

사 고 사 례

♣ 석유화학공장 폭발사고

한국화재보험협회
위험관리정보센터

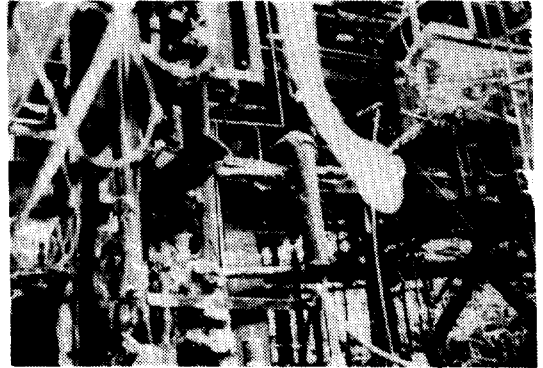


사진 1. Unicracking 장치의 Recycle Oil 배관이 폭발로 인하여 절단되었다.

1. 일반사항

건 물 명 : 00 주식회사
소 재 지 : 울산시 남구
사고일시 : 1999. 5. 13. 14:11
사고장소 : 중질유 분해공장
재산피해 : 157억원 (소방서 추정)
인명피해 : 부상 4명

2. 사고상황

울산시 남구에 위치한 S 석유화학공장의 중질유분해공정(Heavy Oil Upgrading Unite)에서 폭발사고가 발생하였다. 사고는 Unicracking 장치 내 8인치의 Recycle Oil 배관이 폭발하여 장치에 들어있던 오일과 수소가스 등이 분출되면서 화재가 발생하였다. Recycle Oil 배관은 중질유분해공정 중 수소를 첨가하는 반응기에 부착되어 있는 순환펌프(UC-P2103)에서 열교환기(UC-E-2103)로 이송되는 회수 배관으로써 사고 후 절단된 모습을 사진 1에 나타내었다.

사고가 발생한 공정은 고유황 중질유에 고온·고압하에서 수소를 첨가하여 황을 제거하고 촉매반응을 통해 LPG, 경유, 등유, 납사 등의 제품으로 전환시키는 중질유 분해공정이다.

사고 당시 분해공정 반응기는 340℃, 180atm의 조건으로 정상 운전중이었으며, 계장부 직원 1명과 하도급업체 1명, 보온하도급업체 1명이 정기적인 연차 보수작업을 위해 사고인접지역에서 작업내용을 확인하고 있었다.

3. 사고원인

사고원인으로는 자동제어 기능 상실로 인한 비정상 운전, 배관자체의 재질 결함 또는 용접 결함으로 인한 파열, 수소취성에 의한 배관 균열 등이 가능성이 있다. 사고가 발생하자 관련 기관에서 합동조사를 실시하였는데 다음과 같이 수소취성에 의한 배관손실 가능성이 높은 것으로 보고 있다.

중질유에 함유된 수소, 황화수소 등의 수소이온(H+)이 배관의 금속(Fe)과 반응하여 금속내부로 침투하여 수소 부풀림(Hydrogen Blistering) 현상때문에 배관의 금속내부에 Blister가 발생하게 되었으며, 이에 따라 배관의 강도, 경도 등 기계적 성질이 취약하게 되었다. 따라서 고온·고압에 사용되는 배관은 이상과 같은 수소취성에 의하여 균열이 발생하고 열화에 의한 임계강도를 초과하여 내용물 누출에 의한 폭발·화재가 발생한 것으로 판단하고 있다. 이와 같은 원인 추정 근거로는 탄소강이 200℃, 7kg/cm² 이상의 조건에서 사용될 경우에는 탄소강 속의 탄화철(Fe₃C)이 수소와 반응하므로 재질에 치명적인 파괴를 가져오는 고온 수소취성

(High Temperature Hydrogen Attack)이 발생한다. 또한, 재순환 오일내에 함유된 황화수소가 철과 반응하여 발생하는 수소이온이 금속 내부로 침투하여 금속의 결합이나 Lamination 등에 모여 수소분자로 되고 이때 발생하는 가스 압력에 의하여 금속에 기포가 발생할 수 있기 때문이다.

4. 피해상황

열교환기로 연결된 재순환 배관이 파열되면서 고온의 오일이 비산되어 인근에 있던 작업자 3명이 화상을 입었으며 화재 진화 작업 중 1명이 부상을 당했다.

누출된 오일에 발화되어 약 1,125m²의 면적이 소손되었으나 다행히 조정실 직원이 오일을 탱크로 순환시켰으며 자체 소방대가 긴급 출동하여 연소확대를 방지할 수 있었다.

사진 2는 8인치의 Recycle Oil 배관이 절단되어 바닥에 떨어진 모습이며, 사진 3은 사고가 발생한 반응기 모습이다.

사고 당시 손실금액은 150억원 정도로 추정되었으나 조사결과 반응기 내부가 손실되어 초기 산정금액의 2배 이상으로 예상하고 있다. 또한 재가동을 위한 보수기간이 길어지면서 조업 중단으로 인한 간접손실금액의 증가로 인해 전체 손해금액은 900억원 내외로 추산되고 있다.



사진 2. 8인치 Recycle Oil 배관이 파열되어 바닥에 떨어졌다.

본 공장은 FOC 약관으로 Package보험에 가입되어 있으며 재물, 기계, 기업휴지 및 배상책임 부분이 모두 가입되어 있어 대부분의 재산피해를 보험으로 처리할 수 있게 되었다.

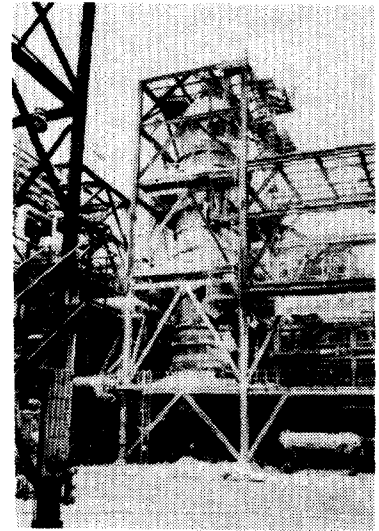


사진 3. 사고가 발생한 Unicracking 장치.

5. 문제점 및 대책

배관 관리상 사고 배관내의 순환오일에 수소나 황화수소가 유입되지 않는 것으로 파악하고 일반등급으로 분류하여 배관검사를 소홀히 하였다. 사고 배관의 재질설계는 일본 지요다 엔지니어링회사에서 하였으며, 기본 설계서에는 순환오일 배관내에 수소가 존재한다는 내용이 없었다. 그러나 파손된 배관 내·외부의 수소 부풀림 현상으로 볼 때 재순환 오일에 황화수소와 수소가 함유되어 있었거나 가동시에 사고부위가 상당 시간동안 수소 분위기에 있었음을 알 수 있었다.

가. 배관재질 검토

중질유 분해설비를 처음 설치할 때 수소 및 황화수소에 대한 영향을 고려하지 않은 채 배관

재질을 선정하여 설치하였으나, 비정상 운전시 수소취성으로 인해 사고가 발생하였으므로 기존 배관을 수소취성의 영향을 받지 않는 재질로 교체할 필요가 있다.

나. 배관검사 강화

고온·고압에서 사용되는 탄소강 배관 중 비정상 운전시 수소 등 부식매체가 유입 될 수 있는 배관에 대해서는 관리등급을 높여 정기적인 외관 검사 및 배관 두께 검사와 함께 밸브를 해체하여 배관 내면의 육안검사, 경도시험 및 표면 복제시험 등을 통해 탄소강에 장기적으로 진행되는 배관 취성현상을 사전에 발견하여 조치해야 한다.

또한, 배관 내부에서 장기간 미소균열 및 탈탄현상이 진행되는 경우 수소취성에 의한 배관 내부의 미소균열(길이 약 0.1mm정도) 및 내부 탈탄현상은 일반적으로 배관검사시 사용하는 용접부에 대한 RT, UT 등의 비파괴검사로는 결함 판별이 어렵다. 따라서 시편을 채취하여 재료성분분석, 금속조직검사, 파괴시험 등으로 이상여부를 알 수 있다.

다. 위험관리 대책 수립

위험설비를 보유한 사업장에서 발생할 수 있는 화재·폭발 또는 독성물질 누출로 인한 중대 산업사고를 예방하기 위한 공정안전관리를 엄격하게 시행하고 사고 피해가 확대되는 최악의 경우를 예상한 비상조치계획을 수립하여 실행하여야 할 것이다.

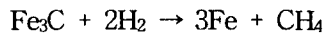
참고 자료

▶ 고온 수소취성 (High Temperature Hydrogen Attack)

고온에서 수소(H₂)는 탄소강의 Iron carbide

(Fe₃C)와 반응하여 메탄(CH₄)을 생성시키는데, 메탄의 구조가 크기 때문에 강 조직 속에서 빠져나가지 못하고 메탄 기포(Methane Bubble)를 형성하게 된다. 이것이 성장하여 결정 입계에서 미소 균열을 일으키고, 이러한 균열과 함께 강 조직내에서 탄소 부족에 의한 탈탄조직이 존재하게 되면 재료의 강도와 연성이 급격히 감소하게 된다.

메탄이 생성되는 반응식은 다음과 같다.



Cr과 Mo의 탄화물이 수소와의 반응을 억제하기 때문에 수소취성의 방지를 위해서 Cr-Mo 등과 같은 합금을 사용하며 일반적으로 300계열과 400계열의 스테인레스 스틸은 정유공장의 조업 조건하에서 고온 수소취성 현상이 발생하지 않는다.

탄소강에서는 운전온도가 230℃이상에서 수소 분압이 7kg/cm² 이상일때 수소취성이 발생되며 탄소강 속에 생성된 메탄은 높은 내압을 형성하며 미소 균열(Fissure) 또는 부풀림(Blister)를 형성시키는데, 이는 수소에 의한 Blistering 내부에 수소가 존재하는 점과 구별된다.

수소취성에 의한 균열은 미소하기 때문에 일반적인 비파괴검사(UT, RT)방법으로는 발견이 어렵으므로 설계 단계에서의 재질 선택이 중요하다. 수소취성을 방지하기 위해 고온 수소분위기에 있어서는 일반적으로 넬슨 차트(Nelson Chart ; API Standard 941)를 이용하여 재료를 선택하며, 이 도표를 이용할 때는 최고 운전온도에서 50 °F정도 낮추어 사용하는 것이 권장된다.

▶ 수소 부풀림 (Hydrogen Blistering)

부식성 환경에서 탄소강 표면의 수소원자가 금속내부로 침투하여 금속의 결함이나 Lamination 등에 모여 수소분자를 형성하게 되고 이때 발생하는 가스압력에 의하여 금속내부에 기

포(Blister 또는 Bugle)가 생겨 금속에 심한 변형을 일으키는 현상으로 결국에는 금속의 파괴가 이루어지게 된다.

수소 부풀림 현상은 황화수소가 존재하는 유정이나 수소를 첨가하여 유황을 제거하는 장치, 가스흡수탑의 응축기 등의 저합금강의 석유정제장치에서 발생하기 쉽다.

이러한 부풀림 현상은 초기에 재질의 강도를 크게 저하시키지 않기 때문에 Blister가 생기는 원인을 제거할 수 있거나 용접부분에 피해를 주지 않는다면 모재를 교체하지 않아도 된다. 그러나 Blister가 계속 성장해서 돌출부 주변에 있는 금속 모재가 변형되어 파괴될 수 있으므로 고압에 사용되거나 중요한 부분에 사용되는 장치에는 ASTM A-578에 의거 Ultrasonic Test에 의한 Lamination 검사를 실시해야하며 FCC Unit, Gas Recovery System과 같이 Hydrogen Blister가 발생할 가능성이 높은 곳에는 화학적 부식방지대책을 세워야 한다.