

폐가스처리설비(CTO) 역화에 의한 화재·폭발사고사례 (KOSHA-MIA-전북-2102)

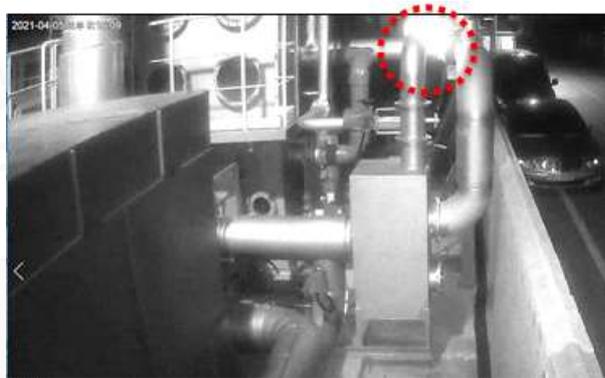
본 OPL은 국내에서 발생한 화학사고에 대하여 안전보건공단에서 동종사고의 재발방지를 위하여 관련 사업장에 무료로 배포하고 있으니, 근로자에게 충분히 교육하여 동종사고가 발생하지 않도록 만전을 기하여 주시기 바랍니다.

금번 사고는 **재해조사가 진행 중인 사안**으로 동종재해예방을 위하여 적시에 배부하오니 **참고용으로만 활용**해주시기 바랍니다.

폐가스처리설비(CTO) 역화에 의한 화재·폭발 사고

< 재해개요 >

2021년 4월 전라북도 ○○○사업장에서 폐가스(인화성)를 처리하기 위한 설비인 촉매연소설비(CTO, Catalytic Thermal Oxidizer) 시운전 중 역화(Backfire)가 발생하여 CTO 필터를 태운 후 수십미터 전단의 폐가스 챔버(chamber)까지 도달하여 폭발하였고, 챔버 내부에 응축된 인화성 액체가 비산하여 주변에 화재가 발생함



[CTO 전단 필터 송기관 폭발 장면]



[3층 폐가스 챔버 폭발 장면]

1 사고발생 공정 및 물질(추정)

○ 사고발생공정

- 바이오디젤(BD)의 주요 제조공정 순서는 혼합 → 다단반응 → 수세 및 탈수 → 감압증류 → 저장 및 여과 → 출하 순이며, 사고는 제조공정에서 발생한 메탄올(MeOH) 증기 및 폐유증기 등의 VOC를 처리하기 위한 CTO에서 최초 점화한 것으로 추정됨

○ 사고발생물질

- 바이오디젤(BD)의 주원료는 폐식용유(84%), 메탄올(15%), 촉매제인 소듐메틸레이트(1%)로 금번 사고에 주된 영향을 미친 물질은 메탄올이 주로 포함된 VOC 증기 및 액체로 추정됨

폐가스처리설비(CTO) 역화에 의한 화재·폭발사고사례 (KOSHA-MIA-전북-2102)

물질명	CAS No.	폭발한계(%)		인화점 (°C)	발화점 (°C)	증기밀도 (kg/m³)	비고	
		하한	상한					
주원료	폐식용유	8001-22-7	-	-	282	445	-	84%
	메탄올(MeOH)	67-56-1	5.5	44	12	464	1.1	15%
	소듐메틸레이트(SM)	124-41-4	-	-	171	-	-	1%
제품	바이오디젤(BD, Bio Diesel)	67784-80-9	-	-	172	-	-	

2 사고발생원인(추정)

○ CTO 안전장치 미설치

- CTO로 유입되는 VOC 농도 예측 실패, 각종 계측장치 및 화염방지기 미설치

○ 안전운전절차 미수립

- CTO 안전운전절차 미작성, 사고직전 교대근무 작업자가 챔버 내 인화성 액체 드레인 미실시

3 동종사고 예방대책

○ CTO 안전장치 설치

- 촉매 열분해 방지를 위한 VOC 농도 계측기 및 경보기 설치, 고농도 VOC 유입방지를 위한 비상배출장치 설치, CTO 필터보호를 위한 폐가스 온도 측정, 역화방지를 위한 화염방지기 설치, 인입배관 등 적절한 위치에 압력배출장치 설치

○ 안전운전절차 수립

- CTO와 관련한 안전운전절차 수립과 교육·훈련 실시, 가동전 점검표 작성 등의 절차 이행

4 소각설비 안전조치 및 작업방법

○ 일반기준

- 소각설비는 안전한 설비설치 기준 준수

- ✓ VOC 등을 소각할 경우 위험성이 더 커지거나 더 유해한 물질이 발생할 우려가 있는 경우에는 소각설비로 연결금지
(단, 추가적인 배기처리시설을 설치하여 해당물질을 처리하는 경우에는 예외)
- ✓ 소각설비 내부는 인화성 가스 또는 증기가 폭발하한계(Vol %)의 25 % 이하로 유지되도록 희석공기 또는 불활성가스를 주입하는 등의 조치하고, 대기로 배출되는 지점과 저장탱크(또는 장치)와의 사이의 압력손실이 저장탱크(또는 장치)의 설계압력을 초과하지 않도록 조치
- ✓ 주변의 가연성 물질 등에 의한 화재를 일으킬 우려가 없는 곳에 설치
- ✓ 외부적인 열, 진동 및 기계적 위험으로부터 안전할 수 있는 곳에 설치
- ✓ 부식성 물질을 취급하는 장소로부터 충분한 안전거리 유지

- 안전설비 및 방호조치 실시

- ✓ 점검 및 유지관리가 가능하도록 소각설비 상부와 전면에 충분한 공간확보
- ✓ 소각설비 내·외부를 점검하기 위한 작업대, 통행시설, 계단 및 맨홀 설치
- ✓ 소각설비 및 인접 배관, 굴뚝 등의 외부온도가 70 °C 이상이고 근로자가 접촉할 우려가 있는 부분에는 접촉 시 화상을 방지할 수 있도록 방호조치 실시

- 기타 안전조치

- ✓ 화재·폭발의 위험이 있는 물질을 사용 및 취급하는 시설은 **관련기준에 따라 설치**
(KS IEC 60079-10-1(폭발분위기-폭발위험장소의 구분), KS IEC 60079-14(폭발성분위기-전기설비 설계, 선정, 설치))

○ VOC 배출 배관

- VOC 배출 배관(또는 덕트)의 구성시 배출물질의 상호 반응성 고려
- VOC 배출 배관(또는 덕트) 구성시 안전조치 실시

○ 배기 팬(Exhaust fan)

- 충분한 용량 등 안전한 설비 설치기준 준수
- 소각물질의 위험에 따른 배기팬 설치위치 결정

○ 비상배출장치(Emergency vent/damper)

- 소각설비 이상시를 대비한 비상배출장치의 설치
- 비상배출장치로 배출되는 유해·위험물질의 안전한 처리

폐가스처리설비(CTO) 역화에 의한 화재·폭발사고사례 (KOSHA-MIA-전북-2102)

○ 안전 및 방호장치의 설치

- 폭발시를 대비한 압력방출장치 설치
- 폭발방산구(Explosion-relief vent), 화염방지기(Flame arrester), 인화성 가스 농도 감지장치, 화염감지기(Flame detector) 설치

○ 연료배관의 긴급차단밸브(Shut off valve)

- 연료공급배관에 비상시를 대비한 긴급차단밸브 설치
- 비상배출밸브의 설치기준 준수

○ 계측 및 경보장치

- 계측 및 경보장치의 설치 및 설치기준 준수

○ 자동제어밸브(Auto control valve)

- 일반 설치기준의 준수 및 자동제어밸브의 감시

○ 치환 시설

- 버너 점화시 잔류연소가스 제거를 위한 치환설비 설치
- 적정 치환량의 산출 및 적용, 기압에 따라 변화되는 가스량의 고도보정
- 명확한 폭발하한값(Vol %) 산출을 위한 온도보정 실시

○ 연료 공급설비

- 연료공급 설비의 설치 및 운전기준 준수,
- 차단밸브, 압력조절기 등의 설치 및 연동
- 이종의 연료사용시 혼입 방지조치 실시
- 과압방출장치 설치 및 안전한 곳으로 토출 유도

○ 연료 연소장치(Burner)

- 연소상태 감시 및 비상시 연료공급 차단
- 안전한 상태에서의 버너 점화를 위한 확인 강화

○ 소각설비 본체

- 소각설비 본체의 안전기준 충족 및 소각설비 내부작업시 조치사항 준수
- 이상시 즉시 소각설비 가동중지

○ 굴뚝(Stack)

- 굴뚝의 위치는 고온의 연소가스가 다른 위험을 유발하지 않는 장소로 유도되도록 설치
- 굴뚝 상단이 인접 건축물, 구축물 및 설비 등에 설치된 피뢰설비에 의해 보호되지 못할 경우에는 피뢰침을 설치

폐가스처리설비(CTO) 역화에 의한 화재·폭발사고사례 (KOSHA-MIA-전북-2102)

- 굴뚝이나 굴뚝과 연결된 덕트에는 연소가스의 배기상태를 측정하기 위한 측정구를 설치하고, 측정구 접근에 적합한 통행시설을 설치

○ 축열식 촉매 소각로(RCO)의 적용시 고려사항

- RCO를 설치하고자 할 경우에는 앞에서 기술한 기준 및 KOSHA GUIDE (휘발성 유기화합물(VOC) 처리에 관한 기술지침(P-104))의 6.2항* 이외에 아래의 사항을 참조하여 설치
 - ✓ 촉매가 열분해가 일어나지 않도록 유입되는 VOC의 농도를 관리하기 위해 환기시설을 설치하는 등의 조치 실시
 - ✓ 촉매성분을 열로부터 보호하기 위해 촉매층 출구측에 추가로 온도계측장치를 설치하고 유입되는 VOC를 차단하고 버너가 정지되도록 연동조치
 - ✓ 미립자 등에 의한 촉매층의 오염을 확인하기 위해 촉매층 전후단의 압력차를 확인하기 위한 차압계를 설치하고, 이상 압력시 유입되는 VOC를 차단하고 버너가 정지되도록 연동조치
 - ✓ 촉매를 직접 열 회수설비와 함께 사용하는 경우 연소되지 않거나 부분적으로 연소된 인화성 증기가 소각로에 재유입되지 않도록 설비유지관리 계획을 수립하여야 하고, 촉매에 대한 성능시험을 주기적으로 수행
 - ✓ 촉매 산화가 발생되는지를 확인하기 위해 촉매층의 온도차 등을 감시하기 위한 계측장치를 설치

***휘발성 유기화합물(VOC) 처리에 관한 기술지침(P-104)**

6.2 촉매산화(촉매소각)

촉매산화(촉매소각)방법은 고온산화와 매우 유사하다.

- (1) VOC 함유가스를 포집해서 예열하고 혼합한 후 촉매가 충전된 연소실에서 고온으로 연소시켜 VOC를 이산화탄소와 물로 전환시킨다. 그러나 연소실내에 있는 촉매가 VOC 연소에 필요한 활성화 에너지를 낮춰주기 때문에 열소각보다 낮은 온도에서 연소가 일어난다. 결과적으로 촉매산화에서 연료비는 열소각장치보다 훨씬 적어질 수 있다.
- (2) 촉매산화에 사용되는 촉매로는 백금이나 필라뎀 같은 귀금속과 크롬산화물, 코발트산화물, 구리산화물, 망간산화물 등과 같은 금속산화물 등이 있다. 촉매의 수명은 평균 2년에서 5년정도로 이 이후는 촉매 활성이 떨어지며 배출 가스와 함께 나오는 미세입자에 의해 기공(PORE)이 막히거나 열에 의한 노화로 촉매성능이 급격히 저하된다.

폐가스처리설비(CTO) 역화에 의한 화재·폭발사고사례 (KOSHA-MIA-전북-2102)

촉매를 연소실에 장착하는 방법으로는 입자상의 촉매를 충전시키거나 벌꿀집 형태(HONEYCOMB TYPE)촉매 지지체에 촉매를 함침시켜 사용한다. 아래와 같이 촉매산화에서는 배출가스 성분이나 조업조건이 그 성능에 많은 영향을 미치기 때문에 공정의 최적 조업조건을 결정하는 것이 필요하다.

- ① 첫째로 촉매 산화방법은 납, 비소, 황, 안티몬, 수은, 아연 또는 다른 촉매 유도체를 포함하는 배출가스에는 촉매의 활성이 급격히 저하되는 등 효과적이지 못하다.
- ② 둘째로 촉매산화는 보통 VOC 농도가 낮은 배출가스를 처리하는데 사용된다. 만일 VOC 농도가 높아 발열량이 크면 열에 의해 촉매가 쉽게 활성을 잃어버릴 수 있기 때문이다.
- ③ 마지막으로 촉매층 사이의 온도와 압력이 촉매의 활성을 잘 유지될 수 있도록 계속 측정·감시해야 한다. 촉매층의 온도 상승은 VOC 산화정도를 나타내는 것으로 만일 온도가 감소되면 VOC 산화가 불완전하다는 것을 나타낸다.
과도한 열은 촉매를 불활성화 시키기 때문에 촉매층으로의 유입 온도는 촉매의 활성이 유지될 수 있도록 충분히 낮게 유지시켜 주어야 한다. 촉매 산화는 보통 산화온도가 260~480°C 범위에서 조업한다. 촉매층의 압력강하도 역시 촉매의 성능을 나타내는 것으로 압력강하가 감소하면 촉매가 배출가스와 함께 외부로 빠져나가는 것을 뜻하며 이로 인해 VOC 제거능력이 저하된다.
- ④ 촉매의 수명을 연장하기 위해서는 주기적으로 촉매에 묻어있는 불활성 물질이나 미세입자들을 제거해 주어야 한다. 촉매를 세정하는 방법으로는 공기나 스팀을 촉매층으로 통과시킴으로써 촉매에 묻어있는 미세 입자를 제거해 주거나 또는 촉매산화시의 조업온도 이상으로 깨끗한 공기를 가열해서 이를 이용해 촉매 활성을 저해하고 있던 VOC를 산화시켜 촉매 세정을 한다. 다른 방법으로는 촉매를 산이나 염기성 용액으로 처리해서 화학적인 불활성 물질을 제거해 준다.

※ 관련 참고 기술자료

- KOSHA GUIDE

- ✓ D-2-2012(활성탄 흡착설비의 안전설치에 관한 기술지침)
- ✓ P-104-2012(휘발성 유기화합물 처리에 관한 기술지침)
- ✓ P-69-2012(화학공정 설비의 운전 및 작업에 관한 안전관리 기술지침)

- 소각설비(RTO) 화재·폭발 예방 매뉴얼