



축열식 소각로의 화재 · 폭발 사고원인 규명 연구

†이근원 · 마병철* · 황순용*

한국산업안전공단 산업안전보건연구원, *한국산업안전공단 전남동부지도원
(2007년 8월 21일 접수, 2007년 11월 7일 채택)

A Study on Fire and Explosion Accident Cause in Regenerated Thermal Oxidizer

†Keun-Won Lee · Byung-Chol Ma* · Soon-Yong Hwang*

Occupational Safety & Health Institute, Daejeon 305-380, Korea

*Occupational Safety and Health Agency, Yeosu City, Korea

(Received August 21 2007, Accepted November 7 2007)

요 약

축열식 소각로에서 화재폭발 사고보고서가 있었다. 본 논문은 수지 재처리공정에서 축열식 소각로의 사고원인을 조사하였다. 실험은 인화점 시험기, 폭발한계장치, 자동발화 시험기, 가스크로마토그래프를 사용한 물리화학적 특성과 열안정성시험기 활용한 열안정성을 분석하였다. 축열식 소각로를 가동하는 공정의 사고예방을 위해 화재폭발 사고원인을 규명하였다.

Abstract – There has been a report of fire and explosion accident in regenerated thermal oxidizer (RTO). This paper was to investigate accident causes of RTO in the resin re-treatment process. The experiments carried out physicochemical properties and thermal stability analyses by using flash point tester, flammable range apparatus, autoignition tester, GC/MSD and thermal screening unit. We inferred causes of fire and explosion from the regenerated thermal oxidizer to prevent an accident of its process.

Key words : Fire and explosion, Regenerated Thermal Oxidizer(RTO), Accident Causes

I. 서 론

1970년대 정부의 중화학공업 육성책으로 울산, 여수 지역을 중심으로 화학산업이 계속적으로 발전하여 왔다. 이들 화학공장 설비들의 노후화와 대기오염 물질의 배출량 증가에 따라 환경파괴의 심각성이 높아지면서 대기오염 물질의 배출에 대한 규제가 강화되고 있다. 따라서, 많은 사업장들이 대기오염 물질의 배출량 저감을 위하여 대기오염 방지시설을 신설하거나 기존 설비의 교체 및 증설을 추진하고 있다. 그러나, 안정성이 확보되지 않은 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 저감설비 등 소각방식의 대기오염 방지설비를 설치하는 경우에는 화재 폭발사고의 잠재 위험성이 증가하고 있다. 또한, 대부분의 대기오염 방지설비는 대규모의 위험물질 저장탱크나 이들을 원료로 사용하는 공정시설과 연계되어 있기 때문에 소규

모의 화재 및 폭발사고가 근로자는 물론 인근 주민 또는 환경에까지 피해를 일으키는 중대산업사고로 발전될 수 있다[1,2].

미국에서는 1969년 대기정화법에 의해 VOCs 규제를 시작하였으며, 유럽공동체(EU) 1984년 “산업으로부터의 대기오염 저감”에 관한 법령을 공포하고 가맹국에 VOCs 규제법을 입법화하였다. 국내에서는 울산, 여수 등 석유화학공장이 밀집되어 있는 지역에 환경정책기본법에 의거 특별대책 지역으로 지정·관리하고 있으며, 1997년 7월부터 VOCs 배출에 대한 규제를 하고 있다. 국내외적으로 환경규제가 강화됨에 따라 위험물질을 저장하거나 취급하는 공정시설 밖으로 위험물질의 배출이 완전히 봉쇄되어 공정내의 압력상승 요인이 될 수 있다. 소각설비 설치에 따라 점화원이 상존하게 되었고 배출설비의 그룹화로 화재 및 폭발 시 피해확대 등 안전성측면에서 불리한 환경이 되고 있다[1].

2006년 5월에 ABS와 PS 수지를 후가공 처리하는 (주)00tech의 축열식 소각로(Regenerated Thermal

†주저자:leekw@kosha.net

Oxidizer, RTO)에서 화재 폭발사고가 발생하였다[2]. RTO 설비는 대기환경오염물질을 포집하여 연소기에서 연소시켜 처리하는 공해방지 시설로서, 사고발생 후 산업안전공단에서 사고조사를 수행하였고, RTO 설비 하단에 응축되어 있는 응축물질에 기인하여 폭발사고가 발생한 것으로 추정하였다. 사고시나리오는 RTO 설비 하단의 응축물질이 화재로 가열되면서 발생한 가연성 가스가 폭발범위를 형성하여 화염이나 복사열 등 집화원에 의하여 폭발하였다는 조사 보고가 있었다[3-6].

따라서, 본 연구에서는 RTO 설비의 과학적인 근거에 의한 화재 폭발 사고원인을 규명하고 안전성을 확보하기 위하여 (주)00 Tech의 수지 후처리 공정을 선정하였다. 연구대상 공정에 대해 산업안전공단의 협조로 RTO 설비의 응축물질을 직접 채취하였으며 공단의 사고조사 보고서에서 추정된 화재폭발 원인조사를 토대로 실험분석 항목을 선정하였다. 실험은 인화점시험기, 폭발한계 측정장치, 자동발화 시험기, 가스크로마토그래피 및 열안정성 시험기 등의 실험 장비를 이용하여 물리화학적 특성 및 열안정성 분석 하였다. 이들 분석결과를 바탕으로 화재·폭발사고 사고원인 규명을 통해 RTO 설비의 안전성 확보로 동종재해를 예방하고자 하였다.

II. 사고공정의 개요

본 연구에서 선정된 사고공정은 Y시 소재하는 (주)00Tech의 RTO(Fig. 1 참조) 배관설비에서 화재폭발사고가 발생한 설비이다. 이 설비는 00(주)에서 생산된 ABS, PS 수지를 후가공 처리하는 공정으로서 2005년 9월부터 공장을 가동하고 있다. 공장내 생산설비 설치시 공정중에서 발생된 흙 등이 근로자에게 폭로되는 것을 예방하기 위하여 압출공정에 국소배기장치 및 RTO 설비를 설치하여 사용하고 있었다. 2006년 5월 23일 11:00시경 작업자가 RTO 설비 내부 하단의 화재로 배관라인 및 설비에 온도가 상승한 것을 발견하고, RTO

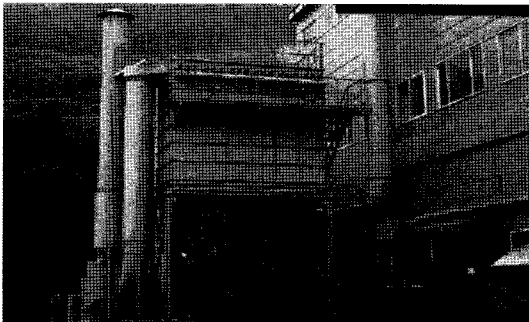


Fig. 1. Outline of RTO facilities.

설비에 설치된 버너(Burner)를 끄고, 공급되는 가스의 양을 줄이기 위하여 송풍기 속도를 6단에서 3단으로 낮추어 운전하였다. 그러나, 13:40분경 RTO 설비가 화재와 함께 폭발사고가 발생되었다. 이 사고로 인명 피해는 없으나, 폭발시 발생된 압력에 의해 국소배기용 덕트에 설치된 응축물 수집기(trap)의 용접부가 터지면서 공장동 유리창 등이 파손되었다. 사고원인은 RTO 설비 하단은 공정에서 발생된 흙의 응축물질이 화재로 가열되면서 발생된 유증기에 의해 폭발범위 내에서 RTO 설비의 점화원(화염, 복사열 등)에 의해 폭발이 일어난 것으로 추정하고 있다.

III. 실험

3.1. 시료

시료는 사고당시 사고원인 추정물질로서 RTO 설비 하단의 응축물질로 국소배기용 덕트(배관)에 설치된 응축물 수집기 등(Trap: 내용적 약 100 l)에서 직접 채취하였다. 채취된 시료는 현장에서 저온 상태로 시료 채취용 유리병에 밀봉하여 실험실로 옮겼다. 이 중 RTO 설비 전단에 설치된 수집기에서 채취한 물질을 대상으로 실험을 수행하였다. 시료는 상온 이하에서 응고되고 상온 이상으로 온도를 가할 경우 약 35°C부터 액상으로 변하였다. 액상인 상태로 실험이 필요한 경우는 건조기를 이용하여 50°C 이상으로 가열한 후 시험을 수행하였다.

3.2. 실험장치 및 방법

인화점 실험은 인화점이 80°C일 경우 주로 사용하는 클리브랜드식 개방식 인화점 시험기(Tanaka, JP)를 사용하여 측정하였다. 측정방법은 약 80 ml의 시료를 시료컵에 넣고, 매분 5.5°C±0.5°C의 속도로 서서히 가열하면서 2°C마다 시험불꽃을 시료컵 위로 통과시키면서 시료 증기에 인화하는 최저 온도를 측정하였다. 인화점에서 어떠한 가연성 가스가 발생하여 인화되는지를 알아보기 위하여 TDS(Thermal Desorption System)와 GC/MSD(GERSTEL, Germany)를 이용하여 분석하였다. 시험시료를 TDS(Thermal Desorption System)에 넣고 190°C에서 발생하는 가스를 GC/MSD를 통해 분석하였다. 분석조건은 Table 1과 같다.

폭발한계 측정 실험은 폭발한계시험장치(Chitworth Technology, UK)를 사용하여 수행하였고 시험방법은 특정온도에서 진공이 걸린 5 l의 유리 플라스크에 시료를 주입하여 기화시킨 후 다시 공기를 1기압까지 서서히 주입하여 gas와 공기의 혼합가스를 형성한 후 전

Table 1. Operating conditions of GC/MSD.

Classification	Operating conditions
System	
Gas chromatography	Hewlett Packard 6890N
Detector	Agilent 5983N MSD (mass selective detector)
Capillary column	DB-624 (0.32 mm×1.8 μm×60 m)
Operating condition	
Injection mode	Split (20:1)
Injection volume	0.5 ul
Carrier gas	He 1.2 ml/min
Electric energy	70 eV
Resulting EM voltage	1670
Database for searching	Wiley 138 Library

극간에 고압전류(15 kV, 30 mA)를 흘려 보내 방전시키면서 폭발이 되는지를 육안으로 판단하는 것이다. 이때 폭발의 유무는 화염의 성장(Propagation)으로 판정하는데 화염의 성장(Propagation)이 플라스크내에서 위쪽이나 바깥쪽으로 진행되어 플라스크벽(또는 13 mm 이내)까지 도달할 경우 폭발이 발생하였다고 간주하였다.

자연 발화점이란 외부의 점화원이 없이 열에 의해 가연성물질의 연소가 시작되는 최저온도를 말한다. 자연 발화점시험에 사용된 자연 발화점시험기(Petrotest ZPA-3, Germany)는 발화점을 자동 검출하는 장비로서 시험은 가열로(Furnace)안의 200 ml 삼각플라스크(Conical flask)를 넣고 서서히 가열하면서 일정 온도마다 12방울(Drops)씩 떨어뜨려 불꽃이 발생하는 온도를 측정하였다.

열안정성(Thermal screening unit) 실험은 영국에서 개발한 열안정성 시험기(HEL, UK)는 온도 프로그램에 따른 화학물질의 물리적 성질을 온도의 함수로 측정하는 열분석 장치의 일종이다. 열안정성 시험기의 온도 프로그램은 가온 및 등온조건으로 프로그램하게 된다. 열안정성 시험기를 이용하여 얻을 수 있는 측정 데이터는 오븐(Oven)의 온도에 따른 시료의 온도변화, 압력변화, 안정도(stability), 시간당 온도상승률이며, 측정된 데이터를 이용하여 온도 및 압력상승속도 등을 계산할 수 있다. 시험은 물질(Sample)을 시험셀(Test cell)에 넣고 시험셀(Test cell)을 다시 가열오븐(Heating oven)에 넣고, 온도를 25°C부터 420°C까지 5°C/min의 승온속도가열하면서 물질(Sample)의 온도 및 압력변화를 분석하였다.

IV. 결과 및 고찰

4.1. 인화점 분석 결과

시험물질에 대하여 클리브랜드 인화점시험기를 사용하여 인화점을 측정한 결과 Table 2와 같이 190°C (±1.5°C)에서 인화되었다. 시험결과는 시험물질이 비록 65°C 이하의 인화점을 갖는 산업안전보건법에 의한 인화성물질은 아니지만 높은 온도(약 190°C 이상)에서 인화되는 물질이고 사고보고서의 추정대로 RTO 설비에서 화재가 발생한 후, 열원(화재)에 의해 약 190°C 이상으로 가열되면서 가연성가스를 발생시켜 폭발범위를 형성할 수 있을 것으로 사료된다.

4.2. GC/MSD 분석 결과

인화점 시험결과로부터 시험물질이 약 190°C 부근에서 기화(Vaporization)되었고 그 기화된 가연성가스가 공기와의 연소범위를 형성하여 점화가 일어난다는 것을 알 수 있었다. 이때 발생하는 가연성가스의 성분을 알아보기 위하여 GC/MSD(GERSTEL, Germany)를 사용하여 분석하였다. 분석결과 190°C~200°C에서 수 십개의 가스 피크가 발생하였는데 각각의 피크 중 비교적 신뢰도가 높은(Library와 약 90% 이상의 일치율을 보이는 피크) 피크를 정성분석 한 결과 Table 3과 같이 나타났다. 이런 시험결과로부터 시험물질이 190°C 이

Table 2. Results of flash point.

Classification	Run 1	Run 2	Run 3	Flash point	Standard dev.
Flash point measured	190°C	192°C	190°C	190°C	1.5°C

Table 3. Analysis results of samples.

	Materials	Quality (%)	Peak area (%)	Cas No.
1	Naphthalene	93	4.75	91-20-3
2	Naphthalenedicarbonitrile	91	4.61	613-46-7
3	Benzene	95	2.03	71-43-2
4	Hexadecanoic acid	97	1.27	57-10-3
5	Pentadecanenitrile	95	0.98	18300-91-9
6	BENAZOL P	98	0.87	2440-22-4
7	Butane	98	0.86	106-97-8
8	BISPHENOL	94	0.79	80-05-7

※상기 결과는 시료를 190°C~200°C로 유지한 후 발생된 피크임

Table 4. Lower flammable limit of samples with molecular weight.

Amount of sample (ml)	Density (g/cm ³)	Molecular weight estimated (g/mol)	LFL (%)
0.425	1.12	50	7.24
		100	3.62
		150	2.41
		200	1.80

상으로 가열되면서 Table 2의 성분들로 구성된 가연성 가스를 발생시키고 폭발범위를 형성한 후, 점화원에 의해 화재·폭발이 발생된 것으로 판단된다.

4.3. 폭발한계 분석 결과

시험물질의 폭발 하한계를 측정하고자 Table 4과 같이 밀도가 1.12 g/cm³(23°C)인 시험물질의 분자량을 50 g/mol~200 g/mol(GC에서 검출된 성분의 분자량이 이 범위에 존재함)으로 가정하였다. 이때의 결과 값은 190°C(시험물질의 인화점)에서 발생한 가스의 성분에서만 유효하다. 시험물질의 분자량을 50 g/mol로 가정하면 폭발하한계(190°C)는 7.24%이고 분자량이 200 g/mol인 경우는 폭발하한계(190°C)는 1.80%이었다. Table 4에서 보는 바와 같이 분자량이 증가할수록 폭발 하한계값이 낮아지지만 본 실험에서 사용된 시료가 복합 혼합물로서 단일 물질에 의한 분자량의 영향은 상관관계가 없는 것으로 사료된다. 이런 결과로부터 추정할 수 있는 것은 열원에 의하여 인화점 이상에서 시험 물질이 기화되고 공기와의 혼합가스를 형성한 후, 점화원에 의해 폭발이 일어날 때의 가연성 가스의 농도가

Table 5. Results of auto ignition temperature(AIT).

Classification	Run 1	Run 2	AIT
AIT measured	388°C	386°C	385°C

1.80%부터 7.24%이었다. 즉, 응축물에 의한 가연성 가스 발생하여 폭발범위가 형성되고 점화원에 의해 폭발하였다는 추정은 충분히 타당성이 있다고 사료된다.

4.4. 자연발화점 분석 결과

화염과 같은 외부점화원이 없는 상태에서 복사 등의 전열에 의한 축열로 인한 시험물질의 자연발화 여부를 평가하기 위하여 발화점시험기(Petrotest, Germany)를 사용하여 자연발화점을 측정하였다. 그 결과 시험물질의 발화점은 Table 5와 같이 각각 388°C와 386°C로 측정되었다. DIN 51794에 따르면 발화점은 5°C 단위 이하의 절삭하므로 이 시료의 발화점은 385°C가 된다. 이러한 결과는 시험물질이 복사열에 의해 385°C 이상으로 가열될 경우 열분해(Thermal decomposition)등으로 발생된 가연성가스와 공기의 혼합가스가 외부의 점화원(화염 등)없이도 스스로 착화, 연소할 수 있음을 추정할 수 있다.

4.5. 열안정성 분석 결과

Fig. 2은 시험셀(Cell)에 시험물질을 넣고 시험한 결과이고 Fig. 3은 시험셀(Cell)에 아무것도 넣지 않은 대조군(Reference)의 결과이다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 가열오븐(Heating oven)의 증가에 따라 시험물질의 온도의 증가 추이는 선형적으로 증가하였다. 외부에서 열을 가해 시험물질의 온도를 300°C 이상으로 올려도 분

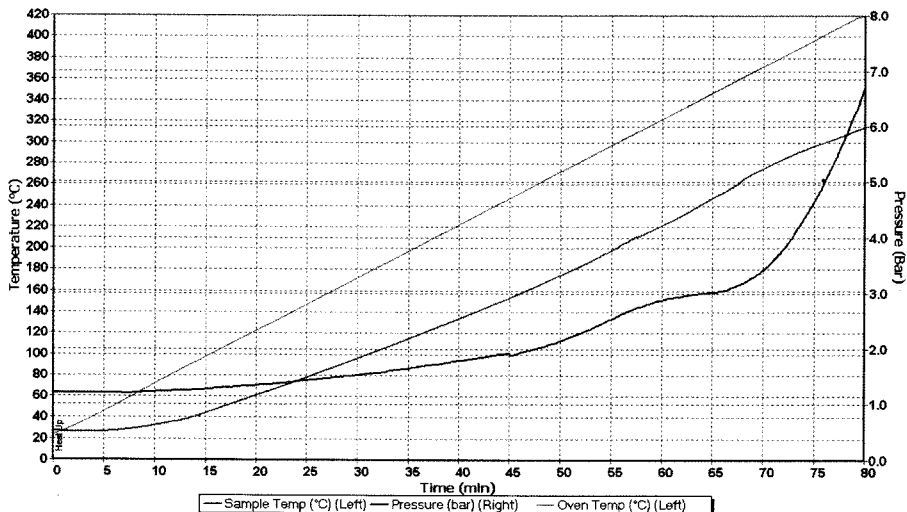


Fig. 2. Results of test samples of thermal screening unit.

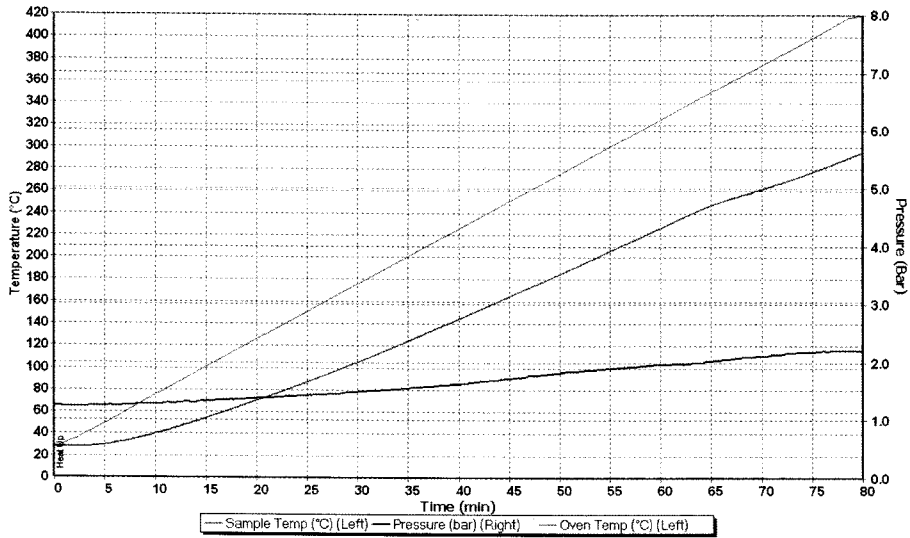


Fig. 3. Results of blank sample of thermal screening unit.

해열(Decomposition heat)로 인한 발열(Exothermic)현상은 나타나지 않았다. 이는 비교적 열적으로 안정하다고 말할 수 있다. 그러나, 시험물질의 온도가 250°C부터 300°C까지 증가되면서 압력이 3.0 Bar에서 약 6.7 Bar 까지 크게 상승하였다. 이러한 압력상승의 원인은 온도 증가로 인해 시험물질로부터 발생된 가스가 밀폐된 공간에서 온도증가에 따라 급격하게 압력이 증가한 것으로 볼 수 있다. 이런 실험결과는 만약 시험물질이 밀폐된 공간에서 가열된다면 그 자체의 압력상승으로 인해 밀폐계 폭발이 일어날 수 있을 것으로 판단된다.

4) 열안정성 시험결과 300°C으로 시험물질을 가열할 경우 분해열로 인하여 자체적으로 발열하는 현상은 보이지 않았다. 시험물질의 온도가 250°C 이상부터 급격한 압력상승을 볼 수 있었는데 300°C까지 샘플을 가열하였을 때 6.7 Bar까지 압력이 상승하였다.

이상과 같은 분석 결과로부터 RTO 설비의 하단 축출물의 온도가 190°C 이상이 될 때까지 가열되면서 발생된 가연성 가스가 폭발하한계 이상으로 혼합가스를 형성하여 불꽃 등에 의해 점화되어 폭발이 발생한 것으로 추정할 수 있다.

V. 결 론

본 연구는 RTO설비에서 발생한 폭발사고에 대한 사고원인을 규명하기 위하여 인화점시험기, 폭발하한계측정장치, 자동발화 시험기, 가스크로마토그래피 및 열안정성 시험기 등을 이용한 실험 분석결과를 근거로 사고원인 추정 결론은 다음과 같다.

1) 시험물질은 인화점 190°C 이상에서 점화원(불꽃)에 의해 점화될 수 있는 물질이었다. 인화점 부근(190°C~200°C)에서 인화된 가스는 성분 분석 결과 아크릴로 니트릴 및 벤젠 등과 같은 가연성 가스였다.

2) 인화점에서 발생한 가스가 공기와의 혼합가스를 형성할 경우 시험물질의 분자량을 50 g/mol로 가정하면 폭발하한계(190°C)는 7.24%이고 분자량이 200 g/mol인 경우는 폭발하한계(190°C)는 1.80%이었다.

3) 발화점을 측정한 결과 385°C의 온도로 시험물질이 가열될 경우 스스로 점화가 일어남을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] 황순용, “대기오염 방지시설의 안전관리 실태분석 및 개선방안”, 명지대학교 박사학위 논문, (2007)
- [2] David A Lewandowski, “Design of Thermal Oxidation Systems for Volatile Organic Compounds”, CRC Press, 295-307, (2000)
- [3] 전남동부지도원, “RTO 설비 폭발사고 조사보고”, 6월(2006)
- [4] 이근원 등, “수지 후처리공정 연소기의 폭발사고 원인규명 연구”, 한국화재소방학회 추계학술발표회 논문집, 220-225, (2006)
- [5] 이근원 등, “폭발사고원인규명을 위한 물질 위험성 평가 보고서”, 기술지원 2006-03, 산업안전보건연구원 화학물질안전보건센터, 61-81, (2006)
- [6] 황순용 등, “RTO 방식 대기오염방지 시스템의 화재·폭발방지에 관한 연구”, 대한안전경영과학회 춘계학술대회 논문집, 215-222, (2007)