

과산화수소 정제공정 폭발사고 사례

2021. 12.



책임운영기관

환경부

화학물질안전원

과산화수소 정제과정 폭발사고 사례 (요약)



■ 사고개요

'21.2.23(화) 17:37분경 울산소재 00산업(주) 과산화수소 제조공정에서 신규 수지를 적용하여 최초 시운전 중 TOC BED Column 3기(6404A/B/C) 중 2기(6404A/C) 내부 폭발

* TOC(Total Organic Carbon) BED : 과산화수소의 불순물인 TOC를 제거하기 위한 설비

■ 사고물질

사고물질 : 과산화수소

- 강산화제, 유독물질, 증기압 1.97 mmHg, 끓는점 150.2℃
- 중금속과 중금속염 등과 폭발적으로 반응하여 산소를 발생시키고, 산소는 연소를 촉진

■ 사고원인

TOC BED 수지 내 금속성분*과 과산화수소 분해반응으로 분해열 및 산소(O₂) 생성, 폭발 증기운이 형성 후 분해열로 인해 점화되어 6404A/C Column 폭발

수지 내 금속성분	분석시료	나트륨(Na)	철(Fe)	구리(Cu)	크롬(Cr)	아연(Zn)
	6404B 수지	5.48 ppm	24.42 ppm	10.91 ppm	10.17 ppm	2.81 ppm

[과산화수소 분해반응] 금속 이온 등 이물질의 존재 시 과산화수소에 함유된 불순물(특히 금속 이온)과의 반응에 의한 폭발사고 다수 발생(Eto et al., 2006; Lee et al., 2000).

- 특히, 구리, 크롬, 철, 아연 등은 과산화수소 분해 반응을 촉진시키는 촉매제로 작용하므로 주의 필요(PubChem, 2021)

■ 사고예방대책

- 과산화수소 정제 시 **금속 이온 농도가 낮은 이온교환수지**로 변경하고, TOC BED 내 설치 전 **과산화수소와의 이상분해 반응 등 안전성 검증**을 위한 테스트 진행 필요
- TOC BED 외부 **냉각자켓** 설치 또는 전단에서 공급되는 과산화수소 공급라인에 **냉각설비** 필요
- 시운전 시 화학사고에 대비한 **안전운전절차서**를 마련하고 수지변경 등 **운전조건 변경 시 공정위험성 평가** 실시

■ 유사사고 사례

- 전북 완주 과산화수소 농축공정 폭발사고('18.2.28)
 - 부식된 탱크 내 용출된 철 이온이 과산화수소와 반응하여 분해반응으로 인한 압력 상승으로 파열 및 화재 발생



본 사례는 국내에서 발생한 화학사고 조사·분석을 통해 동종 사고의 재발방지를 위해 교육용 자료 등으로 작성한 참고자료로 사고와 관련한 민형사상 판단근거로 삼을 수 없음을 알려드립니다.

CONTENTS

I

용어설명	6
------	---

II

사업장 현황	8
--------	---

사고현황	10
------	----

가. 사고내용	10
---------	----

나. 피해개요	11
---------	----

다. 사고시설 공정개요	13
--------------	----

III

사고 전개과정 조사	15
------------	----

가. 작업상황	15
---------	----

나. 사고발생 시설분석	17
--------------	----

다. 사고발생 물질분석	18
--------------	----

라. 사고기록 분석	19
------------	----

IV

사고발생 원인분석	20
-----------	----

가. 사고원인	20
---------	----

나. 기타 추정원인 1	24
--------------	----

다. 기타 추정원인 2	26
--------------	----

V

사고예방대책	27
--------	----

가. 기술적 대책	27
-----------	----

나. 인적오류에 대한 대책	27
----------------	----

다. 관리적 대책	28
-----------	----

참고
1

유사사고 사례	29
---------	----

가. 전북 완주군 과산화수소 농축공정 폭발사고	29
---------------------------	----

나. 경기 안산시 염소가스 누출사고	29
---------------------	----

참고
2

참고문헌	30
------	----

용어설명

■ TOC BED

TOC(Total Organic Carbon) BED 과산화수소의 불순물인 TOC (이온성분, 디이소부틸카비놀, 트리메틸벤젠 등)를 이온교환방법을 통해 제거하기 위한 설비로서, 수지가 충전되어 있다.

■ 안전밸브

배관 및 압력용기, 각종 압력기기 등 압력을 사용하는 설비에 설치되어 설정 압력에 도달했을 때 유체를 자동으로 방출하여 설정압력 이상이 되어 폭발하는 위험을 방지하는 자동밸브이다.

■ 파열판

압력용기 등 각종 압력기기에 설치되어 압력이 파열판의 설정 압력에 도달하면 판이 파열하면서 유체가 분출하도록 얇은 판으로 된 안전장치이다.

■ PLC

PLC(programmable Logic Controller)는 디지털, 아날로그 입출력 모듈과 릴레이, 타이머, 카운터, 연산기능 등을 이용하여 제어내용을 설계하고 기억시킬 수 있는 메모리로 구성되어 있으며 로직을 프로그램 할 수 있는 제어기이다.

■ DCS

DCS(Distributed Control System)는 공정제어에 주로 사용되는 시스템으로 각 유닛은 단위 서버 시스템으로 분리하고 각각의 소단위 시스템에서는 개별로 주어진 역할을 수행하며 유닛 상호간에 통신이 가능하도록 한 분산제어시스템이다.

■ 레벨트랜스미터(LT)

레벨트랜스미터(LT: Level Transmitter)는 Tank 내부 액체의 연속적인 지점을 액체의 높이에 따른 압력차를 이용하여 레벨을 측정 할 수 있는 측정기기이다.

과산화수소

과산화수소(Hydrogen peroxide, H₂O₂)는 강력한 산화력을 지닌 산화성 액체로 제지, 섬유산업의 탈색 및 표백용으로 사용되고 있다. 최근에는 반도체, LCD, PCB 분야의 IT 케미칼로서 많은 각광을 받고 있으며, 폐수처리, 토양 복원 등 환경 분야를 중심으로 금속처리, 의약 등 다양한 분야에서 사용된다.

〈과산화수소 물리·화학적 특징〉

- 강산화제, 유독물질, 증기압 1.97mmHg, 끓는점 150.2℃
- 증기, 분진, 마찰, 열, 오염에 따른 폭발
- 연소성물질: 탄화수소, 아연, 납, 망간, 환원제, 에탈올, 글리세롤
- 금속 촉매로 폭발성 분해 야기
- 중금속과 중금속염 등과 폭발적으로 반응하여 산소를 발생하고, 산소는 연소를 촉진
- 과산화수소 분해반응은 발열반응으로 반응이 일어나는 동안 분해열 방출
- 산화성 물질이나 유기물이 과수에 용해되거나 분산되면 폭발위험이 증가
- 아주 소량 즉 0.1ppm 이하라도 여러가지 오염물질이 기폭작용에 의해 분해속도 증가 촉진
- 대부분의 중금속과 모든 형태의 먼지, 오물, 특히 녹 등은 분해를 촉진

이온교환수지

이온교환을 할 수 있는 불용성 합성수지로 양이온 교환수지와 음이온 교환수지로 나뉜다.

〈사고시설 이온교환수지 정보〉

- Quat amine divinylbenzene/styrene copolymer, HCO₃ ion form 55-65% + Water 35-45%
- 고체비드, 인화점·끓는점·폭발성 등 : 자료없음
- 자연발화 온도 : 500℃
- 제조사 : OO 케미칼(해외)

I

사업장 현황

- 사업장명 OO산업(주)
- 주 소 울산 남구 소재
- 준공일자 '97년 4월 8일
- 사업장 면적 30,994평(과산화수소 제조공정 6,221평)
- 종업원 수 102명
- 단위공정 프로필렌 제조공정, 과산화수소 제조공정, 실험실(프로필렌 제조공정 내)
- 취급 과산화수소, 암모니아, 수산화나트륨, 염소, 황산
유해화학물질 (실험실) 염산, 메탄올, 시안화나트륨 등 15종
- 생산제품 프로필렌, 고순도 과산화수소

○ 인·허가 및 화학안전관리계획서 현황

- ('12.03.09) 유독물 제조업 신규등록
- ('16.05.10) 위해관리계획서 적합
- ('17.11.29) 장외영향평가서 적합
- ('20.12.07) 사고공정 유해화학물질 변경신고 및 장외평가정보 변경
- ('21.07.15) 화학안전관리계획서 부적합*

* '21.10.15까지 보완 후 재제출

○ 법정교육 이수현황

- 사고공정 현장직원 30명의 경우 유해화학물질 안전교육 관리자(7명) 및 취급자(23명) 과정 이수

※ 유해화학물질 안전교육은 매 2년 주기로 이수

2020년 자체 교육훈련 현황

○ 유해화학물질 안전교육 등 11회, 화학물질 누출사고 대응훈련 등 10회

- 화학물질 안전교육

연번	시기	교육내용
1	2월	물질안전보건자료, 안전장치 및 방호설비 사용에 관한 교육
2	3월	물질안전보건자료, 유해화학물질 취급, SHE 위험요소발굴, 안전사고 사례 교육
3	4월	밀폐공간 질식사고 예방, 안전사고 사례 교육
4	5월	화학물질 안전수칙, 화재사고 예방 및 대응방법 교육
5	6월	보건건강에 관한 교육
6	7월	화학물질 접촉 시 응급처치 요령, 사고 시 긴급조치, 안전사고 사례교육
7	8월	울산안전체험관 교육(안전보호구, 심폐소생, 화공안전)
8	9월	울산안전체험관 교육(안전보호구, 심폐소생, 화공안전)
9	10월	보건건강에 관한 교육
10	11월	사내 기본안전수칙, 안전작업허가에 관한 사항, 안전사고 사례 교육
11	12월	위험요소 발굴 평가, 안전사고 사례

- 현장대응훈련

연번	시기	훈련내용
1	2월	화학물질 누출 대응훈련(입·출하시설)
2	4월	화학물질 누출 대응훈련(과산화수소 취급시설)
3		화재사고 대응훈련
4	6월	화학물질 누출 대응훈련(암모니아 취급시설)
5		화재사고 대응훈련
6	9월	화학물질 취급과정 사고대응훈련
7		화재사고 대응훈련
8	10월	화학물질 취급과정 사고대응훈련
9		화재사고 대응훈련
10	12월	화학물질 누출 대응훈련(과산화수소 취급시설)

II

사고현황

가. 사고내용

- 일 시 '21.2.23.(화) 17:37
- 장 소 OO산업(울산 남구)
- 사고물질 과산화수소(58~60%), 신규 이온교환수지
- 사고시설 과산화수소 제조공정 내 불순물 제거 시설(TOC BED)
- 사고유형 이상반응, 폭발
- 시설유형 제조·사용시설
- 사고경위 과산화수소 불순물 제거공정에 신규 수지를 적용하여 최초 시운전 중 TOC BED Column 3기(6404A/B/C) 중 2기(6404(A/C) 내부 폭발

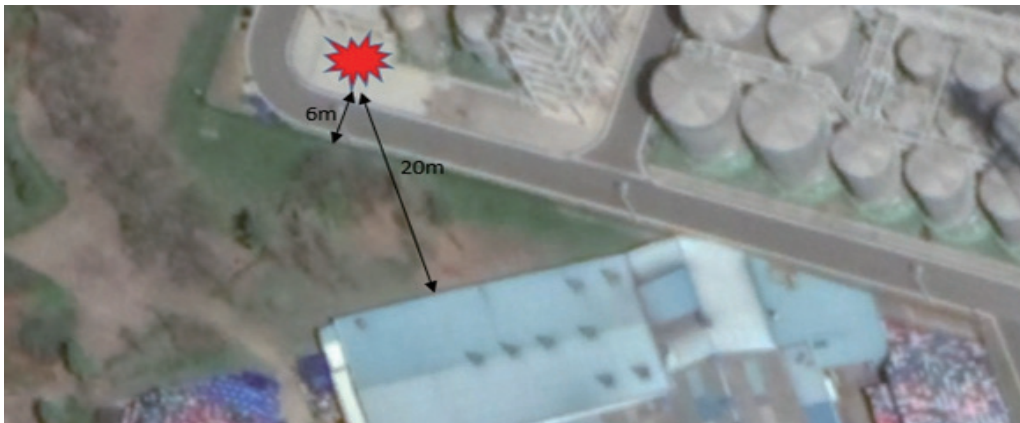
○ 폭발사고 Time table

일자	시간	내용	비고
2.23. (화)	9:35	시운전 시작 전 6404A/B/C Column 내부 순수(PW)로 Flushing	사고업체
	10:29	6404C → A Column 내 과산화수소를 Feed하여 시운전 진행	사고업체
	10:45	6404C Column 온도 상승(35.2℃)이 있어 공정 Shut down 실시	사고업체
	11:11	6404C → A Column 운전시작(과산화수소 Feed)	사고업체
	16:21	증발잔분 제거장치 시운전 일시 STOP ※ 다음 단계 준비	사고업체
	16:55	OO산업 근로자 현장 철수	사고업체
	17:37	TOC BED 1차 폭발(6404C) 발생 ※ 사고발생 후 유관기관 CCTV 확인	유관기관
	17:37	소방서 사고 신고 및 자위소방대 출동 후 초동조치	소방
	17:41	사고상황 접수 ※ 접수내용 : OO냉동 주변 폭발음 및 연기 발생	안전원
	17:42	소방서 현장 도착 후 현장 안전조치 실시(소방수 살수)	소방
	17:54	과산화수소 물질정보 전파	안전원
	18:00경	PLC 전원공급 차단(작업자 진술)	사고업체

일자	시간	내용	비고
2.23. (화)	18:02	사고대응 정보전파NFA 코드, 과수 분석장비 목록, 급성노출 기준 정보, 기상정보	안전원
	18:30 ~18:52	현장수습조정 및 상황판단 회의 - 2차 사고예방을 위해 Column(6404A/B) 내 순수(PW) 투입하여 냉각·희석	안전원 울산합동방재센터 소방
		(18:50)(현장농도) 사고원점 : 2ppm, 주변(10m이격) : 불검출	울산합동방재센터
	19:11	TOC BED 2차 폭발(6404A) 발생 ※ 사고발생 후 유관기관 CCTV 확인	유관기관
	19:11~	2차 폭발 직후 후속조치 1. 증발잔분제거설비 구역 소방수 살수 및 pH paper로 잔류 과수 유무 확인 2. 드론으로 해당구역 발열상태 확인 후 6404B column 내 용수 Feed 3. 공정 내 타 설비(Tank, Filter등) 내 과산화수소를 저장탱크로 이액 후 PW로 Cleaning실시	안전원 울산합동방재센터 소방
	20:15	(현장농도) 주변지역(30m 이격) : 불검출	울산합동방재센터
	20:15	사고설비 내 과산화수소 배출 및 잔여물 희석을 위한 물 투입	울산합동방재센터 소방
	21:44	(현장농도) 사고원점 : 불검출	울산합동방재센터

나. 피해개요

피해범위



- 파편이 날아간 거리 : 약 6m
- 인접 사업장(유리창 파손) 거리 : 약 20m

물적피해

■ 해당 사고의 경우 내부폭발에 의해 TOC BED 2기 반파, 폭발 영향으로 인해 TOC BED 1기 및 N-1(00wt%) 공급탱크 일부 손상

- (6404C) 1차 폭발(내부폭발)에 의한 과압으로 Top head, Top/Mid shell이 완파되고 연동된 상·하부 부속설비 파손
- (6404A) 2차 폭발(내부폭발)에 의한 과압으로 Bottom shell, Bottom head가 완파되고 연동된 상·하부 부속설비 및 Sight class 파손
- (6404B) 6404B는 폭발하지 않았으나 인접한 6404A/C Column의 폭발 과압에 의한 영향으로 Support가 파손되어 Column이 내려 앉고 연동된 부속설비 파손
- (N-1 공급탱크) 탱크 하부 보온재 밀 연결배관 파손
- (인접 사업장) 유리창 1개 파손



〈N-1 공급탱크〉



〈6404A컬럼, 2차 폭발〉



〈6404B 컬럼〉



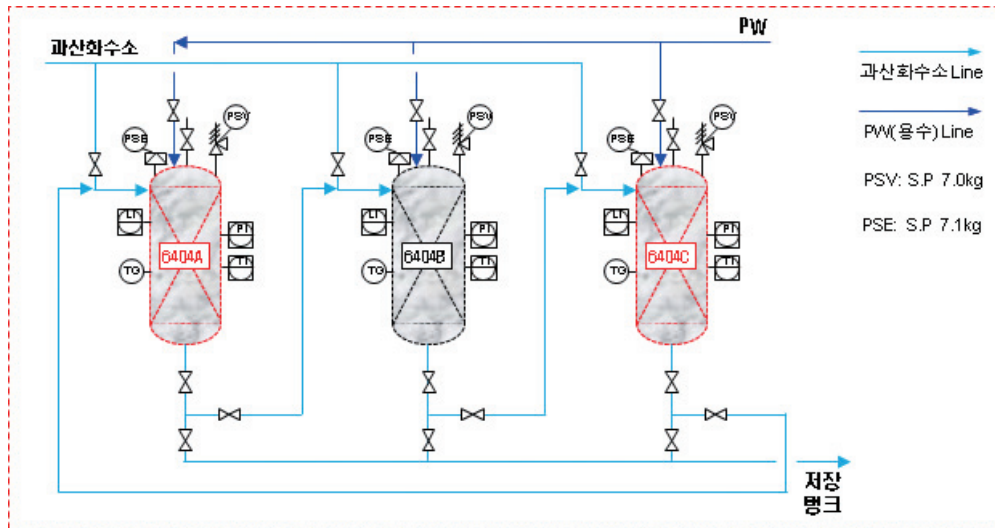
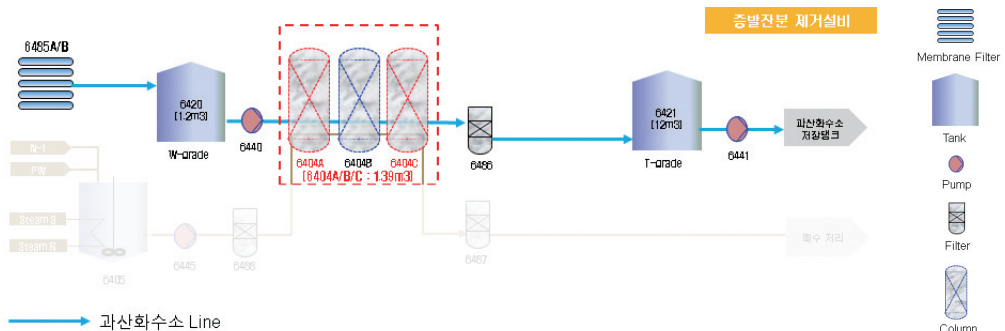
〈6404C 컬럼, 1차 폭발〉

- 인명피해 : 없음
- 환경피해 : 없음

다. 사고시설 공정개요

불순물 제거공정

- 저순도 과산화수소를 TOC BED(흡착컬럼)에서 불순물을 제거하여 고순도 과산화수소를 생산하는 공정

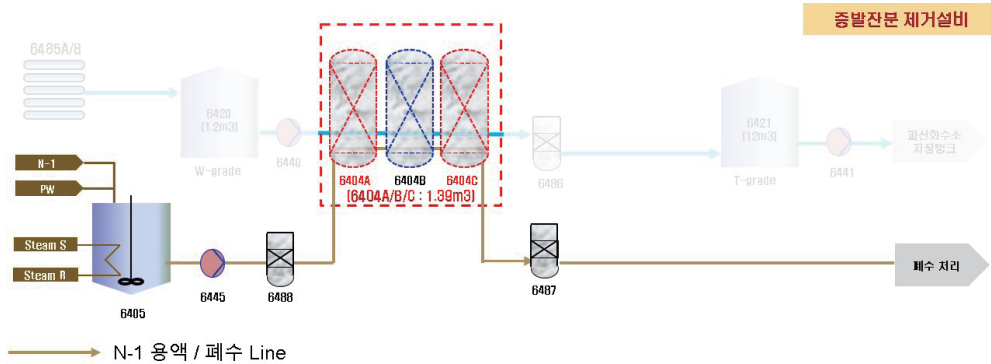


〈TOC BED Column 공정 흐름도〉

- 6420 저장탱크에서 저순도 과산화수소를 TOC BED(6404A/B/C)로 이송하여 음이온, 양이온, 유기불순물 등을 제거
- 불순물 제거 후 고순도 과산화수소를 6486 수지필터를 거쳐 제품용 저장탱크로 이송·출하

수지 재생공정

■ 흡착능력이 떨어진 수지를 재생하여 수지의 흡착능력을 회복시키는 공정



- 재생할 TOC BED 내 과산화수소 배출 후 6405 저장탱크에서 N-1 00%를 TOC BED로 이송 및 순환시켜 수지를 재생
- 재생 후 N-1 00%는 폐수처리 시설로 이송하여 처리

III

사고 전개과정 조사

가. 작업상황

■ 사고발생 전 시운전 준비

- (가동준비) 2021년 2월 18일 증발잔분 제거장치 6404A/B/C 컬럼에 과산화수소 중 증발잔분(불순물) 성분을 제거할 수 있는 신규 수지를 충전 하였음
- (시운전 시작) 2월 22일 증발잔분 제거장치 6404A/B/C 컬럼에 과산화수소를 6404A→B/6404B→C/6404C→A 순으로 순차적으로 공급하여 운전함

■ 사고발생 이전 작업상황

- (수지세척) 2021년 2월 23일 9시 35분경 작업자 A가 수지 세척 및 컬럼 내 순수(PW)를 공급하기 위해 현장에 설치된 PLC패널 조작 및 무전기로 컨트롤룸 운전원에게 연락하여 6404A/B/C 컬럼에 순수를 공급하였음
- (시운전 시작) 10시 29분경 작업자 A가 6404C/A Column에 과산화수소를 공급하기 위해 무전기로 컨트롤룸 운전원에게 연락 후 현장에 설치된 PLC패널을 조작하여 과산화수소 공급펌프 및 XV 밸브를 개방하였음
- (긴급일시정지) 10시 45분경 6404C Column 내부 온도가 35.2℃까지 상승하는 것을 현장에서 PLC패널을 통해 확인 후 작업자 A가 PLC패널에 설치된 Emergency Shutdown 버튼을 눌러 조치하였음

〈 Emergency shutdown 조치 〉

- 공급되는 과산화수소 온도 ΔT 가 5℃를 초과하여 상승하는 경우 발생 시 해당 공정을 Emergency Shutdown하여 Column 내부에 순수를 공급하여 온도를 낮춤
- Emergency shutdown 시 Column으로 과산화수소의 공급이 중지되고, 순수가 공급되면서 Column 내 유체는 Drain되도록 펌프 및 XV 밸브가 동작함

- **(재가동 시작)** 11시 11분경 6404C Column의 온도가 13.1℃까지 떨어지는 것을 확인하고 다시 과산화수소 공급용 펌프 작동 및 XV 밸브를 개방하여 6404C/A Column에 과산화수소를 공급하였음
- **(시운전 일시정지)** 16시 21분경 공정 운전의 다음 단계를 준비하기 위해 과산화수소 공급용 펌프 작동 중지 및 XV 밸브를 닫아 증발잔분 제거장치의 시운전을 일시 정지하였음 증발잔분 제거장치의 시운전을 정지한 뒤 6404C/A Column 내에 순수를 공급하고 Column 내 유체를 Drain하였으며, 16시 55분경 현장에서 모든 인원들이 철수하였음

■ 사고당시 상황

- **(1차 폭발 발생)** 17시 37분경 DCS에서 비정상적인 압력상승 기록과 함께 6404C Column이 폭발음과 함께 폭발하였고, 이에 즉각 소방서에 사고 신고 및 OO산업 내 자위소방대가 출동하여 Column에 용수를 공급하여 냉각 냉각작업을 실시하여 초동조치를 하였음

1차 폭발 이전	구분	6404A	6404B	6404C
	물질	과산화수소+물	물	과산화수소+물
	액위	4.9%	28.9%	0%~14%
	압력	0Bar(g)	0Bar(g)	0Bar(g)
	온도	20℃	15℃	20℃

1차 폭발 직전	구분	6404A	6404B	6404C
	물질	과산화수소+물	물	과산화수소+물
	액위	4.9%	28.9%	7.3%
	압력	0Bar(g)	0Bar(g)	1.59Bar(g)
	온도	20℃	15℃	20.6℃

〈1차 폭발 이전 및 1차 폭발 직전 계측기록 비교〉

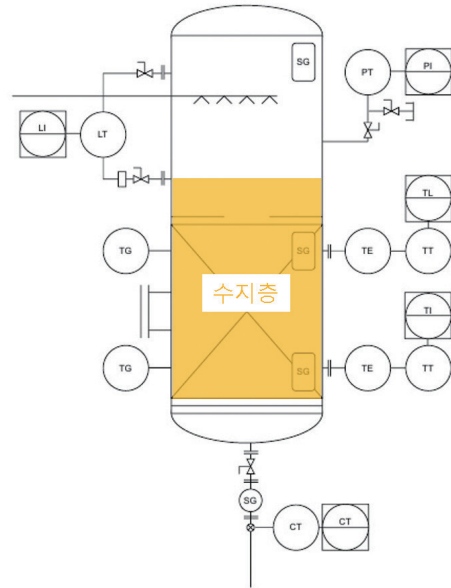
- **(전원공급 차단)** 2차 사고를 우려하여 약 18시경 작업자 B가 해당 공정 내 전원 공급을 차단하였음
- **(6404A 냉각작업)** 18시 50분경 6404A 내부 유체의 온도를 낮추고 희석시켜주기 위해 작업자 C가 현장 용수 사용 라인에 고압호스를 연결하여 6404A Column 상부로 용수를 공급하였음
- **(2차 폭발 발생)** 19시 11분경 6404A Column이 폭발음과 함께 폭발하였음

나. 사고발생 시설분석

■ TOC BED 설계조건 및 사고시점 과산화수소 체류량 분석

과산화수소 잔류량(7%) 계산	
LT 1%당 높이	0.77cm
LT 1%당 부피	3,870cm ³
LT 7% 체적	27090cm ³
LT 7% 질량	34.7872kg (과수용액 60%)
	20.8723kg (순수과수)

수지충전 높이	
수지 충전량	650L
수지 충전 높이	1,293mm



- TOC BED 하부에 타공 스크린을 장착하고 스크린 상부에 수지를 채워서 설비를 운전하는 구조
- DCS 기록 및 설계도 분석 결과 수지층 상부 과산화수소 용액 잔류량은 약 34kg이고 이 중 순수 과산화수소는 약 20kg으로 파악됨

다. 사고발생 물질분석

■ 과산화수소 정제에 사용된 원료 중 메탈이온 분석

● 분석방법

- 기기: 유도쌍플라즈마-질량분석기(ICP-MS, Perkin-Elmer)
- 전처리: 질산을 이용한 마이크로웨이브 분해법

● 분석결과

- 시료 중 금속류의 함량분석 결과(단위 : ppm)

분석시료	나트륨(Na)	철(Fe)	구리(Cu)	크롬(Cr)	납(Pb)	아연(Zn)
공업용수	0.14	2.40	0.58	0.15	불검출	측정불가*
과산화수소	0.23	4.20	5.82	0.18	0.16	3.73
미사용 수지	2.48	25.01	11.37	7.64	불검출	측정불가*
6404B 수지	5.48	24.42	10.91	10.17	불검출	2.81

* 금속류 함량이 분석기기의 측정신뢰범위 이하 미량으로 계측됨

※ 물로 세척하지 않은 6404A/C Column은 더 많은 금속성분이 존재했을 가능성 추정

● 유사사고 분석결과 비교·검토

구분	철(Fe)	크롬(Cr)	비고
OO산업	24,420ppb (24.42ppm)	10,170ppb (10.17ppm)	6404B 내 수지
OO케미칼*	11.64ppb	3.94ppb	사고 후 현장채취

* '18년 2월 28일(수) 전주 완주군 OO케미칼

- '18년 금속성분에 의한 과산화수소 분해반응이 원인이 된 동종사고 사례와 비교하여도 철 성분과 크롬 성분이 각 2,097배, 2,581배 검출되어 사고수지에 함유된 금속성분의 농도가 매우 높았음이 확인됨

라. 사고기록 분석

■ (CCTV 영상분석) 사고현장에 설치 된 CCTV 영상 분석 결과 내부 점화로 인한 폭발로 확인됨

- 폭발 직전 TOC BED Sight class에서 내부 점화로 인한 불꽃 발생
- 폭발 직후 다량의 그을음 발생

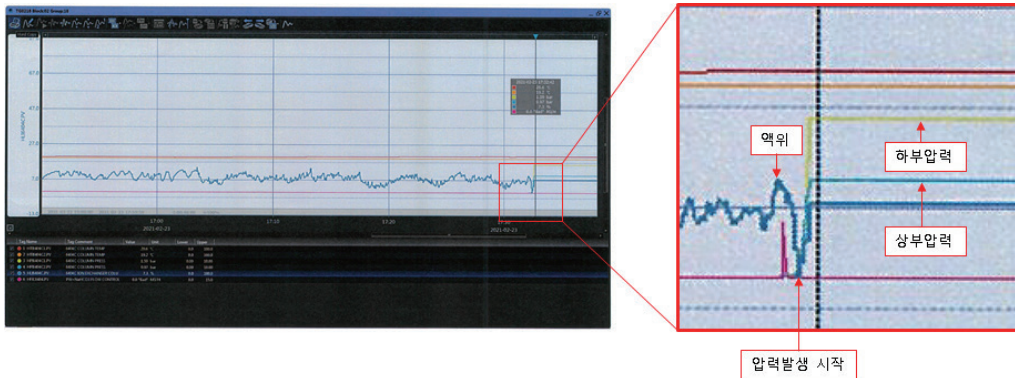


폭발 직전 불꽃 발생



폭발 직후 그을음 발생

■ (DC스트랜드 분석) 제어실 DCS에 기록된 압력, 액위 계측기록 분석



- 내부폭발로 인한 압력계측장치의 압력신호 정지 전 급격한 압력 상승 확인
 - 1차 폭발 이전 유체 유·출입이 없음에도 6404C Column 액위계측 데이터가 0%~14% 범위에서 헤팅증상(불규칙한 측정값 변화 현상)이 있었음
 - 차압식 레벨트랜스미터를 이용하여 액위계측을 하는 설비로 내부 압력변화가 거의 없었던 점을 미루어 과산화수소 분해반응으로 인한 기포발생으로 추정

IV

사고발생 원인분석

가. 사고원인

■ 과산화수소 분해열이 점화원으로 작용 후 폭발

⇒ 분해열이 수지의 발화점을 초과, 사고 원인으로 추정

1 추정원인 사고전개 과정

- ① 과산화수소 분해반응으로 H_2O , O_2 및 분해열 발생
- ② 분해열로 인해 스크린 위에 설치 된 수지층 상부 기화
- ③ 분해열로 인해 수지 상부부터 기화된 수지가 분해반응으로 생성된 O_2 및 Column 내부 공기와 Column 상부에서부터 혼합하여 증기운이 형성
- ④ 기화된 수지의 LEL(Lower Explosive Limit) 이상으로 농도가 높아지면서 점화 가능한 폭발 증기운 형성
- ⑤ 과산화수소 분해반응열로 인한 온도상승 범위가 수지의 발화점을 초과하여 점화 및 내부폭발 발생

2 과산화수소 분해반응 요인

- 농도, 온도, pH, 불순물*(금속, 유기물 등 촉매제) 등의 요인이 과산화수소 분해반응에 영향을 미치는 것으로 보고됨. 각 조건의 조합에 따라 폭발·화재 발생 가능 환경 조성

* 대부분의 물질안전보건자료에서 금속·유기물 등의 접촉을 금지

7. HANDLING AND STORAGE	
Handling	Keep/Store away from clothing, combustible materials. Wear personal protective equipment. Refer to other sections. Never return unused hydrogen peroxide to original container. Contamination may cause decomposition and generation of oxygen gas which could result in high pressures and possible container rupture. Empty drums should be triple rinsed with water before discarding. Utensils used for handling hydrogen peroxide should only be made of glass, stainless steel, aluminum or plastic. Pipes and equipment should be passivated before first use. Use only in well-ventilated areas. Hydrogen peroxide should be stored only in vented containers and transferred only in a prescribed manner.
Storage	Keep containers in cool areas out of direct sunlight and away from combustibles. Provide mechanical general and/or local exhaust ventilation to prevent release of vapor or mist into work environment. Containers must be vented. Keep/Store only in original container. Store rooms or warehouses should be made of non-combustible materials with impermeable floors. In case of release, spillage should flow to safe area. Containers should be visually inspected on a regular basis to detect any abnormalities (swollen drums, increases in temperature, etc.).
Incompatible products	Combustible materials. Copper alloys, galvanized iron. Strong reducing agents. Heavy metals, iron, copper alloys. Contact with metals, metallic ions, alkalis, reducing agents and organic matter (such as alcohols or lipencies) may produce self-accelerated thermal decomposition.

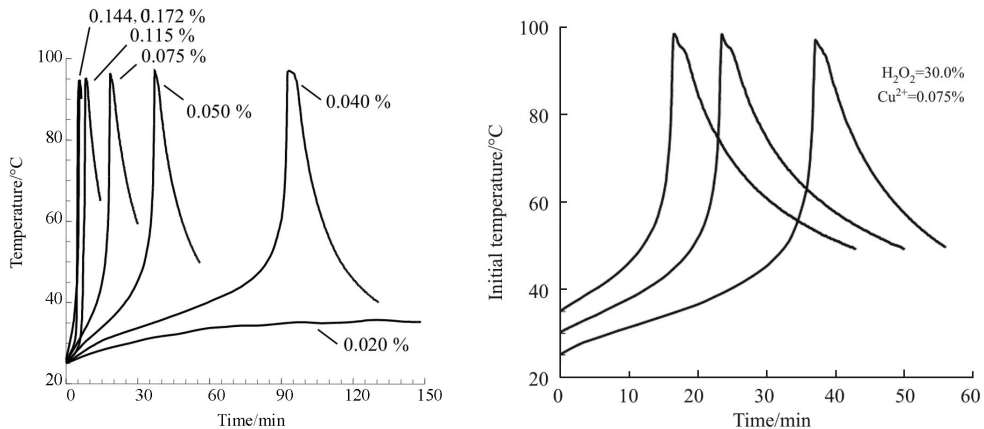
SECTION 7 : Handling and storage

Precautions for safe handling:

Wash hands after handling. Avoid contact with skin and eyes. Contact with metal, dust, or organic material may accelerate decomposition. Prevent formation of aerosols. Follow good hygiene procedures when handling chemical materials. Do not eat, drink, smoke, or use personal products when handling chemical substances. If in a laboratory setting, follow Chemical Hygiene Plan. Use only in well ventilated areas. Avoid splashes or spray in enclosed areas.

〈물질안전보건자료 내 “취급 및 보관” 사항 (Fisher Science, 2014; PeroxyChem, 2015)〉

- 온도 : 과산화수소 용액 온도가 20~100℃ 범위 내에서 10℃ 증가할 때마다 산소(O₂)와 물(H₂O)로 분해되는 속도가 약 2.2배 증가(Eto et al., 2006; PubChem, 2021)
 - 동일 온도 조건일 때, 과산화수소 용액의 농도가 높을수록 단시간 내 급격한 분해반응열 발생
 - 동일 농도 조건일 때, 용액의 초기 온도가 높을수록 빠른 분해반응열 발생



〈Cu 농도(좌) 및 초기 온도 조건(우)에 따른 분해반응열 변화 예(Eto et al., 2006)〉

- 과산화수소 농도 : 과산화수소 용액의 순도에 비례하여 반응속도 증가. 특히, 40% 이상일 경우 폭발 환경 조성 가능성 현저히 증가
 - * 과산화수소 취급·보관을 위한 안정(stable) 농도수준 : 30~50%
 - 과산화수소 용액의 농도가 높을수록 단시간 내 급격한 분해반응열 발생 가능(Jones & Clark, 1999; Shell, 1961)

Concentration of hydrogen peroxide solution (% m/m)	Isothermal volumes of hydrogen peroxide	Adiabatic volumes of oxygen and steam	Adiabatic decomposition temperature (°C)
100	512	6643	996
60	263.3	1672	100
40	163.5	932	100
10	36.6	45	89

〈과산화수소 농도에 따른 단열체적 및 단열분해온도 비교〉

- pH : 산성·중성의 pH 범위에서 반응성은 낮으나 pH가 증가할수록 반응성이 커짐. 특히, pH는 용액의 순도(purity)에 따라 반응에 영향을 미치는 정도가 다름. 즉, 분해반응 속도는 순도와 pH에 비례하여 증가하는 것으로 보고됨(Marzzacco, 2018; Nicoll & Smith, 1955).
- 금속 이온 등 이물질의 존재: 과산화수소에 함유된 불순물(특히 금속 이온)과의 반응에 의한 폭발사고 다수 발생(Eto et al., 2006; Lee et al., 2000).
- 보관용기 부식에 의한 금속물질과 접촉 시 저농도 수준에서도 분해반응 촉진 가능

13.8.5 Hazardous Reactivities and Incompatibilities



Incompatible materials: Zinc, powdered metals, iron, copper, nickel, brass, iron and iron salts, /Hydrogen peroxide solution (>= 30% to <50%)/

Sigma-Aldrich: Safety Data Sheet for Hydrogen peroxide solution. Product Number: 95321, Version 4.19 (Revision Date 06/27/2016). Available from, as of September 29, 2017: <https://www.sigmaaldrich.com/safety-center.html>

▶ Hazardous Substances Data Bank (HSDB)

Ignition on contact with furfuryl alcohol; powdered metals (e.g., magnesium; iron); wood. Violent reaction with aluminum isopropoxide + heavy metal salts; charcoal; coal; dimethylphenylphosphine; hydrogen selenide; lithium tetrahydroaluminate; metals (e.g., potassium, sodium, lithium); metal oxides (e.g., cobalt oxide, iron oxide, lead oxide, lead hydroxide, manganese oxide, mercury oxide, nickel oxide); metal salts (e.g., calcium permanganate); methanol + phosphoric acid; 4-methyl-2,4,6-triazatricyclo [5.2.2.0(2,6)] undeca-8-ene-3,5-dione + potassium hydroxide; alpha-phenylselenoketones; phosphorus; phosphorus(V) oxide; tin(II) chloride; unsaturated organic compounds.

Lewis, R.J. Sr. (ed) Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. 11th Edition. Wiley-Interscience, Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ. 2004. p. 1989

▶ Hazardous Substances Data Bank (HSDB)

Oxidizable materials, iron, copper, brass, bronze, chromium, zinc, lead, silver, manganese [Note: Contact with combustible material may result in SPONTANEOUS combustion].

NIOSH. NIOSH Pocket Guide to Chemical Hazards. Department of Health & Human Services, Centers for Disease Control & Prevention, National Institute for Occupational Safety & Health, DHHS (NIOSH) Publication No. 2010-168 (2010). Available from: <https://www.cdc.gov/niosh/npg>

▶ Hazardous Substances Data Bank (HSDB)

〈과산화수소 물질안전보건자료 반응 위험성 (PubChem, 2021)〉

- 특히, 구리, 크롬, 철, 아연 등은 과산화수소 분해 반응을 촉진시키는 촉매제로 작용하므로 주의 필요(PubChem, 2021)
- 기타 보관 장소 또는 용기내부 먼지, 유기물 등 오염물질에 의해 과산화수소 분해반응이 촉진될 수 있음

Metal ion	Amount added (ppm)	Active oxygen lost in 24 h at 100 °C ^a (%)
None	—	2
Al(III)	10	2
Sn(IV)	10	2
Zn(II)	10	10
Fe(III)	1.0	15
Cu(II)	0.01	24
Cr(II)	0.1	96

^a Hydrogen peroxide not stabilized.

〈금속이온 및 농도에 따른 분해 반응 비교(Jones & Clark, 1999)〉

3 추정원인 적절성 검토

〈 과산화수소 분해열 계산 〉

- $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \dots \Delta H^\circ = +188 \text{ kJ}$
- $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \dots \Delta H^\circ = -285.8 \text{ kJ}$
- $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \Delta H^\circ = (+188 \text{ kJ}) + (-285.8 \text{ kJ}) = -97.8 \text{ kJ}$
- 과산화수소 물질량 : 34.0147g/mol
- 과수 체류량 : 20.8732kg(34.7872kg, 수용액)
- 20.8732kg의 몰수 : 600.0253mol
- $600.0253 \times -97.8 \text{ kJ} = 58682.45 \text{ kJ} (=14025.44 \text{ kcal})$

- 과산화수소 분해반응열(58682.45kJ=14025.44kcal)을 온도로 환산
 - 생성된 H_2O 의 질량 : 10.8096kg(비열 1kcal/kg °C)
 - 생성된 O_2 의 질량 : 9.5981kg(비열 0.24kcal/kg °C)
 - 운전온도 : 약 20°C

〈 분해열에 의한 온도상승 범위 〉

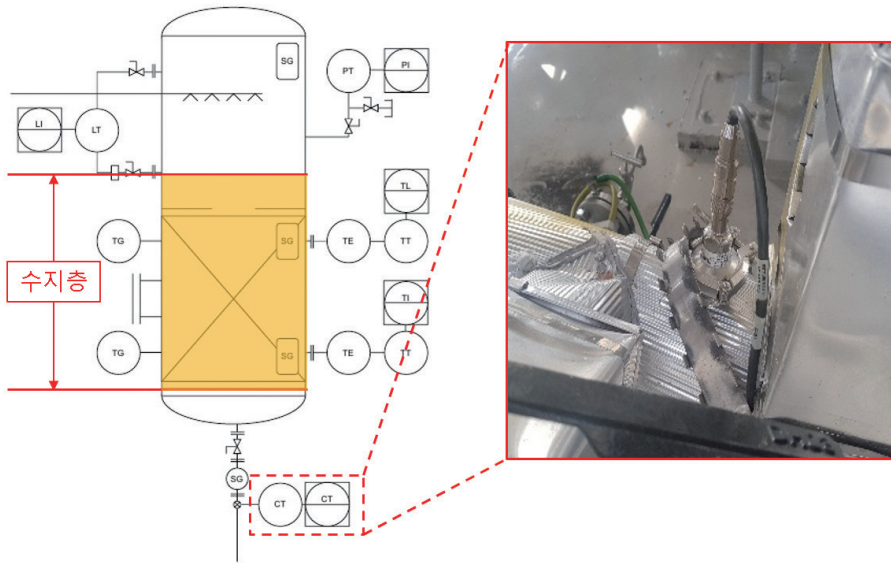
- 과수 분해반응에 의한 생성물(H_2O , O_2)에 균일하게 퍼진다는 가정
 - ▶ $\Delta^\circ \text{C} = \frac{14025.44 \text{ kcal}}{10.8096 \text{ kg} \times 1 \text{ kcal/kg}^\circ \text{C} + 9.5981 \text{ kg} \times 0.24 \text{ kcal/kg}^\circ \text{C}} = 1069.57^\circ \text{C}$
 - ▶ $1069.57^\circ \text{C} + 20^\circ \text{C} = 1089.57^\circ \text{C}$
- 과수 분해반응에 의한 생성물(H_2O , O_2) 및 수용액 전체에 균일하게 퍼진다는 가정
 - ▶ $\Delta^\circ \text{C} = \frac{14025.44 \text{ kcal}}{25.1891 \text{ kg} \times 1 \text{ kcal/kg}^\circ \text{C} + 9.5981 \text{ kg} \times 0.24 \text{ kcal/kg}^\circ \text{C}} = 510.15^\circ \text{C}$
 - ▶ $510.15^\circ \text{C} + 20^\circ \text{C} = 530.15^\circ \text{C}$

- TOC BED에 사용된 수지의 발화점은 500°C로 균일하게 온도가 퍼진다는 가정하에도 530.15°C~1089.57°C까지 온도가 상승 할 수 있어 과산화수소 분해반응에 의한 분해열이 점화원으로 작용
 - TOC BED 내 압력상승으로 분해반응이 정지된다 하더라도 국부적으로는 수지의 발화점 이상까지 온도가 상승 할 수 있음
 - 물질의 발화점은 압력과 산소농도에 반비례하기 때문에 고압 및 고농도 산소가 형성된 조건을 고려할 때 실제로 500°C보다 낮은 온도에서 점화되어 폭발 추정됨

나. 기타 추정원인 1

■ TOC BED 하부에 설치 된 전도도 트랜스미터가 전기적 점화원으로 작용 후 폭발
⇒ 전원(개폐기)차단으로 점화 가능성 낮음

1 전도도 트랜스미터 설치 위치



〈 전도도 트랜스미터 〉

- 측정하려는 용액 내에 이온농도가 증가 할수록 용액의 전기전도도가 비례하여 증가하는데 용액속에 존재하는 이온농도를 측정하기 위해 설치
 - ▶ 전도도는 용액 중 이온의 세기를 나타내는 척도로 저항의 역수로 나타냄
- OO산업은 이온교환수지 치환 공정에서 N-1(OO% WT)를 Feed 및 Washing하는 과정에서 전도도를 측정

2 추정원인 사고전개 과정

- ① 과산화수소 분해반응으로 H_2O , O_2 및 분해열 발생
- ② 분해열로 인해 스크린 위에 설치 된 수지층 상부 기화
- ③ 분해열로 인해 수지 상부부터 기화된 수지가 분해반응으로 생성된 O_2 및 Column 내부 공기와 Column 상부에서부터 혼합하여 증기운이 형성
- ④ 기화된 수지의 LEL(Lower Explosive Limit) 이상으로 농도가 높아지면서 점화 가능한 폭발 증기운 형성
- ⑤ TOC BED 하부 배관에 설치된 전도도 트랜스미터가 실링 불량 및 압력으로 일부 가연성 증기운이 내부로 침투 후 전기불꽃에 의한 점화 발생
- ⑥ 전기불꽃에 의한 점화로 폭발 발생

3 추정원인 적절성 검토

- 전도도 트랜스미터에서 점화가 되었다면 Bottom head 및 하부 배관에서부터 폭발이 전개되어야 하나 실제 폭발은 수지층 상부인 Mid shell 상단~Top head에서 전개됨
- CCTV 영상에서 Mid Shell 상단에 설치 된 Sight class에서 불꽃 확인
- 2차 현장조사 결과 6404C TOC BED 1차 폭발 후 6404A 2차 폭발 전 공정 내 작동전원 모두 차단한 것으로 확인됨(개폐기 차단)
- 개폐기가 차단된 상태에서 전기불꽃에 의한 점화는 불가능

다. 기타 추정원인 2

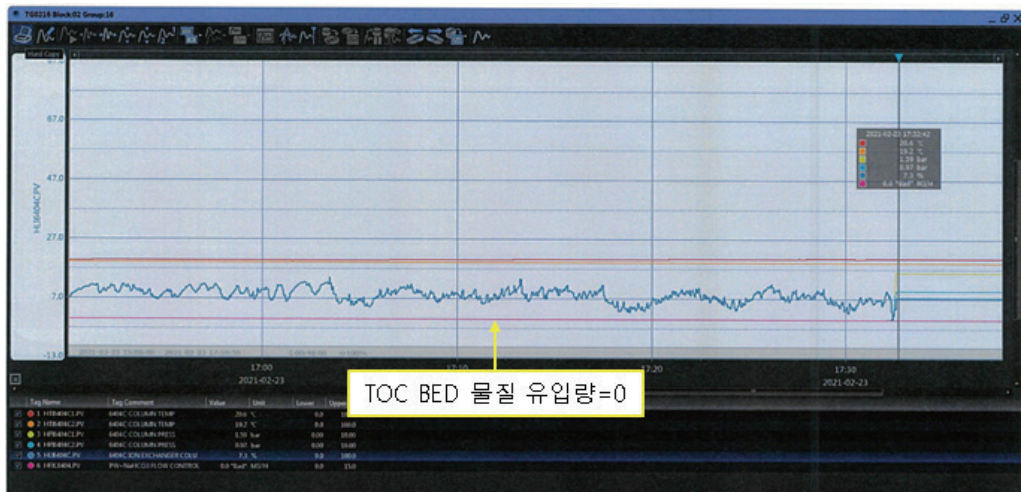
- 유체의 흐름에 의한 정전기가 점화원으로 작용 후 폭발
⇒ 폭발 시점에 물질 유입이 없어 정전기에 의한 점화 개연성 낮음

1 추정원인 사고전개 과정

- ① 과산화수소 분해반응으로 H_2O , O_2 및 분해열 발생
- ② 분해열로 인해 스크린 위에 설치 된 수지층 상부 기화
- ③ 분해열로 인해 수지 상부부터 기화된 수지가 분해반응으로 생성된 O_2 및 Column 내부 공기와 Column 상부에서부터 혼합하여 증기운이 형성
- ④ 기화된 수지의 LEL(Lower Explosive Limit) 이상으로 농도가 높아지면서 점화 가능한 폭발 증기운 형성
- ⑤ 정전기에 의한 점화로 폭연 발생

2 추정원인 적절성 검토

- DCS 트렌드 분석 결과 6404C TOC BED 1차 폭발 시점에 전단에서 공급되는 유체 (물질)은 없었음



- 물질 유입이 없었으므로 정전기가 축적된 외부 물질 유입유동에 의한 정전기도 없었음

V

사고예방대책

가. 기술적 대책

- TOC BED 외부 냉각자켓 설치 또는 전단에서 공급되는 과산화수소 공급라인에 냉각설비를 설치 필요
- 금속 이온 농도가 낮은 이온교환수지로 변경하고, TOC BED 내 설치 전 과산화수소와의 이상분해 반응 등 안전성 검증을 위한 테스트 진행 필요
- PLC에 연결되어 있는 제어장치를 DCS 컨트롤 시스템에 연결하여 제어실에서 근무자가 상시 모든 밸브를 조작 할 수 있도록 변경하여 안전관리 능력 강화
- 안전밸브 및 파열판 제작 시 잠재위험 요소를 모두 고려한 Case study를 실시하여 적정 배출용량을 가진 안전밸브 및 파열판 설치
- 안전운전을 고려한 설비의 운전절차 개선 검토
 - 수동 조작으로 공정 정지 시 PW(순수)가 자동 Rinsing 되도록 하는 방법 등 설비가 계속 안전한 상태로 유지될 수 있도록 개선 검토

나. 인적요인에 대한 대책

- 공정 간소화로 오조작으로 인한 사고예방
 - TOC BED 3기 중 2기는 운전하고 1기는 재생되는 운전절차를 개선하여 TOC BED를 2기로 줄이고 1기는 운전, 1기는 재생하는 공정으로 변경하여 오조작 사고예방
 - ※ TOC BED 3기 중 재생되는 TOC BED를 변경할 때 마다 복잡한 조작절차를 거쳐야 하여 오조작으로 인한 사고가 발생 할 수 있음
- 비상조치계획에 대한 안전교육을 강화하고, 인적오류에도 사고를 예방할 수 있도록 안전장치를 설치하고 인터락 로직 구성

다. 관리적 대책

- 안전운전절차서 보완
 - 시운전 이후 안전운전절차서 작성을 계획하고 있어 시운전 시 안전사고에 대비한 안전운전 절차서는 없었음, 이에 시운전 시 화학사고에 대비한 안전운전절차서 마련 필요
 - 안전운전절차서 작성 시 일시 공정 Stop 등 다양한 비정상 운전상황에 대비한 조치사항을 고려하고 화학사고에 대비하여 수동조작에 대한 내용 추가 필요
- 설비 변경사항에 대한 위험성평가
 - 수지변경 등 운전조건 변경사항 발생 시 공정 위험성평가 및 변경요소 관리 필요
- 공정 일시중단 위기관리
 - Emergency Shut down 또는 수동조작으로 공정을 일시 중단할 경우, 공정이 안전한 상태가 될 수 있도록 Control valve의 Failure position 등 공정조건 설정 변경 검토

참고
1

유사 사고사례

가. 전북 완주 과산화수소 농축공정 폭발사고

발생일시	2018년 2월 28일
사고장소	전북 완주군 OO케미칼
피해내용	TOC BED 및 부속설비 파손
사고내용	과산화수소 농축공정 운전 중 과수에 포함된 TOC*를 제거하는 TOC BED가 과산화수소 이상분해반응으로 인한 압력상승으로 파열 및 화재발생 * Total organic carbon
사고원인	TOC BED 내 이온교환수지가 가연물로 작용하고, 부식된 탱크 내 용출된 철 이온이 과산화수소와 반응하여 분해반응 시 발생한 대전(유동, 마찰, 분출)에 의한 정전기 발생이 복합적으로 작용되었을 것으로 추정

나. 경기 안산시 염소가스 누출사고

발생일시	2017년 9월 27일
사고장소	경기 안산시 OO플렉스
피해내용	경상 34명
사고내용	PCB 식각공정에서 유압펌프를 작동시킨 뒤 작업자 이탈로 과산화수소 Overflow 발생, Overflow된 과산화수소가 염산 공급탱크로 유입되어 염소가스 유출로 근로자 23명 병원 후송
사고원인	잔류 염산과 과산화수소 시료 분석, 반응열량 측정 반응시험을 통해 염산과 과산화수소 용액 혼합 및 염소가스 생성 검증

참고 2

참고문헌

1. Eto, I., Akiyoshi, M., Matsunaga, T., Miyake, A., Ogawa, T. Influence of heavy metal ion on the thermal explosion of hydrogen peroxide. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2006; 85(3): 623-627.
2. Jones, C.W., Clark, J.H. Chapter 1. Introduction to the Preparation and Properties of Hydrogen Peroxide : In Application of Hydrogen Peroxide and Derivatives. The Royal Society of Chemistry. UK. 1999. p. 1-36.
3. Lee, H.B., Park, A-H., Oloman C. Stability of hydrogen peroxide in sodium carbonate solutions. 2000 TAPPI Journal of Peer Reviewed Paper. 2000: 1-12.
4. Marzzacco, C. The effect of a change in the catalyst on the enthalpy of decomposition of hydrogen peroxide. Chem 12 News 2008: 12-13.
5. Nicoll, W.D., Smith, A.F. Stability of diluted alkaline solutions of hydrogen peroxide. Industrial and Engineering Chemistry. 1955; 47(12): 2548-2554.
6. PubChem. 2021. Hydrogen peroxide (compound). Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hydrogen-peroxide#section=Autoignition-Temperature> (accessed 7 June 2021)
7. Salem, I.A., El-Maazawi, M., Zaki, A.B. Kinetics and mechanisms of decomposition reaction of hydrogen peroxide in presence of metal complexes. International Journal of Chemical Kinetics. 2000; 32(11): 643-666.
8. Shell Chemical Corp. Concentrated hydrogen peroxide. Summary of Research data on safety limitation. 1961.
9. Leicester, Henry M. Germain henri hess and the foundations of thermochemistry. The journal of chemical education 28(11): 581-583. 1951
10. CCPS(Center for chemical process safety). Guidelines for engineering design for process safety. John Wiley & Sons Inc.

○ 작성

- 박춘화 연구관(화학물질안전원 사고대응총괄과)
- 김병훈 연구사(화학물질안전원 사고대응총괄과)
- 박지훈 연구사(화학물질안전원 사고대응총괄과)

○ 검토 :

- 화학물질안전원 사고대응총괄과
- (자문위원) 신동일 명지대학교 교수
- (자문위원) 유병태 한국교통대학교 교수
- (자문위원) 정찬문 연세대학교 교수
- (자문위원) 장창봉 (주)세이프티아 소장
- (자문위원) 이향직 알파안전(주) 부장

발행일 : 2021년 12월

발행인 : 환경부 화학물질안전원장 조은희

펴낸곳 : 환경부 화학물질안전원 사고대응총괄과

환경부 화학물질안전원

충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 오송생명11로 270

홈페이지 : <http://nics.me.go.kr>

본 사례는 국내에서 발생한 화학사고 조사·분석을 통해 동종 사고의 재발방지를 위해 교육용 자료 등으로 작성한 참고자료로 사고와 관련한 민형사상 판단근거로 삼을 수 없음을 알려드립니다.