

과산화수소 농축공정 운전중 폭발 사고사례 (KOSHA-MIA-202111)

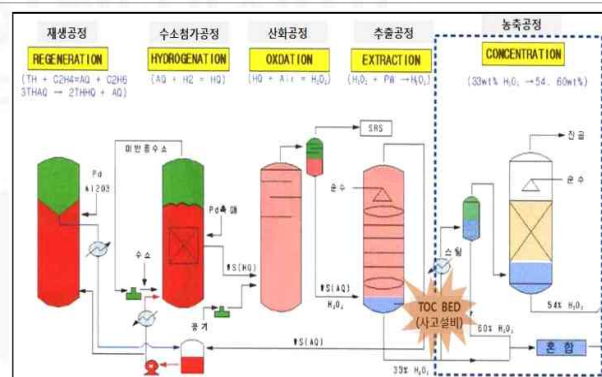
본 OPL은 국내에서 발생한 화학사고에 대하여 안전보건공단에서 동종사고의 재발방지를 위하여 관련 사업장에 무료로 배포하고 있으며, 금번 발생한 사고사례는 동종재해 예방을 위하여 적시에 배부하오니 근로자에게 충분히 교육하여 동종사고가 발생하지 않도록 만전을 기하여 주시기 바랍니다.

과산화수소 이상분해 반응으로 폭발 사고

< 재해개요 >

2018년 2월 ○○○사업장에서 과산화수소(농도32%) 농축공정운전 중 과산화수소에 포함된 TOC를 제거하는 TOCBED(Total Organic Carbon Bed, 1.05m³)가 과산화수소 이상분해반응으로 인한 압력상승으로 파열되면서 폭발압력으로 주변시설물이 파손되고, 배관 보온재 등 일부가 화재로 손상된 사고임

- * TOC(Total Organic Carbon) BED : 과산화수소의 불순물인 TOC(디이소부틸카비놀, 트리메틸벤젠, 이온성분 등)를 이온교환방법을 통해 정제하기 위한 설비로서, DIAION HP20 수지가 충전되어 있음



[사고발생 공정]



[사고발생 현장]



1 사고발생 공정 및 물질

○ (사고발생공정) 농축공정

- 30~35% 과산화수소를 진공증류하여 60~65%의 고농도 과산화수소를 제조 (진공상태에서는 70~74℃에서 28~37% 과산화수소가 끓어서 기체로 됨)
- 운전온도 58~64℃, 운전압력 45~65 torr

○ (사고설비) TOC BED

- 알루미나 재생공법을 적용한 경우 기존 에틸렌 재생공법에 비해 TOC성분이 많이 발생하므로, 농축 전단계에 Pre TOC BED를 설치하여 1차적으로 TOC를 정제함

과산화수소 농축공정 운전중 폭발 사고사례 (KOSHA-MIA-202111)

○ (사고발생물질) : 과산화수소

물질명	CAS No.	인화점	독성치	노출기준 (PPM)	폭발한계 (상/하한)	증기압 (30℃)
과산화수소 (32%)	7722-84-1	해당없음	경구 LD50 >5,000mg/kg,Rat(10%) 800mg/kg, Rat(70%) 경피 LD50 >2,000mg/kg Rat(10%), 흡입 LC50 2mg/l, 4 hr Rat	1ppm	해당없음	23mmHg

2 사고발생원인

○ 파열판 선정 부적절

- 파열판을 선정할 때의 압력상승요인을 단순히 밸브 BLOCK 상황만을 고려 하였으며, 이상분해 반응시 압력상승 요인을 고려하지 않음

○ TOC BED 재질 선정 미흡

- 장기간 대기와의 접촉 시 TOC BED의 재질인 STS 304L은 대기 내 존재하는 염소, 철 성분 등 오염물질과 접촉 시 부동태 피막이 파괴되어 녹이 발생할 수 있으며, 녹 발생에 의한 Fe이온이 용출 될 경우 과산화수소의 촉매로 작용하여 분해반응으로 인한 급격한 압력상승을 발생시킬 수 있음.

○ TOC BED 시운전 절차 미흡

- 장기간(약 1년) 미사용상태인 TOC BED를 시운전할 때에는 내부에 충전되어 있는 수지를 신규제품으로 교체하여 운전하여야 되나 단순히 재생절차(과거 운전절차에 따른 동일한 재생)를 진행함
- 순수(PW)로 마지막 세척 후 세척수의 경우 별도 Sampling을 통해 금번 분해 반응의 원인으로 판단되는 철 이온 등의 이온성분의 농도분석을 진행하지 않음

○ 휴지 상태 TOC BED 관리 미흡

- 미사용에 따른 장기 보관 시 TOC BED내 수지 및 TOC BED와 관련 배관 계통의 오염방지 대책 미흡(질소 봉입 등)

○ 위험성평가 미흡

- 공정이상에 있어 발생할 수 있는 문제에 대해 사전에 충분한 위험성평가를 통하여 문제점을 발굴하고 안전하게 해결하지 못함.
- 기존 HAZOP평가에서는 TOC BED내에서 발생할 수 있는 이상분해반응에

과산화수소 농축공정 운전중 폭발 사고사례 (KOSHA-MIA-202111)

대한 내용이 평가에 포함되어 있었으나, 장기간 미사용 후 최초시운전 전에 별도의 위험성평가가 진행되지 않음

3

동중사고 예방대책

○ 파열판 배출용량 재산출 및 교체설치

- 파열판의 배출용량 산출시 이상분해반응에 의한 배출용량을 고려하여 재산출하고 이 결과에 따라 파열판 크기 교체 등을 진행

○ TOC BED 재질 재선정

- TOC BED의 재질을 STS 304L+PTFE Lined로 변경하여 근원적으로 녹이 발생할 수 없도록 관리

○ 과산화수소 공급배관의 수동차단밸브를 자동차단밸브로 교체(권고)

- 과산화수소를 공급하는 배관을 비상시 Control Room의 DCS상에서 신속하게 조작할 수 있도록 자동차단 밸브로 교체하는 것을 권고

○ TOC BED 시운전 절차 보완

- 미사용 상태인 TOC BED를 운전할 때에는 내부에 충전되어 있는 수지를 신규제품으로 교체하여 운전. 또한, 충분한 세척 및 치환이 이뤄지도록 절차를 보완
- 재생절차 완료 후 과산화수소를 투입하기 전에 마지막 세척수 내부에 잔류된 성분을 분석하는 절차를 추가

○ 휴지 상태 TOC BED 관리 절차 제정

- TOC BED 수지관리 : 수지를 침적하는 순수의 특성 상 대기 노출시 오염물질의 흡습성이 상대적으로 높아짐에 따라 장기 보관시 주기적인 교체
- TOC BED 및 관련 배관계통관리 : 미사용 밸브 등에는 맹판을 설치하고 질소를 봉입(약0.5Kg/cm²)
- 휴지상태 TOC BED 관리절차를 제정하여 운영

○ 위험성 평가 실시를 통한 지속적 개선

- 시운전 전단계에서 HAZOP평가를 통해 TOC BED내에서 발생할 수 있는 이상분해 반응을 충분히 고려하여 안전조치 및 개선대책을 마련