

중대산업사고속보(2011.8.25) KOSHA-CCPS-201102

본 속보는 국내에서 발생한 중대산업사고에 대하여 기술적인 문제점을 분석하고 그 방지대책을 수립하여 동종사고의 재발방지를 위하여 관련 사업장에 무료로 배포하고 있습니다.

금번에는 울산에서 발생한 화재사고 사례를 요약하여 배부하오니 근로자들에게 충분히 교육·홍보하여 더 이상의 동종사고가 발생하지 않도록 만전을 기하여 주시기 바랍니다.

기술자료 사고사례

증기운 폭발 · 화재 사고

1. 사고개요

- 2011년 8월 17일 울산광역시 남구 현대00(주) 울산공장 PS(Polystyrene, 폴리스티렌) 제조공정에서 정기보수 후 시운전 중에 2차 중합조의 반응폭주로 인한 압력상승으로 파열판이 파열되면서 파열판의 토출배관으로 다량의 유증기가 분출되어 증기운을 형성한 상태에서 증기운 폭발이 발생하고, 이어서 화재가 발생하여 전 공정으로 전파되어 현대00(주) 울산공장 소속 근로자 7명과 원부재료를 납품하기 위해 방문한 00화학(주) 소속 탱크로리 기사 1명이 부상을 입고 PS제조공정이 반파된 사고

2. 사고발생 설비 및 물질

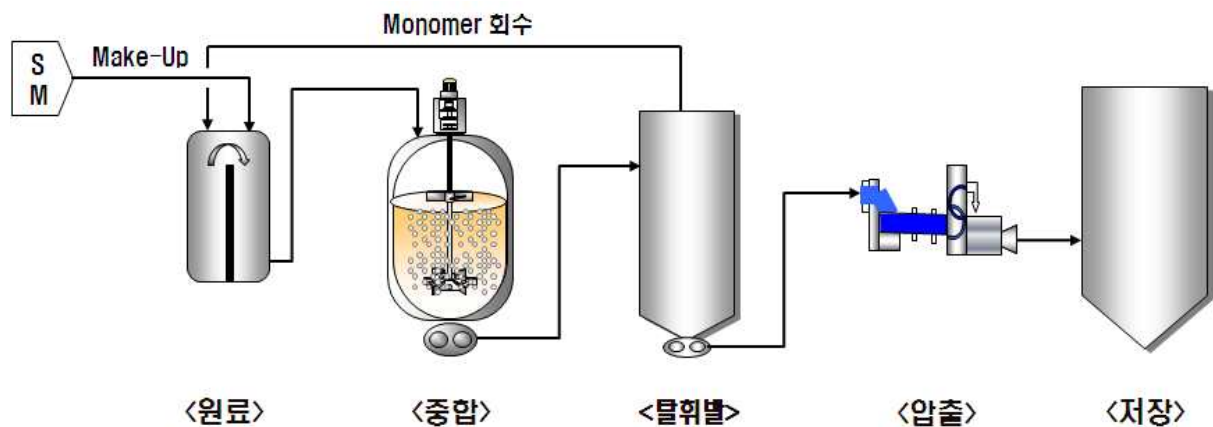
□ 사고발생설비

Item No.	설비명	용량	압력(kg/cm ²)		온도(℃)		재질	비고
			운전	설계	운전	설계		
00	2차 중합조	34 m ³ (ID:3.2m, H:4.45m)	-0.27	F.V/ 3.85	144	250	A-285	Shell
00	2차 중합조의 응축기	전열면적: 29.7m ²	-	3.85	150	220	A-515 -60	Shell
			0.09	6	32/40	220	A-179	Tube

□ 사고발생물질

물질명	CAS No.	폭발범위 (%)	인화점 (℃)	발화점 (℃)	끓는점 (℃)
스티렌모노머 (Styrene Monomer)	100-42-5	1.1 ~ 6.1	31	490	146
에틸벤젠 (Ethyl Benzene)	100-41-4	0.8 ~ 6.7	15	432 이상	136
폴리스티렌 (Polystyrene)	9003-53-6	-	345 ~ 360	488 ~ 496	-

3. 사고 발생 공정



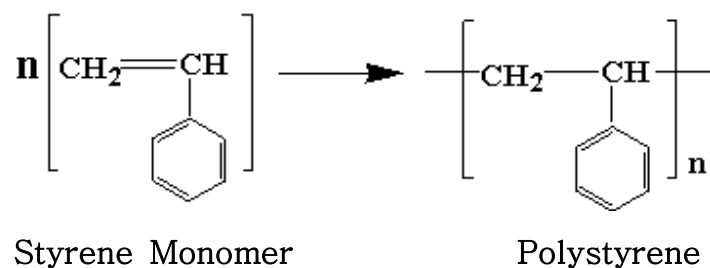
[그림 1] GPPS공정 흐름도

(1) 원료공급

- 순수한 스티렌모노머를 스티렌모노머 저장탱크에서 드럼으로 연속적으로 공급하여 탈휘발공정에서 회수된 미반응 스티렌모노머와 에틸벤젠과 혼합된 후 중합조로 이송됨([첨부 그림 1]의 20FA101 참조)

(2) 중합공정

○ 반응식



- 열에 의해 라디칼(Radical)이 생성되는 개시반응, 생성된 라디칼에 모노머가 연속적으로 부가되는 성장반응, 그리고 재결합 등에 의해 성장 라디칼이 활성을 상실하여 반응이 정지되는 종결반응으로 이루어짐
- 중합시 발생하는 중합열은 69 KJ/mol 정도임

○ 상세설명

- 중합은 교반기가 수직으로 설치된 2개의 중합조에서 연속적(1차 중합반응 후 2차 중합반응을 함)으로 일어나며, 반응온도는 원하는 물성에 따라 조절되고 원하는 수준의 반응물의 Solid %(반응정도)를 얻기 위해서 체류시간을 일정하게 유지시켜 주어야 함
- 중합조의 자켓(또는 외부 하프코일)은 공정의 Start-up시에 반응물을 가열하는데만 사용되고, 정상운전시에 중합조(중합조 자체에는 냉각수 공급배관이 없음)의 온도조절은 진공시스템으로 들어가는 증기 배관에 설치되어 있는 압력조절밸브에 의해 이루어짐
- 이 밸브를 열면 중합조 내의 증기의 증발이 촉진되는데 증기는 중합조의 응축기에서 응축되어 중합조로 되돌아옴
- 중합조의 응축기는 반응폭주시 긴급냉각을 위해 정상운전시에 필요한 용량보다 크게 설계되어 있음

(3) 탈휘발공정

- 탈휘발기의 예열기에서 예열된 중합물은 탈휘발기에서 진공에 의해 미반응 모노머가 분리되어 회수되는데 2개의 탈휘발기가 설치되어 있음
- 탈휘발기에서 증발된 증기는 응축되어 재순환되며, 탈휘발된 폴리머는 폴리머 이송펌프에 의해 압축공정으로 이송됨

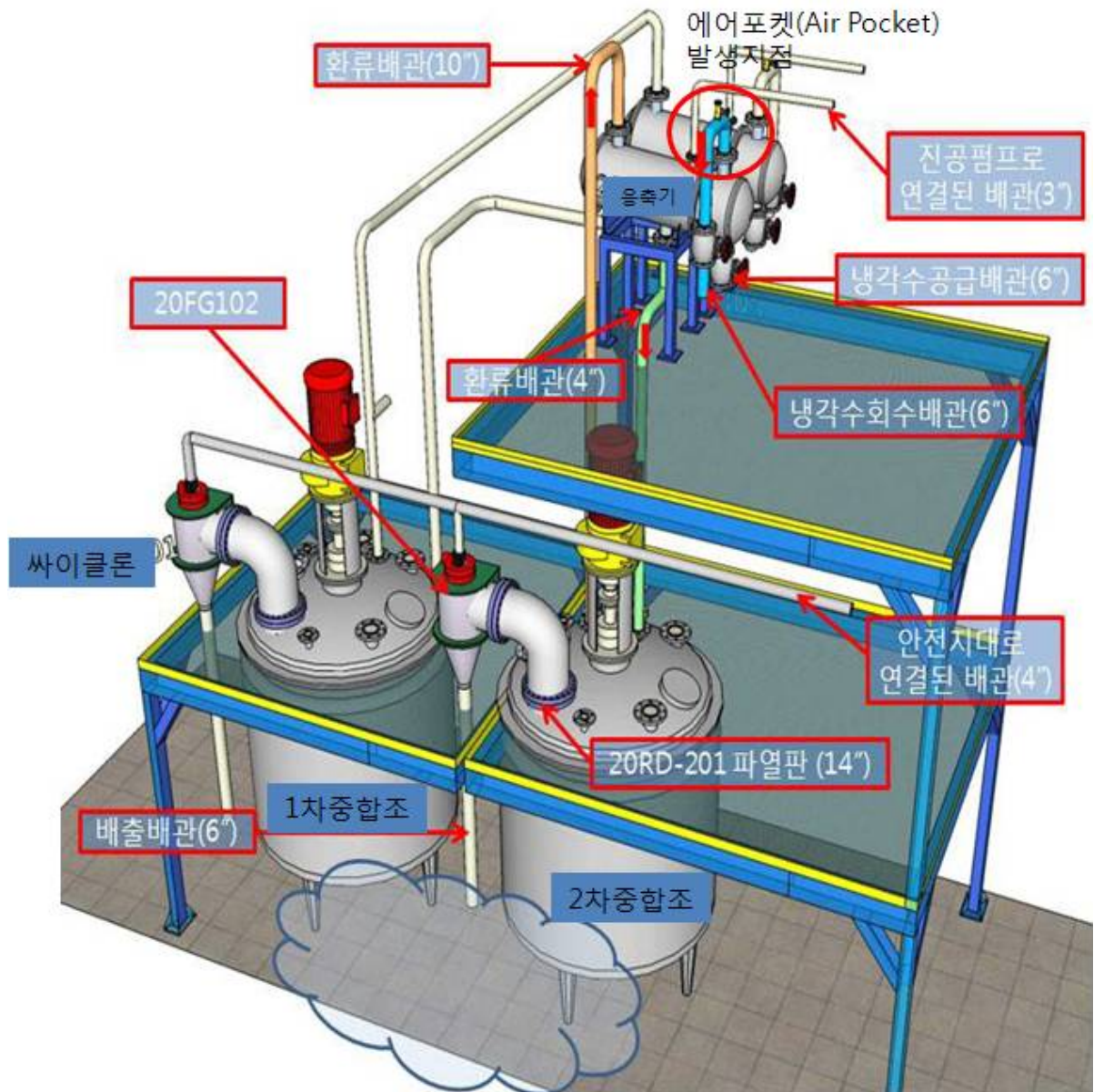
(4) 압축공정

- 2차 탈휘발기에서 이송된 폴리머는 2개 배관으로 나뉘어 압출기로 이송되며 냉각수에 의해 냉각/Pelletizing 되어 스크린에 의해 선별됨

(5) 포장공정

- 선별된 제품은 Blower에 의해 이송되어 분석 사일로에 저장되며, 제품검사가 완료된 제품은 저장 사일로에 이송되어 포장을 위해 저장됨

4. 사고 발생과정



- 2011년 8월 14일 경 ; 1차 중합조의 응축기와 2차 중합조의 응축기의 Cleaning 작업을 실시함
- 2011년 8월 16일에 8월 17일 아침까지
 - 열매보일러를 150 ℃까지 서서히 상승한 후 150 ℃에서 온도 유지(열매유 중 저비점 및 수분 제거를 위한 배출 실시)
 - 열매보일러 온도를 150 ℃에서 284 ℃까지 서서히 상승
 - 1차 중합조 및 2차 중합조에 스티렌모노머와 에틸벤젠을 부피비로 9대 1의

비율로 투입

- 1차 중합조의 교반기 및 2차 중합조의 교반기를 가동
- 2차 중합조에 첨가제(안료)를 투입함
- 2차 중합조의 펌프와 탈휘발기의 예열기 사이 배관을 가열함(온도 : 150 ℃)
- 냉각수는 1차 중합조의 응축기 및 2차 중합조의 응축기에 계속 공급되고 있었음

○ 2011년 8월 17일(사고당일)

- 07:00 경 ; 2차 중합조를 가열하고, 2차 중합조의 교반기의 회전속도를 15 RPM에서 33 RPM으로 조정함
- 11:30 경 ; 진공펌프를 가동함
- 12:50 경 ~ 13:30 경 ; 진공상태가 불량하여 추가 설비를 가동함
- 14:00 경 ; 2차 중합조의 운전온도가 117 ℃에 도달하여 2차 중합조에 열매를 공급하는 열매공급펌프를 정지시킴
- 14:22 경 ; 갑자기 2차 중합조의 응축기에서 응축되는 응축액의 온도가 33.1 ℃에서 105.3 ℃로 급상승되어 온도계의 측정범위를 벗어남
- 14:35 경 ; 2차 중합조의 온도가 140 ℃(온도 설정치 : 138 ℃)가 되어 반응폭주를 예상하고, 배출밸브를 열어 온도를 낮추고자 하였으나 온도가 계속 상승함(배출밸브를 열었다가 다시 닫음)
- 14:37 경 ; 2차 중합조에 에틸벤젠을 투입하였으나 에틸벤젠이 미량만 투입됨
- 14:40 경 ; 에틸벤젠 투입실패로 반응물을 배출시키기 위해 2차 중합조의 펌프를 가동함
- 14:50 경 ; 2차 중합조에 설치되어 있는 14" 파열판이 파열되어 다량의 폴리머와 유증기가 대기로 배출되어 유증기가 1, 2층 주위에 깔림
- 14:50 경 ~ 14:52 경 : 소화용수를 이용하여 중합조 등을 냉각시키기 위해 소방호스를 준비하는 사이 폭발음을 동반한 증기운 폭발이 발생하고, 이어서 전 공정으로 화재가 전파됨

4. 사고발생 원인

○ 운전표준서 미흡

- 중합조의 응축기는 해체 후 재체결시 열교환기의 Tube 측에 공기가 들어가므로 시운전전에 공기를 제거하는 작업을 실시하여야 하는데 “운전표준서”에 관련 내용이 포함되어 있지 않아 Tube측의 공기를 제거하는 것이 미흡

하였음

- 또한, “PS 비상시 운전표준”에 중합조의 온도가 상승하는 원인으로 “응축기 냉각수 측에 에어포켓(Air Pocket)이 발생하여 응축기 냉각효율 저하”에 대한 내용이 포함되어 있지 않아 중합조의 온도가 급격히 상승하는데 응축기의 냉각수 측의 공기를 제거하는 조치를 하지 않았음

○ 반응억제제 투입시점 및 투입설비 부적절

- 중합조의 온도조절을 실패할 경우 반응억제제인 에틸벤젠을 즉시 투입하여 반응폭주를 방지하여야 하는데 에틸벤젠의 투입시점이 늦어 반응폭주를 방지하지 못했음
- 에틸벤젠을 수동으로 투입하도록 되어 있어 비상시 신속히 에틸벤젠을 투입할 수 없었음
- 또한, 중합조의 압력이 상승한 상태에서 에틸벤젠을 투입함에 따라 에틸벤젠 투입펌프의 토출압력 부족으로 반응억제제인 에틸벤젠이 원활하게 투입되지 않았음

○ 파열판 배출 연결부 부적절

- 파열판의 토출배관이 사이클론으로 연결되어 있는데 사이클론 하부에 대기배출 배관(6")이 설치되어 있어 파열판이 파열되면서 고온의 유증기가 안전지대로 배출되지 않고 공정 내에서 증기운을 형성하여 폭발·화재가 발생하였음

○ 점화원 관리 미흡

- 탱크로리가 공정 내에 있는 상태로 시운전을 실시함으로 증기운이 형성된 상태에서 탱크로리의 엔진 등이 점화원으로 작용하였을 가능성이 있음
- 인화성액체를 다량으로 취급하는 PS제조공정과 인접한 곳에 비방폭구조 조작반이 설치되어 있어 증기운이 형성된 상태에서 비방폭구조 조작반이 점화원으로 작용하였을 가능성이 있음

5. 사고예방대책

○ 운전표준서 보완

- 중합조의 응축기는 해체 후 재체결시 Tube 측에 공기가 들어가므로 재체결 후 냉각수를 공급할 경우 공기를 제거할 수 있도록 관련 “운전표준서”에 반

영하여야 함

- 또한, “PS 비상시 운전표준”에 중합조의 온도가 상승하는 원인으로 “응축기 냉각수 측에 에어포켓(Air Pocket)이 발생하여 응축기 냉각효율 저하”를 포함시켜 중합조의 온도가 급격히 상승할 경우 응축기 냉각수 측의 공기를 즉시 제거할 수 있도록 하여야 함

○ 반응억제제 투입시점 보완 및 투입설비 개선

- 중합조의 온도조절을 실패할 경우 반응억제제인 에틸벤젠을 투입하여 반응폭주를 방지하여야 하므로 에틸벤젠의 투입시점을 “운전표준서”에 정확히 명기하고, 교육·훈련을 실시하여 이상발생시 작업자가 즉시 에틸벤젠을 투입할 수 있도록 하여야 함
- 또한, 에틸벤젠을 자동으로 투입할 수 있도록 개선하고, 중합조의 압력이 상승할 경우 에틸벤젠의 투입이 원활하지 않을 수 있으므로 “비상 에틸벤젠 투입펌프”는 정상운전압력이 아니라 비상시 중합조의 압력을 기준으로 적절한 토출압력을 가진 펌프를 선정하여야 함

○ 파열판 토출배관 연결부 개선

- 파열판에서 배출되는 위험물은 연소, 흡수, 세정, 포집 등의 방법으로 안전하게 처리하여야 함
- 다만, 고압상태의 위험물이 대량으로 배출되어 연소, 흡수, 세정, 포집 등의 방법으로 완전한 처리가 불가능할 경우 외부로 직접 배출할 수 있으나 이 경우에도 안전한 장소로 유도하여 배출하여야 함

○ 점화원 관리 철저

- 인화성액체가 누출될 경우 점화원이 될 수 있는 탱크로리 등은 시운전 및 정상운전시에 공정 내로 들어가지 않도록 관리하여야 함
- 만약, 탱크로리 등이 공정 내로 들어갈 경우에는 인화성증기의 농도를 확인하여야 하며, 공정 내에서 탱크로리 등을 정차할 경우에는 탱크로리 등의 엔진을 정지시켜야 함
- 인화성액체를 다량으로 취급하는 PS제조공정과 인접한 곳을 폭발위험장소로 구분하고, 이를 기준으로 폭발위험장소 내에 설치하는 전기기계기구는 적절한 방폭성능을 가진 전기기계기구를 설치하여야 함

[관 련 사 진]



