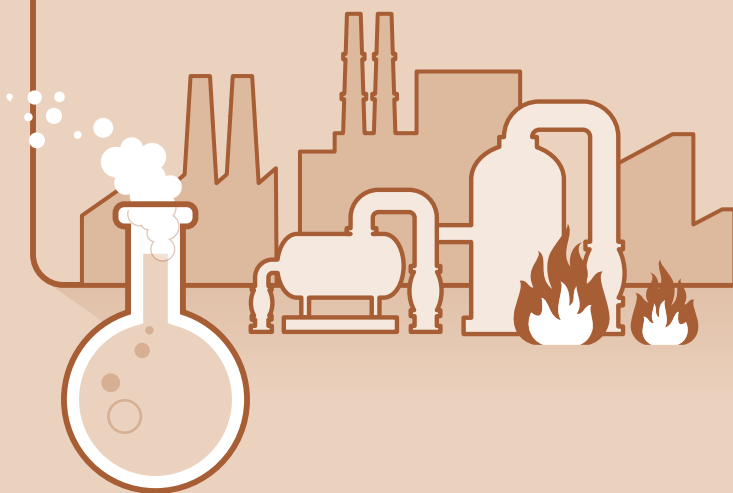


화학사고 사례연구

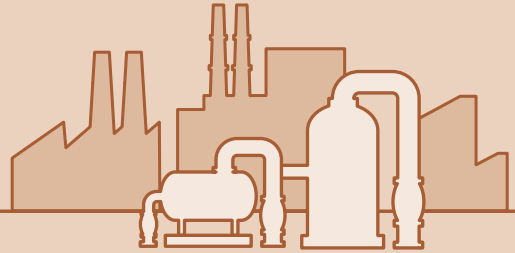
7
호

망간(Mn) 용해조에서 발생한
수소 폭발사고

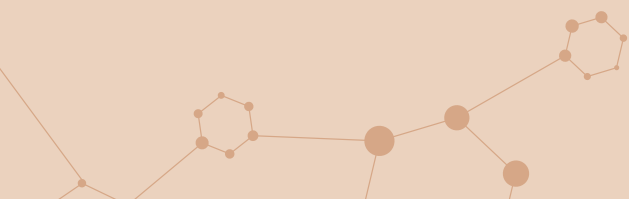


CONTENTS





I. 사고개요	05
II. 사업장 현황	06
III. 사고분석	10
IV. 사고발생 원인	15
V. 동종사고 예방대책	16
VI. 사고로부터 얻은 교훈	17
VII. 유사 사고사례	18
VIII. 참고자료	19



용/어/설/명

01 2차 전지

- 충전 및 방전이 가능한 하나 이상의 전기화학 셀로 구성된 배터리이다.

02 양극활물질

- 2차 전지 양극의 반응에 관여하는 물질로 리튬2차전지에서는 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 등이 사용되고 있다.

03 전구체(Presucor)

- 어떤 물질대사나 반응에서 특정물질이 되기 전 단계의 물질이다.

04 NCM전구체(Presucor)

- 리튬2차전지의 양극활물질 제조시 사용되는 전구체로 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn)을 주원료로 하는 전구체이다.

05 용해조

- 용질이 용매 속으로 확산되어 섞이게 하는 장치(용기)이다.

I 사고개요



2019년 7월 충청북도 소재 ○○○사업장 2차전지용 NCM전구체 생산공장에서 망간(Mn)용해조 (15 m³)에 망간(2 ton)과 연수(4 ton)를 주입 후 황산을 주입하는 과정에서 황산과 망간의 반응 중 발생한 수소에 의해 폭발이 발생하여 작업중이던 작업자(2명)가 비산한 황산에 의해 화상을 당한 사고이다.



사진1 폭발이 발생한 Mn용해조

01

인명피해

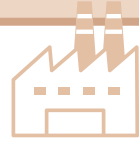
- 부상 2명(화상)

02

물적피해

- 스크러버 본체(1기) 파손, 용해조(1기) 상부 덮개판 및 일부 배관 파손

Ⅱ 사업장 현황



○○○사업장은 니켈, 코발트, 망간 등을 주원료로 2차 전지 양극용 전구체를 생산하는 사업장이다.

01

NCM전구체 제조공정



- NCM전구체 제조공정은 망간(Mn), 니켈(Ni), 코발트(Co)을 주원료로 용해 및 반응공정을 걸쳐 Ni(OH)_2 , Mn(OH)_2 , Co(OH)_2 혼합물을 생성한 후 이를 건조하여 최종적으로 2차전지 양극용 전구체를 생산한다.

II. 사업장 현황

02

사고 발생 물질

1 수소

분류	물질명	인화범위 (공기 중)(%)	인화점 (°C)	최소점화 에너지(mJ)	증기압 (mmHg)	증기밀도 (공기=1)	비고
수소	Hydrogen (1333-74-0)	4.0 ~ 74	-	0.019	1,240,000 (@ 25 °C)	0.07	부산물

2 황산

분류	물질명	인화범위 (공기 중)(%)	인화점 (°C)	최소점화 에너지(mJ)	증기압 (kPa)	증기밀도 (공기=1)	비고
황산 (98 %)	Sulfuric Acid (7664-93-9)	N/D	N/D	N/D	0.13 (@ 146 °C)	3.4	원료

03

사고 발생 설비(용해조 제원)

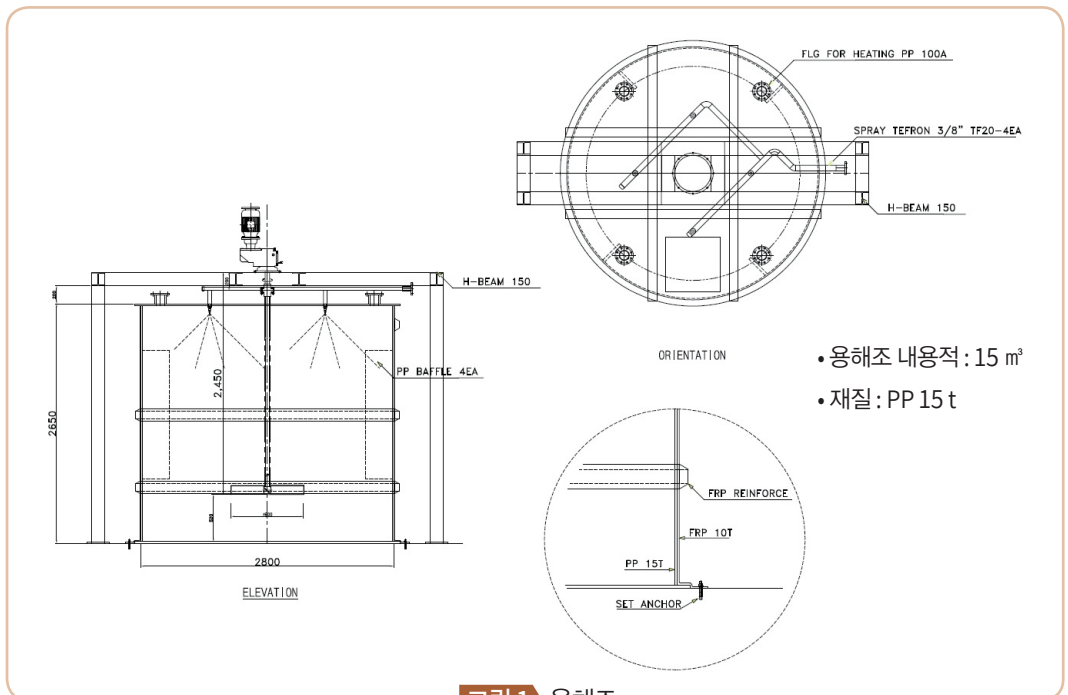


그림 1 용해조

1 용해조

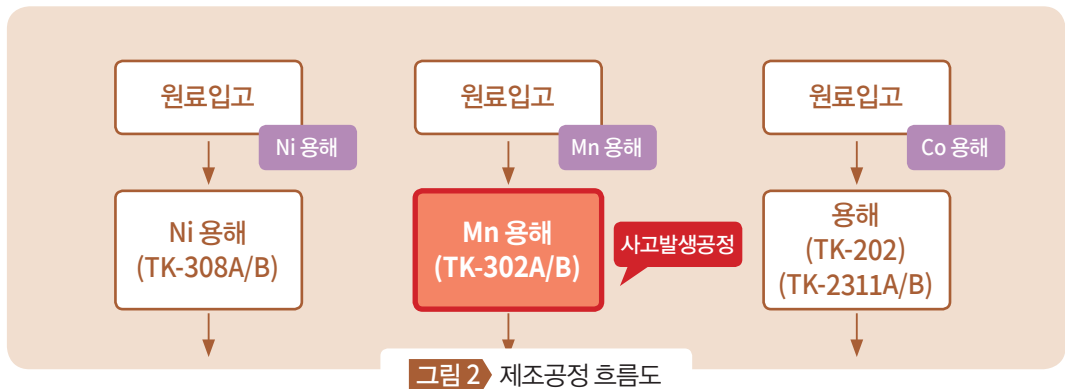
명칭	명세(mm)	압력(MPa)		온도(℃)		증기밀도 (공기=1)
		운전	설계	운전	설계	
용해조 (TK-302A/B)	크기: 15 m ³	F.L	ATM	AMB	AMB	PP
용해조 투입배관 (연수, 황산) 사양	—	—	0.98	—	—	PVC

표 1 사고 발생 용해조 주요사양

04

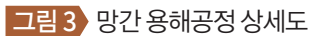
사고발생 공정 설명

1 망간 용해공정



◦ 사고발생 망간(Mn) 용해공정(용해조 : TK-302A, 15 m³) 개요

- ① 망간(Mn) 2 ton을 크레인으로 맨홀에 투입
- ② 연수를 배관으로 4,000 ℓ 투입
- ③ 황산을 배관으로 300 ℓ 투입
- ④ 약 1시간 반응 후 연수 1,000 ℓ 및 황산 100 ℓ 투입
(용해조 내부온도는 약 95 ~ 100 ℃로 유지함)
- ⑤ 연수 1,000 ℓ 및 황산 100 ℓ 를 1시간 간격으로 투입
※ 1 Batch 투입량 (망간(Mn) 2 ton, 연수 9,500 ℓ , 황산 850 ℓ)



Ⅲ 사고분석



01

사고 발생 과정

① 작업 상황

일시	작업 내용
2019년 7월 ○○일 09:00	• 망간(Mn)용해조(TK-302A)에 망간(Mn) 1차(1 ton) 투입
09:11	• 망간(Mn)용해조(TK-302A)에 망간(Mn) 2차(1 ton) 투입
09:14	• 망간(Mn)용해조(TK-302A)에 연수(4,000 ℓ) 투입
09:28	• 망간(Mn)용해조(TK-302A)에 황산펌프를 이용하여 자동으로 황산 98 % (300 ℓ) 투입
09:29	• 인접한 망간(Mn)용해조(TK-302B)에 망간(Mn) 투입
09:34	• 망간(Mn)용해조(TK-302A)에서 폭발이 발생
09:35	• 화재진압 활동 실시

02

사고 원인 분석

① 가연물

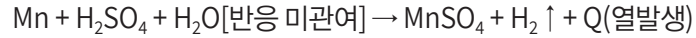
망간 + 황산의 반응에 의해 발생한 수소의 폭발 분위기 형성

- 용해조(TK302A)에 투입된 망간과 황산의 반응으로 수소가 발생하여 용해조 내부에 폭발분위기를 형성할 수 있는 충분한 양(수소 폭발상/하한 농도 : 4 ~ 74 %)이 체류한 것으로 추정된다.
- 용해조에서 발생한 수소와 황산증기는 스크러버에서 처리하고 있었으나 스크러버 내부 확인결과 슬러지가 충전재(폴링) 및 충전재를 지지하는 철망(Mesh)에 고착되어 배기계통이 대부분 막혀 있었다.
- 배기계통의 막힘에 의해 용해조에서 발생한 수소를 정상적으로 처리/배출될 수 없는 상황이었다.

III. 사고분석

용해조 내부 수소 발생량 추정

Mn 용해 화학식



- 황산(300 l) 및 망간(2 ton) 투입량 및 용해시간(약 5분)을 고려하면 수소발생량은 약 10.3 m³로 추정된다.

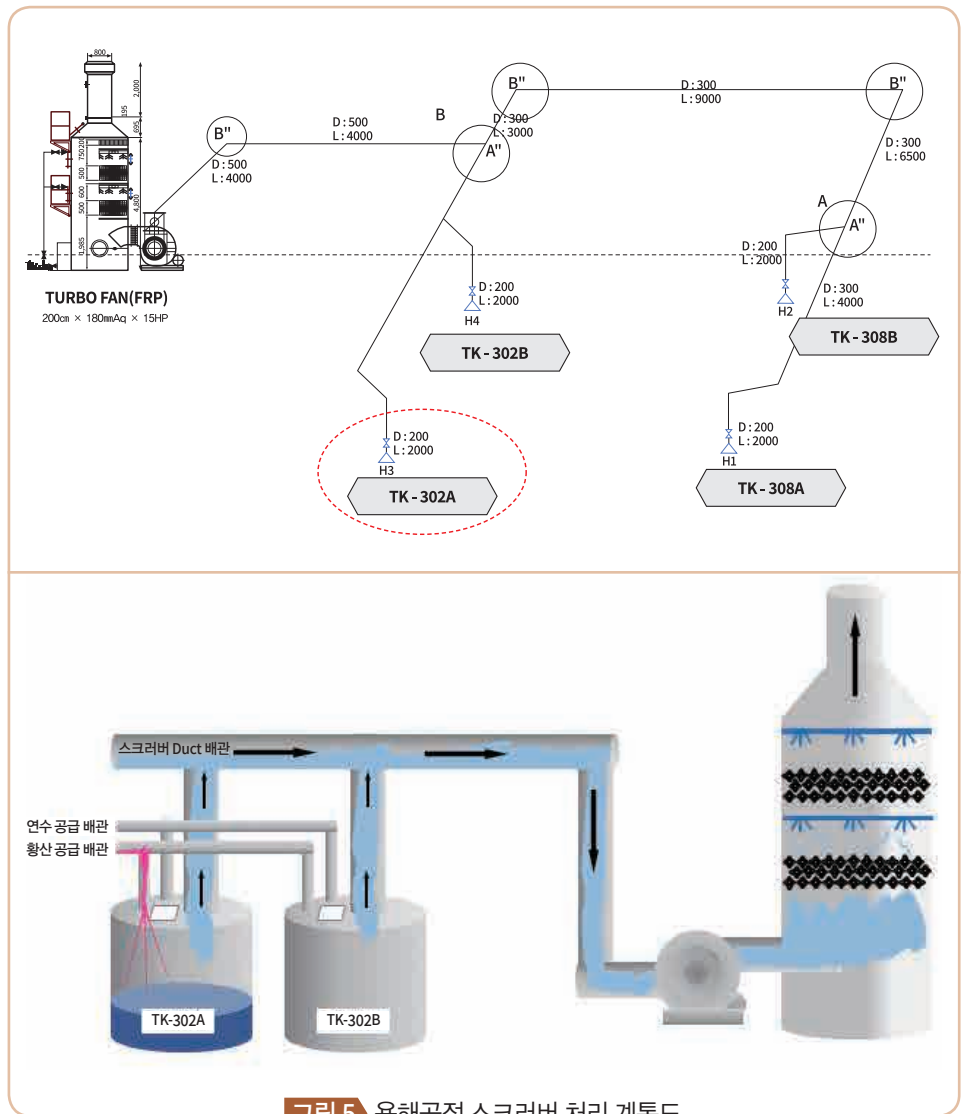


그림 5 용해공정 스크러버 처리 계통도

※ 사고당시 스크러버 처리를 위한 충전재(폴링) 및 충전재 지지용 철망(Mesh)에 끼어 있던 슬러지에 의해 배기계통이 차단되어 수소가스가 덕트에 체류했을 것으로 추정됨.

스크러버 내부 상태

- 스크러버 내부의 충진재(폴링) 및 충진재 지지 철망(Mesh)의 상태는 슬러지가 심하게 끼여 있어 스크러버 효율이 현저히 저하되었을 것으로 판단된다.

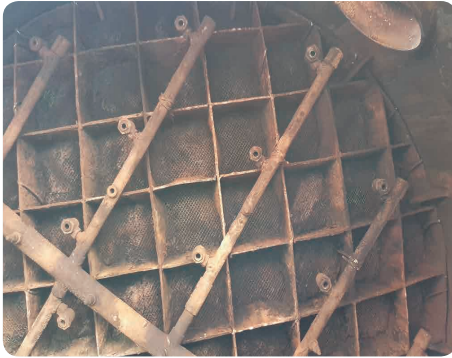


사진 2 스크러버 내부 충진재(폴링) 지지 철망(Mesh)

2 점화원

망간 투입작업에 의한 스파크 발생

- 사고가 발생한 망간(Mn) 용해조(TK-302A)에 인접한 용해조(TK-302B)에 망간을 톤백으로 투입하는 과정에서 망간 칩(Flake)의 충돌로 발생한 스파크에 의해 점화되어 용해조(TK-302A) 및 스크러버로 전파 되었을 것으로 추정된다.



사진 3 망간 칩(Flake) 사진

Ⅲ. 사고분석

03

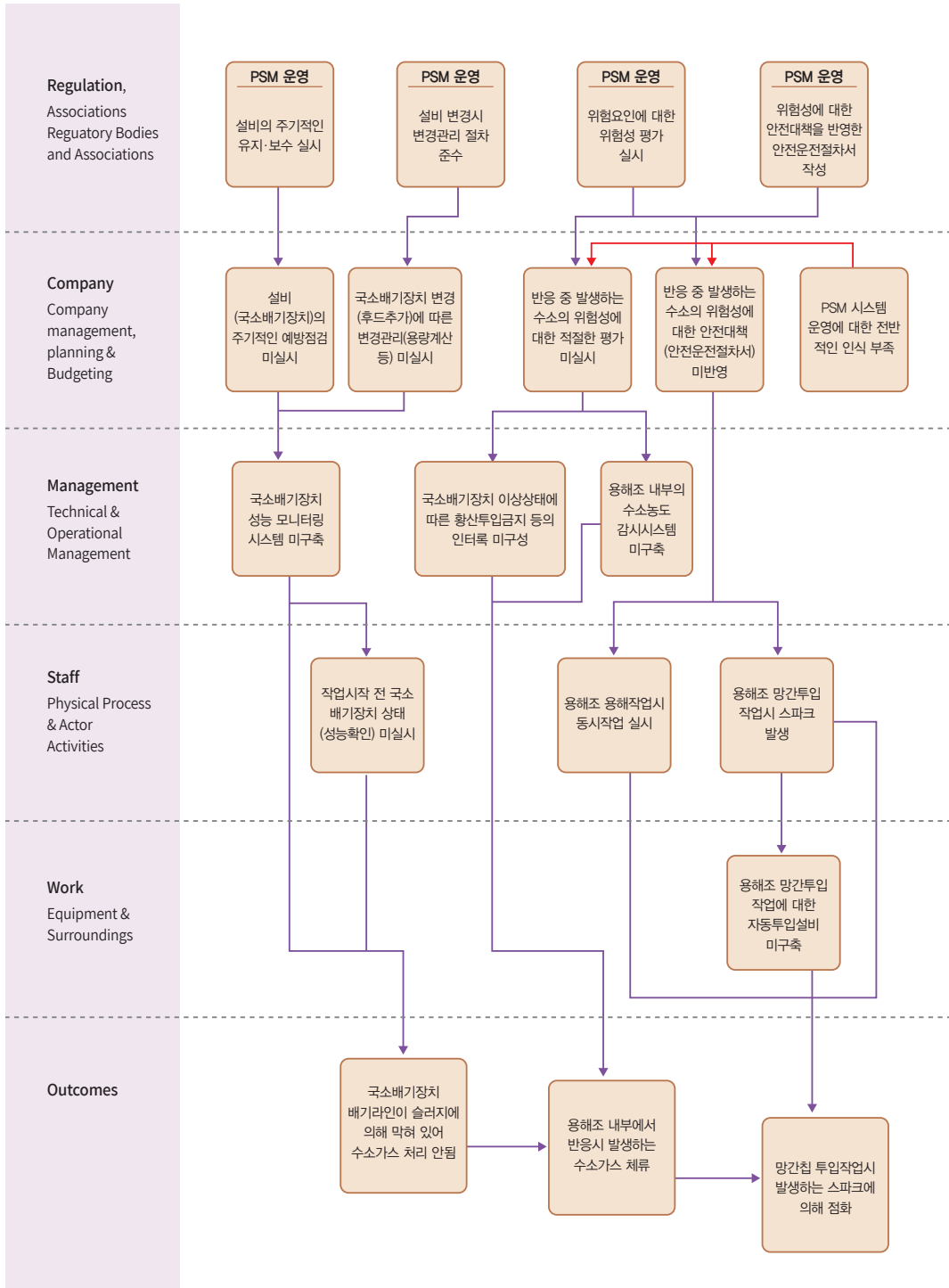
시스템적 사고분석

① 근본원인분석(RCA, Root Cause Analysis)

- 사고 발생에 대한 직·간접 원인 등을 종합하면 용해조에서 발생하는 수소의 위험성 인지 부족, 작업방법 부적절, 설비 유지·관리 미흡 등으로 인하여 사고가 발생한 것으로 판단된다.

단계	사고원인 1	사고원인 2	사고원인 3
1. 결함내용 분류	물질결함	운전결함	유지관리 결함
2. 관련 조직	연구·설계팀	생산팀	공무팀
3. 결함 종류	설계	안전운전	정비계획
4. 결함 대분류	설계검토	작업절차서	예방정비
5. 결함 중분류	수소에 대한 위험성검토 미 실시	작업방법 부적절	예방점검 미 실시
6. 결함 소분류	- 용해공정에서 발생하는 수소취급에 대한 위험성 검토 미 실시 - 용해공정의 수소발생량에 따른 폭발위험장소 선정 검토 미 실시	- 용해공정에서 발생하는 수소의 관리방안 미흡 - 점화원이 될 수 있는 작업에 대한 위험성평가 미 실시	- 용해공정에서 발생하는 수소처리를 위한 국소배기 장치에 성능확인 미 실시 - 용해공정에서 발생하는 수소처리를 위한 국소배기 장치에 대한 유지관리 미 실시

2 사고지도(AcciMap) 모델





IV 사고발생 원인

원인 01

용해조에서 발생하는 수소의 적절한 처리 미흡

- 용해조 내부에서 망간과 황산의 반응으로 폭발할 수 있는 충분한 양의 수소가 발생함에도 스크러버의 적절한 성능유지를 하지 못하여 탱크내부 및 배기덕트에 체류하였다.
- 설비 유지·보수 지침에 따라 적절한 주기에 점검을 실시하여 스크러버 상태(덕트 막힘, 충전재 막힘 상태 등)를 확인하여야 하나 이를 미 실시하여 스크러버 배기통로가 막혀 적절한 처리가 되지 않았다.

※ 스크러버 내부 충전재 지지 철망(Mesh)의 간격이 좁아 이물질이 부착되기 쉬운 구조였음

원인 02

용해조에서 발생하는 수소 위험성 관리 미흡

- 공정자료에는 망간(Mn) 용해공정에서 수소가 발생하는 것을 확인할 수 있었으나 이에 대한 위험성의 적절한 평가 및 예방대책 수립이 이루어지지 않았다.
- 안전운전절차서에도 수소발생에 따른 위험성 확인절차를 반영하지 않았다.

V 동종사고 예방대책



대책 01

용해조 탱크에서 발생하는 수소의 적절한 처리

- 스크러버 용량 산정시 용해조 탱크에서 반응에 의해 생성되는 수소의 발생량을 충분히 처리할 수 있도록 용량을 산정하여 설치하여야 한다.
 - 스크러버 내부의 충전물의 상태를 적절한 주기로 점검하여 발생하는 수소를 충분히 처리할 수 있도록 스크러버를 관리하여야 한다.
- ※ 설비 유지·보수 지침에 따라 적절한 관리대상 등급을 부여하고 주기적으로 상태점검이 필요함

대책 02

용해공정에서 발생하는 수소의 위험성 평가 실시

- 용해조에서 발생하는 수소는 인화성가스로, 발생량 및 환기량을 고려하여 용해조 내부 및 주변 장소에 대한 폭발위험장소 선정을 검토하여야 한다.
 - 스크러버 처리라인에 대한 위험성평가를 실시하여 스크러버 고장, 기능상실, 용해조의 동시작업에 따른 위험성 등에 대한 안전조치를 실시하여야 한다.
- ※ 사고발생시 점화원은 망간투입시 발생하는 스파크가 원인으로 판단되므로 동시작업은 금지하는 것으로 절차서에 반영 필요

대책 03

안전운전절차서에 위험성을 반영하여 작성

- 용해공정의 작업시작 전 또는 작업 중 수소발생에 따른 위험성(수소발생 체류위험, 정전기 위험, 마찰에너지 위험)을 반영하여 안전운전절차서를 작성하고 이행할 수 있도록 조치하여야 한다.

대책 04

국소배기장치(스크러버) 운전상태 모니터링 실시

- 용해공정 스크러버 배기라인의 이상유무를 작업자가 확인할 수 있도록 배기배관 유속 측정 및 스크러버 차압측정, 배풍기 작동상태 등을 모니터링 할 수 있도록 조치하여야 한다.
- ※ 스크러버 배기라인의 유속 및 차압, 배풍기 작동상태 등을 모니터링 하고 이상상태 확인시에는 알람 및 황산펌프 가동중지 조치 등의 인터록 설정 필요

VI 사고로부터 얻은 교훈



「용해조에서 발생한 수소폭발 사고」로부터 얻은 교훈은 다음과 같다.

교훈 01

설비 유지관리는 철저하게 하자!

- 스크러버의 적절한 주기에 유지보수만 이루어졌어도 용해공정에서 발생한 수소를 적절하게 처리할 수 있었다.
- » 주기적인 점검을 통하여 스크러버 풍속 및 배풍량, 송풍기 상태를 확인하여 관리하여야 함.

교훈 02

사용하는 화학물질 및 부산물의 정보는 정확하게 인식하자!

- 망간 용해조에서 발생하는 수소의 위험성에 대한 적절한 평가가 이루어지지 않아 근로자가 위험성에 대하여 인식하고 있지 않았다.
- 또한, 발생하는 수소량을 적절하게 평가하여 설계단계부터 처리시설 등의 설계용량 산정이 적절하게 이루어져야 한다.

교훈 03

위험성을 반영한 안전운전절차서(SOP)를 작성하자!

- 용해조 작업시 취급하는 물질 및 반응시 발생하는 수소 등의 위험성을 반영하여 작업자가 안전하게 작업할 수 있도록 작성되어야 한다.
- 특히, 주의사항에 대한 정보를 정확하게 제공하여 작업자가 인식할 수 있도록 작성되어야 한다.

VII 유사 사고사례



01

수소탱크 폭발 사고

구분	사고사례 내용
발생일시	2019년 5월
사고장소	강원도 강릉소재 공장
피해내용	인적피해(사망 2명, 부상 6명)
사고내용	연료전지 개발 중 수소탱크내로 산소가 혼입되면서 폭발사고가 발생함

02

펌프내 잔류황산 제거 중 황산 누출 사고

구분	사고사례 내용
발생일시	2020년 3월
사고장소	울산광역시 남구 소재 화학공장
피해내용	인적피해(부상 1명)
사고내용	황산 순환펌프의 Leak 발생으로 펌프내 잔류황산 제거 중 내부 질소압력에 의해 황산이 비산하여 사고가 발생함



VIII 참고자료

01

산업안전보건법, 고용노동부; 2021

02

산업안전보건용어사전, 한국산업안전보건공단; 2006

03

중대산업사고 조사의견서, 한국산업안전보건공단; 2010~2020

04

KOSHA Guide P-151-2016 사고의 근본원인 분석기법에 관한 기술지침

05

KOSHA Guide H-76-2015 국소배기장치 점검·보수시 안전보건 관리지침

06

KOSHA Guide P-93-2020 유해·위험설비의 점검·정비·유지관리 지침

망간(Mn)

용해조에서 발생한 수소 폭발 사고

망간(Mn) 용해조에서 발생한 수소 폭발 사고사례 (2019.7.)



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



사고개요

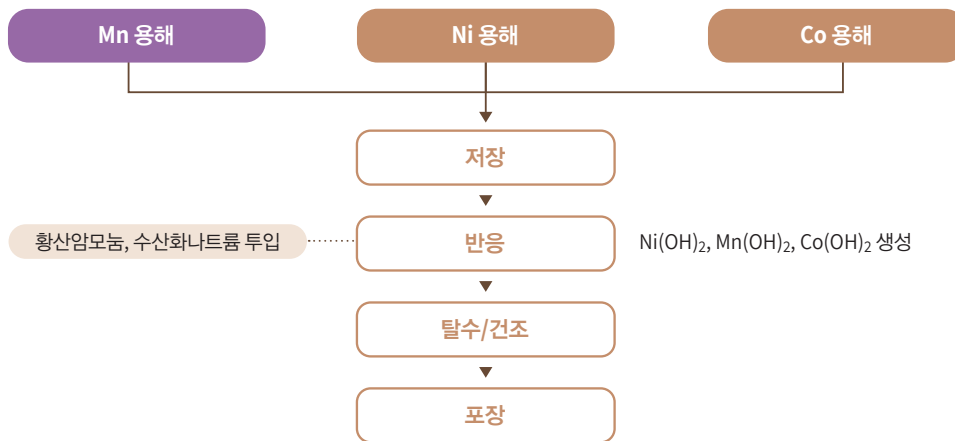
2019년 7월 충청북도 소재 ○○○사업장 2차 전지용 NCM전구체 생산공장에서 망간(Mn) 용해조 (15 m³)에 망간(2 ton)과 연수(4 ton)를 주입 후 황산을 주입하는 과정에서 황산과 망간의 반응 중 발생한 수소에 의해 폭발이 발생하여 작업중이던 작업자(2명)가 비산한 황산에 의해 화상을 당한 사고임.



▶ 사고가 발생한 망간(Mn) 용해조



사고발생공정 및 물질



- NCM전구체 제조공정은 망간(Mn), 니켈(Ni), 코발트(Co)을 주원료로 용해 및 반응 공정을 걸쳐 최종 Ni(OH)₂, Mn(OH)₂, Co(OH)₂ 혼합물을 제조하는 공정임.

사고는 망간(Mn)용해조에서 망간(Mn)과 황산(H₂SO₄)을 용해하는 작업중 발생하는 수소(H₂)를 적절히 처리하지 못하여 용해조 내부에 체류한 상태에서 망간칩 투입과정에서 발생한 스파크에 의해 점화되어 폭발이 발생한 것으로 추정됨.

망간(Mn)

용해조에서 발생한 수소 폭발 사고

망간(Mn) 용해조에서 발생한 수소 폭발 사고사례 (2019.7.)

○ 사고발생물질

분류	물질명	인화범위 (공기 중)(%)	인화점 (°C)	최소점화 에너지(mJ)	증기압 (mmHg)	증기밀도 (공기=1)	비고
수소	Hydrogen (1333-74-0)	4.0 ~ 74	—	0.019	1,240,000 (@ 25 °C)	0.07	부산물
황산 (98 %)	Sulfuric Acid (7664-93-9)	—	—	—	0.13 kPa (@ 146 °C)	3.4	원료



사고발생원인

○ 용해조에서 발생한 수소의 적절한 처리 미흡

- 용해조 내부에서 망간과 황산의 반응으로 폭발할 수 있는 충분한 양의 수소가 발생함에도 스크러버의 적절한 성능유지를 하지 못하여 탱크내부 및 배기덕트에 체류함.

○ 용해조에서 발생하는 수소 위험성 관리 미흡

- 공정자료에는 망간(Mn) 용해공정에서 수소가 발생하는 것을 확인할 수 있었으나 이에 대한 위험성의 적절한 평가 및 예방대책 수립이 이루어지지 않음.



동종사고 예방대책

○ 용해조 탱크에서 발생하는 수소의 적절한 처리

- 스크러버 용량 산정시 용해조 탱크에서 반응에 의해 생성되는 수소의 발생량을 충분히 처리할 수 있도록 용량을 산정하여 설치하여야 함.
- 스크러버 내부 충전물의 상태를 적절한 주기로 점검하여 발생하는 수소를 충분히 처리할 수 있도록 스크러버를 관리하여야 함.

○ 용해공정에서 발생하는 수소의 위험성 평가 실시

- 스크러버 처리라인에 대한 위험성평가를 실시하여 스크러버 고장, 기능상실, 용해조의 동시작업에 따른 위험성 등에 대한 안전조치를 실시하여야 함.

○ 안전운전절차서에 위험성을 반영하여 작성

- 용해공정의 작업시작 전 또는 작업 중 수소발생에 따른 위험성(수소발생 체류위험, 정전기 위험, 마찰에너지 위험)을 반영하여 안전운전절차서를 작성하고 이행할 수 있도록 조치하여야 함.

○ 국소배기장치(스크러버) 운전상태 모니터링 실시

- 용해공정 스크러버 배기라인의 이상유무를 작업자가 확인할 수 있도록 배기배관 유속 측정 및 스크러버 차압측정, 배풍기 작동상태 등을 모니터링 할 수 있도록 조치하여야 함.



고용노동부

산업재해예방

안전보건공단



작 성

류 재 민 [안전보건공단 충북지역본부 화학사고예방센터(충주)]

송 상 규 [안전보건공단 충북지역본부 화학사고예방센터(충주)]

박 현 아 [안전보건공단 충북지역본부 화학사고예방센터(충주)]

검 토

서 찬 석 [안전보건공단 중대산업사고예방실]

임 지 표 [안전보건공단 중대산업사고예방실 공정안전부]

강 성 광 [안전보건공단 중앙사고조사단]

윤 영 호 [안전보건공단 중앙사고조사단]

김 상 중 [안전보건공단 전북지역본부 화학사고예방센터(익산)]

구 채 칠 [안전보건공단 경북지역본부 화학사고예방센터(구미)]

황 성 훈 [안전보건공단 대전세종광역본부 광역조사센터(대전)]

「망간(Mn) 용해조에서 발생한 수소 폭발사고」 사례연구

2021-중대산업사고예방실-322

발행일	2021년 6월
발행인	한국산업안전보건공단 이사장 박두용
발행처	한국산업안전보건공단 중대산업사고예방실
주 소	울산광역시 중구 종가로 400
전 화	(052) 703-0500
홈페이지	http://www.kosha.or.kr

※ 무단 복사 및 복제하여 사용하는 것을 금지함

화학사고 사례연구

7호

망간(Mn) 용해조에서 발생한
수소 폭발사고