

KOSHA GUIDE

P - 64 - 2012

정유 및 석유화학 공정에서 황화철
취급에 관한 안전관리 기술지침

2012. 7.

한국산업안전보건공단

안전보건기술지침의 개요

○ 작성자: 이 윤 호

○ 개정자 : 한 우 섭

○ 제 · 개정 경과

- 2011년 6월 화학안전분야 제정위원회 심의(제정)
- 2012년 7월 총괄 제정위원회 심의(개정, 법규개정조항 반영)

○ 관련 규격 및 자료

- M.K.O.P Safety Center, "Best Practices in Prevention and Suppression of Metal Packing Fires", 2003
- NFPA 69, "Standard of Explosion Prevention System", 2002
- API RP 2016, "Guidelines and Procedures for Entering and Cleaning Petroleum Storage Tanks", 2001
- BP, "Safe Handling of Light Ends", 2005
- Design Practice Committee, "Causes and Prevention of Packing Fires", 2007
- Mukesh Sahdev, "Pyrophoric Iron Fires", 1999
- R.Waler, "The Formation of Pyrophoric Iron Sulfide from Dust", 1987

○ 기술지침의 적용 및 문의

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

공표일자: 2012년 7월 18일

제 정 자: 한국산업안전보건공단 이사장

정유 및 석유화학 공정에서 황화철 취급에 관한 안전관리 기술지침

1. 목적

이 지침은 정유 및 석유화학 공정에서 황화철 화재에 의한 공정 설비 붕괴 및 화재 폭발 등의 사고를 예방하는데 필요한 사항을 제공하는데 그 목적이 있다.

2. 적용범위

이 지침은 공정운전 중 황화철이 발생 가능한 모든 정유 및 석유화학공정 설비를 보유한 사업장에서 적용되며, 특히 설비 정기보수 기간 등에 용기를 개방하면서 발생되는 작업 중 발생할 수 있는 화재 방지를 예방하는데 필요한 기술적 사항을 적용한다.

3. 정의

(1) 이 지침에서 사용되는 용어의 정의는 다음과 같다

(가) “황화철 (FeS)”이라 함은 유화철로도 불리는 철의 황화물을 말하며, 황이 함유된 유체를 취급하는 공정 설비 내에서 배관 및 철제류 설비의 재질에서 철이 부식되면서 발생하는 것으로 공기에 노출되면 낮은 온도에서도 자연적으로 발화가 된다. 황화철은 외부 표면이 기름 성분으로 둘러싸이면 물 또는 증기 퍼지에 쉽게 적셔지지 않는 특징을 가지고 있다.

(나) “자연발화”라 함은 물질이 공기 중에서 발화온도보다 상당히 낮은 온도(상온)에서 자연히 발연하고 그 열이 장기간 축적되어서 발화점에 도달하여 결국에는 연소에 이르는 현상을 말한다. 자연발화를 일으키는 원인에는 물질의 산화열, 분해열, 흡착열, 중합열, 발효열 등이 있다.

(2) 그 밖에 이 지침에서 사용하는 용어의 정의는 특별한 규정이 있는 경우를 제외하고는 「산업안전보건법」, 같은 법 시행령, 같은 법 시행규칙 및 「산업안전보건기준에 관한 규칙」에서 정하는 바에 의한다.

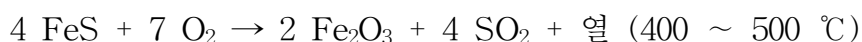
4. 황화철의 위험요인

4.1 자연발화 위험성

- (1) 건조 황화철은 공기와 순간적으로 접촉할 경우에는 격렬하게 산화반응을 일으키지만, 물과 혼합된 황화철 슬러지는 완전히 건조될 때까지 평소보다 산화시간이 길어져서 설비 외부에서는 온도의 큰 변화가 조기에 발견되지 않을 수 있다.
- (2) 황화철의 가장 중요한 자연발화 제어방식은 상시 물에 적신 상태를 유지하는 것이다. 이때, 대부분의 정유 및 석유화학 공정에서 취급 유체인 유분으로 인해 단순히 물에 잠긴 경우에는 황화철 외부 표면만 물에 젖고, 내부 황화철 알갱이에는 그대로 건조한 분진상태로 남아있을 가능성이 높다.
- (3) 반드시 황화철 분진 모두가 물에 충분히 적셔있는지에 대한 확인이 필요하다. 이는 단순히 물에 접촉된 상태가 아닌, 각 황화철 알갱이들과 물이 충분하게 혼합되어 있음을 의미하며, 이를 위해, 주기적으로 물을 계속 공급하면서 황화철 슬러지를 삽 등을 이용하여 고루고루 혼합시켜야 한다.

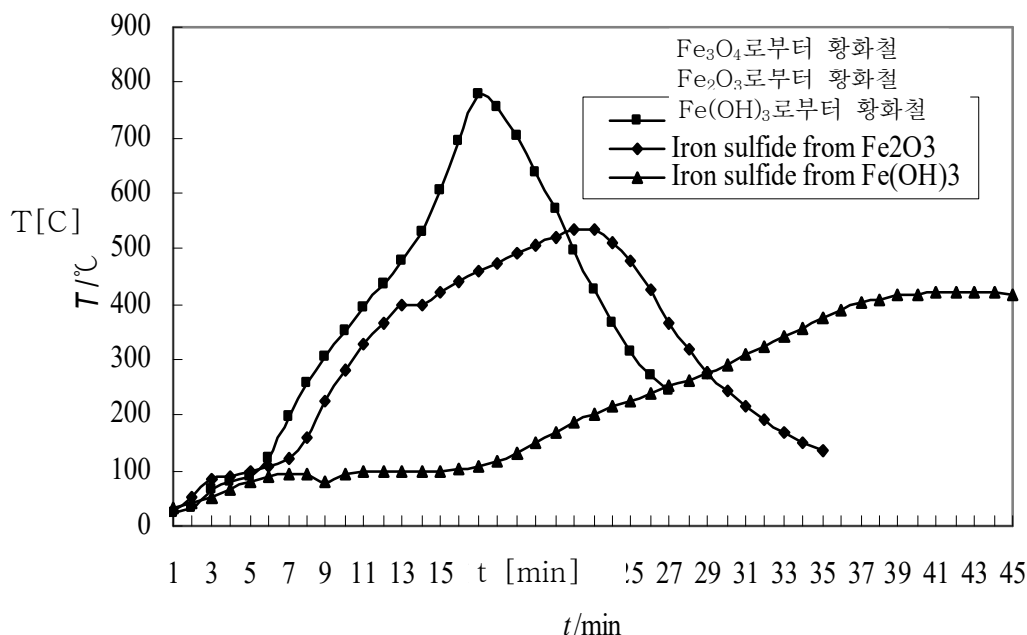
4.2 황화철의 산화반응 메커니즘

- (1) 황화철은 외부 공기(산소)에 노출되면 산화반응을 일으키며, 산화철로 변환된다. 다만, 수분이 없는 건조한 상태이어야 하며, 수분이 있는 경우에는 반응속도가 느려진다.
- (2) 산화반응은 발열 반응으로 아래와 같이 다양하게 발생되며 이때, 섬광과 열이 동시에 발생하는데, 이것은 2차적으로 인접하여 존재하는 가연성 물질의 점화원으로도 작용할 수 있다.



(3) 산화에 의한 자연발화 영향

- (가) 산화반응은 처음에는 느린 속도로 진행되면서 자연발화 전 단계를 형성하고, 황화철이 자연 발화시 화염은 관찰되지 않으며, 희색 이산화황 가스만 방출시킨다. 그러나 일반적으로 공정설비 내에서 잔여 탄화수소 물질이 발생된 열로 인하여 짙은 연기와 함께 화재나 폭발이 동시에 발생한다.
- (나) 황화철이 산소에 노출되면 황화철 반응성이 급격이 높아지면서 황화철의 황 성분이 산소와 치환되면서 급격한 열이 발생한다. 이때, 산소 농도에 비례하여 반응 속도는 더욱 빨라진다.
- (다) 황화철은 열전도율이 낮아서 산화반응으로 발생한 열을 상당 기간 보유하게 되어 황화철의 온도는 급격하게 올라가게 된다. 이로 인해 외부의 탄화수소 물질의 자연발화온도까지 도달하면서 2차 화재가 발생하게 된다.
- (라) 반응 중 발생하는 열은 황화철 반응 및 종류에 따라 아래 <그림 1>과 같이 최대 780 °C까지 도달하며, 이 온도에서는 대부분 탄화수소 물질을 자연 점화시킨다.



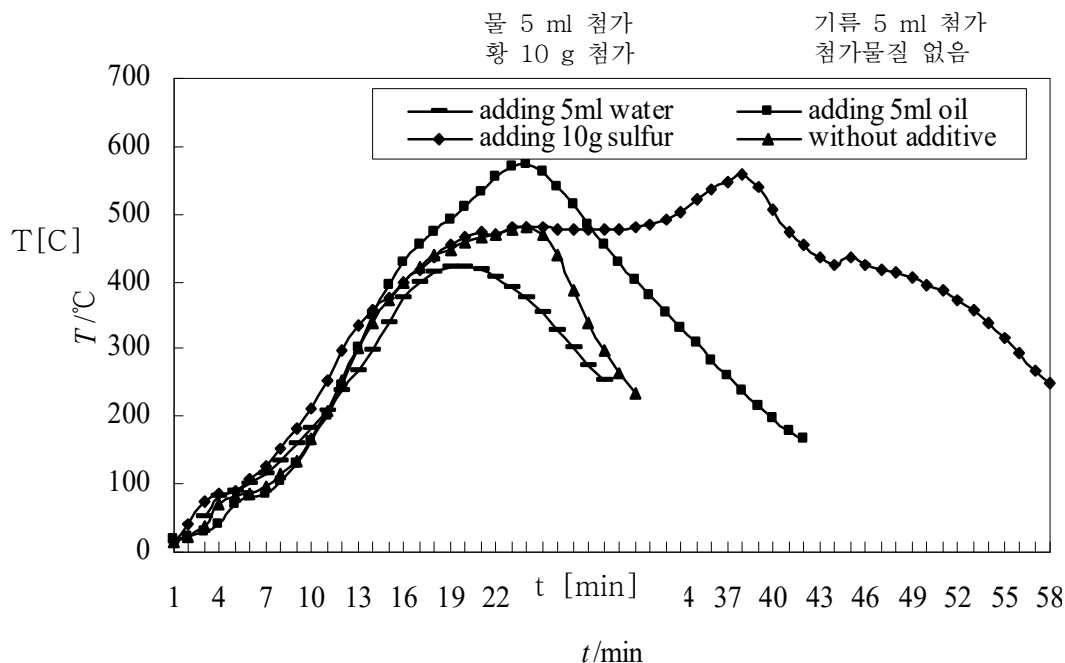
<그림 1> 황화철 종류에 따른 산화반응의 시간대별 온도 변화

(4) 첨가물질에 의한 자연발화 영향

- (가) 황화철이 다른 물질(탄화수소류, 황)과 함께 산화반응할 경우 <그림 2>와 같이 발

열온도는 상승한다. 다만, 물을 첨가할 경우에는 발열온도가 감소하는데, 이것은 물의 증발 잠열로 인해 열을 빼앗아 가기 때문이다.

(나) 소량의 물방울이 산화 반응 중인 황화철 분진에 투입될 경우에는 순간적인 물의 증발로 인해 황화철 분진이 공기 중으로 발산하면서 산소 접촉 범위가 넓어지고, 연쇄반응으로 불티 등의 점화가 발생할 수 있다. 이 현상은 인접한 다른 탄화수소류의 점화원으로 작용할 수 있으므로, 화재진화 활동 시 대량 수원의 공급이 필요한 원인이 된다.

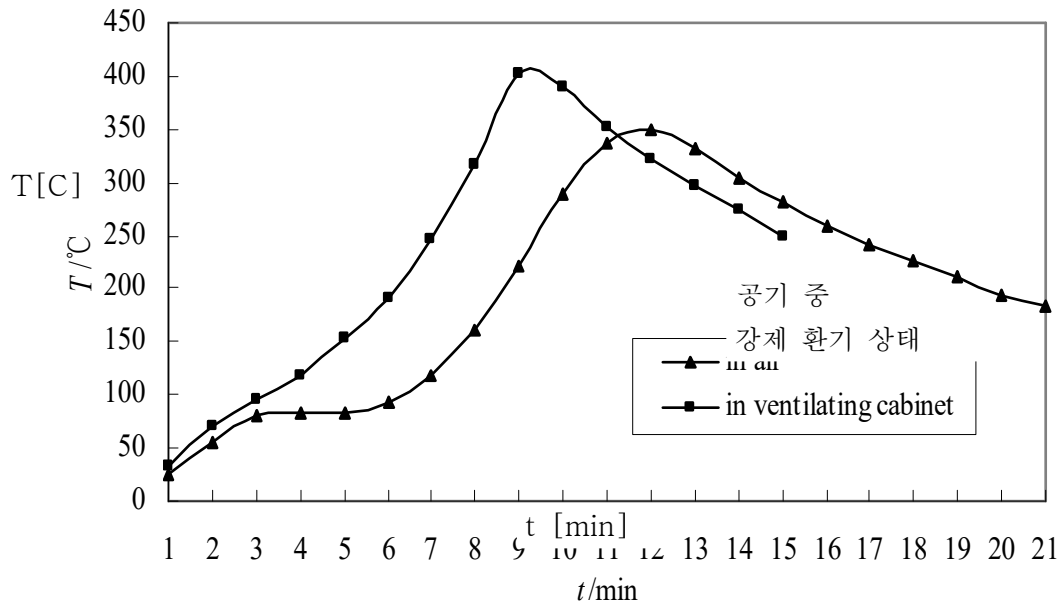


<그림 2> 첨가물질에 따른 산화반응의 시간대별 온도 변화

(5) 환기에 의한 영향

(가) <그림 3>은 공기 주입이 원활하면 황화철의 산화반응속도는 더욱 가속화되고, 온도도 이에 비례해서 올라가는 현상을 보여주고 있다.

(나) 질소나 수증기를 주입하는 경우에는 반응을 감소 또는 중지시킬 수 있으므로, 화재 제어방식 중의 하나로 사용할 수 있다. 이 방법은 현재 탑 내부 화재 발생시 질소나 수증기를 대량으로 사용할 수 있는 사업장에서 가능하다.



<그림 3> 공기 주입형태에 따른 산화반응의 시간대별 온도 변화

5. 황화철의 자연발화 안전대책

5.1 황화철의 화재발생 장소

(1) 공정설비 내부

(가) 황화철은 공정 용기, 열교환기, 증류탑, 탑, 탱크 등에서 발생하며, 일반적으로 원유의 황 성분이 높을수록 황화철 발생률이 높아진다.

(나) 정유공정 대부분의 설비에서는 황화철이 생성된다. 특히, 단(Tray), 증류탑의 펌프 배관 및 패킹 부분에서 쉽게 형성되고, 중질유 및 아스팔트(Bitumen) 탱크에서도 일반적으로 발생한다.

(다) 드럼이나 탱크보다는 황화철을 쉽게 제거하기가 어려운 단과 구조물이 내부에 설치된 탑 등에서 발생하는 경향이 있다.

① 드럼과 열교환기 내부는 많은 가연 물질과 황화철이 연소하지만, 외부에 큰 피해는 주지 않고, 국소적으로만 발생한다.

② 두께가 0.15 mm 이하인 금속판으로 된 내부 패킹은 넓은 표면으로 쉽게 열이 전도되는데, 패킹 구조는 쉽게 황화철이 쌓일 수 있기 때문에 이 부분에서 화재 발생이 빈번하다.

- ③ 이때 패킹의 넓은 표면과 각 층 사이의 고정된 공간의 랜덤 패킹(Random packing)과 단에 고착된 탄화수소의 점화원으로 작용할 수 있다.

(2) 황화철 제거 걸레 및 기타 소모품

- (가) 황화철을 제거하는데 사용한 걸레 및 기타 소모품들은 정기보수 이후에 다른 폐자재들과 같이 폐기될 경우 폐기물 처리 시에 화재가 발생할 수 있으므로, 분리수거하거나 물에 침수시켜 보관하는 것이 필요하다.
- (나) 폐기물 처리장 화재는 일반적으로 단순 화재로 인식되지만, 황화철 화재 특성상 쉽게 불이 꺼지지 않고, 폐기물 처리장이 사업장 내에 위치할 경우에는 공정지역 내 화재로 확대될 위험성도 가지고 있다.

5.2 황화철의 화재 발생시기 및 제어방법

5.2.1 공정설비 외부개방 시

- (1) 정기보수 등 용기개방 시에 산소가 황화철과 접촉하면 대부분 화재사고가 발생하며, 밀폐공간에서도 탄화수소류가 누적된 경우 점화되면서 폭발까지 이어질 수 있다.
- (2) 용기 내 침전 시 주의사항

(가) 물 침전 시 황화철 자연발화

- ① 공기가 설비 내로 유입되기 전에 충분히 물을 공급하여 황화철이 물과 혼합이 되어 있어야 한다. 이때, 황화철은 외면이 일반적으로 기름성분으로 덮혀 있는 상태로 물에 쉽게 적셔지지 않는 특징을 가지고 있다.
- ② 장기간의 공정운전으로 인해 황화철 층이 두껍게 형성되거나 다른 비반응물질에 의해 차단되었으나 그 층이 갑자기 작업 등으로 제거될 때에는 산화되지 않은 황화철 분진이 공기 중에 순간 노출되면서 자연발화화재로 이어질 수 있다.

(나) 침수방법

- ① 황화철에는 최소 2시간 이상 물을 뿌려야 하며, 이때 물의 양은 $10 \sim 15 \text{ m}^3/\text{m}^2$ 이상이어야 한다.
- ② 패킹 부위의 내부설비는 최종 확인이 이루어질 때까지 물을 계속해서 공급하여야 한다. 이때, 물 분무는 분배설비를 통해서 환류될 수 있도록 하여야 하며, 설비가 막히거나 유량이 불충분하여 충분하게 적시지 못할 위험성이 있으므로 주

의하여야 한다.

5.2.2 설비 개방 및 유지 시

(1) 용기 출입구 개방 전

(가) 절차는 탄화수소류 퍼지 및 용기 수증기 퍼지절차를 따른다.

- ① 각 패킹에는 2시간 이상 물 분무를 하여야 한다. 이때, 물의 양은 $10 \sim 15 \text{ m}^3/\text{m}^2$ 이상이어야 한다.
- ② 감압증류설비(Vacuum distillation unit)의 워시베드(Wash bed)에는 많은 양의 물 분무가 어려울 수 있다. 이때, 내부에 남아있는 코크(Coke)가 베드에 붙어서 화재가 발생할 수 있으므로, 워시베드 상부까지 물을 채워야 하며, 추가되는 하중을 사전에 검토하여야 한다.

(2) 탱크 개방청소 중

(가) 청소 중 스팀 코일을 가동하면, 탱크 바닥에 쌓여 있던 황화철이 포함된 슬러지류에서 약 175°C 이상까지 온도가 상승할 경우에 자연발화할 수 있으므로, 반드시 가동을 중지하여야 하며, 청소 중에도 항상 확인하여야 한다.

(3) 공정 휴지기 중

(가) 각 패킹 부위는 건조되는 것을 방지하기 위해 주기적으로 물 뿌리기를 실시해야 한다. 물 뿌리기 빈도는 주변 환경 조건에 따라 다르다. 그러나, 전형적으로 하루에 최소 1회씩 하며 가능하면 야간조에서 실시한다. 이때, 방법은 작업자가 물 호스로 자연스럽게 전 범위에 걸쳐 뿌리는 것으로 충분하다.

(나) 화기 작업은 실내에서 절대 수행하여서는 안 된다. 만일 화기 작업이 불가피할 경우에는 안전 및 소방 검토를 철저히 실시한 후에 진행하여야 하며, 이때 기타 금속류 화재 위험성도 동시에 포함하여 해당 지역 관리자에게 확인을 받아야 한다.

(다) 절단, 그라인딩(Grinding), 또는 용접은 절대 금지한다.

5.2.3 황화철 화재 가능 용기 출입 시

(1) 공정설비가 완전히 개방되었을 때 가스 검지는 모든 출입(검사, 수리, 청소 등)에 앞서 실시하여야 한다.

(2) 물리적인 연결(밸브 차단, 스톱 제거 등) 차단과 블라인드 처리를 통해 다른 유체의

외부 유입을 완전히 차단한다.

- (3) 이것이 어려울 경우에는 내부에 양압 처리를 하여야 하며, 밸브 차단만으로 완전한 차단이 이루어지지 않을 경우에는 출입을 금지하여야 한다.
- (4) 작업 및 출입 허가는 자격이 있는 인력에 의해 최종 확인되어야 하며, 이 때 대기 측정(산소, 독성, 탄화수소류) 후 반복적으로 외부 대기 인력에 의해서 측정해야 한다. 이외 기타 사항은 밀폐 공간 출입 절차에 따른다.

5.3 화학적 청소방법

5.3.1 적용범위

- (1) 화학 중화제는 코크가 쌓이는 모든 패킹 베드(VDU, FCC main fractionator, Coker bubble tower 등)에 사용하도록 권고하고 있다. 탑조류 화재시 잠재적으로 점화물로 작용할 수 있는 코크, 잔여 탄화수소류를 고려할 때 점화원인 황화철을 제거하는 것이 더 효과적인 안전 조치이다.
- (2) 다른 탑 및 탱크도 만일 적절한 물 뿌리기 작업이 이루어지지 않는다면, 화학적 청소가 2차적인 대안으로 제시될 수 있다. 이것은 다른 여러 공정 설비들에도 공통적으로 적용되는 사항이다. (Packed debutanizers, CDUs, Gas Plants 등)
- (3) <표 1>은 물 뿌리기와 화학적 청소(Soda ash washing)를 비교 검토한 결과를 나타낸 것이다.

5.3.2 청소절차

- (1) 화학적 청소에 대해서는 반드시 공급 회사와의 협의가 필요하다. 또한 기상 상태가 존재하는 화학적 청소 방법은 적합하지 않음을 절차상에 명시하여야 한다.
- (2) 출입 전 탑에는 반드시 40 °C 이하가 되도록 냉각해야 한다. 따라서 찬 물로 물 뿌리기를 하여야 하며, 계속해서 온도 게이지를 통해 모니터링을 하여야 한다. 만일 온도가 그 이상일 경우에는 국부적인 화재가 발생할 수 있다.

<표 1> 물 뿌리기와 화학적 청소 비교

구분	물 뿌리기	화학적 청소(Soda ash washing)
장점	저 비용으로 적용이 간편하다.	적심(Wetting)과 코팅(Coating) 효과로 물 뿌리기보다 효과가 좋다.
단점	단순 적심만 가능하고 내부 온도에 따라 계속적으로 건조될 수 있으므로 화학적 청소 방법보다 효과가 낮을 수 있다.	물 뿌리기보다 고비용이다.
적용 사례	국내 일부 정유사들은 물 뿌리기를 기본으로 하며 증류탑의 경우에는 화학적 청소 방법을 사용하고, 후단 개질 공정은 일부 황화철이 누적될 수 있는 설비에만 화학적 청소 방법을 사용하지만, 대부분은 저비용인 물 뿌리기를 선호한다.	

- (3) 화재가 발생할 경우에는 수증기나 질소로 퍼지를 바로 실시하여야 하고, 물로 바로 충수시켜서 화재를 제어하여야 한다. 수증기 퍼지는 최소 $0.4 \text{ kg/min} \cdot \text{m}^3$ 으로 공급하여야 한다.
- (4) 물 호스는 반드시 각 출입구에서 사용할 수 있어야 한다.
- (5) 상부부터 출입구를 점진적으로 개방하고, 동시에 모든 출입구를 개방하여서는 아니 된다.
- (6) 이산화황, 일산화탄소 그리고 이산화탄소 농도를 탑 및 탱크 상부에서 모니터링을 하여야 한다.

5.4 황화철 오염물 보관 및 처리

- (1) 물에 적셔진 황화철은 모두 공정 지역 외의 안전한 장소로 이동시켜 적재하여 더 이상의 피해를 주지 않도록 한다.
- (2) 절대 황화철로 오염된 폐자재들과 일반 폐자재들을 혼재하여 폐기해서는 안 된다. 항상 황화철과 황화철 오염 자재들은 분리 처리하여 화재 발생 위험성을 제거하도록 한다.

5.5 황화철 화재 소화활동

- (1) 황화철 화재는 충분한 물과 수증기 공급으로 진화하는 것이 일반적인 소화활동이다. 이는 냉각 및 질식 작용으로 화재를 제어하는 것이다.
- (2) 장시간 설비 내부 화재가 지속될 경우에는 여러 소화 방법에 대해서 관련 방재 전문가가 검토하여 진화할 수 있다.
- (3) 용기 등에서 화염이 동반된 화재가 발생한 경우 소량의 급격한 살수는 수증기를 발생시켜 수분과 접촉하지 않은 황화철 분진을 공기 중으로 부유시키면서 순간적인 화재 폭발을 불러일으킬 수 있다.
- (4) 질소 또는 수증기를 통한 질식소화방법을 선택하는 것이 더 안전할 수 있다.

<부록 1>

황화철 사고사례

사례 1. 증류탑 붕괴사고

- (1) 발생장소: 해외 메이저 정유회사 (2002년)
- (2) 작업내용: 정비 작업을 위한 공정 설비 개방
- (3) 사고내용: 증류탑(높이 75 m, 지름 9 m)에서 공정 운전 중단 후 2일이 경과한 시점에서 화염과 연기가 내부에서부터 발생하였다. 화염 진화가 실패하면서 증류탑 전체가 붕괴하였다. 사고 원인은 내부 패킹 부분에 쌓인 황화철로 결론지었다.

사례 2. 감압증류탑의 내부 화재사고

- (1) 발생장소: 해외 메이저 정유회사
- (2) 작업내용: 정비 작업을 위한 공정 설비 개방
- (3) 사고내용: 감압증류탑(VDU) 내부에서 공정 중단 중 화재가 발생하였다. 화재는 바닥부터 발생하였다. 사고 원인은 탑 내부로 공기가 유입되면서 잔여 코크에 황화철이 점화되면서 발생하였다.

사례 3. 오일 탱크 화재사고

- (1) 발생장소: 해외 메이저 정유회사
- (2) 작업내용: 유동 촉매 분해 공정(Fluid Catalyst Cracking)의 기름 탱크(Slop Oil Tank) 수리
- (3) 사고내용: 기름 탱크를 정비하기 위해 일부 탄화수소류가 존재하는 상태에서 설비 개방을 실시하였다. 이 때 정비를 위해 탱크의 질소 주입(N2 Blanket)이 중단되면서, 산소가 유입되었다. 이와 동시에 내부 황화철이 자연 발화되면서 내부의 잔여 탄화수소가 점화 및 폭발되어 화재가 40 여분간 지속되었다.

사례 4. 장기 운휴 탱크 화재사고

- (1) 발생장소: 해외 메이저 정유회사
- (2) 작업내용: 장기 운휴 중인 나프타(Naphtha) 탱크
- (3) 사고내용: 장기 운휴 중인 나프타(Naphtha) 탱크에서 잔여 황화철이 공기와 반응하며 화재가 발생하였고 탱크 내부에 일부 남아있던 나프타도 점화시켜 화재가 확대되었다.

사례 5. 감압증류타워 내부 화재사고

- (1) 발생장소: 국내 정유회사 (1998년)
- (2) 작업내용: 감압 증류탑 (VDU) 개방
- (3) 사고내용: 수증기 퍼지 이후 맨홀 개방시 공기가 내부로 유입되면서 내부에 잔존했던 황화철이 점화되어 내부에 쌓인 탄화수소 물질을 점화시켰다. 탑 내부 1,2 베드 패킹 및 데미스터(Demister) 부분이 화재로 손실되었다.

사례 6. 넥아웃드럼 화재 폭발사고

- (1) 발생장소: 국내 정유회사 (2009년)
- (2) 작업내용: 정유 공정 넥 아웃 드럼 개방 청소
- (3) 사고내용: 수증기 퍼지와 장시간의 용수 침전 이후 내부 황화철 제거 작업 중 산화 반응과 충분히 수분과 접촉되지 못한 황화철 분진이 자연발화 되면서 폭발이 발생하였다.

사례 7. 폐기물 처리장 화재사고

- (1) 발생장소: 국내 정유회사

(2) 작업내용: 설비 보수 이후 황화철 폐기물이 포함된 산업재 폐기물 처리

(3) 사고내용: 황화철이 포함된 폐기물을 다른 폐자재와 함께 처리 중 황화철의 자연발화가 다른 폐자재(목재, 걸레, 등)까지 확대되어 폐기물 처리장에서 화재가 발생하였다. 이때 피해 범위는 폐기물로만 한정되었다.