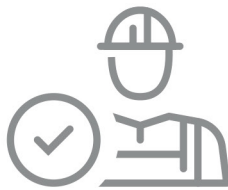


화학사고 사례연구 『인산제조 공정 내 황린누출사고』



목차 contents

용어설명	2
01. 사고개요	4
02. 사업장 현황	5
03. 사고분석	9
04. 사고발생 원인	15
05. 동종사고 예방대책	16
06. 사고로부터 얻은 교훈	17
07. 유사 사고사례	18
08. 참고자료	21



02

용어설명

황린 (Yellow Phosphorous)

새로 증류한 직후에는 무색이어서 백린이라고도 불리며, 잠시 후에 표면이 담황색으로 변하여 황린이라 한다. 자연발화 온도가 30 °C로 공기에 노출되면 스스로 발화하는 특징이 있어 수중에 저장한다.

자연발화

외부로부터 화염·전기적인 불꽃 등의 아무런 착화원이 없는 상태에서 가연성 물질에 열 등의 형태로 에너지가 주어졌을 때, 물질 자체가 스스로 발열하고 그 열이 장기간 축적되어 발화점에 도달하게 되면 물질이 스스로 타기 시작하는 산화반응 현상이다.

인화성 고체

연소되거나 마찰에 의하여 화재를 일으키거나 연소에 기여할 수 있는 고체이다.

ISO Container

IMO(국제해사기구)와 ISO(국제표준화기구) 등 국제적으로 약속한 규격으로 제작된 액상용 컨테이너로 액체의 식품이나 화학제품 특히 위험물을 수송하기 위한 컨테이너이다.



03

용어
설명

수화(Hydration) 공정

어떤 용매가 용액 속에서 용질 분자나 이온을 둘러싼 채, 그 전체가 하나의 분자처럼 행동하는 현상을 보일 때, 용질 분자나 이온이 용매화되었다고 말하며, 용매가 물인 경우를 특별히 수화라고 말한다.

방류벽

방유제라고도 하며 저장탱크에서 위험물질이 누출될 경우에 외부로 확산되지 못하게 함으로써, 주변의 건축물, 기계·기구 및 설비 등을 보호하기 위해 위험물질 저장탱크 주위에 설치하는 지상방벽 구조물이다.

Valve Passing

밸브(Valve)를 닫아도 유체의 흐름이 완전 멈추지 않고 흐르는 현상을 말한다.



01. 사고개요

04

2018년 7월 전라북도 소재 ○○○사업장에서 인산공정 황린(P₄) 저장탱크 하부 드레인용 2중 밸브 플랜지(2") 접촉 부위에서 황린이 누출되어 자연발화 되면서 화재 발생 및 탱크하부 보온재 일부가 손상된 사고이다[사진 1].



[사진 1] 화재가 발생하여 소화수에 잠긴 황린 저장탱크 및 하부 드레인용 2중 밸브 플랜지

1 인명피해

- 없음

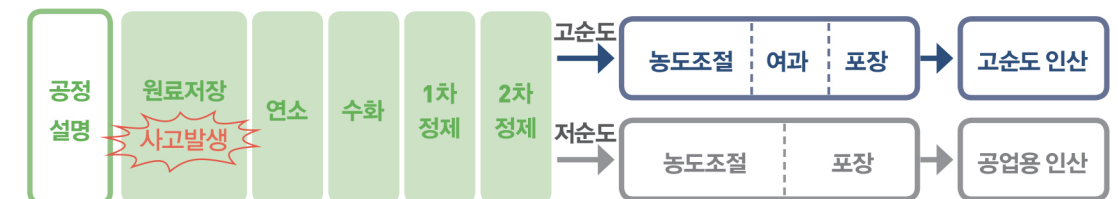
2 물적피해

- 보온재 손상

02. 사업장 현황

○○○사업장은 황린(P₄)을 이용하여 공업용 인산과 고순도 인산을 생산하고 있다.

1 전체 공정



• 공정설명

- 원료저장
 - 황린(P₄)은 ISO Container에 고체상태로 물속에 저장된 상태로 입고되며, ISO Container jacket에 스팀(Steam)을 공급하여 황린을 약 60 °C로 용융시킨 후 저장탱크로 이송한다.
- 연소(Combustion) 공정
 - 황린은 연소로에 약 60 °C의 액상으로 투입하며, Combustion air 중 산소 분위기에서 자연 발화하여 무수인산(P₂O₅)을 생성한다.
- 수화(Hydration) 공정
 - 연소공정에서 생성된 무수인산(P₂O₅)을 물과 반응시켜 인산(H₃PO₄)을 생성한다.
- 고순도 인산 생산 공정
 - 인산 중의 불순물(impurity)을 제거하기 위해 응집제 투입 및 여과를 거쳐 1차 정제하고, 얼음 결정화(Ice Crystallization)를 통해 2차 정제 후 초순수(Ultra Pure Water)를 이용하여 농도조절 (85 %) 과정을 거쳐 생산한다.
- 공업용 인산 생산 공정
 - 2차 정제 과정에서 순도가 낮은 분류 잔류물을 포함한 인산은 DW(Demi Water, 공업용수)로 농도 조절(75 %) 과정을 거친다.

05



2 사고 발생 물질

황린(Yellow Phosphorus)

물질명	인화범위	발화온도	녹는점	증기압	증기밀도
황린	해당없음	30 °C	44 °C	3.5 Pa (at 20 °C)	4.42



인화성물질



급성독성물질



부식성물질



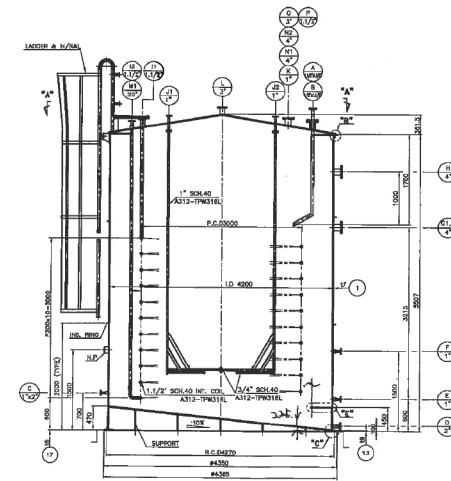
수생환경유해성

3 사고 발생 설비

명칭	명세 (mm)	설치 년도	Shell				Coil			
			압력 (kgf/cm ²)		온도(°C)		압력 (kgf/cm ²)		온도(°C)	
			설계	운전	설계	운전	설계	운전	설계	운전
황린 저장 탱크 [그림 1]	Capacity: 75 m ³ 폭 : 4.2 m 높 이 : 5.5 m 재 질 : SS304	2003년	ATM	ATM	90	70	4.5	3.5	90	75

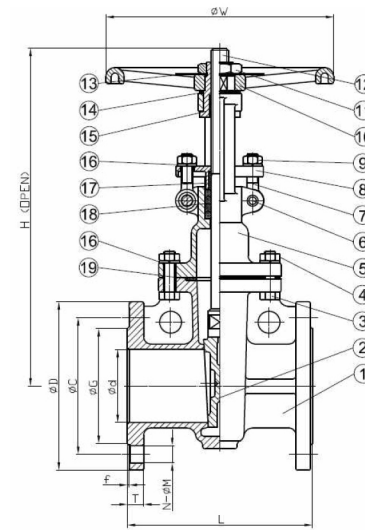
명칭	명세	설치 년도	Material		Temp Limitation(°C)	비고
			body	Trim		
밸브 [그림 2]	Type: Gate Pressure : 150lb, ANSI	2003년	ASTM A351 CF8	SS304	200	

세척 공정 계통도



[그림 1] 황린 저장탱크

설비명	황린저장탱크
Capacity	75 M ³
Dimension	ID4200×5500H
Material	SHELL:SS304 COIL:SS304
O.T/D.T(°C)	V:70/90,C:75/90
OP/DP(kgf/cm ²)	V:ATM,C:3.5/4.5
Remark	Cone Roof Insulation:75 mm
설치년도	2003년



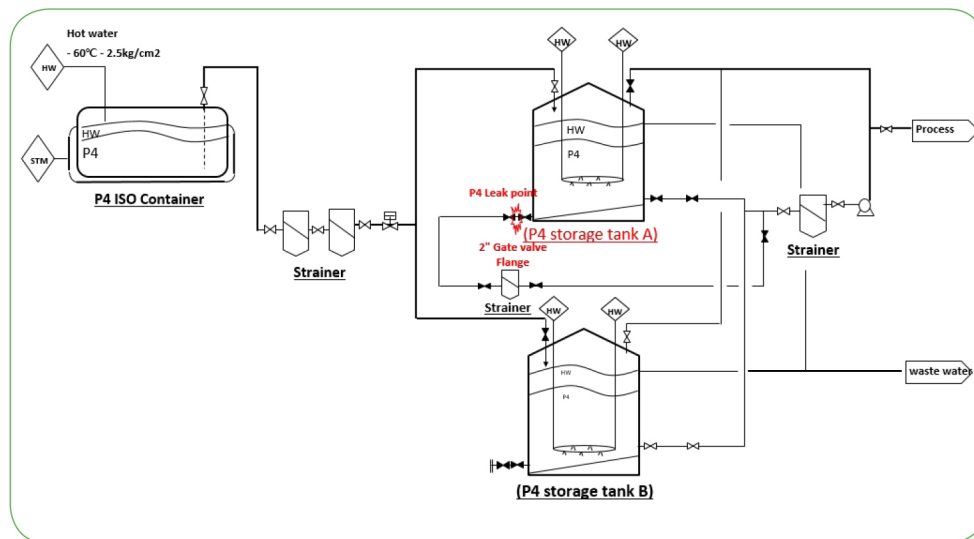
VALVE SPECIFICATION		P/J Code	KP - Project
Spec. No.			
Tag No.			VG-38
Size			
Pressure Rating	150 LB, ANSI		
Valve Type	Gate		
Body Material	Stainless Steel ASTM A351 CF8		
Trim Material	Stainless Steel Type 304 Disc & Stem Reinforced PTFE Packing & Gasket (Fiber Glass)		
End Connection	R.F. Flanged (With Stock-Finished)		
Temp. Limitation	200°C		
Valve Operator	12" & Smaller : Hand Wheel 14" & Larger : Gear Operated		
Body Construction	Bolted Bonnet CS&Y Rising Stem & Nonrising Hand wheel		
Trim Construction	Manufacture Standard		
Bolt & Nut	A193 GR.B8 / A194 GR.B		
Notes			
This Valve Used in Piping Spec.	SS1		
Rev.	Date	Description	Prepared by
			Checked by
			Approved by

[그림 2] 황린 공급용 이중밸브



4 사고 발생 공정

원료저장 공정 흐름도



[그림 3] 원료저장 공정 계통도

• 공정설명

- 황린(P₄)은 [그림 3]과 같이 ISO Container에 고체 상태로 물속에 저장된 상태로 입고되며, ISO Container Jacket에 2 kgf/cm² 스팀(Steam)을 공급하여 황린을 용융시킨 후 온수(HW: Hot Water, 2.5 kgf/cm²)로 가압하여 저장탱크에 이송하여 사용한다.

※ 22 ton/ISO, 1회/day 용융 후 총 3일 동안 66 ton을 저장탱크로 이액

- 정상운전 시 ISO Container에서 공급받는 탱크와 연소공정에 공급 하는 탱크(A,B)로, 스위칭 모드로 사용한다.

03. 사고분석

1 사고 발생 과정

작업상황

일시	작업 현황
7월○○일 13:23	공정 순찰 중 황린 저장탱크 Drain배관 화재 발생 인지
13:26	저장탱크 살수장치 작동 및 옥외소화전으로 주수소화 실시 사업장 자위 소방대(소방차) 지원 요청
13:32	자위 소방대(소방차) 현장도착 및 소화활동 실시
13:41	사업장 자체적으로 밸브 손잡이(Hand Wheel) 잠금조치 및 플랜지 재조임
14:16	방류벽내 비상소방수 충수 및 화재진압 완료

사고발생 탱크 및 밸브 운전이력

일시	작업 현황
2003년	황린 저장탱크 2기 설치 사고발생 밸브는 슬러지 Drain용으로 설치 황린 저장탱크 2기를 원료 Unloading 및 공정 Feeding용으로 교체하며 사용
2016년 12월	황린 수급 문제 발생 2중 밸브 후단에 이송배관 설치 변경관리위원회 개최(탱크 하부 황린 원료사용 목적)
2017년 03월	저장탱크 하부 잔류 황린을 인근 저장탱크로 1회 이송 (사고 직전까지 추가적인 이송작업은 없었음)
2018년 07월	황린 저장탱크 Drain배관 화재 발생



2 사고 원인 분석

밸브 개폐 상태 불량

- 황린 저장탱크(설계압력 : ATM, 설계온도 : 90 °C) Bottom측 2" 배관에 설치된 게이트 밸브 사양은 A351 Gr. CF8 150 lb, Temp' 200 °C로 설치되어 있고, 아래 [표 1]에 따르면 해당 밸브는 13.2 bar까지 견딜 수 있으므로 적합한 내압 성능 및 재질이 확보된 것으로 확인되었다.

Table 2-2.1 Ratings for Group 2.1 Materials

A 182 Gr. F304 (1)	A 312 Gr. TP304 (1)	A 358 Gr. 304 (1)	A 430 Gr. FP304H
A 182 Gr. F304H	A 312 Gr. TP304H	A 376 Gr. TP304 (1)	A 479 Gr. 304 (1)
A 240 Gr. 304 (1)	A 351 Gr. CF8 (2)	A 376 Gr. TP304H	A 479 Gr. 304H
A 240 Gr. 304H	A 351 Gr. CF8 (1)	A 430 Gr. FP304 (1)	

NOTES:
(1) At temperatures above 538°C, use only when the carbon content is 0.04% or higher.
(2) Not to be used over 425°C.

A - Standard Class

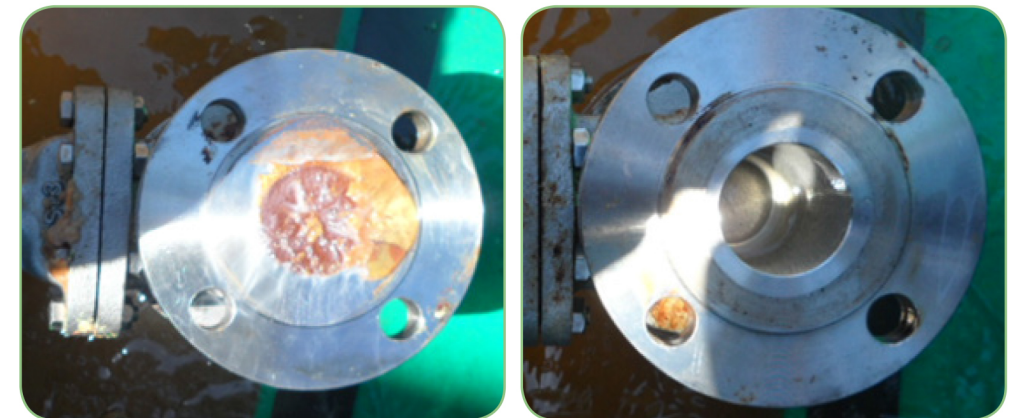
Temperature, °C	Working Pressures by Class, bar						
	150	300	600	900	1500	2500	4500
-29 to 38	10.0	49.6	99.3	148.9	248.2	413.7	744.6
50	10.0	47.8	95.6	143.5	239.1	398.5	717.3
100	10.0	40.9	81.7	122.6	204.3	340.4	612.8
150	10.0	37.0	74.0	111.0	185.0	308.4	555.1
200	10.0	34.5	69.0	103.4	172.4	287.3	517.2
250	10.0	32.5	65.0	97.5	162.4	270.7	487.3
300	10.0	30.9	61.8	92.7	154.6	257.6	463.7
325	9.3	30.2	60.4	90.7	151.1	251.9	453.3
350	8.4	29.6	59.3	88.9	148.1	246.9	444.4
375	7.4	29.0	58.1	87.1	145.2	241.9	435.5
400	6.5	28.4	56.9	85.3	142.2	237.0	426.6
425	5.5	28.0	56.0	84.0	140.0	233.3	419.9
450	4.6	27.4	54.8	82.2	137.0	228.4	411.1
475	3.7	26.9	53.9	80.8	134.7	224.5	404.0
500	2.8	26.5	53.0	79.5	132.4	220.7	397.3
538	1.4	24.4	48.9	73.3	122.1	203.6	366.4
550	1.4(a)	23.6	47.1	70.7	117.8	196.3	353.4
575	1.4(a)	20.8	41.7	62.5	104.2	173.7	312.7
600	1.4(a)	16.9	33.8	50.6	84.4	140.7	253.2
625	1.4(a)	13.8	27.6	41.4	68.9	114.9	206.8
650	1.4(a)	11.3	22.5	33.8	56.3	93.8	168.9
675	1.4(a)	9.3	18.7	28.0	46.7	77.9	140.2
700	1.4(a)	8.0	16.1	24.1	40.1	66.9	120.4
725	1.4(a)	6.8	13.5	20.3	33.8	56.3	101.3
750	1.4(a)	5.8	11.6	17.3	28.9	48.1	86.7
775	1.4(a)	4.6	9.0	13.7	22.8	38.0	68.4
800	1.2(a)	3.5	7.0	10.5	17.4	29.2	52.6
816	1.0(a)	2.8	5.9	8.6	14.1	23.8	42.7

GENERAL NOTE:
(a) Flanged end valve ratings terminate at 538°C.

* 출처 : ASME B16.34-2004(Valves Flanged, Threaded And Welding End)

[표 1] A351 Gr. CF8 재질 PRESSURE-TEMPERATURE RATINGS

- 또한, 황린은 부식성물질이 아니며, 사용빈도 및 유체속도를 고려할 경우에도 밸브 누설(Passing)의 가능성이 있는 부식 및 침식이 누출의 원인은 아닌 것으로 확인되었다.
- 그러나, 사고발생 후 방류벽 내에서 누출 차단 작업 시 2중 밸브 중 탱크측 게이트 밸브 손잡이(Hand Wheel)가 1/3바퀴 정도 회전되어 잠겼고, 이에 해당 게이트 밸브의 형식(Type)을 확인한 결과 비상승식 밸브 형식(Type)으로 육안으로 Valve의 닫힌 상태를 확인하기 어려웠으며, 이에 근무자가 해당 밸브를 완벽하게 닫지 못했고, 플랜지 접촉 부위에 황린이 유입되어 잔류했을 것으로 추정되었다[사진 2].



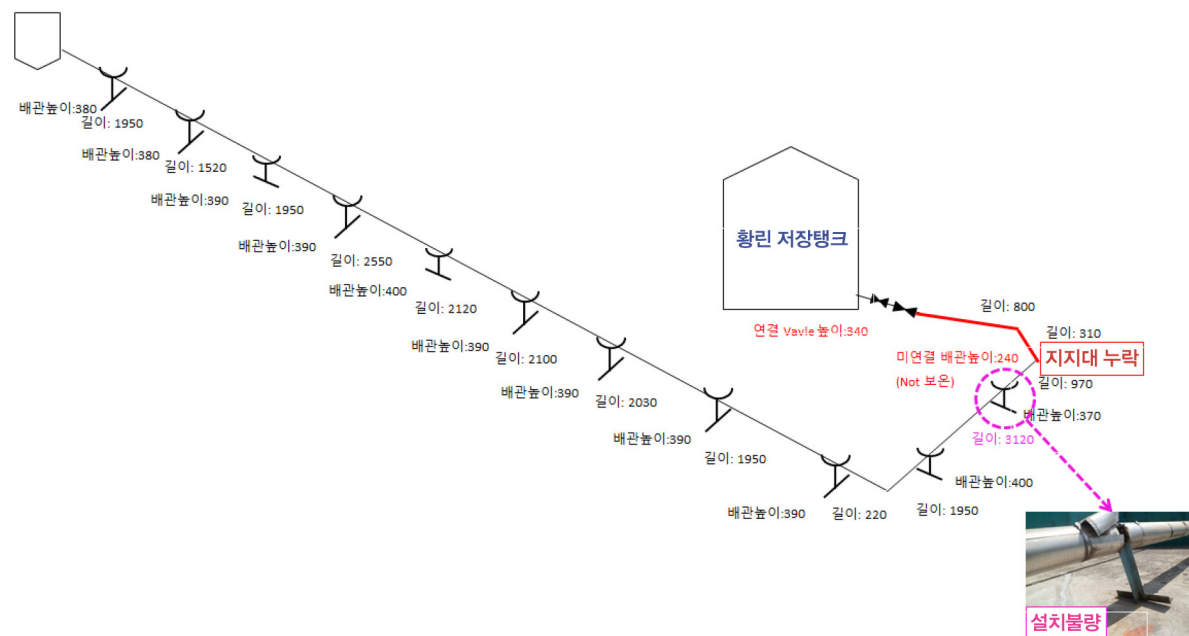
[사진 2] 플랜지 접합면 황린 연소생성물 제거 전(좌) 후(우) 모습

지지대 누락 및 설치 불량

- 황린 저장탱크 Bottom 밸브에 설치된 배관을 지지해주는 지지대 위치 검토 결과, 집중 하중이 걸리는 밸브 및 플랜지의 근접위치에 지지대가 설치되지 않은 상태였고[사진 3], 첫번째와 두번째 지지대 간격이 3,120 mm로 설치 기준치를 벗어나 지지불량으로 배관 하중이 사고발생 밸브 플랜지에 가해지면서 볼트 체결이 불량한 플랜지 사이에 틈이 발생했을 것으로 추정되었다[그림 4].



[사진 3] 사고발생 황린 저장탱크 Bottom 배관 밸브인근 지지대 설치 누락



[그림 4] 황린 저장탱크 Bottom 배관 지지대 설치간격 및 지지대 상태

※ 배관 지지대는 배관의 자중, 열팽창에 의한 변형, 유체의 진동 및 그 밖의 외부충격 등으로부터 배관을 지지하거나 보호하기 위한 것으로, [표 2]에 제시된 배관 지지대 간격은 수평 직선거리에서 물계통 2"배관의 경우 최대 3.0 m까지 이격하도록 권고하고 있으며, 집중하중이 걸리는 밸브, 플랜지 등은 근접해서 설치하도록 제시하고 있다.

Nominal Pipe Size, NPS	Diameter Nominal, DN	Suggested Maximum Span			
		Water Service		Steam, Gas, or Air Service	
		ft	m	ft	m
1	25	7	2.1	9	2.7
2	50	10	3.0	13	4.0
3	80	12	3.7	15	4.6
4	100	14	4.3	17	5.2
6	150	17	5.2	21	6.4
8	200	19	5.8	24	7.3
12	300	23	7.0	30	9.1
16	400	27	8.2	35	10.7
20	500	30	9.1	39	11.9
24	600	32	9.8	42	12.8

GENERAL NOTES:

- Suggested maximum spacing between pipe supports for horizontal straight runs of standard and heavier steel pipe at maximum operating temperature of 750°F (400°C).
- Does not apply where span calculations are made or where there are concentrated loads between supports, such as flanges, valves, specialties, etc.
- The spacing is based on a fixed beam support with a bending stress not exceeding 2,300 psi (15.86 MPa) and insulated pipe filled with water or the equivalent weight of steel pipe for steam, gas, or air service, and the pitch of the line is such that a sag of 0.1 in. (2.5 mm) between supports is permissible.

* 출처 : ASME B31.3-2016(Pressure Piping Guide)

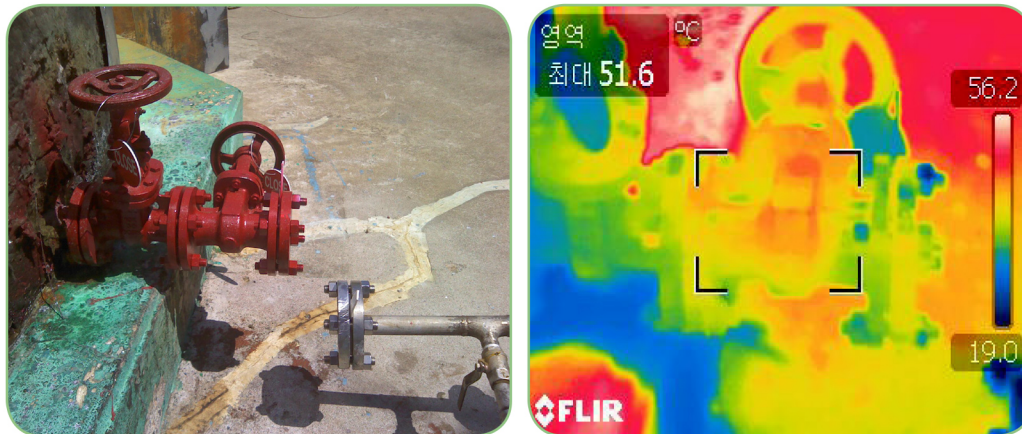
[표 2] 배관크기 및 유체별 최대 배관지지폭



14

발화점 이상의 외부온도

- 플랜지 주변 환경은 기상청 데이터 사고당일 대기온도 기준 35.1 °C였고, 열화상카메라를 이용하여 사고 발생 다음날(18.07.31 13시경) 밸브 플랜지의 표면온도를 측정한 결과 최고 51.6 °C로 [사진 4] 황린의 발화점인 30 °C를 초과한 상태였다.



[사진 4] 황린 저장탱크 플랜지(51.6 °C) 및 주변 열화상카메라 촬영온도

결론

- 황린 저장탱크 Bottom 2중 밸브의 잠금 조치가 미흡하였고, 배관 지지대 설치 시 기술적인 검토 없이 설치하여 플랜지 사이의 틈이 발생해 황린이 누출되었다.
- 이중밸브의 플랜지 접촉부에서 누출된 황린은 발화점 이상의 대기온도 또는 설비표면온도로 인해 공기와 접촉하면서 자연발화 되어 화재가 발생한 것으로 추정되었다.

04. 사고발생 원인

1 밸브 선정 미흡 미흡

- 해당 게이트 밸브의 형식(Type)을 확인한 결과 비상승식 밸브 형식(Type)으로 육안으로 밸브의 닫힌 상태를 확인하기 어려웠고, 이에 근무자가 해당 밸브를 완벽하게 닫지 못하였으며, 당시 밸브가 완벽하게 닫혀 있지 않은 상태에서 플랜지 접촉부위에 황린이 유입되어 잔류했을 것으로 추정된다.

2 배관 지지대 누락

- 황린 수급문제로 저장탱크 연결 배관을 설치하였으나, 변경 전 지지대 설치기준에 대한 기술적 검토가 이루어지지 않은 상태에서 배관을 설치하여, 플랜지 볼트에 배관 자중의 4배가 넘는 하중이 걸리면서 플랜지 틈새로 황린이 누출되는 원인을 제공하였다.

3 위험성평가 누락

- 변경관리 절차에 따른 공정위험성평가 외에 작업자에 의한 황린 저장탱크 공급(Feeding) 및 탱크 전환 작업을 대상으로 작업안전분석(Job Safety Analysis, JSA)을 실시하여 누출사고 문제점을 발굴하여야 하나 평가 항목에서 누락되었다.
- 평가항목 누락은 작업절차상 밸브 잠금 확인조치 미반영으로 이어져 황린이 자연발화 되는 직·간접적인 원인이 되었다.

15



16

05. 동종사고 예방대책

1 유체의 특성을 고려한 밸브 사용

- 황린은 공기중에 노출되면 스스로 발화하는 자연발화성 고체로 누출 시 운전 정지 외에 안전 및 환경에 영향을 줄 수 있으며 고형물에 의하여 밸브가 완전히 닫히지 않을 수도 있기 때문에 밸브의 닫힌 상태를 육안으로 확인할 수 있는 바깥 나사형 OS&Y(Outside Screw & Yoke, Rising Steam) 게이트 밸브 등을 사용하여 육안으로 Valve의 닫힌 상태를 근무자가 확인할 수 있도록 하여야 한다.

2 배관 지지대 설치기준에 따른 시공

- 배관지지대는 배관의 자중, 열팽창에 의한 변형, 유체의 진동 및 그 밖의 외부충격으로부터 배관을 지지하거나 보호하기 위한 목적으로 설치되므로 배관계의 안전성을 유지시켜 주기 위해 배관 설치 시 첫 번째 지지대는 밸브, 플랜지 등 집중하중이 걸리는 곳에 근접하게 설치하고, 배관 지지물 설치 및 유지에 관한 기술 규격에 따라 지지대 간격은 배관직경 및 취급유체 특성을 고려하여 허용 가능한 이격거리 내에 설치될 수 있도록 하여야 한다.

3 위험성평가를 통한 표준작업절차 작성

- 황린의 공급(Feeding) 및 탱크 전환작업을 대상으로 작업안전분석(Job Safety Analysis, JSA) 기법을 활용하여 작업자로 하여금 유해위험요인에 대한 안전조치를 확인하고 준수할 수 있도록 관리하여야 한다.
- 작업안전분석을 활용하여 유사 또는 동일한 반복작업에 대하여 표준작업절차(SOP)를 작성하여야 한다.

06. 사고로부터 얻은 교훈

황린 자연발화 화재사고로부터 얻은 교훈은 다음과 같다.

1 점검, 정비 없는 화학설비의 사용은 사고의 원인이다

- 이번 사고는 배관 변경 시 기술적인 검토가 이루어지지 않아 지지대 설치 방법이 부적절하였고, 황린저장탱크를 수년간 사용했음에도 불구하고 점검, 정비가 제대로 이루어지지 않았다. 모든 화학설비는 운전 중 부식, 막힘, 응력 집중 등으로 인한 위험이 누적될 수 있다.
- 이런 위험은 화학설비의 주기적인 점검, 정비를 통해 발견하고 제거할 수 있을 뿐만 아니라, 화학설비별로 설비의 등급을 적정하게 부여하고 관리하여 설비의 이상 상황으로 발생할 수 있는 위험이 제거될 수 있다.

1 위험성평가는 선택이 아닌 필수사항이다

- 설비의 최초 설치 또는 변경에 따른 근원적 문제해결을 위해서 공정에서 다루는 모든 유해·위험요인을 검토한 후 위험성을 도출하는 위험성평가가 필요하다.
- 위험성평가는 정상적인 공정 가동 중에 발생 가능한 공정위험성평가와, 일상 작업과 정기보수작업 등 모든 작업에 대한 위험성을 도출해내는 작업위험성평가가 있다.
- 특히, 도출된 위험요인이나 개선대책은 반드시 표준작업절차를 반영하여 교육과 훈련으로 이어져야 한다.

17



07. 유사 사고사례

1 황린 탱크로리 차량 화재 사고

발생일시	2019년 1월
사고장소	충남 공주시 소재 화학공장
피해내용	물적 피해 (인적 피해 없음)
사고내용	공장 하역창고에 주차되어 있던 탱크로리 차량에 저장된 황린이 미세하게 타이어에 흘러내리면서 자연발화로 화재가 발생하였다.

2 알킬알루미늄 자연발화 화재 사고

발생일시	2003년 3월
사고장소	전남 여수시 소재 화학공장
피해내용	근로자 2명 화상
사고내용	공장 연구실험실에서 촉매로 쓰이는 알킬알루미늄(Diisobutylaluminum Chloride)을 희석드럼으로 이송하는 도중 호스의 연결부위에서 알킬알루미늄이 누출되면서 자연발화로 화재가 발생하였다.

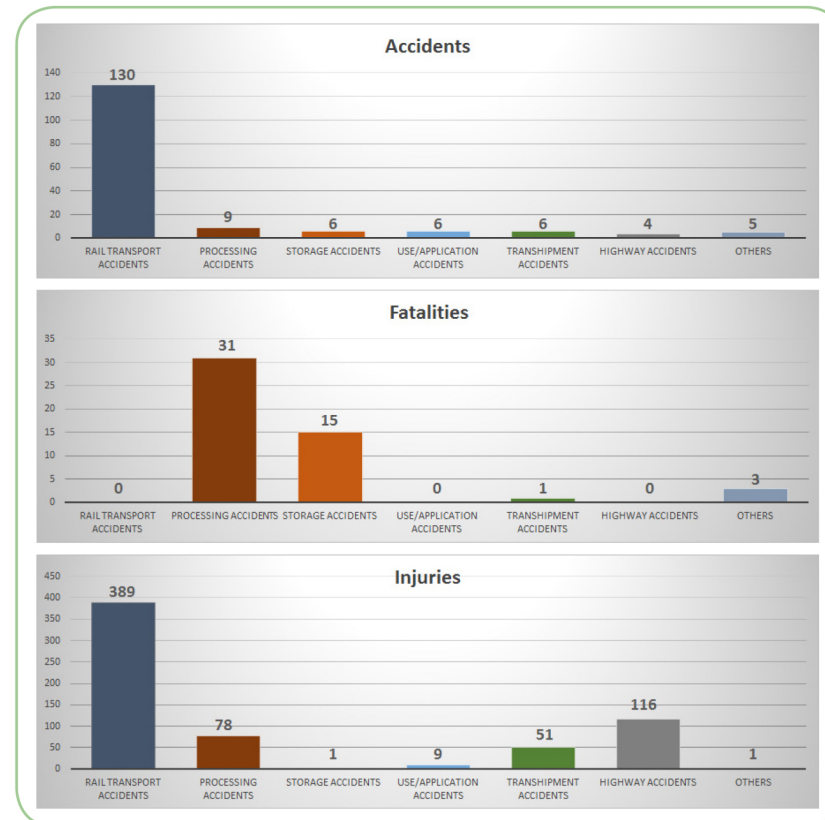
3 황린 누출 화재 사고

발생일시	2009년
사고장소	영국
피해내용	4명 부상(매스꺼움 등)
사고내용	30 mm 오리피스로부터 P ₄ 가 누출되었고 자연발화하여 공장 내 화재가 발생하였으며 이로 인해 약 115 kg의 인 증기와 약 37 kg의 포스핀 증기가 외부로 누출되어 인근 주민 및 경찰관이 병원으로 이송되었다.



4 P4 취급 국외 사고통계

- 네덜란드 RIVM에서 발간된 “Modelling accidental releases of phosphorus in air” 자료에는 세계 여러나라에서 발생한 P₄ 취급 중에 발생한 사고 및 아차사고 통계가 실려 있다. 사고 발생건수는 압도적으로 운송 중에 가장 많이 발생하였으나 사망자(Fatalities)는 공정운전이나 저장 중에 많이 발생함을 확인할 수 있다.



[그림 5] P₄ 성분이 포함된 사고·사망자·부상자 분포 현황

08. 참고자료

1. 산업안전보건법, 고용노동부; 2020
2. 산업안전보건용어사전, 한국산업안전보건공단; 2016
3. 중대산업사고 조사의견서, 한국산업안전보건공단; 2010~2020
4. KOSHA Guide M-112-2012 배관 지지물 설치 및 유지에 관한 기술지침
5. KOSHA Guide P-125-2012 화학제품의 취급 등에 관한 기술지침
6. ASME B16.34-2004(Valves Flanged, Threaded And Welding End)

작성

김 상 중 (안전보건공단 전북지역본부 화학사고예방센터(익산))
 나 중 문 (안전보건공단 전북지역본부 화학사고예방센터(익산))
 김 경 민 (안전보건공단 전북지역본부 화학사고예방센터(익산))
 최 승 철 (안전보건공단 전북지역본부 화학사고예방센터(익산))
 심 재 훈 (안전보건공단 전북지역본부 화학사고예방센터(익산))

검 토

중대산업사고예방실 양상철 실장
 중대산업사고예방실 기술기준부 이준연 부장
 중대산업사고예방실 공정안전부 임지표 부장
 중앙사고조사단 강성광 부장
 중앙사고조사단 박웅기 과장
 산업안전보건교육원 권현길 교수
 산업안전보건교육원 강민수 교수

화학사고 사례연구

『인산제조공정 내 황린누출사고』

발행일 • 2020년 6월

발행인 • 안전보건공단 이사장 박두용

발행처 • 안전보건공단 중대산업사고예방실
 울산광역시 중구 중가로 400
 Tel 052.703.0500

편집디자인 • 필드가이드
 Tel 02.6375.2665

이 교재는 안전보건공단의 동의 없이 무단으로 수정, 편집하거나 이를 활용하여 다른 저작물을 제작하는 것은 저작권법에 위반되는 것이므로, 이를 금하며, 자료 내용은 안전관리 업무의 절대적인 기준이 아닌 참고자료로 업무상 이익제기 등 소명자료로서 효력이 없음을 알려드립니다.



인산제조공정 내 황린누출사고

사고개요

인산공정 황린(P_4) 저장탱크 하부의 밸브 플랜지(2") 접속 부위에서 황린이 누출되어 자연발화 되면서 화재 발생 및 탱크하부 보온재 일부가 손상된 사고이다



[그림] 화재가 발생한 황린저장탱크 하부 이중밸브 플랜지

사고발생공정 및 물질

인산공정은 황린을 연소(Combuster)와 수화(Hydration)를 통해 공업용 인산과 고순도 인산을 생산한다

사고발생물질

물질명	인화범위	발화온도	녹는점	증기압	증기밀도
황린	해당없음	30 °C	44 °C	3.5 Pa (at 20 °C)	4.42

경고표지
그림문자



인화성물질



급성독성물질



부식성물질



수생환경유해성

황린 자연발화 화재 사고 (2018.7.)

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

인산제조공정 내 황린누출사고

사고발생원인

밸브 적정성 미흡

- 해당 게이트 밸브의 형식(type)을 확인한 결과 비상승식 밸브 형식(type)으로 육안으로 밸브의 닫힌 상태를 확인하기 어려웠고, 이에 근무자가 해당 밸브를 완벽하게 닫지 못하였으며, 당시 밸브가 완벽하게 닫혀 있지 않은 상태에서 플랜지 접촉부위에 황린이 유입되어 잔류했을 것으로 추정된다

배관 지지대 누락

- 황린 수급문제로 저장탱크 연결 배관을 설치하였으나, 변경 전 지지대 설치기준에 대한 기술적 검토가 이루어지지 않은 상태에서 배관을 설치하여 플랜지 볼트에 배관 자중의 4배가 넘는 하중이 걸리면서 플랜지 틈새로 황린이 누출되는 원인을 제공하였다

위험성평가 누락

- 변경관리 절차에 따른 공정위험성평가 외에 작업자에 의한 황린 저장탱크 공급(Feeding) 및 탱크 전환 작업을 대상으로 작업안전분석(Job Safety Analysis, JSA)을 실시하여 누출사고 문제점을 발굴하여야 하나 평가 항목에서 누락되었다

동종사고 예방대책

유체의 특성을 고려한 Valve 적용

- 황린은 공기중에 노출되면 스스로 발화하는 자연발화성 고체로 누출 시 운전 정지 외에 안전 및 환경에 영향을 줄 수 있으며 고형물에 의하여 밸브가 완전히 닫히지 않을 수도 있기 때문에 밸브의 닫힌 상태를 육안으로 확인할 수 있는 바깥 나사형 OS&Y(Outside Screw & Yoke, Rising Steam) 게이트 밸브를 사용하여 육안으로 Valve의 닫힌 상태를 근무자가 확인할 수 있도록 하여야 한다

배관 지지대 설치기준에 따른 시공

- 배관지지대는 배관의 자중, 열팽창에 의한 변형, 유체의 진동 및 그 밖의 외부충격으로부터 배관을 지지하거나 보호하기 위한 목적으로 설치되므로 배관계의 안전성을 유지시켜 주기 위해 배관 설치 시 첫 번째 지지대는 밸브, 플랜지 등 집중하중이 걸리는 곳에 근접하게 설치하고, 배관 지지물 설치 및 유지에 관한 기술 규격에 따라 지지대 간격은 배관직경 및 취급유체 특성을 고려하여 허용 가능한 이격거리 내에 설치될 수 있도록 하여야 한다

위험성평가를 통한 표준작업절차 작성

- 황린의 공급(Feeding) 및 탱크 전환작업을 대상으로 작업안전분석(Job Safety Analysis, JSA) 기법을 활용하여 작업자로 하여금 유해위험요인에 대한 안전조치를 확인하고 준수할 수 있도록 관리하여야 한다
- 작업안전분석을 활용하여 유사 또는 동일한 반복작업에 대하여 표준작업절차(SOP)를 작성하여야 한다