

# 삼염화인(PHOSPHORUS TRICHLORIDE ; 三鹽化磷)

## 유출사고 조사 보고서

### 1. 사고 개요

#### 1.1 위험물 컨테이너 운송

2001년 8월 15일 부산 모 컨테이너 터미널에서 발생한 가스누출사고는 2001년 6월 23일 인도(India)의 모 회사(수출자 : S사) 현지공장에서 삼염화인(PCl<sub>3</sub>)을 20ft 컨테이너(ZIMU 2157981) 에 수납되어진 것이다.



(그림1)삼염화인이 수납된 컨테이너

#### 1.2 컨테이너 수납형태

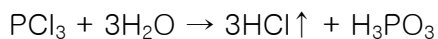
컨테이너 내부는 4드럼을 한 개의 목재살상자(Wooden Crate Box)로 단위 화물(Unit Load)화하여 80드럼을 20개의 목재살상자(Wooden Crate Box)로 2단 적재(하단 10 Boxes, 상단 10 Boxes)하여 수입되었다.



(그림2) 4드럼을 한 개의 목재살상자를 이용한 단위화물 (Unit Load)

#### 1.3 삼염화인의 위험성

삼염화인의 위험성은 별첨1과 같으며, 물(Water)과 반응 시 다음과 같이 염화수소 가스(별첨 2 참조)가 발생된다. 화학식으로 표시하면 다음과 같다.



## 2. 사고 일정별 현황

- 2001. 6. 23 : 인도에서 선적(C.I.F)
- 2001. 7. 21 : 입항일(T통운 모 부두)
- 2001. 7. 31 : 통관 (T통운 모 부두)
- 2001. 8. 15 : 사고발생일(T통운 안전관리자)
- 2001. 8. 16 : 중화처리 및 모래 살포(유출방지 임시 조치)
- 2001. 8. 17 : 항만에서 반출 후 운송도중 백연이 재 발생하여 항만으로 재 반입
- 2001. 8. 18 : 항만청, 소방서, 세관, 경찰서 신고 후 조치
- 2001. 8. 19(01:30) : 양산 위험물 창고로 운송 (누출 2드럼 인천으로 별도 운송)
- 2001. 8. 19(02:00) : 78드럼 C유화(주) 김천공장에서 세척
- 2001. 8. 20(08:00) : 인천공장으로 운송 및 상황종료

## 3. 조사 내용

### 3.1 사고조사 실시

2001년 8월 24일 16시 (재)한국해사위험물검사소의 L 인천지부장, 서울본부 기준제도연구실 K 주무검사원이 C유화(주) 인천공장을 직접 방문하여 환경기술팀 C실장 등 관련직원 6명의 입회 하에 보관중인 사고 당시의 현물 2드럼(Drums)의 상태를 면밀히 조사하여 누출 경위를 조사 하였다.



(그림3) 구멍난 드럼 현장조사

### 3.2. 확인 사항

누출된 2개의 드럼(Drums)중 1개의 드럼에는 2-3mm구멍(Holes)이 2개 있었으며, 다른 1개의 드럼에는 날카로운 물체에 의해 4cm 긁혀서(Scratch) 1-2mm 구멍이 난 상태이다.



(그림4) 구멍(Hole)난 드럼



(그림5) 긁혀서 누출된 드럼

### 3.3 UN 표준용기 사용

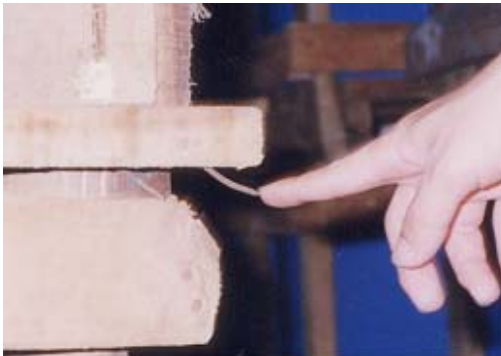
인도(India)의 United Phosphorus Ltd.에서 수입된 삼염화인(PCI3)은 200kg/135 ℓ 비분리식 강제드럼(Non-Removal Head Steel Drum  $\text{N}$  1A1/X1.6/ 250/ 0401 /IND /002663)을 사용하였으며, 이 용기는 국제해상위험물운송(IMDG Code)용으로 승인된 적정용기이다.



(그림6) UN 표준용기 표시

### 3.4 목재살상자(Wooden Crate Box)에서 튀어나온 못(Nail) 발견

4드럼을 하나로 단위화(Unit)한 목재살상자(Wooden Crate Box) 제작과정에서 잘못 박힌 못(Nail)이 4-5cm 돌출(突出)된 것을 목재살상자에서 다수(多數) 발견할 수 있었다.



(그림7) 목재살상자에 4-5cm 돌출(突出)된 못(Nail)

### 3.5 다른 포장용기 조사

이 물질은 P(인)계 산화방지제 원료로서 폴리올레핀, ABS, PS 그리고 PVC의 내열 색상향상 효과에 사용되는 원료물질로서 C유화에서 월(月) 10-20ton을 사용하며, 2001년 상반기에만 112톤을 인도로부터 직접 수입해 왔다. 이전에 수입한 용기를 조사해본 결과 드럼 자체의 결함이 있는 용기는 없었으며, 모두 상태가 양호하였다.(그림 2 참조)

## 4. 사고 원인 및 시점

### 4.1 사고 원인

컨테이너에 삼염화인의 목재살상자를 수납 과정 중 목재살상자 외부에 잘못 박혀 돌출된 못(Nail)에 의해 2개의 강제드럼(Steel Drum)이 굽히고, 구멍(Hole)이 발생되어 운송 및 보관 중 컨테이너 내에서 삼염화인( $PCl_3$ )이 약 150kg(180리터)이 누출되었으며 누출된 삼염화인( $PCl_3$ )은 공기중의 습기(濕氣) 및 목재살상자(Wooden Crate)에 함유되어있는 수분과 밀폐된 컨테이너 내부의 온도차로 발생된 물(Sweat)과 반응하여 염화수소가스(HYDROGEN CHLORIDE GAS ; HCl)의 발연(發煙)이 발생된 것으로 추측됨.



(그림8) 염화수소가스의 발연(發煙)에 의해 부식된 드럼 및 컨테이너

### 4.2 누출 가능 시점

첫 번째 : 인도(India) 현지 공장에서 삼염화인을 목재살상자에 집어넣을 때 발생

두 번째 : 지게차(Fork-lift)를 이용하여 20ft 컨테이너에 수납(收納) 또는 적재(積載) 할 때, 위에서 기술한 살상자의 돌출된 못(Nail)에 드럼이 굽혀 구멍이 발생

세 번째 : 굽힌 부분이 현지에서는 구멍(Hole)이 발생되지는 않았지만, 해상운송 및 보관기간 동안 표면 스트레스(Stress)를 받아 산화부식(Corrosive)이 발생되어 구멍이 생긴 것으로 추측됨.

## 5. 사고처리

누출된 삼염화인( $PCl_3$ )을 탄산수소나트륨(중조)로 중화시킨 후, 누출된 용기는 3중 용기(PE Bag/Steel Drum/PE Bag)에 안전하게 보관하여 운송함.




(그림9) 탄산수소나트륨( $NaHCO_3$ )로 중화

# 별첨 1 삼염화인(三鹽化磷)에 대한 안전보건자료

## (SAFETY DATA FOR PHOSPHORUS TRICHLORIDE)

구분	항목	세부내용
일반사항	분자식 (Molecular formula)	PCl <sub>3</sub>
	카스번호 (CAS No.)	7719-12-2
	분자량 (Molecular weight)	137.32
	비중 (Specific gravity)	1.55~1.58 @27°C
	비점 (Boiling point)	76°C
	증기압 (Vapour pressure)	100mmHg @20°C
	증기밀도 (Vapour density)	4.75
위험성	인화점 (Flash point)	적용안됨 (N/A)
	폭발범위 (Explosion limits)	적용안됨 (N/A)
	산화성 (Oxidation)	강산화제 (Strong oxidizer)
	독성 (Toxicity)	- 경구(經口)독성 (반수치사량) ORAL-Rat LD <sub>50</sub> = 18mg/kg - 흡입(吸入)독성 (반수치사농도) IHL-Rat LC <sub>50</sub> = 104ppm/4h
	부식성 (Corrosive)	- 삼키거나 흡입시 치명상. - 피부접촉시 화학적 화상
반응성(Reactivity)	- 환원제 (Reducing agents) 및 가연성 물질 (Combustibles) 과 반응시 발화될 수 있으며, 독가스가 발생할 수 있다. - 물 (Water) 또는 공기중 습기와 반응하여 염산, 인산 및 불꽃 (Flash fire)이 발생된다.	
취급 및 저장 (Handling and Stowage)	- 완전 밀봉된 용기 사용. - 물/습기 주의. - 물리적 손상으로부터 보호. - 건조하고 환기가 잘 되는 곳에 저장. - 열원으로부터 저장 금지. - 목재바닥에 저장 금지. - 환원제 및 가연성 물질과 격리.	
운송정	국제기준	IMDG Code (국제해상위험물규칙)
	국내기준	위험물선박운송 및 저장규칙
	급(Class)	6.1 (독물류 : TOXIC SUBSTANCE)

보	UN No	1809
	포장등급 (packing Group PG)	P • G : I (Great danger)
	EmS No.	6.1-09
	표시표찰(Label)	정표찰 6.1 (독물류) / 부표찰 8 (부식성물질) 
	부위험성 (Subsidiary risk)	부식성 (CORROSIVES)
	적재 및 격리 (Stowage & Segregation)	- 적재구분 (Category) D - 거주구역의 적재(Clear of living quarters)
위험특성 및 성상	- 무색액체이며, 자극적인 냄새를 가지고 있다. 물 (Water) 과 급격한 반응을 하며 염산 및 인산 (HYDROCHLORIC and PHOSPHORICACID)이 생성되며, 염화수소(HCl)가스의 흰 연기가 발생된다. 습기가 있는 장소에서 모든 물질을 부식시킨다. 삼키거나, 피부접촉, 호흡기를 통해 인체 내로 침투할 경우 독성(Toxic)이 매우 강하며, 피부, 눈과 접촉 시 화상이 발생된다.	

## 별첨 2 염화수소(鹽化水素)가스에 대한 안전보건자료 (SAFETY DATA FOR HYDROGEN CHLORIDE GAS)

- 무수 염화수소(HCl)는 무색의 가스로서 습한 공기 중에서 강한 흰 연기를 생성하며 인체 조직 등에 강한 자극성을 나타낸다. 무수 염화수소가스는 예민하고 질식성의 냄새를 갖고 있으며 액화 압축가스로 고압용기에 저장하고 있으며 21 °C 에서 613 psig.의 자체 증기압을 갖고 있다.
- 염화수소는 무수 상태에서는 화학적으로 비교적 비활성이며 비 부식성이지만, 수분을 쉽게 흡수하여 아주 강력한 부식성의 염산으로 변하며, 염화수소 역시 알코올이나 에테르 등에서 쉽게 녹는다. 염화수소의 폐기는 약 15% 수산화나트륨 또는 알칼리 용액이 든 Scrubber 나 적절한 용기에 가스를 천천히 방출 흡수시켜야 한다.

- 염화수소가 누설되는지 여부는 대기 중 습기에 의한 흰 연기 생성으로 확인 할 수 있으며, 소량씩 누설될 경우에는 뚜껑이 열린 진한 암모니아수 병을 사용하여 확인하거나, 젖은 Litmus Paper가 염산에 의해 pink 색으로 변하는 것을 이용하여 확인할 수 있다.
- 염화수소는 독성이 강하며 눈이나 피부에 접촉하거나 흡입하게 되면 심하게 자극성이 있으므로 즉시 다량의 물로 씻어내야 한다.
- IMDG Code (국제해상위험물규칙)에 의한 설명

적정선적명	염화수소가스 HYDROGEN CHLORIDE, ANHYDROUS
급 (Class)	2.3 (독성가스) / 부위험성 8 (부식성물질)
UN No	1050
EmS No.	2-08
격리 및 적재	- 적재구분 (Category) D - 거주구역의 적재 (Clear of living quarters)
위험특성 및 성상	비인화성, 독성, 부식성 무색기체, 자극적인 냄새를 갖고 있다. 물을 접했을 때 강한 부식성을 나타내며, 공기보다 무겁다. 눈, 피부 등에 접촉 시 매우 자극적이다.