

KOSHA GUIDE

H - 123 - 2013

불산·불화수소 취급근로자의
중독 예방 및 응급대응 지침

2013. 12.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

- 작성자 : 고려대학교 의과대학 직업환경의학과 박중태
- 제·개정 경과
 - 2013년 11월 산업보건관리분야 제정위원회 심의(제정)
- 관련규격 및 자료
 - KOSHA GUIDE P-58 - 2012. 한국산업안전보건공단. 위험물질 사고대응에 관한 기술 지침
 - KOSHA GUIDE H-57 - 2012. 한국산업안전보건공단. 현장 응급처치의 원칙 및 관리 지침
 - Safe Operation of Hydrofluoric Acid Alkylation Units, API RECOMMENDED PRACTICE 751, FOURTH EDITION, NOVEMBER 2012
 - NIOSH Emergency Response Safety and Health Database : HYDROGEN FLUORIDE/HYDROFLUORIC ACID : Systemic Agent
- 관련법규·규칙·고시 등
 - 산업안전보건법 제5조(사업주 등의 의무)
 - 산업안전보건법 시행령 제3조의7(사업주 등의 협조)
 - 산업안전보건기준에 관한 규칙 제3편제1장(관리대상 유해물질에 의한 건강장해의 예방)
 - 산업안전보건기준에 관한 규칙 제3편 제10장(밀폐공간 작업으로 인한 건강장해의 예방)
- 기술지침의 적용 및 문의

이 기술지침에 대한 의견 또는 문의는 한국산업안전보건공단 홈페이지 안전보건기술지침 소관 분야별 문의처 안내를 참고하시기 바랍니다.

공표일자 : 2013년 12월 일

제 정 자 : 한국산업안전보건공단 이사장

불산·불화수소 취급근로자의 중독 예방 및 응급대응 지침

1. 목 적

이 지침은 산업안전보건법(이하 “법”이라 한다) 제24조(보건조치), 제 39조(유해 인자의 관리 등) 및 산업안전보건기준에 관한 규칙(이하 “안전보건규칙”이라 한다) 제3편(보건기준) 제1장(관리대상 유해물질에 의한 건강장해의 예방)의 규정에 의하여 작업장에서 불산/불화수소를 취급하는 근로자의 중독을 예방하고 응급대응 조치를 마련하는데 필요한 사항을 정함을 목적으로 한다.

2. 적용범위

이 지침은 불산/불화수소를 취급하는 사업장에 적용한다.

3. 용어의 정의

(1) 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 다음과 같다.

(가) “불산”이라 함은 불화수소(HF, Hydrofluoric acid, 플루오린화 수소)의 수용액으로 불화수소산 또는 플루오린화 수소산으로도 불리운다.

(나) “자급식 공기호흡기(SCBA, Self-contained breathing apparatus)”라 함은 압축공기용기가 부착된 공기호흡기로 연기나 유독가스로 오염된 장소에서 안전하게 호흡을 할 수 있도록 착용하는 보호장구로서 압축공기의 압력을 조정하는 압력조정기와 공기를 압축하여 저장한 압축공기 저장용기와 공기를 호흡하기 위한 면체, 등에 씌어질 수 있는 밴드로 구성되어 있다.

(2) 그 밖에 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 이 지침에 특별한 규정이 있는 경우를 제외하고는 산업안전보건법, 같은 법 시행령, 같은 법 시행규칙, 산업

안전보건기준에 관한 규칙 및 관련 고시에서 정하는 바에 의한다.

4. 불산·불화수소의 물리화학적 특성

불화수소의 물리화학적 특성은 <표 >]과 같다. 불화수소는 분자량 20.01, 녹는점 -83.53°C , 끓는점 19.51°C 이다. 불화수소는 독성, 부식성, 불연성의 성질을 가진 액화가스이며, 가스는 무색이지만, 공기 중의 수분과 접촉하면 흰색의 흡을 발생한다. 불화수소가 물과 반응하게 되면, 열을 발생하여 매우 부식성이 강한 불산(Hydrofluoric acid)을 형성하게 된다.

<표 1> 불화수소의 물리화학적 특성

항 목	내 용
물질명	불화수소
분자량	20.01
CAS No.	7664-39-3
화학식	HF
물리적 성상	무색의 기체, 강한 자극성 냄새(냄새의 역치 : 0.042 ppm)
비중	0.988 (20 $^{\circ}\text{C}$)
녹는점	-83.53°C
끓는점	19.51°C
증기압	760 mmHg (20 $^{\circ}\text{C}$)
용해도	물에 잘 녹음

5. 용도 및 노출

5.1 용도

- (1) 불화칼슘[형식, $\text{CaF}_2(\text{S})$]과 진한 황산(H_2SO_4)을 반응시켜 불화수소 제조
- (2) 불화수소를 냉각시켜서 액체인 순수한 불산 제조
- (3) 옥탄가가 높은 휘발유, 탄화수소 제조의 촉매제

- (4) 유리를 서리 내린 듯 흐리게 하거나 식각 및 연마하는 용액
- (5) 테프론 생산 : 테프론(Polytetrafluoroethylene(PTFE) 제조에 필요한 원료인 4-플루오린에틸렌(CF₂CF₂)를 합성
- (6) 금속 주조물에서 모래를 제거하는 용액
- (7) 반도체를 제조할 때 실리콘 판(웨이퍼)의 식각
- (8) 나노미터 크기의 매우 정교한 미세가공
- (9) 치약에 첨가하는 불소화합물 제조
- (10) 핵 연료로 사용되는 불소가 결합된 우라늄 화합물(UF₆)을 합성

5.2 주로 노출되는 공정

- (1) 상기 5.1의 용도로 사용하는 공정에서 노출될 수 있다.
- (2) 불소제조와 불화알루미늄제조 시에 노출될 수 있다.
- (3) 우라늄 정제공정에서 노출될 수 있다.

6. 불산·불화수소의 독성 및 인체 영향

6.1 독성

- (1) 불산은 강한 자극성을 가진 무색 액체로 강한 부식성을 나타낸다.
- (2) 높은 농도에서 생체 조직과 접촉 시 즉각 피사반응 및 통증이 발생하며 즉각적인 의학적 조치가 필요하다.

- (3) 염산과 질산 등과는 달리 불산은 화상을 일으킬 뿐만 아니라 쉽게 피부내로 침투하여 기저 조직을 손상시키고 혈류로 흡수된다.
- (4) 대부분의 불산/불화수소 노출은 피부, 눈과의 접촉 및 가스 흡입을 통해 이루어지며 피부 및 심부조직에 심각한 화상을 입힐 수 있다.
- (5) 흡수된 불산/불화수소는 체내 칼슘과 마그네슘과 결합하여 불용성 염을 생성한다. 이 과정에서 저칼슘혈증 및 저마그네슘혈증이 유발될 수 있다.
- (6) 불산/불화수소를 취급하는 공정에서 발생하는 오염물 및 부산물과, 불산에 노출된 근로자에 의한 오염물, 부산물에 의한 이차 오염의 위험이 초래될 수 있다.

6.2 농도에 따른 인체 영향

(1) 급성 영향

- (가) 불화수소는 심한 호흡기 자극제이다. 불화수소를 흡입하면 일시적으로 숨이 막히고 기침이 난다. 노출 후 1-2일 동안 아무런 증상이 없다가도 그 이후에 발열, 기침, 호흡곤란, 청색증 및 폐수종이 발생 할 수 있다.
- (나) 용액(불산)이 피부에 닿으면 심한 동통성 화상을 일으킨다.
- (다) 경피 또는 흡입되면 상당량의 불산이 흡수되며 저칼슘혈증과 저마그네슘혈증이 초래되어 부정맥이 생긴다.
- (라) 불화수소의 노출농도에 따라 증상이 달라진다.
 - ① 120 ppm 농도에 1분 동안 노출된 사람에서 결막염과 호흡기 자극증상이 나타나고 피부 부위에 바늘로 찌르는 듯한 통증이 생겼다는 보고가 있다.
 - ② 30 ppm 농도에 5-6분간 노출된 사람에서는 눈, 코 및 피부 자극증상은 나타났지만 호흡기 자극증상은 나타나지 않았다.

(마) 불산 용액이 피부에 닿으면 조직파괴가 심하게 일어난다. 불산노출에 의해 인체에 미치는 영향은 노출된 불산의 농도에 따라 달라진다.

- ① 50% 이상의 농도에서는 즉각적으로 인지 가능한 심한 통증을 동반한 화상이 발생하는 것으로 알려져 있다
- ② 20-50%의 농도에서는 노출 후 1시간에서 8시간 경과 후 지연된 증상이 발생할 수 있다.
- ③ 20% 미만의 농도에서는 24시간 이후에도 증상이 발생할 수 있다.
- ④ 희석된 용액에 닿은지 모르고 있다가 늦게 씻으면 심한 화상을 입는다.

(2) 만성 영향

(가) 1년 이상 불소화합물에 지나치게 반복 노출되면, X-선으로 확인하였을 때 뼈의 음영농도가 증가되며, 뼈에 불소 침착증이 일어난다. 처음에는 요추 및 골반에 불화물 침착소견이 먼저 나타난다.

(나) 요 중 불화물 배설량으로 총 섭취량을 알 수 있다. 작업 후의 요 중 불화물 농도가 8 mg/L 이하인 때는 골경화증이 나타나지 않는다.

6.3 노출 기준

- (1) 고용노동부 노출기준(고용노동부고시 제 2013-38호, 화학물질 및 물리적 인자의 노출기준)은 하루 8시간 근무할 때 시간가중평균농도(Time Weighted Average : TWA)로 0.5 ppm이고, 최고 노출기준(Ceiling)로 3 ppm(2.5 mg/m³)이다.
- (2) 미국 산업위생전문가협회(ACGIH)는 눈과 코의 자극증상을 최소한도로 줄이고 불소침착증이 생기지 않을 정도로 하여 하루 평균 8시간 근무할 때 시간가중평균농도(Time Weighted Average : TWA)로 0.5 ppm이고, 최고 노출기준(Ceiling)은 2 ppm 으로 정하였다.

- (3) 생물학적 노출기준으로 미국 산업위생전문가협회(ACGIH)는 요중 불화물은 작업 전 3 mg/g Cr, 작업후 10 mg/g Cr 으로 제시하고 있다.

7. 응급대응

7.1 응급 처치

- (1) 피부의 노출 범위가 4평방인치(=25.864 cm²) 이내로 작고, 불산 농도가 20% 미만이며 칼슘 글루코네이트 젤로 통증이 완화될 경우에는 응급처치로 충분하다.
- (2) 통증의 완화는 치료 효과를 나타내는 유일한 지표이다. 그러므로 국소 진통제 또는 마취제는 사용을 금한다.
- (3) 전문적 의학적 처치 및 병원으로 즉각 이송해야 할 경우는 다음과 같다.
 - (가) 눈과의 접촉, 위장관 섭취, 기도 흡입한 모든 경우
 - (나) 생식기, 항문, 외이도, 손발에 노출된 모든 경우 및 불산농도 또는 노출 범위를 확실하게 모르는 경우.
 - (다) 가스형태의 불화수소에 노출되어 호흡기 자극을 느낀 경우
 - (라) 불산 농도가 20% 이상인 경우는 치명적 피해가 잠재하고 있다고 간주해야 한다. 따라서 화상을 입거나 통증이 있는 피해자가 발생한 경우 즉각 피해 상황을 파악해야 한다.

7.2 피부 화상

- (1) 불산이 피부와 접촉한 경우, 즉각 홍반이 생기며 종종 조직의 응집으로 인해 백색 또는 회색으로 변색될 수 있다.
- (2) 낮은 농도의 불산에 노출된 경우 피부에 수포가 발생하며, 수포가 발견될 경우, 즉시 환부를 열어두고 괴사된 조직을 제거해야 한다.

- (3) 모든 피복은 반드시 탈의해야 하며, 즉시 많은 양의 흐르는 물로 최소 30분 이상 씻어낸다. 조직에 흡수되는 시간 이전인 5분 이내로 최대한 빨리 씻어 내도록 한다.
- (4) 즉각적인 전문 의학적 처치 및 응급처치를 취한다.
- (5) 2.5% 칼슘 글루코네이트 젤을 15분마다 발라주고, 통증이 사라질 때까지 지속해서 환부를 마사지한다. 환자를 만질 때에는 반드시 고무 또는 라텍스 장갑을 착용하여야 한다.
- (6) 노출범위가 4평방인치($=25.864 \text{ cm}^2$) 이상인 경우 즉시 입원하여 집중치료실로 보낸다. 최소 24~48시간동안 집중적으로 관리한다.

7.3 눈 접촉

- (1) 많은 양의 흐르는 물로 최소 30분 이상 씻어낸다.
- (2) 오염원을 제거하는 동안에도 쉬지 말고 계속 씻어 내야하며 콘택트렌즈를 착용한 경우 제거 가능하다면 제거하고 씻어 낸다.
- (3) 기름, 연고, 기타 불산 피부화상 치료제를 사용하지 않는다.
- (4) 즉각 안과 전문의의 치료를 받도록 한다.

7.4 불화수소 흡입

- (1) 주의 깊게 관찰하며, 즉각 전문 병원으로 후송한다. 집중 관리를 위해 전문 의료진의 치료를 받도록 한다.
- (2) 불산 누출 구역에서 즉각 피해자를 멀리 이송하여 추가적인 흡인을 방지한다.
- (3) 만약 호흡하지 않는다면, 즉각 인공호흡을 실시한다. 이때 구강 대 구강법은

지양한다.

- (4) 마스크로 100%의 산소를 공급한다.

7.5 불산 섭취

- (1) 즉각 전문병원으로 후송하여 집중치료를 받도록 조치한다.
- (2) 강제로 구토를 유발시키거나 베이킹소다 또는 구토제를 먹이지 않는다.
- (3) 1~3컵 정도의 우유 또는 물을 마시게 하거나 마그네슘이나 칼슘을 함유한 10% 농도의 제산제를 먹인다.

7.6 손톱 화상

- (1) 15분 간격으로 2.5% 칼슘 글루코네이트 젤을 바르고 통증이 완화될 때까지 지속적으로 환부를 마사지한다. 통증이 재발할 경우 같은 처치를 반복한다.
- (2) 대체 치료법으로서, 손톱을 차가운 0.13% 제피란(Zephiran) 용액(살균 · 방부제인 벤잘코늄의 상품명)에 담가 놓는다. 이때 동상 발생에 유의한다.

7.7 비상대응조치

- (1) 누출 시 근로자 및 인근주민에 대한 비상경보를 내린다
- (2) 대피경보 시스템, 원격조정 긴급차단 밸브, 살수 설비, 신속한 제품 이송, 인근 주민 고지 등 비상대응 시스템을 갖춘다.
- (3) 사고 시 임시로 대피할 수 있는 피난처를 갖추고 피난처에 개인보호구를 구비해 둔다.
- (4) 누출 피해자 발생 시 즉각 응급조치를 할 수 있는 자를 현장에 상주시킨다.

- (5) 응급조치 키트를 갖추고 이를 보관할 냉장설비를 구비한다.
- (6) 후송 시스템을 갖추어, 사고발생 시 전문병원에 즉각 후송 후 바로 전문 의료진의 처치를 받을 수 있도록 한다.

8. 불산·불화수소 취급자에 대한 응급대응 교육

8.1 교육

- (1) 단독으로 불산/불화수소를 다루는 모든 작업은 반드시 사전 훈련 및 고지를 거쳐야 한다.
- (2) 단독으로 불산/불화수소를 다루는 모든 작업자는 반드시 근무 장소에 비치된 표준작업지침서에 대한 내용을 숙지하고 있어야 한다.
- (3) 취급공정에 배치할 근로자에게는 불산/불화수소의 물리·화학적 특성, 개인 보호구, 안전한 취급방법, 응급조치 요령 등에 대한 정기적인 교육 및 훈련을 실시하여야 한다.
- (4) 불산/불화수소 취급설비를 점검·정비하는 작업자의 경우에도 불산/불화수소의 물리·화학적 특성, 개인보호구, 안전한 취급방법, 응급조치 요령 및 기계 장치의 특성, 사용금지 재질, 안전 정비 절차 등을 반드시 사전에 확인토록 하여야 한다.
- (5) 이상의 내용에 추가하여 불산/불화수소를 취급하는 근로자 및 해당 업무에 종사하게 될 근로자에 대해서는 다음 내용이 포함된 특별안전보건 교육을 16시간 이상 실시한다.
 - (가) 당해 작업장에서 사용하는 불산/불화수소에 대한 물질안전보건자료에 관한 사항
 - (나) 불산/불화수소에 의한 중독과 건강장해 예방대책

(다) 직업병 예방을 위해 취해진 현재 조치 사항 및 유지, 관리 요령

(라) 국소배기장치 및 안전설비에 관한 사항

(마) 기타 안전·보건상의 조치 등

8.2 작업 시 주의 사항

(1) 절대 혼자 떨어져서 근무하지 않는다.

(2) 누출감지 경보설비를 설치하고 기능을 유지하도록 관리한다.

(3) 응급상황에서 바로 쓸 수 있는 도구를 구비해 놓는다.

(4) 누출시 중화시킬 수 있는 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 산화칼슘(CaO) 혹은 염화칼슘(CaCl_2)을 준비해둔다.

(5) 개인보호구(내산성 보호복, 호흡용보호구, 내산성 안전장갑, 내산성 보호장화 등)를 철저히 착용한다. 불산을 다룰 때는 피부 전체는 물론 보호안경까지 착용을 해야 사고로 인한 피해를 막을 수 있다.

(6) 불산/불화수소 관련 모든 컨테이너 및 파이프, 오염물 및 부산물에 라벨링을 한다. 이때 물과 쉽게 구별할 수 있도록 한다.

(7) 작업구역 표시를 철저히 한다.

(8) 사전에 누출을 대시한 누출시의 위험성 평가를 실시하여 위험성을 인식하고, 누출상황별 비상조치를 계획을 수립하도록 한다..

(9) 불산이 었어지거나 쏟는 것을 막는다.

(가) 불산 취급설비의 뚜껑, 플랜지, 밸브 및 콕 등의 접합부에서 누출을 방지하기 위한 밸브교체주기 준수 및 적정가스켓을 사용하고, 예방정비를

실시한다.

(나) 탱크 컨테이너와 화학설비를 안전하게 연결하는 순서를 준수한다.

(다) 불산 공급탱크 등 화학설비를 개조하거나 수리할 때에는 작업책임자를 지정하여 해당 작업을 지휘하도록 한다.

(라) 불산 탱크 수리 시 탱크내부 잔류 불산 제거를 한 후에 실시한다.

(마) 밸브교체작업 후 재사용하기 전에 배관과 밸브의 이상 유무를 확인하기 위한 누설시험을 실시한다.

(9) 사고가 발생 시 확산을 최소화 한다. 불산의 누출 및 실내농도증가 시에는 신속하게 작업중단조치를 한다.

(10) 작업절차를 준수하고 작업절차를 주기적으로 검토하여 보완하고 근로자들을 교육한다.

9. 개인보호구

9.1 보호구 등급 선정

작업환경 및 취급조건을 고려하여 적절한 등급의 보호구를 선정하여야 한다. 보호구는 A~D의 4등급으로 구분한다.

(1) A등급: 완전 밀폐형 내산 양압 자가호흡장치(SCBA)로서 불산 등을 포함하고 있는 장치 및 설비 등으로부터 고농도, 대량의 불산 등에 노출될 우려가 있는 경우에 한한다. 이 장비는 보호복 내에 의사소통을 할 수 있는 라디오 같은 장치를 마련해야 한다.

(2) B등급: 송기마스크, 내산성 장갑, 내산성 고무장화와 내산 자켓 및 내산 작업복. 만약, 작업장의 위치, 작업 내용에 따라 더 높은 등급의 안전 조치가 필요한 경우 자급식 공기호흡기(SCBA) 또는 공기 호흡기

등을 비치한다. 이 장비는 저농도의 불산에 노출될 우려가 있는 경우에 사용한다.

(3) C등급: 전면 보안면, 추가 고글, 내산성 장갑, 내산성 고무장화와 내산 자켓 및 내산 작업복. 불산/불화수소가 포함된 장비를 다루는 일상적인 근무 시 사용한다. 단 불산/불화수소의 직접적인 노출 우려가 없는 경우에 한한다.

(4) D등급: 전면보안면 또는 고글, 내산성 장갑, 내산성 고무장화와 내산 자켓. 불산/불화수소가 포함된 장비가 신체와 직접적인 접촉이 없는 경우에 사용한다.

9.2 보조작업자 및 취급장소

(1) A, B 등급에 해당하는 작업장소에서 작업 시, 반드시 주 작업자와 함께 적절한 보호장구를 갖춘 보조작업자가 같이 동행해야 한다.

(2) 응급상황 시 사용할 수 있는 개인보호구는 1개 이상의 장소에 보관해 두어야 한다.

9.3 사용 후 관리

(1) 사용 후에는 개인보호구를 즉시 중화하고 세척해야 한다.

(2) 보호구의 중화 및 세척 장비를 갖추어야 한다.

(3) 중화 및 세척과정 시 노출될 위험성을 고려하고 이에 대한 안전장치를 마련한다.