



암모니아 용기 파열사고 분석을 통한 가용전식 안전밸브 유효성 확인 실증 연구

†신현국 · 김정환 · 이재훈

한국가스안전공사 가스안전연구원

(2023년 8월 22일 접수, 2023년 9월 22일 수정, 2023년 9월 24일 채택)

A Study on the Validity of TPRD by Analysis of Ammonia Container Rupture Accidents

†Hyun-Gook Shin · Jeong Hwan Kim · Jae-Hun Lee

Institute of Gas safety R&D, Korea Gas Safety Corporation

(Received August 22, 2023; Revised September 22, 2023; Accepted September 24, 2023)

요약

과충전, 이상 온도 상승 등 이상 상황이 발생하는 조건에서 암모니아 용기의 파열 사고의 예방을 위해서는 용기에 부착된 가용전식 안전밸브의 작동 메커니즘 분석을 통한 사고 예방대책 마련이 필요하다. 본 연구에서는 가압 조건에서 암모니아 용기에 작용하는 응력 분석, 온도 변화에 따른 밀도 변화 분석, 그리고 용기 충전량과 온도 및 압력 변화에 대한 상관관계를 제시하였다. 또한, 암모니아 용기의 최대 충전량을 계산하고, 상평형 선도를 통해 해당 충전량에서의 온도·압력을 산출했다. 이를 바탕으로 가용전식 안전밸브의 적정 용융점을 도출하고 용융 온도 실험을 통해 이를 검증하였다. 이와 같은 연구 결과를 바탕으로 암모니아 용기 파열 사고의 예방을 위한 조건을 제시하였다.

Abstract - In order to prevent an ammonia container from bursting under conditions such as overcharging and abnormal temperature rise, it is necessary to prepare accident prevention measures through analysis of the operating mechanism of the Thermally Activated Pressure Relief Devices (TPRD) attached to the container. In this study, stress analysis acting on the ammonia container under pressurized conditions, density change analysis according to temperature change, and correlation between container filling amount and temperature and pressure change were presented. In addition, the maximum filling amount of the ammonia container was calculated, and the temperature and pressure at the filling amount were calculated through the phase equilibrium diagram. Based on this, the appropriate melting point of the Thermally Activated Pressure Relief Devices was derived and verified through a melting temperature experiment. Based on the results of this study, conditions for preventing ammonia container rupture accidents were suggested.

Key words : ammonia, rupture accident, overcharging, TPRD

1. 서론

2010년부터 2021년까지 암모니아 관련 사고는 38건이며 그 중 용기 파열 사고는 4건이 발생하였다. 용기 파열 사고를 유발하는 과압(Overpressure) 현상의

주요 원인은 과충전(Overcharging) 혹은 이상 온도 상승 현상으로 분석되고 있다.

암모니아의 경우 정상 상태에서 온도가 낮아지면 밀도가 증가하게 된다. 같은 부피를 높은 밀도로 채우면 질량이 증가하게 되므로 낮은 온도에서 충전할 때 과충전의 개연성이 높아진다.

용기 내부 압력은 이상기체 방정식을 따르며 용기의 부피가 변하지 않는다고 가정할 때, 내부 압력은 충

†Corresponding author:kooky130@kgs.or.kr
Copyright © 2023 by The Korean Institute of Gas

전량과 온도에 따라 결정된다. 따라서, 정상적인 상태에서는 용기 내부 압력이 파열 압력에 도달하기 전에 안전밸브가 작동하여 사고를 예방한다. 이러한 안전밸브는 가용전식 타입으로 일정 온도에 도달하면 가용합금(ex. 납, 주석 등)이 용융되어 유로를 형성하고 내부 유체를 방출하여 과압을 해소하는 방식으로 구성되어 있다.

본 연구에서는 용기 파열 사고의 사례를 조사하고 과충전 및 이상 온도 상승과 같은 용기 파열 사고 원인을 분석하여 과충전 방지 대책 방안 검토 및 이상 온도 상승에 따른 암모니아 용기 파열 사고를 방지하기 위해 가용전식 안전밸브에 대한 실증 실험을 통해 작동 성능을 검증하였다.

II. 사고 사례 및 응력 분석

2.1. 사고 사례 분석

용기파열을 일으킬 수 있는 원인은 재료 및 용접 결함과 부식 등에 의한 기계적 결함, 과충전 등에 의한 과압, 화염 노출 혹은 이상 기온 상승 등이 있다.

최근 발생한 4건의 암모니아 용기에 대한 파열 원인을 분석하였다. Table 1.은 암모니아 용기 파열 사고 일시와 장소를 나타낸 표이다.

가스안전공사의 사고조사보고서에 따르면 사고의 원인은 과충전 또는 외부온도에 의한 영향으로 내압이 상승한 것으로 추정된다. 사고 현장 및 고품을 분석하여 용기의 내부 압력을 상승시킨 구체적인 요인을 조사하였으나, 구체적인 증거가 될 만한 것은 남아있지 않아 특정 요인을 규명할 수 없었다. 하지만 고품 용기의 파열 형상을 보았을 때, 정상적인 충전으로 인한 사용 환경이 아니라 과충전 혹은 이상 기온 상승과 같이 불특정 외부요인으로 인해 용기의 내압이 상승하여 파열되는, 이른바 ‘Fish mouth’ 파열 형상을 보여주고 있어 이러한 파열 현상을 일으키는 응력 발생 메커니즘을 분석하고 용기의 기계적 결함, 과충전 및 이상 온도 상승으로 인한 내압 상승 그리고 가용전식 안전밸브의 작동 성능 및 유효성을 검증하였다.

Table 1. Rupture accident data

사고일시	장소	지역
2016.03.13	열처리 업체	부산
2018.09.14	열처리 업체	창원
2018.11.13	열처리 업체	시흥
2018.12.03	충전시설	시흥

2.2. 응력 발생 메커니즘 분석

암모니아 용기의 원통에 작용하는 힘은 원주 방향과 축 방향으로 나눌 수 있다. 축 방향의 응력을 σ_1 [MPa]라 할 때 내부 압력에 의해 축 방향으로 작용하는 힘은 $\pi R^2 P$, 원통 내부에 작용하는 힘은 $2\pi R t \sigma_1$ 이다. 평형 상태에서 두 힘은 같으므로 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$2\pi R t \sigma_1 = \pi R^2 P \quad (1-1)$$

이 식에서

P = 원통 내부에 작용하는 압력(MPa)

R = 원통 내부의 반지름(mm)

D = 원통 내부의 지름(mm)

L = 원통의 길이(mm)

t = 원통 두께(mm)를 의미한다.

(1-1) 식으로부터 용기의 축 방향으로 작용하는 응력과 압력과의 관계는 다음 식으로 표현할 수 있다.

$$P = \frac{4t\sigma_1}{D} \quad (1-2)$$

또한, 원주 방향으로 작용하는 응력을 σ_2 [MPa]라고 할 때 이로 인해 생기는 힘은 $2tL\sigma_2$ 이며, 같은 방향으로 내부 압력에 의해 원통 내부에 작용하는 힘은 DLP 로 표현할 수 있다. 평형 상태에서 두 힘의 크기는 같으므로 다음 수식으로 나타낼 수 있다.

$$2tL\sigma_2 = DLP, \quad (1-3)$$

(1-3) 식으로부터 용기의 원주 방향으로 작용하는 응력과 압력과의 관계는 다음 식으로 표현할 수 있다.



Fig. 1. Rupture accident cylinder

$$P = \frac{2t\sigma_2}{D} \quad (1-4)$$

(1-2)와 (1-4)의 식을 비교하면 동일 압력이 작용할 때 원주 방향 응력이 축 방향 응력의 2배임을 알 수 있다. 위 식에서 나타내는 압력(P)은 해당 재료의 최소 인장 강도 조건에서 용접, 결함 등을 배제하고 이상적으로 계산한 최소 파열압력을 의미한다. 따라서 위 두 식으로부터 재료의 결함이 없을 경우 압력 상승에 의해 용기가 파열될 때 축선에 평행하게 찢어진다는 결과를 확인하였으며 실제 사고 실린더에서도 Fig. 1.과 같이 동일한 현상이 발생하였음을 확인하였다.

III. 파열 원인 분석

3.1. 기계적 결함 분석

먼저 파열사고가 발생한 용기의 재료 성능을 확인하였다. 국내 제조사에서 사용하는 암모니아 용기의 재질은 KS D 3533 SG 295 또는 SG 365를 사용하고 KGS AC111의 요구 조건은 Table 2.과 같으며 Mill Sheet를 통해 재료에 문제가 없음을 확인하였다.

용기의 내경 357 mm, 두께 5 mm를 앞의 식 (1-2)에 대입하여 계산하면 SG 295의 최소 파열 압력은 8.2 MPa, SG 365의 최소 파열 압력은 10.2 MPa이다. 계산 결과의 신뢰성을 위해 수압 파열시험을 통해 SG 365 용기의 실제 파열 압력을 확인하였다. 시험 방법은 다음과 같다. 먼저 용기를 고정 상태로 두고 어댑터를 이용하여 고압호스를 연결 후 250 MPa까지 압력 상승이 가능한 피스톤 펌프를 이용해 가압하였다. 가압방법은 KS B ISO 9809-1의 수압 파열시험을 참조하여 0.5 bar/s 이하 속도로 소성변형 시작에 해당되는 압력까지 증가시킨 후 실린더가 파열될 때까지 가능한 일정하게 유량을 유지하며 가압하였다. 안전을 위해 충분히 멀리 떨어진 곳에서 모니터를 통해 변화를 관찰했다.

Fig. 2.는 수압 파열 압력 시험을 하기 전 용기 시편의 모습이다. 수압 파열시험 결과 Fig. 3.과 같이 길이 방향으로 용접부 바로 옆 열영향부에서 파열이 발생하여 사고 용기와 동일한 양상을 보임을 확인하였다.

Table 2. Material Specification in KGS CODE

규격 명칭	종류 및 기호	규정 최소 인장 강도 (N/mm ²)	규정 최소 항복점 또는 내력
KS D 3533 고압가스용기용 강관 및 강대	SG 295	440	295
	SG 365	540	365

실제 파열 압력은 각각 14.6MPa, 16.5MPa으로 식 (1-2)에서 계산한 최소 파열압력 값 8.2 MPa, 10.2 MPa 보다 높은 압력에서 파열되었으므로 암모니아의 강한 금속 부식성에 의한 두께 감소를 고려하더라도 기계적 결함 관련 검토 사항은 파열 사고에 대한 직접적 원인으로 판단하기에는 어려움이 있다.

3.2. 과충전 분석

고압가스안전관리법 시행규칙 별표 1에는 액화가스의 충전 정수를 규정하고 있으며 규정되지 않은 그 밖의 액화가스는 1.05를 해당 액화가스의 48 °C에서의 비중으로 나누어 얻은 수치로 규정하고 있다. 충전 정수는 여름철의 용기 표면 최고 온도 48 °C를 고려하여 안전 공간을 설정하였으며 액화가스의 용기 및 차량에 고정된 탱크의 액화가스 충전량 계산식은 다음과 같다.

$$W = \frac{V_2}{C} \quad (2-1)$$

이 식에서 W는 저장능력(단위: kg), V₂ 는 내용적(단위: L), C는 충전 정수(액화 암모니아: 1.86)이다. 국내에 시판되는 용기의 내용적은 105 L, 내경은 357 mm, SG 365의 두께는 5.0 mm이며 식 (2-1)에 대입하여



Fig. 2. Ammonia cylinder before hydraulic rupture test



Fig. 3. Ruptured cylinder after hydraulic test

계산하면 충전량은 56.45 kg이다.

액체 암모니아의 선형 열팽창 계수는 $1.27 \times 10^{-3} m/m \cdot ^\circ C$ 이며 탄소강의 열팽창계수 $1.17 \times 10^{-5} m/m \cdot ^\circ C$ 보다 100배 이상 크기 때문에 용기의 체적 팽창은 무시할 수 있다. 용기가 액체로 가득 찼다면 외부온도의 상승으로 액체의 체적 증가가 일어나고 용기 체적이 고정되어 있다면 액체의 압력은 급격하게 증가한다. 압축 액체의 압력(P)은 아래의 관계식으로 구할 수 있다. [2]

$$v = v_{sl} \left[1 - c \ln \left(\frac{\beta + P}{\beta + P_{vp}} \right) \right] \quad (3-1)$$

v = 압축 액체의 비체적(m^3/kg)

P_{vp} = 증기압(bar)

$v_{sl} = P_{vp}$ 에서의 액체 비체적(m^3/kg)

$$c = j + k w_{SRK} \quad (3-2)$$

$$\beta = P_c [-1 + a(1 - T_r)^{1/3} + b(1 - T_r)^{2/3} + d(1 - T_r) + e(1 - T_r)^{4/3}] \quad (3-3)$$

$$e = \exp(f + g w_{SRK} + h w_{SRK}^2) \quad (3-4)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (3-5)$$

T = 온도(K)

T_c = 임계온도(K, 405.43K for ammonia)

P_c = 임계압력(bar, 113.5bar for ammonia)

w_{SRK} = acentric factor(0.262 for ammonia)

상수값은 아래와 같다.

$$a = -9.070217, b = 62.45327, d = -135.1102,$$

$$f = 4.79594, g = 0.250047, h = 1.14188,$$

$$j = 0.0861488, k = 0.0344483$$

규정에 적합하도록 56.45 kg을 충전한 상태로 가정해서 SG 365 소재 기준으로 온도별 안전 공간의 변화 및 원주방향응력을 위 식을 참조하여 계산한 결과는 Table 3.과 같다.

암모니아 온도가 상승함에 따라 용기의 원주방향 응력도 증가하며 용기에 암모니아 증기가 있으면 용기 내부에서 발생하는 압력은 암모니아의 증기압과 동일하다. 온도가 증가하면 암모니아의 비체적이 증가하며 용기 내부가 액 팽창에 따라 액체로 가득 채워지면 원주방향응력은 급격하게 증가한다. SG 365를 사용할 경우 액화 암모니아로 가득 찬 용기는 약 10 °C의 온도 상승으로 파열될 수 있다.

내용적 105 L 용기에 암모니아를 56.45 kg 정상 충전한 용기와 0 °C에서 안전 공간이 없도록 61.45 kg 과충전 용기의 온도 상승에 따른 변화는 Table 4.와 같다.

61.45 kg 과충전된 용기에서는 온도가 36 °C에 도달할 경우 기체 공간이 0에 가까워져 액 팽창의 위험이 있다. 온도가 계속 상승할 경우 용기가 받는 응력은 37 °C에서 93.37 MPa, 38 °C에서 163.07 MPa, 39 °C에서 232.17 MPa에 도달하게 된다. 계산에 사용된 SG 365 소재의 경우 파열에 이르는 인장 강도는 540 MPa이며 43 °C에서 인장강도는 512.7 MPa, 44 °C까지 상승할 때 인장강도가 581.5 MPa에 도달하여 용기는 파열된다.

여름철의 용기 표면 최고 온도인 48 °C를 고려할 경

Table 3. Pressure variation with temperature in Ammonia cylinder

온도	기체공간	액체공간	원주방향응력
5 °C	14.99 %	85.01 %	18.41 MPa
15 °C	13.05 %	86.95 %	26.01 MPa
30 °C	9.82 %	90.18 %	41.67 MPa
48 °C	5.19 %	94.81 %	68.92 MPa
57 °C	2.45 %	97.55 %	86.73 MPa
64 °C	0.04 %	99.96 %	102.82 MPa
71 °C	-2.67 %	102.67 %	483.75 MPa
74 °C	-3.95 %	103.95 %	651.51 MPa

Table 4. Variation according to temperature rise by charging type

구분	온도	안전공간	압력	발생응력
정상 충전	0 °C	16 %	0.4 MPa	15 MPa
	20 °C	12 %	0.8 MPa	31 MPa
	40 °C	7 %	1.5 MPa	56 MPa
	60 °C	1 %	2.6 MPa	93 MPa
과충전	0 °C	8 %	0.4 MPa	15 MPa
	20 °C	4 %	0.8 MPa	31 MPa
	40 °C	-1 %	8.4 MPa	302 MPa
	60 °C	-8 %	48 MPa	1728 MPa

우 정상 충전 대비 5 kg만 과충전되어도 용기의 과열 가능성은 높아진다.

3.3. 가용전식 안전밸브 분석 배경

앞서 살펴본 바와 같이, 용기에 충전된 암모니아의 경우 온도가 올라가면 부피가 커지는 액 팽창이 발생하게 된다. 이때, 용기 내부가 모두 액체로 가득 찰 때까지 온도 상승이 지속되면 조금의 온도 상승만으로도 압력이 급증하는 과압 상태가 될 수 있다. 따라서 적절한 시점에 온도 상승에 의한 과압을 해소한다면 과열사고를 예방할 수 있다.

KGS CODE AA311에서는 용기 부착 가용전식 안전밸브의 경우 용기의 종류에 따른 내압시험 압력의 8/10이 되는 온도 이하에서 작동해야 한다고 명시되어 있다. 따라서 정상적인 상태라면 내압시험 압력 도달 전에 내부 과압이 해소되어 용기 과열사고를 예방할 수 있다. 과열압력에 도달하여 용기 과열 사고가 발생하였음에도 가용전식 안전밸브가 작동하지 않은 점을 고려하여 가용전식 안전밸브의 작동 성능 및 설정에 문제가 없는지 분석해보았다.

3.4. 가용전식 안전밸브 작동 성능 검증

이상 온도 상승에 의한 과압을 해소하기 위해서는 가용전식 안전밸브가 사용된다. 가용전식 안전밸브가 과열사고 방지를 위해 적절한 온도로 설정되어 있는지 판단하기 위하여 아래 Fig. 4.와 같이 실제 용기 과열 압력과 충전량 및 온도에 따른 액 팽창 압력을 비교하는 검증 절차를 통해 안전밸브 온도 설정에 대한 신뢰성을 확인하였다.

가용전식 안전밸브 시험 장비는 한국가스안전공사에서 보유 중인 글리세린 챔버, 교반 장비, 밸브 체결 및 가압용 지그, 온도계 등의 시험 장비를 이용하였

으며 안전을 위해 시험용 가스는 질소를 사용하였다.

가용전 용융을 위한 실험 방법은 KGS CODE AA311을 참조하였다. 먼저 충분한 양의 글리세린이 들어있는 오일 베스(Oil bath)에 교반 장치를 이용하여 글리세린을 충분히 순환 및 섞어주어 온도 차가 발생하지 않도록 설정하였다. 다음으로 0.6MPa까지 가압 가능한 질소 압력 조정시스템 지그를 밸브와 연결한다. 마지막으로 48°C로 가열한 후 15분간 온도를 유지한 뒤 열전도 시간을 고려하여 5분마다 0.5°C 단위로 서서히 온도를 상승시켜 용기 밸브에 설치된 가용전이 용융하여 압력이 방출되어 발생하는 기포가 분출되는 온도를 기록하였다. 시험 장비는 Fig. 5.와 같으며 Fig. 6.은 시험 중 가용전식 안전밸브가 용융되어 압력을 방출하고 있는 모습이다.

Table 5.는 20개의 실험 시편을 이용하여 녹는 온도를 측정된 결과이다.

시험 결과 가용전식 안전 밸브의 작동 평균 온도는 56.8 °C로 압력에 따른 경향의 차이는 없었다. 앞서 언



Fig. 5. Fusible metal type safety valve Activation test equipment

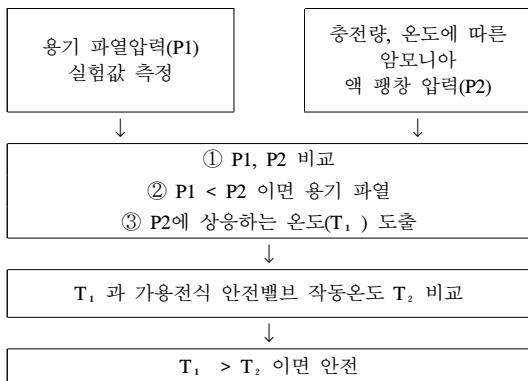


Fig. 4. Operating temperature Validity checking process

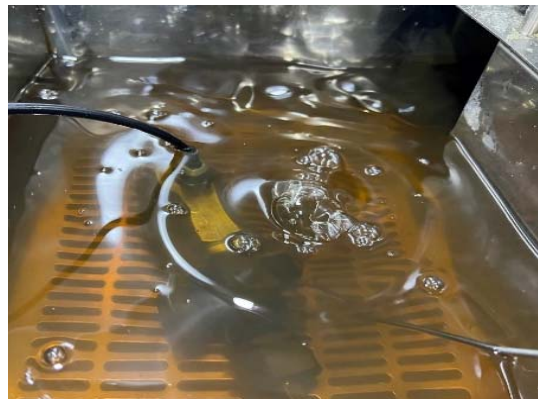


Fig. 6. Activated fusible metal type safety valve

Table 5. TPRD Activated temperature (°C)

#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
57.1	56.8	56.9	56.8	56.5	56.3	56.9
#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14
56.8	56.7	56.9	57.0	56.8	56.8	56.6
#15	#16	#17	#18	#19	#20	
56.9	56.8	56.7	56.6	56.7	56.9	

급한 바와 같이 정상 충전량인 56.45 kg으로 충전할 경우 가용전식 안전 밸브의 온도가 작동 상한치인 57 °C에 도달할 경우 용기 내의 안전 공간은 2.45 %만 남게 된다. 따라서 현재 설정된 가용전식 안전밸브 작동 온도는 적절한 수준이며 이상 온도 상승 시, 가용전식 안전밸브는 온도 상승으로 인한 과압 해소를 위한 수단으로 적절함을 확인하였다.

IV. 결론

암모니아 용기 파열사고의 주된 원인은 과충전과 이상 온도 상승 현상으로 분석된다. 과충전의 경우 제도적 수단을 마련함으로써 가장 효과적으로 방지할 수 있다. 고압가스안전관리법 시행규칙 별표4 제1호 4)라)와 KGS Code FP112에서는 일정 수준의 충전량에 도달하면 경고음이 울리도록 강제하는 규정이 명시되어 있다. 그러나 경보만 울릴 뿐 충전을 자동으로 중단하는 시스템은 아니기 때문에 충전하는 작업자의 휴먼 에러를 방지할 수 없다. 따라서, 과충전 발생 시 자동적으로 충전을 중단하는 섀다운 방식의 시스템 도입 혹은 CODE 개정은 과충전 방지에 가장 효과적인 방법이다. 하지만, 현실적으로 해당 시스템을 도입하기 위해서는 많은 투자가 필요한 만큼 쉽사리 진행되지 못하고 있는 현실이므로 과충전 방지 시스템 도

입 지원사업과 같은 적극적인 지원 대책이 절실하다. 암모니아 용기에 장착하는 가용전식 안전밸브의 작동 온도인 57 °C에 도달할 경우 암모니아 용기 내부의 안전 공간은 2.45 %만 남게 되므로 현재의 설정 온도를 유지하는 것이 합당하다.

외부 열원에 의해 암모니아 용기가 과열되었다면 가용전식 안전밸브가 작동되지만, 과충전에 의해 용기가 과열될 경우 가용전식 안전밸브가 작동되기 이전에 용기가 과열될 수 있다.

따라서, 암모니아 용기 파열 사고를 예방하기 위해서는 가장 먼저 충전소에서 과충전방지 설비 등을 활용하여 과충전이 발생하지 않도록 사전에 방지하여야 하며, 이상 온도 상승 예방을 위해 사용자는 암모니아 용기의 직사광선 노출을 금지하고 용기 표면온도가 40 °C를 넘지 않도록 취급에 주의하여야 한다.

REFERENCES

- [1] G. H. Thomson, K. R Brobst, and R.W. Hankinson, "An Improved Correlation for Densities of Compressed Liquids and Liquid Mixtures", *AIChE Journal*, 28(4)4, 671-676, (1982)
- [2] M. Nasrul Haque and E. Haque, "Effect of temperature on failure of gas cylinders", *Journal of materials engineering and performance*, 5(1) 6, 34-38, (1996)
- [3] KS D 3533, "고압가스 용기용 강판 및 강대"
- [4] KGS AC111, "고압가스용 저장탱크 및 압력용기 제조의 시설·기술·검사 기준"
- [5] KGS AA311, "고압가스용 용기부속품 제조의 시설·기술·검사 기준"
- [6] KGS FP112, "고압가스 일반제조의 시설·기술·검사·감리·안전성평가 기준"
- [7] 고압가스안전관리법 시행규칙