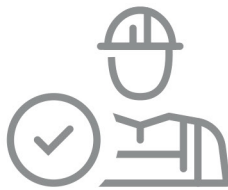


화학사고 사례연구

『화장품 원료 반응 중 반응폭주로 인한 폭발사고』



목차 contents

용어설명	2
01. 사고개요	4
02. 사업장 현황	6
03. 사고분석	9
04. 사고발생 원인	16
05. 동종사고 예방대책	18
06. 사고로부터 얻은 교훈	20
07. 유사 사고사례	22
08. 참고자료	23



용어설명

반응폭주(Runaway reaction)

발열반응이 일어나는 화학반응기에서 냉각 실패로 인해 반응속도가 급격히 증대되어 용기 내부의 온도 및 압력이 비정상적으로 상승하는 이상반응을 말한다.

지연반응(Sleeper Reaction)

반응물을 투입하였으나 혼합이 되지 않다가, 반응물이 축적된 상태에서 일정시간이 지난 뒤에 혼합이 이루어지면서 급격히 모든 반응이 진행되는 현상을 말한다. 지연반응이 발생할 경우 반응이 급속히 진행되면서 폭주반응으로 발전할 가능성이 있다.

Epoxide Ring Opening 반응

산소 원자가 동일 분자 내의 2원자의 탄소와 결합되어 있는 화합물을 Epoxide 라고 하며 대표적인 고리모양 에테르이다. 이러한 고리를 개열하는 것을 고리열림(Ring Opening)이라고 하는데 강한 친전자체인 Epoxide의 반응성을 이용한 강친핵체에 의한 고리열림, 산에 의한 고리열림 등이 있다.

시차주사열량계(DSC) 분석

시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이를 측정한다. 열유속은 전도된 전력에 상당하며 와트(W)나 밀리와트(mW)단위로 측정된다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 비열, 열적 효과, 유리전이, 화학반응 및 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.



가속속도열량계(ARC) 분석

가속속도열량계(Accelerating Rate Calorimeter)는 열중량분석기(TGA)와 같은 비단열 열량계와 달리 폭주반응 등을 상정한 가혹조건(단열)에서 화학물질의 잠재적 위험성을 평가하기 위하여 사용한다. 결과물로는 단열조건에서 평가되는 발열개시온도, 시간에 따른 온도변화, 시간 및 온도에 따른 압력변화, Self heating rate, TMR(Time to Maximum Rate)등을 측정할 수 있다.



04

01. 사고개요

2019년 8월 충청북도 ○○○사업장의 화장품 원료(방부제) 제조 반응기에서 반응 폭주에 의해 다량의 인화성 증기가 누출되고, 약 6분 후 미상의 점화원에 의해 폭발이 발생하여 1명 사망(실종), 8명 부상한 사고이다.



[사진 1] 폭발·화재가 발생한 제조동

1 인명피해

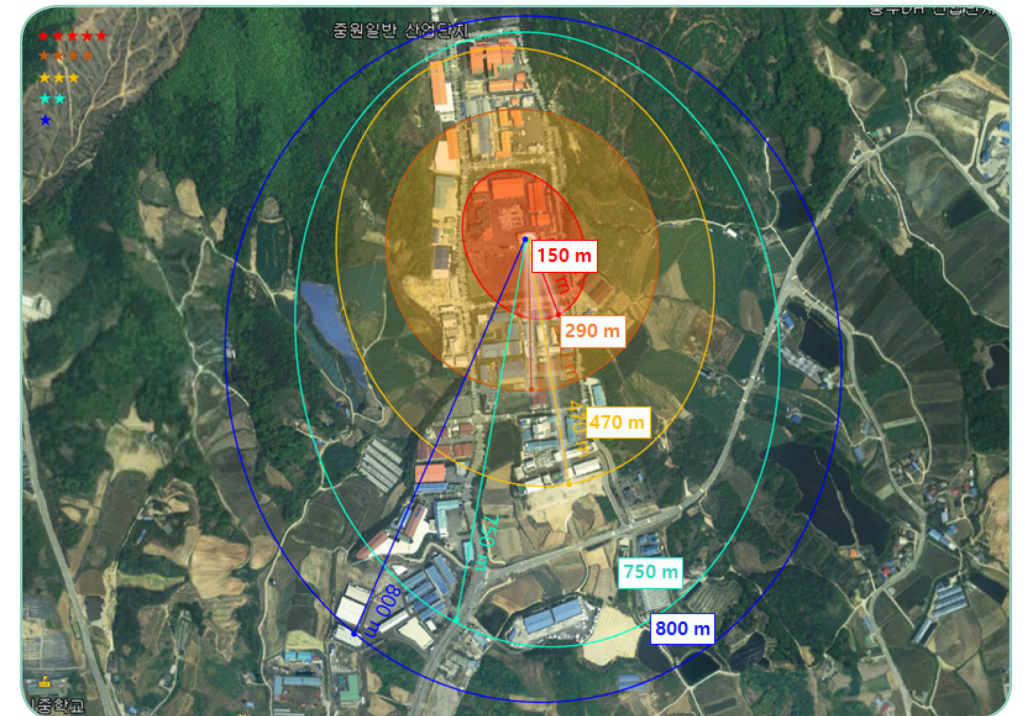
- 사망(실종) 1명 및 부상 8명

05

사고개요

2 물적피해

- 사고 결과, 사고 사업장 전소(전체 공장동의 약 95%) 및 반경 800 m까지 인접 사업장의 건물 일부(샌드위치 패널 외벽 및 유리창)가 파손 되었다.



[그림 1] 폭발피해범위 반경

원 색상	반경(m)	피해 정도
빨간색	150 m	화재
주황색	290 m	샌드위치 패널 4면 파손
노란색	470 m	샌드위치 패널 2면 파손
초록색	750 m	샌드위치 패널 1면 파손
파란색	800 m	경미 / 창문 파손



02. 사업장 현황

○○○사업장은 화장품 원료(방부제), 윤활유 및 계면활성제 등을 생산하는 사업장이다.

1 화장품 원료(방부제) 제조공정

- 화장품 원료(방부제) 제조공정은 1-Octene, 포름산(85%), 과산화수소(32%)를 주원료로 하여 포름산과 과산화수소의 반응에 의해 형성된 과포름산이 1-Octene과 반응하여 Epoxide를 형성하고, 형성된 Epoxide에 포름산이 촉매로 작용하여 형성된 Alcohol formate가 가수 분해를 거쳐 1,2-Octanediol(제품)을 만드는 공정이다.
- 사고발생은 1-Octene, 포름산, 과산화수소를 반응시켜 1,2-Epoxyoctene(중간생성물)을 제조하는 공정에서 발생했다.



[사진 2] 사고발생 반응기

2 사고 발생 물질

분류	물질명	CAS No.	폭발한계(%)		인화점(℃)	발화점(℃)	증기압	증기밀도 (공기=1)	약어
			하한	상한					
원료	옥텐 (1-Octene)	111-66-0	0.7	6.8	13 ℃	221 ℃	1.73 kPa (20 ℃)	3.9	OT
	포름산(Formic Acid)	7722-84-1	18	81	69 ℃	520 ℃	6.8 kPa (32 ℃)	1.6	FA
	과산화수소 (Hydrogen Peroxide)	7722-84-1	N/A		N/A	N/A	3 kPa (30 ℃)	1	HA
중간 생성물	과포름산 (Performic Acid)	107-32-4	N/D		67.5 ℃	N/D	12 kPa (25 ℃)	N/D	PFA
	1,2-에폭시옥텐 (1,2-Epoxyoctene)	2984-50-1	N/D		37 ℃	N/D	32.6 kPa (37 ℃)	N/D	1,2-EO
완제품	1,2 Octanediol	1117-86-8	N/D		138 ℃	310 ℃	N/D	N/D	-

* N/A : 해당 없음, N/D : 자료 없음

3 사고 발생 설비(반응기 제원)

물질명	용량(m³) (ID×TL mm)	온도(℃)		압력(MPa)		재질	비고
		설계	운전	설계	운전		
Shell	12.5(2372×2825)	140	70	F.V~0.5	F.V~ATM	스테인리스강(A240-316L)	교반기설치
Jacket	-	250	120	0.05	0.018	탄소강(SS275)	스팀
Coil	-	158	35	0.05	0.02	스테인리스강(A240-316L-TP)	냉각수



08

4 공정 설명

화장품 원료(방부제) 제조공정



[그림 2] 제조공정 흐름도

• 1차 교반

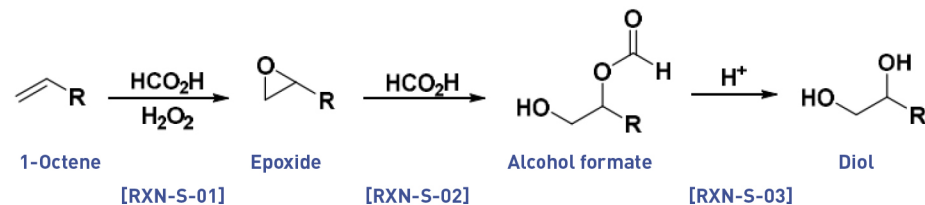
1차 교반시 1-Octene과 포름산이 반응기 내에서 잘 섞이도록 혼합한다.

• 1차 반응

1차 교반으로 혼합된 상태에서 과산화수소를 적가(소량으로 천천히 투입)하면서 1차적으로 포름산과 과산화수소의 반응으로 과포름산을 생성하고 다시 과포름산과 1-Octene이 반응하여 Epoxide를 생성한다. 또한, 형성된 Epoxide가 산 촉매로 작용할 수 있는 포름산, 과포름산과 반응하여 Alcohol formate, 1,2-octanediol 등을 생성한다.

• 2차 반응

1,2-Octanediol의 생성 전환율을 높이기 위해 수산화나트륨(NaOH)을 투입하여 중화 과정을 통해 수율을 높인다.



03. 사고분석

1 사고 발생 과정

작업 상황

* 폭발에 의한 화재로 공장 전체(약 95%) 전소

일시	작업 현황
8월 ○○일 사고 전날	교반 및 1차 반응 실시
8월 △△일 09:00	1차 반응 완료 후 안정화 단계 (반응종료 후 냉각)
14:00	반응기 내부의 미반응물 확인 ※ 원료인 1-Octene, 포름산, 과산화수소가 반응하지 않고 원료 상태로 일부 존재함
15:00	미반응물의 추가반응을 위한 교반 실시 ※ 반응기의 교반기를 이용한 교반으로 추가 반응에 따른 열 발생
22:00	미반응물의 추가반응 진행 유지 ※ 반응기 온도는 약 48 °C (작업자 마지막 확인 온도)
23:40	반응기의 반응폭주에 의한 인화성 증기 다량 누출
23:46	반응기 외부로 누출된 인화성 증기가 미상 점화원에 의해 폭발 발생

[표 1] 시간에 따른 작업 내용

09

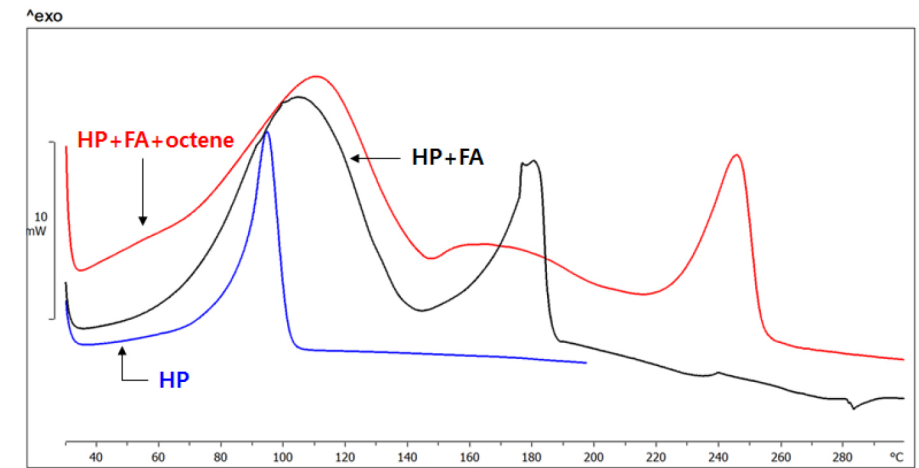
사업장 현황 / 사고분석



2 사고 원인 분석

미반응물 지연반응으로 인한 반응폭주 발생

- 과산화수소 적가 후 1차 반응 및 안정화 단계가 끝났음에도 불구하고 작업자가 확인 당시에 다량의 기포발생 및 상분리가 되지 않아 육안상 불투명했던 점으로 볼 때 미반응 원료 및 중간생성물이 존재하였을 것으로 추정된다.
- 미반응물에 대하여 추가 교반을 실시함에 따라 반응물이 축적된 상태에서 일정시간이 지난 뒤에 혼합이 이루어지면서 급격히 모든 반응이 진행되어 폭주반응으로 발전하는 지연반응(Sleeper reaction)이 발생했을 가능성이 존재한다.
- 전문분석기관의 시차주사열량계(DSC)분석결과 [표 2]에 따르면, 과산화수소(HP), 과산화수소+포름산(HP+FA), 과산화수소+포름산+옥텐(HP+FA+OT)에 대해 5 °C/min으로 가열한 결과, 폭주가 발생하기 시작하는 것으로 간주할 수 있는 발열개시온도는 각각 38 °C, 38 °C, 35 °C이고, 외삽발열개시온도는 각각 85 °C, 69 °C, 60 °C임을 확인하였다. 그리고 활성화 에너지는 87 kJ/mol, 76 kJ/mol, 55 kJ/mol으로 과산화수소+포름산+옥텐(HP+FA+OT) 시료가 외삽발열개시온도와 활성화에너지가 비교적 가장 낮음을 확인하였다.
- 과산화수소, 포름산, 옥텐이 반응기 내부에서 미반응 상태로 각각 존재 시, 과산화수소 분해 반응, 과포름산 생성·분해반응 및 Epoxide ring opening 반응 등에 의해 발열반응이 더 빠르게 일어날 수 있고 열적으로 더욱 불안정함을 위 실험 결과를 통해 추측할 수 있으나, HP+FA+OT 3개 물질을 비이커에 넣고 교반상태의 혼합물을 채취하여 Pan에 투입한 결과 이기 때문에 pan 내부에서 층분리로 인해 계면에서만 반응이 일어날 수 있어 실제 공정에서 교반을 통해 생성되는 반응물 및 생성물의 열거동과는 차이가 있을 수 있음을 감안하여야 한다.



[그림 3] 시차주사열량계 분석(DSC) 결과

순번	시료명	첫 번째 발열 peak					
		범위 [°C]	Ti [°C]	To [°C]	Tp [°C]	Q [J/g]	Ea [kJ/mol]
1	과산화수소	38 ~ 109	38	85	95	851	87
2	과산화수소+개미산	38 ~ 143	38	69	104	1,044	76
3	과산화수소+개미산+옥텐	35 ~ 147	35	60	110	980	55

* Ti : 발열개시온도, To : 외삽발열개시온도, Tp : 최대온도, Q : 발열량, Ea : 활성화에너지

[표 2] 화장품 원료(방부제) 제조공정의 물리적 위험성 시험결과 보고서

- 전문분석기관의 가속속도열량계(ARC)분석결과 [표 3]에 따르면, [표 4] 폭주반응의 사고 피해 크기에 대한 평가 기준을 적용 시 모든 시료가 50 ~ 200 °C 사이의 단열온도 상승값을 보였기 때문에 “Medium” 정도의 위험등급을 갖는다고 평가할 수 있다. 그러나 반응열을 기준으로 하는 경우에 1,2-에폭시옥탄은 “Medium” 상당의 위험등급에 해당하며, 다른 두 경우는 “High”의 “Critical”의 위험등급에 해당하는 것으로 분석되었다.



Value Sample	T _{onset} °C	T _{βmax} °C	(dT/dt) _{max} °C/min	(dP/dt) _{max} kPa/min	P _{max} kPa	T _{final} °C	ΔH J/g	ΔT _{ad} °C
1,2EO	240	289	0.489	7.3	1,379	299	218.8	59.1
반응혼합물 (FA+HP)	36.4	192.7	6,417	194,100	9,178	211	745.2	174.9
반응혼합물 (FA+HP+OT)	35	141.4	455	63,280	3,318	153	518.9	117.8

* T_{onset} : ARC가 인지한 발열개시온도, T_{βmax} : 최대발열속도에서 온도, (dT/dt)_{max} : 최대온도상승속도, (dP/dt)_{max} : 최대압력상승속도,
P_{max} : 최종압력, T_{final} : 최종온도, ΔT_{ad} : 단열상승온도

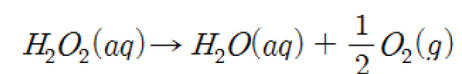
【표 3】 ARC결과에 따른 폭주반응 특성값

Simplified	Extended	ΔT _{ad} (K)	amount of heat release Q'(kJ/kg)
High	Catastrophic	> 400	> 800
	Critical	200 - 400	400 - 800
Medium	Medium	50 - 200	100 - 400
Low	Negligible	< 50 and no pressure	< 100

【표 4】 폭주반응의 사고피해 크기에 대한 평가 기준

과산화수소 분해반응으로 인한 반응폭주 발생

- 과산화수소는 물과 산소로 분해 시 25 °C에서 196.1 kJ/mol의 분해열이 발생하는데, 충분히 방열되지 못해 반응열이 분해반응을 촉진시키면 분해는 가속화되고 결국 폭발을 유발할 수 있다.



- 사업장 자체 연구자료에도 과산화수소 분해반응이 일어나지 않도록 실험실에서 반응 실험 시 반응온도를 50~60 °C이하로, 2차 원료 투입단계에서는 40±3 °C이하로 유지하여 할 것을 언급한 바 있다.

과포름산 분해반응으로 인한 반응폭주

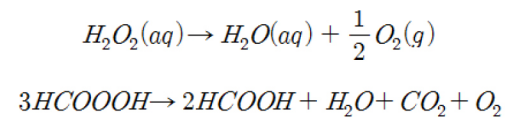
- 과산화수소와 포름산의 반응으로 생성되는 과포름산은 불안정한 물질로 문헌에 의하면 45 °C 이상에서는 분해되어 이산화탄소를 발생시킬 수 있으며, 이러한 의도하지 않은 반응에 의한 온도상승이 85 °C를 초과하는 경우에는 과산화수소의 자기분해를 유발하여 폭주반응이 가속화될 개연성이 높다.
- 포름산+과산화수소의 반응은 가역반응이며, 과포름산의 생성반응은 빠른 편이고, 반응 과정과 반응에 대한 Kinetics는 아직 명확하게 학술적으로 정립이 된 상태가 아니기 때문에 반응량의 추정은 어렵다.
- 그러나 과포름산은 유기상에서 산화반응에 의해 빠르게 소모되므로, 1-Octene 존재 하에서는 Epoxide를 형성하는 반응이 빠르게 진행되어 축적되는 과포름산의 양은 적을 것으로 예상됨에 따라, 과포름산이 폭발 기인물질로 단독으로 작용했을 가능성은 적다고 판단된다.

비방폭형 전기설비에 의한 점화

- 폭발 전, 제조동 내부는 반응폭주로 인해 발생한 인화성 증기로 가득 차 있어 제조동 내부의 어떤 점화원에 의해서도 폭발이 발생할 수 있는 상황이었고, 폭발위험장소 구분시 제조동의 일부만 폭발위험장소로 선정되었기에 제조동 내부에 산재되어 있는 비방폭형 전기설비에서 발생한 스파크 등이 점화원이 되었을 것으로 추정된다.

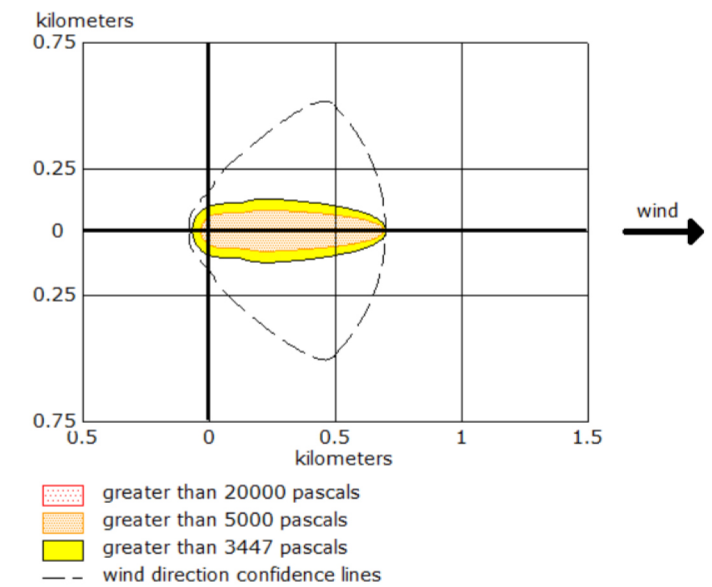
결론

- 미반응물의 지연반응으로 인한 반응폭주
 - 미반응물이 축적된 상태에서 추가 교반과정 중 과포름산 생성반응 및 Epoxide ring opening반응 등이 급격히 진행됨에 따라 온도가 상승하여 과산화수소 및 과포름산 분해 반응을 가속화하고 반응폭주까지 이어진 것으로 판단된다.
- 과산화수소, 과포름산의 분해반응에 의한 산소발생으로 폭발력 증가
 - 폭발영향범위 계산을 위한 시뮬레이션(ALOHA 프로그램) 결과에 따르면, 1-octene 작업량인 3,000 kg의 10 배인 30,000 kg의 비이상적인 양이 폭발할 때의 사고피해(경미/창문파손) 반경이 실제 사고피해범위인 800 m에 가깝게 계산됨을 확인하였다.
 - 그러므로, 실제로는 1-octene뿐 아니라 반응 단계에 따른 다양한 중간생성물의 인화성 증기가 폭발에 관여했으며, 온도조절 실패로 인한 과산화수소 및 포름산의 분해 시 발생된 산소가 폭발력을 증가시켜 폭발영향범위 확대에 기여했을 것으로 판단된다.



Simulation	적용값	비 고
Source	1-octene 30,000 kg	Equivalent to 8259.0 m ³
Wind	2 m/s	Weather condition
Ambient temperature	20 °C	
Partly cloud	10 th	
Inversion	none	
Stability class	D	
Relative humidity	20 %	
Ground roughness	Open country	Efficiency 20 %
BST model	Mach Number	
	Congestion(Confinement)	
	Spark	
	Uncongested	

[표 5] ALOHA 이용 시뮬레이션 가정값



[그림 4] 시뮬레이션 결과에 따른 사고피해반경



04. 사고발생 원인

1 반응폭주 및 비정상 반응 위험성 미파악

- 반응폭주가 발생할 수 있는 발열반응 공정임에도 불구하고 온도조절 실패 및 미반응물 추가 교반과 같은 반응폭주가 발생할 수 있는 위험성에 대해 평가를 실시하지 않았다.
- 작업자에게 미반응물의 추가교반과 같은 비정상 반응 시 대처방법에 대해 교육하지 않았기에 사고당시 관련 운전절차 없이 추가 반응을 진행하였고, 이에 따라 급격한 온도 상승에 따른 반응폭주를 제어하지 못하였다.

2 정전기 발생

- 완제품 변경에 따라 원료 및 운전조건이 변경되어 변경관리 대상임에도 불구하고 변경 요소관리지침에 따른 다음과 같은 기술적 검토가 미 실시 되어 폭주반응에 대비한 안전성을 확보하지 못하였다.
 - 변경설비의 기본 및 상세 설계
 - 변경에 따라 발생 가능한 위험성으로부터 공정안전 확보를 위한 대책
 - 신규 공정의 화학물질 및 반응성에 대한 위험성평가

3 비정상반응에 대한 안전운전절차서 미작성 등

- 사고공정의 운전절차서는 실제 운전원의 작업내용과 상당 부분 불일치(미반응물의 추가 반응의 안전운전절차서 미작성 등)하여 작업자가 운전절차서의 내용에 따라 안전하게 작업할 수 없었다.
- 안전운전절차서에는 이상반응시 비상조치, 비상정지 및 위험물질 취급요령 등에 대한 내용이 반영되어 있지 않았다.
- 반응성 화학물질의 취급에 있어 MSDS 정보를 기반으로 원료의 과투입, 지연반응 또는 미반응 등의 사유로 발생할 수 있는 반응폭주 위험에 대해 자료 확보와 관련 시험을 통한 검증을 제대로 하지 않아 적절한 설계와 안전운전절차를 수립할 수 없었다.



05. 동종사고 예방대책

1 반응폭주에 대한 위험성 평가 실시

- 화학물질과 공정특성상 반응폭주가 발생할 수 있는 제조공정은 관련 자료 확보 및 시험을 통하여 폭주반응 및 취급물질에 대한 위험성을 분석·평가하고 그 결과에 따라 안전대책을 수립하여야 한다.
- 반응폭주 시험결과를 토대로 파악된 위험에 따른 반응 억제제의 투입시점 및 대피시점의 설정, 과반응물의 적절한 배출 및 배출물의 적절한 처리 등이 이루어져야 한다.
- 반응폭주 및 폭발로 인한 피해예측결과를 산출하고, 이에 따른 비상대응계획과 훈련에 반영하여야 한다.

2 반응기 용도 변경에 따른 변경관리절차 준수

- 원료 및 운전조건이 변경되어 발열반응으로 인한 폭주반응 위험성이 존재할 경우, 변경 요소관리지침을 준수하여 다음과 같은 사항에 대한 기술적 검토를 실시해야 한다.
 - 이상 상태를 조기에 파악하기 위한 온도계, 압력계 유무 및 측정 위치 검토
 - 이상 상태를 조기에 파악하기 위한 원격 모니터링 시스템 및 자동경보장치 설치 검토
 - 사고피해 범위를 최소화하기 위한 원재료 긴급차단, 제품 등의 방출, 냉각수 공급 및 반응 억제제 투입장치 설치 검토
 - 동력원 이상에 의한 폭발·화재 방지를 위한 예비동력원 필요 검토
 - 폭주반응을 대비한 압력방출장치의 배출용량 검토
 - 신속한 조치를 위한 온도 모니터링 위치와 냉각수 공급밸브의 조작스위치 근접화

3 비정상 반응을 포함한 안전운전절차서 작성·준수

- 사업장 안전보건관리책임자는 매년 현재의 운전절차서가 현장 설비를 안전하게 운전할 수 있는 절차서임을 검토하여야 한다.
- 제품 및 공정별로 시운전, 정상운전, 이상반응 시 비상조치, 비상정지 및 위험물질 취급 요령 등에 관한 안전운전절차서를 작성하고, 이를 준수하여야 한다.
- 연구단계시 반응단계에 따른 성분분석결과를 확보하여 비정상 반응에 의한 원하지 않은 생성물이 발생되었을 때, 운전자 스스로 작업절차를 판단하지 않도록 성분분석을 통해 후속 처리방법을 안전운전절차서에 반영하고 정기적인 교육을 통해 이를 준수할 수 있도록 한다.



06. 사고로부터 얻은 교훈

화장품 원료(방부제) 제조공정의 화재·폭발사고로부터 얻은 교훈은 다음과 같다.

1 변경관리절차는 선택이 아닌 필수이다

- 신제품 생산을 위한 원료변경시 제품연구 단계에서부터 반응 위험성에 대한 기초자료를 확보하여 화학물질의 열적/물리적 위험성에 대하여 검토하여야 한다.
- 반응 위험성에 기초하여 필요한 안전조치 및 실행 계획을 수립하여 변경관리절차에 따라 변경에 대한 타당성을 검토하여야 한다.
- 또한, 변경관리 시에는 각 분야의 전문가 및 안전관계자가 기술 검토 및 위험성평가를 실시하여 확인된 위험성에 대해서는 적절한 조치를 하여야 한다.

2 반응기는 용도에 맞게 검토되어야 한다

- 신제품 개발 및 원료 변경에도 기존 반응기를 그대로 사용할 경우에는 원료투입방법, 교반기 형태, 냉각방식 및 온도측정장치의 적정성(설치개수, 설치위치등)을 검토하여야 한다.
- 발열반응으로 반응폭주가 발생할 수 있는 반응기에는 급격한 압력상승에 대비하여 충분한 배출용량의 파열판을 설치하여야 한다.
- 또한, 반응폭주 방지를 위한 계측장치 및 자동경보장치, 긴급차단장치, 긴급방출장치, 반응억제제 투입장치 및 냉각용수 공급장치 등을 설치하여야 한다.

3 안전운전절차서는 누락없이 명확하게 작성되어야 한다

- 금번 사고공정의 운전절차서는 운전온도 및 교반시간 등이 실제 운전원의 작업내용과 대부분 불일치하게 작성되어 있었다.
- 더욱이, 사고 발생 단계인 미반응물의 발생 상황에 대하여 작업자 조치사항이 안전운전 절차서에 작성되어 있지 않았다.
- 따라서, 제품 및 공정별로 시운전, 정상운전, 비상운전 및 이상반응 시 비상조치 등에 대하여 누락없이 안전운전절차서를 작성하고 이를 철저히 이행하여야 한다.

4 비상사태 발생 시 구체적인 조치계획을 세워야 한다

- 위험물의 다량 누출에 의한 폭발·화재로 대형사고의 급박한 위험이 있는 경우에는 비상 조치 또는 작업을 중지하고 안전한 장소로 대피가 우선되어야 하나, 해당 사업장의 비상 조치계획 내 긴급 대피가 필요한 상황에 대해 자세히 언급되어 있지 않아 작업자들이 대피를 하지 않고 비상조치를 시도하려다 사망(실종) 및 부상을 당하였다.
- 산업재해 발생 긴급정도에 따라 대피 전 안전조치를 취해야하는 비상사태와, 대피가 우선시 되어야 하는 비상사태를 구분하여 비상조치계획을 수립하고 정기적 교육을 통해 작업자가 상황에 적합한 조치를 할 수 있도록 하여야 한다.



07. 유사 사고사례

1 반응폭주에 의한 폭발 사고

발생일시	2014년 4월
사고장소	경기도 안산 소재 접착제공장
피해내용	인적피해(사망 1명, 부상 5명)
사고내용	폴리우레탄 접착제 생산공정에서 온도제어 실패로 인화성 반응물 등이 작업장내로 분출되어 폭발이 발생하였다.

2 이상반응(발열반응)에 의한 초산증기 누출 사고

발생일시	2014년 8월
사고장소	충남 홍성 소재 전자재료 생산공장
피해내용	피해 없음
사고내용	전자재료(OLED) 생산공정에서 무수초산과 질산을 투입하던 중 이상반응(발열반응)에 의한 과압이 발생하여 맨홀로 초산증기가 누출되었다.

3 합성반응 중 반응폭주에 의한 폭발 사고

발생일시	2019년 5월
사고장소	충북 제천 소재 전자재료 생산공장
피해내용	인적피해(사망 3명, 부상 1명) 및 물적피해
사고내용	합성반응공정에서 촉매를 투입하던 중 반응기 내부 이상반응(반응폭주)에 의해 인화성 증기가 다량 발생하여 화재·폭발이 발생하였다.

08. 참고자료

1. 산업안전보건법, 고용노동부; 2020
2. 산업안전보건용어사전, 한국산업안전보건공단; 2006
3. 중대산업사고 조사의견서, 한국산업안전보건공단; 2010~2020
4. 2019년 화학물질 위험성평가 보고서 : 화학품원료 제조공정 화학물질의 열적 안정성 평가, 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원
5. KOSHA Guide P-53-2012 발열반응공정의 사고예방 및 방호에 관한 기술지침
6. KOSHA Guide P-65-2012 폭주반응에 대비한 파열판 크기 산출에 관한 기술지침
7. KOSHA Guide P-67-2012 폭주반응 예방을 위한 열적위험성 평가에 관한 기술지침

작성

김영호 (안전보건공단 충북지역본부 화학사고예방센터(충주))

송상규 (안전보건공단 충북지역본부 화학사고예방센터(충주))

박현아 (안전보건공단 충북지역본부 화학사고예방센터(충주))

검토

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

『화장품 원료 반응 중 반응폭주로 인한 폭발사고』

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

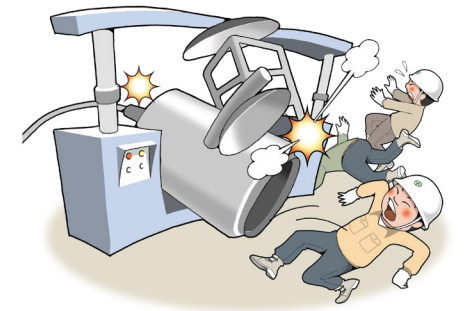
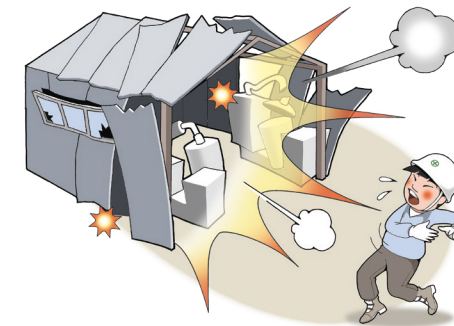
이 교재는 안전보건공단의 동의 없이 무단으로 수정, 편집하거나 이를 활용하여 다른 저작물을 제작하는 것은 저작권법에 위반되는 것이므로, 이를 금하며, 자료 내용은 안전관리 업무의 절대적인 기준이 아닌 참고자료로 업무상 이익제기 등 소명자료로서 효력이 없음을 알려드립니다.



화장품 원료 반응 중 반응폭주로 인한 폭발사고

사고개요

2019년 8월 충청북도 ○○○사업장의 화장품 원료(방부제)제조 반응기에서 반응폭주로 인해 다량의 인화성 증기가 누출된 후, 미상의 점화원에 의해 폭발이 발생하여 1명 사망(실종), 8명 부상을 사고임



[그림 1] 화재·폭발이 발생한 제조동



[그림 2] 사고발생 반응기

사고발생공정 및 물질

원료투입 및 1차 교반 후, 과산화수소 적가 반응 후 안정화 단계를 거쳤음에도 미반응물이 발생하여 2차 교반을 실시하던 중 반응폭주로 인한 과량의 인화성 증기가 발생함

사고발생물질

* N/A : 해당 없음,
N/D : 자료 없음

분류	물질명	인화점(℃)	발화점(℃)	폭발한계(%)	증기압(kPa)
원료	옥텐(1-Octene)	13 ℃	221 ℃	0.7-6.8	1.73 @20℃
	포름산(Formic Acid)	69 ℃	520 ℃	18-81	6.8 @37℃
	과산화수소(Hydrogen Peroxide)	N/A	N/A	N/A	3 @30℃
중간 생성물	과포름산(Performic Acid)	67.5 ℃	N/D	N/D	12 @25℃
	1,2-에폭시옥텐(1,2-Epoxyoctene)	37 ℃	N/D	N/D	2.6 @37℃
완제품	1,2 Octanediol	138 ℃	310 ℃	N/D	N/D

화장품 원료 반응중 반응폭주로 인한 폭발사고사례 (2019.8.)

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

화장품 원료 반응 중 반응폭주로 인한 폭발사고

사고발생원인

미반응물 지연반응으로 인한 반응폭주

- 반응물이 축적된 상태에서 일정시간이 지난 뒤에 혼합이 이루어지면서 일시에 급격히 모든 반응이 진행되어 폭주반응으로 발전하는 지연반응의 가능성이 존재함

과산화수소 분해반응에 의한 산소발생으로 폭발력 증가

- 과산화수소 분해 시 발생하는 분해열은 충분히 방열되지 못하면 분해반응을 촉진시켜 반응폭주를 유발할 가능성이 있으며, 발생한 산소는 폭발력을 증가시킴

반응폭주 및 비정상 반응에 대한 위험성 미파악

- 발열반응 시 온도제어 실패에 따른 위험성 및 미반응물 추가반응 시 반응폭주 가능성에 대하여 위험성 평가를 미실시함

반응기의 용도 변경에 따른 변경관리 미실시

- 생산품 변경으로 원료 및 반응이 변경되었음에도 불구하고, 기술적 검토가 실시되지 않았으며 반응폭주 위험에 대비한 안전운전절차서를 작성하지 않았음함

동종사고 예방대책

반응기 용도 변경에 따른 변경관리절차 준수

- 신제품 개발 및 원료 변경으로 기존 반응기를 그대로 사용할 경우에는 냉각방식, 압력방출장치, 계측장치, 자동경보장치 및 긴급차단장치 등의 적정성을 검토하여야 함

안전운전절차서 작성

- 제품 및 공정별로 시운전, 정상운전, 이상반응 시 비상조치, 비상정지 및 위험물질취급요령 등에 관한 안전운전절차서를 작성하고,
- 비정상 반응에 의한 생성물의 후속작업 조치는 기기분석 등을 통해 안전한 방법으로 처리될 수 있도록 안전운전절차에 반영하여야 함

비상사태 발생에 따른 구체적인 조치계획 작성

- 위험물의 다량 누출로 인한 폭발·화재로 대형사고의 급박한 위험이 있는 경우에는 비상조치 또는 작업을 중지하고 안전한 장소로 대피가 우선되어야 함