화학사고 사례연구

과산화수소 농축공정 TOC BED 폭발사고

산업재해예방
안전보건공단
KOREA OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH AGENCY

목 차 Contents

화학사고 사례연구

Ⅰ. 사고개요 ····· 3

Ⅱ. 사업장 현황 ····· 4

Ⅲ. 사고분석 ····· 8

Ⅳ. 사고발생 원인 ····· 18

Ⅴ. 동종사고 예방대책 ····· 20

Ⅵ. 사고로부터 얻은 교훈 ····· 22

Ⅶ. 유사 사고사례 ····· 23

Ⅷ. 참고자료 ····· 25

Ⅸ. 부 록 ····· 26

용어설명

01 과산화수소(Hydrogen Peroxide)

- 과산화수소(Hydrogen peroxide, H_2O_2)는 강력한 산화력을 지닌 산화성 액체로 제지, 섬유산업의 탈색/표백용으로 사용되고 있다. 최근에는 반도체, LCD, PCB 분야의 IT 케미칼로서 많은 각광을 받고 있으며, 폐수처리, 토양 복원 등 환경 분야를 중심으로 금속처리, 의약 등 다양한 분야에서 사용된다.
- 과산화수소는 물, 에탄올, 에테르에 잘 녹으며 수용액에서 수소이온이 일부 해리되어 약한 산성을 띤다.

02 산화성 액체(Oxidizing Liquid)

- 그 자체는 반드시 가연성을 가지지 않으나, 일반적으로 산소를 발생시켜 다른 물질을 연소시키거나 연소에 기여할 우려가 있는 액체를 말한다.

03 TOC(Total Organic Carbon) BED 설비

- 과산화수소의 불순물인 TOC(디이소부틸카비놀, 트리메틸벤젠, 이온성분 등)를 이온교환방법을 통해 제거하기 위한 설비로서, 수지가 충진되어 있다.

04 파열판(Rupture Disc)

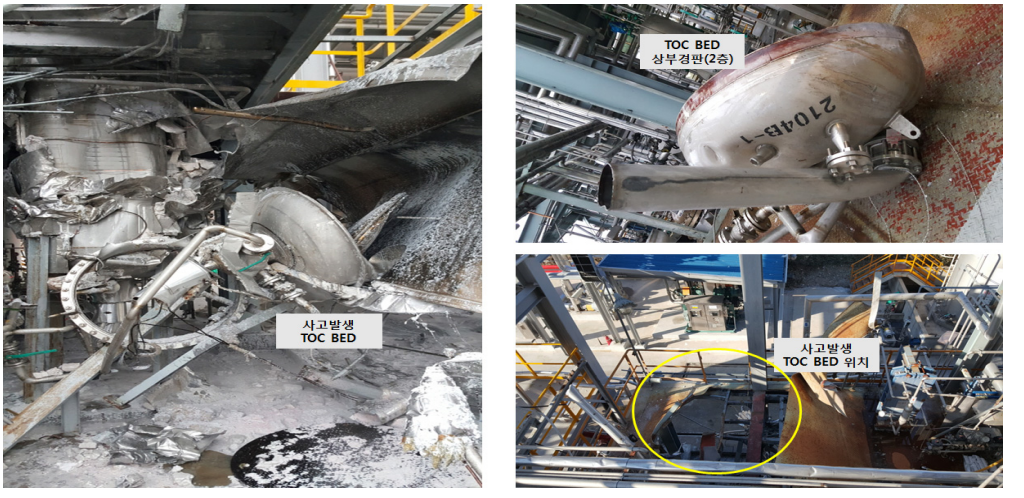
- 입구 측의 압력이 설정압력에 도달하면 판이 파열되면서 용기 내 유체가 분출되도록 용기 등에 설치된 얇은 판으로 된 안전장치를 말한다.

05 혼재금지 물질(Incompatible Chemicals)

- 2종 이상의 유해화학물질이 섞여 취급되는 경우 물질 특성으로 인한 사고유발을 예방하기 위해 혼합적재를 금지하는 물질

Ⅰ. 사고개요

2018년 2월 28일(수) ㈜○○ 내 32 % 과산화수소 농축공정운전 중 과산화수소에 포함된 TOC를 제거하는 TOC BED가 과산화수소 이상분해반응으로 인한 압력상승으로 파열되면서 폭발압력으로 주변시설물이 파손되고, 배관 보온재 등 일부가 화재로 손상된 사고이다.



[사진 1] TOC BED 사고 현장 전경

01 인명피해

- 없음

02 물적피해

- TOC BED 및 부속설비 파손

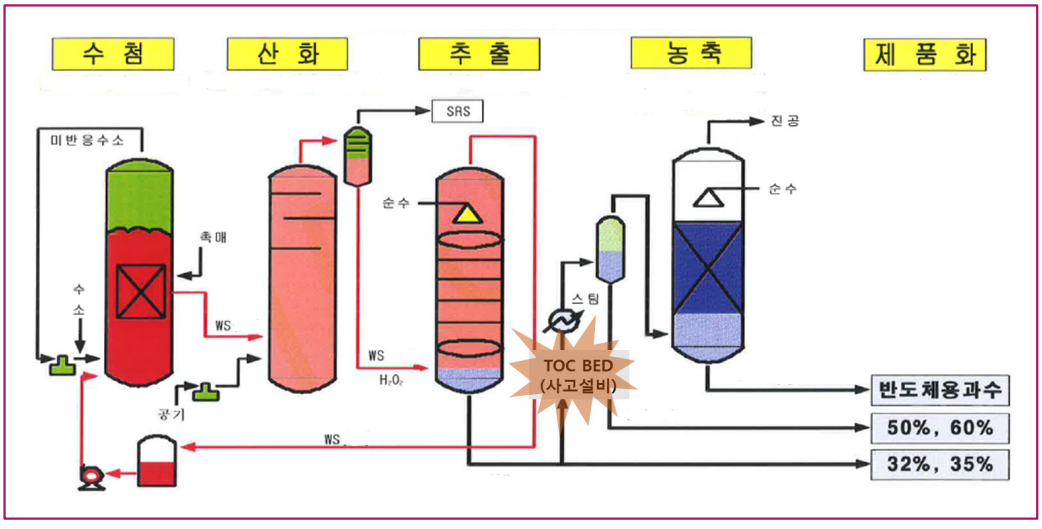
II. 사업장 현황

㈜○○은 제지 및 섬유, 반도체 등에 사용되고 있는 과산화수소를 시작으로 제지용 케미칼, 고분자응집제 등 정밀화학분야와 전자재료 및 박막재료 등 전자소재 분야 제품을 생산하고 있다.

01 시설현황

1) 과산화수소 제조공정

- 수소첨가, 산화, 추출, 농축공정을 거쳐 과산화수소를 생산하며, 사고가 발생한 농축공정은 30 ~ 35 % 과산화수소를 진공 증류하여 60 ~ 65 %의 고농도 과산화수소로 만드는 공정이다. 농축공정 전 단계에 Pre TOC BED를 설치하여 1차적으로 TOC를 제거한다.



[그림 1] H_2O_2 제조 Process 공정 흐름도

02 사고 발생 물질

1) 과산화수소(Hydrogen Peroxide, H_2O_2, 31~32 wt%)

Cas NO.	인화점	독성치	노출 기준	폭발 한계	증기압
7722-84-1	자료 없음	LD50(경구) 5,000 mg/kg, Rat(10 %) 800 mg/kg, Rat(70 %) LD50(경피) 2,000 mg/kg, Rat(10 %) LC50(흡입) 2 mg/L 4 hr Rat	1 ppm	자료 없음	23 mmHg (30 ℃)

※ 경고표지 그림문자

산화성 물질

부식성 물질

- 산화성 액체로 분해를 촉진시킬 물질에 접촉시키거나 가열, 마찰, 충격을 가하는 행위를 금지하여야 한다.
- 유기물, 중금속과 접촉하거나 대량의 먼지가 혼입되면 분해하여 산소가스를 발생하고 분해열이 생긴다.

2) 이온교환수지(합성흡착제, 제품명 : DIAION HP20)

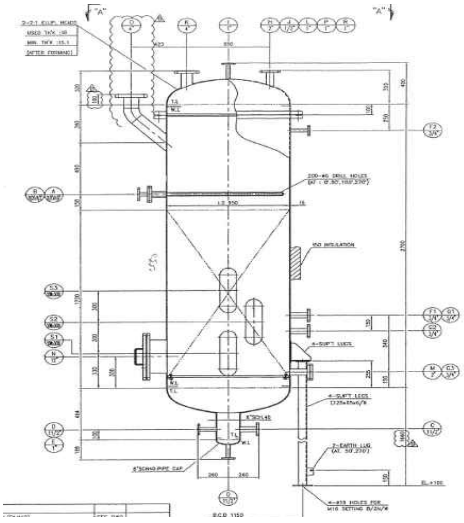
- DIAION HP20은 Vitamin류, 항생물질, Steroid류 등 각종 생리활성물질의 흡착, 분리, 정제에 사용된다.
- 또한, 음이온성 표면활성제, 양이온성 표면활성제, 비이온성 표면활성제의 제거 및 당액의 탈색, 지방산의 흡착, Phonol의 제거, Pulp착색 폐액의 처리, 각종 향료성분, 약액의 흡착, 탈색, 정제에 널리 사용된다. (출처 : 제품 카탈로그)

03 사고 발생 설비

1) TOC BED

명세 (mm)	압력(Mpa)		온도(℃)		재질		
	운전	설계	운전	설계	본체	부속품	가스켓
ID 950 TL 2700 (1.05㎥)	0.45	0.63	ATM	100	A240-304L	A240-304L	SHEET-PTFE

용접효율	계산두께 (mm)	부식여유 (mm)	사용두께 (mm)	후열처리	비파괴검사	비고
1	5.1	0	6	No	Full	제조연월(2011.1) 안전인증(2011년) 안점검사(2017년)



사고 TOC BED(H-2104B-1)

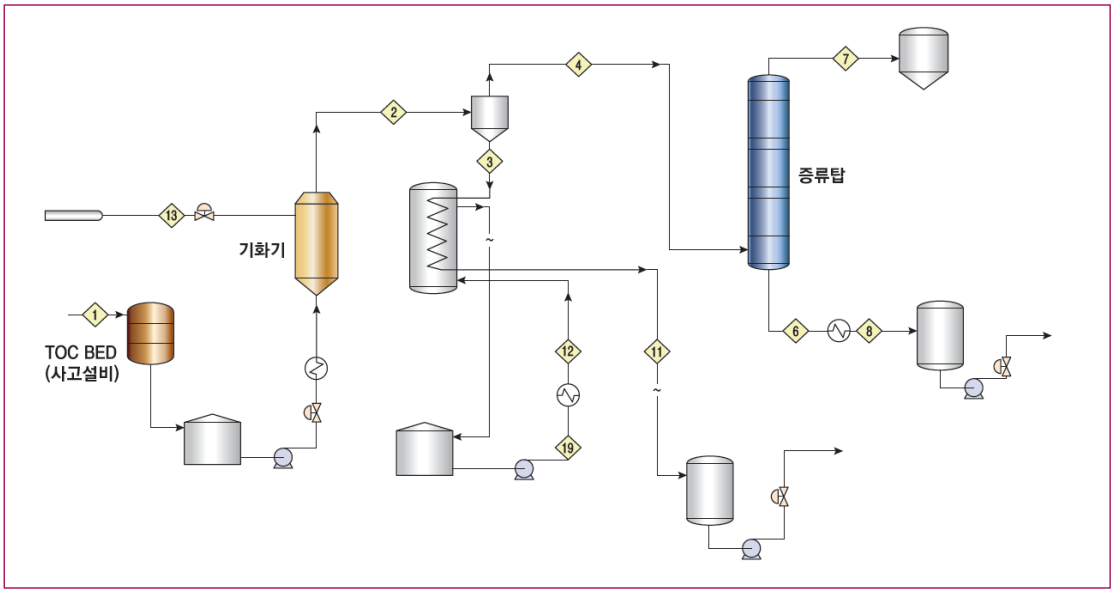
동일 TOC BED(H-2104B-2)

[그림 2] 사고발생 설비 형태

04 공정 설명

1) 농축공정

- 30 ~ 35 % 과산화수소를 진공증류하여 60 ~ 65 %의 고농도 과산화수소를 제조하는 공정으로 주요설비는 TOC BED, 기화기, 증류탑 등이 있다.



[그림 3] 농축공정 흐름도

공정(설비)	공정 설명
TOC BED	• 농축 전단계에 Pre TOC BED를 설치하여 1차적으로 TOC(디이소부틸카비놀, 트리메틸벤젠, 이온성분 등)를 제거함
기화기	• 기화기에서 가열된 과산화수소 중 기체상태의 순수 과산화수소 증기는 증류탑 하부에 주입하고, 액체상태의 과산화수소는 Cyclone에서 분리하여 제품화됨
증류탑	• 증류탑 온도는 기화기 온도보다 약 3 ~ 4 ℃ 낮게 운전되며, 기체상태의 과산화수소가 액체상태의 과산화수소로 상변화됨 • 증류탑 Packing을 통과하면서, 수증기는 진공시스템에서 제거되고, 기체상 과산화수소는 액화되며 고농도의 과산화수소가 됨

Ⅲ. 사고분석

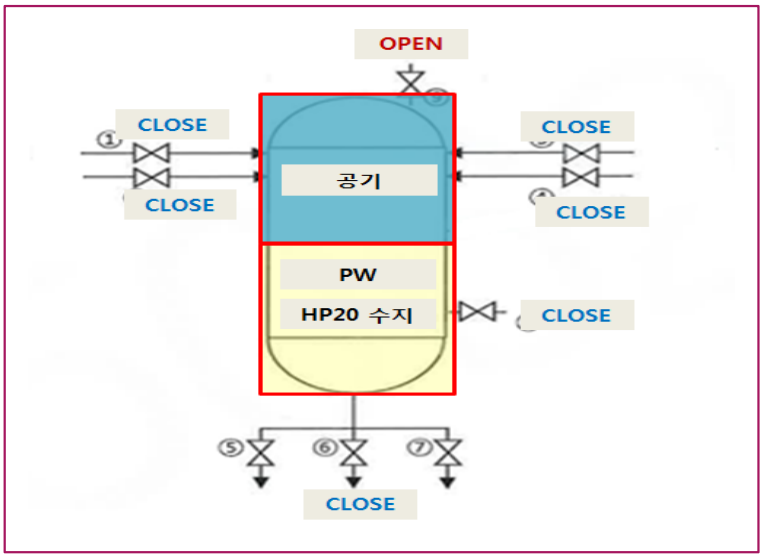
01 사고 발생 과정

1) TOC BED 운전 이력

시 기	내 용
2016년 4월	• 과산화수소 생산 Process 공법이 변경되어 품질 개선
2017년 3월	• 품질 개선에 따라 TOC BED 운전이 불필요하다고 판단하여 운전 중지
2018년 2월 12일	• 고객사의 품질관리기준 강화가 예상되어 재가동 결정
2018년 2월 24일 ~2월 25일	• TOC BED 재가동 준비 - 내부수지 메탄올 세척 - 순수(PW) 세척 후 순수(PW)로 침적
2018년 2월 28일	• TOC BED 운전 시작

2) TOC BED 휴지상태 시 관리

- TOC BED 휴지상태 시 관리는 하부는 이온교환수지와 순수(PW, Pure Water)로 나머지 상부는 대기벤트 밸브를 OPEN, 과산화수소 및 Utility 인입배관의 밸브를 CLOSE 상태로 관리하였다.



[그림 4] TOC BED 휴지상태 시 내부 및 외부 밸브류 조치

3) 사고발생 직전 작업 상황

일 시	작업 현황
2/28(수) 15:33	• TOC BED 질소투입 밸브 Open하여 가압 실시
15:36	• TOC BED 하단 물 Drain 밸브 Open • 질소밸브 Close 후 물빼기 시작
15:43	• 물빼기 완료 후 물 Drain 밸브 Close • 설비상부 Vent 밸브 Open 후 과수 투입밸브 Open
15:55	• 설비 내 과산화수소 채우기 완료 후 과산화수소 빼내기 시작 • 설비상부 Vent밸브 Close, 질소밸브 Open하여 가압
15:56	• 현장작업자가 설비내부가 뿌옇게 변하는 등 비정상 상태 확인 • Control Room에 보고(과산화수소 투입 중단 지시받음)
15:57	• 현장작업자가 TOC BED 상부 질소밸브 Close 후 과산화수소 공급배관 밸브 주변으로 이동
15:58	• 현장작업자가 과산화수소 공급을 By-Pass 시킴
15:59	• TOC BED 폭발 및 화재 발생

02 사고 원인 분석

1) 과산화수소 이상 분해반응으로 인한 과압 발생

✓ TOC BED 내부 수지에 잔류되어 있던 미세척 철이온 등 금속성분에 의한 이상분해반응으로 과압 발생 추정

- 사고발생 TOC BED는 최근 1년간 휴지상태였음으로 내부 이온교환수지 오염이 상당히 진행되었을 것으로 추정된다. 따라서, TOC BED에 과산화수소 투입 전에 실시한 메탄올 세척(1회) 및 순수 세척(2회) 횟수나 시간을 늘려 실시하였어야 하나, 공정에서 지속적으로 사용한 이온교환수지와 동일한 조건으로 세척하여 설비 내부에 잔류된 철이온 성분 등이 과산화수소 분해반응에 관여하였을 것으로 추정된다.

3.2 화재나 폭발의 위험

3.2.1 일반사항

과산화수소 자체는 난연성이나 강산화제로 쉽게 산화될 수 있는 유기물과 접촉시 자연발화를 유도한다. 더욱이 과산화수소 용액은 중금속과 중금속염, 일반먼지, 효소 등과 폭발적으로 반응하여 산소를 발생시키고 이 산소는 연소물질의 연소를 촉진한다.

산화성 물질이나 유기물이 과산화수소에 용해되거나 잘 분산되면 폭발 위험이 증가한다. 기계적 충격, 가열, 외부 증기 폭발로부터의 충격파 등이 이런 혼합물을 기폭시킬수 있다.

3.2.2 화재위험성 - 고농도 과산화수소의 경우

실제적으로 모든 고체연소물질은 과산화수소를 급격히 분해시킬수 있을 만큼 충분한 기폭제 역할의 불순물을 함유하고 있다.

65% 이상의 H2O2 에는 다량의 물이 존재하거나 생성되지 않아 물의 증발에 의해 분해열을 충분히 제거시키지 못한다. 예를들어 90% H2O2의 단열 분해온도는 740℃ (1364℉) 이며 분해유발 물질과 접촉시 근처의 연소물질은 즉시 화재가 발생한다. 90% 1ℓ의 과산화수소가 완전히 분해되면 20℃에서 5233ℓ의 증기와 산소가 발생한다.

증발이 가능한 상태에서는 과산화수소중의 물이 증발하여 농축될 수 있으므로 65% 이하의 농도에서도 화재가 발생할 수 있다.

밀폐되지 않은 상태에 있으면 이러한 화재로부터 폭발할 위험성은 없다.

3.2.3 폭발 위험성

3.2.3.1 과산화수소 액체

상온의 보통 저장 상태하에서 공업용 과산화수소가 폭발한 경우는 없었다.

오염된 과산화수소는 용기나 탱크상의 배출구를 통하여 분해 생성물을 제거하는 속도보다 더 빨리 분해된다.

이분해 현상은 고농도 과산화수소에서는 스스로 가속되는데 이는 열발생 속도가 용기부터 주위에 방출하는 속도보다 빠르기 때문이다. 이러한 과정이 계속되면 용기의 파열폭발 압력에 도달하게 된다. 이런 현상들은 과산화수소 저장용기로부터 가스 발생속도나 온도를 자주 감시하므로써 피할 수 있다.

분해 현상은 특히 탱크내와 같은 다량저장소에서는 처음에는 대개 몇일, 몇주에 걸쳐 서서히 진행되어 절정에 달하게 된다.

그러나 녹, 구리, 수은등의 분해 촉매들로 과도하게 오염되었을 경우 급속한 열축적으로 인하여 단시간내에 위험 상태에 도달 할 수 있다.

예를들어 30 - 35℃ 상태에서 시간당 1 - 2℃ 온도 상승은 외부냉각, 희석, 안정화의 조치에 의해서 온도 상승이 중단되지 않은한 분해로 이어진다.

3.2.3.2 과산화수소 증기

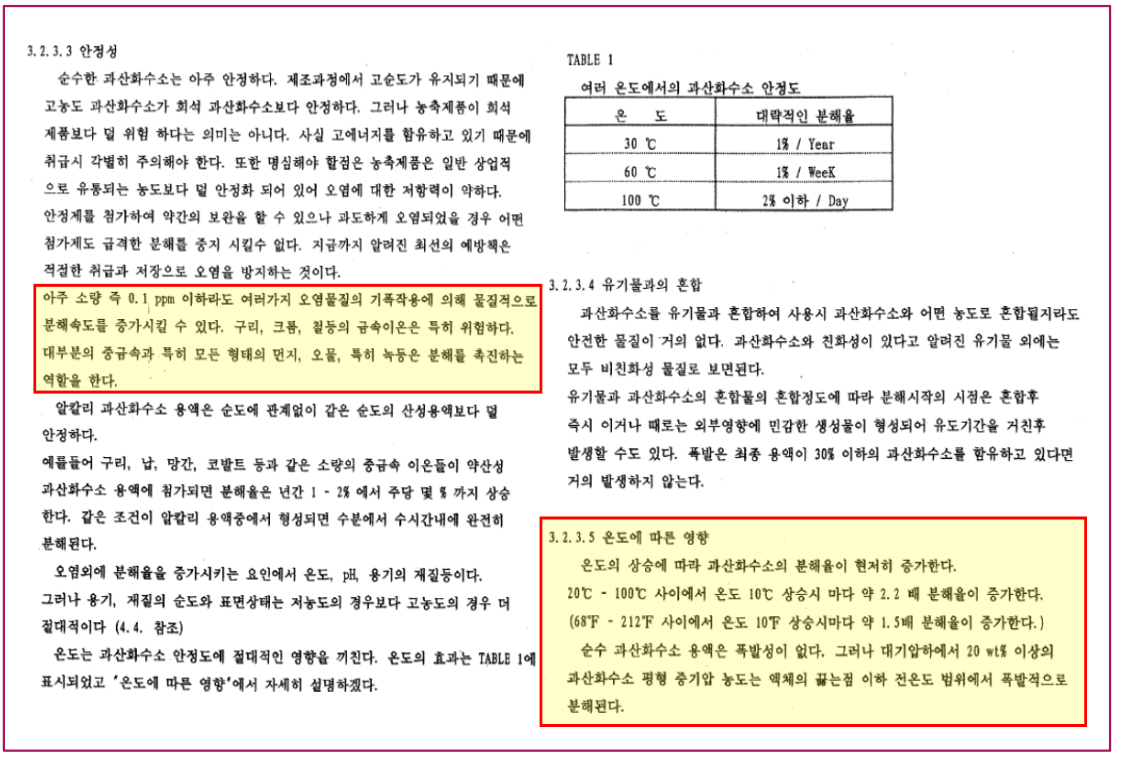
일반 저장상태나 취급과정에서 폭발한계내의 과산화수소 증기의 발생은 불가능하지만, 화재나 고농도 과산화수소를 이용한 실험시 폭발한계 내의 증기 발생이 가능하다.

폭발성 증기는 또한 74% 이상의 과산화수소 농도를 끓는점까지 가열시 발생할 수 있다.

공정상에 사용시 여러 조사자들에 의해 40 wt% 과산화수소 증기 (74 wt% 액체)는 대기압 하에서 폭발성이 있다고 밝혀졌다.

폭발한계는 압력이 낮아질수록 넓어져 200 mmHg abs 에서 49 wt% 이상으로 보고되어 있다. 한편 대기압보다 높은 압력하에서는 증기농도 40 wt% 이하로 폭발한계는 낮아진다.

폭발한계내의 과산화수소 증기는 폭발적으로 분해된다. 이분해는 상온이상에서 가열된 철사 (금속) 나 불순물에 의해 시작된다. 이러한 증기는 150℃ (320℉) 이상의 온도에서 알루미늄과 같은 비반응성 물질과도 폭발적으로 반응할 수 있다.



3.2.3.3 안정성

순수한 과산화수소는 아주 안정하다. 제조과정에서 고순도가 유지되기 때문에 고농도 과산화수소가 희석 과산화수소보다 안정하다. 그러나 농축제품이 희석 제품보다 덜 위험 하다는 의미는 아니다. 사실 고에너지를 함유하고 있기 때문에 취급시 각별히 주의해야 한다. 또한 명심해야 할점은 농축제품은 일반 상업적으로 유통되는 농도보다 덜 안정화 되어 있어 오염에 대한 저항력이 약하다. 안정제를 첨가하여 약간의 보완을 할 수 있으나 과도하게 오염되었을 경우 어떤 첨가제도 급격한 분해를 중지 시킬수 없다. 지금까지 알려진 최선의 예방책은 적절한 취급과 저장으로 오염을 방지하는 것이다.

아주 소량 즉 0.1 ppm 이하라도 여러가지 오염물질의 기폭작용에 의해 물질적으로 분해속도를 증가시킬 수 있다. 구리, 크롬, 철등의 금속이온은 특히 위험하다. 대부분의 중금속과 특히 모든 형태의 먼지, 오물, 특히 녹등은 분해를 촉진하는 역할을 한다.

알칼리 과산화수소 용액은 순도에 관계없이 같은 순도의 산성용액보다 덜 안정하다.

예를들어 구리, 납, 망간, 코발트 등과 같은 소량의 중금속 이온들이 약산성 과산화수소 용액에 첨가되면 분해율은 년간 1 - 2% 에서 주당 몇 % 까지 상승한다. 같은 조건이 알칼리 용액중에서 형성되면 수분에서 수시간내에 완전히 분해된다.

오염외에 분해율을 증가시키는 요인에서 온도, pH, 용기의 재질등이다. 그러나 용기, 재질의 순도와 표면상태는 저농도의 경우보다 고농도의 경우 더 절대적이다 (4.4. 참조)

온도는 과산화수소 안정도에 절대적인 영향을 끼친다. 온도의 효과는 TABLE 1에 표시되었고 '온도에 따른 영향'에서 자세히 설명하겠다.

TABLE 1

여러 온도에서의 과산화수소 안정도

온 도	대략적인 분해율
30 ℃	1% / Year
60 ℃	1% / WeeK
100 ℃	2% 이하 / Day

3.2.3.4 유기물과의 혼합

과산화수소를 유기물과 혼합하여 사용시 과산화수소와 어떤 농도로 혼합될지라도 안전한 물질이 거의 없다. 과산화수소와 친화성이 있다고 알려진 유기물 외에는 모두 비친화성 물질로 보면된다.

유기물과 과산화수소의 혼합물의 혼합정도에 따라 분해시작의 시점은 혼합후 즉시 이거나 때로는 외부영향에 민감한 생성물이 형성되어 유도기간을 거친후 발생할 수도 있다. 폭발은 최종 용액이 30% 이하의 과산화수소를 함유하고 있다면 거의 발생하지 않는다.

3.2.3.5 온도에 따른 영향

온도의 상승에 따라 과산화수소의 분해율이 현저히 증가한다.

20℃ - 100℃ 사이에서 온도 10℃ 상승시 마다 약 2.2 배 분해율이 증가한다.

(68℉ - 212℉ 사이에서 온도 10℉ 상승시마다 약 1.5배 분해율이 증가한다.)

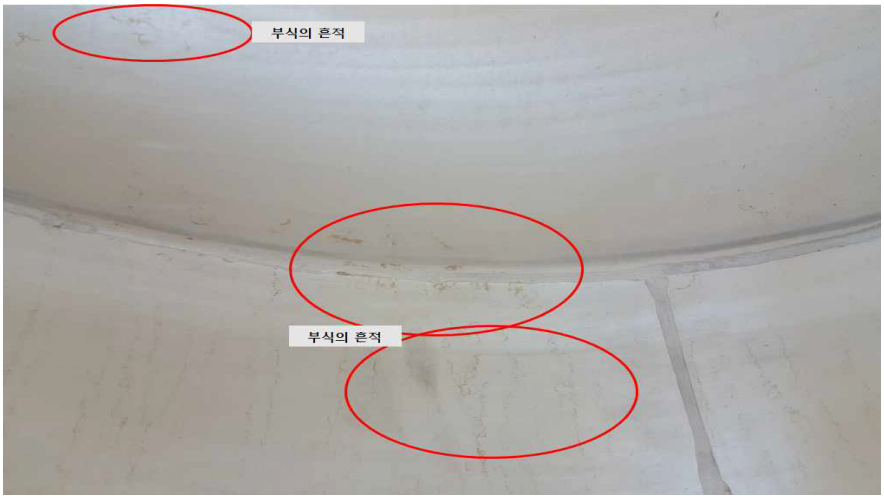
순수 과산화수소 용액은 폭발성이 없다. 그러나 대기압하에서 20 wt% 이상의 과산화수소 평형 증기압 농도는 액체의 끓는점 이하 전온도 범위에서 폭발적으로 분해된다.

[출처] Chemical Safety Data Sheet, Properties and Essential Information for Handling and Use of Hydrogen peroxide, By Manufacturing Chemists Association

✓ TOC BED 내부가 대기 접촉에 의한 부식이 진행되고 부식으로 용출된 철이온이 과산화수소 분해반응에 작용하였을 것으로 추정

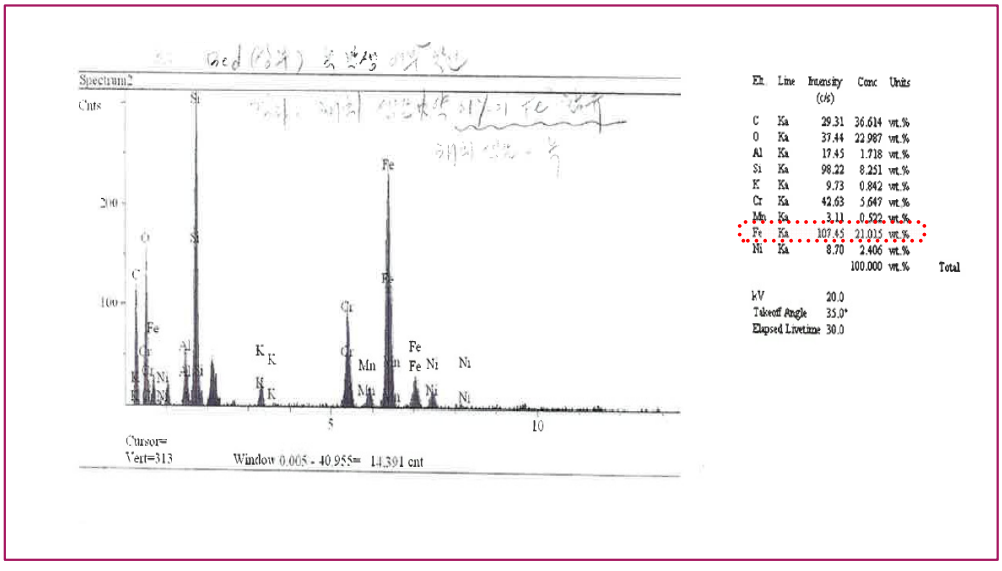
- 최근 1년간 TOC BED Vent 밸브를 OPEN하여 관리함에 따라, 대기 중에 포함된 유황, 질소, 염화물, 탄소 등의 성분이 설비 내부 표면(재질 STS304L)에 침적되면서 부동태피막(크롬옥사이드, Cr_2O_3)의 파괴와 Galvanic Corrosion 등에 기인한 부식이 발생되었고, 부식에 따라 용출된 철 이온 등이 과산화수소 분해반응의 촉매로 작용되었을 것으로 추정된다.

실험 1 TOC BED 상부에서 발견된 녹 흔적의 철이온 분석



[사진 2] 사고발생 TOC BED 상부경판 내부 부식 흔적

- 분석방법
  - 유리테이프로 녹 흔적을 채취하여 SEM-EDX로 철이온 함유 확인(정성실험)
- 분석결과
  - 채취 샘플 내 성분 중 약 21 %가 철이온으로 확인됨



실험 2 전처리 BED에 사용되는 이온교환수지 내 메탈이온 분석

- 분석방법
  - 수지를 초고순도 질산(60 %)에 24시간동안 용해시켜 ICP-Mass로 분석
- 분석결과
  - 사고 후 현장에서 채취된 수지 내 철이온 포함 메탈이온이 사용하지 않은 동일한 이온교환 수지와 비교 시 상대적으로 높게 분석됨

구 분	금속 이온 농도(ppb)			비고
	Fe	Cr	Ni	
동종 수지 1	0.09	0.37	0.17	미사용 수지
동종 수지 2	0.13	0.13	0.36	사고 수지와 동일한 보관 샘플
사고현장 채취수지	11.64	3.94	7.82	사고 후 현장 채취

2) TOC BED 안전설비(안전밸브 및 파열판) 작동 여부

- TOC BED의 경판과 동체의 용접부가 찢어지면서 파열된 것으로 보아 안전밸브 및 파열판의 용량이 부족하여 순간적으로 발생한 과산화수소의 분해로 인한 압력을 방출시키지 못한 것으로 추정된다.
- TOC BED 파열 시 압력을 정확하게 확인할 수는 없으나, 아래 표의 TOC BED 설계 자료를 참고하면 TOC BED의 MAWP 중 가장 큰 수치는 14.7 kgf/cm^{2}로 이 이상의 압력이 TOC BED에 작용하였다고 추정해 볼 수 있다.

Pressure Summary for Chamber bounded by Bottom Head and Top Head

Identifier	P Design (kg/cm²)	T Design (°C)	MAWP (kg/cm²)	MAP kg/cm²)	MDMT (°C)	MDMT Exemption		Impact Tested
Top Head	6.3	100	12.58	12.58	-196	Note 1		No
Straight Flange on Top Head	6.3	100	14.7	14.7	-196	Note 2		No
Shell #1	6.3	100	14.7	14.7	-196	Note 2		No
Shell #2	6.3	100	14.7	14.7	-196	Note 2		No
Straight Flange on Bottom Head	6.3	100	14.7	14.7	-196	Note 2		No
Bottom Head	6.3	100	12.58	12.58	-196	Note 3		No
Shell Flange(Upper)	6.3	100	7.29	7.98	N/A	N/A		No
Shell Flange(Lower)	6.3	100	7.29	7.98	N/A	N/A		No
Support Lugs	6.3	100	6.3	N/A	N/A	N/A		N/A
2 1/2" (A)	6.3	100	6.3	6.3	-196	Nozzle	N/A	No
						Pad	Note 2	No
2 1/2" (B)	6.3	100	6.3	6.3	-196	Nozzle	N/A	No
						Pad	Note 2	No
8" (Boot)	6.3	100	6.3	6.3	-196	Nozzle	N/A	No
						Pad	Note 2	No
Boot Head	6.3	100	69.85	84.67	N/A	N/A		No
1 1/2" (C)	6.3	100	6.3	6.3	N/A	N/A		No
1 1/2" (D)	6.3	100	6.3	6.3	N/A	N/A		No
1" (E)	6.3	100	6.3	6.3	N/A	N/A		No
3/4" (F1)	6.3	100	6.3	6.3	-48	Note 4		No
3/4" (G1)	6.3	100	6.3	6.3	-48	Note 4		No
3/4" (G2)	6.3	100	6.3	6.3	-48	Note 4		No
3/4" (G3)	6.3	100	6.3	6.3	N/A	N/A		No
2" (H)	6.3	100	6.3	6.3	-196	Nozzle	N/A	No
						Pad	Note 2	No
1" (I)	6.3	100	6.3	6.3	N/A	N/A		No
1/2" (J)	6.3	100	6.3	6.3	N/A	N/A		No
4" (K)	6.3	100	6.3	6.3	-196	Nozzle	N/A	No
						Pad	Note 2	No
1" (L)	6.3	100	6.3	6.3	N/A	N/A		No
2" (M)	6.3	100	6.3	6.3	-196	Nozzle	N/A	No
						Pad	Note 2	No
12" (N)	6.3	100	6.3	6.3	-196	Nozzle	N/A	No
						Pad	Note 2	No
4" (O)	6.3	100	6.3	6.3	-196	Nozzle	N/A	No
						Pad	Note 2	No
1" (P)	6.3	100	6.3	6.3	N/A	N/A		No
1 1/2" (Q)	6.3	100	6.3	6.3	N/A	N/A		No
1" (R)	6.3	100	6.3	6.3	N/A	N/A		No

Chamber design MDMT is -17 °C
Chamber rated MDMT is -48 °C @ 6.3 kg/cm²
Chamber MAWP was used in the MDMT determination

Chamber MAWP hot & corroded is 6.3 kg/cm² @ 100 °C

[표 1] TOC BED 강도 계산 자료

• 사고발생 TOC BED에 설치되었던 파열판 및 안전밸브 명세는 아래와 같다.

계기명	배출용량 (kg/hr)	정격용량 (kg/hr)	노즐크기		보호기기압력		설정 압력 (Mpa)	정밀도 (%)	배출원인
			입구	출구	운전 (Mpa)	설계 (Mpa)			
파열판	20,500	30,087	4B	4B	0.45	0.63	0.60	±5	Block Out
안전밸브	449	740	1B	2B	0.45	0.63	0.63	±0.014	Block Out

[사진 3] 사고설비에 설치된 안전장치(안전밸브 및 파열판)

- 과산화수소의 특성을 파악하여 파열판 배출용량 고려
  - 단시간 내 이상과압 발생을 고려한 순간적인 과압해소(2분 이내)를 위해서는 8인치 이상의 파열판이 필요하다.

※ 사고발생 TOC BED 파열판 배출용량 계산 및 크기 선정

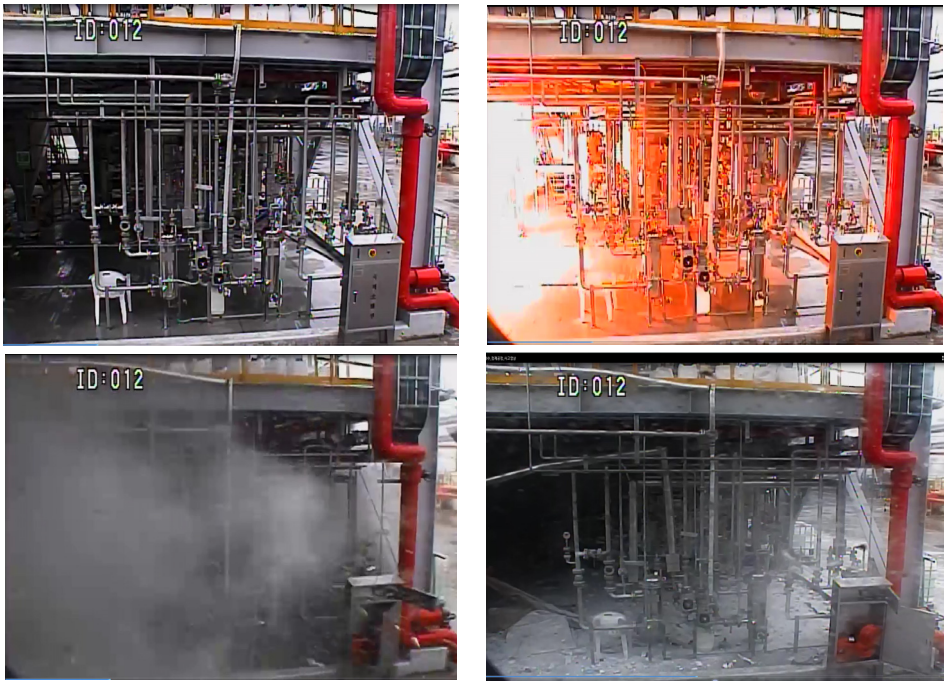
- 과산화수소 양 : 4,660 kg/hr
- 총 발생 열량: 1,186,777 kcal/hr (*1 mol당 발생 분해열: 93 KJ)
- 증발 잠열: 490 kcal/hr
- 과산화수소 비열 : 20,169 J/(g*K)

시나리오(전량방출시간)	60분	5분	2분
배출용량(kg/hr)	2421.5	29,058	72,645
정격용량(kg/hr)	3,636.3	37,008.9	87,117.7
파열판크기	2인치	6인치	8인치

3) TOC BED 화염과 화재 발생 원인

✓ TOC BED 내부의 이온교환수지가 가연물로 작용하고 이상분해 반응 시 발생한 분해열, 정전기 방전 등이 점화원이 되었을 것으로 추정

- 사고발생 설비에서 취급되는 물질 중 가연성이 있는 물질은 설비 내부에 충진된 수지이다. 사고현장에서 발생된 BED 내부의 그을음과 사고현장의 설비에 남아있는 그을음의 형태(사고설비의 전면부 뿐만 아니라 후면부에서 그을음 발견), 현장에서 초기화재를 진압한 작업자 등의 진술을 종합해 보면 BED 내부의 수지가 가연물로 작용하였을 것으로 판단된다.
- 점화원으로는 TOC BED 내에서 전기적 점화원으로 관여할 만한 전기설비가 설치되어 있지 않아, 과산화수소 이상분해 반응 시 발생한 분해열 및 대전(유동, 마찰, 분출)에 의한 정전기 발생이 복합적으로 작용되었을 것으로 추정된다.



[사진 4] TOC BED 폭발당시 주변 CCTV 촬영 화면

■ 사고근본원인분석(RCA ; Root Cause Analysis)

- 사고 발생에 대한 직·간접 원인 등을 종합하면 휴지설비 재가동에 따른 가동전 점검 미흡, 파열판 크기 산정 부적절, 위험성평가 시 이상분해반응 가능성 미검토 등으로 인하여 사고가 발생한 것으로 추정된다.

단계	사고원인 1	사고원인 2	사고원인 3
1. 결함내용 분류	기기결함	작업결함	운전결함
2. 관련 조직	설계팀	생산팀	생산팀
3. 결함 종류	설계	정비계획	위험성평가
4. 결함 대분류	설계검토	작업절차서	위험성평가
5. 결함 중분류	설계검토 부적절	작업절차 부적절	위험성평가 방법 부적절
6. 결함 소분류	• 과산화수소 특성 검토 불충분 • 파열판 크기 산정 불충분	• 가동전 점검 미흡 • 이온수지 세정 절차 미흡 • 이온수지 내 철이온 성분분석 미실시	• 이상분해반응 가능성 미검토

Ⅳ. 사고발생 원인

원인 1 휴지 상태 TOC BED 재가동 시 가동전 점검 미흡

- 과산화수소는 산화성 액체로 중금속과 중금속염, 일반먼지, 효소 등과 폭발적으로 반응하여 산소를 발생시키고 이 산소는 연소물질의 연소를 촉진한다.
- 또한, 녹, 구리, 수은 등의 분해 촉매들로 과도하게 오염되었을 경우 급속한 열축적으로 인하여 단시간내에 위험 상태에 도달 할 수 있다.
- 따라서, 장기간(약 1년) 미사용 상태인 TOC BED를 재가동할 때에는 내부에 충진되어 있는 이온교환수지를 신규제품으로 교체하고 순수(Pure Water, PW)로 세척 후 세척수를 별도 Sampling하여 금번 이상 분해반응의 원인으로 판단되는 철 이온 등의 이온성분의 농도분석을 진행하는 등 가동전 점검을 철저하게 실시하여야 하나 실시하지 않았다.

원인 2 휴지 상태 TOC BED 재질선정 및 관리 미흡

- 장기간 대기와의 접촉 시 TOC BED의 재질인 STS 304L은 대기 내 존재하는 염소, 철 성분 등 오염물질과 접촉 시 부동태피막이 파괴되어 녹이 발생할 수 있으며, 녹 발생에 의한 Fe이온이 용출될 경우 과산화수소의 촉매로 작용하여 분해반응으로 인한 급격한 압력상승을 발생시킬 수 있다.
- 장기간 미사용할 경우에는 TOC BED 내 이온교환수지 및 TOC BED 관련 배관계통의 오염방지를 위해 질소 봉입 등의 조치를 하여야 하나 Vent 밸브를 OPEN한 상태에서 관리하였다.

원인 3 / 파열판 선정 부적절

- TOC BED 내 과압 방지대책으로 설치한 압력방출장치로 안전밸브와 파열판이 설치되어 있었으나, 사고 당시 압력방출장치가 과압을 해소하기에는 용량이 부족하였다.
- 파열판을 선정할 때의 압력상승요인을 단순히 밸브 BLOCK 상황만을 고려하였으며, 이상분해반응 시 압력상승요인을 고려하지 않았다.

원인 4 / 변경관리절차 미흡

- 사고 발생 사업장의 변경요소관리규정에 따르면'정비, 점검, 운전절차가 바뀌었을 경우'에는 변경요소관리를 적용하도록 되어 있다. 하지만, 휴지 상태 TOC BED 시운전(기존 이온교환수지 재사용)은 규정에 적용되지 않는 것으로 판단하고 변경요소관리를 적용하지 않았다.

원인 5 / 위험성평가 미실시

- 과거 HAZOP평가에서는 TOC BED 내에서 발생할 수 있는 이상분해반응에 대한 내용이 평가에 포함되어 있었으나, 장기간 미사용 후 최초 시운전 전에 별도의 위험성평가가 진행되지 않았다.

V. 동종사고 예방대책

대책 1 휴지상태 TOC BED 재가동 시 가동전 점검 철저

- 일정기간 이상의 미사용 상태인 TOC BED를 재가동할 때에는 가동전 점검을 철저하게 실시하고, 내부에 충진되어 있는 수지를 신규제품으로 교체하여 운전하도록 운전매뉴얼을 보완하여야 한다.
- 또한, 과산화수소를 투입하기 전에 세척수 내부에 잔류된 성분을 분석하는 절차를 반드시 추가할 필요가 있다.

대책 2 TOC BED 관리 절차 제정 및 재질 재선정

- 휴지상태 TOC BED 내 이온교환수지 교체시기와 내부 오염방지를 위한 밸브 관리(맹판 설치, 질소 봉입) 등이 포함된 관리 절차를 제정하여 운영할 필요가 있다.
- 아울러, TOC BED에 근원적으로 녹이 발생하지 않도록 재질을 STS 304L+PTFE Lined로 변경 검토가 필요하다.

대책 3 파열판 배출용량 재산출 및 교체 설치

- 파열판의 배출용량 산출 시 최악의 상황인 이상분해반응 등 폭주반응으로 진행될 경우를 대비하여 배출용량을 산출하고 그 결과에 따라 파열판 크기를 선정하여야 한다.
- 급격한 과산화수소 분해반응에 의한 설비보호를 위해 순간적인 과압 해소가 가능하도록 파열판을 교체할 필요가 있다.

대책 4 / 변경관리절차 보완

- 변경요소관리 규정은 KOSHA Guide '변경요소관리에 관한 기술지침(P-98-2017)'[별표 1], [별표 2]를 참고하여 보완하고, 특히 정상운전절차 또는 시운전 변경의 경우에는 반드시 변경관리 대상에 포함시켜 관련 변경절차를 준수할 수 있도록 관리하여야 한다.

KOSHA GUIDE
P - 98 - 2017
[별표 1]

설비별 변경여부 판정의 기준

변경요소	밸브	배관 플랜지	펌프	압축기	터빈	왕복동 구동장치	전동기	제어 설비	화학 물질
형식	○	○	○	○	○	○	○		
재료	○	○	○	○	○	○	○		
내부재료			○	○	○	○	○		
호칭경	○	○							
호칭등급	○								
배관두께		○							
플랜지크기		○	○	○	○	○	○		
플랜지등급		○	○	○	○	○	○		
플랜지접합면		○	○	○	○	○	○		
용량			○	○	○	○	○		
실(Seal) 형식			○	○	○	○	○		
전기정격용량					○	○	○		
윤활시스템					○	○	○		
계측범위								○	
계측단위								○	
감지부								○	
성분									○
취급방법									○

KOSHA GUIDE
P - 98 - 2017
[별표 2]

정비-운전의 변경여부 판정기준

변경요소	분류		
	정비	운전	부수공정
용접절차	○		
중량물 취급절차	○		
시운전 절차		○	
가동중지 절차		○	
비상운전 절차		○	
정상운전 절차		○	
경보치 재설정		○	
제어값 재설정		○	
새로운 바이패스(By-pass)의 설치		○	
열교환기의 튜브 막음		○	
운전제어방법		○	
자재 구매절차			○
설비 재배치			○
브리더(Breather)밸브 또는 벤트(Vent) 신설			○
신설 배관 연결			○
플레어(Flare) 배관			○
탱크의 인입/토출배관			○
펌프 흡입/토출배관			○
폴 또는 중기배관, 전선관			○
임시 공정 배관 연결			○
다른 탱크로 옮기기 위한 배관			○
다른 펌프를 사용하기 위한 배관			○
배관고정 · 누출임시수리			○
핫탭핑(Hot tapping) 작업			○
시운전(Test operation)			○
조명변경(수량, 색, 배열)			○
안전밸브변경(설정압력, 오리피스크기, 형식)			○
서류 및 도면관리 절차(배포, 승인, 변호부여)			○
기술관리절차 (배관명세, 작업지시절차)			○

대책 5 / 위험성평가 실시

- 휴지설비 재가동 전에 HAZOP 평가를 통해 TOC BED 내에서 발생할 수 있는 이상분해반응을 충분히 고려하여 안전조치 및 개선대책을 마련하거나 검토하여야 한다.

Ⅵ. 사고로부터 얻은 교훈

과산화수소 농축공정 TOC BED 파열사고로부터 얻은 교훈은 다음과 같다.

교훈 1 / 변경관리절차 준수가 안전의 시작이다.

- 공정변경에 따라 장기간 미사용 상태인 휴지설비를 재가동하는 경우 가동전 단계에서 HAZOP 평가를 통해 공정 내에서 발생할 수 있는 이상반응을 충분히 고려하여 안전조치 및 개선대책을 마련하는 등 변경관리절차에 따라 변경에 대한 타당성을 검토 하여야 한다.
- 이러한 변경관리는 해당 분야 전문가가 기술 검토 및 위험성 평가를 실시하고, 그 결과에 따라 안전조치를 마련하여야 한다. 위험성평가 결과, 변경된 작업절차 등에 대한 교육을 근로자에게 실시하여야 한다.

교훈 2 / 압력해소장치 용량은 모든 상황을 고려하여 선정한다.

- 압력해소장치의 용량을 선정할 때에는 발생가능한 모든 상황을 도출해야 하며, 이로 인해 선정된 용량 중 가장 큰 용량으로 안전장치를 설치하여야 한다.

교훈 3 / 정확한 표준작업절차서(SOP)를 작성·준수하여야 한다.

- 이번 사고는 장기간 휴지설비 재가동 과정에서 가동전 점검 및 운전매뉴얼 준수를 통하여 이온수지 내 철이온 성분 함유여부에 대한 검토 등이 사전에 이루어졌다면 이상분해반응을 막을 수도 있었던 사고이다. 이러한 화학사고는 화학물질 특성과 취급조건에 따라 폭발화재를 일으키거나, 누출의 위험이 잠재되어 있음을 잘 보여주고 있다.
- 따라서, 장기간 휴지설비의 재가동 시 철저한 가동전 점검을 실시하고, 화학물질 취급에 있어서 MSDS의 내용과 공정위험성평가를 토대로 안전보건사항이 반영된 표준작업절차서(SOP)를 작성하고 철저하게 이행하여야 한다.

Ⅶ. 유사 사고사례

01 반응폭주에 의한 반응기 폭발사고

발생일시	2005년 1월
사고장소	대전 소재 공장
피해내용	1명 부상, 실험동 파손
사고내용	• ○○㈜ Pilot Plant 반응기에서 과산화수소를 사용한 산화반응 중 갑작스런 반응폭주로 과압이 발생하여 반응기가 폭발하고 2차로 화재가 발생하여 부상자가 1명 발생

02 염산탱크에 과산화수소 유입으로 인한 염소가스 발생

발생일시	2017년 9월
사고장소	경기 소재 공장
피해내용	없음(근로자 34명 현장 대피)
사고내용	• ㈜○○ 외층회로형성공정(에칭공정)의 35 % 과산화수소 서비스탱크에서 Overflow된 과산화수소가 35 % 염산탱크 측으로 유입되어 물질혼합에 따른 반응 및 염소(Cl_2)가 발생하여 주변 근로자 34명이 현장에서 대피함

03 계면활성제 제조공장에서 공급펌프 혼용사용으로 과산화수소 폭발

발생일시	1989년 7월
사고장소	일본, Sodegaura, Chiba 소재 공장
피해내용	-
사고내용	• 계면활성제 공장에서 Dodecylbenzenesulfonic acid과 alkylamine을 순차적으로 펌프로 반응기에 충전 후 동일한 펌프를 이용하여 60 % 과산화수소수를 반응기에 충전하던 중에 펌프내 철 녹 등에 의한 분해반응으로 폭발이 발생

Ⅷ. 참고자료

1. 산업안전보건법, 고용노동부; 2018
2. 산업안전보건용어사전, 한국산업안전보건공단; 2006
3. 중대산업사고 조사의견서, 한국산업안전보건공단; 2010~2017
4. KOSHA Guide P-151-2016 사고의 근본원인 분석기법에 관한 기술지침
5. KOSHA Guide P-98-2017 변경요소관리에 관한 기술지침
6. TChemical Safety Data Sheet, Properties and Essential Information for Handling and Use of Hydrogen peroxide, By Manufacturing Chemists Association

Ⅸ. 부 록

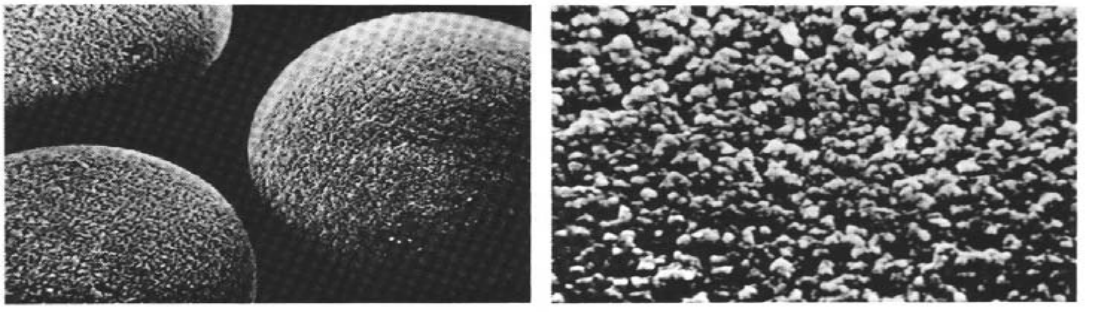
01 혼재금지 물질(Incompatible Chemicals)

TABLE 11.35 Some Common Reactive and Incompatible Chemicals (*Continued*)

Chemical	Keep out of contact with
Hydrogen iodide	Fluorine, nitric acid, ozone, metals
Hydrogen peroxide	Copper, chromium, iron, most metals or their salts, alcohols, acetone, organic materials, flammable liquids, combustible materials
Hydrogen selenide	Hydrogen peroxide, nitric acid
Hydrogen sulfide	Fuming nitric acid, oxidizing gases, peroxides
Hydroquinone	Sodium hydroxide
Hydroxylamine	Barium oxide and peroxide, carbonyls, chlorine, copper(II) sulfate, dichromates, lead dioxide, phosphorus trichloride and pentachloride, permanganates, pyridine, sodium, zinc
Hypochlorites, salts of	Urea, amines, anthracene, carbon, carbon tetrachloride, ethanol, glycerol, mercaptans, organic sulfides, sulfur, thiols
Indium	Acetonitrile, nitrogen dioxide, mercury(II) bromide, sulfur
Iodine	Acetaldehyde, acetylene, aluminum, ammonia (aqueous or anhydrous), antimony, bromine pentafluoride, carbides, cesium oxide, chlorine, ethanol, fluorine, formamide, lithium, magnesium, phosphorus, pyridine, silver azide, sulfur trioxide
Iodine monochloride	Aluminum foil, organic matter, metal sulfides, phosphorus, potassium, rubber, sodium
Iodoform	Acetone, lithium, mercury(II) oxide, mercury(I) chloride, silver nitrate
Iodomethane	Silver chlorite, sodium
Iron disulfide	Water, powdered pyrites
Isothiourea	Acrylaldehyde, hydrogen peroxide, nitric acid
Ketones	Aldehydes, nitric acid, perchloric acid
Lactonitrile	Oxidizing materials
Lead	Ammonium nitrate, chlorine trifluoride, hydrogen peroxide, sodium azide and carbide, zirconium, oxidants
Lead(II) azide	Calcium stearate, copper, zinc, brass, carbon disulfide
Lead chromate	Iron hexacyanoferrate(4−)
Lead dioxide	Aluminum carbide, hydrogen peroxide, hydrogen sulfide, hydroxylamine, nitroalkanes, nitrogen compounds, nonmetal−halides, peroxoformic acid, phosphorus, phosphorus trichloride, potassium, sulfur, sulfur dioxide, sulfides, tungsten, zirconium
Lead(II) oxide	Chlorinated rubber, chlorine, ethylene, fluorine, glycerol, metal acetylides, perchloric acid
Lead(II,IV) oxide	Same as for lead dioxide
Lithium hydride	Nitrous oxide, oxygen
Magnesium	Air, beryllium fluoride, ethylene oxide, halogens, halocarbons, HI, metal cyanides, metal oxides, metal oxosalts, methanol, oxidants, peroxides, sulfur, tellurium
Maleic anhydride	Alkali metals, amines, KOH, NaOH, pyridine
Manganese dioxide	Aluminum, hydrogen sulfide, oxidants, potassium azide, hydrogen peroxide, peroxosulfuric acid, sodium peroxide
Mercaptans	Powerful oxidizers
Mercury	Acetylenic compounds, chlorine, fulminic acid, ammonia, ethylene oxide, metals, methyl azide, oxidants, tetracarbonylnickel
Mercury(II) cyanide	Fluorine, hydrogen cyanide, magnesium, sodium nitrite
Mercury(I) nitrate	Phosphorus
Mercury(II) nitrate	Acetylene, aromatics, ethanol, hypophosphoric acid, phosphine, unsaturated organic compounds
Mercury(II) oxide	Chlorine, hydrazine hydrate, hydrogen peroxide, hypophosphorous acid, magnesium, phosphorus, sulfur, butadiene, hydrocarbons, methanethiol
Mesityl oxide	2-Aminoethanol, chlorosulfonic acid, nitric acid, ethylenediamine, sulfuric acid

[출처] Practical Laboratory Information Table 11.35

02 이온교환수지(DIAION HP20) 일반특성



[사진 5] DIAION HP20 표면 확대 모습

- DIAION HP20은 Mistubishi화학에서 최초로 개발한 합성 흡착제로서 상기 사진에서와 같이 입자 표면에 큰 세공을 가지고 있다. 따라서 대분자 흡착에 적합하며 흡착된 물질의 용리가 용이하다
- 입자 표면이 소수성(Hydrophobic)을 띠고 있어서 유기물이 합성흡착제에 흡착될 때 유기분자 중의 소수성기가 흡착된다. 따라서 소수기의 소수정도가 큰 유기물이 흡착이 잘 된다. 흡착된 유기물의 용리는 산, 알칼리, 극성용매 등이 사용된다.

구 분	물성값
겉보기 밀도(Shippng Weight)	680 g/L (approx.)
진비중(Specific Gravity)	1.01 g/ml
수분(Moistrue Retention)	55 ~ 56 %
입도분포(Particle Size)	0.25 mm 이상이 90 % 이상
유효경(Effective Size)	0.25 mm 이상
균일계수(Uniformity Coefficient)	1.6 이하
비표면적(Specific Surface Area)	600 ㎡/g
세공용적(Pore Volume)	1.3 ml/g
세공반경(Pore Radius)	200 ~ 300 Å

작 성

박 병 영 (안전보건공단 전북지역본부 화학사고예방센터(익산))

김 상 중 (안전보건공단 전북지역본부 화학사고예방센터(익산))

이 유 신 (안전보건공단 전북지역본부 화학사고예방센터(익산))

나 종 문 (안전보건공단 전북지역본부 화학사고예방센터(익산))

검 토

권 혁 면 (연세대학교 산학협력단)

윤 동 현 (윤테크)

주 종 대 (산업안전환경기술원)

권 현 길 (안전보건공단 교육원)

안전보건공단 전문기술실 전문기술부

2019-전문기술-303

『과산화수소 농축공정 TOC BED 폭발사고』 사례 연구

발 행 일 2019년 7월 1일

발 행 인 한국산업안전보건공단 이사장 박두용

발 행 처 한국산업안전보건공단 전문기술실

주 소 울산광역시 중구 종가로 400

전 화 (052) 703-0600

F A X (052) 703-0312

Homepage http://www.kosha.or.kr

디자인·인쇄 (사)한국신체장애인복지회 ☎ 02.6401.8891

※ 무단 복사 및 복제하여 사용하는 것을 금지함

과산화수소 사고사례(2018.2.28.)

본 사례는 국내에서 발생한 화학사고에 대하여 안전보건공단에서 동종사고의 재발방지를 위하여 관련 사업장에 무료로 배포하오니 근로자에게 충분히 교육하여 동종사고가 발생하지 않도록 만전을 기하여 주시기 바랍니다.

과산화수소 농축공정 TOC BED 파열사고

사고개요

2018년 2월 28일(수) ㈜○○내 과산화수소(농도 32 %) 농축공정운전 중 과산화수소에 포함된 TOC를 제거하는 TOC BED(Total Organic Carbon Bed)가 과산화수소 이상분해반응으로 인한 압력상승으로 파열된 사고임

[그림 1] 사고발생위치

[그림 2] 파손된 TOC BED

01 사고발생공정 및 물질

- 과산화수소는 재생, 수소첨가, 산화, 추출, 농축공정을 거치며, 사고가 발생한 농축공정은 30 ~ 35 % 과산화수소를 진공증류하여 60 ~ 65 %의 고농도 과산화수소로 만드는 공정이다. 농축공정 전 단계에 Pre TOC BED를 설치하여 1차적으로 TOC를 제거한다.

재생 → **수소첨가** → **산화** → **추출** → **농축** ※사고발생공정

- **사고발생물질**

물질명	CAS No.	성상	인화점	폭발범위	증기압	유해기준
과산화수소(H_2O_2) 31 ~ 32 %	7722-84-1	액체	자료없음	자료없음	23 mmHg (30℃)	TWA 1ppm

산화성 물질

부식성 물질

02 사고발생원인

- **휴지 상태 TOC BED 재가동 시 가동전 점검 미흡**
  - 과산화수소는 산화성액체로 중금속 등과 폭발적으로 반응한다. 장기간(약 1년) 미사용 상태인 TOC BED를 재가동할 때에는 가동전 점검을 철저히 실시하고, 내부에 충진되어 있는 이온교환수지를 신규제품으로 교체하거나 철 이온 등의 이온성분의 농도분석을 진행하여야 하나 실시하지 않음

- **파열판 선정 부적절**
  - 과압방지대책으로 설치한 압력방출장치로 파열판이 설치되어 있었으나, 사고 당시 과압을 해소하기에는 용량이 부족하였다. 파열판을 선정할 때의 압력상승요인을 단순히 밸브 BLOCK 상황만을 고려하였으며, 이상분해반응시 압력상승요인을 고려하지 않음

- **위험성평가 미실시**
  - 과거 HAZOP평가에서는 TOC BED내에서 발생할 수 있는 이상분해반응에 대한 내용이 평가에 포함되어 있었으나, 장기간 미사용 후 최초 시운전 전에 별도의 위험성평가가 진행되지 않음

03 동종사고 예방대책

- **휴지상태 TOC BED 재가동 시 가동전 점검 철저**
  - 일정기간 이상의 미사용 상태인 TOC BED를 재가동할 때에는 가동전 점검을 철저히 실시하고, 내부에 충진되어 있는 수지를 신규제품으로 교체하여 운전하도록 운전매뉴얼을 보완하여야 함.

- **충분한 용량의 파열판 설치**
  - 파열판의 배출용량 산출시 최악의 상황인 이상분해반응 등 폭주반응으로 진행될 경우를 대비하여 배출용량을 산출하고 그 결과에 따라 파열판 크기를 선정하여야 함.

- **위험성평가 실시**
  - 휴지설비 재가동 전에 HAZOP평가를 통해 TOC BED내에서 발생할 수 있는 이상분해반응을 충분히 고려하여 안전조치 및 개선대책을 마련하거나 검토하여야 함.