안전은 권리입니다

화학사고 사례연구
『스티렌모노머(SM) 혼합물 누출사고』

www.kosha.or.kr

산업재해예방
안전보건공단

목차 contents

용어설명

SM(Styrene Monomer)

SM은 자극성 냄새가 나는 무색을 띠는 인화성 액체로 폴리스티렌(PS) 수지, ABS 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 합성고무의 SBR 등 특정 고분자 화합물의 중합반응을 위한 모노머(Monomer, 단량체)로 사용된다.

혼합잔사유(Mixed Residue)

공정 상 얻고자 하는 제품을 정제하고 남은 찌꺼기 기름 등을 의미하며, 부가가치가 낮은 잔사유는 주로 보일러, 건조설비 등의 열원으로 사용된다.

이상중합반응

자유라디칼, 양이온 등에 의해 분자량이 작은 분자가 연속적으로 결합하여 분자량이 큰 하나의 분자를 만드는 것을 중합반응이라 하며, 중합반응 시 온도, 압력 등이 비정상적으로 상승하여 제어할 수 없는 이상 현상을 이상중합반응이라 한다.

바이패스(By-pass) 운전

정상가동 시 운전하던 설비를 사용하지 않고 우회하여, 공장을 지속 운전하는 형태이다.

중합방지제

고분자를 형성하는 중합반응 공정에 첨가하여, 중합 속도를 늦게하거나 중합을 방지해 고분자 사슬의 성장을 조절하기 위한 물질이다.

01. 사고개요

2019년 05월 충청남도 ○○○사업장 SM 생산공장 내 정제공정 혼합잔사유 저장탱크(Mixed Residue Tank, FB326) 내부에서 이상중합반응으로 인한 과압이 발생하여 저장탱크 상부 비상압력방출 맨홀(20")로 SM혼합물이 대규모로 누출된 사고이다.

[사진 1] SM 누출사고가 발생한 저장탱크

1 인명피해

- 다수의 근로자 및 인근 주민 병원진료(약 3,600여 명)

2 물적피해

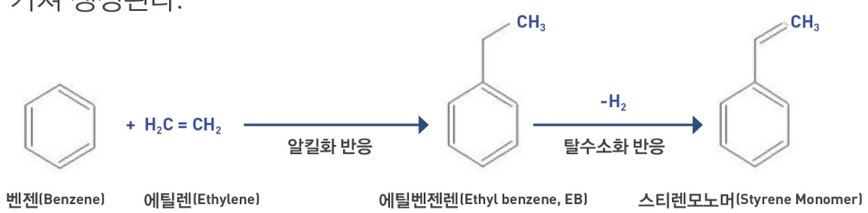
- 저장탱크 내부 손상

02. 사업장 현황

○○○사업장의 SM 생산공장은 각각 2개의 단위공장(#1, #2)으로 이루어져 있으며, 연간 ○○톤의 SM 생산능력을 갖추고 있다.

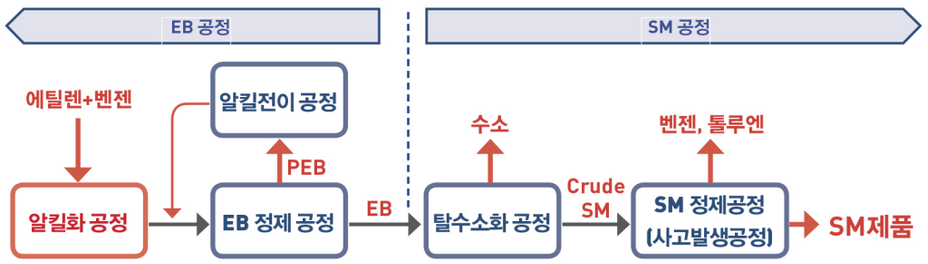
1 SM 생산공장

- 스티렌 모노머(Styrene Monomer, 이하 SM)는 에틸렌(Ethylene)과 벤젠(Benzene)의 알킬화 반응을 통해 얻은 에틸벤젠(Ethyl Benzene, 이하 EB)이 탈수소화 반응을 거쳐 생성된다.

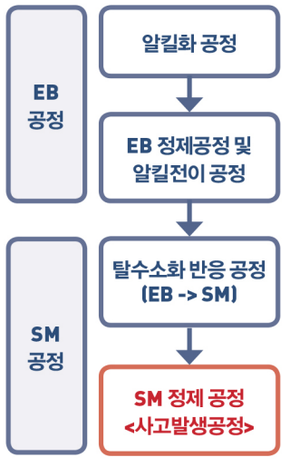


- 알킬화 반응(Alkylation) : 유기화합물에 치환반응이나 첨가반응을 통해 알킬기(C_nH_{2n+1})를 붙이는 반응
- 탈수소화 반응(Dehydrogenation) : 유기화합물의 탄소결합에서 수소를 이탈시켜 이중결합을 생성하는 반응

[그림 1] 스티렌모노머(SM) 제조 반응식



[그림 2] SM 생산공장 흐름도 - (1)

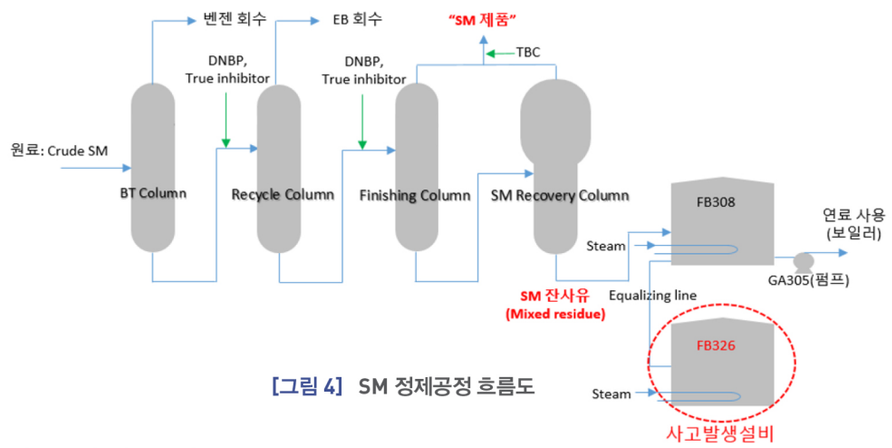


- 에틸렌과 벤젠을 반응시켜 에틸벤젠(EB)을 생성하는 알킬화 반응 공정
- EB정제공정 : 생성된 EB 내 미반응물, 오프가스 등을 제거하기 위한 정제공정
- 알킬전이공정 : 부산물로 생성된 폴리에틸벤젠(PEB) 등을 에틸벤젠으로 전환해 회수하는 공정
- 에틸벤젠(EB)을 스티렌모노머(SM)로 전환하기 위한 탈수소화 반응 공정
- 생성된 스티렌모노머(SM)로부터 미반응물, 부산물들을 제거하기 위한 정제 공정

[그림 3] SM 생산공장 흐름도 - (2)

2 SM 정제공정(사고발생 공정)

- EB의 탈수소화 반응을 거쳐 생성된 원료물질인 Crude SM(SM 약 60~65 % 함유)을 생산한 후, SM 정제공정에서 고순도의 SM 제품(99.9 %)을 생산한다.
- SM 정제공정은 4개의 증류탑으로 이루어져 있으며, Crude SM은 각각의 증류탑을 순차적으로 거치면서 비점차이에 의해 부산물인 벤젠, 에틸벤젠을 분리하고, 최종적으로 고순도의 SM제품(99.9 % 이상)을 생산한다.
  ※ Finishing Column 상부로 고순도 SM제품 대부분(약 94 %)을 생산하고, SM Recovery Column 에서는 나머지(약 6 %)를 생산
- Finishing Column 하부로부터 배출되는 탑저액은 SM이 다량(80~90 %) 함유되어 있는 고비점 물질로 SM Recovery Column로 다시 공급(약 1 ton/hr)되어, 상부로는 고순도의 SM제품을 생산하고, 하부로는 SM성분이 15 % 정도 함유된 혼합잔사유(Mixed Residue)가 생산되는데, 해당 혼합잔사유는 저장탱크 2기(Mixed Residue Tank, FB308&FB326)로 이송해서 저장되며, GA305 이송 펌프를 통해 동력팀으로 이송해 보일러의 연료로 사용한다.



[그림 4] SM 정제공정 흐름도

3 사고 발생 물질

SM 다량 함유(약 80 ~ 90%) 잔사유

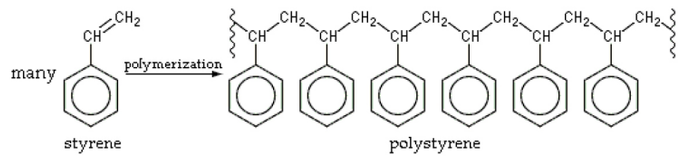
물질명	CAS No.	폭발한계(%)		노출 기준 (TWA)	독성치	인화점 (℃)	발화점 (℃)	증기압 (20℃)	색상
		하한	상한						
SM	100-42-5	0.9	6.8	20 ppm	· 경구:LD50>6,000 mg/kg · 경피:자료없음 · 흡입:LC50(4h)>2.6 mg/L	31	490	0.7 kPa	무색
TBC	98-29-3 등	자료 없음		자료 없음	· 경구:LD50=2820 mg/kg · 경피:LD50=630 mg/kg · 흡입:자료없음	자료 없음	자료 없음	0.133 Pa	무색
True Inhibitor	100-42-5 등	자료 없음		자료 없음	· 경구:LD50>2,000 mg/kg · 경피:자료없음 · 흡입:LC50(4h)=13.73 mg/L	자료 없음	자료 없음	자료 없음	적색
DNBP	88-85-7 등	자료 없음		100	· 경구:300≥LD50>50 mg/kg · 경피:200≥LD50>50 mg/kg · 흡입:20≥LD50(4h)>10 mg/kg	27	자료 없음	자료 없음	적갈색

* TBC : 4-tert-Butylcatechol

** True Inhibitor : Styrene(80%), Diethyleneglycol MonobutylEther(10~20%), 4-hydroxy-2,2,6,6,4-methylpyperidyl-1-oxyl(10~20%)

*** DNBP : 2-(1-Methylpropyl)-4,6-dinitrophenol

- SM은 자유라디칼, 양이온, 음이온 등의 다양한 개시제를 이용하여 중합될 수 있으며, 열에 의해서도 중합이 일어날 수 있다. 상온에서도 서서히 중합이 일어날 수 있으며, 온도가 증가할 경우 중합반응은 더 빠르게 진행된다. 중합 시 발생되는 중합열은 16.7 ㎉/mol이며, 온도가 65 ℃ 이상으로 올라갈 경우 제어할 수 없는 폭주 중합반응이 일어날 수 있는 것으로 알려져 있다. 폭주 중합반응이 일어나면 온도는 SM의 끓는점(146 ℃) 이상으로 가열되어 압력이 상승하고 다량의 유증기가 분출되어 증기운 폭발이 얼어나거나 중합된 고분자로 인해 통기관이 막히면서 탱크의 폭발이 일어날 수도 있다.

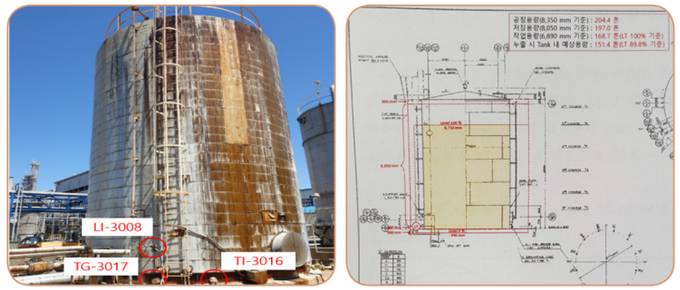


[그림 5] SM 중합반응 메커니즘(Mechnism)

4 사고 발생 설비

명칭	용량	연식	압력		온도	
			운전	설계	운전	설계
혼합잔사유 저장탱크 Mixed Residue Tank (FB326)	220 m^3 (ID 5,800 mm x L 8,550 mm)	1990년	ATM	-22 ~ 66 mmH_2O	약 55 ℃	-10 ~ 100 ℃

[표1] 사고 발생 설비



[그림 6] 사고발생 설비 : 혼합잔사유 저장탱크(Mixed Residue Tank, FB326)

03. 사고분석

1 사고 발생 과정

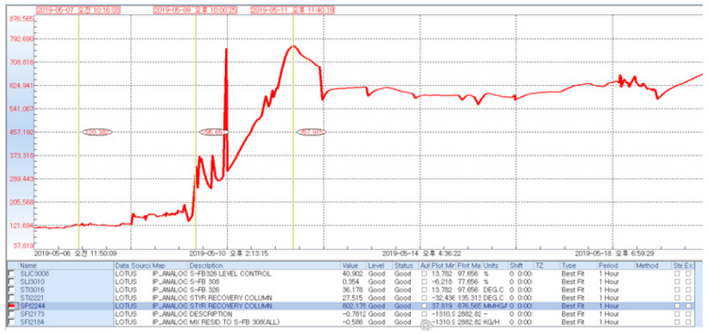
일 시	작업 현황
3월 ○○일	NCC공장 등 14개 단위공장에 대한 대정비보수(TA) 실시
5월 △△일 19:30경	SM #1공장 운전 시작(Start-Up)
5월 □□일 22:00경	SM #1공장 정제공정 SM Recovery Column 내부 압력이 높아지는 비정상적인 운전상황이 발생됨.
5월 ◇◇일 12:00경	SM Recovery Column의 정상운전이 불가하다고 판단(정제탑 내부 막힘 현상)하여 격리하고 바이패스(By-pass)운전을 실시함.
5월 ◁◁일 11:45경	혼합잔사유 저장탱크 상부의 비상압력방출 맨홀에서 흰 유증기 발생 확인- 탱크 외벽 살수 작업 및 내부 포소화약제 주입- 13:13경까지 간헐적으로 적색(중합방지제의 색) 유증기 분출 후 종료(1차)
5월 ▷▷일 03:40경	혼합잔사유 저장탱크 상부 흰 유증기 2차 재발생 확인- 탱크 외벽 살수 작업 및 내부 포소화약제 주입

[표2] 사고 발생 과정

2 사고 원인 분석

공정 이상현상(Trouble) 발생

- SM #1공장의 정기보수 완료 후 정상운전(Start-Up : 5/△△ 19:30경) 중 정제 공정의 마지막 정제탑인 SM Recovery Column의 내부 압력이 과도하게 상승하는 이상 현상이 발생되었다.(정상운전압력은 120 mmHg·a이나 상압까지 상승함)

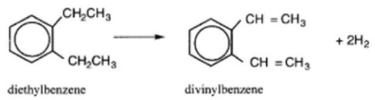


[그림 7] SM Recovery Column 이상 압력 상승 현상

- 샘플(Sample) 분석 결과, Crude SM의 원료물질인 에틸벤젠 제품 중 부반응에 의해 생성되는 디에틸벤젠(Diethylbenzene, 이하 DEB) 함량이 높았으며, DEB는 후속 공정에서 탈수소화 반응을 거쳐 디비닐벤젠(Divinylbenzen, 이하 DVB)으로 전환되었다. 전환된 DVB는 SM과 반응하여 가교 고분자(Cross-linked polymer)를 형성할 수 있는데, 이는 일종의 레진(Resin) 형태로 유기용매에도 잘 용해되지 않아 제거하는데 어려움이 있다.
- 결과적으로 내부 압력 상승 원인은 SM 생산공정 중 부산물로 발생하는 DEB, DVB의 농도가 증가하여 비정상적인 중합반응이 발생해 과량의 폴리머가 형성되어 정제탑의 단(Tray)이 막히는 파울링(Fouling) 현상이 발생한 것으로 추정하였다.

참고자료(1). Handbook of Commercial Catalysts: Heterogeneous Catalysts

8.2.1 Diethylbenzene → Divinylbenzenes

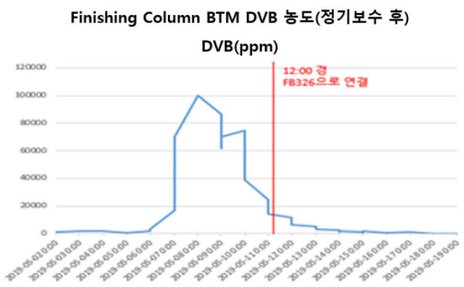


The process is conducted above 600°C using superheated steam in a fixed-bed reactor.[9] Diethylbenzene is a side reaction product in the production of ethylbenzene and occurs in all three isomeric forms.

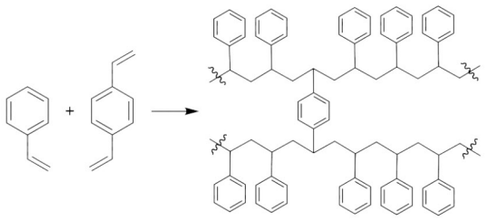
Dehydrogenation produces a number of side reaction products including benzene, toluene, xylene, styrene, and toluene derivatives. All three isomers (ortho, meta, and para diethylbenzene) are produced, but the ortho isomer converts to naphthalene, which must be separated from the other isomers because it has no useful polymerizable functions and also causes an objectionable odor.[9,19] The refined product consists of meta and para divinylbenzene and ethylvinylbenzene with various amounts of divinylbenzene, depending on the commercial grade.

Because of the two polymerizable groups, divinylbenzene is used in small amounts as a copolymer with styrene to produce crosslinking and a product of low solubility, heat resistance, surface hardness, and high impact and tensile strengths. These characteristics are ideally suited for ion exchange resins for water conditioning, which constitutes its major use.

2019-05-05 8:00	564
2019-05-06 8:00	2118
2019-05-06 16:00	3029
2019-05-07 8:00	16613
2019-05-07 16:00	70260
2019-05-08 8:00	99999.99
2019-05-08 16:00	99999.99
2019-05-09 1:00	86670
2019-05-09 8:00	68757
2019-05-09 15:00	61902
2019-05-09 23:00	70333
2019-05-10 8:00	74407
2019-05-10 16:00	54695
2019-05-10 23:30	38679
2019-05-11 8:00	24411
2019-05-11 16:00	19560
2019-05-11 23:00	13854
2019-05-12 8:00	11269
2019-05-12 16:00	6795
2019-05-12 23:40	6311
2019-05-13 7:30	5039
2019-05-13 15:00	3543
2019-05-13 23:00	3066
2019-05-14 8:00	2140
2019-05-14 15:30	924
2019-05-14 23:00	1921
2019-05-15 8:00	870



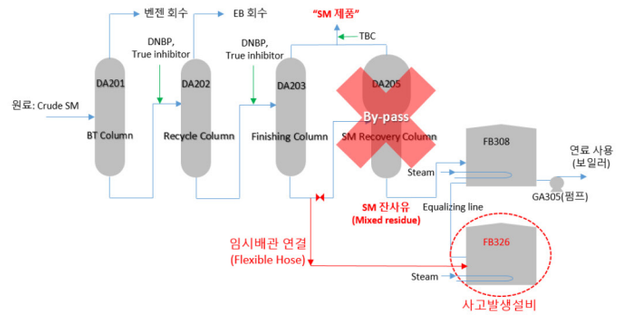
[그림 8] Finishing Column 하부 탑저액 중 DVB 농도 샘플 분석 결과



[그림 9] SM과 DVB의 가교 고분자 중합반응(Cross-linked Polymerization)

SM Recovery Column 바이패스 운전으로 인한 다량의 SM 함유 잔사유 생성

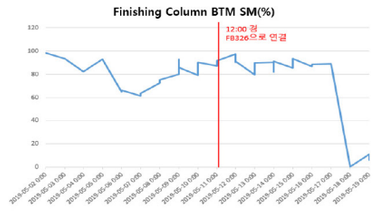
- SM Recovery Column 이상압력 상승에 대한 조치사항으로 해당 정제탑을 바이패스(By-pass)하여 공장 운전을 실시하며(5/◇◇ 12시 경), Finishing Column 하부와 FB326을 플렉시블 호스를 이용해 임시로 연결하여 Finishing Column으로부터 배출되는 탑저액을 FB326으로 이송하기 시작하였다.



[그림 10] SM Recovery Column 바이패스 운전을 위한 Finishing Column 하부 임시배관 연결

- 정상 운전 시 SM Recovery Column로부터 배출되는 SM잔사유 내 SM 함량은 약 15 % 정도 인데 반해, Finishing Column 하부 탑저액 내 SM의 함량은 약 89 % 정도로 결과적으로, 평소보다 SM함량(80~90 %)이 높은 잔사유가 생성되었다. 당시 SM #2공장 또한 대정비로 인한 가동중지 상태였기 때문에, Finishing Column 하부로부터 배출되는 탑저액을 다른 설비로 이송하여 별도 처리할 수 없었다.

2019-05-04 8:00	82.257
2019-05-05 8:00	93.1495
2019-05-06 8:00	64.8383
2019-05-06 16:00	66.3437
2019-05-07 8:00	61.3474
2019-05-07 16:00	63.7816
2019-05-08 8:00	72.5002
2019-05-08 16:00	75.232
2019-05-09 1:00	79.9402
2019-05-09 8:00	81.1165
2019-05-09 15:00	93.0116
2019-05-09 23:00	85.7405
2019-05-10 8:00	78.9889
2019-05-10 16:00	90.2647
2019-05-10 23:30	90.421
2019-05-11 8:00	86.9598
2019-05-11 16:00	91.7041

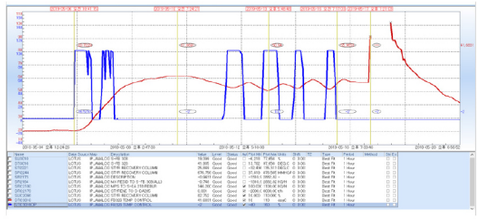


[그림 11] Finishing Column 하부 탑저액 중 SM 성분 함유량 트렌드(Trend)

혼합잔사유 저장탱크 FB326 운전상황

❶ FB326 온도 유지관리

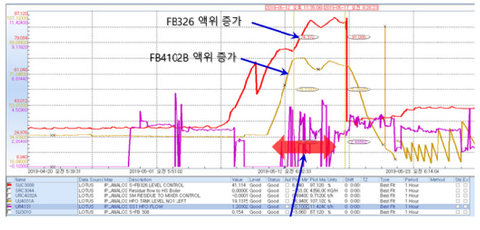
- FB326의 경우, 본래 목적 상 SM함량이 적은 잔사유를 저장하는 탱크이기 때문에 온도를 낮게 유지할 수 있는 설비가 갖추어져 있지는 않았으며, 오히려 탱크 내 잔사유의 고형화를 방지하기 위해 Heating Coil이 갖춰져 있다.
- 정상 운전 시 Finishing Column 하부 탑저액의 온도는 약 70~75 ℃로 SM Recovery Column 바이패스 운전 중에는 해당 온도의 잔사유가 FB326으로 이송되었으며, 이 후 51~62 ℃의 온도를 유지하며 사고 발생 당일까지 약 6일 간 장기간 보관되었다.
- 온도계(TI-3016)는 FB326 하부에 설치되어 있었는데, 실제 중합반응이 발생할 가능성이 높은(상대적으로 가벼운 SM이 존재) 상부 구간의 온도와는 차이가 있을 수 있어, 조기 대응이 어려운 상황이었다.



[그림 12]
FB326 내부 Heating Coil 스팀공급밸브 개폐 현황 및 온도 Trend

❷ FB326 액위 유지관리

- FB326에 저장되는 SM잔사유는 동력팀의 보일러 연료로 사용되는데, 대정비 이후 가동 운전 중 동력팀 보일러 버너 성능 불량 및 스팀 공급배관 누설로 인해 이를 보수하기 위한 보일러 가동 정지 기간(5/◎◎)이 있었다. 이러한 문제점들로 인해, SM잔사유 발생량 대비 소비량이 줄어들어 동력팀 FB326 탱크의 액위(작업용량의 약 90 %)가 평상 시 보다 높았던 것으로 확인되었다.



[그림 13]
FB326, FB4102B 액위 및 동력팀 보일러 연료 소모량 Trend

중합방지제 투입

- SM 정제 공정에는 SM의 중합반응으로 인한 폴리머 형성을 방지하기 위해 총 3가지의 중합방지제가 투입되는데, 정제 Column측으로는 True inhibitor와 DNBP, SM 회수 Column 측으로는 TBC가 공급된다. 중방지제는 EB Unit으로부터 SM 정제계로 공급되는 Crude SM에 포함되어 최초 공급되며, 정제 공정 상 중합방지제의 소모를 줄이기 위해 Finishing Column 탑저액의 일부를 BT Column으로 회수하도록 배관이 구성되어 있다.
- FB326 탱크는 정상운전 시 SM잔사유(SM 15 % 미만)를 저장하는 탱크로, 구성 성분 중 SM 함량이 높지 않았기 때문에, 별도의 중합방지제 농도 관리 기준 및 주입 가능 설비 및 절차가 마련되어 있지 않았다.

변경요소관리 실시 여부

- SM Recovery Column 바이패스(By-pass)운전을 위해 플렉시블 호스로 임시배관 연결 시, 변경요소 관리를 통해 해당 작업에 대한 공정 검토, 작업절차의 적정성, 작업의 유해·위험성 등을 사전에 검토하였어야 하나, 이를 사전에 실시하지 않았으며 임시배관을 설치하고 SM잔사유 이송을 시작한 지 3일이 지난 후에야 긴급변경요소 관리를 실시하였다.

안전운전절차서 적정 여부

- SM #1공장 정제계 안전운전절차서 내 "비상시 운전이나 운전범위를 벗어났을 경우"에 대한 조치절차에는 SM 정제공정 SM Recovery Column의 이상 압력상승이 발생할 수 있는 비상상황 및 상황 발생 시, 조치절차에 대해 구체적으로 작성되어 있지 않았다.
- 혼합잔사유 저장탱크 운영 안전운전절차서 내 "정상운전이나 비상운전"에 대한 조치절차에는 FB326으로 SM 성분을 다량 함유한 잔사유가 이송될 경우 조치해야할 사항과 저장탱크 내부에서 이상중합반응에 의한 발열이 발생하는 경우 취해야 할 조치 절차가 명확하게 작성되어 있지 않았다.

공정위험성평가 실시 여부

- SSM #1공장 SM정제공정의 정기 공정위험성평가(2017.07.◎◎.) 시, SM Recovery Column 내부압력 상승이나 폴리머 형성 및 막힘(Fouling) 등 과거 유사 사례가 있었음에도 불구하고, 이상현상 발생 가능성에 대한 위험성평가 내용이 반영되지 않았다.

  * 2009년 11월경 SM Recovery Column 내부 파울링(Fouling)이 발생하여 5개월 동안 바이패스 운전한 적이 있으나, 당시에는 Finishing Column 하부 잔사유를 SM 2공장의 정제공정으로 공급 처리되어 문제가 되지 않았음.

- SM #1공장 혼합잔사유 저장탱크(FB326) 정기 공정위험성평가(2017.07.□□.) 시, FB326 탱크내부에서 발생가능한 이상중합반응이나, SM다량함유 유입 가능성, 이상 온도상승 등에 대한 위험성평가 내용이 반영되지 않았다.

결론

- 사고발생공정, 사고발생물질 및 사고원인 분석 내용을 바탕으로 혼합잔사유 저장탱크(FB326)에서 발생한 SM 누출사고의 원인을 추정한 결과, SM정제공정 SM Recovery Column 내부 폴리머형성으로 추정되는 이상 압력상승 현상이 발생하여, 이에 대한 공정 조치로 해당 정제탑을 바이패스(By-pass)하여 공장 운전방법을 변경하였으나, 이로 인해 정상운전 대비 다량의 SM(약 89%)을 포함한 잔사유가 혼합잔사유 저장탱크(FB326)로 이송되었다. 이후 고온에서 장기간(약 6일) 보관하던 중 SM의 이상중합반응이 발생해 탱크 내부에 과압을 형성하여 결국 대규모 SM혼합물 누출사고가 발생한 것으로 추정된다.
- SM Recovery Column 이상 압력상승 현상에 대한 공정 조치사항 검토 시, 운전방법 변경에 따라 변경요소관리, 작업절차 검토 등 공정안전보고서의 안전운전계획을 철저히 이행하여야 하였으나 이행상태가 미흡하였고, 과거 실시했던 정기 공정위험성평가에도 해당 내용이 반영되어있지 않아, 발생 가능한 유해·위험요인이 면밀히 검토되지 않았다.

04. 사고발생 원인

1 혼합잔사유 저장탱크(FB326) 운전 부적절

- 혼합잔사유 저장탱크(FB326)는 SM이 소량 함유된 잔사유를 저장하는 용도의 탱크이지만, 이번 사고의 경우, 기존 용도와 달리, SM 정제공정 운전방법 변경으로 인해 발생한 SM이 다량 함유된 잔사유를 해당 탱크로 이송하여 장기간 보관하였다. 또한, SM은 고온의 환경에서 이상중합반응을 일으킬 수 있음에도 불구하고, 저장탱크 내 적절한 온도유지 관리 없이 고온상태로 장기간 유지하면서 중합방지제의 활성이 점점 소멸되어, SM 이상중합반응에 의한 저장탱크 내 과압이 발생해 다량의 SM혼합물을 누출시킨 직접적 원인이 되었다.

2 혼합잔사유 저장탱크(FB326) 운전 부적절

- 반응공정 등에서 생긴 불순물(DEB, DVB 등)의 농도가 증가하여, SM Recovery Column 정제탑 내에서 분자량이 큰 고상의 폴리머가 생성되었고, 이로 인해 증류탑 내부 단(Tray) 일부가 막히는 현상(Fouling)이 발생하였다.
- 이에 대한 조치사항으로 SM Recovery Column 정제탑을 바이패스(By-pass)하면서, Finishing Column 정제탑에서 발생한 고농도의 SM이 함유된 잔사유를 임시배관을 통해 저장탱크로 이송하였는데, 이러한 부적절한 공정조치는 저장탱크 내 이상중합반응이 발생할 수 있는 근본적인 역할을 하였다.

3 변경요소관리 실시 미흡

- 공정운전 중 이상 현상으로 운전방법 변경을 검토한 후 SM Recovery Column 바이패스를 위한 임시배관을 설치하여 운전하면서, 운전방법 변경과 임시 배관을 설치한지 며칠이 지난 후에 긴급변경관리를 실시하는 등 변경요소관리 실시 상태가 미흡하였다.

4 안전운전절차 미작성

- 설비 간의 임시배관 연결 등 공정 이상현상으로 인한 비정상적으로 운전을 실시하였으나, 사전에 해당 작업에 대한 안전운전절차를 작성하지 않고 운전을 실시하였다.

5 정기 공정위험성평가 실시 미흡

- 해당 설비에서 발생할 수 있는 위험성(정제탑 내 폴리머 형성으로 인한 압력상승, 저장탱크 내부 중합반응 위험 등)에 대해 수차례 정기 공정위험성평가를 수행하였으나, 이러한 내용이 위험성평가서에 반영되지 않았다.

05. 동종사고 예방대책

1 SM이상중합반응 대비 저장탱크(FB326) 운영 관리 철저

- 공정 이상현상으로 인한 고농도 SM 발생 시, 별도 저장탱크(OFFSPEC Tank)로 이송하여 처리하여야 하며, 고농도 SM은 혼합잔사유탱크(FB326)로의 이송 및 저장을 금지해야 한다.
  * 저장탱크(OFFSPEC Tank)의 경우, 내부 Heating Coil이 없으며 20 ℃ 이하로 관리함.
- 저장탱크 내부로 고농도의 SM 유입 가능성이 있는 저장탱크는 이를 사전에 방지하기 위해 주기적인 샘플 분석을 통해 농도 관리를 실시하여야 한다.
- 저장탱크 내부 이상중합반응 발생 시, 이를 억제하기 위한 긴급 중합방지제 투입 배관을 설치하여야 하며, 저장탱크 내부 상부에 온도게이지를 추가로 설치하여 탱크내부에서 이상중합반응 발생 시, 이를 조기에 감지하여 중합방지제를 투입하는 등 안전조치를 취할 수 있도록 온도게이지를 추가로 설치하여야 한다.

2 정제탑 이상현상(Trouble) 예방 철저

- SM정제공정의 정제탑(SM Recovery Column) 내부 폴리머 형성 등 이상현상 발생에 기인할 수 있는 부산물(DEB, DVB 등)에 대한 샘플분석을 강화하고, 함량 증가 시 별도 공정안전 조치사항을 수립하여야 한다.

3 변경요소관리 수행 철저

- 사업주는 공정안전보고서 대상 설비에서 변경사항이 발생하는 경우에는 변경 후에 발생하는 잠재 유해·위험요인에 대해 상세히 파악하여 유해·위험요인을 제거하여야 한다.

4 안전운전절차서 작성 준수

- 사업주는 화학설비와 그 부속설비의 사용 작업에서 그 운전이 일시적으로 또는 부분적으로 중단된 경우의 작업방법, 화재·폭발·누출을 방지하기 위하여 필요한 조치 등에 대해 안전운전절차서를 작성하고 공정안전보고서 작성대상 공정에서 운전방법 등이 변경될 경우에는 변경관리를 통하여 해당공정의 안전운전절차를 변경 작성해야 하며, 변경 내용에 대해 해당 근로자 등에게 교육하여야 한다.

5 정기 공정위험성평가 수행 철저

- 기 공정위험성평가 수행 시, 해당 공정에서 발생 가능한 이상현상(Trouble), 과거 유사 사고사례 등에 대해 누락 없이 검토하여 화재·폭발·누출 위험요인을 사전에 제거하여야 한다.

06. 사고로부터 얻은 교훈

스티렌모노머(SM) 혼합물 누출사고로부터 얻은 교훈은 다음과 같다.

1 공정 내 취급물질에 대한 유해·위험성을 파악해야 한다

- 사고발생물질인 SM은 자기중합반응 시 매우 많은 열을 방출하고, 이때 발생된 열은 중합반응의 속도를 가속화해 이상중합반응 현상을 일으킨다.
- 또한, SM 반응공정에서 생성될 수 있는 DEB, DVB 등의 부산물은 SM과 가교중합반응을 통한 레진(Resin)을 형성할 수 있어, 정제탑 내 Fouling을 유발할 수 있다.
- 이번 사고는, 위에서 언급한 공정 내 취급물질이 갖고 있는 유해·위험성을 사전에 면밀히 검토하여 운전방법, 대응절차를 고려했다면 사전에 사고를 방지할 수 있었을 것이다. 이처럼, 다수의 유해위험물질을 취급하는 화학공정에서는 공정 내 취급 물질의 유해·위험성을 사전에 파악하고 이에 알맞은 공정운전절차를 수립하는 것이 필수적으로 선행되어야 한다.

2 설비는 설계 의도 외 사용을 금지해야 한다

- 혼합잔사유 저장탱크(FB326)은 정상 운전중에는, SM 농도가 15 %미만으로 낮지만, 정제공정 운전방법 변경(SM Recovery Column 바이패스 운전)으로 인해, 다량의 SM(80~90 %)이 함유된 잔사유를 이송받아 저장하게 되어, 해당 설비에서 취급하는 물질이 변경되었다.
- 만약 사전에 이러한 사항들을 검토하여, 저장탱크 내 고농도의 SM 저장으로 인해 발생 가능한 위험성을 검토하여 적절한 대응조치를 취했다면, 사고를 미연에 방지할 수 있었을 것이다.

- 이번 사고와 같이, 화학설비 및 그 부속설비의 기존 용도를 변경하는 경우, 설비 내부 이상 상황(이상중합반응, 화재 및 폭발 등) 발생 우려가 있는 물질이 있는지, 방호장치 기능의 적정성, 냉각·가열장치 또는 계측·제어 장치 등 제반 장치의 사용에는 문제가 없는지 사전 검토를 필히 실시하여, 설비의 설계 의도 외 사용에 따른 위험요인을 미리 제거하여야 한다.

5 변경요소관리가 PSM의 핵심이다

- 공정안전관리제도(Process Safety Management, PSM)를 운영중인 사업장은 PSM 대상 공정에서 발생하는 변경(임시배관 설치, 설비 및 배관 구성 변경, 원료물질, 작업절차 등의 변경 등)에 대한 변경요소 관리를 실시하여야 한다.
- 이번 사고 또한, 사전에 변경요소 관리를 통해 변경에 따른 유해위험요인을 충분히 검토하여 운전방법을 결정했었다면 하는 아쉬움이 남는다.
- 공정 운전 중 임시 배관을 연결하여 정상운전하는 경우, 필히 사전에 변경요소관리를 진행해야 하며,
- 사업장에서는 변경요소 관리 시, 안전운전절차서, 공정안전자료 등 해당 변경 건에 관련된 공정안전보고서 내용을 상세히 파악하여 작업절차의 적정성을 사전에 검토하고, 공정위험성평가를 실시하여 변경 건으로 인해 발생가능한 유해·위험요인을 미리 발굴하여야 한다.

07. 유사 사고사례

1 폴리스티렌(PS) 제조공정 증기운 화재·폭발 사고

발생일시	2011년 08월
사고장소	울산 소재 PS공장
피해내용	공장 설비 파손 및 근로자 다수 부상
사고내용	폴리스티렌 중합반응기 시운전 중 온도 제어 실패로 반응폭주가 발생하여, 파열판이 파열되면서 다량의 유증기가 분출되고 증기운 폭발 및 화재가 발생함.

2 이상중합반응으로 스티렌모노머 저장탱크 화재

발생일시	1993년 09월
사고장소	일본 오사카
피해내용	탱크 파손
사고내용	공정 내 증류탑의 공정 이상으로 고온의 폐 스티렌모노머를 폐유저장탱크로 이송 후 탱크 내부에서 이상중합반응이 발생하여 결국 탱크 과압에 의한 파손으로 지붕이 손상, 화재가 발생함.

08. 참고자료

1. 산업안전보건법, 고용노동부; 2018

2. 산업안전보건용어사전, 한국산업안전보건공단; 2006

3. 중대산업사고 조사의견서, 한국산업안전보건공단; 2010~2020

2020-중대산업사고예방실-337

작 성

서 찬 석 (안전보건공단 충남지역본부 화학사고예방센터(서산))

장 준 수 (안전보건공단 충남지역본부 화학사고예방센터(서산))

강 규 철 (안전보건공단 충남지역본부 화학사고예방센터(서산))

김 상 길 (안전보건공단 충남지역본부 화학사고예방센터(서산))

봉 원 우 (안전보건공단 충남지역본부 화학사고예방센터(서산))

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
『스티렌모노머(SM) 혼합물 누출사고』

발행일 • 2020년 6월

발행인 • 안전보건공단 이사장 박두용

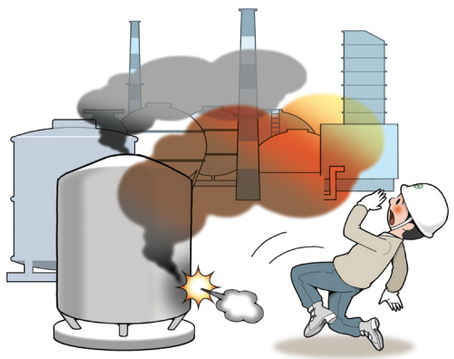
발행처 • 안전보건공단 중대산업사고예방실
울산광역시 중구 종가로 400
Tel 052.703.0500

편집디자인 • 필드가이드
Tel 02.6375.2665

스티렌모노머(SM) 혼합물 누출사고

사고개요

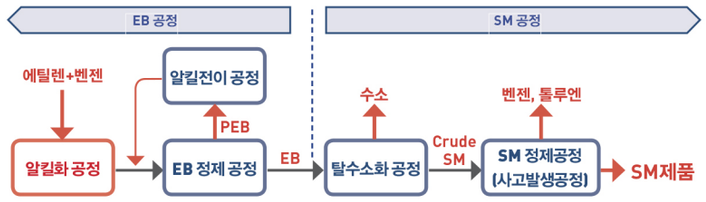
2019년 5월 충청남도 ○○○사업장 SM 생산공장 내 정제공정 혼합잔사유 저장탱크(Mixed Residue Tank) 내부에서 이상중합반응이 발생하여 저장탱크 상부 비상압력방출 맨홀(20"')로 SM혼합물이 다량 누출된 사고임



[그림] 사고발생설비(혼합잔사유 저장탱크) 누출 장면

사고발생공정 및 물질

SM 정제공정 운전방법 변경으로 인해 발생한 다량의 SM(약 89 %)을 포함한 잔사유를 혼합잔사유 저장탱크에 이송하여 저장하던 중, 탱크 내부 SM 이상중합반응에 의한 과압으로 인해 SM혼합물 누출이 발생함



사고발생물질

* SM은 자유라디칼, 양이온, 음이온 등의 다양한 개시제를 이용하여 중합될 수 있으며, 열에 의해서도 중합이 일어날 수 있음.

물질명	CAS No.	폭발한계(%)		노출기준	독성치	인화점(℃)	발화점(℃)	증기압(20℃)	색상
		하한	상한						
SM	100-42-5	0.9	6.8	20 ppm	· 경구:LD50>6,000 mg/kg · 경피:자료없음 · 흡입:LC50(4h)>2.6 mg/L	31	490	0.7 kPa	무색
TBC	98-29-3 등	자료 없음		자료 없음	· 경구:LD50=2820 mg/kg · 경피:LD50=630 mg/kg · 흡입:자료없음	자료 없음	자료 없음	0.133 Pa	무색
True Inhibitor	100-42-5 등	자료 없음		자료 없음	· 경구:LD50>2,000 mg/kg · 경피:자료없음 · 흡입:LC50(4h)=13.73 mg/L	자료 없음	자료 없음	자료 없음	적색
DNBP	88-85-7 등	자료 없음		100	· 경구:300≥LD50>50 mg/kg · 경피:200≥LD50>50 mg/kg · 흡입:20≥LD50(4h)>10 mg/kg	27	자료 없음	자료 없음	적갈색

스티렌모노머(SM) 혼합물 누출사고사례 (2019.5.)

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

스티렌모노머(SM) 혼합물 누출사고

사고발생원인

혼합잔사유 저장탱크 운전 부적절

- 다량의 SM(약 89 %)을 포함한 잔사유는 이상중합반응을 일으킬 위험이 있음에도 불구하고, 저장탱크 내 적절한 온도유지 관리 없이 고온상태로 장기간 저장함

SM정제공정 운전방법(정제탑 바이패스) 변경 부적절

- 정제공정 내 정제탑의 이상압력상승 현상으로 이에 대한 조치사항으로 해당 설비를 바이패스(By-pass)하면서, 고농도의 SM이 함유된 잔사유를 임시배관을 통해 저장탱크로 이송함

변경요소관리 실시 미흡

- 공정운전 중 이상 현상에 대한 조치 방안으로 운전방법을 변경하기 전 변경요소관리를 실시하지 않았으며, 운전방법 변경과 임시 배관을 설치한 지 며칠이 지난 후에야 긴급변경관리를 실시하는 등 변경요소관리 실시 상태가 미흡하였음

안전운전절차 미작성

- 공정운전 중 이상 현상에 대한 조치 방안으로 운전방법을 변경하는 등 비정상적인 운전을 실시하였으나, 해당 작업에 대한 안전운전절차를 작성하지 않았음

정기 공정위험성평가 실시 미흡

- 해당 설비에서 발생할 수 있는 위험성(정제탑 내 이상압력 상승, 저장탱크 내부 중합반응 위험 등)에 대해 수차례 정기 공정위험성평가를 수행하였으나, 이러한 내용이 위험성평가서에 반영되지 않았음

동종사고 예방대책

SM이상중합반응 대비 저장탱크 운영 관리 철저

- 고농도 SM은 혼합잔사유 저장탱크로의 이송 및 저장을 금해야 하며, 저장탱크 내부의 이상중합반응 위험에 대비하여, 주기적인 샘플분석, 긴급 중합방지제 투입 배관, 온도게이지 추가 등 탱크 운영 관리를 철저히 하여야 함

정제탑 이상현상(Trouble) 예방 철저

- SM정제공정의 정제탑 내부 폴리머 형성 등 이상현상 발생에 기인할 수 있는 부산물에 대한 샘플분석을 강화하고, 함량 증가 시 별도 공정안전 조치사항을 수립하여야 함

변경요소관리 수행 철저

- 공정안전보고서 대상 설비에서 변경사항이 발생하는 경우에는 변경 후에 발생하는 잠재 유해·위험요인에 대해 상세히 파악하여 사전에 유해·위험요인을 제거하여야 함

안전운전절차서 작성 준수

- 화학설비와 그 부속설비의 사용 작업에서 그 운전이 비정상적으로 중단된 경우의 작업방법, 화재·폭발·누출을 방지하기 위하여 필요한 조치 등에 대해 안전운전절차서를 작성하여야 함

정기 공정위험성평가 수행 철저

- 정기 공정위험성평가 수행 시, 해당 공정에서 발생 가능한 이상현상(Trouble), 과거 유사 사고사례 등에 대해 누락 없이 검토하여 화재·폭발·누출 위험요인을 사전에 제거하여야 함