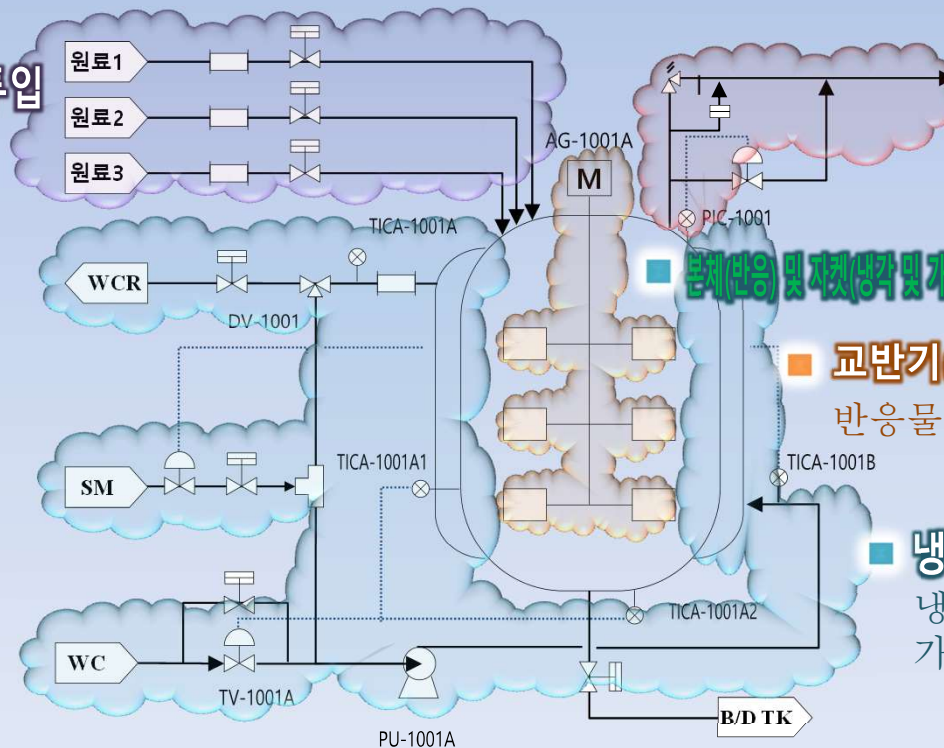
반응물 A, 반응물 B 등을 미리 투입 후 일정 시간 교반·가열 반응을 시킨 후 제품 C,D 등을 생산하는 반응기(대부분의 정밀 화학 등 소규모 다품종 : 의약, 접착제, 도료 등)

- 발열반응에 의한 반응폭주 위험 상존



△
축매/가열 후 냉각

■ 여러 가지 원·부원료 투입



■ 압력 Relief 시스템
안전밸브, 압력제어 등

■ 본체(반응) 및 자켓(냉각 및 가열)

■ 교반기(Agitator)

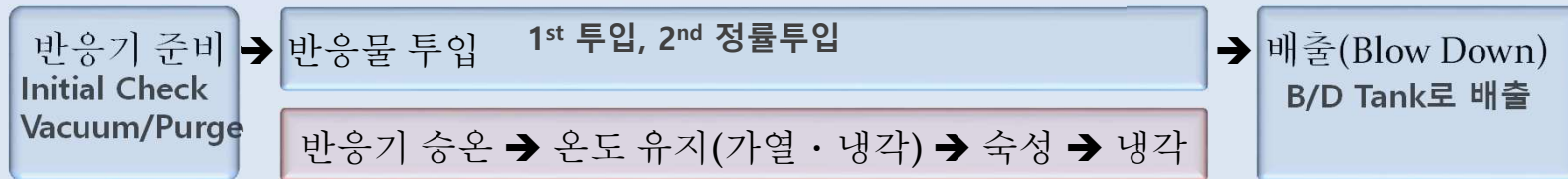
반응물의 혼합, 반응기 내 온도 균일

■ 냉각·가열 시스템

냉각(반응열 제거)
가열(반응온도 상승)

2. 회분식 반응기 구성

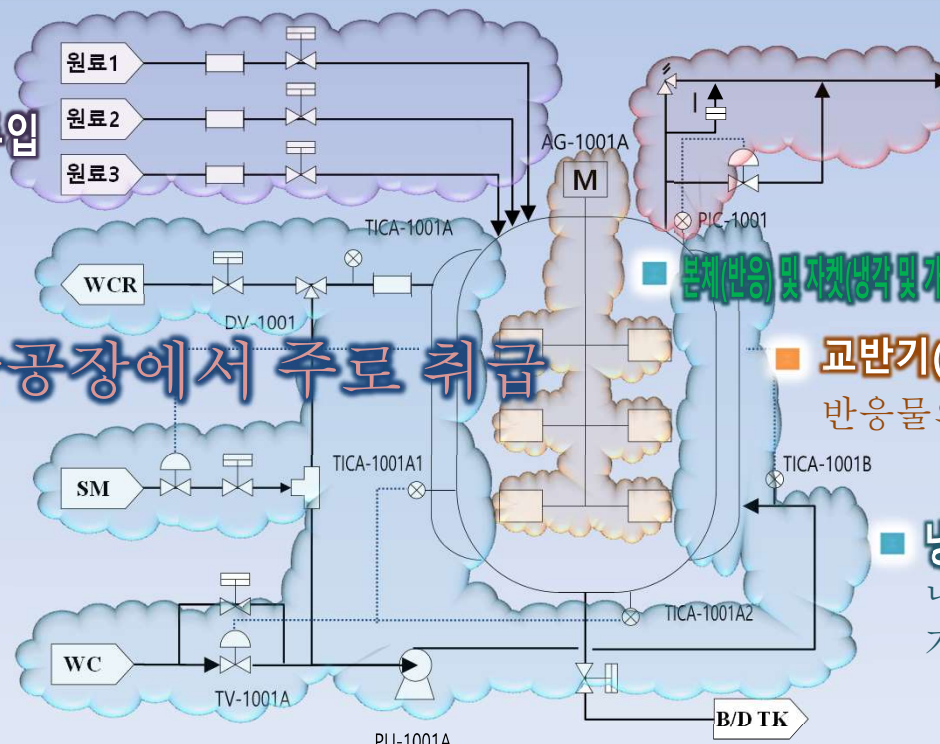
연속식에 비해 단위조작이 복잡 · 다양



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

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

■ 여러 가지 원·부원료 투입



■ **압력 Relief 시스템**
안전밸브, 압력제어 등

■ **본체(반응) 및 자켓(냉각 및 가열)**

■ **교반기(Agitator)**
반응물의 혼합, 반응기 내 온도 균일

■ **냉각 · 가열 시스템**
냉각(반응열 제거)
가열(반응온도 승온)

중소규모 화학공장에서 주로 취급

3. 회분식 반응기 위험요인

회분식 공정 특성

- 공정 운전이 여러 단계로 구성
- Batch별 **Start-up, Shutdown** 빈번함
- **장치결함 예측**이 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

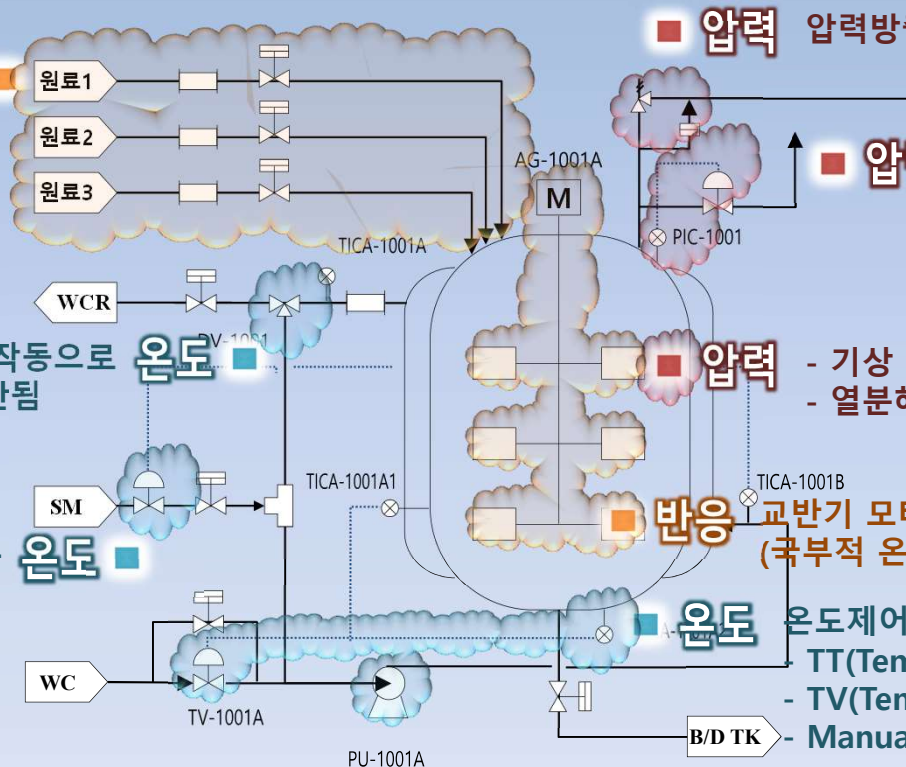
- 화학물질 : 원료, 제품, 부산물 등 취급물질에 대한 물질 정보 필요
- 장치 설치 및 배치 : 배기설비 및 방폭설비 적용 여부 판단
- 장치 : 빈번한 가동·정지, 다양한 물질취급으로 인해 수명예측이 어려움
- 계장설비 및 제어시스템 : Grade 변경으로 인해 운전조건이 다양함
- 운전 및 절차서 : Grade 변경에 따른 운전조건 변화로 인적오류 가능성이 높음

3. 회분식 반응기 위험요인

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

- 개시제 과량 투입 **반응**
- 원료 과량 투입
- 다른 원 · 부원료 투입 (이상반응 발생)



■ 압력 압력방출 고장 또는 비정상작동

- 압력 압력제어 시스템 고장
- PT(Press. Transmitter)고장
 - PV(Press. Valve) 오작동
 - Manual 모드설정 등 인적 오류

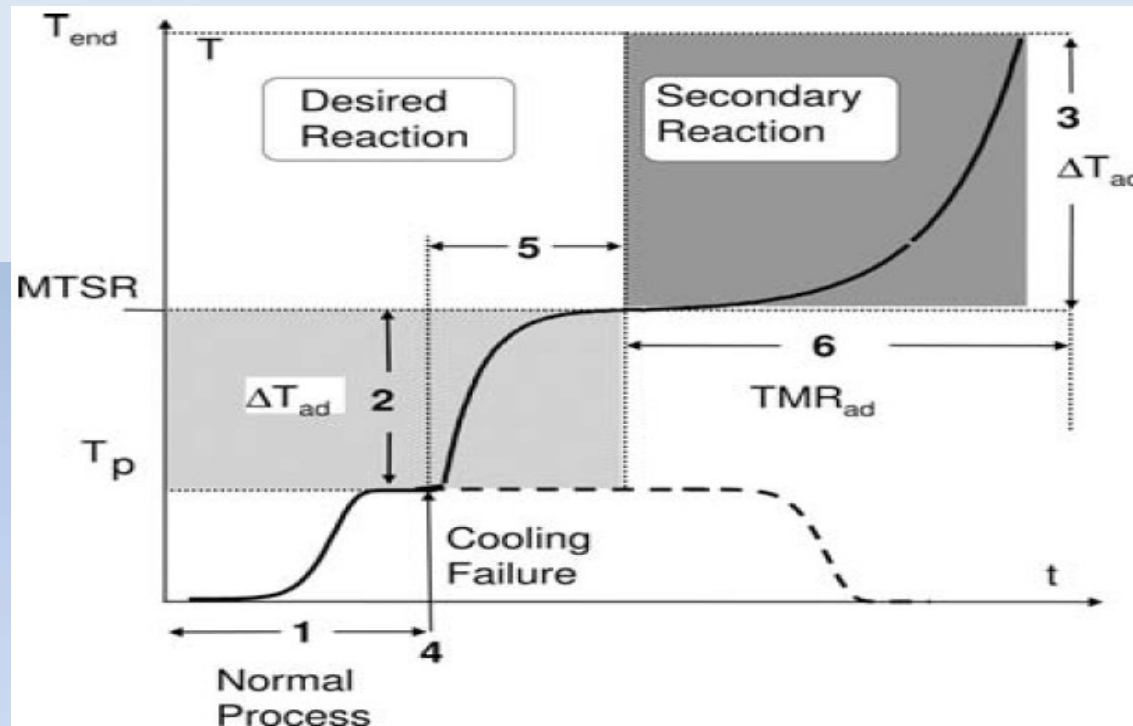
- 압력
- 기상 온도상승으로 압력상승압력
 - 열분해로 부반응 발생

■ 반응 교반기 모터 Trip (극부적 온도 ↑ → 반응속도 ↑)

- 온도 온도제어 시스템 고장 등
- TT(Temp. Transmitter)고장
 - TV(Temp. Valve) 오작동
 - Manual 모드 설정 등 인적 오류

3. 회분식 반응기 위험요인

회분식 반응 냉각 실패 시 특성



- T_p : 정상 운전 조건에서 운전온도
- MTSR : 합성반응으로 상승할 수 있는 최고 온도 냉각수 공급 실패에 의한 미반응물의 급격한 반응에 의함
- ΔT_{ad} : 단열상승온도
- T_{end} : 고온으로 2차 열분해반응에 의해 상승할 수 있는 최고 온도
- TMR_{ad} : 열분해 반응으로 최고 온도까지 상승하는데 걸리는 시간

3. 회분식 반응기 위험요인

폭주반응의 심각도(Severity) 평가 기준 Matrix

Simplified	Extended	ΔT_{ad} (K)	Order of magnitude of Q' (kJ/kg)
High	Catastrophic	> 400	> 800
	Critical	200 ~ 400	400 ~ 800
Medium	Medium	50 ~ 200	100 ~ 400
Low	Negligible	< 50 and no pressure	< 100

폭주반응의 가능성(Probability) 평가 기준 Matrix

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

회분식 반응기 사고사례



사고사례(4)

감광액 원재료 제조과정 화재·폭발사고

재해개요

'21년 3월 18일 충남 논산 소재 ○○○(주) 내 감광액 원재료 제조 공정 운전 중 반응기의 맨홀을 열고 용제를 투입하던 순간 분출된 용매의 유증기에 의해 폭발이 발생

※ 폭발은 운전 중 필터에 걸러진 정제물을 반응기에 재투입하여야 하나 주변에 있던 다른 물질인 염화알루미늄을 투입하면서 폭발 발생

【피해현황】 사망 1명, 부상 4명, 공장동 소실



사고발생 현장(드론 촬영)



파손된 제조동

감광액 원재료 제조과정 화재 · 폭발사고

재해발생원인

안전운전절차 미준수

- 작업자의 착각에 의해 주변에 있던 염화알루미늄을 잘못 투입하면서 다량의 유증기 발생 (용매, 물과 반응으로 이상과열)
- 공장 내부의 비방폭구조 전기기계기구의 점화원 작용

분출된 용매에 의한 유증기에 비방폭구조의 전기기계기구가 점화원으로 작용

재해예방대책

취급물질 관리 및 작업방법 개선

- 설비개선으로 폭발분위기 형성 억제
반응기 상부 자동 투입 설비를 설치하여 원료 자동계량 및 투입구조로 설비 개선
- 안전운전절차 준수 및 작업방법 개선
모든 물질의 용기에 명칭을 표시하여 육안으로 구분하기 쉽도록 하고 물질 별로 지정된 장소에 보관, 작업자간 명확한 업무분장으로 인적오류 방지

사고사례(4)

반응기 상부 노즐부위 용접중 폭발사고

재해개요

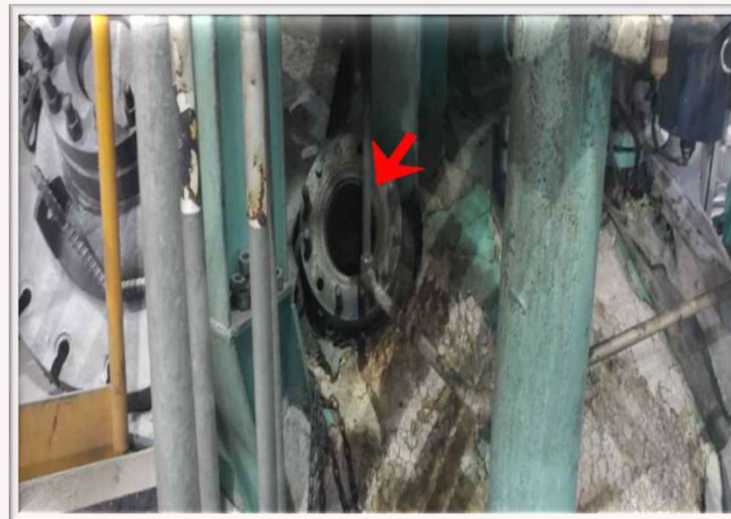
'20년 3월 6일 전북 군산시 소재 (주)○○○화학 내 반응기 상부 노즐부위에 알곤용접 중 반응기 내부 유증기에 점화되어 폭발이 발생

※ 금번 사고는 반응기 내부 가연성가스 농도 미측정 및 원료배관 맹판 미설치 상태에서 발생

【피해현황】 사망 1명, 부상 2명



사고발생 현장



반응기 상부 노즐

반응기 상부 노즐부위 용접중 폭발사고

재해발생원인

ISO-펜탄 투입배관 Drain 및 맹판 체결 미실시

- 반응기 상부 밸브가 설치되어 있어 배관 Drain 및 맹판 체결을 미실시함
(자동밸브 Leakage로 투입배관내 잔류되어 있던 펜탄이 유입된 것으로 추정)
- 화기작업허가 절차 미준수

화재폭발의 위험이 있는 장소에서 가스농도 측정, 밸브차단표시 부착 등의 절차 미준수

재해예방대책

내부물질 Drain 및 맹판설치

- 배관 및 용기 용접작업 전 내부 잔류물 제거
내부 물질을 Drain하고 배관 부분에는 맹판설치, 배관 분리 등의 조치 후 화기작업 실시
- 화재위험작업 허가절차 준수
폭발위험장소 등 위험분위기가 생성될 수 있는 장소에서 화재위험작업을 실시할 경우에는 가스농도 측정 등의 조치 및 확인 후 작업허가서를 발행

사고사례(4)

반응기의 반응열 제어 실패로 인한 폭주반응

재해개요

'19년 8월 30일 충북 충주시 소재 (주)○○○ 사업장내 화장품 원료(방부제) 제조용 반응기 반응폭주에 의해 누출된 유증기의 폭발이 발생

※ 반응기에 과산화수소 투입 후 10시간의 교반 및 안정화 단계 이후 반응하지 못한 미반응물이 축적된 상태에서 추가 교반 과정에서 반응폭주로 인한 폭발 발생

【피해현황】 사망 1명, 부상 8명, 공장동 소실



사고발생 현장



사고발생 반응기

반응기의 반응열 제어 실패로 인한 폭주반응

재해발생원인

반응기 온도제어 실패 및 압력방출장치 미설치

- 반응열 제어 실패에 의한 폭주반응추정
미반응물 추가 반응시 급격한 온도상승에 따른 반응폭주를 제어하지 못함
- 폭주반응 가능성이 있는 반응기에 안전밸브 배출용량 부족
폭주반응 발생시에 폭발압력을 외부로 방출하는 안전밸브의 배출용량이 부족하게 설치

재해예방대책

냉각시스템 확보 및 압력방출장치 설치

- 특수화학설비에 적합한 안전장치 설치
교반기 타입, 냉각방식, 온도계 센싱 위치 등을 반영한 반응기의 안전장시 제작 설치
- 적합한 압력방출장치 (파열판 등) 등 설치
폭주반응 위험이 있는 반응기는 일시에 폭발적으로 증가하는 압력을 외부로 방출하기 위한 배출용량이 충분한 압력방출장치(파열판 등)을 설치

사고사례(4)

반응기에 촉매 투입중 급격한 반응으로 폭발

재해개요

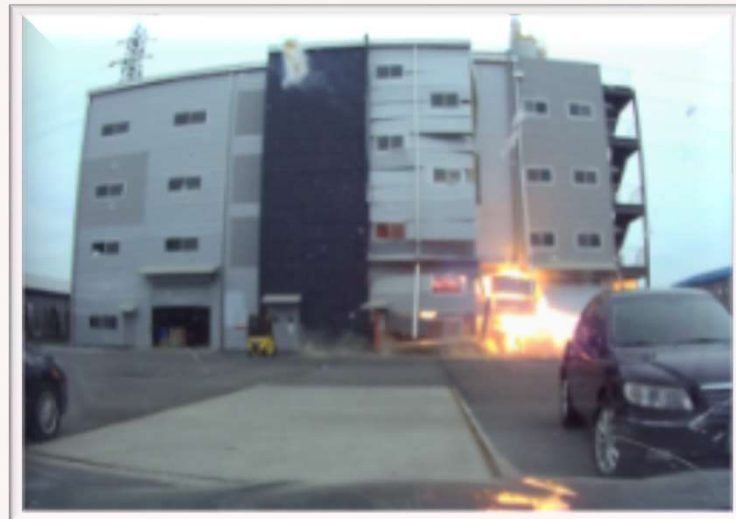
'19년 5월 13일 충북 제천시 소재 (주)○○○에서 소디움멘솔레이트 합성 반응을 위해 촉매를 투입하던 중(양산화를 위한 최적화 작업 실험 중) 폭발이 발생

※ 소디움멘솔레이트 : 석유화학공장의 합성공정에서 사용하는 촉매의 일종으로 멘솔과 나트륨을 반응기 내에서 반응시켜 제조(촉매 : 염화제2철)

【피해현황】 사망 3명, 부상 1명



사고발생 반응기



증기운에 점화되는 당시

반응기에 촉매 투입중 급격한 반응으로 폭발

재해발생원인

과량의 촉매 투입 및 불활성화 조치 미흡

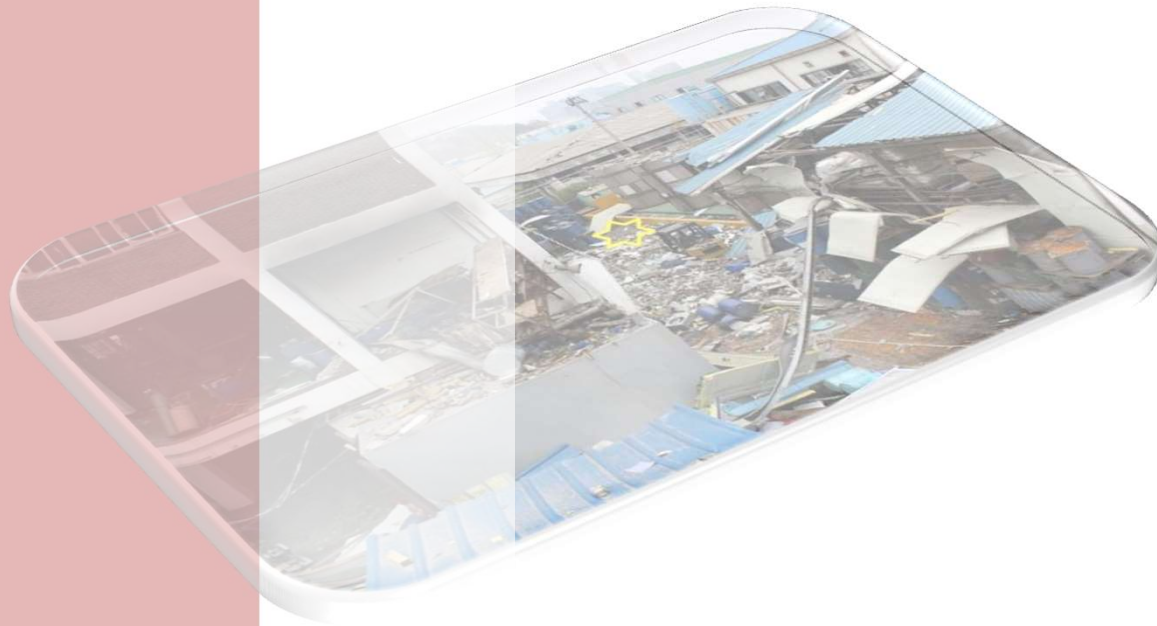
- 과량의 촉매 사용
과량의 촉매를 검증 절차없이 일시에 투입하여 반응이 급격히 진행됨
- 불활성화 조치 미흡
반응기내 불활성화 조치 미흡으로 인화성 액체인 에틸벤젠 증기로 인한 폭발분위기 형성

재해예방대책

촉매 투입 방법 변경 및 불활성화 조치 실시

- 촉매 투입 방법 변경
반응열에 의해 폭발의 원인이 될수 있는 촉매는 소량씩 나누어 투입하고 자동화 공정 고려
- 반응기내 불활성화 조치 및 냉각수 공급
질소 등을 투입하여 반응기내를 불활성화 조치하고, 반응열 제어를 위해 자켓 등에 충분한 양의 냉각수를 공급하여야 함

회분식 반응기 안전대책



회분식 반응기 운전절차[예]

1. 반응기 본체 내부 환기(공기)
2. 반응기 자켓에 스팀 또는 열매유를 공급하여 승온(90°C)
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) ($A+B \rightarrow C+12\text{kcal/mol}$)
8. 반응기 자켓에 냉각수를 공급하여 반응기 냉각(20°C)
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

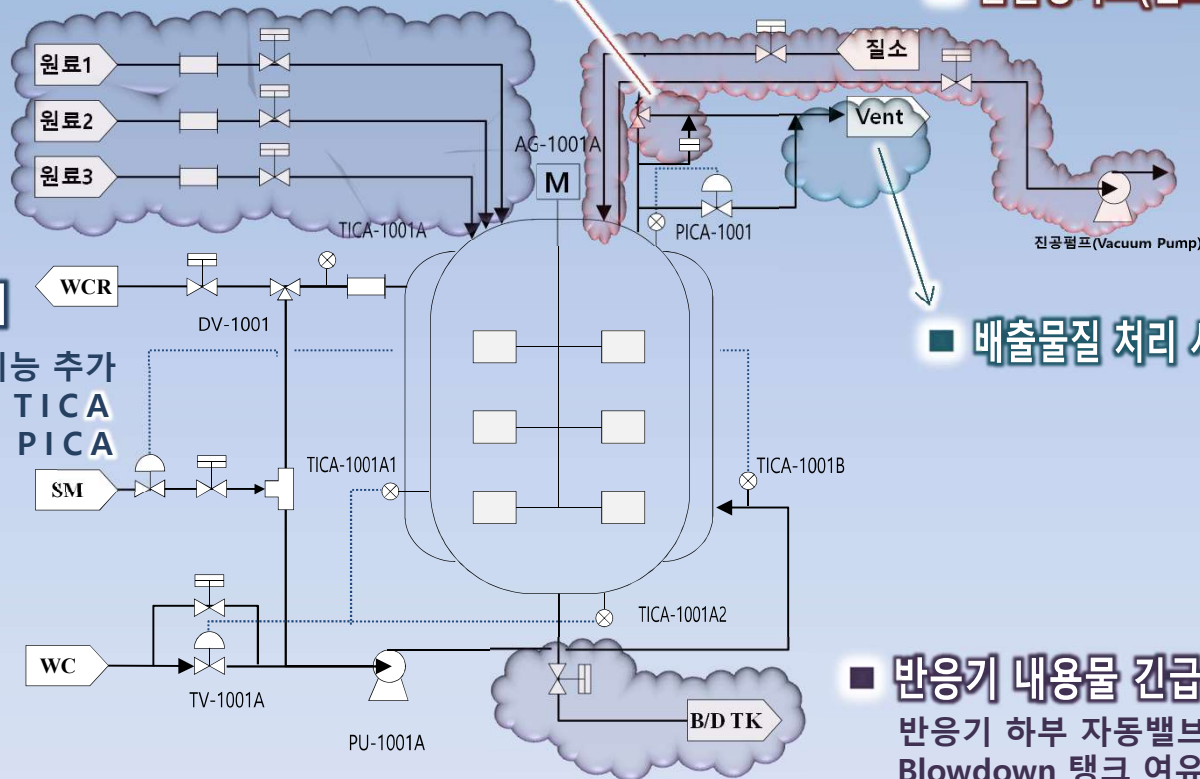
■ 긴급 원료차단 밸브 설치

■ 안전밸브, 파열판 설치

■ 불활성가스(질소) Blanket 시스템

■ 압력계, 온도계 경보장치

자동제어의 경우 Alarm 기능 추가
 TI → TIA, TIC → TICA
 PI → PIA, PIC → PICA

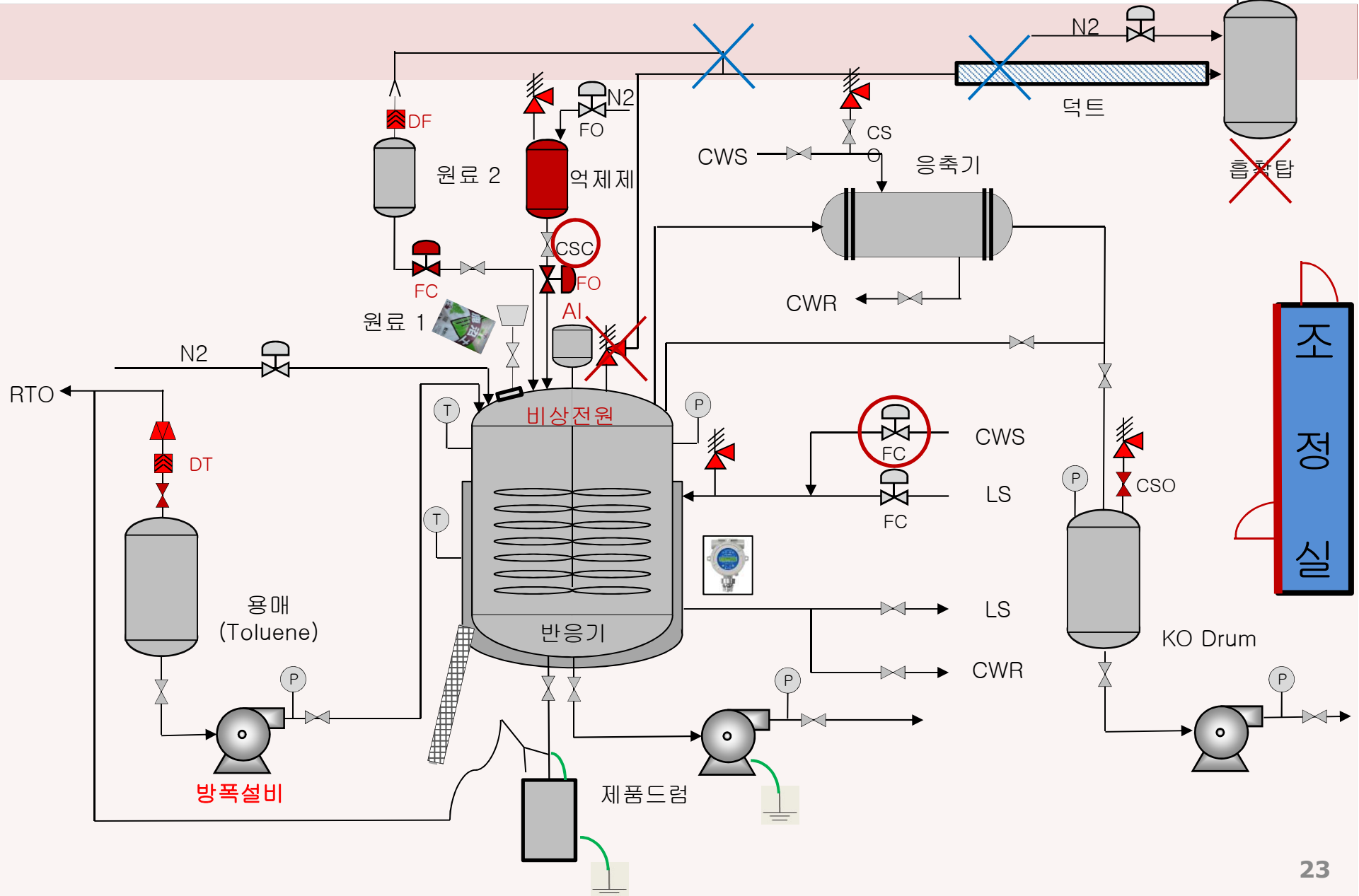


■ 배출물질 처리 시스템

■ 반응기 내용물 긴급방출장치

반응기 하부 자동밸브 설치
 Blowdown 탱크 여유있게 설치

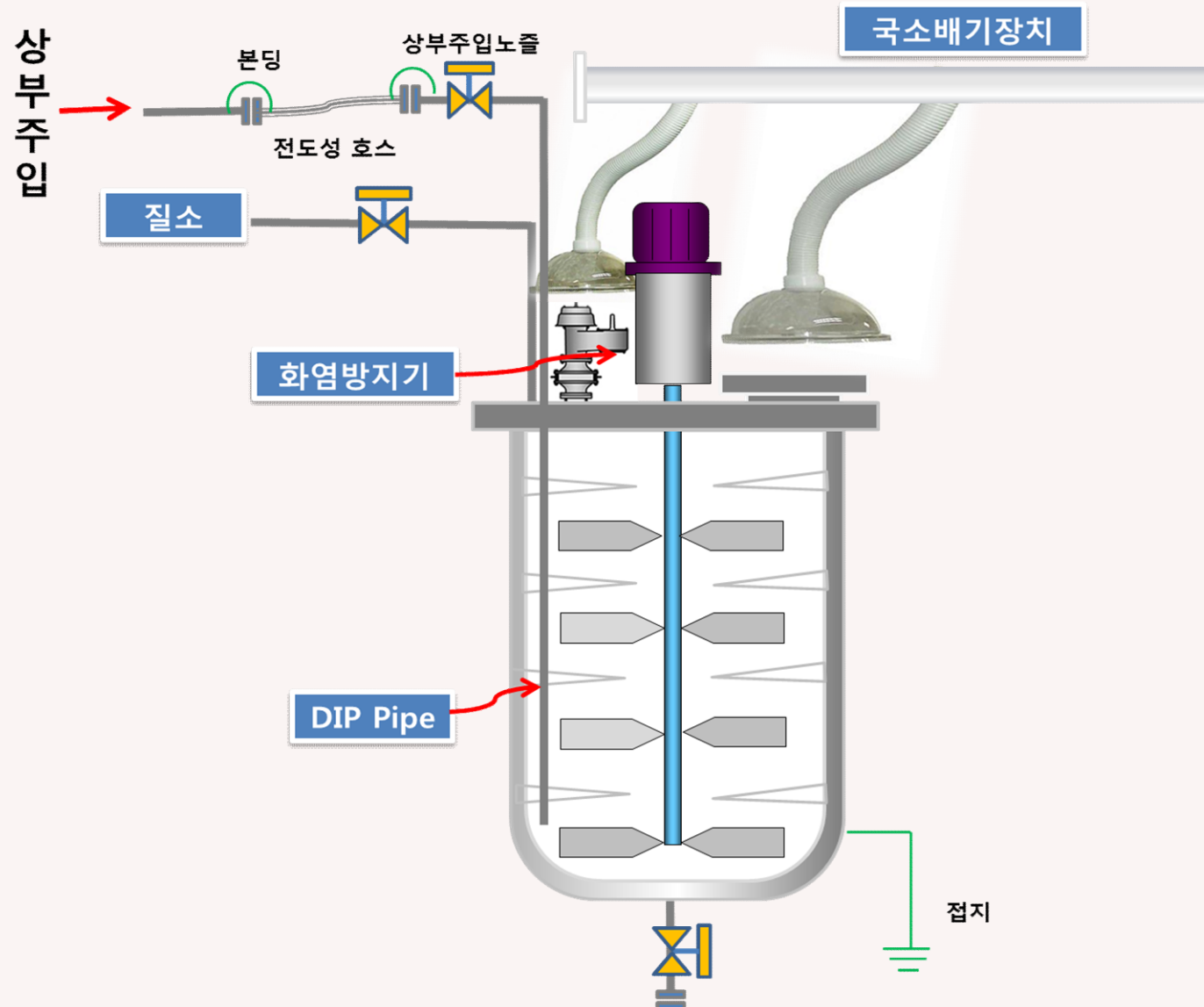
회분식 반응기 안전조치



교반기/혼합기 안전조치

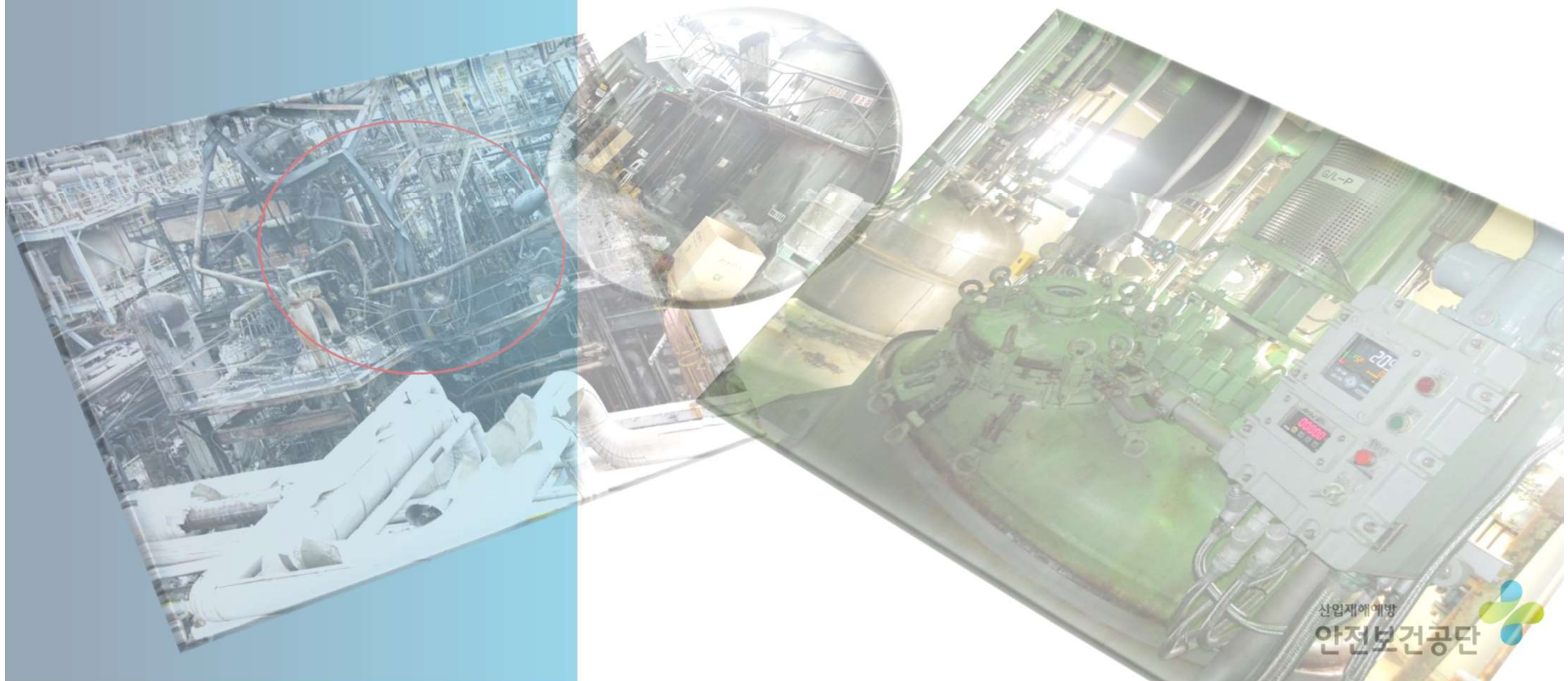
- ☐ 주입배관이 액면에 잠길 때까지는 유속 1m/s 이하로 유지
- ☐ 연결호스는 전도성 재질 사용(본딩, 접지 클램프 사용) 및 용기 접지
- ☐ 상부주입 방식일 경우 침액파이프(Dip pipe) 사용
- ☐ 내부의 인화성물질의 농도는 폭발하한농도(LEL)의 25% 이하로 유지
(밀폐형 교반기 사용 및 불활성가스 주입·치환)
- ☐ 증기회수장치를 설치하여 발생증기 회수
- ☐ 인화성액체를 저장하는 용기에 경고표지 부착
- ☐ 작업장(저장탱크) 출입구 또는 주변에 제전바 설치
- ☐ 저장탱크 상부의 통기배관에 화염방지기 설치
- ☐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

교반기/혼합기 안전조치



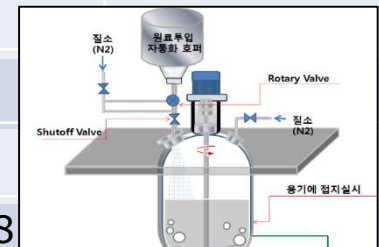
- ☐ 회분식 공정의 안전운전지침(P-89-2012)
- ☐ 회분식 공정의 HAZOP 기법에 관한 지침(P-86-2017)
- ☐ 회분식 공정의 인적오류 사고 방지에 관한 지침(P-20-2012)
- ☐ 화학공장의 화재예방에 관한 기술지침(D-46-2013)
- ☐ 가스폭발위험장소 설정에 관한 기술지침(E-150-2016)
- ☐ 가스폭발위험장소 인화성 누출평가에 관한 기술지침(E-151-2017)
- ☐ 가스폭발위험장소 환기평가에 관한 기술지침(E-152-2017)
- ☐ 가스폭발위험장소 범위설정에 관한 기술지침(E-153-2017)

회분식 반응기 점검 체크리스트

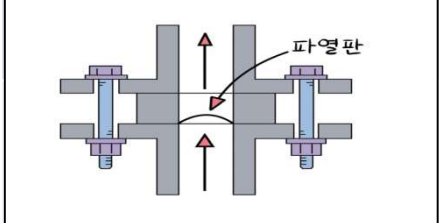
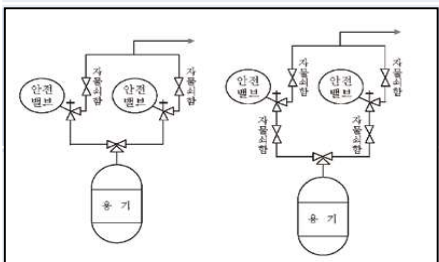
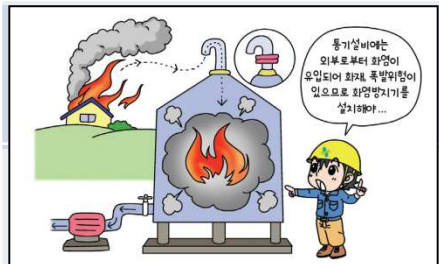


체크리스트(1)

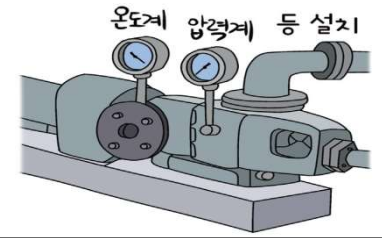
구분	점검항목	규정	비고
1. 위험물			
1-1.	원료, 촉매, 부원료, 용매, 제품은 어떤 위험물인지 확인되었는가? * 인화성액체, 인화성가스, 부식성물질, 급성독성물질, 가연성분진 등	규칙 별표1	
1-2.	원료, 제품 등의 물질안전보건자료는 확보되고 교육을 실시하였는가?	법 114조	
1-3.	원료, 제품 등의 경고표지가 부착되었는가? * 명칭, 그림문자, 신호어, 유해위험문구, 예방조치문구, 공급자 정보	법 115조	
2. 반응기			
2-1.	반응식, 반응열, 최대단열온도(냉각실패시 최대 온도) 등의 자료 확보여부? * 흡열 반응시 반응폭주 등의 위험은 없음(일부 확인 생략 가능)	Guide P-38, 53	
2-2.	원료, 제품 등이 최대단열온도에서 이상반응 또는 분해가 되는가?		
2-3.	냉각실패, 원료과투입, 원료오염, 교반기정지 등이 발생할 경우 반응 결과는?		
2-4.	설계온도는 적당한가?(운전온도 + 30℃)	Guide D-37	
2-5.	설계압력은 적당한가?(운전압력 + 0.18 MPa 또는 운전압력 * 1.1)		
3. 절차			
3-1.	불활성화(질소 퍼지 등) 후 원료를 투입하는가?	D-28	
3-2.	분말상태의 원료투입설비는 자동화 되었는가?(맨홀개방 수동투입 여부 확인)	E-118	



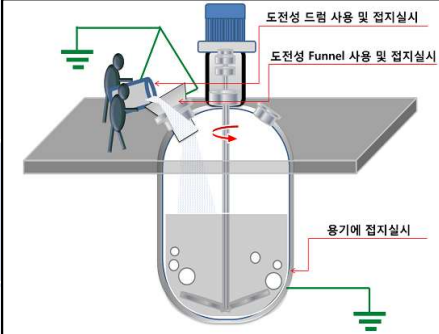
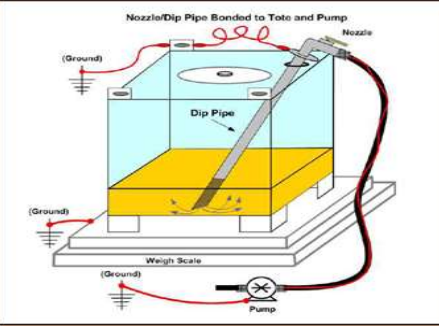
체크리스트[2]

구분	점검항목	규정	비고
4. 과압방지			
4-1.	안전밸브 또는 파열판 설치 여부? * 반응폭주, 독성물질 취급, 점착 가능시 파열판 설치	규칙 제261조 제262조	
4-2.	안전밸브와 파열판이 직렬로 설치된 경우 사이에 압력계 설치 여부? * 반응폭주가 가능한 경우에는 직렬설치 금지, 압력계 "Zero" 확인	규칙 제263조	
4-3.	반응폭주 가능성에 대한 배출용량 산출은 적정한가? * 외부화재 등의 고려한 경우보다 훨씬 커야 함	규칙 제264조	
4-4.	안전밸브 등의 전단에 차단밸브 설치 여부? * 복수의 안전밸브 등을 제외하고는 불가(CSO형 설치)	규칙 제266조	
4-5.	안전밸브 등의 방출물은 안전하게 처리하고 있는가? * 흡착탑, 흡수탑 등에서 대량 또는 비수용성 위험물 처리가 어려움	규칙 제267조	
4-6.	자켓에 안전밸브 설치 여부?	규칙 제261조	
4-7.	상압운전으로 안전밸브 등이 설치되지 않은 경우에는 통기관에 차단밸브 없이 화염방지기 설치 여부?	규칙 제269조	

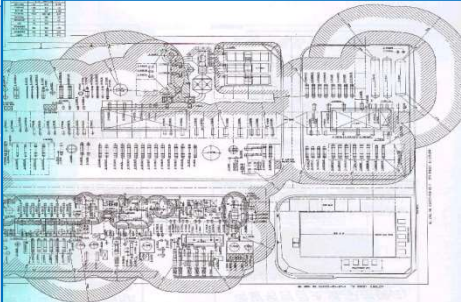
체크리스트(3)

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

체크리스트(4)

구분	점검항목	규정	비고
6. 정전기			
6-1.	반응기 접지 여부?	규칙 제325조	
6-2.	원료 투입설비의 접지 및 본딩 여부?	규칙 제325조	
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	
6-5.	제품을 드럼 등 이동식용기로 이송할 경우 발생하는 유증기 제거 여부?	규칙 제232조	
6-6.	원료 투입 및 제품 이송 설비의 도전성재질 여부?	규칙 제325조	
6-7.	제전복, 제전화, 제전장갑, 도전성 바닥 등 인체의 정전기 제거 여부?	규칙 제325조	

체크리스트(4)

구분	점검항목	규정	비고
7. 기타			
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(бат데리) 연결 여부	규칙 제232조	
7-3.	반응기의 지지대, 건축물의 기둥 및 보 등의 내화조치 여부?	규칙 제270조	
7-4.	조정실의 안전거리(20m 이상) 확보 여부? - 안전거리가 확보되지 않을 경우 방호구조	규칙 제271조	
7-5.	전기 기계·기구를 방폭형으로 설치여부?	규칙 제311조	