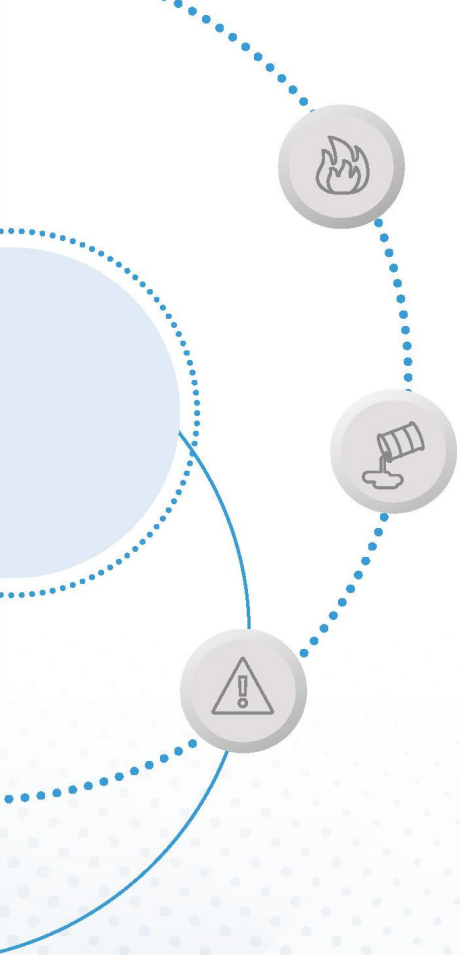




# 화학사고 사례연구 염소 이송작업 중 누출사고





# 목 차 Contents

화학사고 사례연구



|                       |    |
|-----------------------|----|
| I. 사고개요 .....         | 4  |
| II. 사업장 현황 .....      | 5  |
| III. 사고분석 .....       | 8  |
| IV. 사고발생 원인 .....     | 21 |
| V. 동종사고 예방대책 .....    | 23 |
| VI. 사고로부터 얻은 교훈 ..... | 26 |
| VII. 유사 사고사례 .....    | 28 |
| VIII. 참고자료 .....      | 30 |
| IX. 부 록 .....         | 31 |

# 용어설명



## 01 염소가스

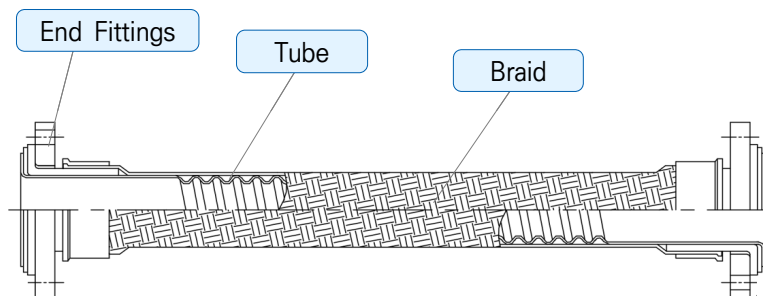
- 자극적인 냄새가 나는 황록색 기체로, 산화제·표백제·소독제 등으로 쓰이며, 흡입할 경우 폐로 들어가 몸 속의 수분과 반응하여 염산이 되어 폐를 녹이는 강한 독성을 가진 기체이다.

## 02 CPVC(Chlorinated Poly Vinyl Chloride)

- Chlorinated Poly Vinyl Chloride는 Poly Vinyl Chloride(PVC)에 염소화 반응을 통해 수소기(H)의 일부분을 염소기(Cl)로 치환하여 범용 PVC보다 염소의 함량을 약 10 % 가량 늘린 것으로, 열과 압력, 부식에 견디는 성질이 우수하여 소방용 스프링클러 배관, 온수용 배관, 산업용 특수 배관의 원료로 사용된다.

## 03 플렉시블 호스(Flexible Hose)

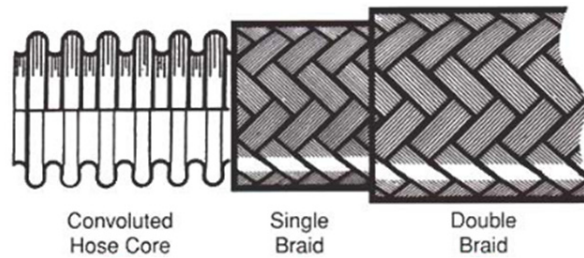
- 플렉시블 호스(Flexible Hose)는 크게 튜브, 브레이드, End Fittings (Union, Flange, Nipple, Socket 등) 등으로 구성되어 있으며, 내굴곡성 및 유연성이 뛰어나 이동기기의 접속관 등 다양한 부분에서 사용되고 있다.



[그림 1] 플렉시블 호스(Flexible Hose)

## 04 브레이드(Braid)

- 플렉시블 호스 튜브의 내부에 유체의 압력이 작용하면 길이 방향으로 신장되는데, 외장의 브레이드는 신장을 제한하고 외부의 충격으로부터 튜브를 보호하는 역할을 한다.



[그림 2] 브레이드(Braid)



## I. 사고개요



2018년 5월 17일(목) ○○(주) 염소 하역장에서 염소 하역 작업 중 질소 퍼지를 위해 설치된 플렉시블 호스 일부가 파손되어 염소가스 누출로 인해 근로자 3명 및 인근지역 근로자 25명이 호흡계통에 불편함을 느껴 병원 진료를 받는 사고가 발생하였다.



[사진 1] 염소 하역장 전경

### 1) 인명피해

- 없음
- \* 근로자 3명 및 인근지역 근로자 25명 병원진료

### 2) 물적피해

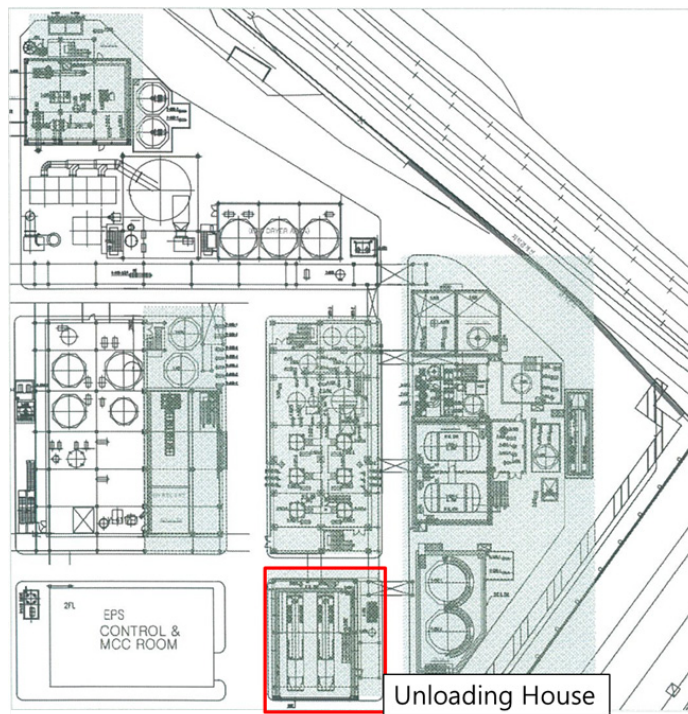
- 없음

## II. 사업장 현황

○○(주)는 VCM 등을 원료로 사용하여 PVC, CPVC 등을 생산하는 사업장으로, 1967년에 준공 후 가동 중에 있다.

### 01 시설현황

#### 1) CPVC 공정 Lay-out



[그림 3] CPVC 공정 지역 및 사고발생 염소 하역장(Unloading House)

## 02 사고 발생 물질

### 1) 염소

| 물질명               | 노출기준<br>(ppm)         | 독성치<br>(ppm)              | 끓는점<br>(°C) | 증기압<br>(mmHg)       | 증기밀도 |
|-------------------|-----------------------|---------------------------|-------------|---------------------|------|
| 염소<br>(7782-50-5) | TWA : 0.5<br>STEL : 1 | LC50 : 293<br>(1 hr, Rat) | -35         | 5,168<br>(at 21 °C) | 2.57 |

※ 경고표지 그림문자 ※



급성독성 물질



부식성 물질



발암성·변이원성·호흡기 과민성 물질

## 03 사고 발생 설비

### 1) 사고 발생 설비

| 명칭            | 규격      |     |        | 재질   |                          | 설계압력             | 설계온도              |
|---------------|---------|-----|--------|------|--------------------------|------------------|-------------------|
|               | D       | L   | t      | 내관   | 외관                       |                  |                   |
| Flexible Hose | 28.5 mm | 2 m | 1.5 mm | PTFE | SUS 304<br>LAP-<br>JOINT | 21 barg /<br>F.V | -35 °C /<br>55 °C |

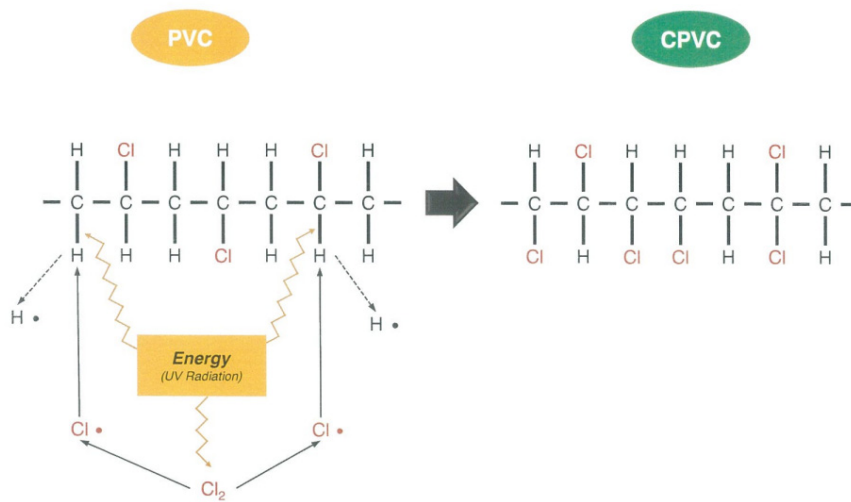
- 염소 이송에 사용되는 플렉시블 호스는 [그림 1]과 같이 염소에 대한 내화확성을 위해 테프론 재질의 내부 호스를 사용하고, 호스의 변형 및 외부의 충격으로부터 보호하기 위해 Braid Layer를 에워싼다.



## 04 공정

## 1) CPVC 공정 - 염소화 반응 메커니즘

- CPVC 공정은 PVC(Poly Vinyl Chloride) Chain에서 일부 수소기(H)를 염소기(Cl)로 치환하는 염소화 반응을 통해 CPVC를 생산하는 공정으로, 반응 메커니즘은 아래와 같다.



[그림 4] 염소화 반응 메커니즘

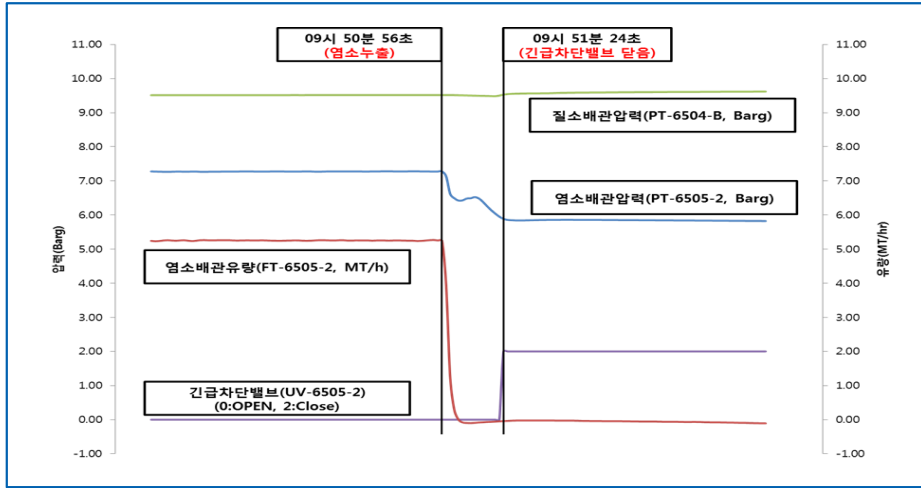
## III. 사고분석



### 01 사고 발생 과정

#### 1) 사고 발생 당일 작업상황 (2번 하역장, 사고발생장소)

| 일 시              | 작업 상황                                                                                                                  |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 5/17(목)<br>07:40 | • 염소 하역을 위한 배관연결 및 누설시험 후 이상 없음을 확인하고 질소 가압을 시작                                                                        |
| 09:50            | • 질소 퍼지용 플렉시블 호스가 파단되어 염소가 누출되기 시작<br>• 1층에 있던 작업자는 비상문을 통하여 즉시 탈출하였으며, 2층에 위치해 있던 작업자는 계단을 통해 내려와 앞쪽에 위치한 비상문을 통하여 탈출 |
| 09:51            | • 조정실 운전원이 CCTV로 염소 누출을 확인한 후 긴급차단밸브(UV-6505-2) 및 유량조절밸브(FCV-6505-2)를 닫고 긴급차단버튼을 누름                                    |
| 09:57            | • 조정실 운전원이 1a형식 보호구*를 착용하고 염소 하역장으로 들어가 플렉시블 호스 주변 수동 밸브를 닫음<br>* 대기와 독립적인 호흡용 공기공급이 가능한 완전 밀폐형 가스차단 보호복               |
| 10:01            | • 염소 하역장 외부로 염소 확산방지를 위한 방재 작업* 실시<br>* 소화전 살수 및 폐수 외부 누출 방지를 위한 방재 작업                                                 |
| 10:18            | • 관련 기관에 사고 발생 신고                                                                                                      |
| 10:55            | • 1차 방재 작업 완료 후 염소 하역장 외부 염소 농도 0 ppm 확인*<br>* 합동방재센터 환경부 측정자료 인용                                                      |
| 12:25            | • 살수 및 소석회 살포 후 염소하역장 내부 염소 농도 0 ppm 확인*<br>* 합동방재센터 환경부 측정자료 인용                                                       |



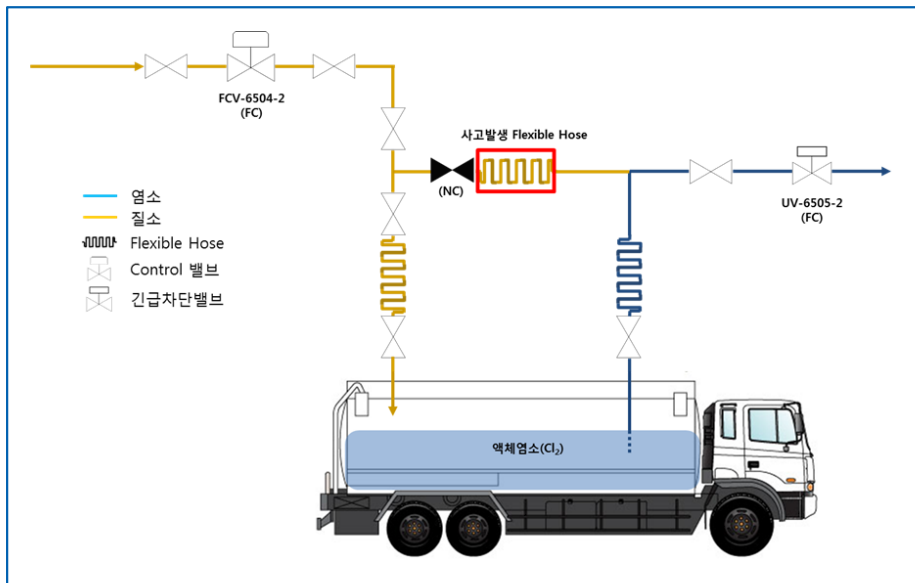
[그림 5] 사고 발생 당시 DCS Trend

| 시간                    | PT-6505-2<br>(Barg)<br>(염소 압력) | FT-6505-2<br>(MT/h)<br>(염소 유량) | PT-6504-B<br>(Barg)<br>(질소 압력) | UV-6505-2<br>(OPEN:0,CLOSE:2)<br>(긴급차단밸브<br>개폐상태) |
|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------|
| 오전 9:30:00            | 7.16                           | 5.26                           | 9.42                           | 0                                                 |
| 오전 9:40:00            | 7.25                           | 5.25                           | 9.49                           | 0                                                 |
| 오전 9:50:00            | 5.97                           | 5.25                           | 9.61                           | 0                                                 |
| 오전 9:50:50            | 7.27                           | 5.27                           | 9.52                           | 0                                                 |
| 오전 9:50:52            | 7.28                           | 5.25                           | 9.52                           | 0                                                 |
| 오전 9:50:54            | 7.28                           | 5.24                           | 9.52                           | 0                                                 |
| 오전 9:50:56<br>(파단)    | 7.14                           | 3.96                           | 9.52                           | 0                                                 |
| 오전 9:50:58            | 6.62                           | 1.24                           | 9.52                           | 0                                                 |
| 오전 9:51:00            | 6.49                           | 0.29                           | 9.52                           | 0                                                 |
| 오전 9:51:02            | 6.43                           | 0.00                           | 9.51                           | 0                                                 |
| 오전 9:51:04            | 6.43                           | -0.08                          | 9.51                           | 0                                                 |
| 오전 9:51:06            | 6.48                           | -0.10                          | 9.51                           | 0                                                 |
| 오전 9:51:18            | 6.14                           | -0.06                          | 9.49                           | 0                                                 |
| 오전 9:51:20            | 6.04                           | -0.06                          | 9.48                           | 0                                                 |
| 오전 9:51:22            | 5.95                           | -0.05                          | 9.50                           | 0                                                 |
| 오전 9:51:24<br>(밸브 차단) | 5.89                           | -0.04                          | 9.53                           | 2                                                 |
| 오전 9:51:26            | 5.86                           | -0.04                          | 9.55                           | 2                                                 |
| 오전 9:51:28            | 5.85                           | -0.03                          | 9.55                           | 2                                                 |
| 오전 9:51:30            | 5.84                           | -0.03                          | 9.56                           | 2                                                 |

[표 1] 사고 발생 당시 DCS 기록

## 2) 사고 발생 과정 - 염소 하역 작업

- 고압의 질소( $9.5 \text{ kgf/cm}^2$ )를 이용하여 탱크로리 내부의 염소를 가압( $6.5 \sim 7.5 \text{ kgf/cm}^2$ )하여 염소를 하역하는 작업으로, 동시에 2대의 탱크로리를 입고하여 작업을 진행할 수 있도록 두 개의 하역장이 구비되어 있으며, 1대의 탱크로리에서 19 ton의 염소를 약 4시간 동안 (평균하역 속도  $5.5 \text{ ton/hr}$ ) 하역하며, 하루 평균 2번의 하역작업을 진행한다.



[그림 6] 염소 하역 작업 개략도

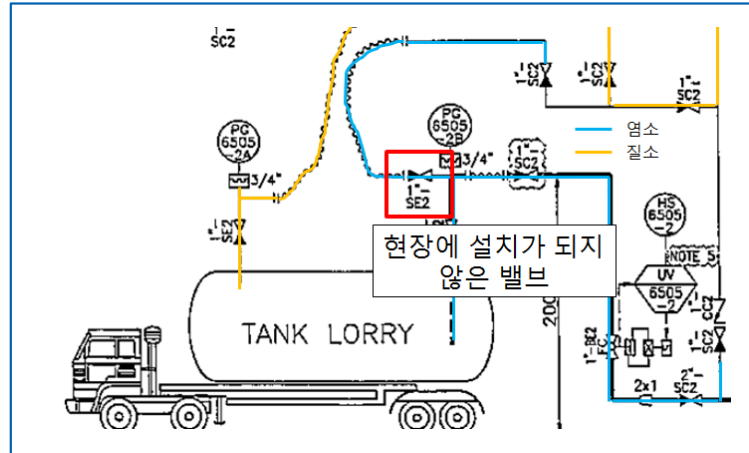
## 02 사고 원인 분석

### 1) 설계도면과 현장 설비의 불일치

✓ 질소 퍼지 배관에 차단밸브가 설치되지 않아 염소가 잔류하게 시공된 현장의 오류

- 설계도면에 표시된 수동밸브(1" - SE2)는 염소 하역이 완료된 후 배관에 잔류하고 있는 염소를 제거하기 위한 퍼지 배관에 설치된 밸브로, 염소 하역 중에는 닫힌 상태로 두어 하역 작업 시 퍼지 배관에 염소가 역류하지 않도록 하는 필수적인 밸브이다.
- 그러나 실제 현장 확인 결과 이 수동밸브(1" - SE2)가 설치되어 있지 않아 하역 작업 시 플렉시

블 호스에 염소가 정채되어 있는 상태로 운전되고 있었으며, 퍼지 배관에 설치된 플렉시블 호스가 파열되어 염소가 누출되었다.



[그림 7] 설계도면 상 표현되어 있으나 실제 현장에 설치가 되지 않은 차단밸브

## 2) 플렉시블 호스 변경으로 인한 내압성능 저하

- 설치된 플렉시블 호스를 확인한 결과, 내압성능이 충분하지 못한 두 가지 원인을 찾을 수 있었다. 첫 번째 원인은 브레이드의 설계변경이고, 두 번째 원인은 하역시간 단축을 위해 적절한 검토 없이 플렉시블 호스 내경을 증가시킨 것이다.

### ① 브레이드 설계 변경

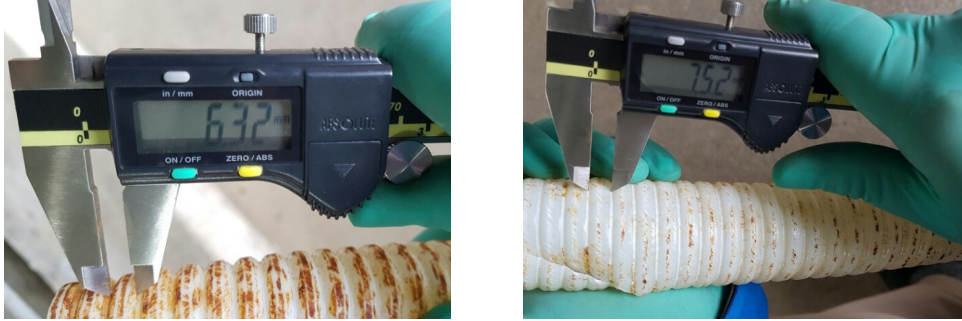
- CPVC 공정은 완공(2017. 3.) 후 프로젝트 팀에서 생산팀으로 이관되었으며, 프로젝트팀에서는 플렉시블 호스를 Double type의 브레이드를 구매 및 설치하였으나, 생산팀 이관 후 Single type Braid를 사용하였다. PTFE Hose의 변형을 막아주고 브레이드를 Dual에서 Single로 변경 하면서, 외부충격으로부터 호스를 보호하는 브레이드 기능의 신뢰성이 저하된 것으로 추정된다.

| 구매주체    | Flange Rating | Bellow 재질 | Braid 재질 | Braid Type |
|---------|---------------|-----------|----------|------------|
| Project | 300#          | PTFE      | SUS-304  | Dual(2겹)   |
| 생산팀     | 300#          | PTFE      | SUS-304  | Single(1겹) |

[표 2] Flexible Hose Braid Type 변경

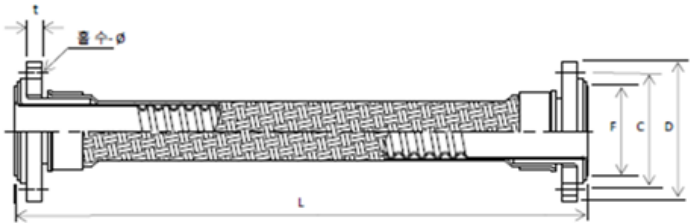


- 파열된 PTFE Hose 확인 결과 나사산 사이의 간격이 7.5 mm로, 부풀지 않은 부분의 나사산 간격인 6.3 mm와 비교해 볼 때 장기간 동안 팽창되어 회복되지 않았음을 예측할 수 있다.



[사진 2] 정상적인 나사산의 간격(좌)과 변형된 나사산의 간격(우)

- 또한 사업장에서 제공한 플렉시블 호스의 출하검사성적서 확인 결과 7 kgf/cm<sup>2</sup> (설계기준 : 21 kgf/cm<sup>2</sup>) 으로 압력시험을 하여 운전압력인 6.5 ~ 9.5 kgf/cm<sup>2</sup>에서 내압성능을 가질 수 있는 것이 적절히 검증되지 않았다.

|                                                                                                                                          |                                                              |           |                                                                                      |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
|  <div>출하검사 성적서<br/>(Outgoing Inspection Report)</div> |                                                              | 작 성       | 검 토                                                                                  | 승 인       |
|                                                                                                                                          |                                                              | C.Y. SHIN | S.W. YANG                                                                            | J.K. PARK |
|                                                                                                                                          |                                                              | DATE      | 2018. 03. 22                                                                         |           |
| ITEM NAME                                                                                                                                | Flexible(PTFE) 1" A182 F304 300# SORF + 32A SUS304 LAP-JOINT |           |                                                                                      |           |
| SIZE                                                                                                                                     | 1¼" × 2000L                                                  | HOSE      | PTFE 35/32 (1.5t)                                                                    |           |
| BAND                                                                                                                                     | SUS304 (2.0t)                                                | BRAID     | SINGLE                                                                               |           |
| Q'ty                                                                                                                                     | 4 EA                                                         | NOTE      | -                                                                                    |           |
|                                                      |                                                              |           |                                                                                      |           |
| TEST PRESSURE                                                                                                                            | SPEC (AIR kg/cm²)                                            | RESULT    | DECISION                                                                             |           |
|                                                                                                                                          | 7 kg/cm²                                                     | OK        |                                                                                      |           |
| INSPECTOR                                                                                                                                | C . Y . SHIN                                                 |           |  |           |

[그림 8] 플렉시블 호스 출하검사 성적서



## ② 플렉시블 호스 내경 확대에 따른 내압성능 저하

- 공장이 건설되고 2018년 3월까지 염소 하역작업에는 내경이 21 mm인 플렉시블 호스를 사용하였으나, 생산량이 증가하고 염소 하역작업 빈도가 증가하면서 하역시간 단축을 위해 내경이 28.5 mm인 플렉시블 호스를 사용하였다.

| 구매일자      | 명세      |          |            | 선정 및 변경 근거 |
|-----------|---------|----------|------------|------------|
|           | 내경 (mm) | 재질       | Braid Type |            |
| 2016. 10. | 21.0    | PTFE/SUS | Double     | - 타사 벤치마킹  |
| 2017. 7.  | 21.0    | PTFE/SUS | Single     | - 변경사유 없음  |
| 2018. 3.  | 28.5    | PTFE/SUS | Single     | - 하역시간 단축  |

[표 3] 플렉시블 호스 구매 명세

- 이론적으로 내경을 확대하게 되면 동일한 두께에서 내압성능이 감소하게 된다. 제조사에서 제공한 플렉시블 호스의 규격 및 명세에 대한 자료를 확인할 수 없어 정확한 최고사용압력을 확인할 수 없으나, 브레이드가 없을 때 PTFE Hose에서 사용할 수 있는 최고사용압력은 Barlow formula\*를 통해 추정할 수 있다.

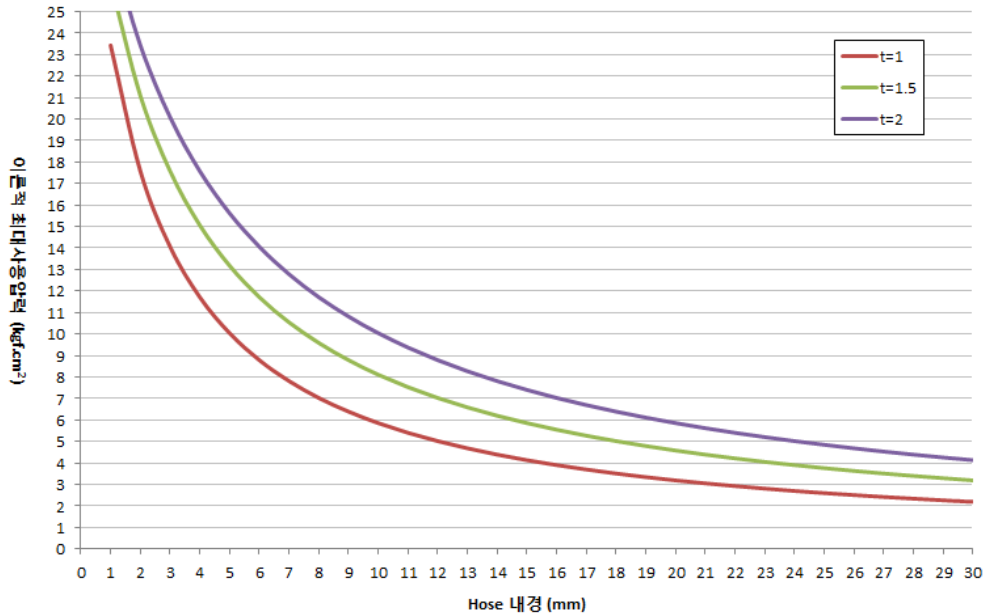
\* Barlow formula

$$P = \frac{2St}{D}$$

· 여기서, P(설계압력), D(배관의 바깥지름), S(배관재질의 허용응력), t(두께)

- Barlow formula에 의하면 배관이 사용할 수 있는 최고 사용 압력은 배관의 외경에 반비례하므로, 21 mm에서 28.5mm로 증가하였을 시 압력은 약 24 % 감소함을 알 수 있다.

- Barlow formula를 이용하여, PTFE Hose 두께 및 외경에 따른 권장하는 최대사용압력을 그래프로 나타내면 다음과 같다.



[그림 9] PTFE 배관 최대사용 압력 그래프

- 사고가 발생한 PTFE Hose의 파열된 부분의 두께를 측정해 본 결과 파열된 부분은 팽창으로 인해 두께가 감소하여 1 mm의 두께를 가짐을 확인할 수 있었다.



[사진 3] 파열된 배관의 정상 두께(좌)와 변형 두께(우)

- [그림 9]에서 확인할 수 있듯이, 내경이 21 mm이고, 두께가 1.5 mm인 PTFE Hose(최초 설계 시 사용했던 호스)의 최대사용압력은  $4.4 \text{ kgf/cm}^2$ 이고, 내경이 28.5 mm이고, 두께가 1 mm (파열된 호스)인 PTFE 배관의 최대사용압력은  $2.3 \text{ kgf/cm}^2$ 로 계산할 수 있다.
- 파단 압력(Burst Pressure)은 일반적으로(Rule of Thumb) 최대사용압력의 4 ~ 5배로, 브레이드가 없을 시 확관 및 팽창된 PTFE 배관의 파단압력은 약  $9.2 \sim 11.5 \text{ kgf/cm}^2$ 로 추정할 수 있다.
- [사진 2]와 [사진 3]으로 추정해 보았을 때, PTFE Hose는 장기간 팽창되어 배관의 직경 또한 증가하였을 것으로 추정되며, 배관의 팽창 및 두께 감소율을 감안하여 20 %의 직경이 증가(34.2 mm)하였다고 가정하였을 시 파단 압력은  $8 \sim 10 \text{ kgf/cm}^2$ 로 추정할 수 있다.
- 염소 하역 작업 시 압력 트렌트를 확인한 결과, 운전압력은  $6.5 \sim 9.5 \text{ kgf/cm}^2$ 로, 플렉시블 호스는 최대사용압력을 넘어서 파단압력 부근에서 운전되었음을 확인 할 수 있다.
- 1번 하역장에서 염소 하역 작업 시 실제 사용했던 플렉시블 호스를 확인한 결과 28 mm의 내경을 가지는 플렉시블 호스의 일부분이 내압을 견디지 못하고 부풀어 오른 것을 확인할 수 있었다.



[사진 4] 1번 하역장에서 질소 퍼지에 사용했던 28 mm 플렉시블 호스

- 사용 압력의 감소를 가져올 수 있는 내경을 확대하는 중요한 변경을 실시하면서, 변경관리를 통한 충분한 기술적 검토가 이루어지지 않고 경영적 이유(하역시간 단축)만으로 변경을 실시하여 부적절한 호스를 사용하였다. 이로 인해 하역 작업 시 사용한 플렉시블 호스가 운전압력을 견디지 못하고 파단된 것으로 추정된다.



### 3) Flexible Hose 재질 선정의 오류

- 비금속 재질의 내관을 사용하는 염소 이송용 플렉시블 호스는 염소의 침투에 의한 외부 재질의 부식 가능성 여부가 검토되어야 한다. 그러나 염소에 의한 부식 특성이 취약한 SUS-304가 플렉시블 호스 브레이드의 재질로 사용되었다.
- 브레이드의 부식으로 인해 PTFE Hose만으로 하역 작업 시 발생하는 압력으로 호스의 변형이 발생한 것으로 추정되며, 파단된 브레이드를 확인한 결과 제 기능을 하지 못하고 PTFE Hose가 파열되는 방향으로 찢어졌음을 확인할 수 있었다.



[사진 5] 현장에서 발견된 Braid 파편



[사진 6] 파열된 PTFE 배관

- 브레이드의 부식은 다음과 같은 과정을 통해 진행되었을 것으로 추정된다.



### ① 염소가스의 침투(Permeability)

- 사고가 발생한 내부 호스에 사용된 재질인 PTFE에 대한 Dupont사의 기술 자료를 보면, PTFE Hose는 화학물질에 대한 내화학성은 강하지만 분자의 침투는 다른 플라스틱에서처럼 일반적으로 나타나는 현상이라 설명하고 있다.

#### **Permeability**

Fluoropolymer resins may be permeated to a limited extent by some substances. Permeation rates are generally comparable to those observed for other thermoplastics.

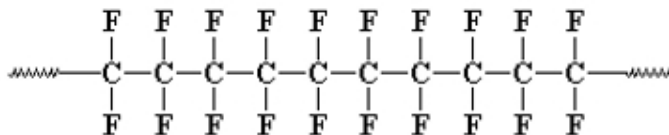
[그림 10] Dupont사 Teflon Properties Handbook에서 발췌

- 또한 PTFE Hose를 생산하여 판매하는 회사인 CRP (영국)의 기술지원 자료를 보면, 불소와 화학적으로 유사성을 지닌 염소, 브롬은 PTFE 구조 사이로 치환 메커니즘을 통해 침투가 됨을 설명하고 있다.

#### **(i) Mechanisms of Permeation**

##### **Polymer Structure**

To understand how molecules can permeate through fluoropolymers, it is necessary to understand the basic chemical structure of these materials. Both PTFE and PFA are made up of long chains of carbon atoms, surrounded by fluorine atoms, as shown in the diagrams below.



##### **Permeation Type 2**

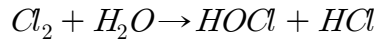
Atoms that are chemically similar to fluorine, such as chlorine and bromine, can permeate through the structure of PTFE and PFA. Here the permeation mechanism is one of substitution of atoms in the polymer chains. A chlorine atom, say, takes the place of a fluorine atom on a PTFE polymer chain on the surface of the PTFE. It can then jump from there to a PTFE molecule further into the structure, and so on through the entire thickness of the material.

It should be noted that at a molecular level, this transfer of individual atoms between molecules is quite normal, in this case fluorine atoms jumping from one PTFE molecule to another. Therefore, the transfer of other atoms through the thickness of the PTFE does not cause any damage to the overall structure of the polymer.

[그림 11] CRP사의 PTFE Hose의 염소 침투에 대한 기술지원 자료

## ② 염소에 의한 브레이드(SUS-304)의 부식

- Dry(수분함량 100 ppm 미만)염소의 경우는 부식성이 없지만 침투 메커니즘에 의해 외기로 나오게 되었을 때 대기 중에 존재하는 물과 만나게 되면 아래와 같은 반응을 통해 차아염소산(HOCl), 염산(HCl) 등이 생성되고 부식을 유발한다.



- 2002년 8월에 Missouri주에서 발생한 염소 하역 중 염소 이송 배관이 파열된 사고에 대한 CSB(미국 화학물질 안전 및 위험 위원회)의 Case study 논문을 보면 SUS재질의 브레이드의 부식에 의해 플렉시블 호스 파열 까지 발생한 사례를 찾을 수 있다.
- 테플론과 같은 비금속 재질은 습도에는 강하지만 염소에 의한 침투는 진행된다고 명시하고 있으며, 비금속 재질의 내관을 사용할 경우 염소에 대한 저항성을 지닌 브레이드 재질을 사용하여야 하나, 관련사고 조사 결과 Hastelloy C-276 재질의 브레이드가 설치되어야 할 배관에 염소에 대한 부식성이 약한 SUS-316L 재질의 브레이드가 설치되어 사고가 발생한 것으로 결론내었다.

The CTH assembly used at DPC Festus was specified to be constructed of a Teflon inner liner, a Hastelloy C-276 structural reinforcement braid layer for pressure containment, and an HDPE spiral guard for external protection,<sup>11</sup> as discussed in Section 2.3. Although hoses with nonmetallic<sup>12</sup> cores, such as Teflon, are more tolerant of moisture, they are subject to permeation by chlorine molecules. To ensure

[그림 12] 염소 이송 배관 파열사고 Case Study 인용 1

Materials testing of the structural braiding of both the ruptured hose and one of the intact hoses revealed that the ruptured hose braid layer was constructed of 316L stainless steel and the braid layer of the intact hose was constructed of Hastelloy C-276. As discussed in Section 4.1, nonmetallic inner liners (e.g., Teflon) must be reinforced with chlorine-resistant outer layers.

Once the hose was put into service at tank car station # 3, atmospheric moisture in combination with permeating chlorine molecules from the Teflon inner liner caused the 316L stainless-steel braid layer to corrode. Thus, CSB concludes that the hose ruptured because its stainless-steel structural braiding was inappropriate for chlorine transfer.

[그림 13] 염소 이송 배관 파열사고 Case Study 인용 2

- 사고가 난 플렉시블 호스와 동일한 명세의 플렉시블 호스가 설치된 1번 하역장을 보면 PTFE를 에워싸고 있는 SUS-304 재료의 브레이드가 부식에 의해 갈색으로 변질되어 있음을 확인할 수 있으며, 파열된 플렉시블 호스의 브레이드 역시 부식이 발생하였음을 확인할 수 있다.



[사진 7] 부식에 의한 내부 배관의 부식 발생 흔적

#### 4) 결론

- 금번 사고의 경우, 질소 퍼지 배관에 차단밸브가 설치되지 않아 염소가 잔류하게 시공된 현장의 오류, 플렉시블 호스의 재질 선정의 오류, 플렉시블 호스 변경으로 인한 내압성능 저하 등의 복합적인 이유로 발생하게 되었으며, 플렉시블 호스 파단 메커니즘은 아래와 같다.

① 염소 하역 작업 중 염소가 PTFE 배관을 침투함



② 침투된 염소가 외부의 습기와 만나 브레이드를 부식시켜 브레이드의 기능이 저하됨



③ 플렉시블 호스의 두께는 그대로 한 채 내경만 확대하여 PTFE Hose의 파단압력이 낮아짐



④ 운전압력이 PTFE Hose의 최고사용압력을 넘어, 운전압력을 견디지 못하고 서서히 부풀어 오르며 직경이 증가하고 두께가 감소함



⑤ 배관이 압력을 못 견디고 파단 되어 염소가 누출됨

### ■ 사고근본원인분석(RCA ; Root Cause Analysis)

- 사고 발생에 대한 직·간접 원인 등을 종합하면 질소 퍼지 배관에 차단밸브가 설치되지 않아 염소가 잔류하게 시공된 현장의 오류, 플렉시블 호스 재질 선정의 오류, 플렉시블 호스 변경으로 인한 내압성능 저하 등으로 인하여 사고가 발생한 것으로 추정된다.

| 단계         | 사고원인 1                                                       | 사고원인 2                                                                                        | 사고원인 3                                                                |
|------------|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 1. 결함내용 분류 | 운전결함                                                         | 기술결함                                                                                          | 기기결함                                                                  |
| 2. 관련 조직   | 시공팀                                                          | 설계부                                                                                           | 설계부                                                                   |
| 3. 결함 종류   | 설계반영                                                         | 설계                                                                                            | 예측하지 못한 고장                                                            |
| 4. 결함 대분류  | 현장검토                                                         | 설계검토                                                                                          | 설계명세                                                                  |
| 5. 결함 중분류  | 현장 검토 미흡                                                     | 설계검토 부적절                                                                                      | 부적절한 명세                                                               |
| 6. 결함 소분류  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 차단밸브 미설치</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 플렉시블 호스 변경 시 설계검토 부적절</li> <li>• 변경관리 부적절</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 플렉시블 호스 재질 선정 부적절</li> </ul> |



## IV. 사고발생 원인



### 원인 1 / 설계도면과 현장 설비의 불일치

- 사고가 발생한 플렉시블 호스는 염소 하역작업이 완료된 후 배관에 잔류하고 있는 염소를 제거하기 위한 퍼지 배관에 설치되어 있어 염소와 접촉하지 않도록 관리되었다.
- 그러나 설계와 달리 퍼지 배관 입구에 차단밸브가 설치되지 않아 불필요한 염소가 플렉시블 호스에 차 있는 상태로 운전되었고, 그로 인해 플렉시블 호스가 파열되어 염소가 누출되는 사고가 발생하였다.

### 원인 2 / 플렉시블 호스 변경으로 인한 내압성능 저하

- 최초 설계와 달리 플렉시블 호스를 Dual Braid Type에서 Single Braid Type으로 임의 변경하였으며, 충분한 설계 검토 없이 염소 하역시간 단축을 위하여 두께는 같고 내경만 큰 플렉시블 호스로 변경하여 내부 PTFE Hose의 최고사용압력이 감소하였다.
- 이와 더불어 염소 침투로 브레이드가 부식되면서 PTFE Hose의 변형이 발생하였고, PTFE Hose 단독으로 운전압력을 견디며 하역작업이 진행되다가 결국 운전압력을 견디지 못하고 파단되어 염소가 누출되는 사고가 발생하였다.

### 원인 3 / 플렉시블 호스 재질 선정의 오류

- 플렉시블 호스의 내부 호스 재질인 PTFE는 치환 메커니즘을 통해 염소 분자가 침투될 수 있으며, 외기로 침투된 염소는 대기 중의 수분과 반응하여 차아염소산(HOCl) 및 염산(HCl)을 생성시킨다.
- 생성된 차아염소산 및 염산으로 인해 SUS-304 재질의 브레이드가 부식되면서 호스 변형을 방지하는 제 기능을 하지 못하게 되고, 그로인해 플렉시블 호스가 파열되어 염소가 누출되는 사고가 발생하였다.

### 원인 4 / 미흡한 변경관리와 위험성평가

- 플렉시블 호스의 타입을 변경하거나, 내경을 변경하는 중요한 변경 시에는 반드시 철저한 변경관리를 통해 충분한 기술적 검토가 진행되어야 하나 그렇지 못했다. 또한, 염소 하역 작업 등 급성 독성물질을 취급하는 작업에 대해 면밀한 위험성평가를 수행하여 발생할 수 있는 모든 위험사항을 도출해야 하는데 위험성평가 시 이러한 내용이 누락되었다.

### 원인 5 / 미흡한 플렉시블 호스 유지관리

- 플렉시블 호스의 경우 부속설비로 설비유지관리를 통해 주기적으로 점검 및 관리되어야 한다. 특히나 급성독성물질을 취급하는 플렉시블 호스의 경우 명확한 관리기준을 두고 점검 및 교체를 진행하여야 하나 이러한 유지관리 기준이 없어 관리가 소홀해졌고 그로 인해 사고가 발생하였다.

## V. 동종사고 예방대책

### 대책 1 / 현장과 도면의 일치 여부 확인

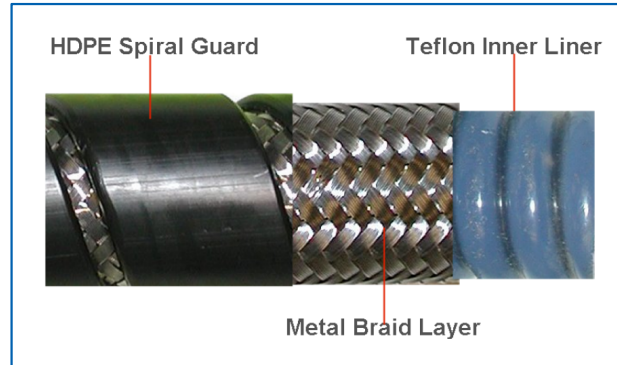
- P&ID, 설비배치도 등 도면은 설계의도에 따라 다양한 검토를 거쳐 작성되므로, 도면에 표현된 설비 및 계기 등은 빠짐없이 현장에 설치되어야 한다.
- 또한 각종 설비 및 계기 등의 설치 여부를 확인하여 현장과 도면이 일치되도록 지속적으로 관리하여 금 번과 같은 사고를 방지하여야 한다.

### 대책 2 / 철저한 변경관리 필요

- 화학설비 및 그 부속설비를 변경하고자 할 때에는 충분한 기술적 검토가 이뤄진 후 변경이 진행될 수 있도록 하여야 한다. 특히 급성독성물질을 취급 및 저장하는 설비나, 발열반응이 일어나는 반응기 등 특수화학설비의 경우에는 변경관리, 위험성평가, 가동전 점검 등의 절차를 철저히 거친 후에 변경이 이루어질 수 있도록 하여야 한다.

### 대책 3 / 사용 물질에 따른 적절한 재질 선정 필요

- 화학설비 및 그 부속설비 등은 해당 공정에서 사용하는 물질에 따라 적절한 재질을 선정하여 제작하여야 한다. 특히나 플렉시블 호스처럼 화학물질 이송 관련 설비는 소모품으로 간주되어 적절한 검토 등이 이루어지지 않을 수 있으므로 사고 발생의 위험이 더욱 높아질 수 있다.
- 금 번 사고처럼 염소를 사용하는 사업장에서는 플렉시블 호스 사용 시 염소에 대한 내화학성을 가지는 비금속 재질인 PTFE 등의 플라스틱을 내부 호스로 사용하고, PTFE 배관의 단점인 염소 침투 특성을 고려하여, 브레이드도 염소에 대한 내화학성을 가지는 PVDF(Poly Vinylidene Fluoride) 또는 Hastelloy C-276 등을 사용하여야 한다. 또한 외부의 충격으로부터 호스를 보호하기 위하여 아래 그림과 같이 HDPE Spiral Guard를 에워싸는 것도 필요하다.



[그림 14] 플렉시블 호스의 구조

#### 대책 4 / 부속설비에 대한 철저한 설비유지관리

- 부속설비는 자칫 설비유지관리 대상에서 제외될 수가 있다. 특히 플렉시블 호스와 같이 자주 교체하거나 흔히 사용하는 설비는 소모품으로 이해되어 설비유지관리 대상이 아니라고 여겨지는 경우가 많다.
- 하지만 염소와 같이 급성독성물질을 취급하는 경우 부속설비의 부식이나 결함 등으로 인하여 누출을 야기할 수 있으므로 부속설비 또한 철저한 설비유지관리를 통해 위험물질의 누출을 방지하여야 한다.

#### 대책 5 / 누출 시 피해최소화 대책 강화

- 염소 등 급성독성물질이 누출될 경우 그 누출량을 최소화하기 위하여 긴급차단밸브를 공급용 플렉시블 호스에 최대한 근접하게 설치하여야 하며, 가압 이송을 위한 질소 배관에 역류방지밸브를 설치하여야 한다.
- 하역장 내부에 설치된 흡입구의 경우 중화흡수탑으로의 흡입배관을 ‘ㄷ’ 자 형태로 설치하는 방법 등을 통해 흡입 효율을 높여야 하며, 가스감지기를 충분히 설치하여 누출 즉시 방재설비가 작동할 수 있어야 한다.
- 또한 하역장에서 외부로의 확산을 최소화하기 위하여 하역장 출입구, 차량출입셔터, 환기구, 벽체 틈새 등의 Sealing을 면밀히 해야 하고, 워터커튼을 설치하여 외부로의 확산량을 줄이도록 노력해야 한다.





- 신속한 조치 및 대피를 위하여 하역장 인근에 공기호흡기를 배치하고, 신속히 사용할 수 있도록 보관함 설치위치, 공기호흡기 방향 등을 고려해야한다.
- 더불어 누출 시 사업장 외곽지역에도 그 사실을 알릴 수 있도록 염소가스 감지기 및 경보장치를 추가하고, 인근사와 비상연락체계를 유지하여 피해를 최소화 할 수 있도록 해야 한다.

## VI. 사고로부터 얻은 교훈



염소 이송작업 중 누출 사고로부터 얻은 교훈은 다음과 같다.

### **교훈 1** / 현장과 도면은 반드시 일치되도록 관리해야 한다.

- 공장 설계 시 과도한 설계 마진으로 인한 비용의 감소를 줄이고자 취급 물질의 종류나 운전 조건에 따라 설계 조건을 달리하게 된다. 이 때 금 번 사고와 같이 특정 설비나 계기가 누락될 경우, 예기치 못한 부분에서 피해가 발생할 수 있으므로 면밀한 설계를 바탕으로 현장은 반드시 도면과 일치되도록 시공되어야 한다.

### **교훈 2** / 공정안전관리(PSM)는 철저히 이행해야 한다.

- 금 번 사고가 발생하기까지 다양한 원인이 있었지만, 변경관리를 포함한 공정안전관리의 미흡한 이행이 최종적인 사고의 원인이 되었다.
- 먼저 플렉시블 호스의 직경을 변경하는 중요한 변경이 발생하였으나, 변경관리를 통한 기술적인 검토가 충분히 이행되지 않았고, 위험성평가 시 염소 하역 작업을 위한 플렉시블 호스에 대한 내용은 포함되지 않았다. 또한 설계 의도에 따른 밸브가 설치되어 있지 않음에도 불구하고 가동 전 점검 시 확인되지 않았으며, 급성독성물질인 염소를 하역하는 중요한 설비인 플렉시블 호스에 대한 설비유지관리 기준이 없었다.
- 공정안전관리는 정확한 기준 및 지침에 따라 다양한 관점에서 위험요소를 제거할 수 있도록 하는 목적이 있으므로, 사소하다고 판단되는 변경 사항이라 하더라도 철저한 공정안전관리를 통해 위험요소를 검토하는 작업이 반드시 이루어져야 한다.

### 교훈 3 / 사용 물질에 대해 정확히 알고 있어야 한다.

- 사업주는 반드시 취급 및 저장하고자 하는 물질의 유해·위험성, 응급조치요령, 취급 및 저장 방법, 안정성 및 반응성, 그 물질에 대한 적절한 보호구, 폐기 시 주의사항, 운송에 필요한 정보 등에 대해 정확히 알고 있어야 한다.
- 특히 특정 조건에서의 반응성이나 부식성이 높아지는 경우에는 취급을 철저히 하여 화학설비나 그 부속설비 등에 손상을 주어 화재·폭발 및 누출 등이 일어나지 않도록 관리하여야 한다.

## Ⅶ. 유사 사고사례



### 01 염소 이송 중 탱크로리 이동으로 염소가스 누출

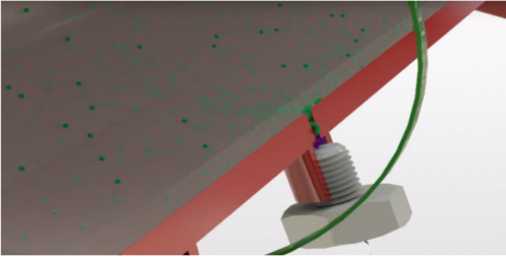
|      |                                                                                                                                                                    |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 발생일시 | 2018년 2월                                                                                                                                                           |
| 사고장소 | 울산 소재 가스 제조 공장                                                                                                                                                     |
| 피해내용 | 인적 물적 피해 없음                                                                                                                                                        |
| 사고내용 | <ul style="list-style-type: none"> <li>염소 로딩장에서 탱크로리의 액화염소를 염소저장탱크에 이송 완료 후, 플렉시블 호스를 제거하지 않은 상태에서 탱크로리 기사가 차량을 이동하여 연결선이 분리 파단되어 염소가스가 누출되는 사고가 발생하였다.</li> </ul> |

### 02 염소 Unloading 작업 중 이송 호스 파손으로 염소가스 누출

|      |                                                                                                                                                                                          |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 발생일시 | 2002년 8월                                                                                                                                                                                 |
| 사고장소 | 미국, Missouri주, Festus 소재 공장                                                                                                                                                              |
| 피해내용 | 3100만엔 (32개 공장 및 85개 민가 유리창 파손)                                                                                                                                                          |
| 사고내용 | <ul style="list-style-type: none"> <li>철도차량에서 염소 Unloading 작업 중 SUS-316L 재질의 브레이드로 제작된 1인치 이송 호스가 파손되어 약 3시간가량 48,000 pound의 염소가 누출되었으며 세 명의 근로자와 63명의 거주자가 치료를 받는 사고가 발생하였다.</li> </ul> |



### 03 불산(55%) 이송 중 누출 사고

|         |                                                                                                                                                                                                                          |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 발생일시    | 2016년 6월                                                                                                                                                                                                                 |
| 사고장소    | 충남 소재 공장                                                                                                                                                                                                                 |
| 피해내용    | 인적 물적 피해 없음                                                                                                                                                                                                              |
| 사고내용    | <ul style="list-style-type: none"> <li>불산(55 %)을 IBC에서 탱크로리로 이송 하던 중 필터하우징에 부착된 파열판이 파열되면서 불산(약 500 kg 추정)이 누출되어 HF 하역장 내 비상 Pit 내로 유입되었으나, 이송펌프 고장으로 흘러 넘쳐 하역장 밖으로 흘러나와 옥외Trench를 통하여 폐수집수조로 유입되는 사고가 발생하였음.</li> </ul> |
| 사고 후 점검 | <ul style="list-style-type: none"> <li>주요 설비 및 배관에 대해 부식진행 여부를 확인한 결과 불화수소(100% HF)가 Teflon에 침투되어 누출된 후 공기 중의 수분과 만나 불산이 되고 금속표면에 부식을 일으키는 것이 확인되었다.</li> </ul>                                                          |
| 관련 사진   |                                                                                                                                      |
| 부식 현상   |                                                                                                                                      |



## VIII. 참고문헌



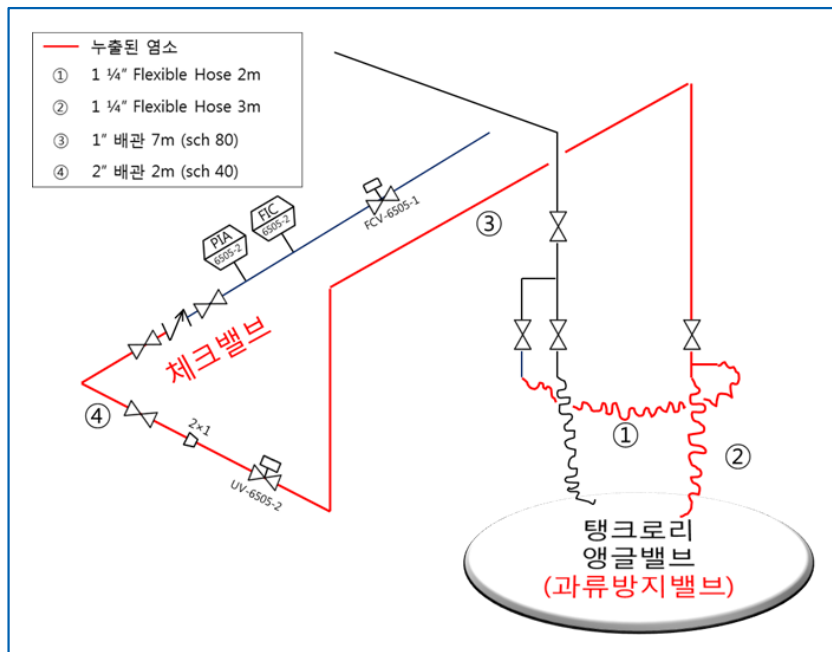
1. 산업안전보건법, 고용노동부; 2018
2. 산업안전보건용어사전, 한국산업안전보건공단; 2006
3. 중대산업사고 조사의견서, 한국산업안전보건공단; 2010~2018
4. KOSHA Guide P-151-2016 사고의 근본원인 분석기법에 관한 기술지침
5. Teflon PTFE Properties Handbook - Dupont
6. Investigation Report - Chlorine Release, U.S.Chemical Safety and Hazard Investigation Board; 2002
7. Case Study - Chlorine transfer hose failure, Giby Joseph; 2004
8. Failure Analysis of Fluoropolymer Parts, Elsevier Inc.; 2018

# IX. 부 록

## 01 염소가스의 확산

- 염소 하역은 하역장 건물내부에서 진행 되었으며 전체 환기를 위한 환기 시설을 구성하였음에도 불구하고, 누출된 염소는 염소 하역장을 나와 인근사업장의 근로자에게 까지 확산되어 피해를 주었다.
- 염소가스 확산의 원인을 분석하기 위하여, 아래의 과정을 통해 원인을 추정해 보았다.

### 1) 플렉시블 호스 파단으로 인한 염소 누출량 추정



[그림 15] 누출이 발생한 염소 배관(추정)

- 탱크로리에 부착된 과류방지밸브가 정상적으로 작동하여 탱크로리에서의 누출은 없으며, 체크밸브 이후의 배관에서는 체크밸브에 의해 역류되지 않는다는 가정 하에 배관에 존재하고 있는 염소량은 아래와 같이 추정된다.

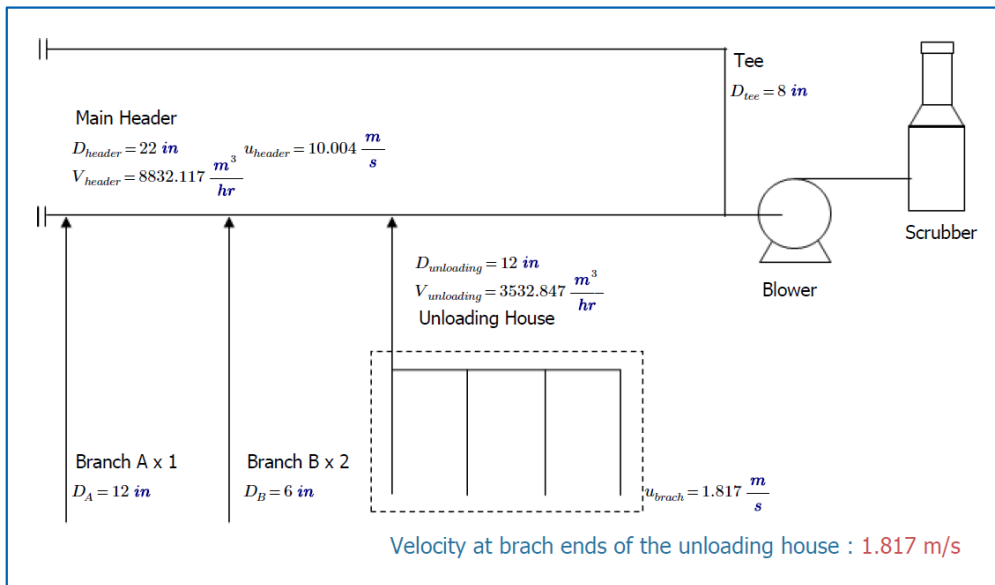
\* 염소 밀도:  $1,394.7 \text{ kg/m}^3$  (압력:  $6.5 \text{ kgf/cm}^2$  온도:  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )

|   | 배관                       | 부피 ( $\text{m}^3$ ) | 잔량 (kg) |
|---|--------------------------|---------------------|---------|
| ① | 1 1/4" Flexible Hose 2 m | 0.0013              | 2.24    |
| ② | 1 1/4" Flexible Hose 3 m | 0.0024              | 3.36    |
| ③ | 1" 강관 7 m (Sch 80)       | 0.0014              | 2.01    |
| ④ | 2" 강관 2 m (Sch 40)       | 0.0029              | 4.05    |
|   | 합 계                      | 0.0084              | 11.7    |

[표 4] 배관 내 염소량(추정)

## 2) 건물 외부로의 누출량 추정

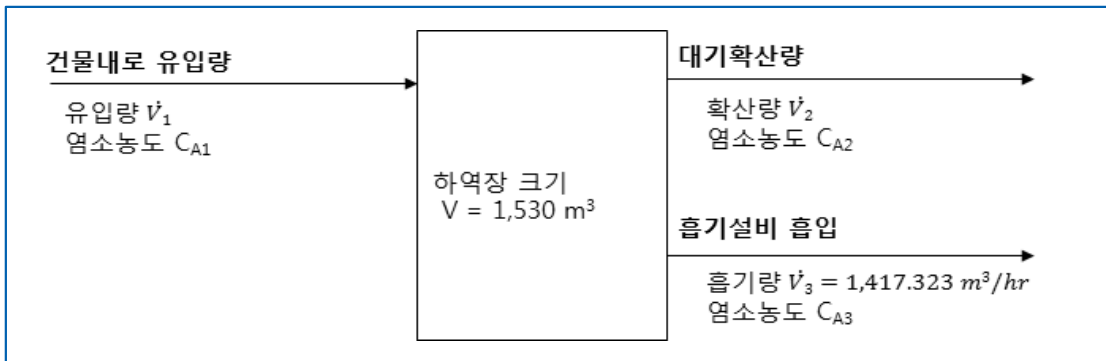
- 사고 하역장에서의 흡입량은  $3,552.8 \text{ m}^3/\text{hr}$ 로 산출되었으며, 이때의 제어풍속은  $1.817 \text{ m/s}$ 로 계산되었다. 일반적으로 블로워 용량이 설계용량 보다 크게 제작되는 점을 감안하면, 사고 현장의 실측치인  $2.2 \text{ m/s}$ 와 유사하게 검토되었다.



[그림 16] 환기설비 덕트의 배치 및 용량

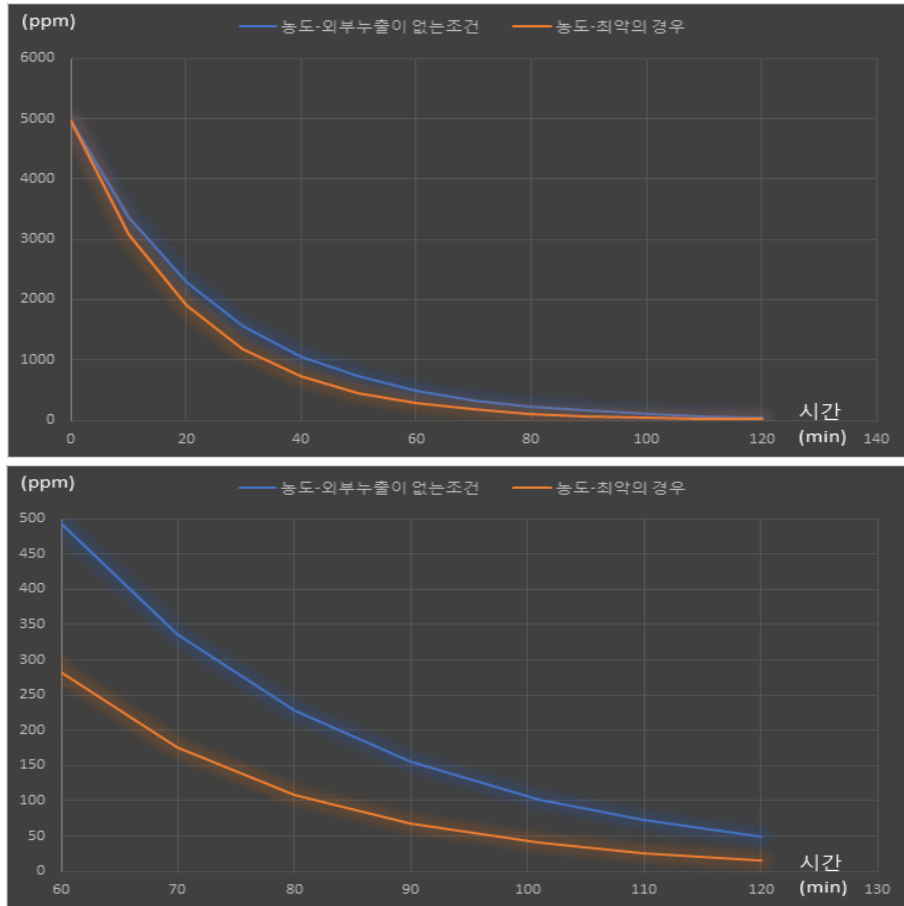
- 사고 당시 상황은 [그림 16]과 같이 도식화 될 수 있으며, 다음과 같이 정의 될 수 있다.

$$C_A = C_{A0} e^{-t \frac{\dot{V}}{V}}$$



[그림 17] 사고 현장 환기 상태 개략도

- 사실상 정확한 측정 데이터가 없어 대기 확산량을 정확히 추정할 수는 없으므로, 사고 발생 약 101분 후에 환경부에서 측정한 계측장치 최대치인 40 ppm을 기준으로 하여 앞서 정의된 식을 기준으로 최대 대기 확산량을 추정하였다.
- 40 ppm을 기준으로 산출결과 대기로는 851.9 m³/hr의 속도로 누출되었으며 이는 흡입량의 약 24 %이므로 최악의 상황을 가정하였을 때 배관 파열로 인한 누출량의 약 1/4은 누출되었을 것으로 추정하며, 사고 후 101분경 주수를 이용해 염소 흡수처리 작업이 진행되었으므로 이후 외부누출이 없었음을 가정하면 앞서 정리한 최악의 상황에서의 외부 누출량에서 0.09639 kg은 제거되었을 것으로 추정된다.



[그림 18] 시간에 따른 염소 농도의 변화

### 3) 유체유동해석(CFD) 프로그램을 이용한 시뮬레이션

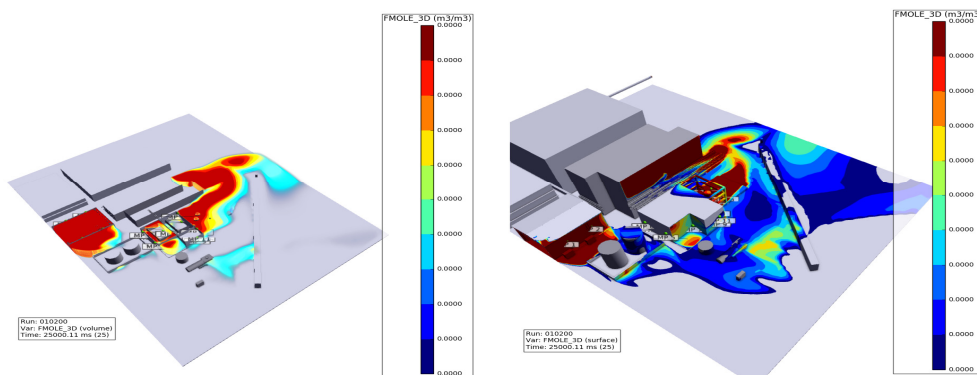
- 사고는 다음과 같은 과정으로 진행되었다. 배관 파열과 동시에 배관 운전압력인  $6 \text{ kgf/cm}^2$ 의 압력으로 인해 초기 3,000 ppm 이상의 고농도 염소가 갤러리창 및 건물 틈으로 누출되었다. 유체유동해석 결과 누출된 염소는 염소저장탱크실(탱크A) → 염소저장탱크실(탱크B) → 기화기 실 → 폐수집수조 → 스크러버 순서로 확산되는 것으로 나타났다.
- 미국 환경부(EPA)에서 제시하는 Airborne 염소 농도에 따른 사람에 대한 Effect criteria는 [표 5]와 같다.



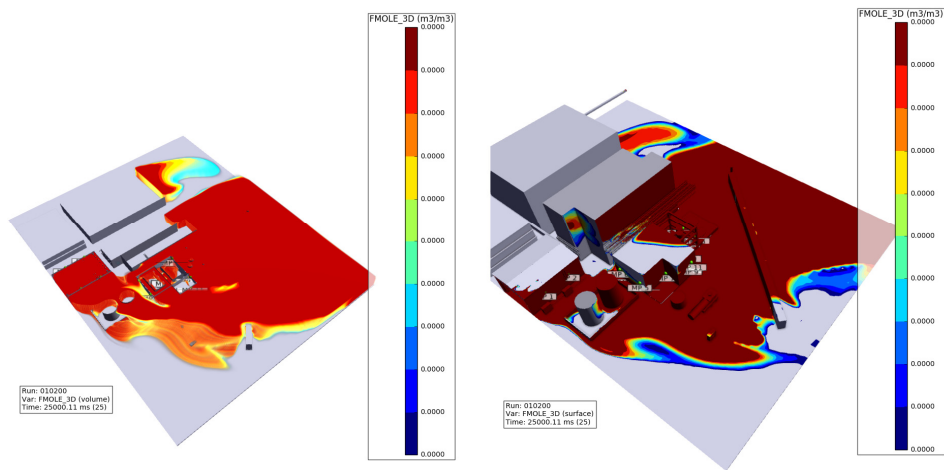
| 기준 농도 (ppm)   | 노출 시 증상                                      | 비 고         |
|---------------|----------------------------------------------|-------------|
| 0.014 ~ 0.054 | 코간지럼(tickling)                               |             |
| 0.04 ~ 0.097  | 목간지럼(tickling)                               |             |
| 0.06 ~ 0.3    | 코가려움(itching), 가벼운 기침,<br>코와 목이 살짝 타는 듯한 건조함 |             |
| 0.35 ~ 0.72   | 호흡기 계통이 약간 타는 듯한 통증                          | 15분 이상 노출 시 |
| 1 이상          | 기침, 재채기, 두통, 호흡곤란                            |             |
| 1 ~ 3         | 호흡기 염증                                       |             |
| 30            | 흉통, 구토, 호흡곤란                                 |             |

[표 5] 염소 노출에 대한 영향

- [표 5]를 기준으로 검토한 결과 다음과 같이 철길에서 작업 중이던 근로자의 경우 1 ppm이상의 농도에 노출되어 호흡곤란, 두통 등의 증상이 있었을 것으로 추정되며, 그 외 지역의 재해자의 경우 0.35 ~ 0.72 ppm 정도의 염소에 노출되어 호흡기계통에 약간의 불편함을 인지하였을 것으로 추정된다.



[그림 19] CFD Simulation 결과(사고 후 25초 Contour 1 ~ 3 ppm)



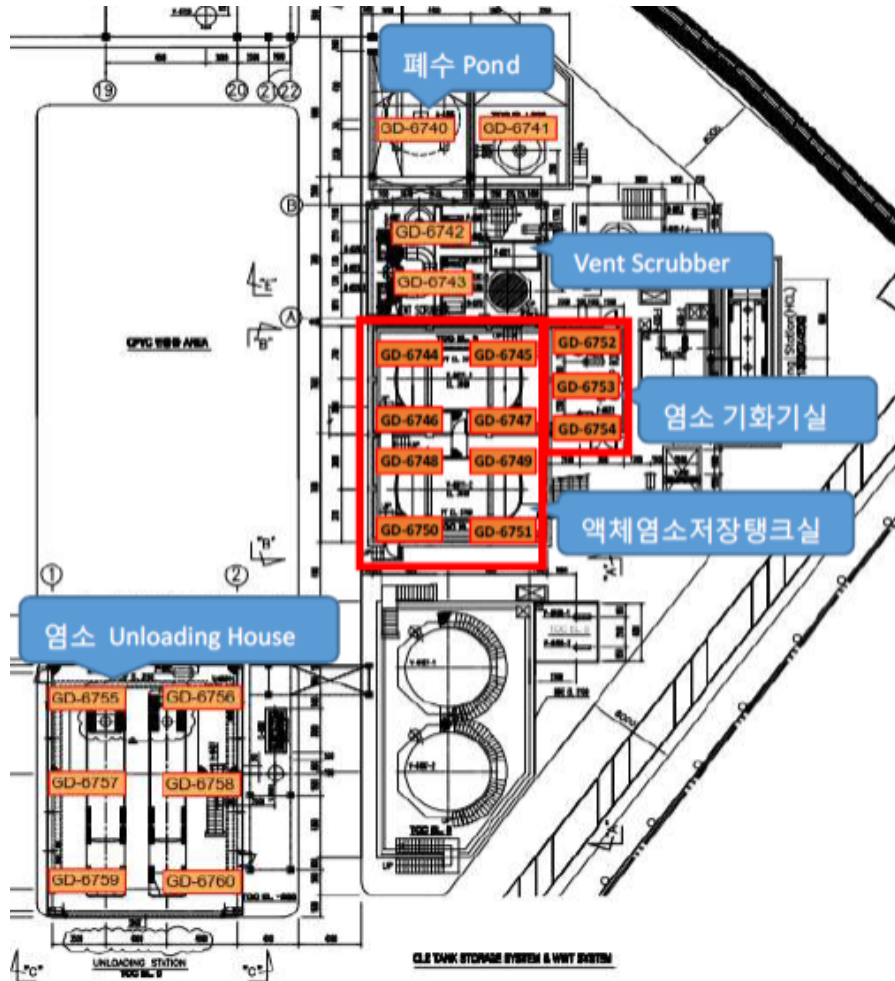
[그림 20] CFD Simulation 결과(Contour 0.35 ~ 0.72 ppm)



[그림 21] CFD Simulation 결과(피해지역 지도)

## 4) 피해예측프로그램(PHAST)을 이용한 건물외부 누출률 시뮬레이션

- 현장 주변에 설치된 가스감지기 현황 및 알림 시간은 다음과 같다.



[그림 22] 가스감지기 설치 위치

| 설치지역          | 감지기 No. | ppm    | Time        |
|---------------|---------|--------|-------------|
| 폐수 POND       | GD-6740 | 3.0 이상 | 9시 52분 00초  |
|               | GD-6741 | 3.0 이상 | 9시 52분 00초  |
| Vent Scrubber | GD-6742 | 3.0 이상 | 9시 52분 50초  |
|               | GD-6743 | 3.0 이상 | 9시 53분 20초  |
| 염소 저장 탱크실     | GD-6744 | 0.5 이상 | 10시 19분 10초 |
|               | GD-6745 | 0.5 이상 | 10시 16분 10초 |
|               |         | 3.0 이상 | 10시 21분 50초 |
|               | GD-6746 | 0.5 이상 | 10시 15분 50초 |
|               | GD-6747 | 0.5 이상 | 10시 19분 10초 |
|               |         | 3.0 이상 | 10시 27분 30초 |
|               | GD-6748 | 0.5 이상 | 10시 04분 20초 |
|               |         | 3.0 이상 | 10시 11분 30초 |
|               | GD-6749 | 0.5 이상 | 10시 13분 00초 |
|               |         | 3.0 이상 | 10시 18분 00초 |
|               | GD-6750 | 0.5 이상 | 10시 04분 20초 |
|               |         | 3.0 이상 | 10시 18분 00초 |
|               | GD-6751 | 0.5 이상 | 10시 07분 50초 |
|               |         | 3.0 이상 | 10시 11분 00초 |
| 염소 기화기실       | GD-6752 | 0.5 이상 | 9시 58분 10초  |
|               |         | 3.0 이상 | 9시 58분 50초  |
|               | GD-6753 | 3.0 이상 | 9시 58분 50초  |
|               | GD-6754 | 3.0 이상 | 9시 58분 50초  |
|               | GD-6761 | 0.5 이상 | 10시 12분 25초 |
|               |         | 3.0 이상 | 10시 18분 25초 |

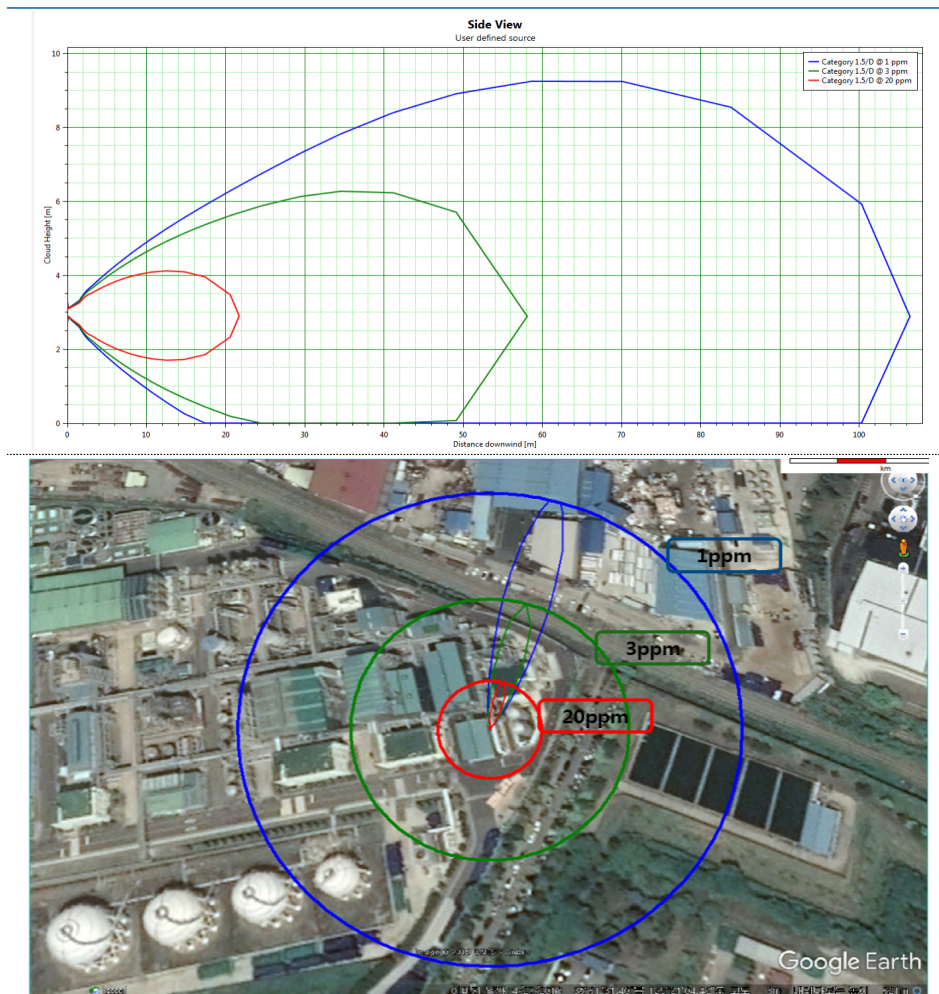
[표 6] 가스감지기 알람 시간

- PHAST 시뮬레이션 결과 누출지점에서 약 60 m 떨어진 지점(GD-6740, GD-6741)까지 도달 하는데 약 20초 정도 소요되며, 접촉 연소식 가스감지기의 감지시간인 45초를 감안하면 갤러리 창을 통해 건물외부 누출된 염소가스의 초기 누출률은 약 0.0056 kg/s로 추정된다.
- 계산된 누출률을 기준으로 피해반경을 검토한 결과, [표 7] 및 [그림 22]와 같이 피해범위가 예측되었다.



|          | 20 ppm | 3 ppm | 1 ppm |
|----------|--------|-------|-------|
| 피해반경 (m) | 21.7   | 58    | 106   |

[표 7] PHAST Simulation 결과 예측된 피해반경



[그림 23] PHAST Simulation 결과

- PHAST Simulation 결과 철길에서 작업 중이던 근로자 및 인파스텍코리아 작업자는 1 ppm이 상의 염소에 노출 되는 것으로 나타났으며, 그 외 지역의 재해자의 경우 1 ppm 이하에 노출 되는 것으로 추정된다.



## 작 성

임 지 표 (안전보건공단 울산지역본부 화학사고예방센터(울산))  
박 수 울 (안전보건공단 울산지역본부 화학사고예방센터(울산))  
오 경 석 (안전보건공단 울산지역본부 화학사고예방센터(울산))

## 검 토

권 혁 면 (연세대학교 산학협력단)  
윤 동 현 (윌테크)  
주 종 대 (산업안전환경기술원)  
권 현 길 (안전보건공단 교육원)

안전보건공단 전문기술실 전문기술부

2019-전문기술-306

### 『염소 이송작업 중 누출사고』 사례 연구

|             |                                                             |
|-------------|-------------------------------------------------------------|
| 발 행 일       | 2019년 7월 1일                                                 |
| 발 행 인       | 한국산업안전보건공단 이사장 박두용                                          |
| 발 행 처       | 한국산업안전보건공단 전문기술실                                            |
| 주 소         | 울산광역시 중구 종가로 400                                            |
| 전 화         | (052) 703-0600                                              |
| F A X       | (052) 703-0312                                              |
| Home page   | <a href="http://www.kosha.or.kr">http://www.kosha.or.kr</a> |
| 디 자 인 · 인 쇄 | (사)한국신체장애인복지회 ☎ 02.6401.8891                                |

※ 무단 복사 및 복제하여 사용하는 것을 금지함

## 염소누출 사고사례(2018.5.17.)

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

# 염소 이송작업 중 누출사고 발생

### 사고개요

2018년 5월 17일(목) ○○(주) 염소 하역장에서 염소 하역 작업 중 질소 퍼지를 위해 설치된 플렉시블 호스 일부가 파손되어 염소가스 누출로 인해 근로자 3명 및 인근지역 근로자 25명이 호흡계통에 불편함을 느껴 병원 진료를 받는 사고가 발생



[그림 1] 염소 하역장 전경



[그림 2] 파열된 Flexible Hose(PTFE Tube)

## 01 사고발생과정 및 물질

- CPVC(Chlorinated Poly Vinyl Chloride) 공정은 PVC(Poly Vinyl Chloride)에 염소화 반응을 통하여 열과 압력, 부식에 견디는 성질이 강화된 CPVC를 생산하는 공정임

### • 사고발생물질

| 물질명 | CAS No.   | 노출기준<br>(ppm)         | 독성치<br>(ppm)             | 끓는점<br>(°C) | 증기압<br>(mmHg)      | 증기밀도 |
|-----|-----------|-----------------------|--------------------------|-------------|--------------------|------|
| 염소  | 7782-50-5 | TWA : 0.5<br>STEL : 1 | LC50 : 293<br>(1hr, Rat) | -35         | 5,168<br>(at 21°C) | 2.57 |

## 02 사고발생원인

- 설계도면과 현장 설비의 불일치

- 최초 설계와 달리 퍼지 배관 입구에 차단밸브가 설치되지 않아 불필요한 염소가 플렉시블 호스에 차 있는 상태로 운전되었고, 그로 인해 플렉시블 호스가 파열됨

- 플렉시블 호스 변경으로 인한 내압성능 저하

- 충분한 설계검토 없이 염소 하역시간 단축을 위해 두께는 같고 내경만 큰 플렉시블 호스로 변경하여 내부 PTFE Hose의 최고사용압력이 감소함. 염소 침투로 브레이드가 부식되면서 내압성능을 유지하지 못하게 되고 PTFE Hose 단독으로 운전압력을 견디다 파열되어 사고가 발생함.

- 플렉시블 호스 재질 선정의 오류

- 플렉시블 호스의 내부 호스 재질인 PTFE는 치환 매커니즘을 통해 염소 분자가 침투될 수 있으며, 외기로 침투된 염소는 대기 중의 수분과 반응하여 HOCl 및 HCl을 생성시킴. 생성된 HOCl 및 HCl로 인해 SUS-304 재질의 브레이드가 부식되면서 내압성능을 잃게 되고 플렉시블 호스가 파열되어 염소가 누출되는 사고가 발생함.

## 03 동종사고 예방대책

- 현장과 도면의 일치 여부 확인

- 도면에 표현된 설비 및 계기 등은 빠짐없이 현장에 설치되어야 하며, 도면과 현장이 일치되도록 지속적으로 관리하여야 함.

- 철저한 변경관리 필요

- 화학설비 및 그 부속설비를 변경하고자 할 때에는 충분한 기술적 검토가 이뤄진 후 변경이 진행되어야 함.

- 사용물질에 따른 적절한 재질 선정 필요

- 화학설비 및 그 부속설비 등은 해당 공정에서 사용하는 물질에 따라 적절한 재질을 선정하여 제작하여야 함. 염소 관련 플렉시블 호스는 브레이드도 염소에 대한 내화학성을 가지는 PVDF(Poly Vinylidene Fluoride) 또는 Hastelloy C-276등을 사용하여야 하며, 외부의 충격으로부터 호스를 보호하기 위해 Spiral Guard를 에워 싸야함.

- 누출 시 피해최소화 대책 강화

- 누출 시 누출량을 최소화하기 위하여 긴급차단밸브를 플렉시블 호스에 최대한 근접하게 설치해야하며, 중화 흡수탑으로의 흡입배관을 ‘ㄷ’ 자 형태로 설치하여 흡입효율을 높여야 함. 또한 염소하역장 출입구 등에 워터커튼을 설치하고 사업장 외곽 지역에도 염소가스 감지기 및 경보장치를 추가하여 신속하게 조치 및 대피하여야 함.