

V.톨루엔

1. 예상하지 못한 반응으로 인한 뱃치 반응기 폭발

□ 개요

- 일시 : 2006.06.02
- 장소 : 유럽, 석유화학 공장
- 설비 : 중합반응기
- 피해 : 1명 사망

□ 시설(반응 절차)

- 폴리에스터아오릴레이트 생성용 중합 반응기
 - 폴리올의 에스테르화 반응, 발열반응, 80°C~120°C, 상압
 - 반응, 세척, 여과, 추출, 농축을 순차적으로 수행
 - 단계 사이에 조업자가 관여함
- 사고가 발생한 반응기 충전 단계 세부
 - 대용량 저장소(IBC)에서 액상 촉매를 수동으로 진공하에 충전
 - 소량의 고상 원료를 작은 용기로 맨홀을 통해 수동 공급
 - 대용량 탱크에서 용매인 톨루엔 투입
 - 대용량 탱크에서 아크릴산 투입
 - * 용매와 아크릴산 투입은 DCS로 조절
 - * 반응조절은 아크릴산 투입속도와 온도를 조절함
 - * 조업자가 pH를 측정하여 반응 완결 여부 확인
- 반응 후 톨루엔으로 반응기 세척

□ 사고

- 뱃치 반응기 폭발로 조업자 1명 사망
 - 고체 원료를 맨홀을 통해 충전하고 뚜껑을 닫는 중 사고발생
 - 뚜껑이 날아서 조업자 얼굴을 가격하여 현장 사망
 - 소화시설 자동 작동
 - 인근 설비는 소규모 피해를 입음

□ 원인

- 실험결과 초기투입 고체 5가지 중 3가지가 반응하여 발열함
 - 발열량은 상온에서는 낮으나 70°C부터 상승하며 90°C~100°C에서는 맹렬한 발열반응 진행
 - 이 반응 중 발생한 포스핀은 자동점화온도가 100°C이며 점화원으로 작용함.
 - * 통상 반응 후 반응기 온도는 80°C 정도이며 다음 반응을 위하여 온도를 별도로 냉각하지 않음
 - 반응기 내벽온도가 항상 폭발반응시작온도 근처였음. (전체의 1/3 용매를 통상 주입하여 반응기 내 열상승 억제)
 - * 이러한 절차가 조업지침에 명확하게 명시되지 않음.
- 공정제어용 컴퓨터 S/W가 조업자가 따르는 절차서와 불일치
 - 최근 15년간 고상축매에서 액상으로 변경되며 용매를 2단계에 걸쳐 도입함.
- 2001 위험성 평가 결과가 엄격하게 적용되지 않음.
 - 조업자가 호흡기 보호용 마스크를 착용하게 되어있으나 종종 지켜지지 않음.
 - बै치 조업 지침이 미흡하여 충전 절차가 교대조마다, 조업자마다 다양하게 다름.
 - बै치사이 톨루엔 세척 과정은 다루지 않음
 - 폭발위험성을 적절하게 평가 않음
 - 충전절차를 평가하지 않음

□ 재발방지대책

- 공정의 모든 위험성을 확인 필요
 - बै치 공정의 위험성 평가
 - 폭발성 분위기 제거 조치
 - 맨홀을 열고 재료를 투입하는 절차 지양
- 위험성 평가와 사고조사 결과 관리 철저
 - 안전 책임과 의무 관리 철저
 - 작업지시는 명확하고 주기적으로 갱신
 - 변경 관리 (절차, 공정) 철저

2. 세척 중 산소유입으로 원심분리기에서 폭발

□ 개요

- 일시 : 2002.12.03.
- 장소 : 유럽, 살충제 제조소(헝가리)
- 설비 : 원심분리기
- 피해 : 1명 사망

□ 시설

- 헝가리 소재 IC/V 유한회사
 - 탱크, 고압용기, 전동모터, 배관 등으로 구성
 - 화재는 원심분리기 내부에서 발생

□ 사고

- 원심분리기 수리 후 불활성화 과정에서 폭발 발생
 - 수리 후 톨루엔으로 원심분리기 세척
 - 세척 후 질소로 충전하고 1시간 동안 공운전
 - * 이 과정에서 원심분리기 폭발

□ 원인

- 기술적인 결함으로 산소가 원심분리기로 유입됨(수리 전 불활성 분위기하에 운전)
- 세척용 톨루엔 증기가 정전기에 점화되어 폭발함

□ 재발방지대책

- 공압시스템 설치 시 가스마다 다른 색 배관 사용 가능성 연구
- 플렉서블 배관은 고형배관으로 교체하여 기밀성 제고

3. 스팀 분해기 오븐 누출

□ 개요

- 일시 : 2007.02.14
- 장소 : 유럽 플라스틱, 고무 제조 시설
- 설비 : 스팀분해기 오븐
- 피해 : 직접 피해 없음

□ 시설

- 석유화학 시설 스팀 열분해 시설 오븐

□ 사고

- 스팀 열분해 시설 오븐의 코크스 제거 조치 후 재가동 시 30분 동안 탄화수소 6톤 누출
 - 냄새가 수km 퍼지고 수십 명이 눈 자극 등 이상증세
 - 강우에 따라 기름 성분 혼합물 청소 비용 지불

□ 원인

- 코크스 제거 후 재가동 시 2개의 밸브 작동 필요
 - 코크스 포함 가스를 대기로 방출하기 위하여 밸브①을 닫음
 - 분해가스를 칼럼으로 보내기 위하여 다른 밸브②를 오픈
- 밸브①이 기계적 결함으로 닫히지 않고 이를 감지하지 못함
- 이 상태에서 밸브②가 열리고 분해가스가 6톤 대기로 방출됨
 - 밸브를 수동으로 닫을 때까지 21분 동안 방출됨
 - * 밸브①과 모터 간의 연결 결함

□ 재발방지대책

- 설계를 변경한 새로운 밸브 설치
- 밸브의 상태를 감지하기 위한 장치 추가 설치

4. 액상 폐기물 방류 중 폭발

□ 개요

- 일시 : 2018.09.13
- 장소 : 유럽, 폐기물 저장소
- 설비 : 폐기물 처리 설비
- 피해 : 1명 사망, 4명 경상, 폐기물 처리시설 폭발

□ 시설

- 저장시설 이송 전 폐기물을 처리하는 설비
 - 질소 분위기에서 중력을 이용하여 유분과 수분 분리
 - 8~12mbar 양압에서 운전되며 12mbar가 되면 연소조와 연결된 밸브가 열려 가스

연소

- 8mbar에서는 밸브 자동으로 닫힘
- 5mbar이하 압력이면 질소공급

□ 사고

- 14:37 북쪽 방출 피트에서 폭발이 발생하고 소규모 화재 발생
 - 액상 폐기물을 방출 피트로 보낼 때 폭발 발생

□ 원인

- 폐기물 혼합 시 산소 발생
 - 방출피트에 있던 용액에서 톨루엔 등 인화성 증기 발생
- 플레임 어레스터가 화염전파를 막지 못함
 - 산소농도가 40% 이상이면 화염속도가 높아서 역할을 못함
 - 여러번 화염과 접촉하면 어레스터 온도가 높아져서 적절한 기능을 하지 못함

□ 재발 방지대책

- 폐기물 중 적은 농도의 과산화물이라도 사전 제거
- 폐기물에 대한 혼합 시험, 사전 실시
- 플레임 어레스터에 온도 감지기를 부착하고 온도 상승 시 밸브를 닫아서 조치
 - 정기적인 점검 및 오염방지 실시

5. 유지보수 배관 절단 중 톨루엔 누출·폭발

□ 개요

- 일시 : 1991.12.13
- 장소 : 유럽, DSM 석유 화학사
- 설비 : 저장탱크
- 피해 : 7명 사망, 3명 경상, 90억 손실

□ 시설

- 벤조산 저장탱크 가교설치 공사

□ 사고

- 벤조산을 150°C에서 저장하는 탱크 2기에 가교를 설치하는 공사 중 폭발 발생
 - 폭발로 인근 탱크도 2차 폭발 발생
 - 2차 폭발 탱크의 절연재인 석면에 벤조산이 묻어 있다가 사고 다음날 소규모로 3차 폭발 발생
 - 폭발 파편으로 인하여 40m 떨어진 다른 탱크에서도 톨루엔 누출 발생
 - 탱크 주변에 소규모 화재가 발생하고 폐기물 처리장에는 대규모 화재 발생
 - 벤조산이 가연성이 있으며 폭발을 일으킬 수 있음을 조업자들이 충분히 인지하지 못함

□ 재발방지대책

- 벤조산 및 취급설비에 대한 철저한 위험성 평가
 - 폭발을 일으킬 수 있음
 - 작업 절차서 변경

6. 반응기 국부과열로 폭주반응 및 누출

□ 개요

- 일시 : 1989.1.9.
- 장소 : 유럽 석유화학공장
- 설비 : 중합반응기
- 피해 : 내용물 유출 45만 유로 상당

□ 시설

□ 사고

- PVC 중합 반응중 국부 과열 발생
 - 스팀으로 165~175°C 가열
 - 암모니아를 적절하게 주입하지 않아서 통상적으로 생산된 소량의 염산이 제거되지 않음
- 소량의 염산이 PVC-라텍스의 현탁액을 불안정하게 하여 응고시킴
 - 응고로 인해 혼합이 불량하게 되고 이는 국부과열 유발
 - 국부과열로 PVC가 발열반응으로 분해됨
 - 발생열로 응고된 라텍스가 팽창하여서 배관을 막았으며 일부는 파열판과 안전밸브 입구를 막음.

- 반응기가 파열되었으나 스프링클러 시스템 작동으로 반응기 냉각 및 염산증기 희석 효과

□ 원인

- 인적오류로 암모니아 투입이 충분하지 못함.
 - 교반 불량으로 국부과열 및 폭주반응 발생

□ 재발방지대책

- 가소제를 대체하고 스팀을 127°C 이하로 사용
- 고장 감지를 위해 교반기에 2중 신호 장치 설치
- 교반 중지 시 스팀공급도 중지되도록 인터록 설치
- 액위 스위치를 설치하여서 반응기 수위가 높아지면 스팀 공급 중지
- 압력 스위치를 설치하여서 반응기 압력이 높아지면 스팀 공급 중지
- 위의 스팀 공급 스위치는 알람과 연동

7. 유지보수 후 체결불량으로 열교환기 누출

□ 개요

- 일시 : 1997.6.19
- 장소 : 유럽 석유화학공장
- 설비 : 열교환기
- 피해 : 약 14억 원의 재산피해

□ 시설

- 윤활유 생산공장의 열교환기

□ 사고

- 정기보수 후 가동을 시작하여 정상운전 전 원료 투입 직전 열교환기에서 화재발생
 - 가열로 온도를 올리고 원유를 90m³/h로 투입
 - 가열로 출구 제품 온도는 320°C로 소량의 제품 처리 시작
 - * 정수 후 가동은 천천히 진행하며 누설 부위 확인 및 처치 등 수행
 - 배출 생산품이 줄어들어서 누설을 의심하던 중 열교환기 내부에서 대규모 증기운 발생
 - 비상조치 가동 중 점화되어 화재 발생

원인

- 열교환기의 가스켓 기밀 부위 누설
 - 정기적인 유지·보수 후 기밀시험을 수행했으나(37기압 수압시험 1시간) 당시에는 이상 발견하지 못함

재발방지대책

- 적절한 기밀부품 사용

8. 제약사 추출칼럼에서 톨루엔 하수로 유출

개요

- 일시 : 1986.5.19
- 장소 : 유럽 살충제 제조 저장소
- 설비 : 톨루엔 추출탑
- 피해 : 톨루엔 누출(강 유역 5km에 12개월 영향)

시설

- 제약회사 톨루엔 추출탑
 - 추출탑에서 방류시스템을 연결하는 배출/세척 밸브

사고

- 추출탑에서 방류 시스템으로 연결된 배관의 배출/세척 밸브가 닫혀있어야 하나 열려서 톨루엔 누출

원인

- 닫혀있어야 할 배출/세척 밸브가 열린 채로 추출탑의 톨루엔이 방출시스템으로 흘러 인근 유역 오염
 - 조업자의 실수로 밸브를 열어둔 채 조업
- 유사시 톨루엔을 폐기물 탱크로 유도하는 톨루엔 감지 시스템도 고장남

□ 재발방지대책

- 추출탑과 배출구를 연결하는 배관 제거
- 톨루엔 검지 시스템 추가 설치 및 유지보수 점검 주기를 자주함
- 배출구에 톨루엔 측정을 직접 실시간 할 수 있도록 조치
- 전체 사업장에 다른 유출에 의한 오염 여부 검사

9. 증류 톨루엔 저장탱크 누출

□ 개요

- 일시 : 1990.6.15
- 장소 : 유럽 석유화학 공장
- 설비 : 톨루엔 증류탑
- 피해 : 조업자 20명 대피

□ 시설

- 농업용, 제약용 정밀화학 제품원료를 생산하는 공장
 - 톨루엔/물 혼합물을 공비점을 이용해 분리/수집하는 장치 중 증류한 톨루엔을 모으는 용기에서 발생
- 해당 장치는 여러 유해물질(톨루엔, 브롬, 시안화나트륨, 페놀 등)을 생산하는 공정과 같은 건물에 위치함

□ 사고

- 추출탑에서 방류 시스템으로 연결된 배관의 배출/세척 밸브가 닫혀있어야 하나 열려서 톨루엔 누출
- 원료제품인 브롬페놀아세트산(BPA) 생산공장 사고
- 8:00Am 조업자가 지침에 따라 공비장치 가동
 - 3일 전 수리를 위해 응축기를 제거했으나 내부 내용물을 확인하지 않아서 증기배관이 격리되지 않음
 - 조업자가 스팀을 주입하고 15분 경과 후 80~85°C가 됨
 - 10.2cm의 증기배관에서 상당량의 톨루엔이 토출됨
 - 열원 공급 중단 후 사태 수습

□ 원인

- 응축기를 사전안전조치 없이 제거함
 - 작업허가서 제도가 있었으나 조업자가 지키지 않음
 - 교육, 훈련 부족
 - 유지보수 및 작업허가 절차가 미흡함

□ 재발방지대책

- 관련 직원들이 허가서 서명 시 격리조치 등을 올바르게 확인
- 작업 허가 시스템을 정밀 평가하고 특히 교육훈련을 통해 작업자 명시

10. 탱크 저장소 톨루엔 탱크 화재

□ 개요

- 일시 : 2014.1.9.
- 장소 : 유럽 연료저장 시설
- 설비 : 5만 톤 이상 가연성 물질 저장설비
- 피해 : 저장탱크 비가역 변형, 주변기기 및 설비 손상, 1,217톤 토양 오염

□ 시설

- 석유화학계 가연성 물질 저장설비
 - 총 5만 톤 이상이며 그 중 톨루엔 탱크에서 사고발생

□ 사고

- 인근 탱크의 소화설비를 시험하던 도중 톨루엔 저장탱크 폭발로 고정식 지분 손상 및 화재 발생
 - 자체 소방대와 인근 소방대가 곧 진화함

□ 원인

- 소방수 배급 시스템에 잘못된 라벨을 붙여서 톨루엔 탱크 내 비전도체 소화호스가 의도치 않게 풀리면서 정전기 발생

- 정상조업조건에서 톨루엔 저장탱크 상부에 있던 증기에 점화하여 폭발 발생

□ 재발방지대책

- 연례 점검 시 호스의 라벨 확인 철저
- 액체표면 소화기기를 적절하게 배치하지 않으면 점화원이 될 수 있으므로 대책 필요
- 모든 호스를 전도체로 대체