



바이오 디젤 증발기 폭발·화재사고

contents

- I. 사고개요 / 4
- II. 사업장 현황 / 5
- III. 사고분석 / 10
- IV. 사고발생 원인 / 18
- V. 동종사고 예방대책 / 22
- VI. 사고로부터 얻은 교훈 / 24
- VII. 유사 사고사례 / 25
- VIII. 참고자료 / 26

용어설명

- 01** 바이오 디젤(Methyl Ester)
 바이오 디젤은 긴 사슬의 지방산 분자의 알킬 에스테르(Alkyl Ester)로 구성되며, 주로 팜유나 유채 등의 식물성 오일이나 폐식용유, 동물성 지방 등을 원료로 이용하여 생산된다.
- 02** 증발기(Evaporator)
 증발시키기 위해 용액을 끓는점까지 가열할 필요가 있으며 직접 가열증발기와 간접 가열증발기로 나뉘어진다. 끓는점을 낮춤으로써 증발능력을 크게 할 수 있으므로, 대개의 경우 증발은 진공이나 저압 하에서 행한다.
- 03** 진공펌프(Vacuum Pump)
 대기압 이하의 저압유체를 빨아들이고 압축하여 대기 중으로 방출함으로써, 용기 내의 진공도를 높이는 장치를 말하며 압축기의 일종이다. 압축기로 사용이 가능한 것은 모두 진공펌프로 사용이 가능하며, 다만 터보압축기·왕복압축기·나사압축기·루츠 블로어 등이 기계적 진공펌프로 쓰이고 있다.
- 04** 열매체(Heating medium)
 열원에서 전열매체로 전하고, 이것을 순환시켜서 피가열체를 간접적으로 가열하는 방식이다. 직접가열법에 비해서 국부가열을 피할 수 있고, 온도조절이 용이하며, 화재나 폭발의 위험성도 적어서 공업적으로 널리 이용된다. 일반적으로 사용되는 전열매체는 연도가스·가열공기·물·수증기·기름 등이다.

I 사고개요

2016년 12월 22일(목) 경기도 시흥시 소재 (주)○○의 바이오 디젤 증발기 (Evaporator) 에서 폭발이 발생된 후 주변설비로 화염이 전파되어 부스터 펌프 스테이션 상부에서 작업하고 있던 근로자가 사망하고 바이오 디젤 증발공정이 전소된 사고이다.



[사진 1] 사고발생 바이오 디젤 증발공장

인명피해

- 사망 1명

물적피해

- 바이오디젤 증발공정 전파
- 인근지역 피해 없음

II 사업장 현황

(주)○○는 2007년 대두유, 유채유, 팜유 등의 식물성 오일을 이용한 바이오 디젤공장을 신축하여 대기오염물질인 CO₂는 물론 산성비의 주범인 SO_x를 거의 배출하지 않는 식물성 원료를 사용하는 청정 바이오 디젤을 생산하고 있다. 년산 60,000 MT의 오일 정제 능력을 보유하고 있다.

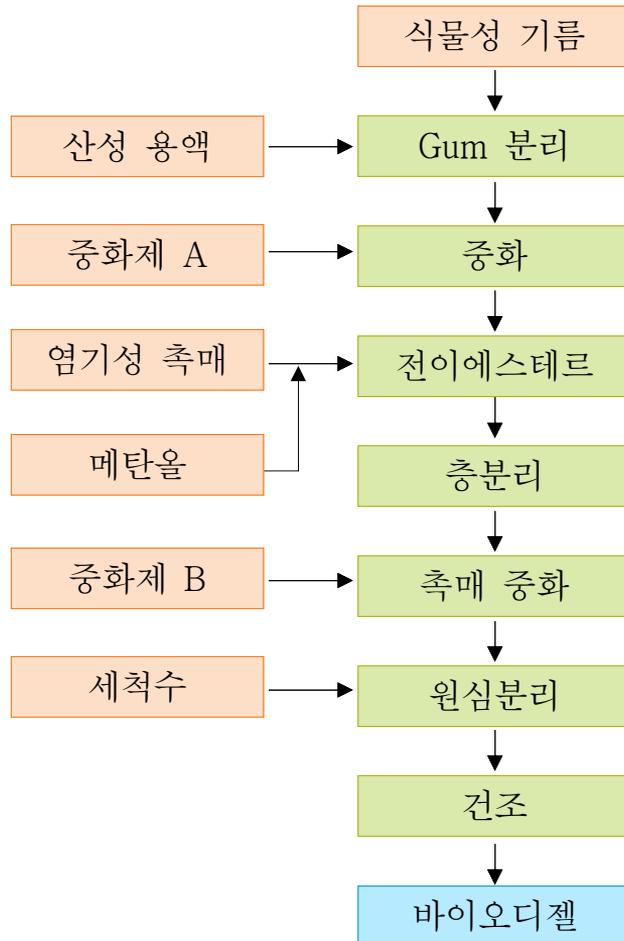


[사진 2] 사업장 전경

1 시설현황

1) 바이오 디젤 생산 공정

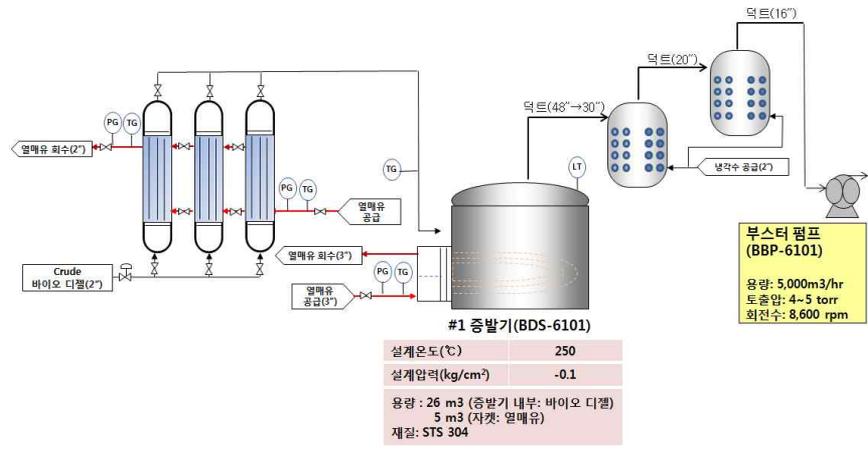
바이오 디젤 생산 공정은 식물성 기름에서 탈검공정-중화공정-전이에스테르화공정-층분리-촉매중화-원심분리/건조를 통해 바이오 디젤 및 부산물인 글리세린을 생산하는 설비이다.



[그림 1] 바이오 디젤 생산공정

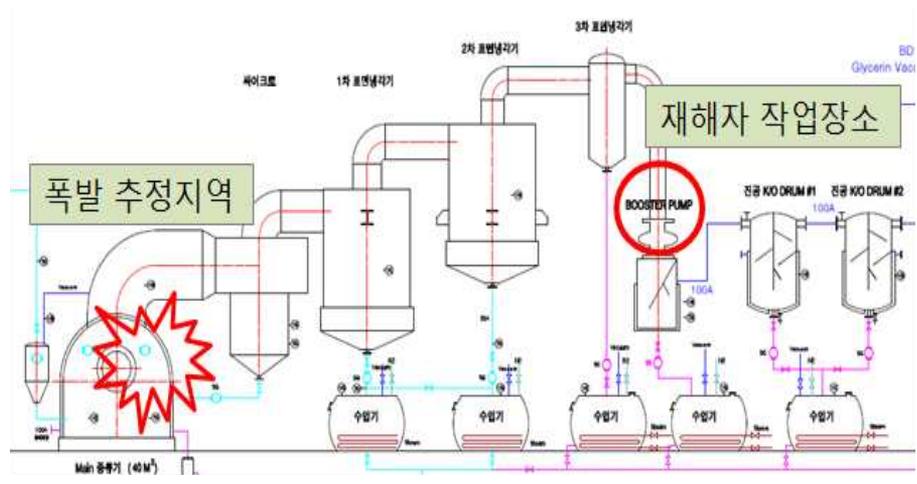
2) 바이오 디젤 증발공정

저순도 바이오 디젤을 원료로 하여 고순도 바이오 디젤(96.5 % 이상) 제품을 생산하기 위해 증발(온도 160~180 °C, 진공 0.9 mmHgA, 절대압 조건)공정을 거쳐 불순물을 제거하는 공정이다.



[그림 2] 바이오 디젤 증발공정

3) 사고 발생 공정



[그림 3] 사고 발생 공정 위치

2 위험물질목록

바이오 디젤 (Cas No. 67784-80-9)

(1) 성상

물질명	폭발범위 (%)	인화점 (°C)	발화점 (°C)	증기압 (mmHg)
BD100P (Methyl Ester)	1-7	168	자료없음	2 (@20°C)

※ 경고표지 그림문자



경고

(2) 특성

- 화학적 안전성 : 상온 상압에서 안정하며 가열 시 용기가 폭발할 수 있음
- 열분해생성물 : 자료 없음
- 소화 시 물분무/안개, 일반 포말 사용

3 설비목록

1) 장치 및 설비 명세

설비명	용량	압력(MPa)		온도(°C)		재질
		운전	설계	운전	설계	
증발기	26 m ³	-0.09	-0.1	200~230	250	STS304
	5 m ³	0.4	0.5	230	250	STS304
열매유 보일러	2.5 Mkal/hr	0.5	1	230	300	STS304

2) 동력기계 목록

설비명	용량	압력(MPa)	회전수(rpm)	재질	전동기 용량(kW)
부스터 펌프	5,000 m ³ /hr	-6.7×10 ²	8,600	STS304	15
진공 펌프	720 m ³ /hr	-6.7×10 ⁴	3,600	STS304	40

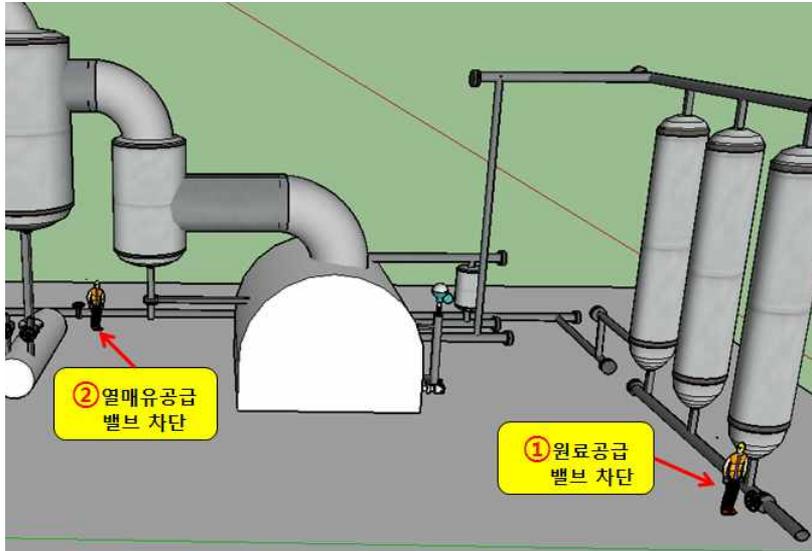
III 사고분석

1 사고발생 과정

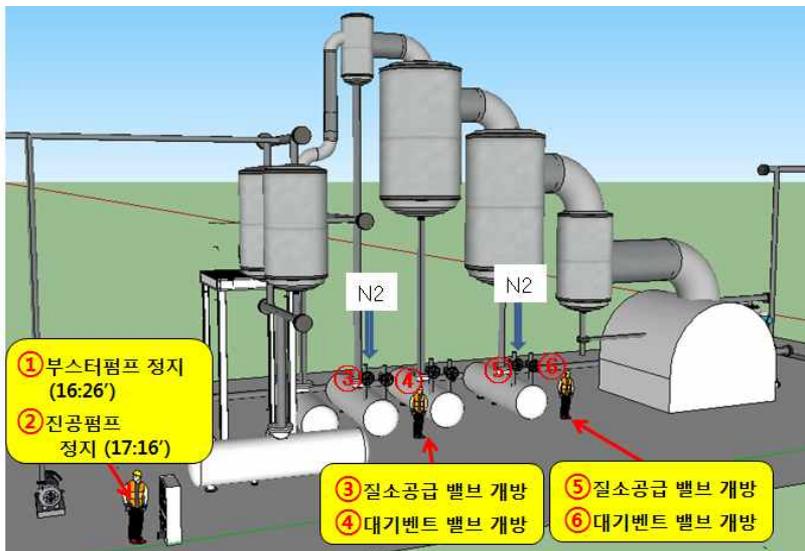
1) 사고 발생 과정

시간(12/22)	작업 현황
16:20	1호기(BDS-6101) 순찰 중 부스터 펌프(BBP-6101) 회전부 온도 유지용 냉각수 공급배관 다량 누출 확인
16:26	원료공급 밸브 닫힘, 열매유 공급밸브 닫힘 제품이송 순환 전환, 부스터 펌프 정지
17:16	진공펌프 정지, 질소 밸브 및 벤트 밸브 개방 ※ 질소 밸브 및 벤트 밸브 조작에 대해서는 확인할 수 없어 #1 증발기 압력 변화를 감안, 추정하여 기술함
17:30	재해자가 2 m 정도 상부에 설치된 부스터 펌프 냉각수 배관 플랜지 볼트를 해체하는 작업을 시작함
17:31	증발기 압력이 상압(743 mmHgA)으로 진공(부압) 해제됨
17:32	50초 : “핑”소리와 함께 폭발 51초 : 인접 설비로 화재 전파
17:33	31초 : 작업자 1층으로 대피 - 화재경보기 발신/상황전파 및 소방서 연락
19:36	화재 진압 완료
19:56	재해자 발견

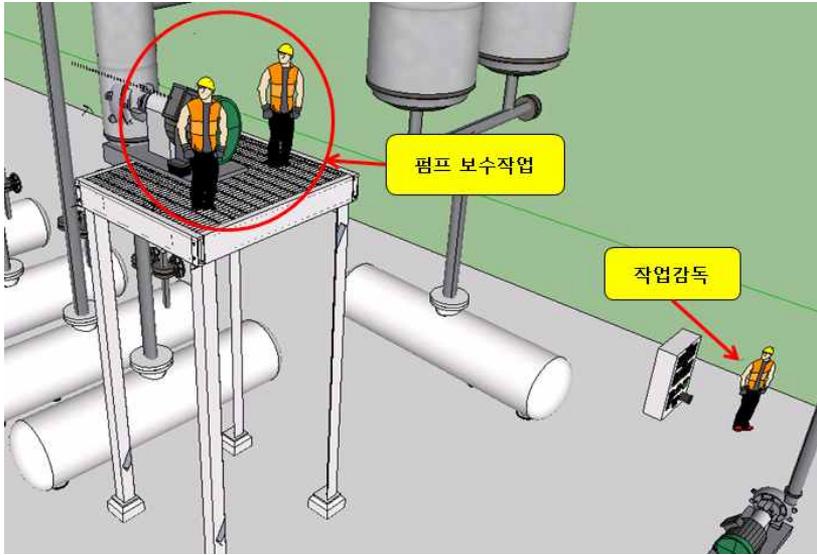
2) 사고 발생 상황도



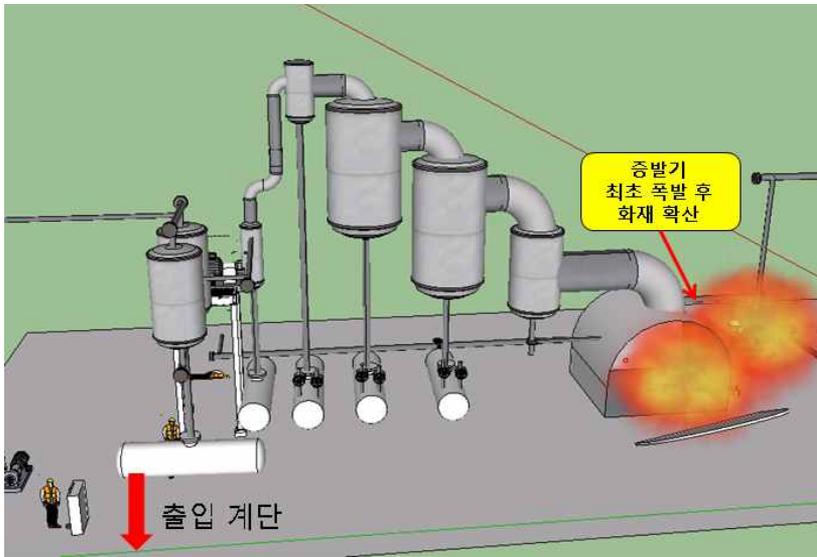
[그림 5] 사고 전 작업 재현(16시 26분)



[그림 6] 사고 전 작업 재현(17시 16분)

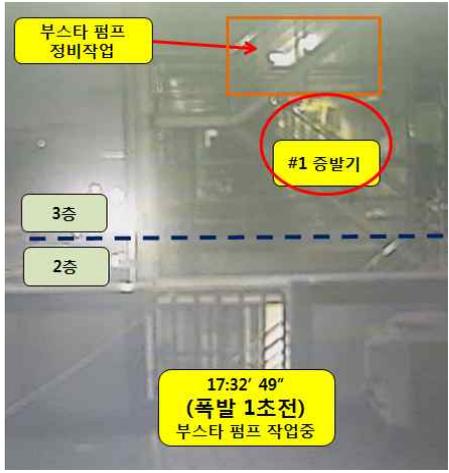


[그림 7] 사고 전 작업 시작(17시 30분)

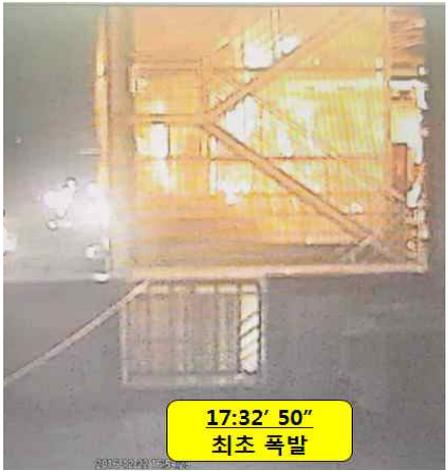


[그림 8] 증발기에서 폭발 후 화재 전파(17시 32분)

3) 사고 전개 과정



[사진 3] 폭발 1초 전 부스터 펌프 정비작업(17시 32분 49초)



[사진 4] 최초 폭발(17시 32분 50초)



[사진 5] 화재 전파(17시 32분 51초)



[사진 6] 작업자 2인 1층으로 대피 (17시 33분 31초)

4) 증발기 진공 해제 과정



[사진 7] #1 증발기 판넬 CCTV 화면



[표 1] #1 증발기 압력 (기록계가 없어 CCTV 화면 나타냄)

2 사고발생 원인추정

1) 폭발 위험분위기 형성

○ 질소 퍼지 중 밸브 개방에 의한 공기유입

- 증발 1호기 부스터 펌프를 정비하기 위해 부스터 펌프 정지 후 증발설비의 진공을 해제하고자 진공 펌프 가동을 정지하고 응축탱크에 설치된 질소 퍼지 배관을 개방하여 수동으로 질소를 주입하였다.
 - 진공이 완전히 해제되지 않은 상태(압력: 301 mmHgA / -0.6 bar, g)에서 대기벤트 밸브를 개방함으로써 외부공기가 증발기 등 설비 내부로 유입되었을 것으로 추정된다.
 - ※ 증발설비의 조작 및 퍼지작업은 재해자가 단독으로 수행하여 질소 퍼지 시작 및 대기벤트 밸브 조작의 정확한 시점을 CCTV로는 확인할 수 없어 CCTV에서 확인 가능한 진공이 해제되는 시간을 통해 추정함
 - 증발설비 내부의 바이오 디젤은 160~180 °C로 가열되어 있어 유증기가 발생되고 있는 상태였고 이 유증기가 유입된 공기와 혼합되어 폭발분위기를 형성하였을 것으로 추정된다.
 - ※ 운전 절차서에 의하면 설비 내부 질소 퍼지 시 철골 기둥에 설치된 압력지시계의 압력이 720 mmHgA (-0.05 bar, g) 이상인 것을 확인한 후 대기벤트 밸브를 개방하도록 절차서에 명기하고 있으나, 질소 퍼지 밸브는 75 % 정도 개방되어 있고 대기벤트 밸브는 완전 개방함으로써 공기가 유입되어 폭발 분위기가 형성되었을 것으로 추정됨
 - ※ 설비 내부 진공이 해지되었을 경우 압력지시계의 압력은 745~746 mmHg 정도임

2) 점화원

○ 증발기 측면에 설치된 액위 전송기에 의한 전기에너지

- 작업과정에서 유입된 공기(산소)와 함께 증발기의 유증기가 증발기 측면에 설치된 액위 전송기 가이드(Level Bridle)의 상부 노즐(Low Tap)을 통해 가이드 상부공간으로 유입되어 폭발분위기가 형성되었고 액위전송기(Level Transmitter)가 점화원으로 작용하여 화재·폭발이 일어났을 것으로 추정된다.

※ 정상운전 중에는 액위조절기에서 40 % 비례제어로 원료공급 밸브를 열고 단자동으로 액위를 조절하는데, 수리작업을 위해 원료공급 밸브를 닫고 진공을 해제함으로써 액위가 낮아져 전원을 차단하지 않은 액위전송기에서는 지속적으로 원료공급밸브를 열도록 신호를 보냈을 것으로 추정함

※ 액위전송기 1호기, 2호기, 3호기 화재·폭발로 인하여 지시계 부분이 파손되어 점화에너지 발생 근거를 확인할 수 없었음

○ 배관에서 열매체유 누출로 인한 정전기 에너지

- 예열기 및 증발기에 공급되는 열매체유(온도 220~230 °C, 압력 4 bar)가 누출되면서 생성된 정전기가 점화원으로 작용하여 화재·폭발이 일어났을 것으로 추정되나 주요설비가 전파되어 발화부 추정은 불가능한 상태이고, 가능성은 낮다.

○ 부스터 펌프 냉각수 누출로 인한 펌프 회전부 마찰에너지

- 부스터 펌프에 냉각수가 누출되어 펌프 내부의 냉각 부족으로 펌프의 베어링 등 회전부에 기계적 마찰이 증가할 수 있다. 부스터 펌프 분해 결과 측부는 화재·폭발로 인해 회전자가 고착되어 있어 화재 전·후의 상황을 명확하게 확인할 수는 없었다.

다만, 기어부 케이싱 윤활유 용량(Vender Print기준) 1.5 L가 있어야 하나 분해 결과 100 ml 정도로만 남아있었고, 윤활유가 심하게 열화 및 탄화가 되어 있는 것으로 보아 냉각계통이 원활하지 않아 부스터 펌프 베어링부 및 축부에서 다량의 마찰열이 점화원으로 작용하여 화재·폭발이 일어났을 수 있다. 하지만 CCTV 분석결과 16:26경에 부스터펌프를 정지시켰으므로 가능성은 낮다.

3) 산소

○ 작업과정에서 공기 유입

- 증발설비 내부에 축적되어 있는 바이오 디젤 증기를 제거하고 온도를 낮추기 위해 질소 퍼지를 하면서 진공이 해제되지 않은 압력(301 mmHgA/-0.6 bar, g)에서 대기벤트 밸브를 개방하여 폭발분위기를 형성할 수 있는 충분한 양의 공기가 유입된 것으로 추정된다.

IV 사고발생 원인

원인

1

안전운전절차서를 따르지 않은 작업으로 증발기 내에 공기(산소) 유입

인화성 액체의 증기 또는 인화성 가스가 존재하여 폭발이나 화재가 발생할 우려가 있는 장소는 불활성 가스를 사용하여 충분히 퍼지하거나 환기조치 하여야 하나, 질소 공급을 통한 진공이 완전히 해제되지 않은 상태에서 벤트 밸브를 여는 과정 중 공기가 유입된 것으로 추정된다. 증발설비 내부의 바이오 디젤은 160~180 °C로 가열되어 있어 유증기가 발생되고 있는 상태였고 이 유증기가 유입된 공기와 혼합되어 폭발분위기를 형성하였을 것으로 추정된다.

원인

2

부스터 펌프 분해 작업 시 인화성 액체 방출 미실시 및 불활성화 절차 부적절

부스터 펌프 분해 작업 시 화재·폭발을 방지를 위하여 설비내부에 있는 제품을 방출하고 내부 인화성 증기에 대해 불활성화를 실시하여야 한다. 바이오 디젤 원료 공급 밸브만 잠그고 증발기 내부에 있던 바이오 디젤 및 찌꺼기를 제거하지 않고 불활성화를 부적절하게 실시하여 폭발 분위기가 형성되었을 것으로 추정된다.

※ 찌꺼기 제거: 품질관리를 위해 매일 오전 10시에 실시함

원인 3 정비·보수 작업 시 전원차단 미실시

작업 중에 유입된 공기(산소)와 함께 증발기의 유증기가 증발기 측면에 설치된 액위전송기 가이드의 상부 노즐을 통해 가이드 상부공간으로 유입되어 폭발분위기가 형성되었고 액위전송기가 점화 원인으로 작용하여 화재·폭발이 일어났을 것으로 추정된다.

원인 4 안전운전절차서 작성 및 교육 미흡

가동정지 절차에는 가동정지(자동 연동구성) 버튼 및 원심분리기 세척, 고형화 되는 물질 라인의 질소퍼지 기술 등 가동정지 절차를 기술하고 있으나, 세부 절차에 대해 제시하지 못하고 있다.

안전운전절차에 대한 교육을 2015년 3월, 2016년 10월에 실시하는 등 연 1회만 교육을 실시하여 안전운전절차서에 대한 작업자의 반복 숙달이 제한적으로 되었다.

원인 5 고소지역의 정비·보수작업 시 추락방지 조치 미실시

근로자가 추락하거나 넘어질 위험이 있는 장소에서 작업 시 추락할 위험이 있을 경우 안전대의 지급 및 착용을 하거나 비계를 조립하는 등의 작업발판을 설치하여야 하나, 추락방지 조치를 취하지 않고 작업을 이행하였다.

■ 사고근본원인분석(RCA ; Root Cause Analysis)

재해 발생에 대한 직접 원인, 선행 원인 및 간접 원인 등을 종합하면 질소 퍼지 중 벤트 밸브 개방에 의한 공기 유입으로 폭발 분위기가 형성된 상태에서 증발기 측면에 설치된 액위전송기에 의한 전기에너지 등의 점화원과 부적정한 퍼지로 유입된 산소로 인해 화재·폭발이 발생한 것으로 추정된다.

기인물	시간(→)							
	16:20'	16:26'	17:16'	17:24	17:30'	17:31'	17:32'	17:33'
부스터 펌프	냉각수 배관 누출	펌프 정지						
순찰자		냉각수 배관 누출 확인						
근로자 ○○			① 제품 이송 순환 전환 ② 부스터 펌프 정지	① 진공 펌프 정지 ② 질소 밸브 및 벤트 밸브 개방 (벤트 밸브 개방 후에 대기 중의 공기가 유입되어 폭발분위기가 생성)		부스터 펌프 보수 작업 시작		사망 (대피 못함)
근로자 □□			① 연료 공급 밸브 닫음 ② 열매유 공급 밸브 닫음			부스터 펌프 보수 작업 시작		1층 대피
근로자 ◇◇						부스터 펌프 보수 작업 감독		1층 대피
증발기						증발기 압력 변화 (743 mmHg) 내부 공기 유입으로 인한 폭발분위기 상태		증발기 폭발 및 화재발생
액위 전송기						점화에너지로 작용가능		
벤트 밸브				개방(공기 흡입)				
바이오 디젤								바이오 디젤 누출

단계	사고원인 1	사고원인 2	사고원인 3
1. 결함내용 분류	운전 결함	운전 결함	설비 결함
2. 관련 조직	생산부	생산부	생산부(환경설비팀)
3. 결함 종류	-	-	예방보전 정비계획
4. 결함 대분류	운전절차	인적요인	예방정비
5. 결함 증분류	불완전/부정확한 절차서	작업방법 부적절	예방정비 부적절
6. 결함 소분류	1. 부정확한 절차서 2. 운전원 교육 미흡	1. 인화성 액체 미방출 2. 불활성화 절차 부적절	부스터 펌프 냉각수 공급 배관 관리 미흡
비고 (개선방안)	1. 안전운전절차서 보완 2. 운전원 교육 방법 개선	안전운전절차서 보완 및 교육	이력관리 실시

V

동종사고 예방대책

대책 1 ▶ 정비·보수 작업발생 시 인화성 액체 방출 및 불활성화

정비 및 보수 작업 전에는 화재·폭발을 방지하기 위하여 설비 내부에 있는 인화성 액체는 방출, 인화성 증기는 불활성화하고 환기 조치하여 폭발 분위기 형성을 억제하여야 한다.

대책 2 ▶ 충분한 퍼지로 폭발 분위기 형성 억제

인화성 액체의 증기가 존재하여 폭발·화재가 발생할 우려가 있는 증발기 제품탱크 내부에 유증기가 다량으로 존재 시 질소를 공급하여 진공을 해제하고 충분한 압력 상승 후에 벤트 밸브를 열어 산소 유입으로 인한 폭발성 분위기 형성을 억제하여야 한다.

인화성 액체, 인화성 가스 등으로 폭발위험 분위기가 조성되지 않도록 해당 물질의 공기 중 농도가 폭발하한계 값의 25 %를 넘지 않도록 충분한 환기조치 하여야 한다.

대책 3 ▶ 정비·보수 작업 시 전원차단

바이오 디젤 증발 설비 중 인화성 액체 및 인화성 가스가 상시 존재하는 설비를 정비·유지·보수할 때, 설비 내부의 퍼지 및 환기가 충분하지 않은 상태에서는 증발기 내부에 설치되어 있는 액위전송기 등의 전기 장치가 전기적인 점화원으로 작용하여 화재·폭발이 발생할 위험이 있으므로 전기장치의 전원을 차단하여야 한다.

대책 4 ▶ 안전운전절차서 작성 및 교육 강화

설비의 점검·정비를 위한 보수 시 원료 공급 중단/배출 방법 및 열원(열매유)의 공급 차단 등 증발기 온도를 낮추기 위한 방법, 불활성화 방안을 안전운전절차서에 구체적으로 제시하여야 한다. 또한, 근로자가 충분히 숙지하고 작업 시 활용할 수 있도록 주기적인 교육 및 지도가 필요하다.

대책 5 ▶ 정비·보수 작업 시 안전작업절차 준수

설비의 점검·정비를 위한 보수 시 작업위험성평가를 실시하여 잠재 위험요인을 제거 후 작업에 임하도록 하여야 한다. 또한, 작업 전 안전작업절차 준수여부를 지도·감독하여야 한다.

VI 사고로부터 얻은 교훈

바이오 디젤 증발 증발기(Evaporator) 부분에서 폭발이 발생된 후 화재가 확대되어 부스터 펌프 스테이션 상부에서 작업하고 있던 근로자 1명이 사망하고 바이오 디젤 증발 공정이 전소된 사고로부터 얻은 교훈은 다음과 같다.

교훈 1 ▶ 작업 전 잠재위험요인 제거 후 작업 실시

정비·보수 작업이 이행되기 전에 각 분야의 관련 전문가가 참여하여 현장 상황에 적합한 위험성평가를 실시하여야 하며, 이에 대한 잠재위험요인 제거 후 작업이 이행되어야 사고를 예방할 수 있다.

교훈 2 ▶ 안전운전절차서 내실화

안전운전절차서에 작업의 절차 및 위험요인에 대해 구체적으로 명시하고, 이에 따라 해당 근로자가 안전하게 작업할 수 있도록 주기적이고 반복적인 교육을 실시하여야 한다.

교훈 3 ▶ 비상조치계획에 따른 대응능력 향상

최악의 사고 시나리오와 대안의 사고 시나리오를 발굴하여 이에 따른 비상조치훈련을 주기적으로 실시하여 반복·숙달하여야 사고 발생 시 신속한 대응이 가능하다.

VII

유사 사고사례

1 인화점 이상에서 취급되던 물질 비산에 따른 화재사고

발생일시	2008년 8월 24일(일) 09:10
사고장소	울산 남구
피해내용	인명피해 없음
사고내용	<ul style="list-style-type: none"> 인화점 이상에서 운전되고 있던 에틸렌글리콜 공급 라인의 누출비산되면서 인근 전원 공급 설비 누전에 영향을 주어 발생한 화재로 해당설비가 전소된 사고

2 혼산 폐액 저장탱크에 물 유입에 따른 폐산 누출사고

발생일시	2016년 6월 28일(화) 02:34
사고장소	경북 구미
피해내용	1명 부상
사고내용	<ul style="list-style-type: none"> 혼산 폐액 저장탱크에 물(세정액 또는 순환수) 유입에 따른 폐산 유출로 근로자 1명이 부상한 사고

VIII

참고자료

■ 재해결과

○ Scale Rule 적용 바이오 디젤 폭발량 추산

바이오 디젤 증발 1호기 파열 시 근처 지지물(Support, 지지대)의 심하게 손상된 위치를 이용하여 폭발압을 계산하면 다음의 Scale 법칙에 의해 폭발 시 필요한 바이오 디젤 양을 추산할 수 있음

- 폭발 추정지점에서 약 5 m 떨어진 철 구조물이 심하게 손상됨을 확인

$$Ze = \frac{r}{m_{tnt}^{1/3}}$$

여기서, r : 폭심으로부터의 거리(m 또는 ft)

mtnt : TNT 질량(kg 또는 lb)

Ze : 환산거리(m/kg^{1/3} 또는 ft/lb^{1/3})

→ 구조물이 심하게 손상(16 kPa)을 환산거리와 과압과의 관계표에 대입하면 약 8 m/kg^{1/3} 임

$$8 \text{ m/kg}^{1/3} = 5 \text{ m/m}_{tnt}^{1/3}, m_{tnt} = 0.625 \text{ kg}$$

따라서, 계산하면 TNT 0.625 kg에 상당하는 폭발이 있었다고 추정할 수 있음

- 폭발 시 바이오 디젤 양의 환산

TNT 상당량을 연소 가능한 에너지로 다음 식으로부터 전환할 수 있음

$$Q_{TNT} = \frac{\eta H_c W_c}{H_{c_{TNT}}} \quad \text{여기서, } Q_{TNT} = 0.625 \text{ kg}$$

η = 실험적 폭발효율(0.01~0.2)

H_c = 바이오디젤 연소열 : 39,638 kJ/kg

W_c = 누출된 가연성 물질의 질량(kg)

H_{cTNT} = TNT의 연소열(4,680 kJ/kg)

폭발된 바이오 디젤의 양은 **7.38 kg**으로 추산할 수 있음

■ 화학사고 기인물의 물리적 위험성 시험/평가 결과
(안전보건공단 화학물질연구센터)

○ 평가항목 별 결과요약

평가항목	시험방법	결 과																				
끓는점	KS M 1071-2	· BDR : 측정안됨. · BDP : 측정안됨. √ 상세결과 참조																				
열중량분석	Thermo Gravimetry Analysis	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th colspan="2">BDR</th> <th colspan="2">BDP</th> </tr> <tr> <th>분위기</th> <th>Air</th> <th>N2</th> <th>Air</th> <th>N2</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>온도범위 [°C]</td> <td>107~380</td> <td>91~400</td> <td>101~378</td> <td>97~400</td> </tr> <tr> <td>질량 변화율[%]</td> <td>98.6</td> <td>99.6</td> <td>99.4</td> <td>99.5</td> </tr> </tbody> </table>		BDR		BDP		분위기	Air	N2	Air	N2	온도범위 [°C]	107~380	91~400	101~378	97~400	질량 변화율[%]	98.6	99.6	99.4	99.5
			BDR		BDP																	
		분위기	Air	N2	Air	N2																
		온도범위 [°C]	107~380	91~400	101~378	97~400																
질량 변화율[%]	98.6	99.6	99.4	99.5																		
자연발화점	DIN 51794	· BDR : 250 °C (5 °C 이하 하향절삭) · BDP : 245 °C (5 °C 이하 하향절삭)																				
인화점	KS M ISO 2719	· BDR : 125 °C (PMCC) (0.5 °C 하향절삭) · BDP : 174 °C (PMCC) (0.5 °C 하향절삭)																				
폭주반응 특성	가속속도 열량계 분석	· BDR : 열적 폭주반응특성 없음 · BDP : 열적 폭주반응특성 없음																				

※ BDR : BD100-바이오디젤 원료, BDP : BD100(Methyl Ester)-바이오디젤

- 물리적 위험성 분석 결과에 따른 사고원인의 추정에 대한 의견
 - 설비 내 시료의 열적 폭주에 의한 폭발가능성은 낮은 것으로 보임
(입수시료에 한하며, 과산화물의 형성 및 체류가 없었음을 전제로 함)
 - 인화점의 경우, BDR은 시험규격에서 규정하는 반복허용차를 만족하는 결과가 도출되지는 않았으나, 사고발생 공정의 조업조건 범위 (160~180 °C) 이하인 것으로 측정됨

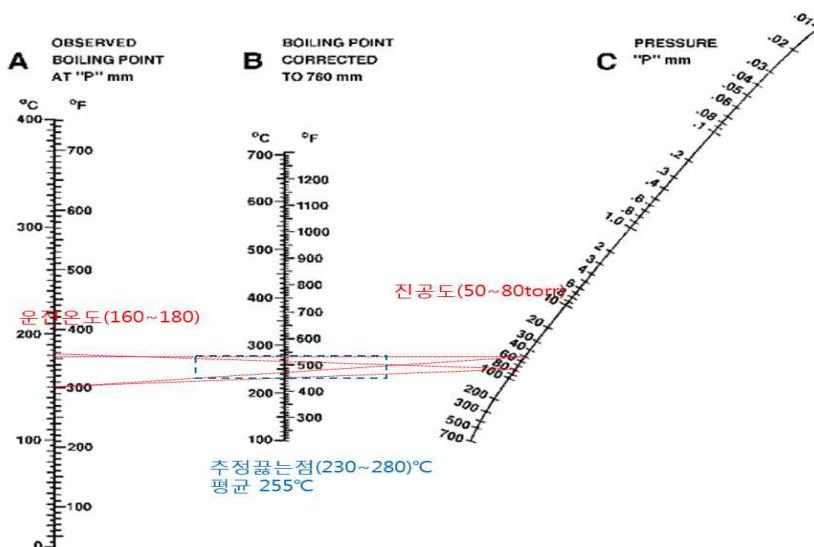
○ 시료의 특징

	<ul style="list-style-type: none"> ■ 시료명 : BD100(MethylEster)-바이오디젤 (이후 "BDF"로 약칭) ■ 일반특성 및 용도 : 경유대체 에너지 ■ 제조자 : (주)○○ ■ 성상 : 약간 담황색 투명한 액체 ■ CAS No : 67784-80-9
	<ul style="list-style-type: none"> ■ 시료명 : BD100-바이오디젤 원료 ■ 일반특성 및 용도 : BD100(MethylEster)-바이오디젤의 원료물질(이후 "BDR"로 약칭) ■ 제조자 : 정보없음 ■ 성상 : 황갈색 투명한 액체 ■ CAS No : 정보없음

※ 화재사고 조사의견서에 의하면 1차적 원인은 정제를 위한 증발기에서 발생한 것으로 추정되며, 기인물질로 추정되는 물질은 사고 시 전소됨. 사고발생 공정의 원료저장 TK와 제품저장TK의 샘플링 port로부터 각각 분취하여 실시함

○ 끓는점 분석 결과

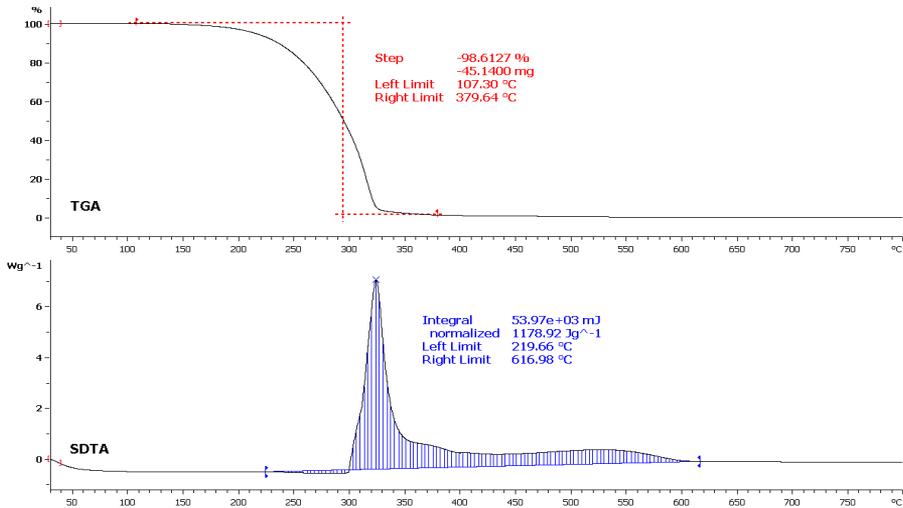
- 시험 규격인 KS M 1071-2에 의한 끓는점 분석은 광센서에 의한 시료 내 기포의 발생빈도를 측정하는 방법으로 열중량 분석결과에 기초하여 측정범위를 (50~350)°C 로 선정하여 (5~10)°C/min의 속도로 승온시키면서 분석
- 바이오디젤 원료(BDR) 및 제품(BDP) 두 종류 모두에 대한 끓는점 분석에서 장비에서 규정하는 끓는점 판정기준(기포발생빈도=0.6 Hz이상)의 기포 발생이 관측되지 않음
- 이는 시료의 분석 중 끓음에 의해서 발생하는 기포의 크기가 분석 장비가 검출할 수 있는 기포 크기보다 작기 때문으로, 해당 시료는 유관 관찰에서도 다른 시료들과는 달리 상대적으로 작은 형태의 기포가 발생되었음
- 그러나 온도 스캔 중 capillary내부의 유관관찰, 열중량분석에 의한 onset temperature(240~250)°C, 진공도(50~80)torr 및 공정운전조건(160~180)°C 에 기초한 nomograph등을 기초로 하여 판단하면 BDR의 끓는점은 (230~280)°C 부근으로 추정 가능함



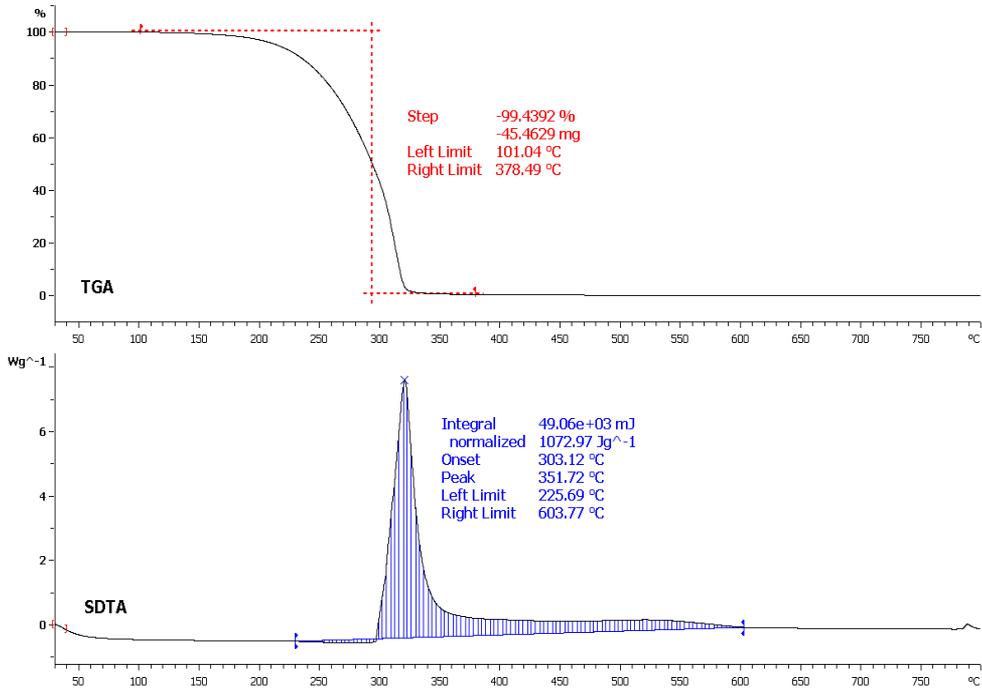
[공정조건으로부터 BDR의 끓는점 추정결과]

○ 열중량분석(TGA) 결과

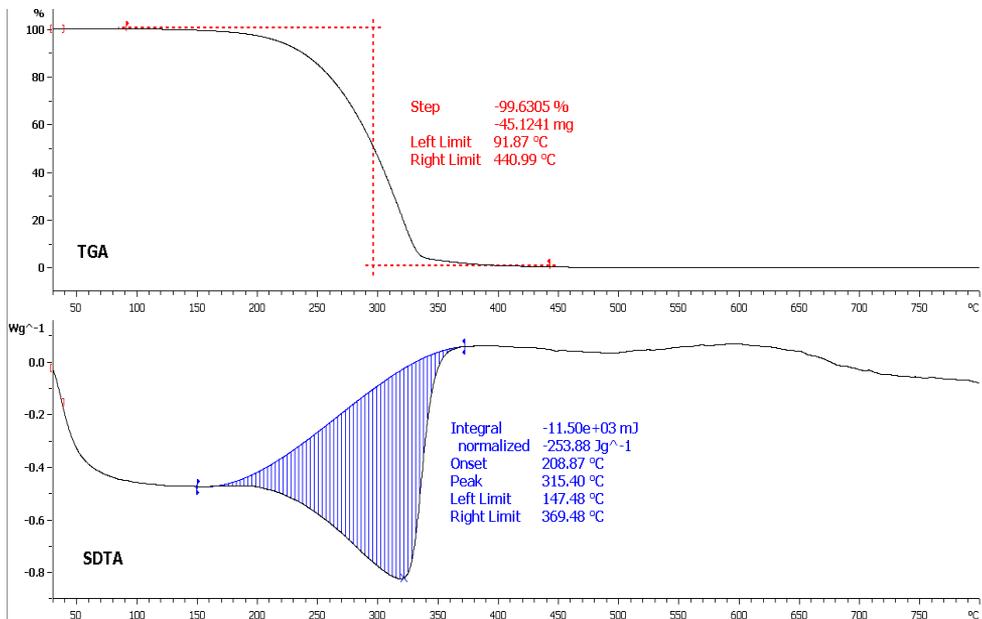
- 사고발생 공정이 진공증발의 shut-down 과정에서 발생했기 때문에 불활성상태(정상운전조건) 및 국부적 활성상태(복압 과정에서 공기유입)를 전제로 열중량분석기를 이용하여 Air 및 N₂ 분위기에서 두 가지 시료에 대한 열적안정성 평가 및 중량변화(불순물 함유여부) 관측
- 시료를 알루미늄 셀에 투입한 후 15°C/min의 속도로 (30~800)°C까지 가열하면서 중량변화(TGA) 및 열량변화(SDTA)를 분석한 결과, 특이한 사항 없이 일반적인 유기물 액체의 경향을 보임
- 즉, 활성분위기(Air)에서는 온도가 상승함에 따라서 증발이 발생하다가 발화온도 이상에서 산화에 의한 급격한 발열과 질량 감소를 보였고, 불활성분위기(N₂)에서는 증발에 의한 흡열과 질량 감소만을 나타냈으며, 끓는점으로 추정할 수 있는 본격적인 증발개시온도(onset)는 (240~250)°C 사이로 평가됨
- BDR과 BDP의 TGA/SDTA 비교에서(그림 6, 7 참조) BDR은 (290~310)°C에서 BDP와 역전이 발생하는데, 이는 시료 내 저비점/고비점 성분의 차이에서 기인하는 것으로 볼 수 있으며, 이것은 이후 결과에서 보이는 인화점 차이 발생의 원인으로 추정할 수 있음



[TGA 결과 : BD100-바이오디젤원료(Air)]

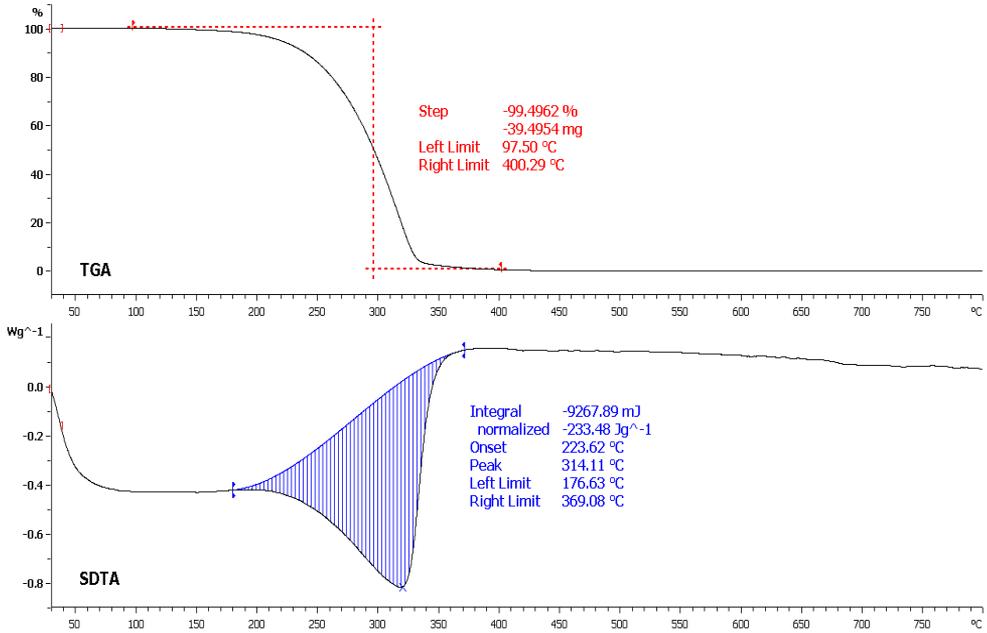


[TGA 결과 : BD100(MethylEster) - 바이오디젤(Air)]

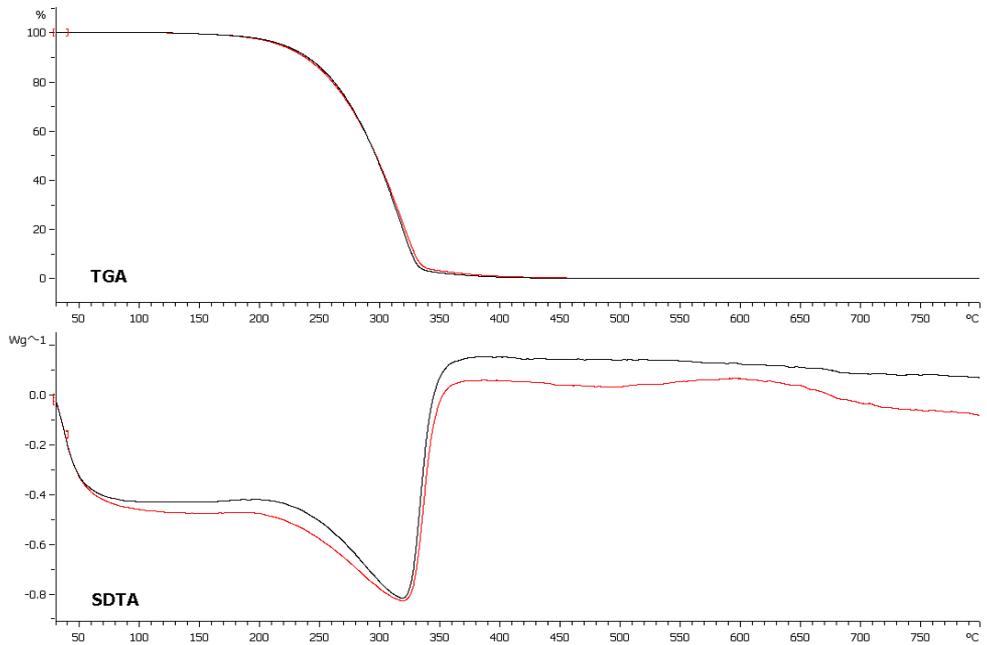


[TGA 결과: BD100 - 바이오디젤원료(N₂)]

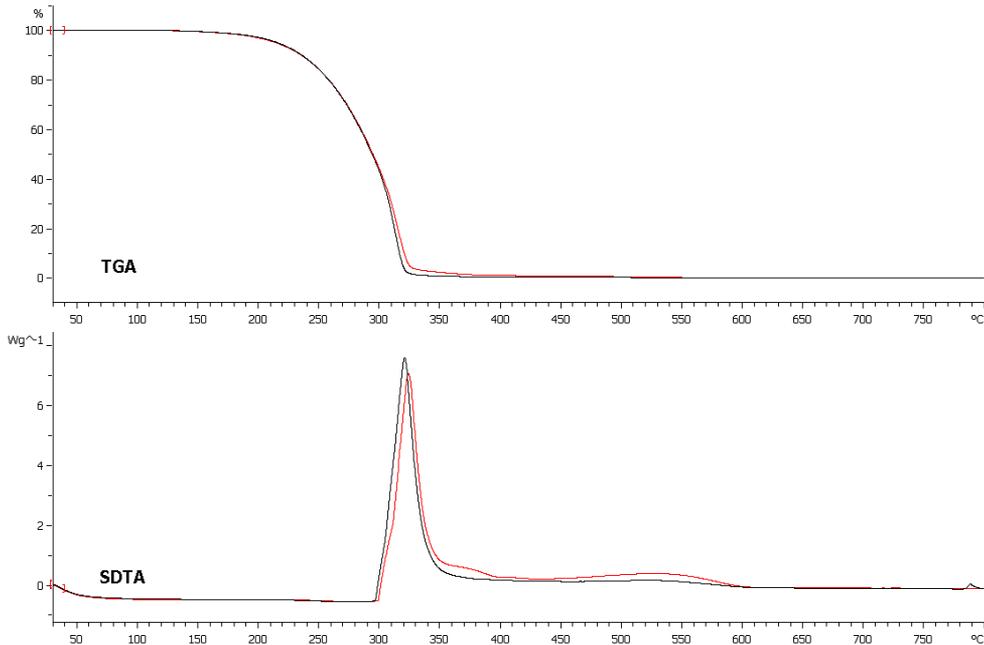
바이오 디젤 증발기 폭발·화재사고



[TGA 결과 : BD100(MethylEster)-바이오디젤(N₂)]



[불활성 분위기(N₂)에서 열중량분석 결과비교(빨강=BDR, 검정=BDP)]



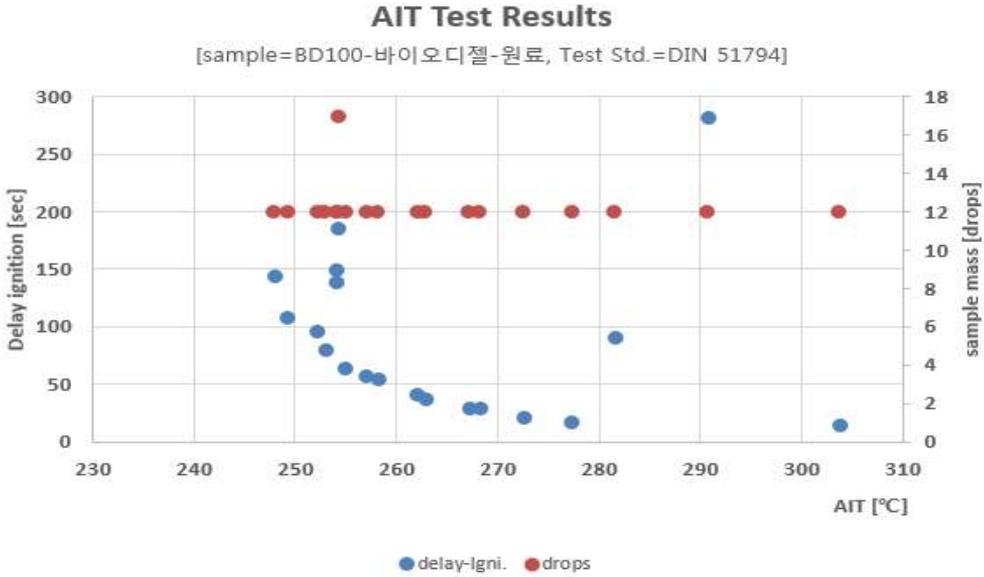
[활성 분위기(Air)에서 열중량분석 결과비교(빨강=BDR, 검정=BDP)]

○ 자연발화점(AIT) 분석 결과

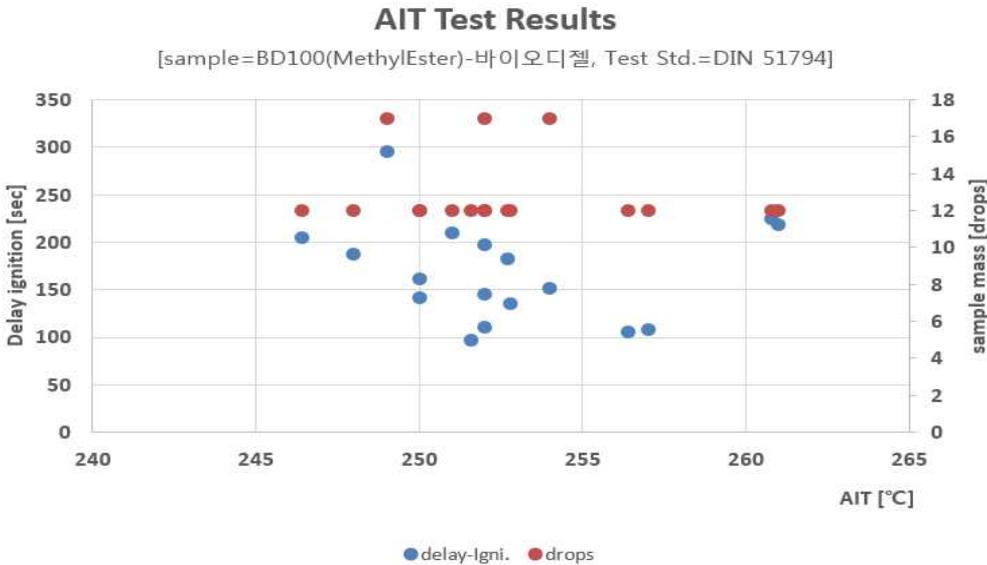
- DIN 51794에 의한 자연발화점은 시료량과 온도를 변경하면서 자연발화가 발생하는 최저온도로 정의되며, 최종 결과를 5 °C 단위로 절하하여 표현하도록 규정
- 시험규격의 정의에 따라서 BDR과 BDP의 자연발화점은 각각 250 °C와 245 °C로 분석되었으며, 시험 간에 관측된 최저발화온도는 각각 247 °C와 245 °C 였음

	1	2	3	평균	최저온도
BDR	252.2	252.2	252.2	252.2	247
BDP	246.2	247.2	250.2	247.3	244.6

※ 통상적으로 자연발화점은 물질의 고유특성이 아니며, 분석 장비 및 환경조건에 따라서 영향을 받을 수 있음. 특히 측정되는 장비의 체적에 영향을 받기도 하는데 일반적으로 체적이 증가하면 관측되는 자연발화온도는 낮아지는 경향이 있는 것으로 알려져 있음



[바이오디젤 원료(BDR)의 자연발화점 시험결과]



[바이오 디젤 제품(BDP)의 자연발화점 시험결과]

○ 인화점 분석 결과

- KS M ISO 2179 "인화점 시험방법-펜스키 마텐스식 밀폐컵 방법"에 의한 인화점 분석은 동일 시료에 대하여 통상적으로 반복허용오차($0.029 \times$ 측정 평균)를 만족하는 3번의 측정결과에 대한 평균값을 $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 단위로 하향 절삭하여 표현
- BDR의 경우 아래와 같이 총 8번의 시험을 실시하였으며 결과는 아래와 같음

No	1	2	3	4	5	6	7	8	AVE.	SD
FP [$^\circ\text{C}$]	131	109	128	106	106	132	142	146	125	12.5

※ 시료 내에 약간의 고형분이 있긴 하나 장시간 정제 시 층분리와 같은 불균질성이 관찰되지 않았으나, 시험결과에서 불균질 물질에서 볼 수 있는 큰 편차(표준편차(SD)의 증가)를 나타냈음

※ 시험 중 가장 낮게 관측된 인화점은 $106 \text{ }^\circ\text{C}$ 였음

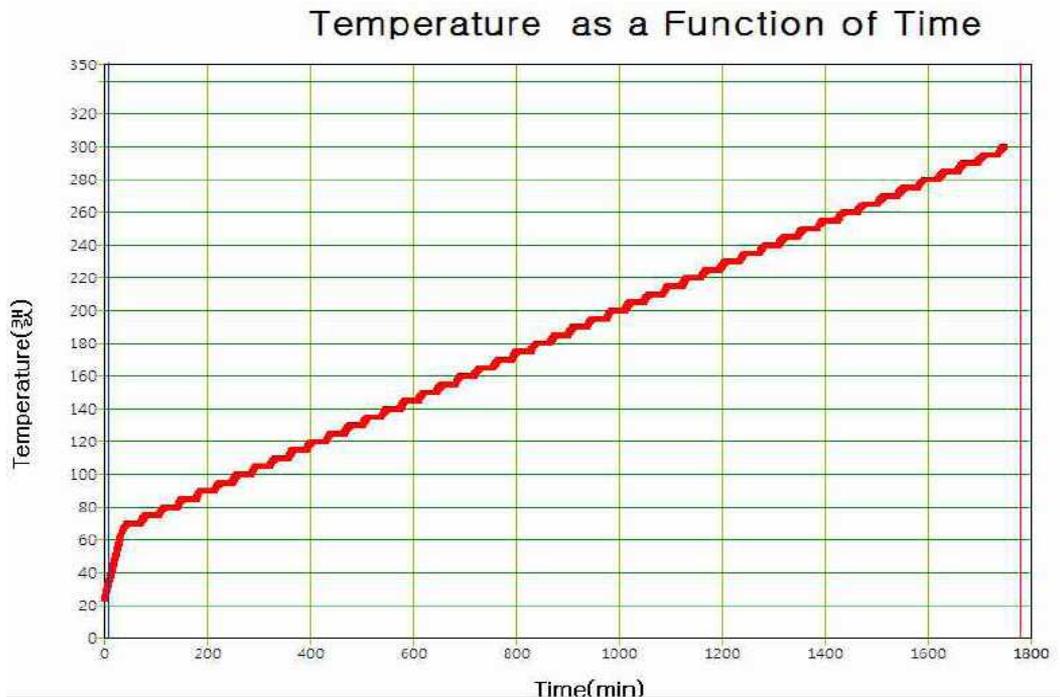
- BDP는 총 3번의 측정에서 시험규격에서 규정하는 반복허용차($5.05 \text{ }^\circ\text{C}$)를 만족하는 결과가 얻어졌으며, 최종 인화점은 $174 \text{ }^\circ\text{C}$ 임

No	1	2	3	AVE.	SD
FP[$^\circ\text{C}$]	174.3	174.4	174.1	174.3	0.17

○ 폭주반응특성 분석 결과

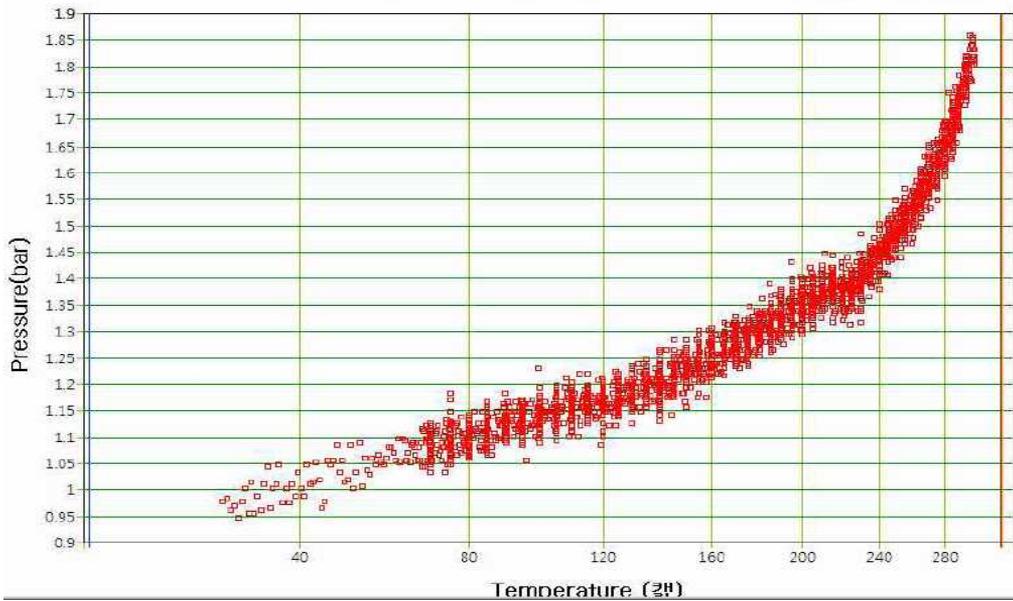
- 가속속도열량계(ARC)는 열량계의 일종으로 시차주사열량계(DSC)나 열중량분석기(TGA)와 달리 단열조건(adiabatic condition)에서 화학 물질의 열적안정성을 살펴보는 장비임

- 미리 설정된 한계($0.02\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)를 초과하는 발열을 감지하여 분해반응이나 폭주반응의 발생여부와 각 해당 현상에 동반되는 압력변화를 관측하여 실제 설비에서 위험성을 정량적으로 평가
 - BDR/BDP 두 가지 시료에 대하여 불활성 분위기(N_2)에서 ARC를 이용하여 ($70\sim 300$) $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 열적폭주반응의 가능성을 평가하였음
 - 평가결과, 두 가지 시료 모두 평가범위에서 발열반응 검출한계($0.02^{\circ}\text{C}/\text{min}$)를 초과하는 급격한 발열이나 압력상승은 관측되지 않았으며, 해당조건에서 두 시료의 열적 폭주반응특성은 없는 것으로 평가됨
- ※ 분석결과는 의뢰된 시료에 한하며, 발생 당시 증발기 내부에 잔류했던 사고기인 물질 내에 과산화물 등의 반응성 물질이 존재했을 경우 평가결과는 달라질 수 있음



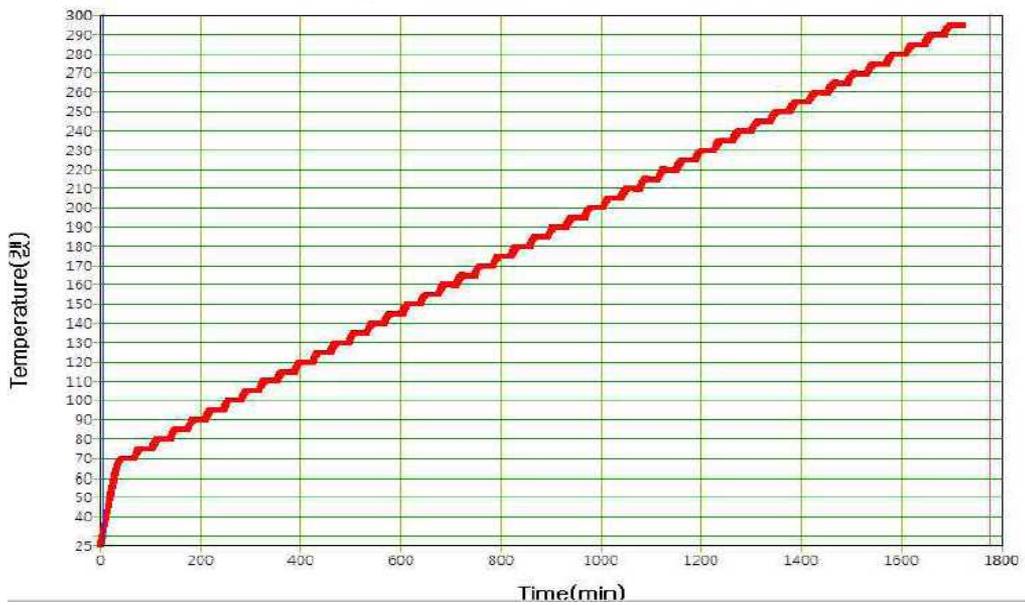
[BDP의 ARC 평가결과 : 시간에 따른 온도변화]

Pressure as a Function of Temperature



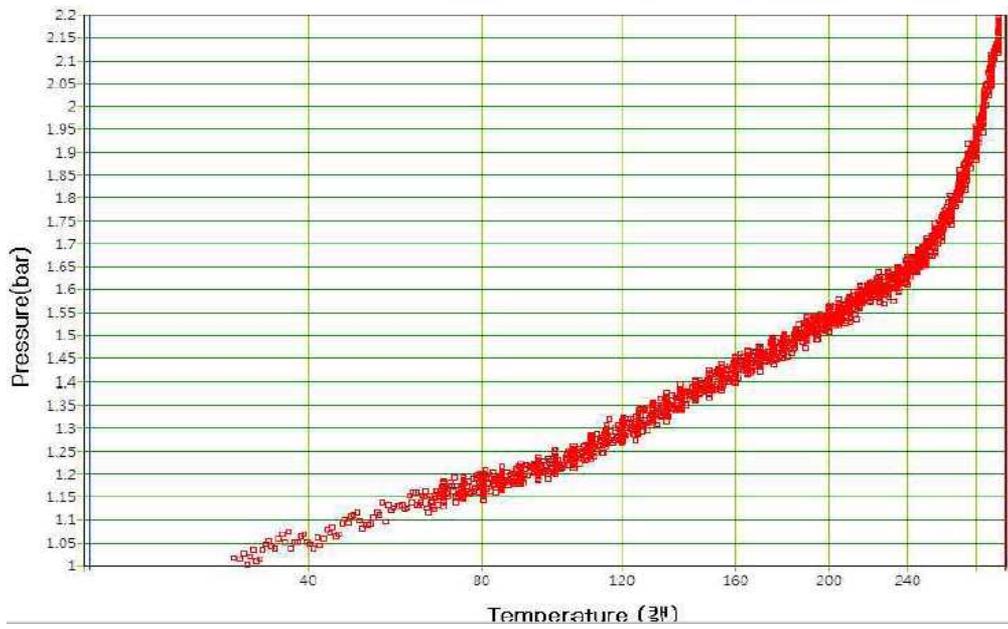
[BDP의 ARC 평가결과 : 온도에 따른 압력변화]

Temperature as a Function of Time



[BDR의 ARC 평가결과 : 시간에 따른 온도변화]

Pressure as a Function of Temperature



BDR의 ARC 평가결과 : 온도에 따른 압력변화

참고문헌

1. 산업안전보건법, 고용노동부; 2015
2. 산업안전보건용어사전, 한국산업안전보건공단; 2006
3. 중대산업사고 조사의견서, 한국산업안전보건공단; 2008~2016
4. KOSHA Guide G-81-2012 사고의 근본원인분석 기법
5. 대체연료의 미래, 포항공과대학교(최윤남); 2014

▶ 작 성

양 원 백 (안전보건공단 중부지역본부 중대산업사고예방 기술지원부)

김 상 길 (안전보건공단 중부지역본부 중대산업사고예방 기술지원부)

이 병 찬 (안전보건공단 중부지역본부 중대산업사고예방 기술지원부)

2017-전문-483

『바이오 디젤 증발기 폭발·화재사고』 사례 연구

발행일	2017년 7월 1일
발행인	한국산업안전보건공단 이사장 이 영 순
발행처	한국산업안전보건공단 전문기술실
주 소	울산광역시 중구 종가로 400
전 화	(052) 703-0600
F A X	(052) 703-0312
Homepage	http://www.kosha.or.kr
디자인·인쇄	한국근로장애인진흥회 다윈디자인프린팅 (031) 904-9957

※ 무단 복사 및 복제하여 사용하는 것을 금지함



안전한 대한민국, 청렴한 대한민국 안전보건공단이 앞장 서겠습니다

일터의 안전보건을 위해 애쓰시는 근로자와 사업주 여러분께 감사드립니다.

최근 안전에 대한 사회적 관심이 매우 큼니다.

잇따른 대형사고로 안전에 대한 국민들의 걱정과 우려의 목소리가 높습니다.

우리가 추구하는 안전한 일터, 건강한 근로자, 행복한 대한민국을 만들기 위해서는 청렴이 기본이 되어야 합니다.

우리공단은 윤리경영을 바탕으로 '일하는 사람의 행복 파트너'로서
최고의 산업재해예방 서비스 제공을 위해 노력해 왔습니다.

특히, 정부와 국민으로부터 부여받는 '일하는 사람의 생명과 건강보호'라는 미션 수행을 위해
최선을 다해 왔습니다.

앞으로 우리공단은 국민에게 신뢰받는 공공기관으로서,
안전한 대한민국, 청렴한 대한민국을 만들기 위해 앞장 서겠습니다.
여러분께서도 애정을 갖고 지켜봐주시기 바랍니다.

감사합니다.

안전보건공단 이사장

.....
업무와 관련하여 금품, 향응수수 등 비위사실을 확인하신 경우
공단 감사실로 신고하여 주시기 바랍니다.

e-mail: gamsa@kosha.net
인터넷: www.kosha.or.kr
사이버감사실, 익명신고시스템(레드휠)

.....

