

화학사고 사례연구

『감광제 생산공정 반응기 폭발·화재사고』



목차 contents

용어설명	2
01. 사고개요	4
02. 사업장 현황	5
03. 사고분석	9
04. 사고발생 원인	13
05. 동종사고 예방대책	15
06. 사고로부터 얻은 교훈	17
07. 유사 사고사례	19
08. 참고자료	20



용어설명

1,3-디옥솔란

무색을 띠는 인화성 액체로 감광제 생산 공정의 원료 또는 세척용으로 사용된다.

회분식 반응기

원료를 한 번 넣으면 목적을 달성할 때까지 반응을 계속하는 방식으로, 반응물을 반응기에 장시간 놓아 둘 수 있어 높은 전환율을 얻을 수 있는 설비를 말한다.

스위프 퍼지

용기의 한 개구부에서 불활성 가스를 연속적으로 투입하여 다른 개구부로 방출시키는 퍼지 방법을 말한다.

압력 퍼지

용기에 불활성 가스를 주입하여 가압하고 대기 중으로 방출하는 퍼지 방법을 말한다.

최소점화 에너지

인화성 가스 및 공기와의 혼합가스가 발화하기 위하여 필요한 최저에너지를 말한다.

정전기

물체 위에 정지하고 있는 전기를 말하며, 두 물체가 접촉하거나 분리하게 되면 그 경계면에 전하의 이동이 생겨서 정전기가 발생한다.



대전 현상

서로 다른 물체의 접촉, 분리, 마찰 등으로 인해 전기를 띠는 현상을 말한다.

정전기 방전 현상

정전기의 전기적 작용에 의해 일어나는 현상으로 대전물체에 의한 정전계가 공기의 절연파괴 강도에 달한 경우 일어나는 현상이다.

점화원

연소반응에 필요한 에너지를 외부에서 공급하는 에너지원으로서 마찰, 단열압축, 정전기 등이 있다.

탄탈럼(Ta)

화학 원소로서 단단하며, 청회색 광택을 띠는 전이금속으로 부식에 매우 강하며 합금의 첨가물로 널리 이용된다.

반도전성 물질

도전율이 10^2 에서 10^4pS/m 사이(또는 저항률이 10^8 에서 $10^{10} \Omega \text{m}$ 사이)인 물질을 말한다.



04

01. 사고개요

2019년 12월 인천광역시 ○○○사업장 3층에 설치된 회분식 반응기 내부를 원료(1,3-디옥솔란)로 세척하던 중 정전기로 추정되는 화재 및 폭발이 발생하여 근로자 5명이 부상을 당하고 건물 3층, 4층이 전소된 사고이다.



[사진 1] 사고가 발생한 반응기 및 부대설비

1 인명피해

- 부상 5명(3도 화상 1명, 2도 화상 1명, 연기흡입 3명)

2 물적피해

- 공장동 3층, 4층 전소

02. 사업장 현황

○○○사업장은 제품(감광제)를 생산하고 있다.

1 감광제 생산 부서

- 반도체 포토공정에 사용되는 포토레지스트의 주원료인 감광제를 생산하며 회분식 반응기를 사용하여 여러 종류의 감광제를 생산하고 있다.
- 감광제 생산 공정은 세척 공정에서 1,3-디옥솔란, 반응 공정에서 1,3-디옥솔란 및 염산을 취급하고 다품종 감광제 생산을 위해 다수의 인화성 액체 저장 탱크(원료)를 보유하고 있다.
- 사고가 발생한 세척 공정은 공압 펌프를 사용하여 원료(1,3-디옥솔란)로 반응기 내부를 세척하는 공정이다.



감광제
생산공정



[그림 1] 감광제 생산 공정개략도

05

사고개요 / 사업장 현황



2 사고 발생 물질

1,3-디옥솔란

물질명	CAS No.	함량[%]	폭발한계[%]		인화점(°C)	발화점(°C)	증기압(20°C)	전기전도도
			하한	상한				
1,3-디옥솔란	646-06-0	100	2.87	20.5	-2.5 °C	274 °C	7.5 kPa	2.33×10 ³ pS/m



인화성 액체



생식 세포 변이 원성 물질,
생식독성 물질



심한 눈손상 물질

- 인화성 액체
- 공기와 폭발성 혼합물을 형성함

- 공단의 산업안전보건연구원(화학물질연구센터)에 시험분석을 의뢰하여 인화점, 인화하한 시험을 실시하였다. 화학물질의 물리적 위험성을 확인한 결과 인화점이 -2.5 °C, 인화하한이 2.87 %로 측정되었다.

3 사고 발생 설비

장치명	명세	압력(MPa)		온도(°C)		사용 재질	
		운전	설계	운전	설계	본체	부속품
반응기 (Reactor)	크기: 3 m ³ 길이 : 1,600 mm 높 이 : 1,340 mm	상압 (ATM)	0.3	45	130	SB235 + 글라스라이닝	SB235 + 글라스라이닝

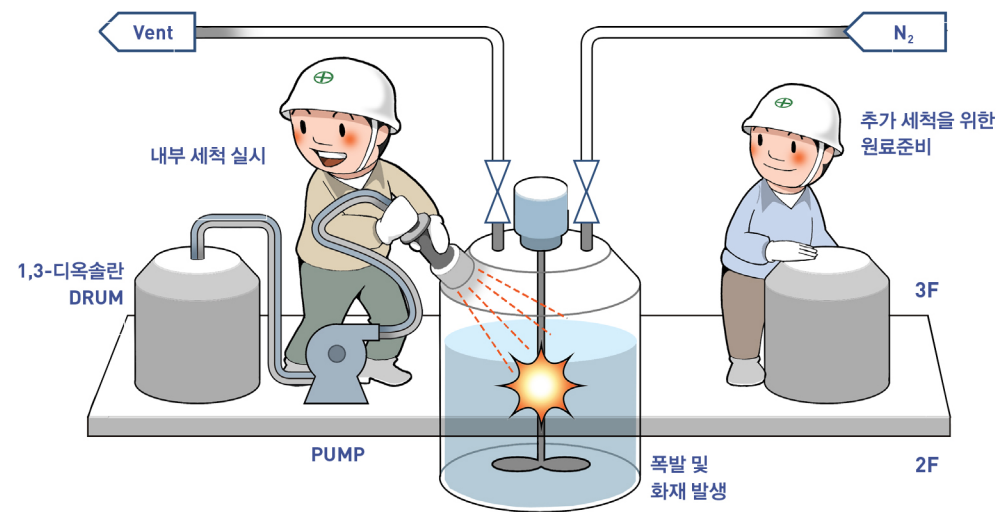
장치명	명세	압력(MPa)		사용 재질	
		운전	설계	본체	부속품
호스 (Flexible Hose)	내 경 : 25 mm 외 경 : 61 mm	0.015	1.4	폴리프로필렌(P.P)	스테인리스강(Stainless Steel)+ 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)

동력 기계명	명세	주요재질	전동기 용량
펌프 (Pump)	최대 유량 : 6.7 m ³ /hr 최대 압력 : 14.8 kPa	케이싱(Casing) : STS304 체크볼(Check Ball) : 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)	공압 (Air Driven)



4 공정

세척 공정 계통도



【그림 2】 세척 공정 계통도

세척 공정 설명

- 세척 전 로타미터 유량계를 이용하여 질소를 0.8 m³/min로 약 10분간 반응기 내부에 스위프 퍼지를 실시하여 불활성 상태로 만든 후 잠근다.
- 맨홀을 개방한 후 1,3-디옥솔란 200 kg을 공압펌프를 이용하여 반응기 내부 세척을 실시한다.

03. 사고분석

1 사고 발생 과정

작업 상황

일 시	작업 현황
12월 ○○일 11:10	1,3-디옥솔란(200 kg) 드럼 20개를 3층 합성실 앞으로 이동
11:15	1,3-디옥솔란 드럼 4개를 합성실 내부 반응기 옆으로 이동
11:30	로타미터 유량계를 조절하여 질소를 0.8 m ³ /min로 약 10분간 반응기 내부에 스위프 퍼지 실시
11:50	1,3-디옥솔란을 공압 펌프를 사용하여 반응기 내부 세척
12:05	정전기로 추정되는 점화원에 폭발 및 화재 발생 (근로자 2명 부상, 3명 연기흡입)
12:12	소방서에서 화재 진압 작업 실시
12월 △△일 10:00	잔불 정리 및 화재 진압 완료



2 기상 조건

기상 조건에 따른 사고 발생 가능성

- 사고가 발생한 ○○○사업장의 공장동 3층은 계절적 요인과 상관없이 공조 설비를 통해 항상 20 °C를 유지하고 있으며, 최소상대습도는 인천 지역 12월 기준으로 26 %였다.
- 수증기 양이 고정된 상태에서 기온이 높아질수록 포화수증기압이 훨씬 더 높아지므로 합성 반응실과 같이 막힌 실내(고정된 수증기 지역)에서는 항온 유지 시 상대습도가 최소가 될 수 있다.
- 정전기는 전자로 인해 발생하는데 전기적으로 중성이었던 물질이 극성이 되면 공기 중의 수분이 달라붙어 이를 중화시켜 정전기 발생을 억제하는 구조를 가지므로 상대습도가 낮은 겨울철에는 정전기로 인한 사고 발생 확률이 높다.

3 사고 원인 분석

반응기 내 인화성 액체 및 미스트에 의한 대전 및 방전 가능성

• 폭발위험 분위기 생성

1,3-디옥솔란은 인화점이 -2.5 °C인 물질로서 항온(20°C)이 유지된 실내에서 맨홀을 열고 내부 세척 시 인화성 액체의 증기 및 미스트가 인화한계 내에 분포되었을 것으로 추정된다. 특히 아래 사진과 같이 RR-980 에 따르면 ‘미스트 크기에 따라 LEL(폭발 하한계)은 동일 물질 증기 LEL의 10 % 까지 낮아 질 수 있다’고 함에 따라 2.87 %의 인화 하한계가 조건에 따라 0.287 %까지도 낮아질 수 있는 것으로 파악되었다.

It is shown that the LEL of a mist can fall to as low as 10% of the LEL of the vapour of the same substance. This reduction in the LEL is related to the size of the droplets in the mist, with the lowest LEL being produced by the largest droplets. For mists composed of small droplets (< 20 μm), the LEL is approximately equal to that of the equivalent vapour mixture.

[사진 1] RR-980의 Exclusive Summary 내용 중 일부 발췌

• 점화원

사고 발생 반응기는 금속 불순물 존재 시 불량품(Off spec)이 발생되므로 내부를 글라스 라이닝으로 코팅하였다. 이러한 반응기의 내부 세척을 위해 스플래시 필링(Splash Filling) 형태의 작업 방법을 선택하였는데 공압 펌프의 호스(Hose) 유속이 작업 시 3.6 m/s 까지 가능한 것으로 계산되었고, 내부 강선(Inner Wire)에 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE)이 코팅되어 있는 호스에서 낙하 형식으로 비산되는 인화성 액체에서 유동대전, 충돌대전, 분출대전이 복합적으로 발생했을 것이라 추측된다.



- 이렇게 축적된 정전기에 작업 도중 전위 차 발생(인체 접촉 등) 시 매개체가 되어 1,3-디옥솔란의 최소점화에너지 이상으로 방전되어 반응기 내부 폭발 및 화재가 발생하였을 것으로 추정된다.

반응기 내 인화성 액체 및 미스트에 의한 대전 및 자체 방전 가능성

- 1,3-디옥솔란을 취급하는 반응기에 스플래쉬 필링 방법으로 작업하는 과정에서 정전기 축적이 발생하고 주변 금속(예를 들면 맨홀)을 통해 대전된 정전기가 공기 절연을 깨고 1,3-디옥솔란의 최소점화에너지 이상으로 자체 방전하여 화재 및 폭발이 발생할 수 있으나, 면담 결과 반응기 내부는 완전 절연이 상태여서 전위차에 따른 자체 방전 가능성은 희박하다고 판단된다.

결론

- 금번 사고의 경우, 사고 발생 형태, 사고 발생 공정 조건, 사고 발생 물질 등을 검토한 결과 인화성 액체의 증기 및 미스트 등으로 폭발위험 분위기가 형성되고, 전위차를 가진 인체 등의 정전기 방전에 의하여 폭발 및 화재가 발생한 것으로 판단된다.

04. 사고발생 원인

1 정전기 발생을 억제하도록 세척방법 개선

- 세척 작업 전 질소를 사용하여 반응기 내부를 치환하였지만 맨홀 개방 후 공기(산소)가 유입된 상태에서 인화성 액체를 사용한 세척작업이 진행됨에 따라 불활성화가 유지되지 않았다.
- 세척에 사용된 인화성 액체인 1,3-디옥솔란은 인화점이 -2.5°C 인 물질로서 스플래쉬 필링 방법으로 분무하는 작업 중 인화성 액체의 증기 및 미스트가 발생하여 반응기 내 공기와 폭발위험 분위기를 형성하였을 것으로 추정된다.

2 정전기 발생

- 스플래쉬 필링 방법으로 분무하는 작업을 실시할 때에 복합적이고 다량의 정전기가 발생할 수 있는데, 아래 사진과 같이 ‘미스트 형태로 분무되면 500,000 개의 원자에서 각각 정전기가 발생할 수 있다’고 기재되어 특히 위험함을 알 수 있다.

4.1.8 The enhanced charging that results from rubbing materials together (triboelectric charging) is the result of exposing surface electrons to a broad variety of energies in an adjacent material, so that charge separation is more likely to take place. The breakup of liquids by splashing and misting results in a similar charge separation. It is only necessary to transfer about one electron for each 500,000 atoms to produce a condition that can lead to a static electric discharge. Surface contaminants at very low concentrations can play a significant role in charge separation at the interface of materials. [See Figures 4.1.8(a) and (b).]

[사진 2] NFPA 77의 Fundamentals of Static Electricity 내용 중 일부 발췌



3 정전기 관리 실패

- 감광제 생산 공정은 내부 불순물이 엄격하게 제한되기 때문에 반응기 내부도 금속이 아닌 글라스 라이닝으로 코팅을 실시하여 축적된 정전기를 해소하지 못하였고 인체 방전 등의 원인으로 사고가 발생하였다.

05. 동종사고 예방대책

1 정전기 발생을 억제하도록 세척방법 개선

- 근원적인 안전설계를 위해서는 맨홀 등 개구부를 열지 않고 세척할 수 있도록 개선해야 하는 것이 가장 바람직하다.
- 아래 그림과 같이 제약회사에서 종종 사용하는 스프레이 볼(Spray Ball)을 통한 세척액 분사는 외부 공기(산소)와 완전 차단하면서 내부를 세척할 수 있는 방법이다.



[그림 3] 현장에 설치된 스프레이 볼(Spray Ball)

- 세척 전에 퍼지를 실시하여 반응기 내부가 불활성화가 되었어도 세척을 위해 맨홀을 개방한다면 아주 짧은 시간이어도 공기(산소)가 들어가게 되고 작업 도중 폭발위험 분위기가 형성 될 수 있다.
- 또한, 세척 작업 후 물질 투입을 위해 맨홀을 개방하였을 때 내부에 인화성 액체의 증기 및 미스트가 존재할 수 있으므로 상시적 불활성화를 실시하는 것이 바람직하다.



2. 작업 전·후 확실한 불활성화 실시

- 세척작업이 문제없이 마무리되었을 지라도, 내부 불활성화가 되어 있지 않으면 다음 작업을 위해 맨홀을 개방할 경우에 외부 공기와의 혼합으로 인화범위에 들어갈 가능성이 있다.
- 따라서 작업 전·후 불활성화를 통해 내부를 안전한 상태로 만드는 것이 중요하다.
- 반응기의 개구부로부터 불활성 가스를 투입하고 다른 개구부로 배출하는 스위프 퍼지 방식은 치환 사각지대가 발생할 수 있으므로, 불활성 가스로 반응기를 가압한 후 배출하는 작업을 반복하여 원하는 농도에 이르게 하는 압력 퍼지방법이 바람직하다.

3. 정전기 제거 방안(취급물질이 반도체성일 경우에 한해 적용)

- 반응기 내부의 대전된 전하를 제거할 수 있도록 개선하는 것이 바람직하며, 최근에는 글라스라이닝 된 설비에 탄탈럼(Ta)를 설치하여 접지(또는 본딩)하는 방법을 사용하여 내부의 대전된 전하를 제거하고 있다.

※ 그러나 탄탈럼(Ta) 설치 역시 주의를 기울여야 하는데, 아무리 안정한 물질이라 하더라도 결국 반응기 내부에 금속 설비를 부착하는 형태이므로 금속오염에 민감한 물질을 생산품으로 하는 경우에는 해당 방식이 부적합 할 수도 있다. 따라서 여러 테스트를 거친 후에 설치하는 것을 검토해야 한다.

06. 사고로부터 얻은 교훈

감광제 생산공정 반응기 폭발·화재사고로부터 얻은 교훈은 다음과 같다.

1. 잘못된 공정 설계는 사고의 원인

- 정전기가 원활히 해소 될 수 없는 반응기 및 부대설비의 설계가 이번 사고의 주요 원인 중 하나이다.
- 물질 또는 공정 특성으로 주요 설비에 대해 근원적 안전설비를 고려할 수 없는 경우에는 충분한 검토를 통해 간접적 안전설비를 설치하는 것이 바람직하다.
- 또한 간접적 방식에 대해 근로자에게 충분한 교육을 실시하고, 작업 시 적용될 수 있도록 하는 것이 맞다.
- 이러한 화학설비의 개선을 통하여 사고 발생 가능성에 미리 대응하는 것이 예방의 방법이라 할 수 있다.

2. 잘못된 작업 방법(절차서)은 사고의 원인

- 이번 사고는 인화성 액체를 스플래쉬 필링 방식으로 작업하는 경우에 발생할 수 있는 위험성을 제대로 인지하지 못함으로서 발생하였다.
- 작업 절차서에는 공정 운전 중에 발생 할 수 있는 모든 경우를 대비하여 운전자가 안전하게 공장을 운전할 수 있도록 작성 되어야 한다.
- 절차서 작성은 충분한 경력을 가진 설계·운전 기술자들이 면밀하게 검토하여 기재하도록 하며, 근로자는 해당 내용을 충분히 숙지 한 후 운전할 수 있도록 한다.



3 사고 예방을 위한 상시 불활성화 필요

- 세척 전에 퍼지를 실시하여 반응기 내부가 불활성화 되었어도 맨홀을 개방한다면 짧은 시간에 공기(산소)가 들어가게 되어 작업 도중 폭발 위험분위기가 생성 될 수 있다.
- 1,3-디옥솔란과 같은 인화성 액체를 세척액으로 사용해야 할 경우 세척 작업 전, 후 압력 퍼지 등의 방법으로 불활성 분위기를 유지하여 반응기 내부에 인화성 액체의 증기 등이 존재하지 않도록 하는 것이 바람직하다.

4 작업 단계별 위험성평가는 필수

- 사업주는 정기적으로 사업장에서 발생 가능한 모든 위험성에 대하여 평가하여야 한다.
- 위험성평가는 정상적인 공정 가동 중에 발생 가능한 공정 위험성평가와, 일상 작업과 정기보수작업 등 모든 작업에 대한 위험성을 도출해내는 작업 위험성평가로 구분할 수 있다.
- 특히, 이번 사고와 같이 세척 작업은 주요 운전과 관련된 공정이 아니므로 소홀히 하는 경우가 있을 수 있어 작업 단계를 구분한 후 누락 없이 위험성 평가를 실시해야 한다.

07. 유사 사고사례

1 반응기 화재·폭연 사고

발생일시	2016년 1월
사고장소	충남 소재 제약공장
피해내용	2명 부상
사고내용	분말 원료를 맨홀을 통해 옥탄올과 정제수 혼합물이 들어있는 반응기에 투입 중 화재·폭연이 발생하였다.

2 반응기 화재 사고

발생일시	2016년 3월
사고장소	경기도 소재 화학공장
피해내용	1명 부상
사고내용	분말 원료를 맨홀을 통해 DMAC 등의 혼합물이 들어있는 반응기에 투입 중 화재가 발생하였다.



08. 참고자료

1. 산업안전보건법, 고용노동부; 2020
2. 산업안전보건용어사전, 한국산업안전보건공단; 2006
3. 중대산업사고 조사의견서, 한국산업안전보건공단; 2010~2020
4. KOSHA Guide P-80-2011 불활성 가스 치환에 관한 기술지침
5. RR-980 Generation of flammable mists from high flashpoint fluids; 2013
6. NFPA77 Recommended Practice on Static Electricity; 2019

작 성

장 봉 두 (안전보건공단 경기지역본부 화학사고예방센터(시흥))
 김 정 덕 (안전보건공단 경기지역본부 화학사고예방센터(시흥))
 김 상 령 (안전보건공단 경기지역본부 화학사고예방센터(시흥))

검 토

중대산업사고예방실 양상철 실장
 중대산업사고예방실 기술기준부 이준연 부장
 중대산업사고예방실 공정안전부 임지표 부장
 중앙사고조사단 강성광 부장
 중앙사고조사단 박웅기 과장
 산업안전보건교육원 권현길 교수
 산업안전보건교육원 강민수 교수

화학사고 사례연구 『감광제 생산공정 반응기 폭발·화재사고』

발행일	• 2020년 6월
발행인	• 안전보건공단 이사장 박두용
발행처	• 안전보건공단 중대산업사고예방실 울산광역시 중구 중가로 400 Tel 052.703.0500
편집디자인	• 필드가이드 Tel 02.6375.2665

이 교재는 안전보건공단의 동의 없이 무단으로 수정, 편집하거나 이를
 활용하여 다른 저작물을 제작하는 것은 저작권법에 위반되는 것이므로,
 이를 금하며, 자료 내용은 안전관리 업무의 절대적인 기준이 아닌
 참고자료로 업무상 이익제기 등 소명자료로서 효력이 없음을 알려드립니다.



감광제 생산공정 반응기 폭발·화재사고

사고개요

2019년 12월 ○○○사업장 3층에 설치된 회분식 반응기 내부를 원료(1,3-디옥솔란)로 세척하던 중 정전기로 추정되는 폭발 및 화재가 발생하여 근로자 부상 및 건물 3층, 4층이 전소된 사고임



[사진] 화재가 발생한 반응기

사고발생공정 및 물질

회분식 반응기 내부 세척을 위해 공압 펌프를 통하여 인화성 액체를 스피래쉬 필링 형태로 분사되며 정전기가 대전되었고, 전위차(인체 등)에 의해 폭발·화재가 발생한 사고임



사고발생물질

물질명	CAS No.	함량(%)	폭발한계(%)		인화점(℃)	발화점(℃)	증기압(20 ℃)	전기전도도
			하한	상한				
1,3-디옥솔란	646-06-0	100	2.87	20.5	-2.5 ℃	274 ℃	7.5 kPa	2.33×10 ³ pS/m

감광제 생산공정 반응기 폭발·화재사고

사고발생원인

맨홀 개방으로 인한 폭발위험 분위기 형성

- 맨홀 개방 후 공기(산소)가 유입된 상태에서 인화성 액체를 사용한 세척 작업이 진행됨에 따라 불활성화가 유지되지 못하였음

정전기 발생

- 스플래쉬 필링(Splash Filling)과 같이 분무하는 작업을 실시하여 복합적이고 다량의 정전기가 발생

정전기 관리 실패

- 품질문제로 인해 반응기 내부가 글라스 라이닝으로 코팅되어 세척 작업을 통해 축적된 정전기가 해소하지 못하는 구조였음

동종사고 예방대책

반응기 세척방법 개선 및 상시적 불활성화 실시

- 근원적인 안전설계를 위해서는 맨홀 등 개구부를 열지 않고 세척할 수 있도록 개선해야 하는 방법을 파악(스프레이 볼 사용 등)하고, 작업 시에는 상시 압력퍼지 방법을 통하여 불활성 분위기를 유지하여야 함

작업 전·후 확실한 불활성화 실시

- 세척작업이 문제없이 마무리되었을 지라도, 내부 불활성화가 되어 있지 않으면 다음 세척을 위해 맨홀을 개방할 경우에 외부 공기와의 혼합으로 인화범위에 들어갈 가능성이 있으므로 작업 전·후 불활성화를 통해 반응기 내부를 안전한 상태로 만들어야 함

정전기 제거 방안 검토

- 반응기 내부의 대전된 전하를 제거할 수 있도록 개선하도록 하며, 최근에는 탄탈럼(Ta)를 설치하여 접지(또는 본딩)하는 방법을 사용하고 있음(제품 성질에 따라 사용에 주의하며 취급물질이 반도체성일 경우에 한해 적용)