



화학사고 예방 및 원인규명을 위한 원유 슬러지의 화재·폭발 위험성평가

OSHRI

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



요 약 문

- 연구 기간 2023년 09월 ~ 2023년 11월
- 핵심 단어 원유, 슬러지, 잔류물
- 연구과제명 화학사고 예방 및 원인규명을 위한 원유 슬러지의 화재·폭발 위험성평가

1. 연구배경

원유는 휘발유, 경유 등으로 정제되어 원료로 쓰이고, 석유화학 제품의 원료로 빠질 수 없는 원재료이다. 원유저장탱크는 위험물안전관리법에 따라 최초 설치 후 12년(정기검사는 11년) 뒤 개방검사를 실시하여야 하는데, 저장 탱크 내 원유를 제거해도 슬러지가 남아있다. 이 슬러지에서 발생한 인화성 증기로 원유저장탱크 개방검사시 화재폭발이 발생하는 사고가 발생하여, 위험성 평가를 통해서 객관적인 물리적 위험성을 알리고, 지속적인 데이터베이스를 확충으로 화재·폭발 사고 예방을 위한 노력이 필요하다.

2. 주요 연구내용

국내 정유사 2곳의 원유 슬러지를 제공받아 태그 밀폐식 인화점 측정, 시차 주사열량계법(DSC, Differential Scanning Calorimeter)분석을 실시하였다.

1) 인화점 측정 결과

태그밀폐식 인화점 측정결과 A사 39℃, B사 45℃로 측정되었다. 이는 상온보다 조금 높은 온도이지만, 태양으로 인한 복사열로 특히 여름철 같은

경우에는 원유저장탱크 내부에서는 충분히 도달할 수 있는 온도이다. 또한 위험물안전관리법에 따른 개방검사시 원유 자체가 완전히 제거 되지 않으므로, 인화점이 20℃ 미만인 원유가 공기와 섞이면 폭발범위를 형성할 수 있다.

2) 시차주사열량계(DSC) 시험 결과

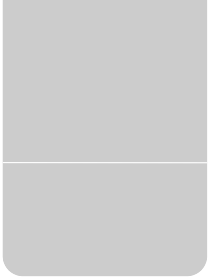
DSC는 불활성 기준물질과 비교하면서 온도와 시간의 함수로 측정된 시료와 기준물질의 열유속 차이를 측정하는 방식으로, 2개의 시료의 산화 시작 온도는 각각 220℃, 192℃이며 구간 내 반응속도가 최대가 되는 온도는 각각 529℃, 520℃였다.

3. 연락처

- 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 산업안전연구실 위험성시험부
 - ☎ 042) 869. 0335
 - E-mail sakarasano@kosha.or.kr

목 차

I. 서 론	1
1. 배경 및 목적	3
2. 위험성평가 대상물질	5
3. 평가 범위 및 내용	7
II. 원유 저장 설비 및 관련 공정	9
1. 원유	11
2. 원유 저장 설비	16
3. 원유의 상압증류공정	17



목 차

Ⅲ. 재해사례분석	21
1. 원유 슬러지 화재	23
2. 원유 저장탱크의 세정작업	27
Ⅳ. 시험장비 및 방법	29
1. 인화점 시험	31
2. 열분석 시험	38
Ⅴ. 결과 및 고찰	43
1. 인화점 측정	45
2. 열분석	46

VI. 결론	49
1. 원유 슬러지의 위험성평가 결과	51
2. 화재·폭발사고 예방대책	53
참고문헌	54

표 목차

〈표 I-1〉 국내 원유 수입량 통계	3
〈표 I-2〉 주요국 에틸렌 생산능력	4
〈표 II-1〉 MSDS상 원유의 물리적 성질	14
〈표 III-1〉 원유 저장탱크 세정작업 비교	28
〈표 IV-1〉 인화점 시험방법의 종류	31
〈표 IV-2〉 인화점 시험방법에 따른 승온 온도	36
〈표 IV-3〉 인화점 측정 계산 및 정밀도	37
〈표 IV-4〉 열분석 측정방법의 종류	38
〈표 IV-5〉 DSC measuring cell 사양	40
〈표 V-1〉 인화점 측정 결과	45
〈표 V-2〉 시료별 DSC 결과 요약	47
〈표 VI-1〉 API 원유 비중에 따른 구분	51
〈표 VI-2〉 최근 5년 대한민국의 유질별 원유수입 현황	52

그림목차

[그림 I-1] 탱크내부 물질 제거를 위한 설비	6
[그림 I-2] 연소의 3요소	7
[그림 II-1] 수직 유동형 상압탱크(외부/내부)	17
[그림 II-2] 상압증류공정의 흐름도	19
[그림 II-3] 상압증류공정 전경	20
[그림 II-4] 원유 제품 계통도	20
[그림 III-1] 사고발생 저장탱크 내부 슬러지 예상 분포도	23
[그림 III-2] 비방폭형 망치와 렌치 및 방폭 동망치	25
[그림 III-3] 전동드릴 및 환기용 팬	26
[그림 IV-1] TAG 4 Tag Flash Point Tester	32
[그림 IV-2] Fully Automatic Pensky-Martens Flash Point Analyzer	33
[그림 IV-3] Cleveland Open Cup Analyzer	35
[그림 IV-4] DSC 열유속 예시	39
[그림 IV-5] DSC 장비	40
[그림 V-1] 시험 시료의 실험 전후	46
[그림 V-2] 원유 슬러지 1의 DSC 결과	48
[그림 V-3] 원유 슬러지 2의 DSC 결과	48

I. 서론

.....

I. 서론

1. 배경 및 목적

국내 원유수입량은 <표 I-1>과 같이 '22년 기준 1,031,283(천Bbl) 수준으로 '20, '21년 코로나로 수입이 감소되었다가 다시 증가하고 있다. 또한 국내에서 정제처리하는 원유량은 수입량과 비슷하며 정제 처리 후 휘발유, 경유 등 내연기관 연료 및 나프타 등 석유화학 제품의 원료로 생산되고 있다.

<표 I-1> 국내 원유 수입량 통계

(단위 : 천 Bbl)

구 분	'18	'19	'20	'21	'22
원유수입	1,116,281	1,071,923	980,259	960,147	1,031,283
국내정제 처리원유량 ¹⁾	1,106,266	1,064,210	980,379	961,382	1,026,121

[출처: 한국석유공사 페트로넷 홈페이지]

석유화학산업의 규모는 통상적으로 원유에서 정제되어 나오는 에틸렌(Ethylene)의 생산능력을 기준으로 하며, 이는 에틸렌이 합성수지, 합성원료, 합성고무 등 다양한 화학제품의 중간재를 생산하는데 기본이 되는 화학물질이기 때문이다. <표 I-2>와 같이 '22년 기준 대한민국의 에틸렌 생산능력은 12,800(천톤/년)으로 전세계 4위이다

1) 기존 재고를 정제하여 수입량보다 많을수도 있음

〈표 1-2〉 주요국 에틸렌 생산능력

(단위 : 천톤/년,%)

순위	2020		2021		2022		
	세계	194,485	세계	206,055	세계	216,233	(100)
1	미국	40,338	미국	40,947	중국	45,804	(21.2)
2	중국	32,272	중국	39,924	미국	43,783	(20.2)
3	사우디	17,750	사우디	17,750	사우디	17,750	(8.2)
4	한국	9,816	한국	12,700	한국	12,800	(5.9)
5	인도	7,470	이란	7,797	이란	7,797	(3.6)
6	이란	7,339	인도	7,470	인도	7,470	(3.5)
7	일본	6,818	일본	6,818	일본	6,818	(3.2)
8	독일	5,723	독일	5,723	독일	5,723	(2.6)
9	캐나다	5,345	캐나다	5,443	캐나다	5,475	(2.5)
10	러시아	4,765	태국	5,279	태국	5,411	(2.5)

[출처: 한국석유화학협회 홈페이지]

대한민국의 석유화학산업은 국가기반 사업으로 원료인 원유를 지속적으로 필요로 하고 있으며, 수입한 원유를 저장하기 위한 저장탱크를 정유사에서는 설치·운용중이다. 원유 자체에 대한 물리적 위험성은 잘 알려져 있으나, 원유의 슬러지에 대한 위험성은 잘 알려지지 않아 위험물 안전관리법에 따른 개방검사 등에서 화재폭발사고가 종종 발생하고 있다. 이에 원유 슬러지에 대한 물리적 위험성평가를 실시하여 원유 슬러지의 물리적 위험성 데이터베이스를 확충하고, 위험성 정보를 공공에 제공하여 정비작업 등에 안전성을 높이고자 한다.

2. 위험성평가 대상물질

국내 정유사 2곳에서 원유 슬러지 샘플을 제공받아 실험을 실시하였다. 통상적으로 원유를 보관하고 있을 때는 슬러지 채취가 불가능해 위험물안전관리법에 따른 정밀정기검사를 실시하는 탱크에서 채취한 시료를 제공받았다.

[위험물안전관리법 시행규칙]

제70조(정기검사의 시기) ① 법 제18조제3항에 따른 정기검사(이하 '정기검사'라 한다)를 받아야 하는 특정·준특정옥외탱크저장소의 관계인은 다음 각 호의 구분에 따라 정밀정기검사 및 중간정기검사를 받아야 한다. 다만, 재난 그 밖의 비상사태의 발생, 안전유지상의 필요 또는 사용상황 등의 변경으로 해당 시기에 정기검사를 실시하는 것이 적당하지 않다고 인정되는 때에는 소방서장의 직원 또는 관계인의 신청에 따라 소방서장이 따로 지정하는 시기에 정기검사를 받을 수 있다.

1. 정밀정기검사 : 가음 각 목의 어느 하나에 해당하는 기간 내에 1회
 - 가. 특정·준특정옥외탱크저장소의 설치허가에 따른 완공검사합격확인증을 발급받은 날부터 12년
 - 나. 최근의 정밀정기검사를 받은 날부터 11년
2. 중간정기검사 : 다음 각 목의 어느 하나에 해당하는 기간 내에 1회
 - 가. 특정·준특정옥외탱크저장소의 설치허가에 따른 완공검사합격확인증을 발급받은 날부터 4년
 - 나. 최근의 정밀정기검사 또는 중간정기검사를 받은 날부터 4년
- ② 삭제
- ③ 제1항제1호에 따른 정밀정기검사(이하 '정밀정기검사'라 한다)를 받아야 하는 특정·준특정옥외탱크저장소의 관계인은 제1항에도 불구하고 정밀정기검사를 제65조제1항에 따른 구조안전점검을 실시하는 때에 함께 받을 수 있다.

[정밀정기검사 항목(위험물안전관리법 시행규칙 제71조 관련)]

1. 수직도·수평도에 관한 사항(지중탱크에 대한 것은 제외한다)
2. 밀판(지중탱크의 경우에는 누액방지판을 말한다)의 두께에 관한 사항
3. 용접부에 관한 사항
4. 구조·설비의 외관에 관한 사항

원유저장탱크는 최초 설치 후 12년(차후 11년) 주기로 실시하는 정밀정기 검사에서 탱크의 밀판 두께 측정 등의 검사항목으로 인하여 탱크내부의 인화성액체를 모두 제거해야 한다. 이때 탱크 내 원유를 모두 이송하고 나면 원유 잔재물과 고형 슬러지가 남는다. 슬러지는 석유를 지하 또는 해저의 유전에서 채굴한 원유내에 흙, 모래, 기름, 찌꺼기 등 각종 불순물들이 다량 섞여 있고, 이 불순물들이 비중이 높아 저장탱크의 하부에 슬러지 형태로 침전 및 축적되게 된다. 이 축적된 슬러지를 진공을 이용하여 흡입한 뒤 기름, 물, 슬러지 3개의 물질로 분리하여 폐기물 처리를 하고 있다.



**[그림 1-1] 탱크내부 물질 제거를 위한 베큘(Vaccum)차와
원유·물·슬러지분리설비**

3. 평가 범위 및 내용

슬러지는 원유내의 불순물이 침전되어 저장탱크내에 쌓이게 되고, 정제를 위해 상압증류과정으로 이송되어도 탱크내부의 슬러지는 계속 쌓이게 된다. 75만 배럴 용량의 원유저장탱크는 지름이 86m, 높이가 22m에 이를 정도로 거대하며, 11~12년 주기로 정밀정기검사를 실시하면 그 기간동안 쌓인 슬러지는 수백톤에 이른다. 이 슬러지는 원유를 함유하고 있으며, 원유 자체가 인화성 물질이라 산소와 점화원이 있으면 화재·폭발이 발생할 수 있다. 또한 탄화수소의 평균 최소점화에너지(MIE, Minimum Ignition Energy)가 0.2mJ인 것을 고려할 때 슬러지의 인화성 증기가 공기와 혼합되어 폭발범위(LEL~UEL, Lower Explosive Limit~Upper Explosive Limit)에 들어가면 적은 에너지에도 화재·폭발이 발생할 위험이 있다. 그러므로 화재예방을 위해서는 슬러지의 인화점을 파악하는 것이 중요하다.



[그림 1-2] 연소의 3요소

슬러지의 인화점은 한국산업표준 KS M 2010:2008 원유 및 석유 제품 인화점 시험방법-태크 밀폐식 시험방법(Testing methods for flash point of crude oil and petroleum products - Determination of flash point - Tag closed cup method)에 따라 측정한다. 시료의 예상인화점이 60℃ 미만이므로 시료의 온도가 60±6초 동안에 1℃의 비율로 상승하도록 가열을 조정하고, 시료의 온도가 예상 인화점보다 5℃ 낮은 온도에 달하면 시험 불꽃을 점근하고, 0.5℃ 상승할 때마다 반복한다.

또한 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning calorimeter)를 통한 원유 슬러지의 산화개시온도와 열안정성을 평가한다. E537-07 Standard test method for the thermal stability of chemicals by DSC 규격에 따라 시험을 실시한다. 다양한 환경 조건하에서 에너지의 방출 또는 발화에 대한 물질의 민감한 정도를 측정하기 위하여 엔탈피의 변화를 관찰하고, 발화 온도 및 엔탈피 등을 추정한다. 시료를 5mg 정도 pan에 넣은뒤 10~20℃/min 으로 승온을 하여, 개시온도, 외삽개시온도, 최대온도, 반응열을 측정한다.

- 개시온도 : 발열 및 흡열반응이 시작되는 지점의 온도로서 기준선(baseline) 이탈 시작점
- 외삽개시온도 : 기준선과 발열 및 흡열 그래프의 접선을 외삽(extrapolation)하여 만나는 지점의 온도
- 최대온도 : 구간 내 반응속도가 최대가 되는 온도
- 반응열(ΔH) : 에너지를 흡수하면 흡열, 방출하면 발열 반응임

Ⅱ. 원유 저장 설비 및 관련 공정



II. 원유 관련 공정 및 저장설비

1. 원유²⁾

1) 원유개발 및 사용 방법의 유례

석유는 메소포타미아·튀르키예 등에서 기원전부터 사용되었다. 이 사실은 당시 유적이거나 기록에 남아 있으며, 구약 성서에도 석유에 대한 기록이 존재한다. 그러나 옛날에는 지표에 스며 나온 원유·아스팔트가 의약, 종교의식, 접착제, 토건조선공예, 미라의 보존 등에 약간씩 사용되었을 뿐이다.

석유가 인류 문명사에서 중요성을 갖게 된 것은 19세기 후반의 일이다. 석유 수요는 처음에는 주로 등화용이었으나, 경제발전과 기술이 진보됨에 따라 용도가 다양해지고 중요성도 커져갔다. 1879년 미국 에디슨이 발명한 백열전등의 출현은 등화용으로써의 석유를 사라지게 하였다. 그러나 그 무렵부터 각종 내연기관, 특히 석유를 연료로 하는 내연기관이 잇달아 발명되어 석유소비의 증가를 가져왔다.

2) 원유의 생성

오늘날의 석유 성인설(成因說)은 일반적으로 바다의 식물과 동물을 근원물질로 하고 있다. 석유의 근원물질은 바다생물이며, 특정한 동물 또는 식물에 국한되지 않는다. 지질시대부터 보편적으로 존재하며, 양적으로도 많은 것이 근원물질로서 중요한 구실을 한 것으로 생각하기 쉽다. 플랑크톤의 일종인 규조는 처음부터 그 체내에 석유와 유사한 탄화수소를 조금이나마 함유한 것도 있다. 석유가 생성되는 장소는 그와 같은 생물유체가 많이 집적하고 산화되지 않고

2) 플랜트전문인력 양성과정 화공공정, 사단법인 한국플랜트 산업협회 2011. 15~21p

잘 보존되는 곳, 즉 육지와 비교적 가까운 해저분지나 내만과 같이 물이 정체하여 산소공급이 적으며, 진흙이 퇴적하는 해저를 생각할 수 있다. 이런 곳에서는 저서동물과 호기성 박테리아는 거의 생식할 수 없고, 해저에 침전된 유기물은 혐기성 박테리아의 활동으로 함유된 산소 등이 제거·소비되어 석유계 탄화수소에 가까운 것이 된다. 혐기성 박테리아의 이런 작용은 조벨 등의 최근 연구에 의해 점차 밝혀지고 있으나, 박테리아가 유기물을 어느 정도까지 석유와 비슷하게 할 수 있는가는 아직 분명하지 않다. 진흙의 퇴적으로 유기물이 깊이 매몰되면 박테리아의 활동이 급격히 쇠퇴된다. 그 대신 압력·열이 점점 높아지고, 유기물과 함께 존재하는 점토광물과 바나듐·니켈·몰리브덴 등의 미량 원소가 촉매 작용을 하여 장시간에 걸쳐 유기물에서 석유로 전환하고 유질이 변화한다고 추정하고 있다.

3) 원유의 물리적 성질

- 색과 냄새

원유의 색은 흑갈색이 많으며 담황색 또는 담갈색도 있으며 대개 불투명한 색깔이다. 색깔이 진한 것은 대체로 비중이 높고 경질유분이 적다. 원유의 색깔은 산소-질소, 황 화합물 등의 불순물에 기인할 때가 많다.

원유는 일반적으로 특유한 냄새를 지니고 있으며 그 성분에 따라 다르다. 저비점인 포화탄화수소나 방향족 탄화수소는 방향을 가지고 있으나, 황과 질소 화합물과 산화물 등은 불쾌한 냄새를 유발한다. 원유의 색과 냄새는 예로부터 원유의 품질을 평가하는 한 방법으로 사용되어 왔다. 정제과정에서 가능한 색과 악취를 제거하여야 한다.

- 원유의 성분

일반적으로 원유(Crude oil)은 주로 탄소(84~87 wt%)와 수소(12~14 wt%)로 구성되어 있으며, P(paraffin), O(olefin), N(naphthene), A(aromatics)의 구성으로, 크게 Paraffine 계열이나 Naphthene 계열로 구분된다. 아울러 sulfur, nitrogen, oxygen 등과 같은 impurities 성분과 nickel, vanadium과 같은 중금속을 포함한다.

- Paraffine 계열 : 파라핀족의 분자식은 C_nH_{2n+2} 으로 표시되며, 가장 간단한 물질은 LNG 가스의 주성분인 methane이다.
- Olefin 계열 : 올레핀은 파라핀의 탄소와 탄소간의 연결결합중 한 개가 이중결합으로 존재하는 탄화수소로서 분자식은 C_nH_{2n} 으로 표기된다. 원유에 올레핀은 소량 함유되어 있으며, 원유가 형성되는 과정에서 고온에 장시간 체류하여 파라핀에서 올레핀으로 변환되어진 것으로 추정하고 있다.
- Naphthene 계열 : 나프텐의 분자식은 올레핀과 동일하지만 그 구조는 5각형이나 6각형의 구조로 되어있다.
- Aromatics 계열 : 방향족 탄화수소라고도하며 6각형 핵을 중심으로 형성되며, 분자식은 C_nH_{2n-6} 이다. Aromatic 탄화수소는 안전성이 높은 화합물질이며, 나프텐을 탈수소(Dehydrogenation)하면 수소 3분자를 방출하면서 aromatic 물질을 생성하는데, 이 반응은 고온의 촉매 반응하에서 일어난다.

- 비중

원유의 비중은 대략 0.7~1.0 범위이다. 특이한 경우에는 0.7 이하나 아스팔트유같이 1.0 이상의 것도 존재한다. 비중은 학술적으로는 4℃의 물에 대한 15℃의 원유의 무게비로 표기한다.

- 점도

점도는 유체가 운동할 때의 내부저항 값이다. 원유의 점도는 화학구조에 따라 다르며, 일반적으로 탄소수가 증가함에 따라 커진다. 그리고 온도가 상승하면 점도는 감소한다. 그러나 기체 탄화수소에서는 온도가 상승하면 점도도 증가한다.

- 비열

원유의 비열은 원유를 증류, 농축, 정제 등의 조작에 필요한 가열, 냉각 시킬때의 장치 설계 등에 중요한 값이다. 온도가 상승하면 비열은 매우 커진다. 원유나 그 제품의 비열은 대체로 0.3~0.5 범위에 있으며, 탄화수소의 비열은 분자량이 증가함에 따라 감소하고 동일한 탄소수에서는 성분중에 수소가 많은 것이 비열이 크게 된다.

- MSDS상 원유의 물리적 성질³⁾

- 원유는 정제하지 않은 그대로의 석유를 말하며, 탄화수소를 주성분으로 하여 황, 질소, 산소 화합물 등이 섞인 혼합물로 점도가 높은 액체이다.
- 원유는 유해성·위험성 분류 상 인화성액체(구분2, 인화점이 23℃ 미만이고 초기 끓는점이 35℃를 초과하는 액체)이며, 위험물안전관리법 분류상 제4류 1석유류(아세톤, 휘발유 그 밖에 1기압에서 인화점이 섭씨 21℃ 미만인 것을 말한다)에 해당되는 위험물질이다.

〈표 II-1〉 MSDS상 원유의 물리적 성질

물질명	폭발범위 (Vol%)		인화점 (℃)	발화점 (℃)	끓는점 (℃)	비중	증기압 (kPa)
	하한	상한					
원유(CAS No.8002-05-9)	0.7	5.0	<20	220	-1 ~ 565	0.8 ~ 1	0.67~ 1.3

3) 한국산업안전보건공단 중대재해의견서 2023.

4) 원유중의 불순물

- 황화합물

원산지에 따라 다르지만 대략 0.1~5 wt% 정도이며, 일반적으로 유분이 고비점 유분일수록(중질유) 황화합물을 많이 포함하고 있다. 비점이 100℃ 이하의 유분 속의 황화합물은 주로 Mercaptan 및 황화물(Sulfide)이며, 100~150℃ 유분 속에는 분자량이 약간 큰 Mercaptan류, 황화물류 외에 치환 티오펜, 환상 황화물류, 이황화물류 등이 존재하고 있다. 250℃ 이상에서의 유분 중 현재까지 확인된 황화합물은 거의 티오펜유도체이다.

황화합물 중에서 낮은 비점을 가진 것은 대개 불쾌한 악취를 내며, 황화수소나 탄소수 6까지의 Mercaptan과 탄소수 8까지의 황화물은 특히 심하다. 황화합물은 연소 시 SO_2 로 되며 공해의 원인이 된다. 또한, 황화합물은 장치의 부식 등에 장애 요인이 되므로 탈황설비 등 황화합물의 처리가 중요시 된다.

- 산소 화합물

원유중에 포함되어 있는 산소의 양은 0~2wt% 정도로, 중질유분에 많이 포함되어 있으며 특히, 아스팔트유 속에 많이 포함되어 있다. 탄화수소의 산소화합물은 산의 형태로 존재하므로 석유를 알칼리로 세척하면 폐액 중에 모인다. 또한 원유중의 산소화합물은 수소와 반응하면 분해하여 물로 되어 제거된다.

- 질소 화합물

원유 중에 보통 0.1~0.7wt% 정도 소량 함유되어 있다. 저비점 유분에는 거의 존재하지 않고 고비점 유분에 대부분 존재한다. 소량이라도 원유 중에 포함되어 있으면 가솔린의 색깔이 변화하고 고무질이 생성되는 원인이 된다. 질소 화합물은 황산세척이나 백토흡착으로 제거할 수 있으나, 수소와 반응시켜 암모니아로 바꾸어 질소분을 제거하는 방법이 가장 유효하다.

- 금속 화합물

금속화합물은 주로 유기화합물로 되어 존재하고 있다. 이들은 원유를 연소시키면 회분으로 되지만, 그 양은 대체로 0.01~0.05wt% 정도이다. 원유 중에 검출되고 있는 금속원소는 30종 이상이 있으나 이 중에는 바나듐이 가장 많다. 금속 화합물은 장치의 금속을 부식시키고 촉매독을 유발시키는 주요 원인이 된다.

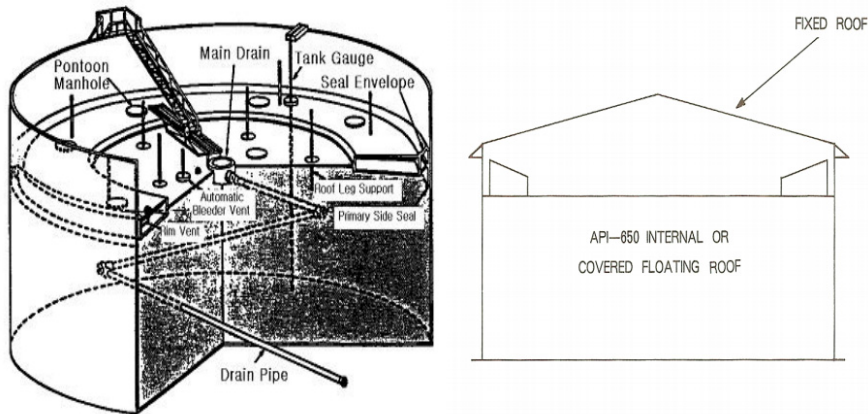
2. 원유 저장 설비⁴⁾

통상적으로 유동형 지붕탱크(FRT, Floating Roof Tank)를 많이 사용한다. 탱크 천정이 Shell에 고정되어 있지 않고 기름과 같이 상하로 움직이는 형(Floating roof)로써 Tank Shell과 Roof 사이에는 Seal로써 밀폐시켜 공기와 탄화수소 증기가 혼합되지 않도록 한다. 증기압이 높은 경질 원유, 가솔린 등은 원추형의 일반적인 상압저장탱크(CRT, Cone Roof Tank)에 저장하면 탱크의 Breathing 및 기름의 Filling에 의하여 상당한 증발 손실이 생긴다. 그리고 탱크 상부의 공간에 공기와 증기가 섞여서 그 혼합비가 폭발한계 내에 들어갈 위험이 있다. 유동형 지붕탱크는 이러한 증발 손실 및 폭발 위험성을 감소시켜 주기 위하여 고안된 것으로써 폭발 위험성 및 화재 위험성이 훨씬 줄어들어 화재방지 목적으로도 사용된다.

유동형 저장탱크는 외부 유동형과 내부 유동형(IFRT, Internal Floating Roof Tank)의 두 종류가 있으며, 외부 유동형은 원유(Crude Oil), p-Naphtha의 저장에 많이 사용되고, 내부 유동형은 Cone Roof Tank와 Floating Roof Tank의 복합형으로 Tank 상단외부는 Cone Roof로 되어있고, 그 내부에 다시 Floating Roof가 설치되어 있는 탱크이다. 따라서 이것은 Tank 외부에 Cone Roof로 되어 있기 때문에 비가 올 때 수분이 제품에 들어가는 것을 방지해주고, Floating Roof는 Vapor 성분의 증발 및 대기와

4) 한국산업안전보건공단 우편교재 화공안전 I 2018. 102~103p

제품의 접촉을 막아주는 것으로 Gasoline, Benzene, P-Xylene, Toluene, JP-4 저장에 많이 사용한다. 용량은 일반적으로 3,000~100,000kL로 설치되고 있다. 저장탱크의 설계는 통상적으로 API Standard 650, Welded Tanks for Oil Storage 표준에 따라 설계되고 있다.



[그림 II-1] 수직 유동형 상압탱크(외부/내부)

3. 원유의 상압증류공정(CDU, Crude Distillation Unit)⁵⁾

증류의 이론은 원유를 약 340~360℃ 정도로 가열시켜 약 2기압으로 운전 되는 증류탑의 Flashing zone에 가열된 유분을 그 온도·압력 하에서 증기화 시켜 탑(tower)의 상부로 이동하며, 탑의 상부는 각각 외부에서 유입되는 환류(reflux)에 의하여 온도가 떨어진다. 탑 내의 트레이(tray)에서 기·액 접촉에 의하여 높은 비등점을 가진 유분은 응축되어 탑 내의 응축유분 생성부위(draw-off fan)로 빠지게 된다. 생성된 유분 중 일부는 다음 단계의 공정을 위해 이송되고, 일부는 냉각되어 탑 내로 다시 보내어 외부의 환류가 된다. 탑의

5) 한국산업안전보건공단 공정별 심사 기술 편람 2011. 9~11p

하부에서는 Flashing zone에서 증기화 되지 않은 유분과 일부의 증기화된 고비점 유분이 탑 내를 상승하였다가 다시 하강하여 탑저로 모인다.

탑 주입 유분의 온도는 탑저 유분의 비점보다 조금 높게하여 분리효율을 좋게 하며, 유분의 열분해를 막기위해 온도를 350℃ 이하로 유지하는 것이 바람직하다.

상압증류공정은 가열로, 증류탑, 스트립핑탑, 납사안전화탑, 열교환기, 탈염기, 펌프, 배관류 및 계기류로 구성되어 있으며, 그 운전조건은 원유의 조성, 비점 범위, 열에 의한 안정성, 제품의 규격등에 따라서 결정된다. 특히 증류탑의 조작에 있어서는 다음과 같은 조작 사항을 염두에 두어야 한다.

- 제품수율은 원유조성의 변수이므로 증류의 정도에 의존되지 않음
- 탑 내의 tray 단수는 제품의 비점범위를 변화시킴
- 탑측유에는 경질유분이 들어가고, 그 초기 비등점(initial boiling point)은 항상 낮으므로 스팀 스트립핑이나 재증류(rerun)로 조정
- 탑측유의 cut-point는 제품생산량을 적당히 증감하여 조정

원유저장탱크로부터 공급된 원유는 가압펌프에 의해 이송되어 열교환기를 거쳐 폐열을 회수하여 135℃ 정도로 예열된 후, 원유 속에 존재하는 염분을 제거하기 위해 탈염기(desalter)로 들어간다. 탈염기에서 염분, 회분, 수분 등을 제거한 후에 다시 열교환기를 거쳐 예열되고, 가열로에서 340℃로 승온되어 상압증류탑으로 보내어 증류, 분리가 된다.

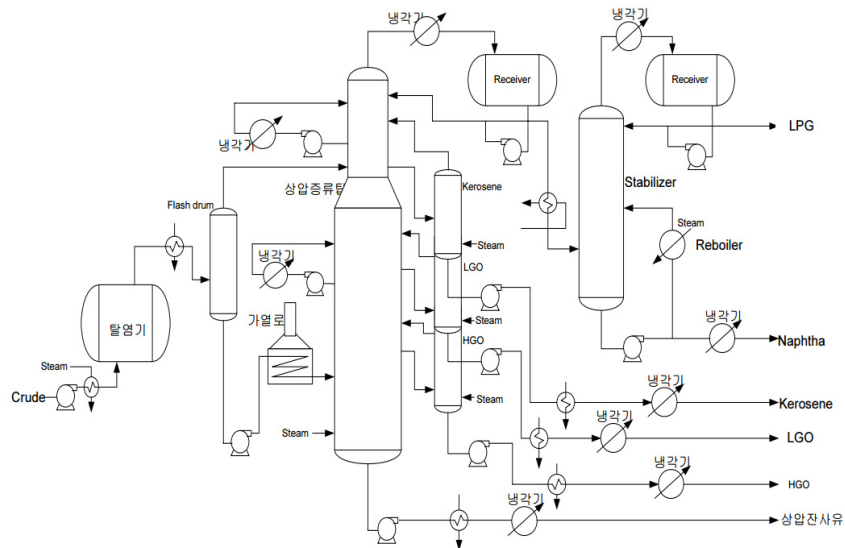
증류탑에서는 증류효과를 상승시키기 위하여 탑의 상부에 주입하는 냉환류(cold reflux), 탑 내부의 온도와 같은 온도로 주입하는 열환류(hot reflux) 및 중간부위에서 실시하는 순환환류(pump around, 일명 측류라고도 한다)를 실시한다.

탑상에서 나온 가스상의 LPG와 납사는 냉각, 압축하여 액화시킨 후 납사안전화탑(Naphtha Stabilizer)으로 이송된다. 이 과정에서 비응축성 gas와 안정화

탑 상부의 가스는 공장 내의 가열로 연료로 사용하기 위해 가스회수공정(Light End Recovery Unit)으로 이송된다.

안전화탑에서 분리된 액화가스(프로판 및 부탄)와 납사는 유황분 제거 및 제품의 안전화를 위해 액화가스는 LPG메록스공정(LPG Merox Unit)으로 이송되고, 납사는 납사수첨탈황공정(Naphtha Hydrotreating Unit)으로 이송되며, 납사의 일부는 제품저장탱크로 보내어진다.

증류탑 중간부위에서 생성되는 등유과 경유는 각 분리탑에서 유분속에 포함된 경질분과 가스성분을 회수하기 위해 스팀스트립핑(steam stripping)공정을 거친다. 여기에서는 과열증기가 증류탑의 하단부에서 도입되어 유분의 분압을 감소시키고, 회수분의 증발잠열을 보상한다.



[그림 II-2] 상압증류공정의 흐름도

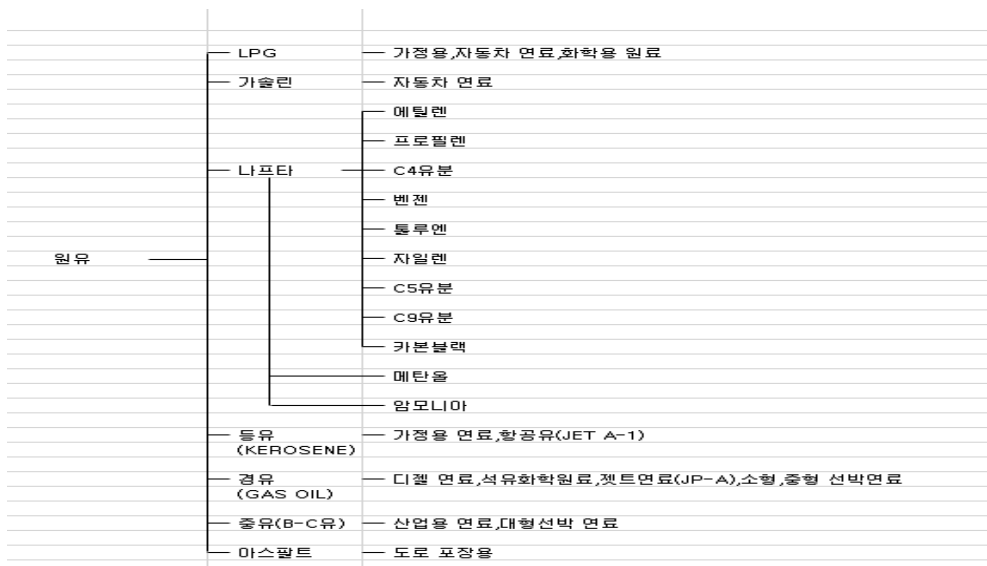


상압증류공정은 6개의 단위
공정으로 이루어져 있다.

- 원료저장 및 공급공정
- 원료의 승온 공정
- 탈염 공정
- 원료의 재승온 공정
- 원료의 가열 공정
- 증류 공정
- 제품의 냉각 공정
- 제품의 저장 및 다음
공정의 원료공급 공정

[그림 II-3] 상압증류공정 전경

이러한 증류 공정으로 원유 속에 포함된 각 성분별 탄화수소 화합물은 비
등점에 따라 <그림 II-4>와 같이 LPG, 가솔린, 나프타 등으로 분리되고, 그
자체 연료로 쓰이거나 석유화학 공업의 원재료로 사용된다.



[그림 II-4] 원유 제품 계통도

Ⅲ. 재해사례분석

.....

Ⅲ. 재해사례분석

1. 원유 슬러지 화재

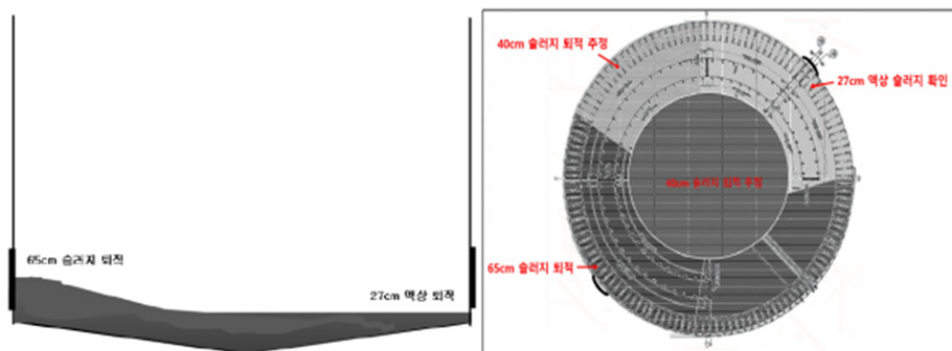
1) 재해발생 경위

20XX년 X월 X일 13시 20분경 XX소재 원유저장탱크에서 법정개방검사를 위한 세정작업 준비 중 개방된 하부 맨홀(24인치) 주변에서 화재가 발생하여 협력사 근로자 2명이 화상을 입고 저장탱크 일부가 소손된 사고이다.

2) 화재·폭발 주요원인

(1) 가연물(가연성 분위기)

- 사고발생 원유 저장탱크($80,000m^3$)의 잔류 슬러지는 사고 당일 탱크 내부에 27~65cm 높이로 퇴적되어 약 1,000KL의 양이 저장탱크 내부에 퇴적되어 있었을 것으로 추정된다.



[그림 Ⅲ-1] 사고발생 저장탱크 내부 슬러지 예상 분포도

- 탱크 내부는 고형 침전물과 원유가 혼재되어 있는 액상 슬러지 상태이며, 탱크 내부는 기존에 원유를 저장하고 있어 내부 인화성 증기 농도는 원유의 저장 상황과 유사한 농도를 유지하였을 것으로 판단된다. 원유는 실험결과 증기압이 6.27kPa로 탱크 내부에 6.27% 정도 존재 가능하며 (대기압 101.3kPa 기준), 원유의 연소 하한계(LEL)인 0.7%이상 존재 하였을 것으로 추정된다.
- 최초 탱크 내부 인화성 증기 농도는 연소 상한계(UEL)인 5%이상이었으나, 탱크 맨홀 개방으로 인한 외부 공기의 유입으로 연소 상한계 이하로 희석되어, 원유의 연소범위(0.7~5%)내에서 연소범위를 형성하였을 것으로 추정된다. 해당 저장탱크는 탱크 내부의 증기 공간을 폭발 위험장소 0종으로 관리하였다.

(2) 공기(산소)

- 재해 당일 오전 저장탱크 하부 양쪽 맨홀 2개소의 개방작업을 실시하였고, 개방된 맨홀을 통해 재해 발생 전 13시 20분까지 충분한 공기(산소)가 유입되었을 것으로 추정된다.

(3) 점화원 추정

가) 기계적 점화원

- 수공구의 강한 충격 또는 기계적 마찰에 의한 스파크
- 저장탱크 맨홀 주위에서 맨홀 개방 목적으로 사용한 철로 만든 수공구(망치, 렌치 등)와 동 소재의 망치가 발견되었다. 맨홀의 볼트를 해제하는 과정에서 망치의 렌치 타격에 의한 충격에너지가 점화원으로 작용하였을 가능성이 있으나, 맨홀 볼팅 해제 작업은 전일 실시되어 직접적인 점화원으로 작용하였을 가능성은 낮을 것으로 추정된다.



[그림 III-2] 비방폭형 망치와 렌치 및 방폭 동망치

- 탱크 맨홀 커버를 개방 시 사용했을 것으로 추정되는 철로 만든 노루 발못뽑이(일명 빠루)가 맨홀 주위에서 발견되었다. 이는 고착된 맨홀 틈새를 벌리는 용도로 사용했을 가능성이 있고, 이 과정에서 금속간 마찰에너지가 점화원으로 작용했을 가능성도 있다.

나) 전기적 점화원

- 비방폭형 전기기계·기구
 - 저장탱크 맨홀 입구에서 작업자들이 나무합판에 주름관호스(Flexible hose)를 연결하기 위해 사용했을 것으로 추정되는 비방폭 전기기구(전동 드릴)와 나사못이 맨홀 하부의 드레인 포트에서 발견되었다. 이러한 비방폭형 전기기계·기구의 작동이 점화원으로 작용하였을 가능성이 있다.



[그림 III-3] 전동드릴 및 환기용 팬

다) 정전기의 방전에너지

- 정전기 대전

- 사고 발생당시 기상정보에 따르면 습도가 35%로 건조하고, 이에 따라 작업자들이 탱크 위에서 작업하는 과정에 인체에 대전될 수 있는 정전기의 방전에너지는 20~30mJ에 이를 수 있다.
- 원유 유증기의 최소 점화에너지 추정값은 BTX(벤젠, 톨루엔, 자일렌) ~ C8(Isooctane)을 기준으로 0.2 ~ 1.35mJ임을 고려할 경우 맨홀 주변에서 작업자들(사고 당시 제전 기능이 없는 일회용 작업복을 착용하였음)에게 대전된 정전기가 방전될 경우 점화원으로 작용하였을 수 있다.

라) 결론

- 원유 저장탱크 내부에 존재하였던 인화성 증기와 개방된 맨홀을 통해 유입된 공기가 혼합되어 연소범위를 형성하였고, 작업 시 사용한 비방폭형 전기 기계(드릴) 또는 작업자에게 대전되었던 정전기가 점화원으로 작용하여 화재가 발생한 것으로 추정된다.

2. 원유 저장탱크의 세정작업

원유 저장탱크의 세정(Cleaning) 작업은 지정 배관 플랜지의 Blind(맹판) 설치 작업, 탱크 맨홀의 개방과 환기팬, 배출가스 처리시설 설치작업, 내부 슬러지 Vacuum Car Cleaning & 이송 처리작업 등의 세부 작업으로 이루어져 있다. 회사에 따라 세정작업의 절차가 다르다.

탱크내부의 잔여오일을 A사는 탱크 좌측에 설치된 Mixer를 가동하여 교반 후 탱크 Drain Line에 펌프를 설치하여 이송하지만, B사는 히터를 가동한 온수를 탱크 지붕 위에 설치된 Jet Washer에서 분사하는 방식을 택하고 있다.

또한 탱크내부의 인화성 증기 제거방법은 A사는 탱크 하부 맨홀에 급기 제트팬을 설치하여 제고하고 있고, B사는 질소퍼지를 실시하여 탱크 내부의 인화성 증기를 불활성 가스로 치환하고 있다. 상세한 비교 내역은 <표 Ⅲ-1>과 같다.

〈표 III-1〉 원유 저장탱크 세정작업 비교

	A사	B사
탱크종류	External Floting Roof Tank Capacity : 95,000 m^3	External Floting Roof Tank Capacity : 95,000 m^3
탱크 내부 잔여오일 이송방법	- Mixer를 가동하여 탱크 하부에 축적된 슬러지량을 최대한 줄인다 - 탱크의 Drain Line에 임시펌프를 연결하여 잔유 이송탱크로 최대한 펌핑 실시 - 내부 슬러지 잔여량(과거 개방 검사시) 450~650 ton	- 히터를 가동한 순환 분사로 슬러지량을 최소화하면서 잔여 오일을 이송(C.O.W공법) - 추가 온수세정을 통해 잔여오일을 최대한 잔유 이송탱크로 이송 - 내부 슬러지 잔여량(과거) 20~40 ton
탱크 격리	- Inlet/Outlet Line, PSV 등의 Valve를 Close하고 Blind 삽입 및 List 관리(현장 Tag) 부착	- 관련 밸브 등은 정비를 위해 취외 후 단관처리
Gas Free	- 탱크 Shell 및 Roof 맨홀 Open 실시 · 내부 인화성 가스(유증기) 존재로 폭발위험분위기 상태임 - 탱크 하부 맨홀에 급기 제트팬을 설치하여 내부의 인화성 가스(유증기) 배출 및 적정 환기	- 질소 퍼지 후 인화성 가스 측정 · 내부 인화성가스(증기)를 불활성 가스로 치환 - 적합기준 판정 시 맨홀 Open 및 환기팬 설치
입 조 작 업 가능조건	내부 가스 측정 결과 밀폐공간 출입 기준에 적합할 시 허가증 발부	내부 가스 측정 결과 밀폐공간 출입 기준에 적합할 시 허가증 발부

IV. 시험장비 및 방법



IV. 시험장비 및 방법

1. 인화점 시험

인화점(Flash Point)의 측정 방식에는 밀폐 상태에서 가열하는 방식과 개방 상태에서 가열하는 방식 2가지가 있으며, 전자의 측정 방식으로 구한 인화점을 밀폐식 인화점, 후자의 측정 방식으로 구한 인화점을 개방식 인화점이라고 한다. 또한 동일 시료에서는 통상 개방식 인화점이 밀폐식 인화점보다 높은 값을 나타낸다. 인화점 시험 방법의 종류는 <표 IV-1>과 같다.

〈표 IV-1〉 인화점 시험방법의 종류

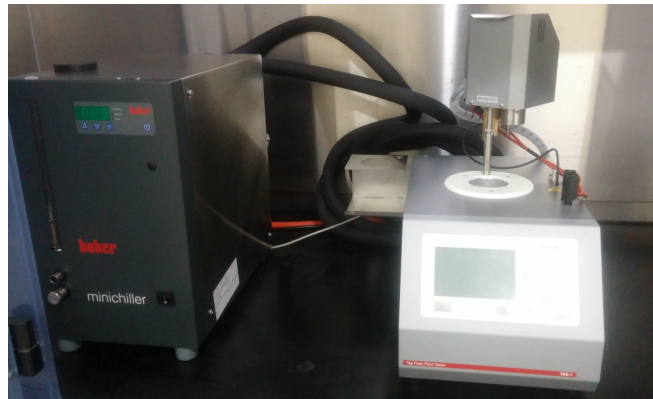
구분	시험방법	적용기준	적용유종
밀폐식	태그 밀폐식	인화점 93℃ 이하 적용	원유, 가솔린, 등유, 항공 터빈 연료유
	펜스키마텐스 밀폐식	밀폐식 인화점의 측정이 필요한 시료 및 태그 밀폐식 인화점 시험방법을 적용할 수 없는 시료	원유, 경유, 중유, 전기 절연유, 방청유, 절삭유
개방식	클리브랜드 개방식	인화점 80℃ 이상인 시료 적용	석유 아스팔트, 유동 파라핀, 에어필터, 방청유, 절연유, 열처리유, 각종 윤활유

1) 시험장비

(1) 태그 밀폐식

가) 장비명 및 제조사

- (장비명) TAG 4 Tag Flash Point Tester
- (제조사) Anton Paar(오스트리아)



[그림 IV-1] TAG 4 Tag Flash Point Tester

나) 장비 구성 및 사양

- (장비 구성) 인화점 측정 프로그램과 제어가 있는 TAG4 본체와 정확한 인화점 측정을 위해 -30°C 까지 냉각할 수 있는 저온유지 장치로 구성되어 있다.
- (측정 범위) $-30^{\circ}\text{C} \sim 93^{\circ}\text{C}$

다) 시험 중 주의사항

- 열을 방출하므로 안전한 장소에 설치해야 하며, 경사가 있거나 통풍이 심한 곳은 인화점 측정 및 점화기 조절에 오차를 유발하므로 평평하고 통풍이 심하지 않는 곳에 설치해야 한다. 특히, 시험 중 통풍에 의해 오차가 발생할 수 있으므로 공기의 유동이 없도록 주의해야 한다.

(2) 펜스키마텐스 밀폐식

가) 장비명 및 제조사

- (장비명) Fully Automatic Pensky-Martens Flash Point Analyzer - PMA4
- (제조사) Petrotest(독일)



[그림 IV-2] Fully Automatic Pensky-Martens Flash Point Analyzer

나) 장비 구성 및 사양

- (장비구성) 제어부와 시험부, 결과물을 출력할 수 있는 프린터로 구성되어 있으며, 제어부와 시험부는 Power Cable과 Signal Cable로 연결되어 있다.
- (측정 범위) 40℃ ~ 370℃

다) 시험 중 주의사항

- 시료에서 발생하는 유해증기로부터 시험자를 보호하기 위해 자연통풍 챔버 또는 흡 후드 안에 설치하고, 인화점이 55℃ 이하인 경우에는 시험 시 시료에서 발생하는 증기가 난류의 영향을 받아 측정된 인화점 신뢰도에 영향을 줄 수 있으므로 공기의 유동을 최대한 줄여야 한다.
- 가열 시 Bubble이 발생하여 인화성 액체가 시료컵을 넘칠 수 있으므로 주의를 요한다.

(3) 클리브랜드 개방식

가) 장비명 및 제조사

- (장비명) Fully Automatic Flash Pointer Tester(Cleveland Open Cup Analyzer - CLA4)
- (제조사) Petrotest(독일)

나) 장비 구성 및 사양

- (장비구성) 제어부와 시험부, 결과물을 출력할 수 있는 프린터로 구성되어 있으며, 제어부와 시험부는 Power Cable과 Signal Cable로 연결되어 있다.
- (측정 범위) 80℃ ~ 400℃



**[그림 IV-3] Fully Automatic Flash Pointer
(Cleveland Open Cup Analyzer - CLA4)**

다) 시험 중 주의사항

- 시료에서 발생하는 유해증기로부터 시험자를 보호하기 위해 자연통풍 챔버 또는 흡 후드 안에 설치하고, 시험 시 시료에서 발생하는 증기가 난류의 영향 및 국소배기장치에 연결된 후드의 풍향으로 Gas Ignitor의 화염이 꺼질 수 있기 때문에 공기의 유동을 최대한 줄여야 한다.
- 가열 시 Bubble이 발생하여 화염감지기에 기포가 접촉하게 되면 착화로 오인될 수 있으므로 시험 시 주의하여야 한다.

2) 시험 방법

1) 시험 규격 : KS M 2010:2008 원유 및 석유 제품 인화점 시험방법

- 태그 밀폐식 시험방법

2) 시험절차

- 〈표-IV-2〉에 근거하여 인화점 시험 방법을 결정한다.
- 〈표-IV-2〉에 따라 시료컵에 시료를 채운 다음 시험 장치별로 프로그램을 실시하여 인화점 측정을 시작한다.
- 예상 인화점을 알고 있을 경우 이를 입력하면 〈표-IV-2〉과 같이 승온 속도와 시험불꽃을 시료에 접근하는 온도간격을 설정된다.
- 예상 인화점을 모르는 경우에는 Search Program을 사용하여 인화점을 측정한다.

〈표 IV-2〉 인화점 시험방법에 따른 승온 속도

시험방법	시료컵 용량	예상인화점	승온속도	시험불꽃을 대는 온도간격
태그 밀폐식	50±0.5ml	60℃미만	1℃/60±6초	0.5℃마다
		60℃이상	3℃/60±6초	1.0℃마다
펜스키마텐스 밀폐식	약 70ml	110℃이하	5~6℃/분	1.0℃마다
		110℃초과		2.0℃마다
클리브랜드 개방식	약 80ml	80℃이하	5.5±0.56℃/분	2.0℃마다

3) 결과 평가

- 연속된 3회의 결과의 평균값을 사용하며 계산 방법 및 정밀도는 <표-IV-3>에 따른다.

<표 IV-3> 인화점 측정 계산 및 정밀도

시험방법	정밀도			계산방법
	인화점(℃)	반복허용차	재현허용차	
태그 밀폐식	0~13	1.0	3.5	$F_c = F + 0.25(101.3 - P)$ 여기서 F_c : 인화점(℃) F : 측정인화점(℃) P : 시험장소의 기압(kPa)
	14~60	1.0	2.0	
	60~93	2.0	3.5	
펜스키마텐스 밀폐식	104미만	2	4	
	104초과	6	8	
클리브랜드 개방식	80이상	8	16	

2. 열분석 시험

열분석이란 물질의 물리적 변수(Physical parameter)를 온도의 함수로 나타내는 분석 방법이다. 즉 물질의 온도를 일정하게 변화시킴에 따라 나타나는 열적 특성 변화를 분석하는 것이다. 이 때 어떤 물리적 변수의 변화를 볼 것인가에 따라 여러 가지 방법들이 있으며 대표적인 방법들은 <표 IV-4>과 같다. 본 시험 평가에서는 시차주사열량계(DSC)를 이용한 열분석을 실시하였다.

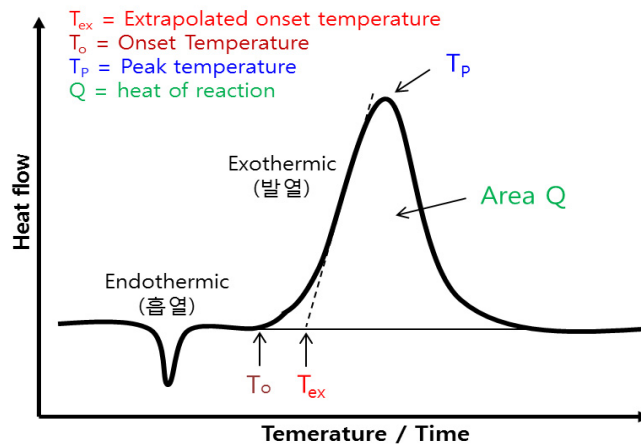
〈표 IV-4〉 열분석 측정방법의 종류

측정법	관측량	기호	단위
DTA(Differential thermal analysis)	온도차	ΔT	K
DSC(Differential scanning calorimeter)	열유속	Δq	Joule/s=Watt
TGA(Thermo gravimetric analysis)	중량	g(%)	g
TMA(Thermo mechanical analysis)	길이	$\Delta L(\%)$	m

1) 시차주사열량계법(DSC ; DifferentialScanningCalorimeter)

시차주사열량계는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속차이(difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(Heat flow)은 와트(Watt)나 밀리وات(mW)단위로 전달되는 열에너지를 말한다. 열유속을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 나타낸다. 열에너지는 시료의 엔탈피(Enthalpy) 변화에 상당하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열(Endothermic)이며 에너지를 방출하면 발열(Exothermic)이라 한다. 이는

엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적거동에 대한 다양한 정보를 제공하며 유리전이(Glass transition), 화학반응, 녹는점 등과 같은 물리적 변화를 구할 수 있다. 비교적 소량의 시료로 발열량과 발열개시온도 등을 측정할 수 있기 때문에 화학물질의 열적 위험성을 예측하는 예비 시험으로 매우 유용하다.



- * Endothermic : 시료가 에너지를 흡수할 때 엔탈피 변화는 흡열이며, 용융, 증발과 같은 변화가 이에 해당함
- * Exothermic : 시료가 에너지를 방출할 때 엔탈피 변화는 발열이며, 산화, 산화분해, 결정화와같은 변화가 이에 해당함

[그림 IV-4] DSC 열유속 예시

(1) 평가장비

열분석 시험에 사용된 DSC는 스위스의 METTLER TOLEDO(모델명 DSC1)에서 제작한 장비로 <그림 IV-5>에 나타내었다. DSC는 시료가 담긴 crucible(pan)과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, 시료가 담긴 crucible을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, $-90\sim 30^{\circ}\text{C}$ 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성되어 있으며, measuring cell의 사양을 <표 IV-5>에 나타내었다.



(a) 시차주사열량계(DSC)



(b) aluminum pan



(c) DSC sensor

[그림 IV-5] DSC 장비

〈표 IV-5〉 DSC measuring cell 사양

항목	사양
온도 범위	(-50 ~ 700) °C
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 μ W

DSC는 유기 화합물 및 고분자 등에 적용할 수 있으며, 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 끓는점이 낮은 물질은 측정이 불가하며, 또한 측정 가능한 시료의 양은 100 μ l 이하로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정 결과의 재현성에 영향을 줄 수 있다.

(2) 평가방법

DSC의 시료용기는 알루미늄 재질의 Standard pan($40\mu\text{l}$)을 사용하였으며 시료를 넣은 후, piercing kit를 이용하여 직경 $50\sim 100\mu\text{l}$ 의 핀홀(pinhole)을 만들어 내부압력과 외부압력을 평형화시킨 개방형 조건을 사용하였다. 시료량은 $1\sim 2\text{mg}$, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 $30\sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도범위, 공기분위기에서 평가를 실시하였다.

시료가 반응성이 큰 경우 시료의 용기를 담는 pan의 선택이 매우 중요하며 밀폐형(통상적인 개방형이 아닌) pan의 경우 자가촉매 효과나 시료내 증발 또는 분해물질에 의한 가압효과를 유발할 수 있으며, 개방된 pan의 경우 물질의 증발 등으로 인해 열손실 등을 유발하여 실제 반응열보다 작게 나올 수 있다.

[팬의 선택의 중요성]

시료가 반응성이 큰 경우 시료의 용기를 담는 팬의 선택이 매우 중요함. 밀폐형(통상적인 개방형이 아닌) 팬의 경우 자가촉매 효과나 시료 내 증발 또는 분해물질에 의한 가압효과를 유발할 수 있으며, 개방된 팬의 경우 물질의 증발 등으로 인해 열손실 등을 유발하여 실제 반응열보다 작게 나올 수 있음

V. 결과 및 고찰

.....

V. 결과 및 고찰

본 위험성평가에서는 위험물안전관리법에 따른 원유저장탱크의 개방검사 실시전에 원유 저장탱크 내부를 비우는 현장 2곳(2개사)의 원유 슬러지 시료를 받아 시험 및 평가를 진행하였다. 각 시험에서 시료는 건조나 분쇄 등의 전처리는 실시하지 않았으며, 사업장에서 제공된 상태로 변경 없이 14.5~15.5 °C의 실온 조건으로 시험·평가를 수행하였다.

1. 인화점 측정

시료 내 휘발성 인화물질에 대한 존재여부를 정성적으로 확인하고 시료의 화재폭발 특성을 평가하기 위하여 KS M 2010:2008 원유 및 석유 제품 인화점 시험방법-태그 밀폐식 시험방법에 따라 시험을 진행하였다. 채취한 시료 2종에 대하여 각각 3회 반복하여 시험을 실시하였으며, 평균값에 온도와 압력을 보정한 결과는 아래 <표 V-1>과 같다.

<표 V-1> 인화점 측정 결과

시료명	인화점(3회평균)	실험실 온도	실험실 압력
원유 슬러지 A	39	15.5°C	102.1kPa
원유 슬러지 B	45	14.5°C	101.2kPa

그림 <V-1>과 같이 실험 후의 슬러지는 액화가 진행된 모습이었으며, 이는 시료를 가열시 융점이 낮은 부분은 액화하였고, 인화점이 낮은 성분이 인화점 증기를 발생시켜 점화하였을 것이라고 추정된다.



〈실험전〉



〈실험후〉

[그림 V-1] 시험 시료의 실험 전후

2. 열분석

1) 시차주사열량(DSC, Differential Scanning Calorimeter)

DSC(시차주사열량계)를 이용하여 각 시료별 열안정성을 평가하기 위해 공기 분위기에서 시료량 약 (1~2) mg을 투입하여 10 °C/min의 승온속도로 (30~600) °C까지 가열하였다. 슬러지 시료 특성상 액상과 고상이 함께 혼합되어 있어 DSC 측정을 위한 시료 채취 과정에서 채취 위치에 따라 DSC의 결과값(흡열량, 개시온도, 발열량) 등에 차이가 발생할 수 있다.

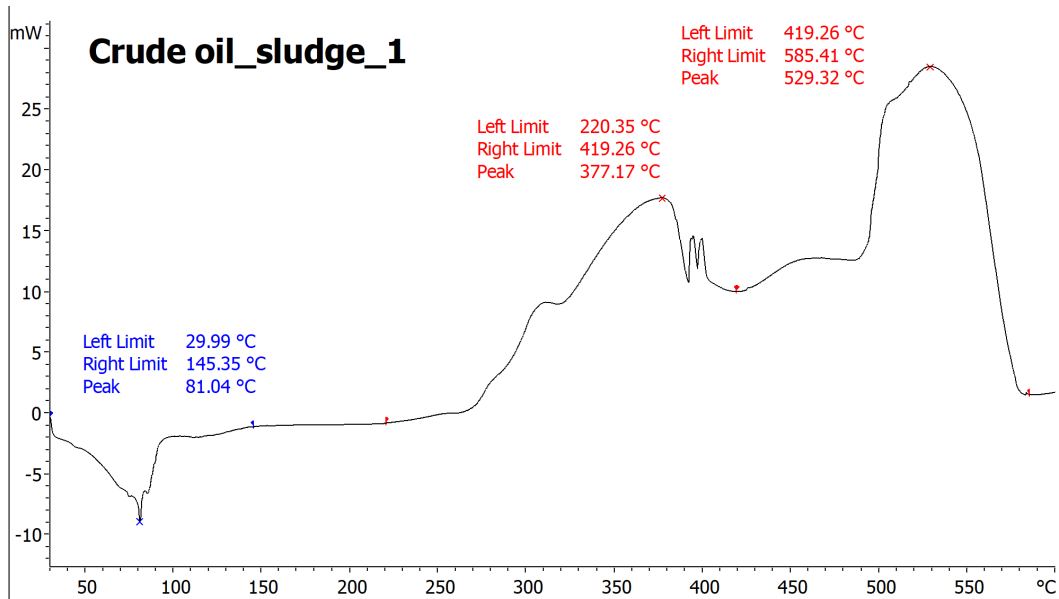
원유의 산화반응은 구성성분의 반응성에 크게 의존하게 되며, 일반적으로 포화물(Saturates), 방향족(Aromatics), 수지(Resins), 아스팔텐(Asphaltenes) 4개의 성분으로 나뉘어진다⁶⁾. 원유의 산화반응 거동은 DSC 곡선에서 저온산화

6) Yuan, C., Oxidation Behavior of light crude oil and its SARA fractions characterized by TG and DSC Techniques: Differences and Connections, Energy Fuels, 2018;32(1):801-808 p.

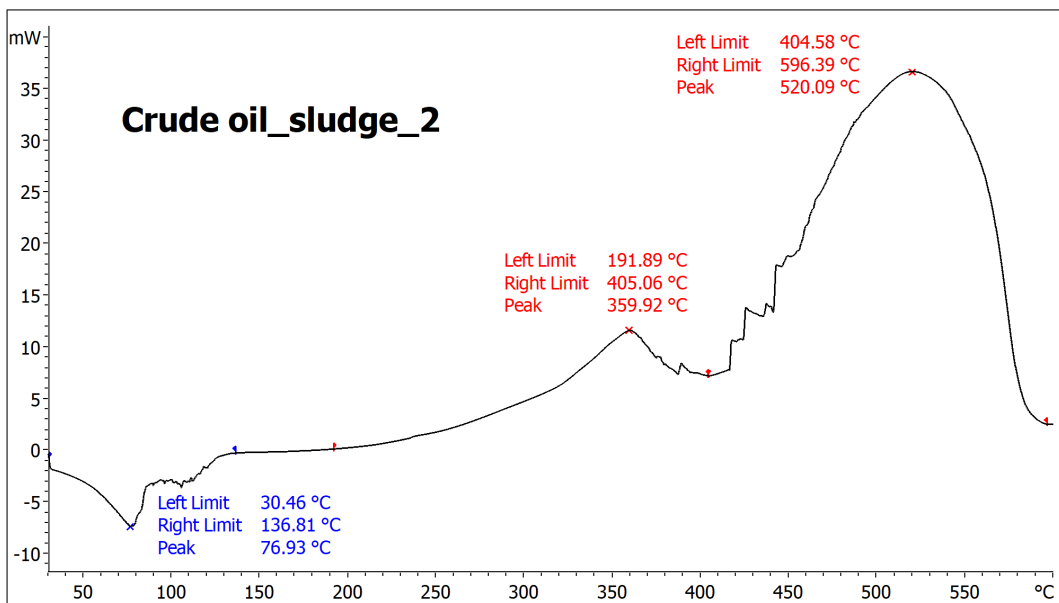
(LTO, low-temperature oxidation)와 고온산화(HTO, high-temperature oxidation)로 나눌 수 있다. 본 평가에서 사용된 시료의 경우 LTO 영역보다 HTO 영역에서 더 많은 열을 방출했으며 슬러지 1 및 슬러지 2 시료의 LTO 영역에서 최대온도는 각각 377 ℃와 360 ℃이며, HTO 영역에서는 각각 529 ℃, 520 ℃의 결과를 얻었다. 또한 약 140 ℃이하에서 저비점을 갖는 휘발성물질(휘발유, 경질나프타 등)에 의한 흡열피크를 보였다.

〈표 V-2〉 시료별 DSC 결과 요약

시료명	구분	온도범위(℃)	최대온도(℃)	발열량(J/g)
슬러지 1	흡열	30 ~ 145	81	(-)402
	발열(저온산화)	220 ~ 419	377	6,926
	발열(고온산화)	419 ~ 585	529	
슬러지 2	흡열	30 ~ 137	77	(-)385
	발열(저온산화)	192 ~ 405	360	8,643
	발열(고온산화)	405 ~ 596	520	



〈그림 V-2〉 원유 슬러지 1의 DSC 결과



〈그림 V-3〉 원유 슬러지 2의 DSC 결과

IV. 결론

.....

VI. 결론

1. 원유 슬러지의 위험성평가 결과

본 위험성평가는 위험물안전관리법에 따른 원유저장탱크의 개방검사 전 채취한 원유 슬러지 시료를 제공받아 위험성평가를 실시하였다. 원유 슬러지의 인화점 측정과 병행하여 열안전성 검토를 위해 DSC 분석을 실시하였으며 사고분석을 수행하고 그 결과를 이용하여 원유 슬러지의 화재폭발 위험성의 종합성 검토와 예방대책 수립을 목적으로 수행하였다. 시험 결과 원유 슬러지의 2종의 각각 인화점은 39℃, 45℃로 측정되었으며, 이는 금속으로 된 원유 저장탱크가 태양 복사열 등으로 충분히 도달할 수 있는 온도여서 공기, 점화원이 있으면 화재·폭발이 가능한 온도이다.

하지만 실험의 한계점이 있다. 원유는 중동, 미국, 중남미 등 다양한 국가에서 수입하고 있고, 이들 원유의 성분은 각각 다르다. 아래 <표 VI-1>과 같이 미국석유허회(API)가 제정한 화학적 석유비중표시에 따라 경질유, 중질유(中質油), 중질유(重質油)3개로 구분하고 있다.

$$- \text{API 비중도}(40^{\circ}\text{F}) = (141.5/\text{원유비중}) - 131.5$$

<표 VI-1> API 원유 비중에 따른 구분

구분	경질유(輕質油)	중질유(中質油)	중질유(重質油)
API도	33도 이상	30~33도	30도 이하

대한민국의 유질별 원유수입 현황을 <표 VI-2>와 같으며, 보관된 원유의 유질에 따라 구성 성분이 다르고, 슬러지의 성분도 달라져 실험 결과와 일치하지 않을 가능성이 높다.

〈표 VI-2〉 최근 5년 대한민국의 유질별 원유수입 현황

(단위 : 천Bbl)

구분	경질유(輕質油)	중질유(中質油)	중질유(重質油)
2018년	698,507(62.6%)	195,621(17.5%)	222,153(19.9%)
2019년	701,176(65.4%)	152,726(14.2%)	218,022(20.4%)
2020년	603,632(61.6%)	154,585(15.8%)	222,042(22.6%)
2021년	551,096(57.4%)	125,907(13.1%)	283,143(29.5%)
2022년	636,924(61.8%)	125,175(12.1%)	269,184(26.1%)

또한 시료채취의 한계도 있다. 위험물안전관리법에 의한 개방검사까지 탱크내에는 11~12년 정도 다양한 유종들이 퇴적하면 실험을 실시하였던 시료와 성분이 달라 인화점 등 물리적 성질이 차이가 날 가능성이 높다. 또한 75만 배럴 용량의 원유저장탱크의 지름이 86m 정도로 거대하고, 슬러지가 퇴적되는 높이도 수 십 cm나 되어 시료의 채취 포인트에 따라 물리적 특성이 다를 수 있다. 하지만 상온에서 공기와 점화원이 있으면 화재·폭발이 발생할 가능성이 높으므로 화재·폭발을 예방하기 위한 대책을 제시하고자 한다.

2. 화재·폭발사고 예방대책

연소의 3요소 중 가연물은 저장탱크내의 원유 슬러지이므로 제거할 수 없으므로 점화원과 산소의 제거에 관하여 사고예방 대책을 제시하고자 한다.

1) 점화원 제거

원유저장탱크의 개방된 맨홀 등 인화성증기와 공기가 섞여 연소범위를 형성할 수 있는 장소에서는 스파크 등이 발생할 수 있는 수공구 및 전기 기구를 사용하는 작업을 금지하여야 한다. 수공구는 알루미늄-동 합금 또는 베릴륨-동의 특수합금 등 방폭재질로 된 수공구를 사용하여 스파크가 발생하지 않게 하여야 하며, 폭발위험장소에 해당하므로 조명, 전동공구 등은 적합한 방폭성능이 있는 것을 사용하여야 한다. 또한 작업자의 몸에 정전기가 대전되지 않도록 제전 기능이 있는 작업복을 착용하여 한다.

2) 공기(산소)의 제거

원유저장탱크 내부에 잔재되어 있는 원유슬러지의 인화성 증기에 공기가 섞여 폭발범위를 형성하는 것을 방지하여야 한다. 작업전 미리 내부의 화재 위험 분위기를 제거하기 위하여 질소·스팀 등으로 퍼지작업을 실시하거나 강제환기 등으로 저장탱크 내의 인화성 증기를 제거하여야 한다. 또한 작업전 인화성 증기 농도를 측정하여 안전이 확보된후에 작업을 하여야 하며, 작업자가 입조하는 경우에는 입조전 산소농도 측정, 공기호흡기 사용 등이 포함된 밀폐공간 작업 프로그램을 실시하여 질식에 의한 재해도 예방하여야 한다.

참고문헌

한국석유공사 페트로넷 홈페이지, 2023.

한국석유화학협회 홈페이지, 2023.

플랜트전문인력 양성과정 화공공정, 사단법인 한국플랜트산업협회, 2011.

한국산업안전보건공단 중대재해조사의견서, 2023.

한국산업안전보건공단 우편교재 화공안전 I, 2018.

한국산업안전보건공단 공종별 심사 기술 편람, 2011.

연구진

연구기관 : 산업안전보건연구원

연구책임자 : 한우섭 (부장, 위험성시험부)

연구원 : 김천동 (과장, 위험성시험부)

연구원 : 서동현 (연구위원, 위험성시험부)

연구원 : 최이락 (연구위원, 위험성시험부)

연구원 : 정기혁 (차장, 위험성시험부)

연구원 : 이한희 (차장, 위험성시험부)

연구기간

2023. 9. ~ 2023. 11.

본 연구보고서의 내용은 연구책임자의 개인적 견해이며,
우리 연구원의 공식견해와 다를 수도 있음을 알려드립니다.

산업안전보건연구원장

화학사고 예방 및 원인규명을 위한
원유슬러지의 화재·폭발 위험성평가
(2023-산업안전보건연구원-790)

발 행 일 : 2024년 4월

발 행 인 : 산업안전보건연구원장

연구책임자 : 위험성시험부 김천동 과장

발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원

주 소 : (34122) 대전광역시 유성구 엑스포로339번길 30

전 화 : 042-869-0335

팩 스 : 042-863-9003

Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>

공공안심글꼴 : 무료글꼴, 한국출판인회의, Kopub바탕체/돋움체