

2022년 화학사고 사례연구

황산 배관 과압 파열로 인한
누출사고 사례연구



수도권(시흥) 화학사고예방센터

1호:



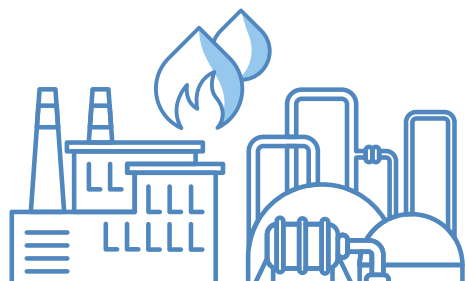
2022년

화학사고 사례연구

CONTENTS

- 황산 배관
과압 파열로 인한
누출사고 사례연구

I.	사고개요	5
II.	사업장 현황	6
III.	사고분석	7
IV.	사고발생 원인	14
V.	동종사고 예방대책	15
VI.	사고로부터 얻은 교훈	16
VII.	유사 사고사례	17
VIII.	참고자료	18





용어설명

01 진한 황산(Sulfuric Acid)

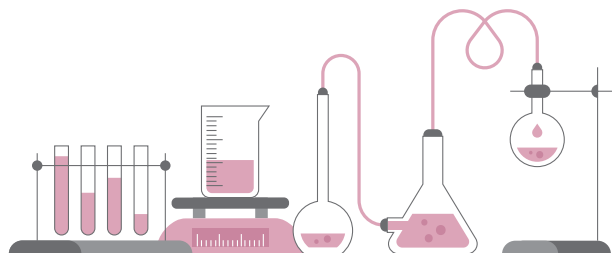
- 냄새가 없고 무색을 띠며 점성도가 높은 액체인 진한 황산(농황산)은 습기를 잘 흡수하며 물에 잘 녹는데, 용해 반응이 매우 큰 발열 과정이라 사용 시 주의하여야 한다. 진한 황산은 산으로써의 성질이 약하나, 흡습성이 강하기 때문에 강한 탈수작용을 한다. 탄소강은 농도가 70% 이하인 황산과 접촉하면 심하게 부식되고 수소가 발생되므로 진한황산 저장탱크 및 배관에 물이 들어가지 않도록 하여야 한다.

02 벨로우즈(Bellows)

- 신축이음(Expansion Joint)이라고도 불리는 벨로우즈는 파이프 시스템의 움직임을 흡수하는 유연한 요소이다. 벨로우즈가 흡수하는 움직임의 종류에는 축방향, 횡방향, 각도 및 보편적인 움직임(axial, lateral, angular and universal movements)으로 정의된다. 유연성이 있는 벨로우즈는 이러한 움직임 중 하나를 흡수하거나 이러한 움직임이 조합된 형태의 움직임을 흡수하도록 설계할 수 있다.

03 PTFE(Poly Tetra Fluoro Ethylene)

- 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)는 많은 작은 분자(단위체)들을 사슬이나 그물 형태로 화학결합시켜 만드는 커다란 분자로 이루어진, 유기 중합체 계열에 속하는 비가연성 불소수지이다. 열에 강하고, 마찰 계수가 극히 낮으며, 내화학성이 좋으며, 넓은 온도 범위(-270~250°C)에서 물리적 성질을 유지한다. 이러한 성질 때문에 PTFE는 개스킷, 베어링, 컨테이너와 관의 내벽, 부식성 환경에서 사용되는 밸브와 펌프의 부품 등의 보호막으로 적합하다.





I. 사고개요

- 2021년 7월 24일(토) ○○○○ 사업장 4층에 위치한 황산탱크 하부 배관에 위치한 벨로우즈(PTFE 재질)가 파열되면서 황산(98%)이 비산되어 인근에서 작업 중이던 작업자 1명이 얼굴 및 목 부위에 2도 화상을 입은 재해임



그림 1 누출이 발생한 벨로우즈 배관

01 인명피해

- 1명 (2도 화상)

02 물적피해

- 반응기 하부 벨로우즈 파단



II. 사업장 현황

☑ ○○○○는 농약 및 비료 생산공장을 가동 중이다.

01

농약 생산 공정

- 농약 중 제초제 생산을 위해 톨루엔, 황산 등을 취급하고 있으며, 사고가 발생한 공정은 황산을 사용하여 반응 부산물을 중화/세척하는 공정이다.

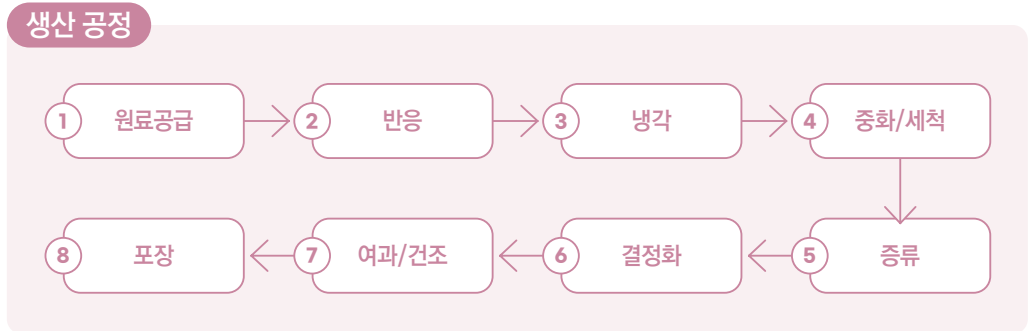


그림 2 제초제 제조 공정 개략도

공정설명

반응	원료 및 톨루엔 용액을 반응기에 공급하여 제초제를 생성한다.
냉각	반응 후 정제를 위하여 70℃로 낮춘다.
중화/세척 (사고발생)	반응기에 물과 황산, 반응물을 투입하여 반응 부산물을 중화/세척한다.
증류	상압증류를 통해 잔존 톨루엔을 제거한다.



Ⅲ. 사고분석

01

사고 발생 과정

1) 작업 상황

일시	작업 현황
7/22(목) 15:00	<ul style="list-style-type: none"> 설비점검 결과 황산 저장탱크 하부의 벨로우즈 교체
7/24(토) 09:30	<ul style="list-style-type: none"> 황산배관을 점검하던 중 교체한 벨로우즈에 이상변형이 발생한 것을 발견 배관에 과압이 걸려있는 것으로 판단하여, 과압 해소작업 시작
10:00	<ul style="list-style-type: none"> 배관 과압을 해소하기 위해 우선 황산탱크에 연결된 2층 분리반응기에 진공작업을 실시
10:12	<ul style="list-style-type: none"> 2층 분리반응기 상부의 밸브(①번 밸브)를 개방 후 4층의 밸브 개방 지시 (실제로는 분리반응기 밸브가 열리지 않은 것으로 확인됨 [그림 4] 참조)
10:15	<ul style="list-style-type: none"> 2층 분리반응기와 연결된 배관에 설치된 4층의 글로브 밸브(②번 밸브)를 개방 같은 층 글로브 밸브(③번 밸브)를 개방 마지막으로 벨로우즈 배관 하단 측면에 위치한 바이패스 밸브(④번 밸브)를 개방하던 중 PTFE재질의 벨로우즈가 파열되어 황산이 비산 ([그림 3] 참조)
10:34	<ul style="list-style-type: none"> 119 신고 및 재해자 이송

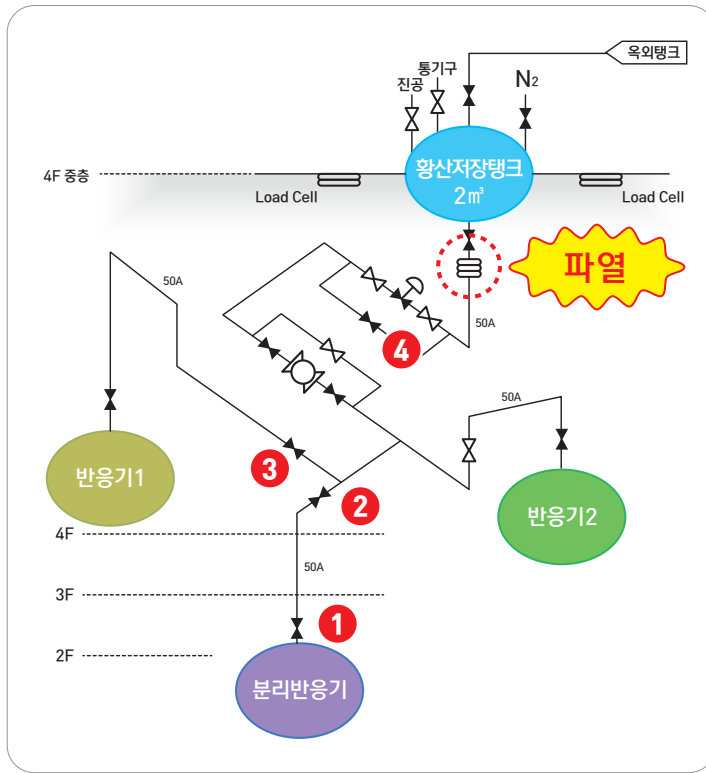


그림 3 사고발생 시 밸브 개방 작업순서(① → ④)

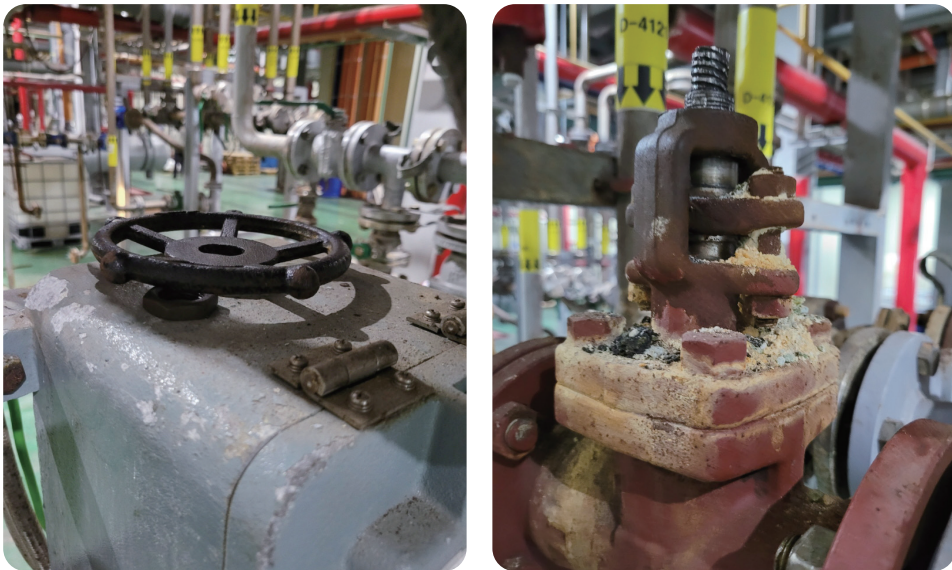


그림 4 2층 반응기 상부의 파손된 밸브 핸들 및 스템부(①번 밸브)



02

사고 발생 물질

1) 황산(98%)

물질명	CAS No.	비중	증기압	노출기준	급성 독성치
황산(98%)	7664-93-9	1.8	0.13kPa (146°C)	TWA 0.2mg/m ³	경구: LD50 2140mg/kg(Rat) 경피: 자료없음 흡입: LC50 0.375mg/L 미스트 4hr(Rat)

경고표지 그림문자



급성 독성물질



부식성 물질 경고



특정표적장기독성 경고

- 급성 독성물질
- 금속을 부식시켜 가연성 수소가스를 발생할 수 있음

03

사고 발생 설비(부품)

- 황산(98%) 저장탱크 하부 벨로우즈 배관

명칭	명세 (mm)	재질	허용압력 (kPa)	허용온도 (°C)	허용가동범위(mm)	
					축방향	횡방향
벨로우즈 배관	직경 : 50 길이 : 101.6(4 inch)	PTFE	496.4	21.1	25.3	12.7

※ 허용압력과 허용온도는 상호 반비례 관계로, 제조자 명세표 및 현장 운전조건을 고려한 근사치임

04

사고 발생 공정

1) 사고발생 설비의 계통도

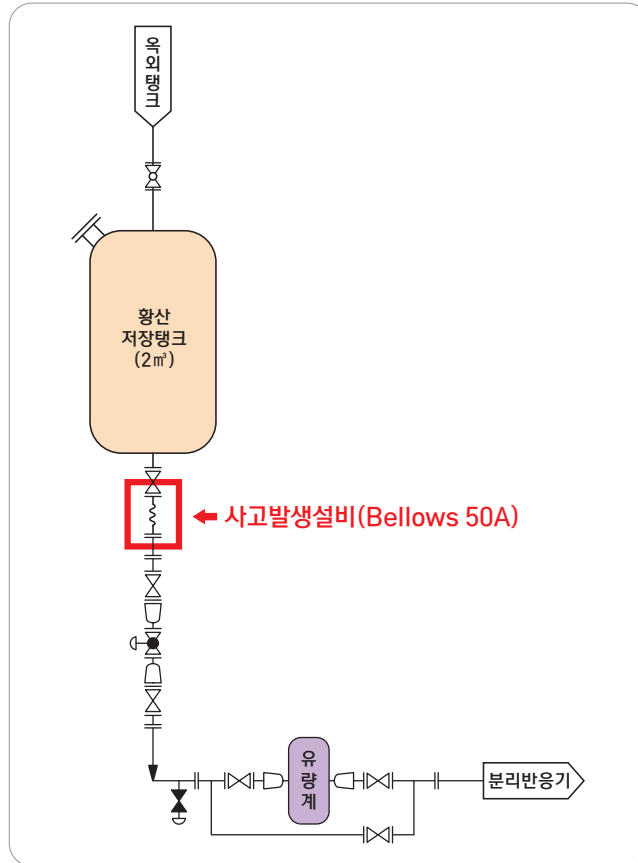


그림 5 사고 발생 설비 공정흐름도

2) 중화/세척 공정 설명

- 반응 후 냉각을 거친 중간 생성물 및 반응 부산물을 중화 반응기로 이동을 시킨다.
- 반응기 투입 시 물과 황산, 반응물의 순서로 투입하여 반응 부산물(알칼리 부산물)을 중화하여 세척한다.
- 반응 시 사용된 톨루엔(유기층)과 물(수층)의 밀도차이에 의해 층이 형성되며 수층을 분리하여 불순물을 제거한다.



05

사고 원인 분석

1) 황산과 철의 반응에 의한 배관 내부 과압 형성

- 2층에 위치한 분리반응기와 4층에 위치한 황산저장탱크 사이의 배관에 황산이 체류된 상태로 장기간 방치되어 황산염이 생성되었고, 그 과정에서 발생한 가스로 인하여 배관 내부에 과압이 형성되었을 것으로 추정됨

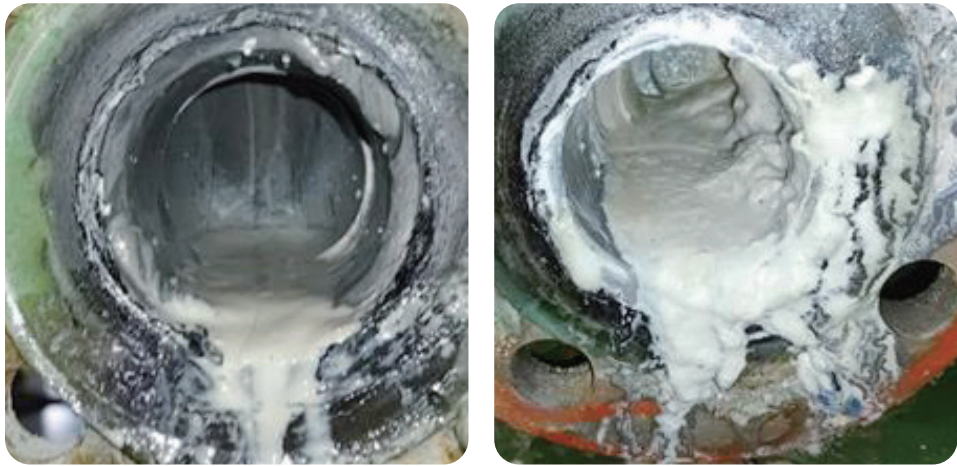


그림 6 배관 내부에 생성된 황산염

- 약 5년간 사용하지 않던 반응기 및 배관에 방치된 잔존 황산이 탄소강관 배관의 철 성분과 반응하여 황산염을 생성시켰고, 이 과정에서 발생한 가스(수소 및 이산화황)로 인하여 배관 내부에 과압이 형성 되었을 것으로 추정됨

표 1 철과 황산의 반응식

철과 황산의 반응식	
1	$3\text{Fe} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{SO}_2 \uparrow$
2	$\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{FeSO}_4 + \text{H}_2 \uparrow$

- 특히, 2층에 위치한 반응기 상부의 ①번 밸브와 4층에 위치한 연결 배관의 ②번 밸브 사이는 약 25m로 해당 구간에서 반응량이 가장 많았을 것으로 예상되며, 이로 인해 ①번과 ②번 밸브 사이 배관에서 형성된 과압이 상대적으로 다른 구간보다 높게 형성되었을 것으로 추정됨
- 이와 더불어, ②번 밸브 개방 시 ‘쉬익’ 하며 증기 방출 소리가 났다는 목격자의 진술이 있었음

2) 벨로우즈의 잘못된 설치

- 벨로우즈 제조사가 제시한 설치 규격 범위를 벗어난 상태로 잘못 설치되어 벨로우즈에 부가적인 전단응력이 작용하였을 것으로 추정됨



그림 7 축정렬이 올바르지 않은 연결 배관



그림 8 약 26mm 편심이 생긴 연결 배관

- 제조사의 PTFE Expansion Joint의 설치 지침서를 보면 해당 규격의 벨로우즈 설치 시 배관의 축정렬은 1/8" (약 3mm) 이내가 되어야 한다고 요구하고 있으나, 사고 발생 지점의 축정렬은 약 26mm가 벗어난 상태로 설치됨

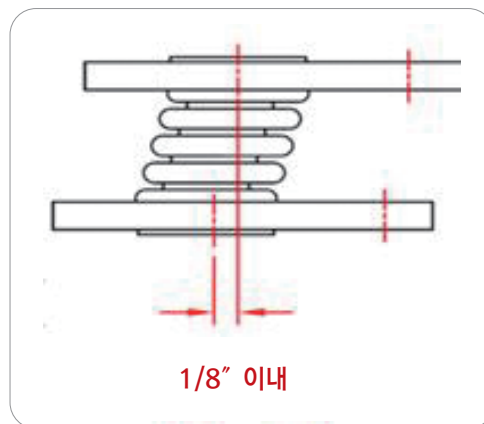


그림 9 벨로우즈 설치 시 축정렬 기준



3) 과압 해소 작업의 오류 발생

- 2층의 반응기에 진공작업 실시 후 반응기 상부의 밸브를 개방하여 배관의 과압을 해소하려 하였으나 실제로는 밸브가 열리지 않았음
- 2층의 밸브 개방 상태를 확인하지 않고 4층에 관련 밸브(그림 3 참조) 개방을 지시하여 작업이 진행되었음
- 4층의 황산저장탱크 하부 벨로우즈 배관 하단의 밸브 개방 시 과압이 그대로 벨로우즈로 전달되었고, 과압 및 전단 응력의 영향으로 파열이 발생한 것으로 추정됨

4) 결론

- 금번 사고의 경우, 장기간 방치된 황산이 배관의 철 성분과 반응하여 가스를 생성했고 과압 및 전단응력으로 인해 벨로우즈가 파열되어 황산이 누출된 것으로 분석된다.



사고근본원인분석(RCA: Root Cause Analysis)

- 사고 발생에 대한 직·간접 원인 등을 종합하면 황산에 대한 물질 특성 검토 불충분, 벨로우즈의 축정렬 미실시, 미가동 설비 유지·보수 부적절 등으로 인하여 사고가 발생한 것으로 추정된다.

단계	사고원인 1	사고원인 2	사고원인 3
1. 결함내용 분류	물질결함	기기결함	기능유지결함
2. 관련 조직	운전부서	정비부서	정비부서
3. 결함 종류	설계	시공	정비계획
4. 결함 대분류	설계검토	부적절한 시공	설비의 점검·정비 계획
5. 결함 중분류	설계검토 부적절, 물질 특성 미검토	시공 적정성에 대한 검토 미실시	설비 점검·정비 대상 누락
6. 결함 소분류	<ul style="list-style-type: none"> · 황산의 금속부식성에 대한 특성을 배관 재질 선정 시 검토 미실시 · 물질 특성을 고려하지 않고 금속 배관에 황산을 장기간 방치함 	<ul style="list-style-type: none"> · 벨로우즈 설치 후 축정렬 등 시공 적정성에 대한 검토 미실시 	<ul style="list-style-type: none"> · 밸브 등 화학설비의 부속설비에 대한 점검 미실시



IV. 사고발생 원인

원인 1

탄소강관에 황산 장기 체류 시 발생할 수 있는 위험성 간과

- 탄소강관 재질의 배관에 황산이 체류된 상태로 장기간 방치되면 철과 황산의 반응으로 가스가 생성되어 배관 내부에 과압을 형성할 수 있다.
- 위험성을 인지하지 못하고 설비 내부에 황산을 약 5년간 그대로 방치하였고, 발생한 가스로 과압이 형성되고 벨로우즈가 파열되어 누출사고가 발생하였다.

원인 2

벨로우즈 연결 배관의 축정렬 미실시

- 가동 전 점검으로 벨로우즈를 교체하였으나, 교체 후 축정렬을 제대로 실시하지 않아 약 26 mm 이격되어 설치되었다.
- 제조사 설치 기준(1/8")보다 약 8배 가량 이격되어 있는 상태로 인해 벨로우즈에 부가적인 전단 응력이 작용하여 벨로우즈가 파열되었다.

원인 3

설비의 유지·보수의 부적정

- 설비 유지·관리 지침에 따라 화학설비 및 그 부속설비에 대해 주기적으로 작동상태를 수시로 점검하여 유지관리를 해야 한다.
- 반응기 상부 글로브 밸브의 작동상태를 주기적으로 점검하지 않아 성능을 유지하지 못했고, 결국 파이프 렌치로 밸브를 개방하는 과정에서 밸브가 개방되지 않았음에도 밸브가 개방된 것으로 오인하였다.

원인 4

사전조사 미실시 및 작업계획서 미작성

- 화학설비 배관의 과압을 제거하는 작업을 수행하기 전에는 해당 작업에 대한 사전조사를 하여 그 결과를 기록·보존하고, 사전조사 결과를 바탕으로 작업계획서를 작성·수행하여야 한다.
- 황산 저장탱크에서 분리반응기 및 반응기에 이르는 화학설비 배관의 과압을 제거하기 전에 사전조사, 작업 계획서 수립 등을 실시하지 않아 황산 누출 등 작업 시 발생할 수 있는 위험성에 대해 인지하지 못했다.
- 그 결과 황산을 직접 취급하는 작업이 아니라고 생각한 작업자는 불침투성 보호장갑만 착용한 채 작업을 실시하였고, 비산한 황산에 접촉하는 사고를 입었다.



V. 동종사고 예방대책

대책 1

위험성평가 실시 및 안전운전절차서 보강

- 황산은 금속부식성 물질로, 금속을 부식시켜 가스를 발생시킬 수 있다는 내용이 MSDS에 기재되어 있다.
- 사고가 발생한 배관은 탄소강관(철)으로, 황산과 반응할 가능성이 있는 재질이다.
- 황산을 탄소강관의 화학설비 및 부속설비에 방치할 경우, 위험성평가를 실시하여 배관의 부식발생 및 배관 내부 과압형성 등의 위험성을 예측하여야 한다.
- 또한, 화학설비 및 그 부속설비 등을 장기간 사용하지 않을 경우에는 '배관 내에 존재하는 원료 등을 제거하여야 한다'는 내용을 안전운전절차서에 반영하여 안전수칙을 표준화하여야 한다.

대책 2

벨로우즈 연결 배관 시공 방법에 대한 절차 마련

- 벨로우즈 제조사의 매뉴얼 및 설치 지침을 참고하여 벨로우즈에 연결된 상·하 배관의 정렬을 기준치 이내로 조정하여 벨로우즈에 전달되는 부가적인 응력 및 압력을 최소화하도록 설치하여야 한다.
- 또한, 설치 완료 후 내압시험 및 기밀시험을 실시하여 누수발생 여부를 확인하는 세부절차를 마련하여 하중에 의한 원료(황산) 공급 시 진동완화의 기능을 정상적으로 수행할 수 있도록 하여야 한다.

대책 3

설비의 유지·보수 철저

- 유해·위험물질을 취급하는 화학설비 및 그 부속설비는 설비 유지·관리 지침에 따라 주기적으로 작동상태를 점검하여 정상적인 기능을 발휘할 수 있는 상태로 유지하여야 한다.

대책 4

사전조사 실시 및 작업계획서 작성

- 화학설비 및 그 부속설비를 정비·보수하는 경우에는 작업 중 발생할 수 있는 위험을 방지하기 위하여 사전조사를 실시하고 작업계획서를 작성하여야 한다.
- 취급하고 있는 물질의 특성, 유해·위험물질의 누출 시 조치 사항, 이상 상태가 발생한 경우의 비상 및 응급조치 등에 대한 내용을 포함하는 작업계획서를 작성하고 그 계획에 따라 작업을 실시하여야 한다.



Ⅵ. 사고로부터 얻은 교훈

☑ 황산 누출사고로부터 얻은 교훈은 다음과 같다.

교훈
1

시공 후에는 시공 적정성을 검토하여야 한다.

- 이번 사고는 정비·보수 시 교체한 벨로우즈에 대한 시공 적정성 확인 절차가 누락된 데에서 비롯되었다.
- 화학설비 및 그 부속설비가 제조사의 권고 기준으로 적정하게 설치되지 않았다면, 설비 및 설비 연결부는 언제든지 유해·위험물질의 누출부가 될 수 있다.
- 장치 및 설비의 시공이 완료된 후에는 내압시험, 축정렬, 배관 내압/기밀시험 등을 실시하여 운전 중 누출·폭발 등의 사고가 발생하지 않도록 해야 한다.

교훈
2

언제나 설비관리계획을 수립·수행하여야 한다.

- 이번 사고는 장기간 미사용 설비에 대한 관리 부실 및 물질 특성에 대한 검토 부족이 원인에 기여했다.
- 화학설비 및 그 부속설비에 대해서 설비 유지·점검·정비 관리 기준을 수립하고 중요도, 사용 빈도, 안전적 측면 등 여러 가지 사항을 모두 고려하여 설비별로 등급을 부여하고 관리하여야 한다.
- 장기간 미사용하는 설비에 대해서도 관리에 누락되지 않도록 하여야 하며, 특히 설비 내부에 물질을 그대로 방치하였을 경우 설비가 부식되거나 밸브 틈에서 경화되어 작동되지 않을 수가 있으므로 미사용 시에도 예방정비를 통하여 설비를 관리하여야 한다.

교훈
3

정비·보수 시에 작업계획서는 필수이다.

- 이번 사고는 황산을 취급하는 설비에 대해 정비·보수를 실시함에도 불구하고 황산의 위험성에 대해 인지하지 못하고, 보호구를 착용하지 않아 피해가 커졌다.
- 정비·보수 작업 실시 전, 작업 범위를 설정하고 해당 설비에서 취급하는 물질의 특성과 이로 인해 발생할 수 있는 비상상황, 비상상황 발생 시 조치 방법 등을 작업계획서에 작성하여야 한다.
- 작업계획이 수립되면 작업 전에 작업자에게 관련 내용을 교육하여 주시시키고, 물질 특성에 맞는 보호구를 착용하도록 하여 작업을 실시하여야 한다.



VII. 유사 사고사례

01

황산저장탱크의 폭발 사고

구분	사고사례 내용
발생일시	2001년 9월
사고장소	전북 소재 ○○○○의 #2 CA공장
피해내용	1명 사망, 1명 부상
사고내용	<ul style="list-style-type: none"> 농황산(98%) 공급탱크*의 황산 공급배관에 생긴 핀홀(PIN-HOLE)을 수리하기 위해 그라인딩 작업 중 황산탱크가 폭발하였다. * 소금물을 전기분해하여 발생된 염소 중 잔류하는 수분을 농황산으로 흡수처리하는 염소 건조공정으로 염소건조탑에 공급되는 농황산을 일시 저장하는 헤드탱크(Head Tank)임 폭발원인은 장시간에 걸쳐 공급탱크에 저장된 황산과 철의 반응에 의해 황산 철과 수소가 발생하여 탱크상부에 폭발성 분위기가 조성되었을 것으로 추정된다. ($Fe + H_2SO_4 \rightarrow FeSO_4 + H_2 \uparrow$)



VIII. 참고자료

- 1 산업안전보건법, 고용노동부; 2021
- 2 산업안전보건용어사전, 한국산업안전보건공단; 2006
- 3 중대산업사고 조사의견서, 한국산업안전보건공단; 2010~2021
- 4 KOSHA Guide P-151-2016 사고의 근본원인 분석기법에 관한 기술지침
- 5 KOSHA Guide D-38-2012 진한황산 및 발연황산 저장탱크의 공정설계에 관한 기술지침

황산 배관의 과압 발생으로 인한 누출사고



※ 본 사례는 국내에서 발생한 화학사고에 대하여 안전보건공단에서 동종사고의 재발방지를 위하여 관련 사업장에 무료로 배포하오니 근로자에게 충분히 교육하여 동종사고가 발생하지 않도록 안전을 기하여 주시기 바랍니다.

사고개요

- 2021년 7월 24일(토) 0000 4층에 위치한 황산탱크 하부의 벨로우즈(PTFE재질)가 파열되면서 황산(98%)이 비산되어 인근에서 작업 중이던 작업자 1명이 얼굴 및 목 부위에 2도 화상을 입은 재해임



그림 1 누출이 발생한 벨로우즈 배관



사고발생공정 및 물질

- 황산 저장탱크와 하부 반응기 연결 배관에 황산과 철의 반응으로 수소가스 등이 발생하였고, 그 결과 과압이 형성되어 과압해소 작업 중 벨로우즈가 파열되며 황산이 누출된 사고임

생산 공정



황산 배관의 과압 발생으로 인한 누출사고

사고발생물질

물질명	CAS No.	비중	증기압	노출기준	급성 독성치
황산(98%)	7664-93-9	1.8	0.13kPa (146°C)	TWA 0.2mg/m ³	경구 : LD50 2140mg/kg (Rat) 경피 : 자료없음 흡입 : LC50 0.375mg/L 미스트 4hr (Rat)

사고발생원인

- **탄소강관에 황산 장기 체류 시 발생할 수 있는 위험성 간과**
 - 탄소강관 재질의 배관에 황산이 체류된 상태로 장기간 방치되었고, 철과 황산이 반응하여 생성된 가스가 과압을 형성하여 벨로우즈가 파열됨
- **벨로우즈 연결 배관의 축정렬 미실시**
 - 벨로우즈 설치 시 축정렬을 실시하지 않아 제조사의 설치 기준(1/8")보다 약 8배 가량 이격되어 있는 상태로 설치되어 벨로우즈에 부가적인 전단응력이 작용됨
- **설비 유지·보수의 부적정**
 - 반응기에 진공을 형성 후 밸브를 개방하여 배관의 과압을 해소하려 하였으나, 밸브의 작동상태를 주기적으로 점검하지 않아 밸브가 개방되지 않은 상태를 개방된 것으로 오인함

동종사고 예방대책

- **위험성평가 실시 및 안전운전절차서 보강**
 - 물질의 특성을 반영하여 정상운전 외의 상황(장기간 방치 등)에 대해 위험성평가를 별도로 실시하고, 관련 내용을 안전운전절차서에 반영하여야 함
- **벨로우즈 연결 배관 시공 방법에 대한 절차 마련**
 - 벨로우즈 설치 시 배관의 축정렬을 기준치 이내로 조정하여 벨로우즈에 전달되는 부가적인 응력 및 압력을 최소화하도록 설치하고, 설치 완료 후 내압시험 및 기밀시험을 실시하여야 함
- **설비의 유지·보수 철저**
 - 유해·위험물질을 취급하는 화학설비 및 그 부속설비는 설비 유지·관리 지침에 따라 주기적으로 작동상태를 점검하여 정상적인 기능을 발휘할 수 있는 상태로 유지하여야 함

작성

이 승 국(안전보건공단 경기지역본부 화학사고예방센터(시흥))

박 동 선(안전보건공단 경기지역본부 화학사고예방센터(시흥))

이 오 영(안전보건공단 경기지역본부 화학사고예방센터(시흥))

검토

안전보건공단 중대산업사고예방실 공정안전부

2022-중대산업사고예방실-274

「황산 배관의 과압 발생으로 인한 누출사고」 사례 연구

발 행 일 2022년 6월

발 행 인 한국산업안전보건공단 이사장 안종주

발 행 처 한국산업안전보건공단 중대산업사고예방실

주 소 울산광역시 중구 종가로 400

전 화 (052) 703-0605

팩 스 (052) 703-0312

홈페이지 <http://www.kosha.or.kr>

※ 무단 복사 및 복제하여 사용하는 것을 금지함



2022년 화학사고 사례연구

1호 : 황산 배관 과압 파열로 인한
누출사고 사례연구

