

유기 과산화물에 의한 메탄올 폭발 사례 연구
(A case study of methanol explosion by metal hydroperoxid)

원유준

명지대학교 산업공학과

ABSTRACT

1991년 6월 신규 계면활성제 [α -SF]의 제조 공정의 하나인 메탄올 정류탑에 있어서 폭발사고가 발생했다. 폭발 형태는 「폭굉」이었다 라고 판단되어지고 정류탑은 대파되었으며 탑벽 파편은 대강 900m 범위로 비산되었고 사망자 2명, 부상자 13명의 피해를 입었다.

원인물질은 계면활성제의 표백으로 사용하는 메탄올과 과산화수소에 의해 미량 생성한 유기과산화물(Metal Hydroperoxide)에서 정류탑의 운전정지과정 중에 공급액의 0.1%부터 수십%까지 국부적으로 농축되어져 열 폭발을 일으킨 것으로 추정 되어진다.

Keyword : 과산화물, 폭굉, 정류탑, 액상폭발, 과산화수소

I. 서론

1991년 6월 26일(수) 10시 15분경, 라이온(주)千葉(치바) 공장의 신규 계면 활성제 「알파슬폰지방산에스텔염(이하 α -SF 로 축약)」 제조공장의 메탄올 정류탑에 있어서 폭발사고가 발생했다. 폭발의 형태는 폭발파편의 형상, 추정폭발 압력, 정류탑이 국부적으로 파괴 된 것으로 보아 「폭굉」이었다라고 판단되어 진다.

이 폭발사고는 미량인 유기과산화물과 조작 조건이 관여한 특수한 화학폭발로서 원인조사로는 많은 시간과 노력이 소비되었다. 그 결과, 메탄올 정류탑의 운전 정지 과정에서 메틸 알코올 하이드로퍼옥시드(이하 과메탄올로 축약) 액상 농축물이 정류탑 내에 형성되어 열 폭발 했다고 추정 되어진다. 그 사고의 사고 발생 경위와 추정 원인에 대해서 보고한다.

II. 본론

1. 폭발사고의 계황

1.1 사고 발생 상황

1.1.1 발생일시

1996년 6월 26일(수) 10시 15분경

1.1.2 기상 상황

① 날씨 : 맑음, ② 기온 : 28℃, ③ 습도 : 71%, ④ 풍향 : 북북동, ⑤ 풍속 : 2m/s

(이치하라 소방국 제공자료)

1.1.3 사고 발생 장소

라이온(주) 千葉(치바) 공장 α-SF 제조공장



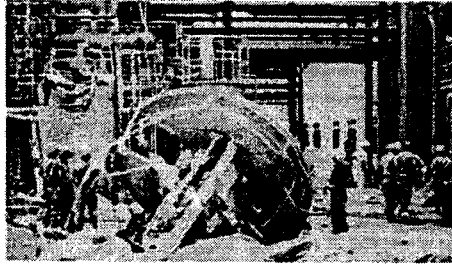
<그림 1> 폭발 후의 정류탑 전경(이치하라 소방국 제공)

1.1.4 폭발상황

메탄올 정류탑(정류단수 65단)의 운전 정지 과정에서 정류탑의 상부(5단 짜부터 26단 짜까지의 약 7m)에서 폭발사고가 발생했다. 정류탑 꼭대기부터 4단 짜까지의 부분은 지상에 낙하하고 5단부터 26단까지가 폭발에 의해 파괴되어져 탑벽 파편은 최대

1.3km 대략 반경 900m의 범위로 비산했다.<그림 1>, <그림 2>

11단부터 17단까지는 크게 파괴되고 27단부터 하부는 남아 있었다. 메탄올 정류탑은 주위 약 50m 범위 안에 있는 창들은 거의 전파되었다.



<그림 2> 낙하한 정류탑 상부(이치하라 소방국 제공)

1.1.5 폭발 위력

① TK 충격 폭발 공학연구소장, 방위대학교 명예교수 竹田仁一씨는 폭발발생 압력의 추정을 의뢰한 결과 아래와 같이 추산되었다.

폭발중양부 : 160kgf/cm² 이상

폭발하부 : 110kgf/cm² 이상

② TNT 환산당량은 주위의 창문의 파괴상황에 의해 10-50kg 이라고 추정되었다.

1.1.6 피해상황

① 안전피해 : 사망자 2명, 부상자 13명(重상자 1명, 中상자 1명, 경상자11명).

② 물질 피해 : 사고발생시설 - 메탄올 정류탑 파괴.

사고발생 사업소 내 - 폭발에 수반한 비산물, 폭광에 의해 319개가 파손.

부근 사업소 - 폭발에 수반한 비산물에 의해 근처 17개 회사에 피해발생.

일반민가 - 특별한 피해보고는 없음.

2. 공정 설비의 개요

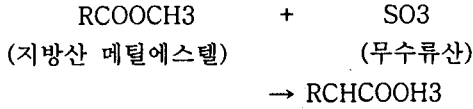
2.1 α-SF 제조 공정의 개요

지방산 메칠 에스테로부터 α-SF을 제조하는 공정은 <그림 3>에 나타난 것과 같이 슬폰화 반응, 표백, 중화, 농축, α-SF로부터 메탄올 정류공정에서 생성된다. 이 공정들은 컴퓨터 제어 아래에서 연속운전 된다.

2.1.1 슬폰화

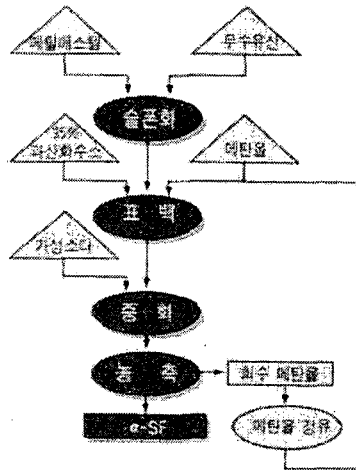
원료유(지방산 메칠 에스테르)와 무수유산(SO₃)을 일정 몰비로서 반응시켜 「알파

슬폰지방산 메틸 에스테(이하 슬폰산으로 축약)를 제조한다.



SO₃H
(알파스폰지방산 메틸에스테)

이 슬폰화 반응은 등몰 반응이지만 에스테 1mol에 SO₃ 2mol이 추가된 중간체를 경유해서 진행하기 위해 에스테 1mol에 대해 약 1.2배 mol의 SO₃을 첨가하여 반응시켜 목표의 반응률을 확보하고 있다.



<그림 3> α-SF 제조공정 Process Flow

2.1.2 표백

슬폰산은 원래의 상태에서는 검은 색조를 띠기 때문에 세제원료로서는 사용할 수 없다. 그 탈색을 위해 35%의 과산화수소물을 2.5%(수분 % 대 슬폰산)와 메탄올을 25%(대 슬폰산)을 동시에 첨가하여 표백한다.

2.1.3 중화

표백 슬폰산은 수산화나트륨 수용액에서 중화되어지고 α-SF 중화 슬러리가 된다.

2.1.4 농축

중화 슬러리에는 표백공정에서 첨가한 메탄올 혹은 물이 포함되어져 있다. 중화 슬러리는 가압 하에서 비점이상으로 가열되어진 뒤, 상압공간에 플래시 증발되어

지는 것에 의해 α -SF 농축액과 메탄올 혹은 물의 증기로 분리되어진다. 증기는 응축되어져 메탄올 약 40%의 메탄올 수용액(이하 회수 메탄올로 축약)이 된다.

2.1.5 메탄올 정류

회수 메탄올은 정류탑에 공급되어지고 정제한 메탄올(이하 정제 메탄올로 축약)과 물로 분리되어지고 정제 메탄올은 표백공정으로 돌아가 재사용 되어진다.

2.2 메탄올 정류탑

메탄올 정류탑(사고발생설비)의 개요를 나타낸 것이 <그림 4>이다.

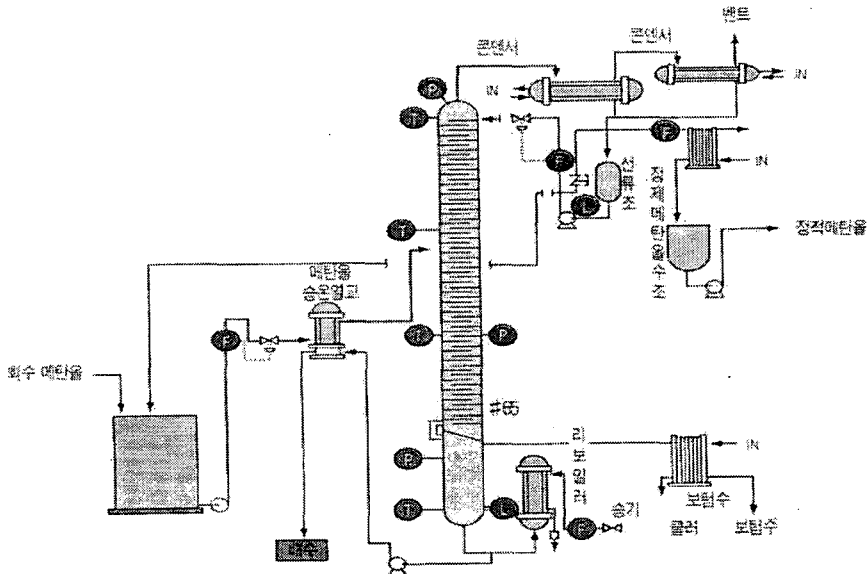
회수 메탄올은 정류탑의 26단에 공급되어져있다. 메탄올 증기는 열교환기에서 응축 후에 환류조를 거쳐 일부가 제조 메탄올로서 배출 되고 잔량은 정류탑내로 환류 되어진다.

정산운전 때의 환류비는 5이다.

통에 있는 물의 배출은 하부로부터 배출시킨다.

정류탑형식 : 벨브트레이형 정류탑(재질 : SUS 304)

탑지름 / 탑길이 / 선반단수 : 0.9m / 25.8m / 65단



<그림 4> 메탄올 정류탑 설비 개요

2.3 사고발생설비의 운전상황

α -SF 제조설비는 1991년 1월에 완성하여 시운전 후 동년 2월부터 정산운전을 행하고 있다. 사고 발생전의 운전 상황은 아래와 같다.

- 6월 19일 21시 35분경 : α -SF의 슬픈화 반응장치 가동 개시.
- 6월 20일 2시 46분경 : 메탄올 정류탑에 회수 메탄올의 공급을 개시하다.
- 6월 26일 8시 9분경 : 슬픈화 반응장치의 가동정지(생산 예정 수량이 확보되었기 때문).
- 동일 9시 6분경 : 메탄올 정류탑에의 회수 메탄올의 공급을 정지한다. 동시에 재보일러 스팀량을 내리고 정제 메탄올 배출량을 통상의 350kg/h로부터 150kg/h로 내리고 다음의 조작을 기다린다. 「홀드 상태」로 하고 있었다(환류비는 12).
- 동일 9시 55분경 : 정류탑내의 메탄올과 물의 분리를 될 수 있는 한 잘 하기 위해 정제 메탄올의 배출을 정지하고 응축 메탄올을 전량탑 내에 되돌리는 「전환류 조작」으로 이동.
- 동일 10시 5분경 : 응축 메탄올의 정류탑내로의 환류를 정지하고 재보일러의 스팀량을 증가시키고 정류탑 내의 메탄올을 전량탑 정상으로부터 추출하는 「굽기 조작」으로 이동.
- 동일 10시 15분경 : 폭발 사고 발생(사고 발생 0-2초 전에 온도 및 압력의 이상은 특별히 없었다).

3. 사고원인의 추정

3.1 원인 추정의 결론

회수 메탄올 중에 미량 함유 되어져 있던 과메탄올이 정류탑의 운전정지 과정에서 정류탑 내에서 국부적으로 응축 되어져서 고농도액이 되고 열폭발을 일으켰다라고 추정한다.

3.2 원인 추정에 도달한 경위

조사초기 단계에서는 회수 메탄올 중의 과산화물중에 과메탄올이 포함되어져 있는 것을 모르고 과산화수소나 산소가 관여한 기상폭발, 액상폭발, 정류탑 내에서의 폭발성 유기 과산화물 형성에 의한 고상폭발 등의 가능성을 생각하였지만 인정되지 않았다.

사고 발생 후 2개월이 지나서 회수 메탄올 중에 과메탄올이 약 1700ppm정도가 들어 있는 것을 알았다. 이 과메탄올은 비점이 86-89°C로서 메탄올과 물 비점의 사이에 있다.

중류시플레이션의 결과, 조작조건에 의해서는 정류탑 내에서 국부적으로 농축될 수 있다는 가능성을 알았기 때문에 이후의 원인 추정은 「과메탄올 농축액상의 폭발」로 조여 갔다.

위험성 평가의 결과 순과메탄올의 분석에 의한 발열량이 약 1.7kcal/g으로 측정되었다.

또, ARC 측정의 결과 과메탄올은 농도 상승과 함께 발열 속도 및 압력 상승이 가

속도적으로 빠르게 되고 거의 순간에 분해한다고 평가되었다. 더욱이 KHT법에 의한 폭굉계산에 의하면 고농도 과메탄을 용액은 폭굉하는 가능성이 있는 것을 알았다.

재해시의 상황에 근거하여 증류 시물레이션의 결과 과메탄이 정류탑 운전정지 과정에서 수십%의 농도에까지 국부적으로 농축되어진 가능성이 있고 또, 급는 조작에 의해 정류탑 내의 열 발란스가 깨졌기 때문에 기폭했을 가능성이 높다고 추정된다.

고농도 과메탄을 용액의 폭굉성이 뇌관기폭시험에 의해 확인되었다.

이상의 검토의 결과 사고 원인은 「과메탄을 농축액상의 열폭발」이라고 추정되었다.

3.3 폭발의 성질

3.3.1 폭발 형태

이번의 폭발형태는 아래의 점으로 보아 「폭굉」이라고 판단되었다.

○ 정류탑의 폭발파편의 가운데 폭굉에 있어서 특징적으로 볼 수 있는 「잘게 채쳐진 것과 같은 파편」이 존재했다는 것.

○ 폭발압력이 폭발 중앙부에서 약 160kgf/cm^2 이상이라고 추정되어진 것.

○ 정류탑의 파괴는 전부 65단 가운데 5단부터 26단까지 한정되어져 있고 특히 11단부터 17단까지(약2m)가 미세하게 파괴되어져 있다. 또 38단부터 65단까지는 탑 벽 뿐만 아니라 트레이 파괴도 인정되지 않았다. 이것은 압력의 전파가 탑 전체에 미치지 전에 파괴에 도달했다라는 것을 시사하고 있고 압력의 전파가 초음속 이었다는 것을 의미하며 극히 고속파괴였다고 추정된다.

3.3.2 기상 폭발의 가능성

기상폭발은 「메탄올/산소계 가연성 혼합기」, 「메탄올/과산화수소계 가연성 혼합기」의 두 가지 케이스를 검토했지만 재해시의 조건하에서는 폭발 농도 범위에는 들어가지 않았다. 또 상압하에서의 기상폭발에서 더욱 높은 압력이 보고 되어 있다. 「산소/아세틸 혼합기」에서도 46kgf/cm^2 인 것으로 기상폭발의 가능성이 인정 되지 않았다.

3.3.3 액상폭발의 가능성

사고 후 회수 메탄올 중에는 과산화물이과산화수소환산에서 약 0.15%, 환류조에 잔재했던 환류 메탄올 중에는 약 0.34% 검출되었다. 회수 메탄올 및 환류 메탄올의 SC-DSC분석에 의한 분해열(QDSC)은 약 5-10cal/g적이고 회수메탄올 및 환류메탄올 그 자체에서는 폭발할 가능성은 인정되지 않았다.

재해 후 2개월이 지나서 회수 메탄올 중에 과메탄올이 함유되어 있다는 것이 발견되었다. 과메탄올 용액 농축물이 형성 되어지면 응축상폭발의 가능성이 있다.

3.3.4 고상 폭발의 가능성

폭발한 치바공장의 메탄을 정류탑에서는 고상 석출물은 발견되지 않았다.

치바공장과 같이 α-SF를 제조하고 있는 오오사카 공장의 메탄을 정류탑을 해체해서 내부를 검토 했지만 석출물은 흔적도 발견 되지 않았다.

<표 1> 회수, 환류 및 정제 메탄을 중의 과산화물 분석 결과(ppm)

		KI 적정법	유산세리튬법	KmnO4-KI법
회수메탄올	과산화수소	900	900	*
	유기과산화물	700	600	1600
	토탈양	1600	1500	1600
환류메탄올	과산화수소	2300	2700	*
	유기과산화물	2000	700	6000
	토탈양	4300	3400	6000
정제메탄올	과산화수소	*	*	*
	유기과산화물	*	*	*
	토탈양	*	*	*
하부水	과산화수소	600	400	500
	유기과산화물	*	300	*
	토탈양	600	700	600

유기과산화물 농도는 과산화수소로서 산출

* : 검출한계이하

오오사카 공장의 회수 메탄을 중의 과산화물 농도는 千葉(치바) 공장보다 1 오더 낮았기 때문에 千葉(치바) 공장에도 석출물이 없었다라고는 단정할 수 없다. 그러나 석출물이 구체적으로 확인할 수 없기 때문에 원인을 액상폭발로 좁혀서 조사하기로 했다.

3.4 회수 메탄을 중의 과산화물의 분석 결과

재해 후 채취한 회수, 환류 및 정제 메탄을 중의 과산화물 분석결과를 <표 1>에 보인다.

과산화물 분석 값의 토탈양(과산화수소 + 유기과산화물)은 「KI 적정법」, 「유산세리튬법」 및 「KMno4 KI법」 등의 방법에 대해서도 개략 일치하고 있다.

그러나 과산화수소와 유기과산화물 분석치는 제각기 분석방법에 따라 다르다.

이 원인을 조사한 결과 요소이온 및 세륨이온은 「하이드로파옥시드」와 「과산화수소」에 대한 반응성의 차가 없고 KI적정법 및 유산세리튬법에서는 양자의 분석정량이 어려운 것을 알았다. 효소가 과산화수소와 선택적으로 반응하는 것을 이용한 「효소 KI적정법」에 따라 과산화수소량을 정량한 결과 <표 2>에 나타낸 것과 같이 KI적정법 및 유산세리튬법의 분석치와 크게 다른 것을 알았다.

이것으로 회수 메탄을 중에 「하이드로파옥시드」가 함유 되어져 있을 가능성이 시사되었다.

〈표 2〉 「효소 KI 적정법」에 의한 과산화수소 분석 결과(ppm)

회수메탄올(컨테나)	150
환류메탄올	100
정제메탄올	*
하부水	250

* : 검출한계이하

이것을 단서로 회수해서 메탄올 중의 유기 과산화물의 동정에 대조했더니 가스 크로마토그래프 및 MR 분석에서 불명정점이 발견 됐다. 가스 크로마토그래프의 불명정점의 정밀질량은 GC-MS에 의해 48.020으로 측정되고 과메탄올의 질량 48.021과 거의 일치했다. 또 NMR의 불명시 그날의 화학시프트는 Hell-pointner E들이 대기 오염 물질로서 측정하고 있던 과메탄올의 화학 시프트와 일치하고 있다는 점으로 보아 불명 물질은 과메탄올이라고 결론지었다.

본건 조사를 위해 NMR에 의한 과메탄올의 정량방법이 개발되었다. 〈표 3〉은 회수, 환류 및 정제메탄올중의 과메탄올을 정량한 결과이다.

〈표 3〉 회수, 환류, 정제 메탄올 중의 과메탄올 분석 결과(ppm)

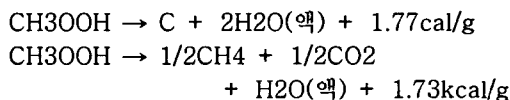
	과메탄올 량
회수메탄올(컨테나)	1700
환류메탄올	5200
정제메탄올	0
하부水	0

3.5 과메탄올의 위험성 평가

3.5.1 SA-DSC 분석 및 ARC 측정에 의한 위험성 평가

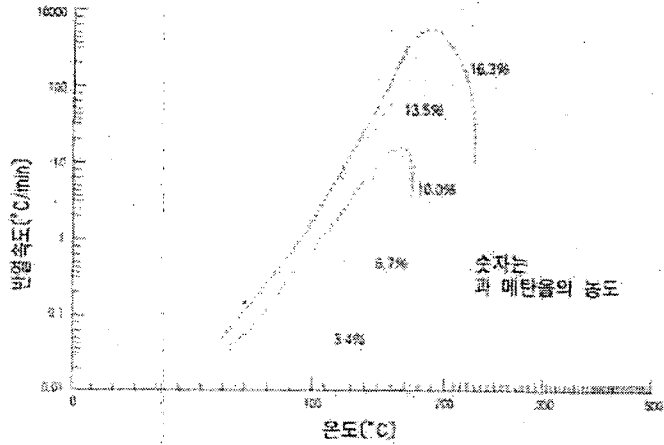
환류메탄올주의 메탄올분을 감압증류법에 의해 약 15% 농도의 과메탄올 농축액을 조제하고 과메탄올의 위험성 평가를 행했다.

○ 과메탄올의 분해열은 SC-DSC분석의 결과 약 1.7cal/g으로 측정되고 이론분해열도 개략 일치했다. 분해 생성물로서 C, CH₄ 및 CO₂가 확인되었다.

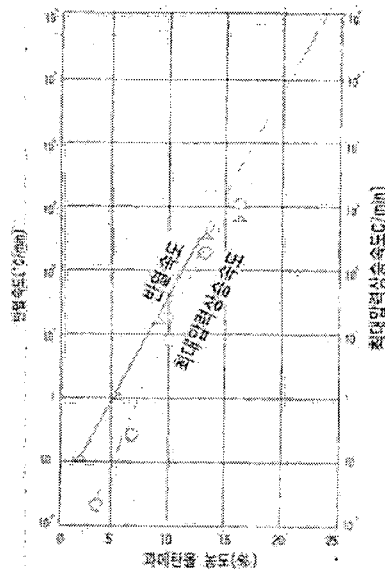


○ SC-DSC 분석의 外挿분해개시 온도(T.)은 약 100°C, ARC 측정법에 있어서 분해개시 온도(TARC)은 약 50°C이었다. 정류탑 내의 과메탄올의 분해개시 온도는 정류탑이 완전한 단열상태에서는 없기 때문에 약 50-100°C의 사이에 있는 것으로 추정되었다.

○ ARC 측정의 결과, 과메탄올 용액은 고농도가 되면, 발열반응이 순간적으로 진행되는 것으로 평가된다. <그림 5>에서 과메탄올 농도와 온도/발열속도와의 관계, <그림 6>에서 과메탄올 농도와 발열속도 및 최대 압력 상승속도와의 관계를 나타낸다.



<그림 5> 과메탄올 용액의 온도와 발열속도와의 관계(ARC)



<그림 6> 과메탄올 용액의 농도와 발열속도, 최대압력 상승속도와의 관계(ARC)

3.5.2 과메탄을 농축용액의 폭굉 가능성

① KHT법에 의한 폭굉 가능성 추정

물질공학 공업기술 연구소 松永猛裕 박사에게 「KHT법에 의한 계산」을 의뢰하고 <표 4>의 추정 결과와 경험적으로는 C-J온도가 1000°K 이상, 폭발열이 500cal/g 이상의 경우, 폭굉할 가능성이 높다는 논평을 얻었다.

	1	2	3	4	5	6
과메탄농도(%)	10	20	30	50	50	60
C-J 온도(K)	650	869	1,029	1,863	1,896	3,555
C-J 에너지(ml/g)	16	189	202	246	246	394
C-J 폭발열(ml/g)	260	362	506	891	891	1,700

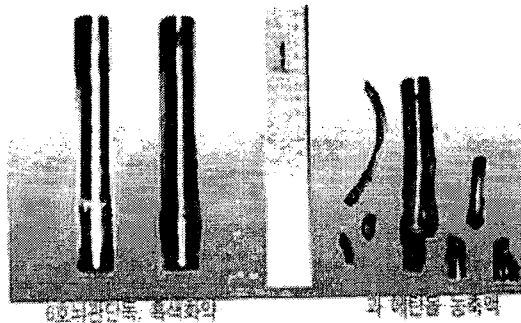
표 4> KHT법에 의한 과메탄을 용액의 폭굉이론 계산 결과

이 가정에 따르면 과메탄을 용액은 농도 40%이상 이 되면 폭굉할 가능성이 나온다고 추정되었다.

② 과메탄을 농축용액의 폭굉시험

고농도 과메탄을 농축액의 폭굉실험을 細谷火工(주)의 협력을 얻어 실시했다.

저온 감압증류법에서는 약 60%농도의 과메탄을 농축용액을 증류 플라스크 하부에 설치한 유리 시료관(10mmφ X 110mm)에 모우고 6호 뇌관에 의해 기폭시켰다. 폭발속도 측정은 細谷火工(주) 고문 水鳥 容二郎 박사의 지도 아래 이온갭법으로 실시했다. 평균폭발속도는 2810m/s을 확인했다. 또 시료관을 보호하고 있던 드랄루민관도 6호뇌관단독의 경우와 다르며 <그림 7>에 보이는 것처럼 잘게 잘려져 있고 고농도 과메탄을 용액이 폭굉한다는 것이 확인되었다.



<그림 7> 과메탄을 농축용액의 기폭실험에 의해서 파괴된 듀랄루민제 보호관

3.6 폭발물질의 형성

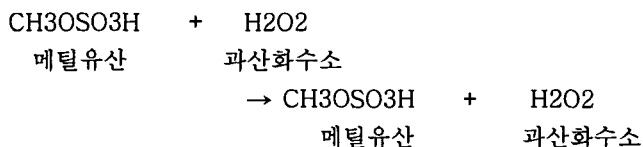
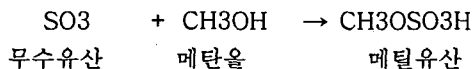
3.6.1 과메탄올의 생성

α -SF 제조 각 공정에 있어서 정상운전시의 과메탄올 농도는 <표 5>에 보였듯이 0.2% 이하의 적은 값이다. 공정별로는 표백산 경우가 가장 높고, 중화공정에서는 감소하고 회수 메탄올 중에서는 표백공정의 약 1/3 - 1/4 까지 감소하고 있다.

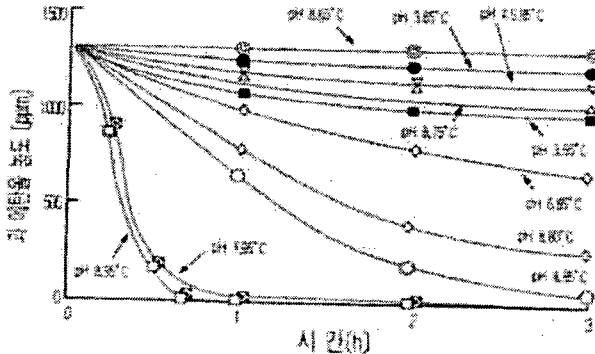
표백산 중에는 SO_3 이 일부 존재하고 있고 표백 공정에서 첨가된 메탄올과 반응해서 메틸유산이 부수적으로 생성됐다. 재해 후 연구에 의해 이 메틸유산은 산성 조건 하에서는 과산화수소와 반응해서 과메탄올을 생성한다. 중성-알카리 조건 하에서는 과메탄올을 생성하지 않는 것을 알았다.

<표 5> α -SF 제조 각 공정에 있어서 과메탄올 분석 결과(ppm)

	과메탄올 농도(ppm 대 메탄올)
표백산	8000 - 10000
중화슬러리	6000 - 8000
표백슬러리	검출하지 않음
회수메탄올	2000 - 4000



한편, 과메탄올의 안전성은 <그림 8>에 나타나고 있듯이 약산성 수용액 중에서는 안정하며 거의 분해하지 않지만 중성부터 알카리성 용액 중에서는 불안정하다. 온도에 따라 상당히 빠르게 분해하는 성질을 가지고 있는 것을 알았다. 따라서 실제의 제조공정에서는 과메탄올은 표백공정(pH 1 이하)에서 생성하고 중화공정이라서 새롭게 생성하지 않고 서서히 분해한다고 생각되어진다.



<그림 8> 파메탄올 용액의 안정성

3.7 정류탑에 있어서 파메탄올의 농축

3.7.1 정류탑에 있어서 파메탄올의 농축현상의 확인

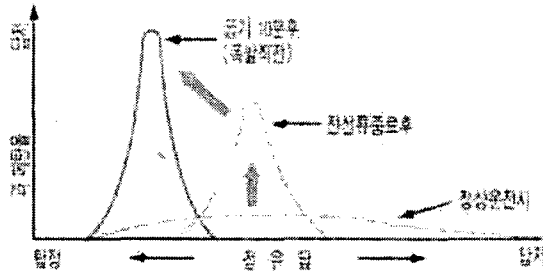
千葉공장과 같이 α -SF를 제조하고 있던 오오사카 공장의 메탄올 정류탑(봉단수 37단)을 해체하여 관계관청 입회하에 내부를 점검했다. 그 결과 회수 메탄올의 공급위치(24단과 25단의 사이)보다 조금 위의 20-24단의 봉단트레이, 버블캡 및 측벽부분이 청자색으로 착색되어 있는 것이 확인 되었다. 탑 정상부터 18단까지는 SUS의 지표가 나와 있으며 25-37단은 철이 녹슨 적갈색을 하고 있고, 20-24단은 명료한 차이가 있었다. 이 청자색의 착색부분을 ESCA (X선광전자분석법)에서 분석한 결과 표면층 0.1 - 1.0 μ m정도 산화철(Fe2O3)의 존재가 확인되고 표면의 얇은 산화피막의 광간섭 현상에 의한 착색이라고 추정되었다.

파메탄올은 비점이 85-89°C로서 메탄올(64.7°C)과 물(100°C)과의 중간 휘발성이다.

증류 시뮬레이션의 결과 파메탄올은 정상운전 시(환류비 5)에는 절정단계에서 수%의 농도밖에는 없지만 전환류 조작에서는 수십%의 농도까지 농축되어진다는 것. 절정단계 부근의 탑 내온도와 80-90°C 청자색으로 착색 되어 있는 20-24단의 탑 내온도 82-88°C와 개략 일치하는 것을 알았다.

3.7.2 정류탑내에 비류하고 있던 파메탄올양의 추정

파메탄올은 통상 운전 시에는 정류탑 내에 10-20kg 체류하고 있다라고 추정되어진다. 재해 후 당일은 중화공정에서 pH계 고장이 있었다. 중앙제어장치의 pH지시 값은 알칼리사이드로 시프트 되어 있고 슬폰산에 대한 가성소다 첨가량을 감소했기 때문에 일부의 시간대에 있어서 중화 슬러리의 pH가 3-5 낮게 되어있었다. 그 때문에 파메탄올은 분해 되기 어려운 상태가 되고 사고 시에는 파메탄올이 약 30-40kg 정류탑 내에 체류하고 있었다라고 추정한다.

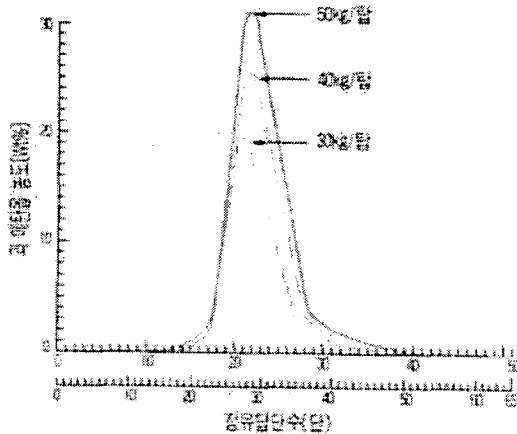


(그림 9) 정류탑에서의 과메탄올 용액의 농축과정 모델

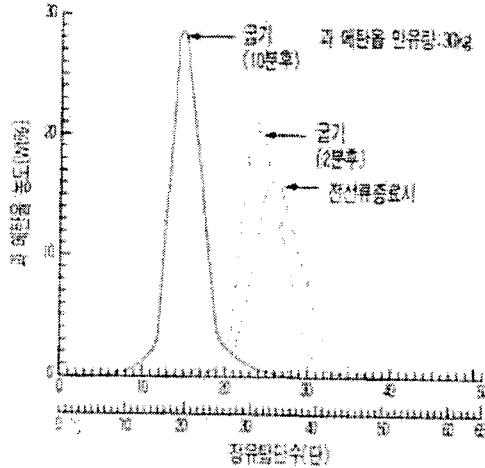
3.7.3 정류탑 내에서의 과메탄올 농축 시뮬레이션

정류탑의 운전 정지는 홀드조작, 전환류조작, 급는조작의 순에 행해지고 급는 조작 개시 10분 뒤에 사고가 발생했다. 정류탑 내의 과메탄올 농축의 양자를 <그림 9>에 모델로서 보이고 있다. 과메탄올은 정상운전에서는 정류탑 내에 넓게 분포하고 있지만 전환류 조작에서는 국부적으로 농도가 높아지고 급는 조작에서는 농축이 진행됨에 따라 절정단의 정류탑 위 방향으로의 이동이 일어났다고 추정된다.

증류 시뮬레이션은 전통국제정보 서비스(주)에 의뢰하여 「DESIGN II」 프로그램을 이용하여 행했다. <그림 10>은 정류탑 내의 과메탄올 체류량이 30, 40, 50kg의 케이스에 있어서 전환류 조작 중류시의 시뮬레이션 결과이다.



<그림 10> 정류탑에 있어서 과메탄올 용액의 농축 시뮬레이션(전환류 조작)



<그림 11> 정류탑에 있어서 과메탄올 용액의 농축 시뮬레이션(급기 조작)

<그림 11>은 전환류 조작 종료 후 급는 조작을 행한 경우의 시뮬레이션 결과로서 정류탑 내의 과메탄올 체류량이 30kg의 케이스인 경우이다. 전환류 조작종료시의 과메탄올 농도는 절정단에서 약 20%, 급는 조작 10분 후에는 약 40%까지 농축되어지는 것을 알 수 있다. 이 계산은 50단에서 행하여지고 있기 때문에 급는 조작 10분 후의 농축 절정 위치 11단은 $11 \times 65 / 50 = 14.3$ 에 상응하며 폭발의 중심부(정류탑 11 - 17)과 일치하고 있다.

3.8 폭발의 활성

3.8.1 급는 조작에 있어서 과메탄올의 열폭발의 가능성

사고 당일 주위는 착화 원인이 되는 전기 스파크, 불, 고온열원은 없고 모타 등의 전기 기구는 모두 방폭구조로 되어 있다. 가능성이 있는 기폭원으로서는 과메탄올의 분해발열 반응에 의한 축열 및 온도의 상승이 생각 되어진다.

○ 정상운전에서는 액상 중의 과메탄올 농도가 낮기 때문에 분석에 의한 발열 속도는 작고 정류탑의 환류조작도 행하여지고 있었기 때문에 발열속도는 서열속도를 잇돌지 않는다.

○ 운전정지과정에서는 우선 홀드조작, 전환류조작이 행하여졌다. 약상중의 과메탄올 농도는 정상운전시보다 진행됐지만 메탄올 응축액이 다량으로 환원되어지기 때문에 서열속도가 크고 발열 속도와 서열속도를 잇돌지 않는다.

○ 급는조작 과정에서는 액상 중의 과메탄올 농도와 전환류시보다 좀더 짙게 농축되었다. 한편 탑정으로부터의 환류정지를 수반하고 탑내로 냉각 메탄올액이 되돌아오

지 않기 때문에 정류탑 내의 서열이 지금까지의 조작에 비교해서 상당히 저하했다. 그 결과 발열 속도가 서열 속도를 웃돌고 급속온도 상승하는 상태가 발생했던 것으로 추정된다. 또 굽는 조작과정에서는 국부적 가열이나 정류탑내의 가동부분의 마찰 및 충격도 생각되어진다. 이것들이 더불어 과메탄올의 폭주적 분해발열반응이 일어났다고 추정된다.

3.8.2 재해상황과 정합성

원인추정과 재해상황과의 정합에 대해서 고찰한다.

○ WMD류 시물레이션에 있어서 굽는 조작시의 농축절정단인 14.4단은 폭발의 중심부(정류탑의 11-17단)와 거의 일치하고 있다.

○ 중화공정에서의 pH계 고장은 시운전 후 사고 당일에 처음으로 일어났다.

○ 사고 당일의 운전상태는 재해 직전의 0-2초 전까지 온도, 압력 DL 이상이 일어나지 않았고 극히 순간적으로 폭발이었다.

고농도 과메탄올액의 열폭발성, 폭굉전파성에 있어서는 실증되었지만 폭공으로의 천이성에 관해서는 규모 효과가 있다라고 보여지고 본지에서는 실증할 수가 없다.

4. 재발 방지법

○ 정류탑에 공급되어지는 회수메탄올 중에 포함되는 과산화물을 환원제에 의해 완전히 제거할 수 있는설비를 설치할 것

○ 회수 메탄올주의 과산화물이 환원처리 후 완전히 제거 되어진 것을 확인한 후 정류탑에 공급할 것

○ 정류탑 : 굽는 조작을 중지할 것

○ 공정 개선책 :

- 표백 공정 : 표백 조건을 마일드하게 하고, 과메탄올의 생성을 억제한다.

- 중화 공정 : 중화공정의 pH계를 2중으로 설치하고 pH관리를 철저히 한다.

III. 결론

이번 사고는 극히 0.1% 오더의 과산화물을 포함한 회수 메탄올의 정류공정에서 발생했다. 이 과산화물은 사고 후 2개월이 지나 과메탄올인 것을 알았고 게다가 정류탑 내에서 통상 생각할 수 없는 농도에까지 농축되었다. 과메탄올의 정량방법, 위험성평가 데이터, 정류탑 굽는 조작에 있어서 국부적인 농축의 진행 등은 이번의 사고 원인 조사에서 처음으로 명확하게 되었다. 사고 시의 샘플을 다량으로 보존하고 있던 것이 그 이후의 폭발물질 특성과 폭괴 실험에 큰 도움이 된 것은 다행이었다.

유사의 사고 예는 존재하지 않고 이번과 같은 폭발사고가 발생하는 것을 예측하는 것은 어려운 것이다. 그러나, 현실적으로 폭발이 일어나고 생명을 잃어버리고 있다.

최근의 사고사례를 보면 자기 반응성 물질(유기과산화물)이나 미량물질이 프로세스 조건과의 관련해서 발생하는 경우도 증가하고 있다. 또 지금까지는 서구에서 위험성이 확인되어진 프로세스를 채용해 왔지만 이번은 일본이 개발 위험을 등에 지는 시대가 되고 있다. 이번의 사고를 중요한 사례로서 소개하고 보다 안전한 화학 공정개발에 주력해 가고 싶다.

마지막으로 이번의 원인조사는 라이온(주) 사고 원인 조사위원회 (吉田忠雄, 동경수산대학 高井陸雄교수, 시나가와현 산업기술 종합연구소 若倉正英, 미쯔비시화학(주) 杉原康夫씨와 라이온(주) 관계자로 구성)와 이치하라 소방국 사고원인 조사위원회(소방연구소 長谷川和後과 이치하라 소방국 관계자로 구성)의 쌍방의 조사와 합동 검토회를 거쳐 종합되었다.

참고문헌

- [1] 라이온(주) 사고원인 조사 위원회
- [2] 이치하라 소방국 사고원인 조사위원회