

1. 황산 저장조에서 화기 작업 중 폭발

□ 개요

- 일시 : 2001.7.17.
- 장소 : 미국 델라웨어시 Motiva사, 황산저장소
- 영향 : 1명 사망, 8명 부상, 환경오염 심각
- 출처 : 미국 CSB 보고서

(<https://www.csb.gov/motiva-enterprises-sulfuric-acid-tank-explosion/>)

□ 공정

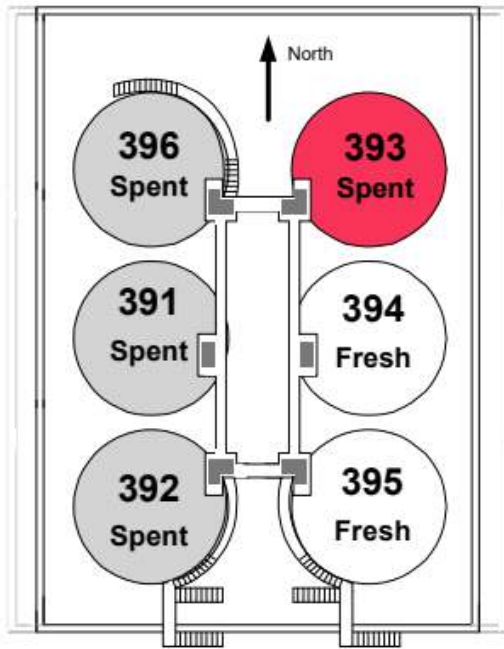


그림 1 사고사의 황산저장탱크 배치도.

- 탱크용도 변경
 - #393탱크 포함 4개 저장탱크가 당초 미사용 황산 저장용이었다가 사용된 황산 저장용으로 용도 변경됨
- 가연성 분위기에 대한 안전조치
 - CO₂ 불활성화 장치
 - 벤트에 화염 어레스터 설치
 ⇒ 부실설계로 탱크상부 가연성 분위기 조성방지 실패

◦ 미사용 황산과 알킬화 반응에 사용된 황산 저장소

- SO₂ 증기가 대기 중 수분과 반응하여 황산을 형성하고 수리용 보행통로를 부식시킴
- 각 탱크는 615,000갤런(1,570m³)용량, 6기, 탄소강 재질(1979 건설)
- 미사용 황산과 알킬화 반응에 사용된 황산 저장
- 사고탱크 #393은 1998~2001 사이 꾸준히 누설이 감지되어 지속적으로 수리함
 - ※ 사고당시 구멍 몇 개가 추가로 있었으나 보고되지 않음.
- 누설 발생 시 사내 검사원들은 지속적으로 개방검사 필요성 제안
- 회사 측에서 검사를 계속 연기시킴
 - ※ 1996~2000 사이, #393 탱크를 미사용 황산에서 사용된 황산 저장용으로 용도 변경하여 3번이나 비웠으나 개방검사는 시행하지 않음



그림 2 사고 탱크, 구멍과 수리 흔적이 많음.

□ 사고

- Motiva는 협력업체(WGI)에 부식된 보행통로 수리 의뢰
 - 황산으로 부식됨
- 7.17. 협력업체 직원이 작업 중 불꽃으로 폭발 발생
 - 불꽃이 탱크상부 기체로 유입 혹은
 - 가연성 증기에 착화되어 탱크로 불꽃 유입
- 폭발로 탱크가 바닥면에서 들려지며 264,000갤런 누출
 - 인근 #396탱크도 내용물 유실

⇒ 수 주 동안 유출로 황산은 인근을 오염하고 약 99,000갤런은 강에 유입됨

□ 원인

- 산 저장소는 PSM을 적용하지 않아서 변경관리를 철저히 하지 않음
- API 653에 따라 5년 주기 외관검사, 10년 주기 내부 개방검사를 시행했으나 저장물질 및 부식상태에 따라 검사주기를 변경해야한다는 사항을 이행하지 않음
 - 1994 내부검사, 1996 두께측정 권고 미실시
- NACE RP 0294-94에서는 농축황산 저장탱크에 대해 내부검사 5년, 외관검사 2년 주기 실시를 권고하나 미실시
- 2000.3. 최소한의 보완조치로 저장내용물 변경(미사용 → 사용된 황산)
 - 탄수화물이 증발하여 상부에 가연성 분위기 형성 가능
- 탱크에 CO₂를 호스를 통해 공급하여 구멍에 기밀성이 떨어져 빗물이나 수분이 유입되어 황산의 부식성 증가
- 사고 전 3주간 불안전 상태를 보고하였으나 시정되지 않음
- 회사측에서 가연성 분위기를 인지하고도 화기작업 허가서 발행

□ 재발방지대책

- 기계적 건전성 유지에 대한 철저 준수
 - 검사 보고서를 재료, 기기 설계 등 분야별 전문가가 철저히 검토
 - 적절한 시기에 유지보수를 실시할 수 있도록 계획 수정
- 가연성 물질을 포함하거나, 가능성 있는 탱크 설계 검토
 - 불활성화 시스템의 적정성 및 비상배출
- 변경관리 철저
 - 탱크 운전 및 내용물
 - 탱크 주변 기기(불활성화, 환기 등)

2. 샘플링 포트에서의 누설

□ 개요

- 일시 : 2014.2.12.
- 장소 : 미국 캘리포니아주 Tesoro Martinez 정유사, 알킬화 유닛
- 영향 : 2명 화상, 84,000파운드 황산 누출
- 출처 : 미국 CSB 보고서
(<https://www.csb.gov/tesoro-martinez-sulfuric-acid-spill/>)

□ 시설

- Martinez 정유사는 80년 이상 조업 중
 - 황산은 알킬화 반응 시 산 촉매로 사용됨
- 사고는 황산을 주기적으로 샘플링하는 과정에서 발생함
 - 샘플링 중 흰색 연기가 관측됨
 - 샘플링 전 인근 근로자들에게 대피하도록 절차서에 기록됨
 - 조업 중 개인보호장구(PPE)가 매우 부실하여 비산하는 황산에 대한 대책이 없음
⇒ 증기가 발생하지 않게 재설계하는 대신 비닐팩으로 조치 후 조업함
- 내산 장갑을 사용하지 않고 외기와 접촉하기 쉬운 상태



그림 3 사고당시 샘플링 포트 부근(왼쪽)과 비닐 팩(오른 쪽)

※ 모범사례



그림 4 다른 회사의 황산 샘플링 장치. 밀폐 공간에서 작업하도록 설치 됨.

□ 사고

- 2명의 작업자가 유지보수 작업 후 알킬화 반응기의 산 샘플링 시스템 가동 중 황산이 비산되어서 화상을 입음
 - 산 샘플링기에 부착된 3/4 인치 배관 결합(밸브개방 후 연결 부위에서 밸브 이탈)으로 산이 비산됨

□ 원인

- 회사는 사고를 개인의 부주의로 간주하여 동종 유사 사고 지속적으로 발생함
 - 동년 2월 사고로 2명 화상, 1999년 유사 사고가 발생하여 4명 사망
- 안전의 1차적인 책임은 회사에 있지만 안전관리기관이 회사의 긍정적인 변화를 유도해야 함
 - 철저한 검사 등 예방 안전조치
- 유사 사고의 심각도에서 교훈을 얻으려는 시도 없음
 - 작업자의 일상적인 노출 대책 미비
 - 사용하지 않을 때 산 샘플링 시스템 본질 안전
 - 보행로를 포함하여 부적절한 임시기기의 신뢰성 확보
 - 작업자에 적절한 PPE를 제공하지 않음
 - 회사 기준보다 낮은 수준의 현장 특화 안전방침 적용
 - 생산 압박으로 안전대비 프로그램 부족
 - 타사 혹은 자사의 유사사고를 참조하지 않음
 - 인력 감축으로 인적자원 부족
 - 부족한 인적자원 보충을 위해 교육 및 근무강도에 대하여 지속적 압력 증가
- 공정위험성평가(PHA) 결과 산으로 인한 사고가 예상되었으나 대비 않음

□ 재발방지대책

- 샘플 채취점은 허리부근에서 실시하여 몸을 숙일 필요가 없게 설계
- 샘플 시스템을 밀폐용기로 둘러싸서 위험 방지
- 밀폐용기물 샘플링

3. 배관 공사 중 황산 비산

□ 개요

- 일시 : 2014.3.10
- 장소 : 미국 캘리포니아 Tesoro Martinez 정유사, 알킬화 유닛
- 영향 : 2명 화상
- 출처 : 미국 CSB 보고서
(<https://www.csb.gov/tesoro-martinez-sulfuric-acid-spill/>)

□ 시설

- 수 개의 알킬화 반응기를 가동
 - 유지보수작업을 위해 해당 반응기는 가동 중단하나 나머지 반응기는 조업함
 - 원료인 부탄 배관을 하나의 밸브로 조절하여 격리함
 - 이러한 설계는 매우 비효율적이며 해당사의 표준에도 어긋남

□ 사고

- 협력업체 직원 2명이 유지보수 작업 중 황산이 비산되어 2명 화상
 - 알킬화 유닛의 40피트, 1인치 배관을 전기톱으로 절단 중 사고 발생
 - 배관의 잔여물을 제대로 제거하지 않은 채 화기 작업허가서 발행
 - ※ 해당 배관은 통상 액체 부탄을 반응 교반기로 운반하나 알킬화 반응기의 압력이 배관보다 높아서 황산이 포함됨
 - 유지보수 작업자들이 PPE를 착용했으나 산으로 인해 화상을 입음

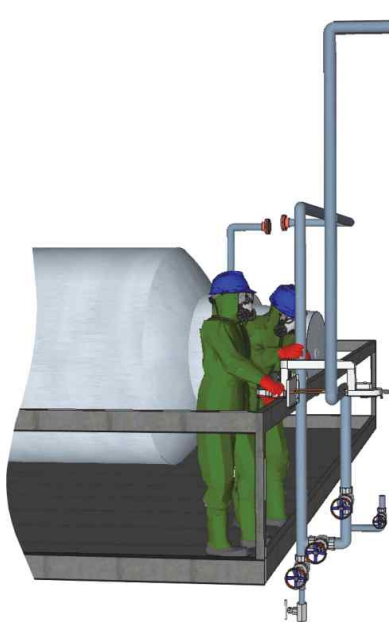


그림 5 사고 당시 배관절단 상황을 재현한 그림(왼쪽)과 전기톱으로 절단된 사진(오른쪽).

□ 원인

- 사고지점은 격리밸브로 2013년 12월 격리됨
 - 느리지만 지속적인 밸브누출로 부탄 배관 압력이 사고 시점인 3개월 동안 150psig 까지 상승함
- 해당 배관을 수리하기 위해 절단하자 황산이 분출되어 작업자가 화상을 입음

□ 재발방지대책

- 유지보수 작업을 재촉하는 회사 내 압력 해소
- 단일 밸브로 격리하던 것을 2중밸브 설치
 - 중간에 압력계로 설치

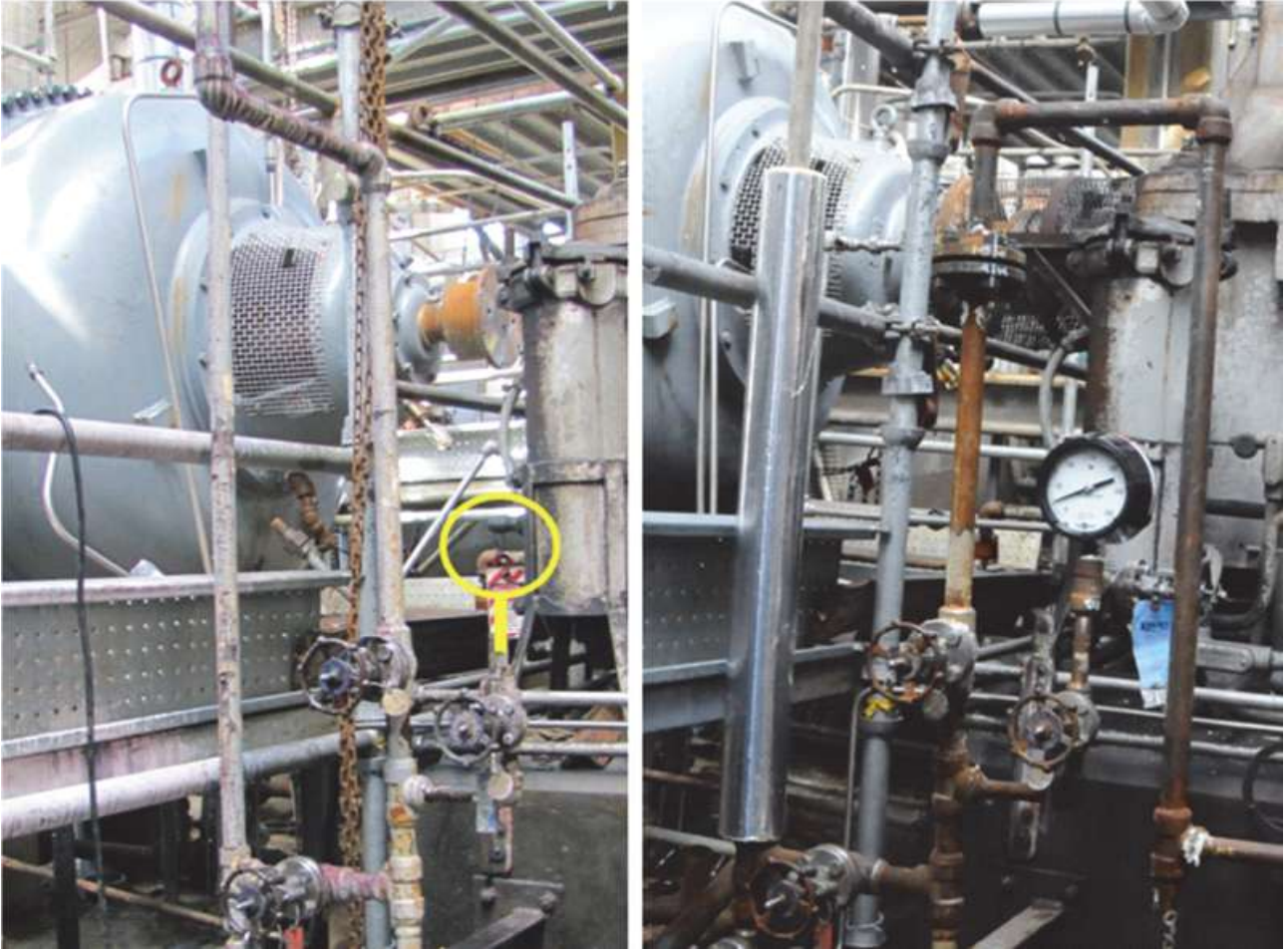


그림 6. 사고 전후 사진, 해당 부위에 압력계 설치 됨.

4. 배관 공사 중 황산 비산

□ 개요

- 일시 : 2010.6.
- 장소 : 미국 캘리포니아 Tesoro Martinez 정유사, 알킬화 유닛
- 영향 : 협력업체 직원 1명 화상
- 시설 : 알킬화 반응기 교반기에 액상 부탄을 공급하는 배관으로 격리된 부분
(2014 사고와 같은 시설)
- 출처 : 미국 CSB 보고서
(<https://www.csb.gov/tesoro-martinez-sulfuric-acid-spill/>)

□ 사고

- 알킬화 반응기에 연결된 배관을 제거하는 비일상적인 유지보수 작업 중 황산 누출로 화상 입음
 - 회사는 이 사고를 PPE미착용으로 간과함(배관내 황산이 없어야 하는 위치로 간주)
 - 부탄을 취급하는 배관으로 원래는 황산이 없어야 하나 앞의 2014년도 사고처럼 황산이 포함되었고 배관의 내용물 제거가 부적절하였음

□ 재발방지대책

- 반응기에서 부탄 배관으로 황산이 역류하는 것을 방지하기위해 체크밸브 설치
- 가동 중단 후 배관에 황산이 없게 세척
 - ※ 그러나 2개월 후 Tesoro 경영진에서 검토 후 조치사항을 제거함
 - 관련사고가 일상적이지 않다는 이유

5. 수조 파열로 황산 누출

□ 개요

- 일시 : 2005.2.4
- 장소 : 일반 화학물 제조소(스웨덴, 헬싱보리 소재)
- 영향 : 근로자 8명 병원치료, 96% 황산 16,300ton(8,900m³)유출로 약 10만m³ 오염
- 출처 : 유럽 eMARS 사고보고서

(<https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/view/38910004-9dcb-0035-b743-f167a5e788e9>)

□ 시설

- 11,000m³ 동일 부피의 저장탱크 3기 황산 저장용
 - 북쪽에는 인산 저장, 남쪽에는 액산 유황 저장

□ 사고

- 황산저장탱크 파열로 황산이 누출됨
 - 2,000톤 정도는 방류조내 수분과 반응함

□ 원인

- 강산에 의해 저장탱크 하부에 위치한 냉각수용 콘크리트 배관 외부 부식
 - 배관은 1963년부터 사용되었으며 내부에는 별 문제 없었음
 - 독일의 DIN4030, 유럽연합의 EN206에 의하면 pH5.5이하의 강산에서 콘크리트는 심하게 부식되며 pH4.5 이하에서는 매우 심하게 부식됨(1989 배관 주변 토양의 pH는 4로 측정됨)

□ 재발방지대책

- PEH 100 플라스틱 재질 배관으로 냉각수 배관을 교체하고 쇠석(macadam)으로 배관 매몰
- 냉각수 배관 내 압력을 측정하여 급격히 떨어지면 펌프 스위치 차단
- 업소 내부 배관망의 재질, 토양, 압력의존기기의 접근성, 방호조치 등을 포함한 정부 지침 마련
- 지하 배관에 대하여 회사 차원의 점검 실시

6. 열교환기에서 발연황산 누출

□ 개요

- 일시 : 2013.2.27.
- 장소 : 산업용 가스시설, 산탱크 저장시설 열교환기
- 영향 : 약 120kg 발연황산 누출

- 출처 : 유럽 eMARS 사고보고서

(<https://emars.jrc.ec.europa.eu/en/emars/accident/view/773c6655-cdf6-9d4f-ea59-b2251ec82e3a>)

□ 시설

- 산업용 가스 생산시설
 - 암모니아, 염소, 염산, 불소, 불산, 이산화탄소, 황화합물, 질산, 수소, 이산화황, 포스겐 등 생산
- 산 탱크 저장시설 열교환기에서 사고 발생
- 열교환기 쉘로 스팀이 유입되며 충격판이 있어 스팀이 튜브에 직접 닿지 않게 설계됨
- 발연황산의 온도조절을 위해 열교환기를 사용
 - 겨울철 결빙이 생기는 것을 방지하기 위해 사용하며 내구연한이 5년이나 사고 10년 전에 설치된 것임

□ 사고

- 발연황산 출구쪽 튜브벽면이 구멍이 나서 누출된 발연황산이 가열 스팀과 반응하여 황산 형성
- 쉘의 비합금쪽을 부식하며(2mm/36hrs) 발연황산이 외부로 방출됨
 - ⇒ 회사 소방대가 신속하게 수막조치하여 인적 피해 없음

□ 재발방지조치

- 스팀 유입부분에 좀 더 큰 충격판 사용
- 튜브벽면을 주기적으로 두께 측정
 - 유사 열교환기의 설계에도 적용

7. 혼합탱크 자동밸브 수리작업 중 누출

□ 개요

- 일시 : 2020.4.
- 장소 : 이산화티타늄 제조공장
- 영향 : 2명 화상
- 출처 : 안전보건공단(한글)

(https://www.kosha.or.kr/kosha/data/seriousAccident.do?mode=view&articleNo=420060&article.ofset=0&articleLimit=10&srSearchVal=%ED%99%A9%EC%82%B0%ED%98%BC%ED%95%A9%ED%83%B1%ED%81%AC&srSearchKey=article_text)

□ 시설

- 용해공정 중 황산저장조(V-209B)에서 98% 황산을 혼합탱크(V-201B)로 투입 및 교반하면서 컨베이어로 분광을 투입 및 혼합하여 Sulphation feed tank로 이송

□ 사고

- 황산과 광석 혼합탱크 상부의 황산배관에 설치된 자동밸브 교체작업 중 밸브 플랜지에 체결된 볼트를 해제하는 과정에서 배관에 잔류된 황산(98%)이 누출되어 작업자 2명 화상

□ 원인

- 자동밸브(XV-214B) 교체작업 간 작업장소에 황산(98%)이 누출되지 않도록 설비 내부를 비워야하나 사고 발생 전 실시한 드레인 작업 후 인수인계 내용 일부 누락으로 자동밸브 1차측 배관에 황산이 체류 된 상태로 방치
- 사고 당시 현장작업 중 원청과 협력업체 담당자 간 의사소통 미흡으로 협력업체 작업자가 플랜지를 개방하여 황산 누출
- 사전 위험성 평가 미흡
- PPE 미착용 상태로 작업에 참여하여 누출된 황산에 상해를 입었음

□ 재발방지대책

- 작업 전 안전점검을 실시하여 공정설비 내부의 황산 체류 가능성 등 위험요인 파악하여 조치
- 대상물질인 황산으로부터 신체를 보호하기에 적합한 PPE 착용후 작업장 입회
- 드레인 실시 이후 황산 잔류 여부를 더욱 명확히 확인할 수 있도록 리미트 스위치 등을 설치하여 모니터링 실시
- 배관에 Sight glass를 설치하여 배관내 황산 체류여부를 현장에서 확인 가능하도록 설비 보완

8. 배관교체작업 후 누설 시험 간 황산 누출

□ 개요

- 일시 : 2020.7.
- 장소 : L-SO₂/SO₃ 취급 공정의 Scrubber
- 영향 : 1명 화상
- 출처 : 안전보건공단

(<https://www.kosha.or.kr/kosha/data/seriousAccident.do?mode=view&boardNo=239&articleNo=420061&attachNo=>)

□ 시설

- SO₂ Scrubber 하부에 체류된 황산을 질소를 이용하여 1공장 건조탑(Drying Tower, DT)으로 Return 시키는 배관 플랜지

□ 사고

- L-SO₂/SO₃공정에서 Scrubber 황산 Return 배관 부분의 교체 작업 후 질소 가스를 이용한 누설시험을 실시하는 과정에서 배관에 잔류한 황산(98%)이 누출되어 협력업체 작업자의 뒷목 및 손등에 화상

□ 원인

- 교체용 배관의 제작관리 및 배관 취부 작업 미흡으로 볼트체결 시 결합부(플랜지 면)틈이 크게 발생하였으나 재 제작 또는 수정작업(덧붙임 용접, 절단 등)으로 조치 해야했으나 벌어진 틈을 강제로 체결함
- 사내 표준 정비품질 확인 절차의 문서를 작성하는데 있어 실제주체, 보고체계, 확인항목이 구체적으로 명시되어 있지 않아 정비품질 확인 과정을 Leak Test로 대체함
- Leak Test 사전 위험성 평가 미흡
 - 배관에 질소·탄산가스 등 불활성가스로 기밀시험을 실시할 경우 폭발 위험을 방지를 위해 국가교정기관에서 교정을 받은 압력계를 설치한 상태에서 내부압력 체크를 해야 함

- 작업계획서 미작성 및 작업여건 고려하여 추락 위험이 있는 수준(약 7m 높이)에서 비계설치 대신 안전벨트를 파이프에 걸고 작업함
- PPE 미착용 상태에서 작업을 실시하여 플랜지면에서 누출된 황산에 목, 손목 부위에 상해를 입었음

□ 재발방지대책

- 교체용 배관의 정확한 치수를 확인 및 계측하여 결합부의 이격이 발생하지 않도록 해야 하며, 결합부 이격 발생 시 재 제작 또는 수정작업(덧붙임 용접, 절단 등)을 실시하여 틈이 발생하지 않도록 조치
- 정비 간 정비 품질의 확인절차를 수립 및 철저히 이행하기 위한 사내 표준 문서(실시주체, 보고체계, 확인항목 등)을 명시 및 기록
- Leak Test 수행 간 안전작업절차(대상작업, 실시주체, 안전수칙 - 압력계 설치, 승압방법 포함) 실시
- 배관 내 잔류 황산 여부를 확인하기 위해 역구배 여부 등에 대한 사전 검토를 실시하고 정체지점에 추가 드레인 작업을 실시해야하며 정체지점 제거를 위해 배관 경사도 등 관리해야 함
- PPE를 착용하여 작업 실시하고, 착용 및 해제까지의 모든 과정은 안전한 장소에서 실시

9. 황산순환펌프 유지보수간 질소퍼지 작업 중 황산 누출

□ 개요

- 일시 : 2020.3.
- 장소 : 염소가스 건조공정에서의 황산순환펌프 Mechanical Seal
- 영향 : 1명 화상
- 출처 : 안전보건공단

(<https://www.kosha.or.kr/kosha/data/seriousAccident.do?mode=view&boardNo=239&articleNo=420053&attachNo=>)

□ 시설

- 황산(98%) 순환펌프 중 P-5453A의 Mechanical Seal

□ 사고

- 염소가스 건조공정에서 황산 순환펌프의 Mechanical Seal 부위에서 Leak가 발생하여 펌프 내 잔류황산을 제거하기 위해 드레인 작업을 실시하는 중 배관이 막힌 것을 확인하였고 배관 내 압력을 제거하지 않은 채로 질소 주입 호스를 분리하면서 황산이 조업자에게 비산

□ 원인

- Mechanical Seal을 교체하기 위해 잔류황산을 제거하기 위해 질소를 이용하여 드레인 실시하던 중 드레인 배관이 막혀있는 것을 확인하여 가압상태의 질소호스를 분리함
- 정비 보수를 하는데 황산펌프 Leak는 분기 1회 실시하는 위험한 작업임에도 위험성평가를 진행하지 않았으며 단순히 ‘펌프교체’에 대한 위험성평가만 실시
- 작업에 적합한 PPE를 미착용

□ 재발방지대책

- 작업을 진행하는 현장 조업자는 안전운전절차서에 정상적 작업절차 및 비상정지, 정비방법, 정비 후 작업 개시방법, 위험물질 누출에 대한 사항 등을 상세히 작성 및 숙지해야 함
 - 작업장에 처음 입회하는 조업자도 작성된 안전운전절차를 보고 작업 가능하도록 쉽게 작성되어야

함

- 안전운전절차서에 기재되지 않은 위험요소에 대한 위험성평가를 실시하여 발생 가능한 모든 위험에 대한 위험성평가를 진행하여 안전운전절차서에 반영
 - Mechanical Seal Leak 등이 발생하여 인근 설비에 대미지를 주거나 조업자들에게 부상을 일으킬 수 있는 원심펌프를 사용하는 것이 아닌, Magnetic 펌프 등 Non-Seal Type의 펌프를 사용하여 누출을 원천 차단 해야 함
- 작업 방법 및 작업에 사용되는 물질에 적합한 PPE 착용하여 작업을 진행