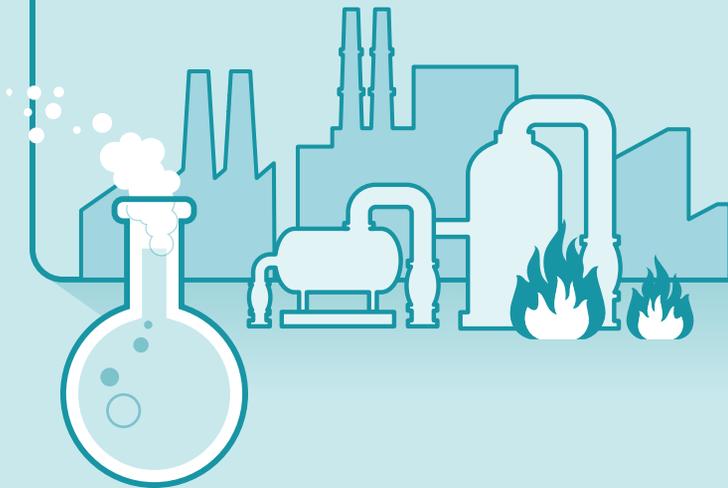


화학사고 사례연구

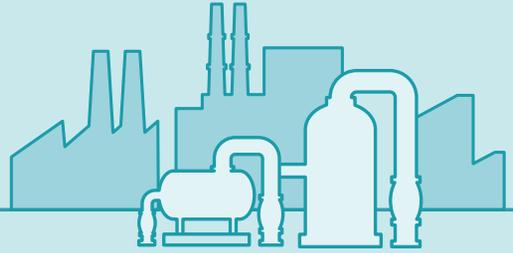
2
호

생산절차 미준수로 인한
반응폭주 사고



CONTENTS





I. 사고개요	05
II. 사업장 현황	06
III. 사고분석	10
IV. 사고발생 원인	14
V. 동종사고 예방대책	16
VI. 사고로부터 얻은 교훈	18
VII. 유사 사고사례	19
VIII. 참고자료	20



용어/설명



01 레진(Resin)

- 플라스틱 업계에서 합성수지를 일컫는 말이다.
- 수지는 식물, 나무, 화석에서 추출할 수 있는 천연수지와 석유로부터 추출, 합성되는 합성수지로 분류된다.

02 점결제

- 모래, 석탄가루 등을 서로 잘 붙도록 풀 역할을 하는 물질을 말한다.

03 반응폭주

- 발열반응이 일어나는 반응기에서 온도 등 제어가 불가능한 상태로 반응이 개시 되어 상승된 온도는 반응속도를 증가시키고, 증가된 반응속도는 반응열 발생속도를 증가시켜 반응기의 제열(냉각 능력 등)이 실패하여 온도 및 압력이 급격히 상승하는 현상이다.

I 사고개요



2020년 9월 ○○○사업장의 페놀알킬수지 제조공정에서 반응기에 원료(페놀, p-포름알데히드) 투입 후 반응 개시제(NaOH)를 투입하는 과정에서 이상 반응에 의한 과압으로 파열판 및 후단 열교환기가 파손된 사고이다.



사진 1 폭발로 파손된 열교환기(좌)와 비산된 반응기 커버(우)

01 인명피해

- 없음

02 물적피해

- 반응기 일부, 열교환기 및 건물 지붕 파손

II 사업장 현황



○○○사업장은 페놀과 포름알데히드를 합성하여 주물용 점결제를 생산하고 있다.

01

레진 생산 공정

○ 사고가 발생한 공정은 알카라인계 페놀-포름알데히드 레진을 생산하는 공정이다.

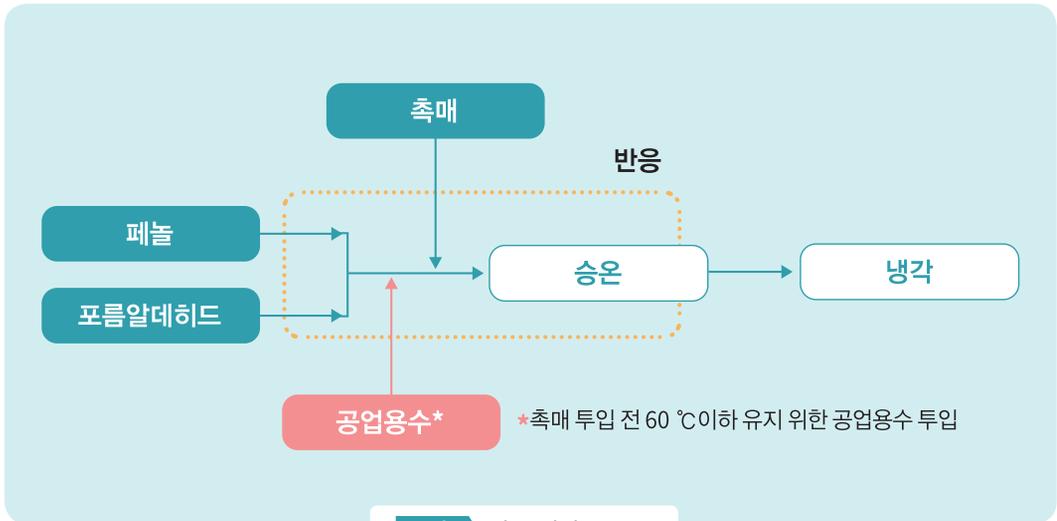


그림 1 제품 생산 흐름도

○ 공정설명

원료주입	페놀과 포름 알데히드를 반응기로 공급하면 염기성 촉매(NaOH) 존재 하에서 메틸을 페놀 중 합체와 물을 형성한다.
승온	희석열에 주의하며 단계적으로 60 °C까지 승온한 후 90 °C까지 승온한다.
냉각 (사고발생)	경화제와 혼합하여 반응정도를 측정한 후 반응물을 45 °C 미만으로 냉각하여 반응을 종료한다.

II. 사업장 현황

02

사고 발생 물질

1 Phenol

물질명	인화범위 (%)	인화점 (°C)	발화온도 (°C)	증기압 (mmHg)	증기밀도 (공기=1)
페놀	1.36 ~ 10	79	715	0.35 (@ 25 °C)	3.2

경고표지 그림문자



피부 부식성



특정표적장기 독성



수생환경유해성(만성)

2 p-Formaldehyde

물질명	인화범위 (%)	인화점 (°C)	점화온도 (°C)	증기압 (mmHg)	분해온도 (°C)
파라포름알데히드	—	70	370	—	163

경고표지 그림문자



인화성 고체



특정표적장기 독성



피부 과민성

3 50 % NaOH

물질명	인화범위 (%)	인화점 (°C)	발화온도 (°C)	증기압 (hPa)	증기밀도 (공기=1)
50 % 수산화나트륨	—	—	—	0.02 (@ 20 °C)	1

경고표지 그림문자



피부 부식성



특정표적장기 독성

03

사고 발생 설비

1 반응기

명칭	명세(mm)	압력(Mpa)		온도(°C)		재질	
		운전	설계	운전	설계		
Reactor	크기: 10.0 m ³ 직경: 2,350 높이: 2,180	S	F.V. / 0.1	F.V. / 0.3	130	150	STS304
		J	0.45	0.5	147	158	STS304
		C	0.19	0.5	25	150	STS304

표 1 사고 발생 반응기 주요사양

II. 사업장 현황

04

사고 발생 공정

① 레진 제조 흐름도

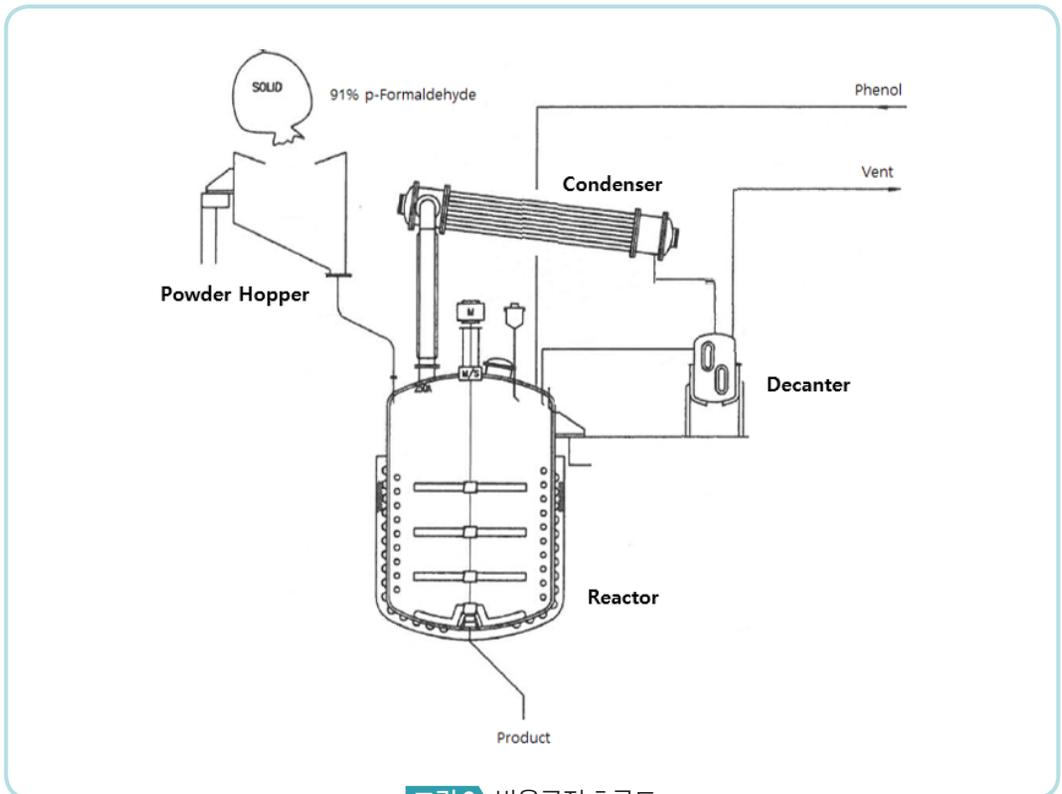


그림 2 반응공정 흐름도

② 공정설명

- 페놀은 배관을 통해 반응기로 공급되며 파라포름알데히드는 고체 상태로 호퍼를 통해 반응기로 유입된다. 원료 투입 후 염기성 촉매인 50% NaOH를 반응기로 투입하고 반응시킨다.
- 60℃까지 승온된 후 10분 유지 후 90℃까지 승온되어 일정시간 유지된다. 일정 시간 후 45℃로 냉각시킨 후 첨가제를 투입하여 포장, 출하한다.
- 반응기 Jacket에 147℃ 스팀을 공급하여 승온하고 Jacket 및 Coil에 냉각수를 공급하여 제품을 냉각한다.

Ⅲ 사고분석

01 사고 발생 과정

1 작업 상황

일시	작업 현황
2020년 9월 ○○일 07:52	• 펌프를 이용하여 페놀을 저장탱크에서 반응기로 투입
08:01	• 페놀 투입 종료 • Powder Hopper를 통해 91 % 파라포름알데히드 투입
08:08	• 저울로 계량한 50 % NaOH를 맨홀로 투입
08:10	• 저울로 계량한 공업용수 장입(1차)
08:15	• 공업용수 (2차) 투입 중 급작스런 발열로 연기 발생
08:16	• 파열판 파열 및 열교환기 파열

02 사고 원인 분석

1 작업 순서 미준수

- 정상적인 작업절차에 따른 반응 시 온도 변화를 보면 페놀과 파라포름알데히드가 투입된 후 공업용수가 공급되어 반응물을 냉각시킨 후 촉매(50 % NaOH)가 투입되도록 운전절차가 구성되어 있었다.

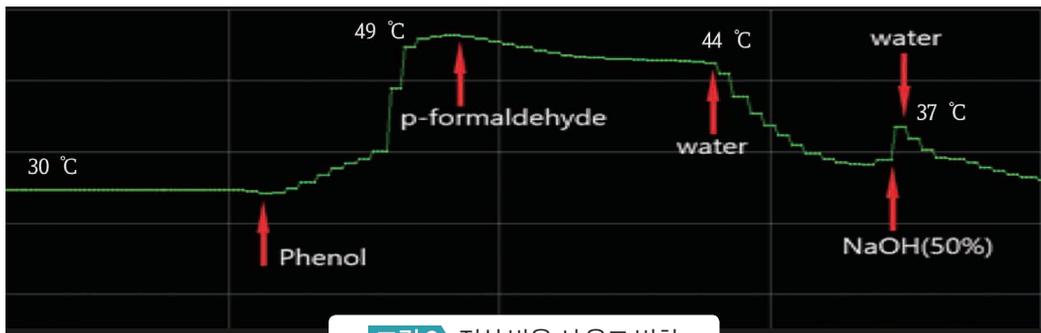


그림 3 정상 반응 시 온도 변화

III. 사고분석

- 하지만 사고 당일 CCTV를 통해 확인 한 작업 사항과 DCS 온도 변화를 확인했을 때 첫 번째 공업용수가 주입되어야 하는 시점에 작업이 이루어지지 않고 촉매가 우선적으로 투입된 후 공업용수가 투입된 것으로 확인된다.

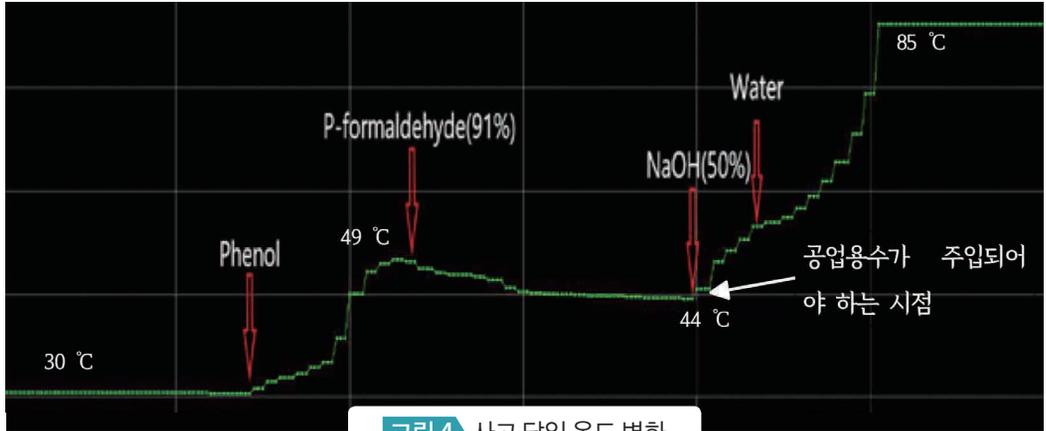


그림 4 사고 당일 온도 변화

2 생산 지시서 미작성

- 사고 당일 생산 지시서에 의거한 작업 순서 준수 여부를 확인하려 했으나 당일에는 생산 지시서를 작성하지 않은채 작업자의 판단으로 생산 절차가 진행되었다.

3.원료 장입		시작시간	종료시간
순번	원재료 명	생산 지시량	실제 장입량
1	페놀	2,254	2,254
		1)원료 장입전 질소로 Purge를 실시한다. 2)장입량 확인 후 제어컴퓨터 페놀장입량 입력(실투입량보다5KG 적게 입력) 3)이송 펌프(P-01-141A/B)를 이용해 페놀을 장입한다. 4)페놀 장입 후 교반기를 40RPM으로 유지한다.	
순번	원재료 명	생산 지시량	실제 장입량
2	P-포름알데하이드	1,500	1,500
		1)원료 장입전 호퍼내 집진기를 가동한다. 2)장입량 확인(저울)후 호이스트로 이송, 호퍼로 천천히 장입한다. 3)교반기 RPM은 40RPM을 유지한다.	
순번	원재료 명	생산 지시량	실제 장입량
3	공업용수	2,835	2,816
	50% NaOH	135	135
	45% KOH	2,183	2,183
	ASK-902 응축수		
		1)저울에서 정량 계근하여 첨가제 장입용 펌프(P-02-314)를 이용하여 장입한다. 2)1차 공업용수를 장입한다. 3)50% NaOH를 장입한다. 4)공업용수 또는 ASK-902응축수를 장입하여 배관을 세척한다. 5)45% KOH 를 장입하고 공업용수 또는 ASK-902 응축수를 장입한다. 6)발열에 주의하면서 KOH 45% 250kg,공업용수(응축수) 300kg 씩 장입한다. ※ 투입시 발열에 주의하면서 천천히 장입하고,필요시 냉각수를 공급하여 반응기 내부 온도가 60°C가 넘지 않도록 주의한다.	

사진 2 작업 순서가 나타나 있는 이전 생산 지시서

3 결론

- 금번 사고의 경우, 사고 발생 형태, 사고 발생 공정 생산 조건, 작업 절차 등을 검토한 결과 작업절차 미준수에 의한 반응 폭주인 것으로 분석된다.

03

시스템적 사고분석

① 근본원인분석(RCA, Root Cause Analysis)

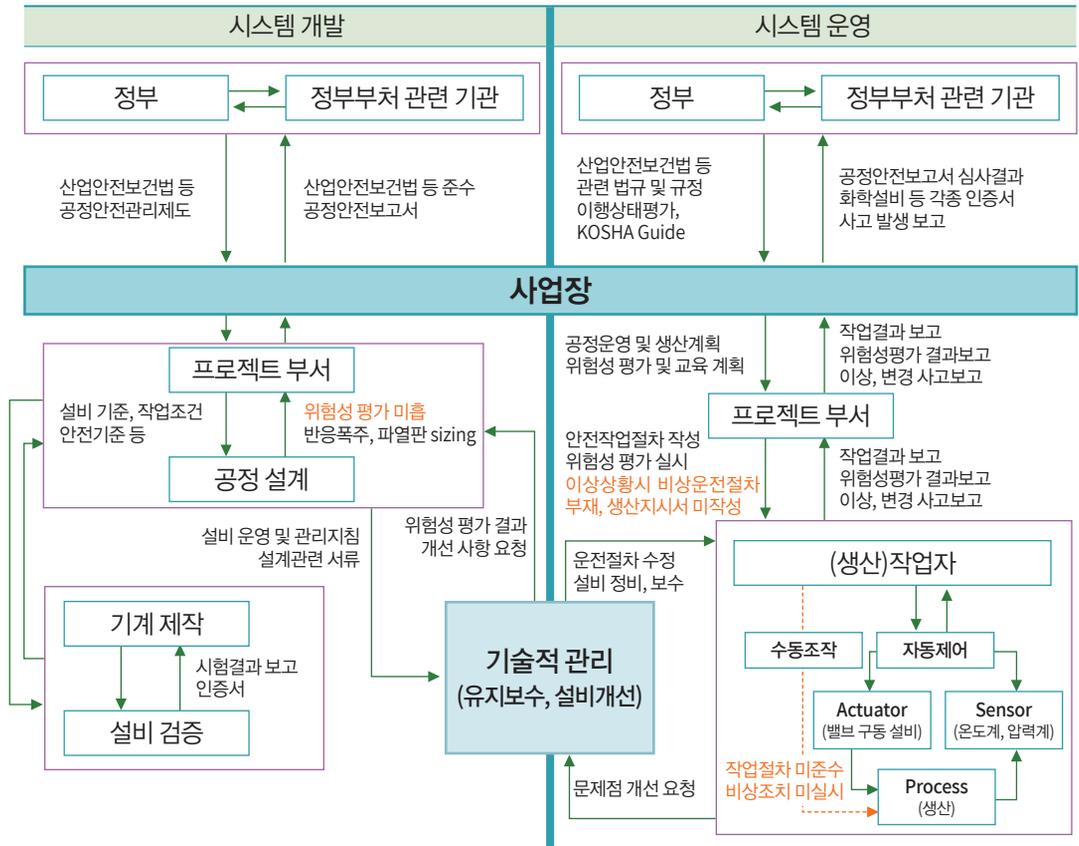
- 사고 발생에 대한 원인을 분석한 결과, 작업(생산) 절차 미준수, 공정 이상 반응에 대한 운전절차 미흡으로 인한 사고 발생으로 추정된다.

단계	사고원인 1	사고원인 2	사고원인 3
1. 결함내용 분류	운전결함	운전결함	기기결함
2. 관련 조직	생산부서	생산부서	설계부서
3. 결함 종류			설계
4. 결함 대분류	작업절차	운전절차	설계검토
5. 결함 중분류	작업 절차 미준수	운전범위 벗어났을 경우 운전절차 미흡	설계 검토 부적절
6. 결함 소분류	<ul style="list-style-type: none"> • 작업 절차(냉각) 누락 • 작업 시 생산 절차를 확인 할 수 있는 생산 지시서 미작성으로 발생한 작업 순서 부적절 	<ul style="list-style-type: none"> • 촉매, 냉각수 투입 순서 오류 시 이상 상황에 대비한 비상 운전절차 부재 	<ul style="list-style-type: none"> • 반응폭주에 대비한 압력 방출장치 용량 부적절

III. 사고분석

② 사고 원인 모델과 분석과정(STAMP, Systems - Theoretic Accident Model and Process)

- RCA 분석 결과와 연계한 STAMP 분석 결과는 아래와 같다.



- Casual Factors 분석

Unsafe Control	Safety Constraint
작업자의 안전운전절차 미준수	안전운전절차서 준수 원료, 촉매 자동투입설비 설치
생산지시서 미작성	생산지시서를 통한 작업 수행
운전범위를 벗어날 경우를 대비한 비상운전절차서 미작성	이상상황에 대비한 비상운전절차서 작성
반응폭주에 발생에 대한 설계 검토 미실시	반응폭주에 대비한 파열판 용량 검토
반응폭주에 대비한 위험성평가 검토 미흡	공정 중 발생할 수 있는 위험 상황을 고려하여 위험성 평가 실시



IV 사고발생 원인

원인 01

작업 절차 미준수

- 레진 생산 시 원료를 투입하고 승온, 냉각 과정을 거친 후 촉매를 주입하여야 하지만 냉각 과정을 거치지 않아서 정상 조건보다 고온의 상태에서 촉매로 인한 반응이 발생하여 폭발반응이 발생하였다.

원인 02

공정설명서 미흡

- 공정설명서에는 공정에서 발생할 수 있는 이상반응 및 대책이 포함되어야 하지만 사고가 발생한 설비와 관련된 공정설명서에는 공정에서 발생할 수 있는 위험상황만 제시되어 있어 작업순서 오류 시 근로자가 이상반응 발생여부를 사전에 인지할 수 없었다.
- 또한 이상반응에 대한 대책으로 ‘냉각수를 공급한다’고만 되어있어 예상하지 못한 발열이 발생했을 때의 조치방안이 제시되어 있지 않았다.

(폐놀, 파라포름알데히드, 촉매, 물을 장입한 뒤, 약 60분간 희석열에 주의하며 단계적으로 60°C까지 승온한다. 60°C에서 30분간 유지하며 파라 포름알데히드의 용해성을 관찰한 뒤, 희석열에 주의하며 90°C까지 승온한다. (승온시 희석열에 의해 급격히 발열할 수 있으므로 필요 시 냉각수를 공급하여 목표 온도를 유지한다.) 약 3시간 가량 온도를 유지하며 샘플을 채취한다. 채취한 샘플을 경화제와 혼합하여 반응 정도를 측정된 뒤 목표점에 도달하면 즉시 냉각수를 투입하여 반응

사진 3 반응열(희석열) 발생을 경고하는 공정설명서

IV. 사고발생 원인

원인
03

공정위험성 평가 미흡

- 위험성 평가는 해당 공정에서 발생할 수 있는 위험성을 검토하고 발생빈도와 피해크기를 줄이는데 목적이 있다.
- 사고 반응기에 대한 위험성 평가는 실시되었지만 작업 순서 변경으로 발생할 수 있는 “Part of step missed”에 따른 이상반응 발생에 대한 위험성을 발굴하지 못했다.

원인
04

압력방출장치 검토 부적절

- 반응기에 과압 해소를 위한 파열판이 설치되어 있었지만 이번 사고와 같은 순간적인 압력상승 및 대량의 반응 생성물 배출에 대한 검토가 진행되지 않은 채 타 반응기의 안전장치와 동일한 크기로 파열판이 설치 되어있었다.

V 동종사고 예방대책



대책 01

공정 자동화 도입

- 운전절차가 누락되거나 순서가 잘못되어 운전범위(온도 제어범위)를 벗어나게 된 경우 근로자가 초기 대응에 실패했다면 설비가 순차적으로 작동하여 반응기가 냉각될 수 있도록 하여야 한다.
- 온도, 압력 등에 대한 연동제어를 통해 반응기 Coil 및 Jacket으로 냉각수의 자동공급 또는 냉각수 라인 추가 설치 등 설비적인 보완이 필요하다.
- 또한, 제품 생산을 위한 원료, 촉매 등의 투입에 자동화 설비를 적용하여 작업자 오류로 발생할 수 있는 공정사고를 방지하여야 한다.

대책 02

작업 절차 준수

- 작업 시 준수해야 하는 안전운전절차서가 있지만 사고 발생 시 해당 작업 절차를 준수하지 않았다.
- 또한, 평소 작업 시 생산지시서를 작성하고 있었지만 생산 지시서에 기록하는 절차가 마련되어 있지 않아서 작업자가 절차를 누락했음에도 인지가 불가능했다.
- 따라서 동종 사고 예방을 위해서 배합비, 이상반응 등 위험성을 인지할 수 있도록 생산 지시서를 보완하고 해당 생산 지시서를 작성하도록 문서화함과 동시에 운전원이 정확히 이행하도록 하여야 한다.

V. 동종사고 예방대책

대책
03

공정설명서 작성 철저

- 공정설명서에는 해당 설비에서 일어나는 화학반응 및 처리방법 등이 포함된 공정 운전조건, 반응 조건, 반응열, 이상반응 및 대책이 포함되어야 한다.
- 따라서, 공정에서 발생할 수 있는 반응에 대한 반응열, 이상반응 및 대책을 철저히 검토하여 공정 설명서를 상세히 작성할 필요가 있다.
- 작성된 공정설명서를 포함하여 해당 공정을 운영하는 근로자에게 교육을 실시하여 비상상황 시 적절히 대처할 수 있도록 하여야 한다.

대책
04

위험성 평가 철저

- 위험성 평가는 공정운전 전문가, 설계전문가를 포함하는 여러 분야의 전문가로 구성된 팀에 의해서 시행되어야 하며, 공정기술, 공정설계, 정상 및 이상 운전절차, 비상시 운전절차 등 관련 자료를 상호 교환하고 검토하여야 한다.
- 이번 사고가 발생한 공정과 같은 회분식 반응기에 대한 위험성 평가를 실시할 때는 설비의 설계를 결정하는 반응의 메커니즘, 폭주반응 예측을 통해 위험성을 사전에 정확히 인지하고, 이를 바탕으로 원료, 촉매 등 투입순서 등에 대한 가이드워드를 반영하여 회분식 반응기의 위험성 평가 결과를 도출하여야 한다.



VI 사고로부터 얻은 교훈

「생산 절차 미준수로 인한 반응폭주 사고」로부터 얻은 교훈은 다음과 같다.

교훈 01

반응 특성의 미인지가 사고의 원인이다!

- 이번 사고는 제품을 생산할 때 발생할 수 있는 발열 반응에 대해 정확히 인지하지 못하고 있어서 발생하였다.
- 사업주는 기본적으로 공정에서 제조, 취급, 저장하는 모든 유해·위험물질 및 운전 중에 발생할 수 있는 위험성을 파악하고 있어야 한다.
- 제품 생산 시 반응과정에서 발생할 수 있는 위험성을 파악한 후에 적절한 재질 및 운전조건 등을 반영하여 공장을 설계하여야 하며, 공장이 운전 중일 때에도 운전원을 포함한 공장의 모든 구성원이 물질의 위험성을 인지하는 것이 사고를 방지하고 피해를 줄이는 첫 번째 방법이라 할 수 있다.

교훈 02

안전운전을 위해서 안전운전절차서를 준수하자!

- 안전운전절차서는 운전 중에 발생할 수 있는 사고를 방지하고 비상시 대책 수립을 위해 최초의 시운전, 정상운전, 비상 시 운전, 정상적인 운전정지, 비상정지, 정비 후 운전개시, 운전범위를 벗어난 경우를 포함하여야 한다.
- 운전범위를 벗어났을 때를 대비하며 비상시 운전절차에 따라 운전함으로써 사고의 발생을 방지할 수 있다.

교훈 03

반응 폭주에 대비한 안전장치를 검토하자!

- 이번 사고는 반응기에 설치되어 있는 파열판이 과압으로 인해 찢어지며 압력 배출을 했지만 과압 해소가 충분하지 않아 급격한 압력 상승으로 설비가 파열되었다.
- 반응 폭주로 인한 순간적인 압력상승을 해소하기 위해 적절한 크기의 과압배출장치를 반응기에 설치하여야 한다. 또한 반응폭주는 순간적으로 다량의 내용물을 배출해야 때문에 안전밸브가 아닌 파열판을 설치하여 관리하여야 한다.
- 따라서 반응기에 설치되는 안전장치의 배출용량을 산정할 때는 반응 폭주를 포함하여 발생할 수 있는 모든 과압을 검토한 후 파열판의 크기를 산정함으로써 이상 과압이 발생하였을 때 관련 설비의 파열을 방지하여야 한다.

VII 유사 사고사례



01

푸란수지 반응기 폭발 사고

구분	사고사례 내용
발생일시	2008년 3월
사고장소	경상북도 김천시 소재 푸란수지 공장
피해내용	2명 사망 / 10명 부상 / 반응기 파손 및 건물 붕괴
사고내용	<ul style="list-style-type: none"> 반응기에 1차 원료 투입 후 반응 촉진을 위해 스팀을 투입하고, 제열 중 폭주 반응이 발생하여 반응기 파열 및 외부화재로 이어졌고 화재로 인해 건물이 붕괴된 사고임

02

단열재 제조공장 반응기 폭발 사고

구분	사고사례 내용
발생일시	2015년 9월
사고장소	충청북도 소재 단열재 제조 공장
피해내용	인명피해 없음 / 반응기 및 주변 건축물 파손
사고내용	<ul style="list-style-type: none"> 원료 주입 후 부가반응 중 촉매의 투입 오류로 반응기 내에서 폭주반응이 발생하여 반응기 파손 및 공정설비, 공장건물이 파손된 사고임



VIII 참고자료

01

산업안전보건법, 고용노동부; 2021

02

산업안전보건용어사전, 한국산업안전보건공단; 2006

03

중대산업사고 조사의견서, 한국산업안전보건공단; 2010~2020

04

KOSHA Guide P-151-2016 사고의 근본원인 분석기법에 관한 기술지침

05

화학공장 화재·폭발 사고사례의 시스템적 원인분석에 관한 연구; 2020

생산절차 미준수로 인한 반응폭주 사고

생산절차 미준수로 인한 반응폭주 사고사례(2020.9.)



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

사고개요

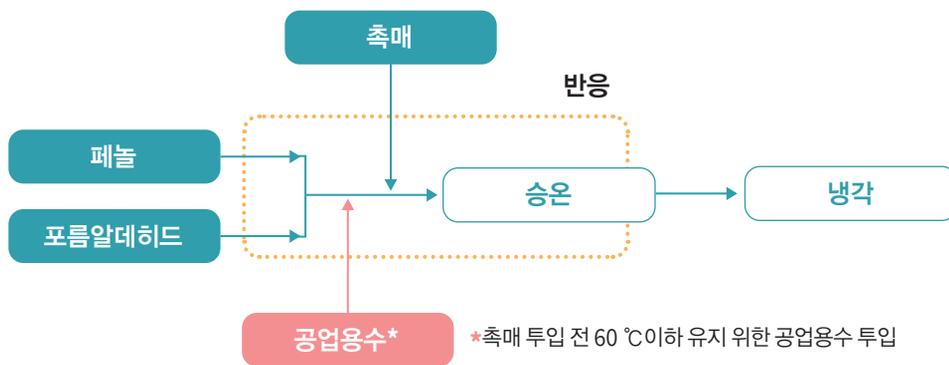
2020년 9월 ○○○사업장의 페놀알킬수지 제조공정에서 반응기에 원료(페놀, p-포름알데히드) 투입 후 반응 개시제 (NaOH)를 투입하는 과정에서 이상 반응에 의한 과압으로 파열판 및 후단 열교환기가 파손된 사고임.



▶ 반응폭주가 발생한 반응기와 응축기

사고발생공정 및 물질

- 점결제 제조 시 작업 순서 착오(누락)으로 인한 반응폭주가 발생함.



사고발생물질

물질명	인화범위 (%)	인화점 (°C)	증기압 (mmHg)	분해온도 (°C)
페놀	1.36 ~ 10	79	0.35 (@ 25 °C)	—
파라포름알데히드	—	70	—	163
수산화나트륨	—	—	0.02 hPa(@ 20 °C)	—

생산절차 미준수로 인한 **반응폭주 사고**

생산절차 미준수로 인한 반응폭주 사고사례(2020.9.)

사고발생원인



○ 생산 작업 절차 미준수

- 레진 생산 작업 시 원료를 투입하고 승온, 냉각 과정을 거친 후 촉매를 주입하여야 하지만 냉각 과정을 거치지 않고 촉매가 투입되어 정상 조건보다 고온의 상태에서 촉매로 인한 폭주반응이 발생함.

○ 공정설명서 미흡

- 공정설명서에는 공정에서 발생할 수 있는 이상반응 및 대책이 포함되어야 하지만 이상반응에 대해서 언급되어있지 않아서 작업순서 오류 시 근로자가 이상반응 발생여부를 사전에 인지할 수 없었으며 제열작업을 추가로 진행하지 않아서 급격한 온도·압력 상승이 발생함.

동종사고 예방대책



○ 공정설명서 작성 철저

- 공정설명서에는 해당 설비에서 일어나는 화학반응 및 처리방법 등이 포함된 공정 운전 조건, 반응조건, 반응열, 이상반응 및 대책이 포함되어야 함.

○ 작업 절차 준수

- 생산작업 시 안전운전절차서를 준수하여야 하며 생산지시서에 작업 사항을 기록하도록 문서화 함으로써 근로자 작업 오류를 예방하여야 함.

○ 공정 자동화 도입

- 제품 생산을 위한 원료, 촉매 등의 투입에 자동화 설비를 적용하고, 운전범위(온도 제어범위)를 벗어나게 된 경우 초기대응 실패에 대비하여 자동적으로 냉각설비가 작동될 수 있도록 냉각수 자동공급 또는 냉각수 배관 추가 설치와 같은 설비 개선이 이루어져야 함.

작성

이 동 욱 [안전보건공단 울산지역본부 화학사고예방센터(울산)]
우 명 선 [안전보건공단 울산지역본부 화학사고예방센터(울산)]
김 대 식 [안전보건공단 울산지역본부 화학사고예방센터(울산)]

검토

서 찬 석 [안전보건공단 중대산업사고예방실]
임 지 표 [안전보건공단 중대산업사고예방실 공정안전부]
강 성 광 [안전보건공단 중앙사고조사단]
윤 영 호 [안전보건공단 중앙사고조사단]
김 상 중 [안전보건공단 전북지역본부 화학사고예방센터(익산)]
구 채 칠 [안전보건공단 경북지역본부 화학사고예방센터(구미)]
황 성 훈 [안전보건공단 대전세종광역본부 광역조사센터(대전)]

「생산절차 미준수로 인한 반응 폭주 사고」 사례 연구

2021-중대산업사고예방실-313

발행일	2021년 6월
발행인	한국산업안전보건공단 이사장 박두용
발행처	한국산업안전보건공단 중대산업사고예방실
주 소	울산광역시 중구 종가로 400
전 화	(052) 703-0500
홈페이지	http://www.kosha.or.kr

※ 무단 복사 및 복제하여 사용하는 것을 금지함

화학사고 사례연구

2호

생산절차 미준수로 인한 반응폭주 사고

