

# 반응기로 탈바꿈한 무수황산 저장탱크

〈본협회 방재연구부 제공〉

- 소재지 : ○○ 석유화학단지내
- 화재일시 : 1986. 12. 17. 01 : 05
- 화재원인 : 저장탱크 이상반응
- 인명피해 : 사망 1명, 중상 1명, 경상 23명
- 재산피해 : 2억 5천만원(추정)

## 1. 머릿말

근년에 접어들어 우리 나라의 공업이 발달하면서 경제도 급속하게 성장되었다. 이 중에서도 특히 석유 화학 공업은 눈부신 발전을 거듭하여 세계 선진국과 어깨를 겨룰 정도로 성장하여 왔으나 시설은 이미 오래전 건설되어 수십년이 지난 오늘에 와서 보면 당시의 안전에 대한 의식과 규제는 너무나도 미흡하였으며 소방, 안전 시설도 공업 성장에 미치지 못한 실정이다. 또한 이제와서는 그 수명도 다하여 모든 시설을 교체할 시기가 도래하였다고 생각되나 이것을 이행하기는 여러 가지 여건상 그렇게 쉬운 일 이 아니다. 그러나 많은 인명의 안전과 재산을 보호하기 위해서라도 하루 빨리 안전 대책이 시급한 실정이다.

따라서 최근 발생한 “L소재(주)”의 사고에 대하여 본 협회에서는 사고 현장을 방문하여 현장을 조사하고 자료를 수집하였으며 또한 이를 토대로 사고 원인을 분석 규명하고 문제점을 도출하여 이와 유사한 사고에 대비, 그에 대한 대책을 수립하는 데 참고가 될 수 있도록 하고자 한다.

## 2. 공장개요

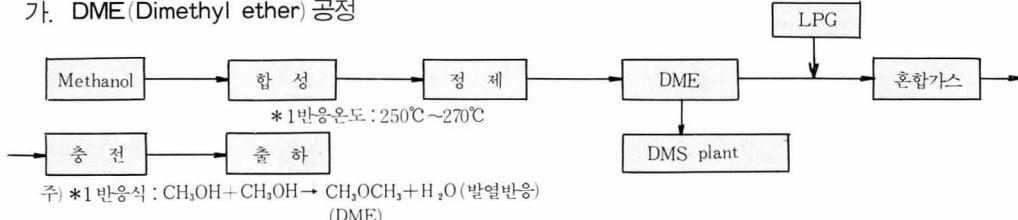
1973년 석유 화학 단지 내에 건설된 이 공장은 일산 1,000ton 규모의 methanol을 주로 생산하는 공장이었으나 현재 이 methanol plant는 가동하지 않고 있으며 살충제로 사용하는 일산 30ton 규모의 DME (dimethyl ether) plant와 농약의 중간 원료로 사용하는 일산 6.8ton 규모의 DMS (dimethyl sulphate) plant 가 있다.

현재 가동중인 DME plant 및 DMS plant는 모두 국내에서 자체 개발 조립한 시설이나 여기에 사용된 탱크 및 반응기는 1973년도 methanol 제조 시설 건설 당시 영국에서 제조 수입한 것을 DMS plant에 재사용하였다. 이번에 폭발된 사고 탱크도 약 36m<sup>3</sup> 정도의 영국에서 제작된 탱크이다.

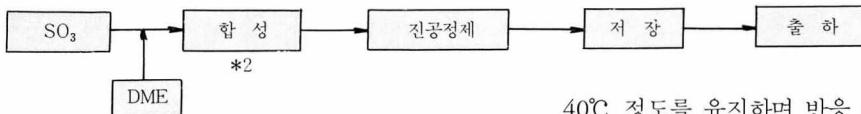
또한 인근 주택가 및 methanol plant, DME plant와 인접되어 가스 누설이나 폭발 등 사고 발생시 영향을 미칠 수 있는 거리이다.

### 3. 공정

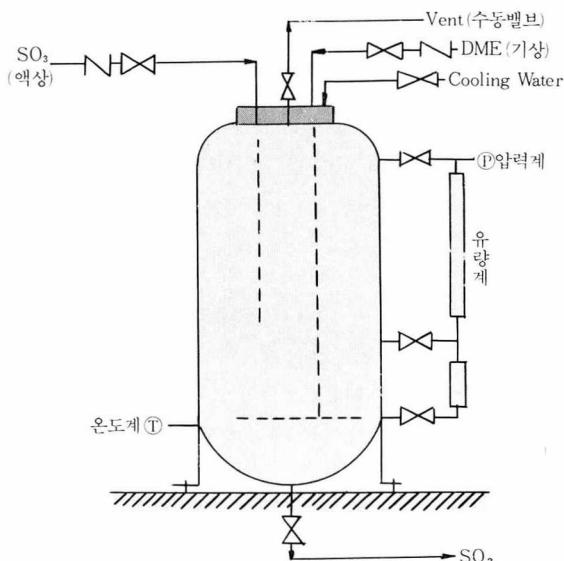
#### 가. DME(Dimethyl ether) 공정



#### 나. DMS(Dimethyl Sulphate) 공정→사고발생 공정



주) \*2 반응식 :  $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{SO}_3 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  (발열반응)



〈그림 1〉 폭발한 SO<sub>3</sub>탱크

#### 다. 사고 공정의 개요

1) SO<sub>3</sub> 탱크(사고 탱크)는 내 용량이 약 36m<sup>3</sup> (D : 2.58m, H : 6.5m)로 1973년 영국에서 제작하였으며 두께 10mm, 설계 압력 6kg/cm<sup>2</sup>, Test 압력 10.8kg/cm<sup>2</sup>(1973년도)이다. 평상시는 2kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 사용한다.

2) 이 회사에서 사용한 SO<sub>3</sub>는 γ형으로 융점이 16.8°C이며 1회에 21ton을 탱크에 수납하여 저장하고 여기에 DME를 투입하여 약 30%~50% 정도까지 DMS로 되도록 반응시키고 있다.(이 반응은 발열반응이므로 SO<sub>3</sub>가 굳어지는 것을 방지하기 위하여

40°C 정도를 유지하며 반응 초기에 주 반응기 내부의 DMS 조성을 상승시켜 안정제 작용을 함으로써 부반응에 의한 불순물 생성을 방지하기 위함. γ형 SO<sub>3</sub>는 융점이 16.8°C임).

3) 1차 반응된 SO<sub>3</sub>는 반응기로 1 batch씩(1 batch : 약 6ton) 보내져 반응을 완결시킨다. DME의 주입 온도는 약 40°C 정도이며 발열 반응이므로 냉각수를 주입하여 반응기 내부 온도를 120~130°C, 압력을 2~3kg/cm<sup>2</sup>로 운전한다.(97~98% 반응 확인 후 정제탑으로 이송함)

※ 반응기 사양 두께 : 24mm, 설계압력 20kg/cm<sup>2</sup>, Test압력 : 39.1kg/cm<sup>2</sup>(반응기의 온도 변화는 콘트롤룸에서 자동기록도록 되어 있음)

4) 부 반응에 의해서 생성된 황산메칠(CH<sub>3</sub>HSO<sub>4</sub>)과 미반응 DME 및 SO<sub>3</sub> 등을 정제탑에서 분리하여 저장 탱크로 이송한다.

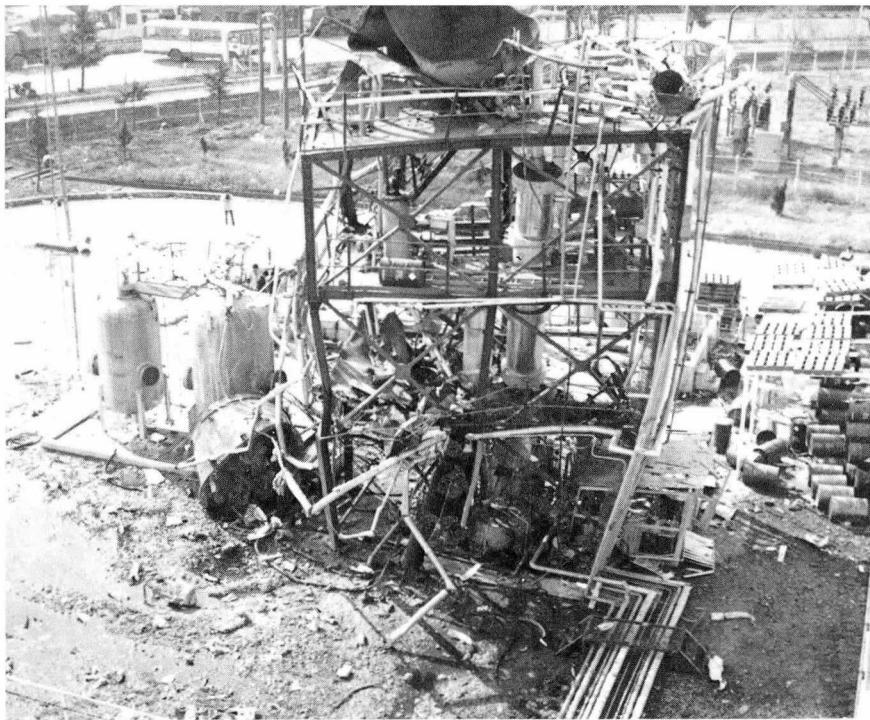
#### 4. 사고 개요

가. 일시 : 1986. 12. 17. 01:05

나. 장소 : 전남○○석유 화학 단지 내 주식회사

다. 피해상황 : 사망 1명, 중상 1명, 경상 23명, 기타 공장 시설 및 민가 다수 파손(경상자 23명은 인근 주민임)

라. 현장 상황 : SO<sub>3</sub> 저장 탱크의 저측부(level gauge 부착부)에서 축면으로 둥글게 찢어지면서 폭발하여 탱크 상부가 공중으로 솟아 오르며 옆의 탱크 축면을 충돌하여 넘어뜨리고 공중에서 2 차로 폭발, 탱크 본체와 상부가 찢겨 분리되고 탱크 본체는 1 차 폭발로 기울어진 정제탑 상부에 낙하되었고 상부는 50m정도 떨어진 cooling tower 상부에 떨어져 있었다.



◀ 폭발사고현장  
(폭발한 SO<sub>3</sub> 저장탱크는  
옆의 빈 탱크를 쓰러뜨  
리고 갈기갈기 찢긴 채  
정제탑 상부에 얹혀있다.)

## 5. 문제점

가. 탱크의 압력 및 부식 시험을 한적이 없으며 안전 밸브가 없었다.

나. SO<sub>3</sub> 저장탱크에 주입되는 DME line의 밸브가 수동으로만 조작하도록 되어 있으며 정화한 주입량을 알 수 있는 계량 장치가 없었다.

다. SO<sub>3</sub> 저장탱크 내에 과량의 DME가 주입되어 DMS가 과잉 생성되어도 압력 조절을 할 수 없었고 온도계는 부착되어 있었으나 자동 감지하는 경보 설비가 없어 즉시 냉각할 수 없게 되어 있었다. 또한 cooling water pipe의 조작 밸브도 수동으로 조작하도록 되어있었다.

## 6. 결론

이상의 문제점과 여러 가지 상황을 종합하여 정리하여 보면 이번 폭발 사고의 원인을 다음과 같이 결론(추정) 지을 수 있다.

가. 폭발 당시 탱크내에는 SO<sub>3</sub>가 약 15ton이 있었고 이 탱크로 주입되는 DME line의 밸브는 개방 상태로 있어서 5kg/cm<sup>2</sup> 압력으로 40°C의 DME가 계속 주입되었다.

나. SO<sub>3</sub>와 DME는 SO<sub>3</sub>저장탱크 내부에서 계속 반응이 진행되어 이 반응열로 인해 SO<sub>3</sub> 저장탱크내부의 온도가 상승하며 계속 반응이 일어나 반응기 구실을 하였고 또 압력도 상당히 걸려 있었던 것으로

추측된다.

다. DME 주입 line 측은 check valve가 있어 역류를 방지하였으며 다른 모든 밸브는 잠겨 있었고 안전 밸브는 없었다.

라. SO<sub>3</sub> 저장탱크에는 온도가 상승함에도 냉각수는 주입되지 않았다.

마. SO<sub>3</sub> 저장탱크 내부 온도가 350°C 이상으로 상승하게 되어 생성된 DMS가 기화되어 압력이 급속히 상승하여 탱크 허용 압력을 초과, 탱크 측면의 level gauge이음면 부근에서 기계적인 폭발이 생겨 탱크 본체가 로켓트 추진 현상으로 상승하면서 옆의 빈 탱크와 충돌, 빈 탱크를 파괴하고 계속 상승하였다.

바. 상승하던 탱크는 내부에서 SO<sub>3</sub>가 분해하여 발생한 산소( $2\text{SO}_3 \rightarrow 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$ )와 미반응 DME 가스가 고열 또는 충격에 발화, 연소하면서 2차 폭발한 것으로 추정할 수 있다. (DME의 폭발 한계 : 3.45% ~ 18.1%임)

사. 이상에서 언급한 바와 같이 SO<sub>3</sub> 저장 탱크는 정상적인 단순 저장 탱크가 아니라 1차 반응기로 전용하였고 그라함에도 안전 시설이나 보호 조치는 전혀 없는 상태이었음을 물론 매우 원시적인 방법 즉, 모든 조작이 수동이고 DME 가스 조차 정화한 계량 장치 없이 적당량을 투여, 1차 반응을 시킨 극히 안일한 사고방식이 불러 일으킨 폭발 사고라고 판단할 수 있다. ◎