

## VI.페놀

### 1. 합성수지 공장 반응기에서 누출

#### □ 개요

- 일시 : 2012.01.26
- 장소 : 독일, 정밀 화학 시설
- 피해 : 가스, 미스트 누출(249kg 페놀, 579kg 포름알데히드)로 공장 가동 중지
- 자료출처 :

<https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/view/7ef07a38-4bc2-be41-3902-bdda400736fa>

#### □ 사고

- 합성수지 공장의 페놀수지 생산반응기에서 압력증가 발생
- 압력방출밸브 작동으로 내용물이 방출되고 바람으로 인근 사업장에 영향을 미침
  - 페놀 279kg, 포름알데히드 579kg 누출

#### □ 원인

- 공정 개발에 따른 새로운 프로그램 사이클 수행
- 개시온도를 120°C로 올림으로 인해 냉각수 공급밸브가 자동적으로 작동하는 가능 상실
- 발열반응물질이 냉각되지 않은 채 반응기에 유입됨

#### □ 재발방지대책

- 조업자는 공장내 다른 반응기에 영향을 미치는 신규 안전계획에 동의하는 서류 제출
- 조업자는 독일 연방의 배출·방출 관련법을 준수하도록 조치

## 2. 폭발반응으로 페놀 유출

### □ 개요

- 일시 : 1994.9.3
- 장소 : 프랑스 Saind Vulbas 소재 정밀화학 공장.
- 설비 : 사망, 환경오염 없고 내부
- 자료출처 :

[https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/fiche\\_detaillee/5900/](https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/fiche_detaillee/5900/)

### □ 시설

- 1994년 가동, 43명이 의약품 중간체 및 완성품 제조시설.
  - 매월 16~18톤의 12~16종 생산품 제조
  - 연구시설 없음.
- 작업장에 에나멜 코팅된 철제반응기 12기 가동(2500ℓ~6000ℓ 용량)
  - 손상 반응기는 2500ℓ 용량
  - 알데히드·페놀 혼합액 233kg을 과산화수소 324kg, 무수유기물 304kg, 촉매 디메틸포름아미드 62kg 이 염화 용액 1100kg에 녹은 혼합물에 추가함
    - \* 인근에는 수침반응기가 가동중임
    - 이 두 반응기는 작업자 1인이 조업함

### □ 사고

- 알데히드 150kg을 반응기에 추가한 후, 작업자는 혼합물의 온도가 비정상적으로 증가함을 관측함
- 알데히드 공급을 중단하고 알데히드 출구 밸브를 잠금
- 30분 후 반응이 급격히 진행되어 장치의 초자성분이 파손됨

### □ 원인

- 작업자가 고온 경보를 끄려고 하다가 교반기 작동을 중단시킴.
  - 반응물이 충분리가 일어나서 내부온도는 불균일하게 되었으며 반응기 하부에 위치한 온도측정기가 바닥부위 온도만 측정함
  - 따라서 반응기 중앙부 온도가 상승하여도 이를 제어하지 못함

### □ 재발방지대책

- 설비 설계시 인체공학적인 측면에서 문제점 해결
  - 교반기 중지 스위치와 고온경보 스위치가 너무 인접.
  - 라이트와 소리 경보기 위치가 나빠서 반응이상시 작업자가 이를 적절히 해석하지 못함
  - 온도 감지기기 반응기 바닥에 있어서 상부온도까지 대표하지 못하여 특히 교반기 중지되면 그 경향이 더욱 커짐

### 3. 페놀저장 금속 용기 파열

#### □ 개요

- 일시 : 1990.5.30
- 장소 : 일본 가와사키 페놀수지 제조공장.
- 설비 : 금속용기 폭발 3기. 변형 3기
- 자료출처 : <http://www.shippai.org/fkd/en/cfen/CC1000075.html>

#### □ 사고

- 페놀 수지 형성 반응기에서 반응 끝 무렵 감압으로 수분을 증발하여 100°C에서 65°C으로 온도를 낮춤
  - 사고 당일 감압장치 고장
  - 온도를 낮추지 못할 경우 고체화 반응이 진행되며 불안정해짐
- 05:40~06:10 크레졸 500kg을 투입했으나 온도가 93°C여서 200kg 추가 투입으로 온도를 89°C로 떨어뜨림
- 06:30~07:10 이후 반응기내용물을 금속용기로 이송하여 크레졸 200kg 추가 투입
- 07:35 아세톤 300kg을 투입하여 온도를 60°C로 낮추고 12개의 금속용기에 담고 밀봉시킴
- 08:13 금속용기 1기 폭발
- 08:15 금속용기 2기 폭발

#### □ 원인

- 감압기기에 반응물이 승화되면서 이를 막아서 장치가 기능을 못함
  - 감압 성능이 장기간에 걸쳐 저하되었으나 이를 감지 못함.
- 금속용기에 담긴 내용물도 반응중 이송된 것이어서 담겨진 후에도 반응을 계속함
- 밀봉된 반응기에서 냉각되지 않아서 금속용기가 폭발함

#### □ 재발 방지 대책

- 감압장치 추가 설치
- 비정상적인 상황에 대한 의사소통 시스템 개선
  - 반응중이던 물질을 금속용기에 저장하면 반응이 진행되는 것이 명백한데 밀봉조치한 점
  - 감압기기 성능이 저하된 것에 대하여 3개월 동안 조치 없음
- 법규 준수
  - 1년 최소 1회 이상 점검해야 하나 지켜지지 않음
- 조업 매뉴얼 정비
  - 비상시 조업 매뉴얼, 감압기기 검사 매뉴얼

## 4. 도시하수로 폐놀 유출

### □ 개요

- 일시 : 2008.1.5
- 장소 : 유럽, 화학물 제조소(벡치 반응기로 폐놀·포름알데히드 수지 제조)
- 피해 : 장소에서 폐놀 유출(25톤 유출, 이중 5톤은 도시하수로 유입됨)
- 자료출처 :

<https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/view/9452df91-7e31-ff38-3d8b-8366f1588ad5>

### □ 사고

- 사고당일 조업자가 폐놀 저장탱크 인근의 펌프실에서 상당량의 폐놀 누출 발견
  - 탱크 배출구 배관의 플랜지 연결부위 가스켓 파손
- 조장이 플랜지 부위를 고무밴드로 처리해서 누설을 멈추려 함
  - 작업 중 폐놀과의 접촉을 피하려고 플랜지 주위에 물을 뿌림
- 폐놀은 집수장에 모이고 물도 더해짐
  - 집수장에 고수위 경보장치가 있었으나 고장났으며 회사에서 인지하지 못하고 일부가 넘쳐서 하수로 유입됨
- 배관내 유일한 밸브를 잠그려 했으나 조작중 고장남
  - 플랜지 연결부위 수리후에도 폐놀이 누설되어 집수장에 고임
  - 폐놀 누설 중 펌프실에는 조업자가 출입이 금지됨
- 사고 3일후 폐놀 저장탱크 액위 지시계가 고장난 것을 인지하였으나 이미 25톤 폐놀이 누설 되었음
  - 대부분은 집수장에 있어서 회수되었으나 5톤은 도시하수로 유입됨

### □ 원인

- 플랜지의 가스켓이 누설되었으나 즉각적으로 인지하지 못함.
  - 가스켓은 18년 전 탱크 건설당시에 설치되었으며 폐놀 내성도 없었음.
- 탱크의 밸브도 탱크 건설 당시에 설치된 것으로 닫은 적이 없으며 검사도 받지 않음
- 집수장의 펌프도 액위에 따라 자동 동작해야하나 작동 않음
  - 한번도 검사하지 않음.
- 폐놀 탱크의 액위지시계도 사고당일 작동 하지 않음
  - ※사고전날을 작동확인.

### □ 재발 방지대책

- 위험성 기반의 검사시스템 수립
  - 세베소 점검원의 지적사항이 충분히 이행되지 않음
- 가스켓을 좀더 자주 교체

- Vitton사 제품은 오래 사용하면 폐놀에 대한 내성이 사라짐
- 수동 밸브 설치 개선
- 작업 절차 개선
  - 필요시 밸브를 잠금

## 5. 페놀 유출로 론강 오염

### □ 개요

- 일시 : 1993.2.26
- 장소 : 프랑스. Roussillon
- 피해 : 페놀 1톤이 론강에 유입되어 물고기 5톤 폐사
- 자료출처 :

[https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/fiche\\_detaillee/6757/](https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/fiche_detaillee/6757/)

### □ 시설

- 화학물질 제조시설
  - 종업원 1700명 정도
  - 페놀, 아세트산, 실리콘(상품명), 메티오닌과 주요 유기화합물 중간체 생성

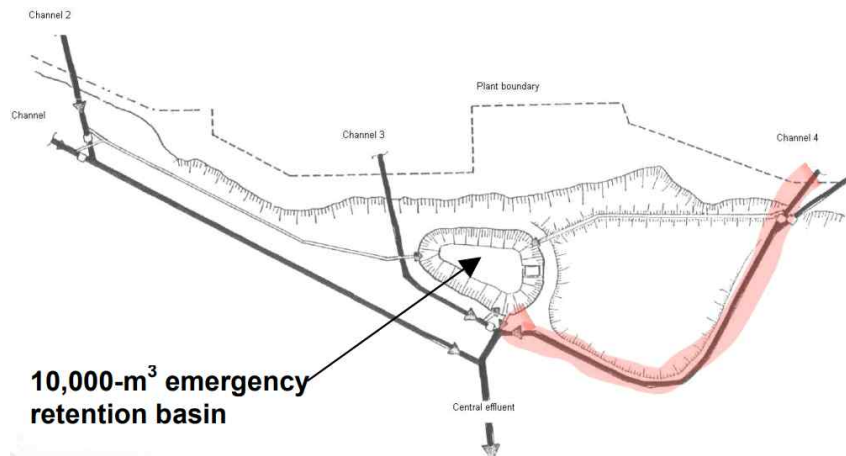


그림1. 사고시설 평면도

### □ 사고

- 사고전날 작업자가 탱크로리에 페놀을 이송하려 했으나 로딩암을 제대로 연결하지 못함
  - 3개의 검지기가 모두 고장나서 이를 인지하지 못함.
  - 작업 개시 직후 작업자가 인지하고 이송 펌프를 가동 중지함
    - \*페놀 1.3톤이 10m<sup>3</sup> 물이 고인 집수장으로 흘러 들어감.
- 사고처리에 대한 교육부족으로 작업자는 상부에 보고하지 않음.
- 사고 당일, 오전 7시 다른 작업자가 전날의 사고를 인지 못하고 집수장을 4번 운하(그림1)를 통하여 배출함.
  - 사건에 배출구 성분 미확인(매뉴얼에 확인 부분은 없었음)
- 4번 운하의 검지기가 600ppm의 농도를 기록하자 제어실에서는 전날사고를 인지하지 못하고 작업장에서의 누출로 간주함.
  - 오전 8:10, 작업장 배출구를 차단하고 이를 비상 집수조로 이송함.
  - 오전 9:30, 잘못된 조치를 시정했으나 페놀 1.3톤이 방류되고 이중 1톤은 론 강으로

## 흘러 들어감

### 원인

- 감지기 고장
- 사고발생시 내부에서 정보 공유가 되지 않음
- 작업자 훈련 부적절
- 절차서나 지침서 부재
- 잘못된 정보에 대하여 올바르게 해석하지 못함

### 재발방지대책

- 감지기 수리
- 4번 운하의 오염물질 제어 밸브 위치 이동
- 교육 훈련 프로그램 시작(사고시 정보공유 등)
- 배수 작업 절차서 마련(유출구 경고등 작동시 조치사항 등 포함)

## 6. 이송 중 호스파열로 누출

### □ 개요

- 일시 : 2014.8.26.
- 장소 : 슬로바키아 소재 유기화학물 제조소
- 피해 : 호스파열로 페놀 약 12톤이 작업장에 유출됨. 탱크로리 운전자 사망
- 자료출처 :

<https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/view/aeab73d0-aa13-cfc9-46e1-9a64616d09de>

### □ 사고

- 목재가공 및 가공용 수지 생산업체에서 페놀 유출
  - 페놀 저장용기에서 7기압으로 가압하여 호스를 통해 탱크로리로 이송
  - 총 21.44톤 중 2.1톤 이송 중 호스파열로 페놀이 유출되며 바닥과 탱크로리 및 조업 건물 벽에 뿌려짐(유출량은 약 12.78톤)
- 가압중단으로 사고 종료
- 탱크로리 운전기사는 사고당시 운전석에 있었으며 페놀에 노출되어 병원 이송 후 사망
  - 누출사고 시 작업자는 보호장구를 했으나 운전자는 보호장구가 없어서 페놀에 노출됨

### □ 재발방지대책

- 작업자들을 관련된 위험을 숙지하고 개인보호장구에 특히 유의
- 이송작업을 문서화하고 교육받은 숙련공만 실시하게 개선
  - 기입사항을 관련 언어로 번역
- 출입트력이 관련 안전조치를 숙지하도록 조치
- 안전 교육사항 최신화



## 7. 저장탱크 과충전으로 페놀 유출

### □ 개요

- 일시 : 2001.1.13.
- 장소 : 유럽소재 살충제 제조 및 저장시설
- 피해 : 유출된 페놀은 방류제에서 고화됨
- 자료출처 :

<https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/view/3b8727c6-5a51-0a87-aca1-63d8a66bbd9d>

### □ 시설

- 2기의 페놀 저장탱크
  - 40톤 용량을 탱크로리에서 페놀을 공급받아서 공정용 12톤 탱크로 공급
  - 12톤 용량을 생산 공정에 페놀을 공급하며 이를 순환시킴
    - \* 각 탱크의 액위는 중량 경보기를 갖춘 중량 계측기로 관리함
- 밸브는 수동으로 개폐함
- 펌프는 3개모드 반자동으로 운전함
  - 충전모드 : 대형 탱크알람 활성화, 소형탱크 알람 비활성화
  - 이송모드 : 대형탱크의 중량경보와 배출구 리미트 스위치 활성화
  - 순환모드 : 대형탱크의 중량경보와 리미트 스위치 비활성화

### □ 사고

- 탱크로리 이송 직후 소형탱크를 채운 후 조업자가 순환모드로 전환함
  - 순환모드 세팅이 잘못되어서 대형탱크의 페놀이 공정으로 유입되고 공정페놀은 소형 탱크로 유입되어 소형탱크 페놀이 넘침
  - 조업자가 중량경보를 들었으나 과충전 원인을 찾지 못하고 페놀이 넘쳐서 방류독으로 고임.

### □ 원인

- 조업자가 수동밸브를 잘못조작하여 소형탱크 출구밸브를 잠그고 펌프는 순환모드로 운전함
  - 대형탱크의 리미트 스위치가 비활성화 되어서 이송펌프가 운전되는 것을 막지 못함
- 소형탱크의 고수위 알람이 울렸으나 이는 공정으로 충분히 공급되지 않음으로 제어실에 서는 인식하고 적절한 조치를 취하는 대신 알람을 리셋함
  - 결과적으로 소형탱크가 넘침
    - \* 자동화와 수동조작이 혼재될 경우 모드 변화에 따른 인적오류 취약점 노출

### □ 재발방지대책

- 안전시스템에 대한 재설계

- 자동화와 수동조작 시스템 혼재 시 인적오류에 취약함
- 무게측정으로 액위를 제어하는 것은 부적절하며 직접 측정으로 변경

## 8. 선박서 페놀 하역 중 누출

### □ 개요

- 일시 : 2001.6.12.
- 장소 : 유럽소재 화학물 제조소
- 피해 : 항만 지역내 토양 오염으로 오염된 토양 제거
- 자료출처 :

<https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/view/7bbe84dd-6589-ce53-4112-084f25232fd5>

### □ 사고

- 선박에서 하역 중 페놀 21m<sup>3</sup>누출
  - 지하에 묻힌 콘크리트 배관 터널 이용
    - \* 배관을 4년 동안 사용하지 않았으며 저장탱크와 배관을 육안검사만 실시
  - 하역 시작되고 압력을 서서히 3기압까지 올렸으나 저장탱크로 유입이 없었음
  - 작업자가 배관 누출 발견하고 이송작업 즉시 중단

### □ 원인

- 배관 외부 부식
  - 주기적으로 배관을 검사하였으나 절차가 부적절했음
  - 특히 배관 터널 내 절연 배관에 대한 두께측정을 하지 않았음
- 배관 사용 전 기밀시험 미실시

### □ 재발방지대책

- 장기간 미사용 배관은 사용 전 내압시험 실시
- 배관은 가급적 지상에 설치하며 눈으로 인한 위험을 피할 높이로 설치
- 배관 유지보수 시 배관 터널도 포함
- 길이가 긴 배관은 비상시 개폐할 수 있도록 밸브 추가 설치
- 정기적인 검사를 시행할 세부 절차서 마련

## 9. 반응기 공급 시스템에서 혼합성분 누출

### □ 개요

- 일시 : 2002.6.13.
- 장소 : 유럽소재 플라스틱 고무제조 공장
- 피해 : 작업자 중상
- 자료출처 :

<https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/view/6c613b3f-427a-f944-948e-9ae80531230c>

### □ 사고

- 화학반응기 공급시스템에서 페놀-물 혼합물 누출
- 사고당시 공급시스템을 포름알데히드 공급량을 증가시키는 개선작업 중
  - 안전성 개선을 위하여 기존 조절밸브 2개에 볼밸브 2개 추가
    - 기존 밸브를 해체하고 배관을 일부 잘라내야 함.
    - 밸브몸체의 공압 및 전기 연결을 해체하고 새로운 볼밸브에 공압 및 전기조절 장치 연결
- 해체 후 조절밸브 하나를 마지막으로 연결하기 전에 밀봉되지 않은 부분에서 페놀-물 용액 분출
  - 30리터, 93%, 508°C 수용액이 공압스위치 개폐 스위치 작동 작업중이던 작업자에 분출됨
- 심한 화상을 입고 응급조치 했으나 샤워실에서 세척중 의식을 잃음

### □ 원인

- 작업자가 페놀 수용액 공급밸브를 열어서 수용액 분출
  - 작업자가 실수를 인지하고 즉시 밸브를 잠갔으나 양쪽발에 심각한 화상을 입은 뒤였음.

### □ 재발방지대책

- 유기용액 및 증기에 대비한 보호복과 마스크 및 장갑착용 의무화
  - 배관해체 작업 중 일정 이상의 유해성분에 노출됨
  - 내열복 및 안전화도 포함

## 10. 작업절차 미준수로 페놀 폭주반응 사고

### □ 개요

- 일시 : 2020.9.10
- 장소 : 한국소재 포름알데하이드와 페놀 합성하여 주물용 점결제 생산공장
- 피해 : 반응기, 열교환기, 건물지붕 파손
- 출처 :

<https://www.kosha.or.kr/kosha/data/seriousAccident.do?mode=view&articleNo=424337&article.offset=30&articleLimit=10>

### □ 사고

- 작업절차를 미준수하여 포름알데하이드와 페놀이 폭주반응한 사고
- 레진 생산 간 원료 투입 후 승온과정 이후 냉각하였어야 하나 고온 상태로 촉매반응
  - 물질의 반응상태 확인하며 단계적으로 60°C 그리고 90°C까지 승온한 후 경화제 투입하여 반응상태 확인하여 45°C로 단계적 냉각반응 실시했어야 함

### □ 원인

- 작업 절차 미준수함
  - 파라포름알데하이드 주입 후 냉각과정 생략한 상태에서 촉매 투입함
- 조업자의 일방적 판단 작업
  - 생산 지시서에 기반한 작업 미실시
- 공정설명서 이상반응에 대한 대책 미흡
- 압력방출장치의 부적절한 검토

### □ 재발방지대책

- 공정의 자동화
- 작업절차 기반한 작업실시
- 공정설명서 작성
  - 이상반응에 대한 철저한 대비책 포함
  - 해당 공정 조업자에게 이상반응 시에 대한 대처교육 실시