

발 간 등 록 번 호

11-1482042-100026-14

NICS-GP2025-23

원인조사-C25-009

황산 제조공정 내 삼산화황 누출 사고 사례

2025. 12.

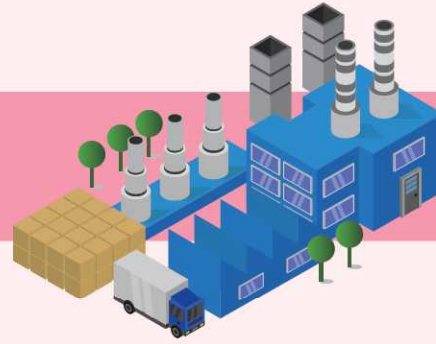


책임운영기관

기후에너지환경부

화학물질안전원

황산 제조공정 내 삼산화황 누출 사고 사례 (요약)



■ 사고개요

'25.7.3.(목) 9:33분경 울산 울주군 소재 0000(주)에서 발연황산 저장탱크에 연결된 순환배관 용접 부위에 천공이 발생하여 가스가 누출된 사고

사고물질(삼산화황, SO_3)

- 이산화황(SO_2)을 산화하여 제조
- 강부식성, 강산화성 물질로 수분과 격렬히 반응함
- 피부·눈에 노출 시 화상, 흡입 시 호흡기 손상·폐부종 발생 가능성 있음

사고원인

- 발연황산 순환 펌프의 가동 중단으로 순환하던 발연황산이 탱크로 유입되어 탱크 수위가 상승함에 따라 체류공간이 부족, 삼산화황 가스로 인해 압력이 상승되었고,
- 높아진 압력으로 인해 삼산화황 가스가 순환 배관으로 역유입되면서 노후화된 배관(용접 부위)에 천공이 발생하여 삼산화황 가스가 누출됨

사고예방대책

- 부식성 물질에 적합한 재질 선정
- 품질관리를 위한 용접(검사) 기준 마련
- 노후 설비 및 배관 관리를 위한 검사 계획 수립
- 공정별 가동 중지 절차서 마련



본 사례는 국내에서 발생한 화학사고 조사·분석을 통해 동종 사고의 재발방지를 위해 교육용 자료 등으로 작성한 참고자료로 사고와 관련한 민형사상 판단근거로 삼을 수 없음을 알려드립니다.

CONTENTS

I

용어설명	6
------	---

사업장 현황	7
--------	---

II

사고현황	8
------	---

가. 사고내용	8
---------	---

나. 피해개요	8
---------	---

다. 공정개요	9
---------	---

라. 사고공정	10
---------	----

마. 사고물질	11
---------	----

III

사고발생 원인분석	12
-----------	----

가. 사고현장 분석	12
------------	----

나. 사고발생 원인추정	16
--------------	----

IV

사고예방대책	19
--------	----

참고	20
----	----

참고1. 참고자료	20
-----------	----

용어설명

■ 삼산화황(SO₃)

주로 황산 제조, 유기합성, 연료첨가제 등으로 사용되며 수분과 접촉 시 폭발적 반응을 일으키며 백색 연무를 형성함

삼산화황의 물리·화학적(Physico-Chemical) 특성

- 증기압 5.7~6.0kg/cm²(146℃), 4kg/cm²(146℃, 35% 발연황산)
- 끓는점 44.8℃, 녹는점 16.9℃
- 밀도 1.92g/cm³ (액상, 20℃), 증기밀도 약 2.7
- 물과 매우 격렬하게 반응하여 황산(H₂SO₄) 생성
- 강한 자극성 및 부식성을 가지며 흡입 시 호흡기, 기관지, 폐 손상 유발
- TLV-TWA(ACGIH) : 0.2ppm
- 흡입 시 신선한 공기, 접촉 시 즉시 다량의 물로 세척
- 누출 시 물 사용을 금지하고 건조한 흡수제로 회수

Source : CRC, Perry Handbook

■ 용접(Welding)

금속 재료의 접합면을 열 또는 압력으로 용융·확산시켜 하나의 연속된 구조체로 접합하는 기술로 접합 방법에 따라 용접, 압접, 고상접합으로 분류됨

분류	용접	압접	고상접합
방법	금속을 녹여 접합하는 방식	열과 압력을 함께 가해 접합	용융 없이 고체 상태에서 원자 확산으로 결합
주요 예시	아크용접, TIG, MIG, 가스용접	저항용접, 마찰용접, 확산용접	초음파용접, 폭발용접, 마찰교반용접(FSW)
주요 사용처	스테인리스, 박판 배관 등에 사용	자동차 차체, 판재 접합, 고온합금, Ti합금 등에 사용	전자부품, 알루미늄 박판, 항공기, 알루미늄 구조물 제작에 사용



사업장 현황

○ 사업장명	OOOO(주)
○ 소재지	울산 울주군
○ 근로자수	1,295명
○ 업종분류	제조업, 사용업
○ 시설개요	비철금속 제련공정
○ 취급 유해화학물질	황산, 셀레늄, 염화수은, 카드뮴, 납, 산화아연 등 23종
○ 생산제품	비철금속, 황산 등
○ 화학물질관리법 대상 여부	대상



출처: 네이버 지도



사고현황

가. 사고내용

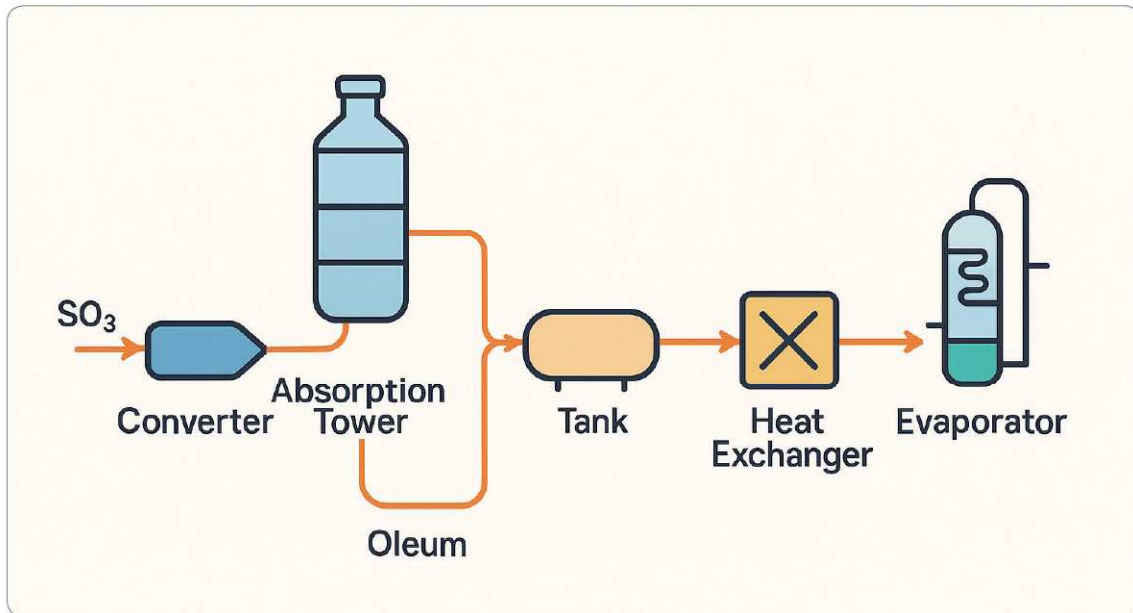
- 일 시 '25.7.3.(목) 09:33분경
- 장 소 0000(주)
- 사고물질 삼산화황(일반화학물질, CAS No. 7446-11-9)
- 사고시설 발연황산 농축공정 내 발연황산 순환 배관 중 농도측정 배관
- 사고유형 누출 사고
- 시설유형 배관
- 사고내용 발연황산 순환탱크에 연결된 발연황산 순환 배관(농도측정 배관, 25A)의 노후화로 용접부위에 천공이 발생하여 가스가 누출된 사고

나. 피해개요

- 인명피해 없음
- 환경피해 없음



다. 사고 발생 공정(황산 제조 공정)



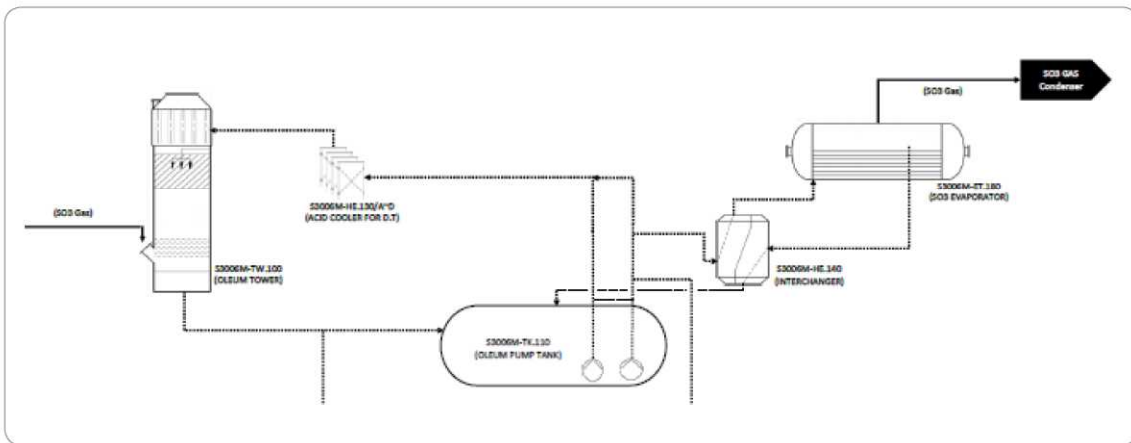
황산 제조 공정

- 제련 공정에서 부산물로 발생하는 이산화황(SO_2)을 삼산화황(SO_3)으로 변환하고 고농도 황산에 흡수시켜 발연황산(Oleum, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$)을 제조 후 이를 다시 증발시켜 얻은 순수한 삼산화황(SO_3)을 순수에 용해시켜 불순물이 없는 황산(H_2SO_4)을 제조하는 공정
 - * 부산물로부터 변환된 삼산화황 가스를 액화시키는데 에너지가 많이 소비되고 불순물(공기, 더스트 등)이 포함되어 순수한 삼산화황을 얻기 어려워 여러 공정을 거쳐 순수한 황산을 제조
- 이산화황(SO_2) 가스 내 먼지, 수분, 불순물을 제거하고 컨버터에서 산소와 접촉시켜 삼산화황(SO_3)으로 변환
- 변환된 삼산화황(SO_3) 가스를 순환하는 발연황산(Oleum)에 과포화 상태로 흡수시켜 발연황산(최대 35% 농도)을 제조
 - * 단, 초기 가동 시 진한황산(98% H_2SO_4)을 사용. 이후 내부 순환됨
- 제조된 발연황산을 증발기로 보내 발연황산 내에 있는 삼산화황(SO_3) 가스를 기화시킨 후 이 가스를 응축시켜 액체 삼산화황(Liquid SO_3) 제조
- 후단 공정에서 순도가 높은 순수황산(97%)을 제조

라. 사고공정

발연황산 농축공정

- 발연황산을 순환시켜 농도 35%(SO₃ 함량)까지 농축시키는 공정



[참고 1] 사고설비 공정배관계통도(PFD)

- Oleum Tower : 순환되는 발연황산에 삼산화황(SO₃)을 흡수시켜 농도를 35%까지 높임
- Oleum Pump Tank : 발연황산을 순환시키는 메인 설비로 삼산화황을 흡수시키기 위해 Oleum Tower로 발연황산을 순환시키고 동시에 흡수된 Oleum 내 삼산화황을 기화기로 순환시키는 공정
- Oleum Interchanger : Evaporator로 공급되는 발연황산과 Evaporator에서 순환되는 발연황산의 열교환 설비*
 - * LPG 사용 저감을 위해 Evaporator에서 순환되는 발연황산의 열회수
- SO₃ Evaporator : LPG를 열원으로 사용하며 발연황산 내 삼산화황(SO₃)을 가스로 기화시키는 설비
- SO₃ Condenser : Evaporator에서 기화된 삼산화황을 응축시켜 액체 삼산화황(Liquid SO₃)으로 제조



사고 발생 설비

- 설비명 : 발연황산 순환펌프탱크 연결배관(025-S3006-OL-329-E12)
- Oleum Interchanger 순환 배관 중 농도측정을 위한 부속 배관

Item No.	Size	재질	설계압력	설계온도	비고
025-S3006-OL-329-E12	25A (25mm)	SUS316L	10 kg/cm ²	100 °C	용접부위 누출

사고 물질(추정)

- 삼산화황(SO₃)
- 삼산화황(SO₃)이 과농축된 발연황산(Oleum)에서 삼산화황 가스가 분리되어 누출

물질명	삼산화황
CAS No.	7446-11-9
물질구분	일반화학물질(✓) 유독물질() 사고대비물질() 제한물질() 금지물질() 허가물질()

- 물리·화학적, 독성 정보

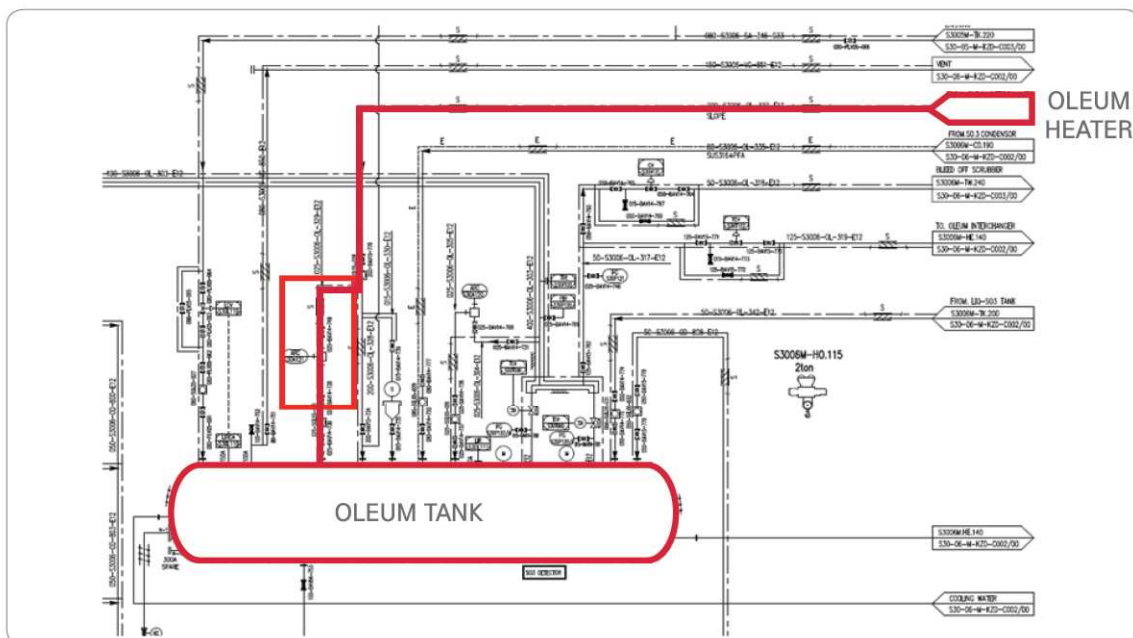
물질 (CAS NO.)	끓는점	녹는점	최대허용농도 (TWA)	증기밀도	증기압	비고
삼산화황 (7446-11-9)	44.8°C	16.8°C	0.2 ppm	2.8	28 mmHg (20°C)	수분과 반응하여 발열 및 황산 생성

III

사고발생 원인분석

가. 사고원인 분석

사고 당시 운전 상황



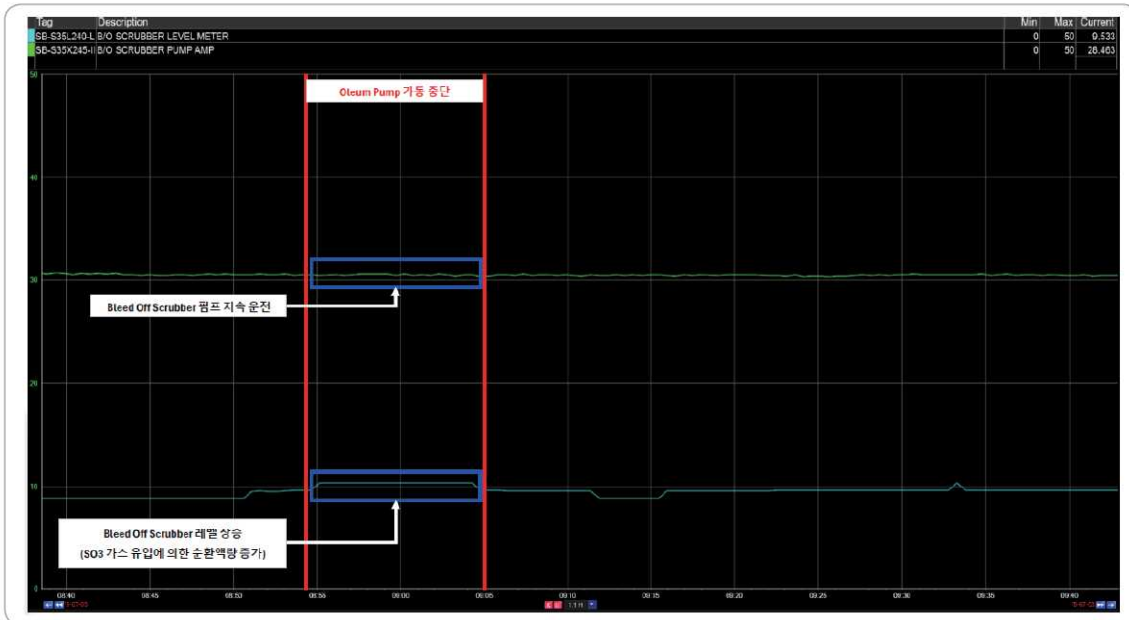
[참고 2] 사고설비 공정배관계장도(P&ID)

- ① 컨버터로 삼산화황(SO₃) 입출입 차단 및 Oleum Interchanger(Oleum) 인입 차단
- ② 8:03분경 정기보수를 위해 증발기의 열원인 버너의 연료(LPG) 공급 중단
- ③ 8:54분경 Oleum Tank Pump 가동 중단
- ④ Oleum Tank Pump 가동 중단으로 Tank 내부로 인입되는 액량 증가로 인해 Tank 레벨이 상승하고 삼산화황 가스로 인해 압력이 급격히 증가
※ 146℃에서 발연황산(SO₃ 35%) 내 삼산화황의 증기압은 4.0kg/cm²으로 탱크 내 급격한 압력상승 발생 가능성이 있음
- ⑤ 9:05분경 Control Room 운전원이 CCTV를 통해 이상 감지
- ⑥ 9:20분경 현장 근무자가 삼산화황 누출 확인 및 수동 밸브 잠금
- ⑦ 10:15분경 누출 상황 종료



○ Oleum Tank Pump 가동 중단에 따른 스크러버 구동 변화

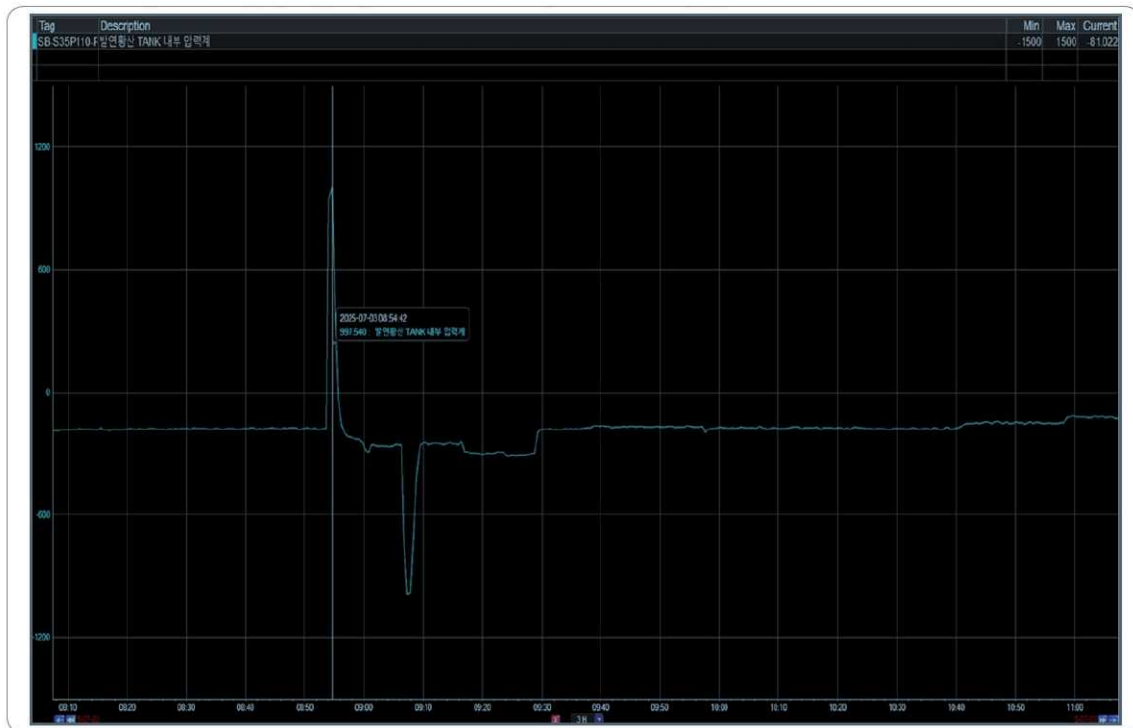
- 8:54분경 Oleum Tank Pump 기동 중단으로 Oleum Tank로 유입되는 발연황산이 많아짐에 따라 삼산화황(SO_3) 가스가 다량 발생하여 벤트 배관을 통해 스크러버로 유입됨
- 스크러버 내 순환액량이 증가된 것으로 보아 다량의 삼산화황(SO_3) 가스가 스크러버로 유입된 것으로 볼 수 있음



[참고 3] 스크러버 가동 및 레벨 트렌드

○ Oleum Pump Tank 가동 중단에 따른 Oleum Tank의 압력변화

- Oleum Tank 내 압력 기록 확인 결과, Oleum Tank Pump 가동 중단 이후 -170mmHg (정상 운전 시) $\rightarrow 1,000\text{mmHg}$ (사고 시점)로 상승
- Oleum Tank Pump 기동 중단으로 순환하던 다량의 발연황산($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$)이 Oleum Tank로 유입되어 탱크 내 레벨이 상승하고, 탱크 상부에 체류공간이 부족한 삼산화황 가스로 인해 압력이 상승되고 순환 배관으로 역유입된 것으로 추정됨
- 다만, 상승된 압력($1,000\text{mmHg} \approx 0.01\text{MPa}$)은 배관 설계압력(1MPa)에도 미치지 못하는 압력으로 이론적으로 압력상승에 따른 배관 손상 원인으로 볼 수 없음
- 따라서 배관 손상의 직접적인 원인은 공정 내 압력 상승보다는 배관 노후화 및 용접결함으로 인한 가능성이 높음



[참고 4] 사고설비 압력 Log data

사고 배관 설치 및 관리 이력

- 사고 공정에 대한 설계자료(재질 선정 기준, 사양 문건 등) 확인 불가
- 사고 배관(S3006M-TK.110 연결배관, 025-S3006-OL-329-E12)의 정확한 설치 시기 및 검사기록은 확인이 불가하고 변경관리 기록이 없는 것으로 보아 최초 공장 설치('78년) 이후 변경이 없는 것으로 추정됨
- 사고 배관의 두께측정, 비파괴 검사 등 검사 이력 확인 불가
- 사고 배관의 설치 및 관리 이력을 살펴볼 때 재질선정 기준이 없어 취급물질(발연황산)에 적합한 재질을 선정하였는지 확인하기 어려움



사고 현장



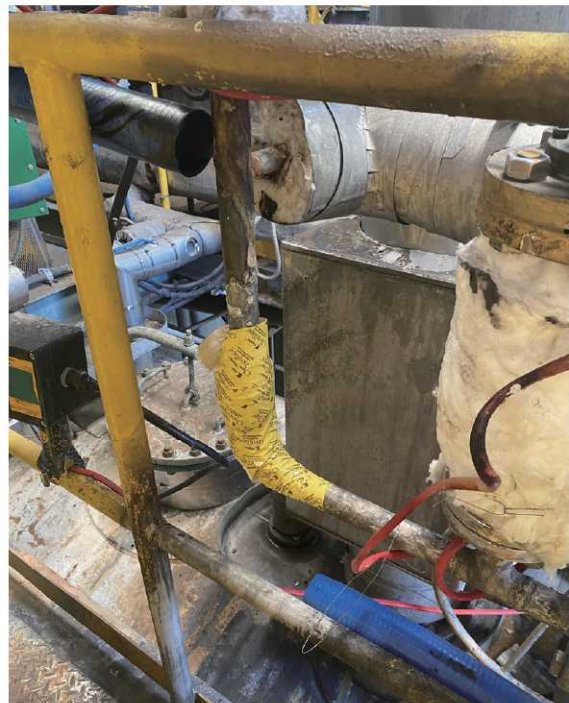
〈사고 현장〉



〈사고 배관에서 누출되고 있는 사진〉



〈배관 용접부에서 길이 1cm 길이 천공 발생〉



〈응급 조치한 사진〉

나. 사고발생 원인 추정

발연황산 탱크(TK-110) 순환 배관의 노후화로 용접 부위에서 누출 발생

- 사고배관의 재질은 SUS316L으로 이 재질은 크롬(Cr) 기반의 산화피막(Cr_2O_3)*으로 보호되나, 고온 환경의 발연황산에서는 산화피막(Cr_2O_3)이 파괴됨
 * 산화피막 : SUS316L 같은 스테인레스강은 공기나 물에 노출되면 표면의 크롬(Cr)이 산소와 반응하여 산화크롬(Cr_2O_3) 피막을 형성하고 부식으로부터 금속을 효과적으로 보호
- 특히 용접부는 열영향으로 결정립에서 크롬(Cr)이 고갈되고 그 결과, 용접부에서만 국부적으로 피막이 손상되어 부식 및 천공 발생 가능성이 있음
- 따라서 용접된 사고 배관의 재질(SUS316L)은 고온의 발연황산을 취급하는 공정에 적합하지 않음

■ [참고] 부식 메카니즘





〈 주요 재질별 거동 〉

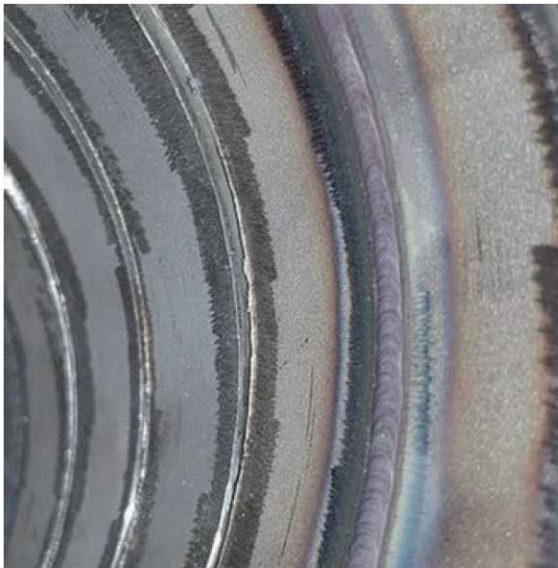
탄소강(CS)	일반적으로 발연황산 공정에서 사용됨 저온의 건식 발연황산 취급 공정에서 안정적임
스테인리스강 (sus)	미량의 수분으로 보호피막이 파괴되어 부식발생, 고온의 발연황산을 취급하는 공정에 부적합
고규소철	발연황산에 가장 강한 재질이나 기계적 충격과 열충격에 약하고 용접이 어려움
내식합금 (Alloy 20, Hastelloy C)	발연황산 및 고농도 황산에서 비교적 안정하나 가격이 비쌈

○ 사고 배관 용접 불량

- 사고 배관의 천공위치가 용접부위에서 발생한 것으로 보아 용접상태가 불량한 것으로 판단됨
- 통상 엘보우 위 단관은 일자 단관을 사용하여 용접 부위를 최소화하는데, 사고 배관의 경우 단관과 단관을 연결 용접하여 불필요한 용접 부위 발생
- 또한 용접부위의 비드* 과대 및 굴곡 형태**를 보임

* 용접할 때 용접봉이 녹아서 모재와 함께 용융된 금속이 쌓인 흔적

** 과대 및 굴곡 형태 : 비드가 너무 두껍고 요철이 울퉁불퉁 한 형태



〈비드가 잘 형성된 용접〉



〈굴곡 형태의 비드〉

- 사고 배관의 이력이나 변경관리 기록이 남아있지 않아 최초 공장 설치('78년) 또는 용접 이후 변경이 없는 것으로 판단되어 상당 시간 동안 노후화가 진행된 것으로 추정됨
※ 사고배관과 보수완료 사진을 비교했을 때 용접 불량 및 노후화된 상태를 확인할 수 있음
- 사고 배관은 146℃로 순환되는 부식성 물질(발연황산)에 노출되어 있으며 공장의 유지보수, 검사, 운전 계획 등에 따른 가동중단을 반복하여 외부·환경적 요인에 의해 부식이 발생했을 가능성이 높음
- 결국 부식이 진행된 배관의 잔여 수명이 줄어든 상태에서 순간적인 압력 상승 반복에 의해 천공이 발생한 것으로 추정



〈사고배관 용접부위〉



〈사고배관 보수완료 사진〉



IV 사고예방대책

1 적절한 재질 선정

- 발연황산은 황산에 삼산화황이 용해된 혼산으로, 강한 탈수성과 산화성을 가진 고부식성 화학물질이며 삼산화황은 수분과 격렬히 반응하여 고온의 황산을 생성하여 국부적으로 부식성이 급격히 증가하는 특성을 가짐
- 발연황산을 취급하는 설비는 온도, 농도, 수분조건 등을 검토하여 적절한 재질을 선정할 필요가 있음
- 적절한 재질로는 내식합금(Hastelloy C, Alloy 20 등) 또는 테프론 라이닝된 탄소강 등이 있음

2 노후 설비 및 배관 관리를 위한 검사 계획 수립

- 공장 연혁이 오래된 사업장은 설비, 배관 등의 노후화로 인한 사고 가능성이 크므로 설비 및 배관 등의 검사를 통해 잔여 수명을 예측하고 관리할 수 있도록 계획을 수립하는 것이 필요
 - 특히 사업장 규모가 큰 경우에는 RBI(Risk Based Inspection, 위험 기반 검사)와 같은 기술을 도입하여 사고 위험 가능성이 큰 설비부터 체계적으로 관리할 수 있는 제도 적용
- ※ 위험 기반 검사(RBI)란 설비의 설비의 위험도(고장확률*사고영향)를 기준으로 검사 대상, 방법, 주기, 범위를 결정하는 위험기반 검사 기법

3 품질관리를 위한 용접 기준 마련

- 유해화학물질 등을 사용하는 설비 또는 배관에 대한 용접 기준이 없어 품질을 보증하기 어려우므로 품질을 관리하여 체계적으로 설비를 운용할 수 있도록 용접 검사 기준(품질관리)을 수립

4 공정별 가동 중단 절차서 마련

- 가동 중단 시 절차서에 따라 가동 중지를 하여 작업자의 실수, 판단 등의 인적오류로 인한 사고를 방지할 수 있도록 절차서를 마련하고 지킬 수 있도록 안전교육 실시

참고

참고자료

1. PubChem – Sulfur trioxide.
2. HORIBA Industrial Sulfuric Acid Plant Overview(황산제조공정), <https://www.horiba.com>.
3. ISO-4063:2023, Welding, brazing, soldering and cutting–Nomenclature of processes and reference numbers.
4. <https://stock.adobe.com/sg/search?k=weld+pipe>.
5. <https://www.istockphoto.com/photos/soldered-joint>.
6. The Corrosion Resistance of Nickel-Containing Alloys in Sulfuric Acid and Related Compounds, INCO, 1983.
7. API RP 580, Elements of a Risk-Based Inspection Program, 2023.
8. API RP 581, Risk-Based Inspection Technology, 2025.
9. ASME B31.3, Process Piping, 2024.

○ 저자

- 최우진 연구관, 정인희 연구사, 황성범 연구관, 정순원 연구사

○ 검토

- 황승율 과장

○ 도움을 주신 분들

- 이익모 교수(인하대학교)
- 정근홍 교수(육군사관학교)
- 문봉진 교수(서강대학교)
- 이대준 부장(한국산업안전공단)

발행일: 2025년 12월

발행인: 환경부 화학물질안전원장 박봉균

펴낸곳: 환경부 화학물질안전원 화학사고조사팀

환경부 화학물질안전원

충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 오송생명11로 270

홈페이지: <http://nics.mcee.go.kr>

본 사례는 국내에서 발생한 화학사고 조사·분석을 통해 동종사고의 재발방지를 위해 교육용 자료 등으로 작성한 참고자료로 사고와 관련한 민·형사상 판단근거로 삼을 수 없음을 알려드립니다.

※ 본 사례집을 화학물질안전원 허락 없이 일부 또는 전체를 복사, 복제하는 것은 저작권법에 저촉됩니다.
