

1. 화학물질 이송 중 잘못된 연결로 염소 발생 및 누출

□ 개요

- 일시 : 2016.10.21.
- 장소 : 미국 Kansas주 Atchison소재 MGPI 시설
- 시설 : 화학물질 저장소
- 영향 : 시설 내외부 140명 이상이 의료처치를 받음
- 출처 : 미국 화학사고 조사위원회(CSB) 조사보고서

(<https://www.csb.gov/mgpi-processing-inc-toxic-chemical-release-/>)

□ 공정

- 밀의 전분을 제조하며 수요자의 요구에 따라 다양한 화학물질로 제품 특성 조절
 - 황산은 pH조절용, 차아염소산 나트륨은 산화제로 사용됨.
- 화학물질 5종을 여러 회사에서 공급
 - 차아염소산, 황산, 산화프로필렌, 수산화나트륨, 무수아세트산
 - 판매처 → 탱크로리 → MGPI시설 저장소 탱크 → 공장에서 소량을 필요시 활용
 - 외부의 탱크로리 운전기사가 공장 조업자의 지시에 따라 호스를 연결하여 화학물 이송
- 충전과정(표준)
 - 조업자가 탱크 밀집지역 철책문 자물쇠를 개방
 - 조업자가 화학물 이송 배관의 덮개 자물쇠를 개방
 - * 덮개 자물쇠는 먼지로부터 보호 및 보안용
 - 탱크로리 운전기사가 조업자에게 이송라인에 대해 문의함
 - 조업자는 충전라인을 운전기사에 알려주고 제어실로 돌아감
 - 운전기사는 덮개를 제거하고 탱크로리에서 저장탱크로 이송
 - 이송완료 후 운전기사는 덮개를 덮고 자물쇠를 채움.



그림 1 사고당시 충전구(왼쪽) 및 철책 지역(오른쪽)

□ 사고

- 사고 당일 AM 7:35, 일상적인 이송작업 시작(30% 황산) 일환으로 탱크로리 도착
- AM 7:44, 전술한 표준절차대로 이송 시작
- AM 8:00, 연두색 노란 연기가 차아염소산나트륨 저장탱크에서 발생함.
- 조업자 3명이 긴급용 호흡기를 착용하려 했으나 지정된 장소에 없어서 모두 착용하지 못하고 건물을 빠져나옴
 - 초동조치 시간이 지연되어 피해 확산

- 운전기사는 운전석에 있다가 가스구름을 발견하고 대피함
- AM 8:05 소방서에서 현장에 도착하여 수습 시작
- AM 8:43, 특수차량 출동하여 추가 조치함.
- AM 11:00 사건 종료

□ 사고 원인

- 인적 요인
 - 황산을 차아염소산나트륨 라인에 잘못 연결한 후 이송하여 이들이 반응하면서 염소기체 발생
 - 혼합 시 매우 위험한 화학물 주입구가 서로 가까이 있어서 잘못 연결될 가능성이 높음.
 - 연결구가 모두 동일하며 먼지 방지용 마개가 작동 불능

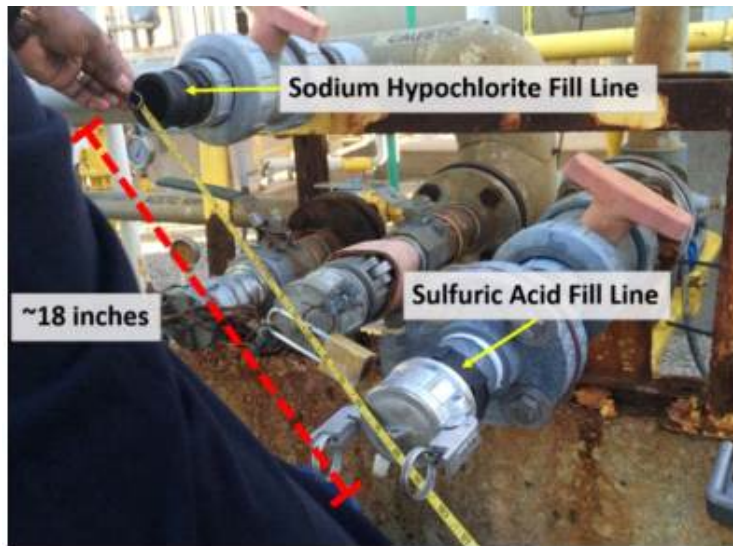


그림 2 혼합시 위험한 화학물 주입구가 근접함.

- 배관 표식, 라벨, 인식표가 부적절함.
 - 염산 표지판은 가독성이 매우 떨어짐(사실은 황산 라인)
 - 차아염소산나트륨은 표지만이 거꾸로 붙음.



그림 3 가독성이 떨어지는 표지판, 거꾸로 붙은 표지판

- 이송절차서가 작업 지침과 일치하지 않음
- 교육훈련 부실로 운전기사가 차량 내 ESV(긴급차단밸브)를 작동해야 하나 하지 않음.
- 설비 요인
 - 비상시 자동으로 이송을 중단하는 제어시스템 부재
 - 호흡기가 지정장소에 비치되지 않아서 초동대응 못함.

□ 재발방지대책

- 화학물 이송전 과정에 대한 위험성 평가 시 부적절한 혼합을 막기위한 조치 고려
- 화학물 이송 기기 및 공정에 적절한 인터록 등 안전장치 설치
- 부적절한 혼합이 발생할 수 있는 화학물 이송라인은 물리적 거리 확보
- 탱크로리와 저장소 간 화학물질 연결구는 특정 물질에 대해서 서로 일치하게 설계 및 운영
- 배관에 물질별 흐름 방향을 눈에 잘 띄게, 유체의 방향이 변하는 위치에 표시함.
- 운전기사에게 비상시 대응에 대해 적절하게 교육/훈련
- 건물 및 환기시스템을 적절하게 설계
- 근로자가 있는 건물은 호흡기 등 개인보호장구 비치 및 관리 철저

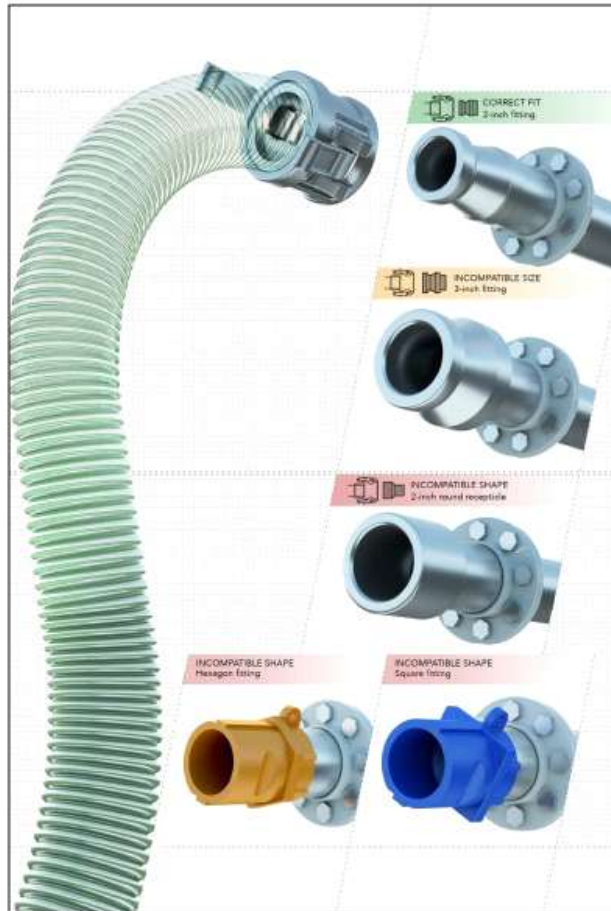


그림 4 연결구가 특정 물질간만 서로 맞게 설계(모양, 크기 일치시에만 연결)



그림 5 다른 회사의 주입구 배치 모범사례



그림 6 사고발생사의 조치사항, 각 연결구가 각기 다른 철장과 자물쇠로 안전하게 배치관리됨.

2. 위험물 취급 중 염소증기 발생

□ 개요

- 일시 : 2007.10.05.
- 장소 : 독일 프랑크푸르트
- 시설 : 화학물(산, 염기, 수용액) 대용량 저장소
- 영향 : 약 200kg 염소 방출로 관리동 작업자 및 100m 떨어진 거리의 주민피해 63명
- 출처 : 프랑스 ARIA 보고서

(https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/fiche_detaillee/35830_en/?lang=en)

□ 시설설명

- 화학물 대용량 저장소로 고객수요에 따라 20~200 ℓ 드럼에 충전해서 공급함
 - 관리동, 실험실, 소규모 제조실 및 창고로 구성됨
 - 30m³ 저장탱크 13기
 - 탱크에서 50m 거리에 탱크로리 분배 스테이션 및 충전소 위치
- 탱크로리로 분배하는 스테이션
 - 펌프로 유체 이송하며 배터리 작업자가 호스를 직접 연결
 - 충전 전 탱크로리 중량을 측정하고 관련서류 확인 및 실험실에서 밀도 확인 후 충전 실시

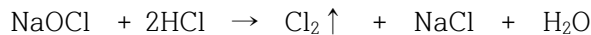
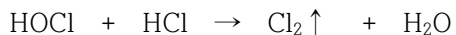
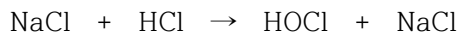
□ 사고내용

- 사고당일 오전에 27,000 ℓ 염산탱크로리 도착 및 실험실에서 내용물 분석
- 운전기사가 연결구를 연결하였으며 배터리의 작업자도 배관 말단 호스를 탱크에 연결하였으나 차아염소산나트륨 연결구로 잘못 연결함.
- 이송이 시작되어 두 화학물이 반응하자 작업자가 밸브를 잠금

□ 사고원인

- 작업자 실수로 이송 연결구 잘못 체결함

* 관련 화학반응



- 사고당시 현장은 재건축중이어서 연결구가 임시적이고 혼란을 초래할 수 있게 배열됨.
- 2인1조 작업(4-eyes principle) 원칙이 지켜지지 않음
 - 실험실에서 내용물 확인은 했지만 운전기사의 행동은 미확인
 - 운전기사와 작업자 간의 거리가 너무 멀어서 서로 협업 불가
- 위험성 분석을 비롯한 체계적인 안전관리 없음

□ 재발방지대책

- 이송스테이션에 차아염소산용 별도 배관 설치
- 저장유닛의 연결구에 잠금장치
- 열쇠는 실험실 분석요원이 관리
- 모든 연결부분은 라벨 부착
- 차아염소산 배관은 pH측정기를 상시 감시

3. 염산 저장탱크 누출사고

□ 개요

- 일시 : 2021.07.16.
- 장소 : 한국, 울산
- 시설 : 옥외 염산저장탱크
- 영향 : 사고지점에서 약 300m 반경, 주민 11명 병원 진료
- 출처 : 한국, 화학물질안전원 보고서 (<https://nics.me.go.kr/boardView.do>)

□ 사고내용

- 사고당일 23:50경 유색 액체 누출을 CCTV로 확인
 - 다음날 1:30경 소방 출동 이후에도 누출 지속
- 플랜지 연결부위에서 누출
 - 연결부위는 업체에서 탱크하중에 의한 안정성을 고려하여 바닥면에서 약 30cm 떨어진 곳에 설치함
 - 유지보수시 어려움
 - 사고당시 화학보호복을 착용한 대응요원이 볼트 재체결을 위한 작업공간 확보 어려움으로 신속대응 조치가 지연됨.
- 플랜지 체결 볼트·너트의 손상원인
 - 해당 부위가 외력에 의한 하중과 무관하며 화학적 부식에 의해 체결력이 저하되어 누출 발생

□ 재발방지대책

- 기술적 대책
 - 플랜지 접속부에 내산성 재질 사용
 - 플랜지 등 접속부위에 대한 주기적 점검 실시
 - 화학설비용기하부에 수리, 점검 보수를 위한 작업공간 확보
 - 정기적인 용기 내부 검사
- 관리적 대책
 - 안전점검 절차마련 및 안전교육 강화
 - 화학사고 비상조치를 위한 교육·훈련 강화
 - 신속한 주민 알림 등 비상대응 계획서 개선·보완

4. 대기 중 염소가스 누출

□ 개요

- 일시 : 2017.12.13.
- 장소 :
- 시설 : 식음료 제조 시설
- 영향 : 시설 내 작업 중이던 39명이 의료처치, 250명이 5시간 대피
- 출처 : eMARS(EU의 중대사고 보고시스템) 보고서

(<https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/view/ca68fa4e-4f6a-11e8-a5bf-005056ad0167>)

□ 사고내용

- 작업자가 탱크로리의 이송연결구를 배관에 잘못 연결하여 600 ℓ와 차아염소산 용액이 염산 저장탱크로 유입됨.
- 두 화학물이 반응하여 염소 기체가 생성되어 배기관을 통해 대기중으로 누출

□ 사고원인

- 작업자가 탱크로리의 이송연결구를 배관에 잘못 연결하여 600 ℓ와 차아염소산 용액이 염산 저장탱크로 유입됨.

□ 재발방지대책

- 이송전 유체의 pH를 측정하고 체크리스트와 함께 확인
- 펌프는 이송유체의 밀도가 일치할 때 작동하도록 제어시스템 구축
- 위험한 유체 이송 시 체크리스트를 철저히 확인
- pH 측정기와 밀도 측정기 주기적으로 확인
- 작업자 교육 철저

5. 염소저장탱크 전도로 누출

□ 개요

- 일시 : 1999.10.17.
- 장소 : 정보 없음.
- 시설 : 일반 화학물 제조시설
- 영향 : 30m³ 용량의 탱크 파손
- 출처 : eMARS(EU의 중대사고 보고시스템) 보고서

(<https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/view/62017ffa-a28a-53f3-8e01-cb25013738bc>)

□ 시설설명

- 저장탱크 : 30m³ 강화유리 폴리에스터 재질, 폴리에스터 코팅의 금속지지대 4개, 실외위치

□ 사고내용

- 저장탱크 파손으로 내용물 유실

□ 사고원인

- 폴리에스터로 코팅된 금속 부분이 산으로 인하여 부식되었으나 피복 내부 금속부분의 부식을 인지하지 못함.

□ 재발방지대책

- 염소저장에 폴리에스터 탱크 사용 금지

6. 저장소 염소저장탱크 누출

□ 개요

- 일시 : 1999.05.12.
- 장소 : 프랑스 Villeneuve-la-Gakenne
- 시설 : 의약품 제조소(인구 밀집 지역)
- 영향 : 70만 프랑(당시 화폐단위 기준, 약 1500만원)재산 손실, 인명손실 없음
- 출처 : 프랑스 ARIA 보고서

(https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/wp-content/files_mf/A16080_ips16080_002.pdf)

□ 사고 설명

- 염산이 유출되어 폐수처리조에 500 ℓ 정도 수집되고 500 ℓ 정도는 연무를 형성하여 콘크리트 바닥으로 인근까지 퍼짐
 - 조기에 조업자가 누출을 발견하여 경보를 울리고 염산 이송펌프를 잠금
 - 흡기 배기 시스템을 작동하고 수막으로 유동인구 통제 및 소다를 이용하여 중화 실시

□ 사고 원인

- HDPE 재질의 5m³용량 탱크 펌프포함 수리 후 사고 발생
- 이송라인의 3-피스 피팅류의 파손으로 누출 발생
 - 사고부분은 이전에 파손된 적이 있어서 재용접했으나, 불량했으며 이를 조업자에게 전달하지 않아서 조업자가 인식하지 못함
 - 사고 당일 전기기술자가 펌프 시동을 솔레노이드 밸브와 동기화하기 위해 수리하던 중 펌프는 작동하고 밸브는 열리지 않아서 배관 내부 압력 상승으로 3-피스 피팅부분으로 누출됨.
- 설비 및 설계 오류
 - 펌프 성능 과다 설계
 - 안전밸브가 펌프에서 너무 멀리 설치됨.
 - 배관구조물 부적절
 - 펌프의 스위치가 펌프에 너무 가까이 있어서 비상시 접근이 어려움

□ 재발방지대책

- 설계 변경 시 철저한 위험성 평가 실시
 - 체크밸브와 안전밸브 제거
 - PVC 배관을 전문가가 철저히 점검하고 필요 부분 교체
 - 변경된 부분의 배관을 10기압, 1시간 내압 시험
 - 변경되지 않은 나머지 부분도 5기압, 5시간 내압 시험
 - 저장탱크는 물로 충전하면서 넘침 확인 시험

7. 염산누출

□ 개요

- 일시 : 1994.06.06.
- 장소 : 프랑스 St. Pierre La Garenne
- 시설 : 중소규모 화학물질 제조소
- 영향 : 107kg 염산 누출
- 출처 : 프랑스 ARIA 보고서

(https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/fiche_detaillee/5494_en/?lang=en)

□ 공정설명

- 일반사항
 - 1952년 설립, 교외지역 위치
 - 식물위생제품, 형광표백제(섬유, 피혁)
- 사고는 형광표백제 생산동에서 발생
 - 25명 작업자가 근무하는 낮은 수준의 자동화 시설
- 반응
 - 제품은 친핵치환반응(nucleophilic substitution)을 나트륨 존재하에 실시
 - 첫 번째 치환은 빠른 발열반응으로 얼음과 소금물로 냉각 필요
 - 이후 가열반응시켜 2번의 치환반응을 수행
 - ※ 1978년 시험가동 중 1차 치환 반응 시 사고발생 이력 있음

□ 사고 설명

- 사고 당일 AM 8:45 합성반응 시작(황산, 시안화염소)
- 나트륨 추가 직전 얼음 1톤을 투입해야 하나 공압 밸브 고장으로 투입되지 않음
- AM 9:23 반응기 맨홀 체결되지 않은 뚜껑으로 염소가스 107kg 누출(40분)
 - 작업자 4명이 작업장을 떠남
- 9:35 작업팀이 교반기 고장을 인지하고 저온의 소금물 순환 개시
- 9:45 다량의 물과 12% 암모니아 수용액으로 중화

□ 사고 원인

- 얼음공급용 공압 밸브 고장
- 나트륨 투입 전 반응 가능성에 대한 지식 부족
 - 사고 후 실험결과 Na부재시에도 30°C이상에서 발열반응
- 신규 조업 방법(1개월간 시범 운전 중 사고 발생)
- 반응기에 고온 경보장치 부족

□ 재발방지대책

- 신규절차 적용 시 충분한 실험실 연구결과 후 적용
- 폭발반응 등에 대한 위험성이 있을 때 안전하게 반응을 차단하거나 중지할 기술적인 조치 필요 (얼음투입 등)
- 조업 절차가 수차례 변경되었으나 관련된 위험성평가를 간과함
- 반응기에 고온 경보시스템 부착
- 예방적인 유지보수 프로그램 적용

8. 반응기에서 염소누출

□ 개요

- 일시 : 2010.09.21.
- 장소 : 정보 없음.
- 시설 : 일반화학물 제조소
- 영향 : 7명 부상
- 출처 : eMARS(EU의 중대사고 보고시스템) 보고서

(<https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/view/5ce36f9a-fd44-39df-af42-4d0c2bf03e2e>)

□ 공정설명

- 반응기에 30ℓ 물을 수동으로 반응기 온도에 맞추어 수조에서 공급함
 - 반응기의 잠금밸브 2개는 물 공급 전 닫힌 상태
 - 조업자가 공압식 잠금밸브를 열어서 반응기에 물 투입
 - * 이때 유량조절 밸브는 잠겨있어야 하며 이 밸브를 통해 투입되는 물의 양 조절
- 교반기, 흡수탑, 냉각시스템으로 구성됨

□ 사고 설명

- 조업자가 유량조절 밸브의 닫힘 여부를 확인하지 않고 잠금 밸브를 열어서 30ℓ의 물이 한꺼번에 반응기에 투입됨
 - 반응이 시작되어 염소가 발생하고 거품 발생
 - 생성된 기액 혼합물이 배출관을 통해 흡수탑으로 배출됨
 - 이때 발생한 압력으로 냉각기 코일이 파손되고 파손부분으로 염소가스 누출

□ 사고 원인

- 당초 3ℓ 정도씩 투입되어야 할 물이 30ℓ가 한꺼번에 투입됨
 - 급속한 발열반응으로 온도상승 → 압력 상승 → 냉각코일 파손 → 제품 누출

□ 재발방지대책

- 위험성평가 재실시 결과 물 투입 공정을 재구성해야 함.
 - 최대 투입량을 3ℓ로 제한
- 닫힘밸브와 유량조절밸브를 연동하여 둘 다 한꺼번에 열리지 않게 조치
 - 조업자가 눈으로 확인할 수 있게 스위치 설치
- 조업자는 물 투입 전 신경써서 밸브 열림/닫힘 확인

9. 염산저장탱크 폭발

□ 개요

- 일시 : 2014.01.23.
- 장소 : 정보 없음.

- 시설 : 금속처리시설
- 영향 : 폭발로 2명 사망
- 출처 : eMARS(EU의 중대사고 보고시스템) 보고서

(<https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/view/bc285a60-cd32-409c-4f50-2a328a3cea93>)

□ 공정설명

- 상부 반응기는 금속입자로 산중 미량의 금속산화물 제거
- 반응 후 용액을 하부 저장탱크에서 처리함

□ 사고 설명

- 작업자 2명이 염산중간저장탱크 입구쪽 배관 지지대 교체작업 실시
- 배관을 개방하고 지지대를 절단하던 중 폭발 발생
 - 화염이 탱크로 역류되어 내부에서 2차 폭발 발생
 - 탱크 파열로 2명 사망

□ 사고 원인

- 반응기에서 금속입자를 이용하여 산중의 미량의 금속 산화물 제거하는 반응기에서 발생
 - 2009년부터 설계온도보다 낮은 온도에서 반응기 운전 → 반응속도 저하
 - 반응속도 저하로 미량의 미반응 금속입자가 중간저장탱크에 산과 함께 유입됨
 - 저장탱크에서는 미량의 금속입자가 산과 반응하여 소량의 수소가 생성되어 시간경과에 따라 용기 상부에 축적됨
 - 상부 배관이 열렸을 때 수소가 누출되며 불꽃에 점화됨
 - * 반응기에는 수소배기장치가 있었으나 저장탱크에는 없었으며 이는 설치 시 위험성평가에서 고려 못함
- 조업온도 영향에 대한 문서 없음
 - 변경관리절차는 있었으나 반응기 조업온도 변경 관련 위험성 평가 미실시
- 작업허가서는 배관 관련 작업으로 가연성 증기가 없으므로 예상하여 폭발방지 조치 없음

□ 재발방지대책

- 철저한 위험성평가 실시
 - 다양한 분야 전문가
- 변경관리 철저
 - 조업온도 포함

10. 염산저장탱크 폭발

□ 개요

- 일시 : 1986.03.11.
- 장소 : 정보 없음.
- 시설 : 금속처리시설
- 영향 : 10명이 의료처치 받음
- 출처 : eMARS(EU의 중대사고 보고시스템) 보고서

□ 공정설명

- 일시 : 금속산업의 산세척공정에서 사고발생
 - 금속의 표면에서 산화막 제거(10m길이 4cm³ 용량, HF, HNO₃ 수용액, 50°C~60°C)
 - 산화물이 녹으면서 HNO₃, HF, NO₂, NO 폼이 발생하며 환기시스템을 통해 2단 흡수기로 처리
 - 질산은 수산화나트륨 중화
 - NO는 산화, NO₂는 KMnO₄ 용액으로 환원
 - 폐수는 차아염소산 나트륨으로 중화
 - 차아염소산나트륨은 2m³용량의 이송탱크에서 공급됨
 - 차아염소산 이송탱크아래에 수산화나트륨, 차아염소산, 삼황화나트륨 저장탱크가 수용액을 저장한 상태로 위치함.

□ 사고 설명

- 차아염소산나트륨 이송탱크에서 액체가 플로팅밸브의 경정질로 막혀 흘러넘침
- 넘친 액체가 금속 그물망으로 덮인 아래의 수용액 탱크들에 유입됨
 - 차아염소산나트륨과 아래 저장탱크의 수용액이 반응하여 염소와 불소가스 발생
- 인근 작업자 6명은 즉시 대피하고 구조팀이 차아염소산 이송스위치를 찾아내어 차단함

□ 원인

- 차아염소산나트륨 이송탱크에 액체를 이송하는 펌프는 플로팅밸브에 의해 제어되게 설계됨
- 플로팅밸브에 결정질이 형성되면서 밸브가 역할을 못함.
- 넘치는 유체를 이송하는 배관을 하부탱크로 연결되며 금속망으로 덮인 이 탱크에는 산성수용액이 있음
 - 두 액체의 격렬한 반응으로 염소 및 불소가스 발생

□ 재발방지대책

- 탱크 위치 재배열을 통해 하나의 탱크가 넘치더라도 다른 탱크에 유입될 수 없도록 배치
- 차아염소산나트륨 이송펌프 제어로직 개선