



BPA 공장의 메탄올 분리공정에서 위험성 평가 및 안전대책

우인성 · 이종희 · 이인복 · 천영우 · 박희철 · 황성민 · [†]김태옥*

인천대학교 안전공학과, *명지대학교 화학공학과

(2012년 5월 4일 투고, 2012년 6월 20일 수정, 2012년 6월 20일 채택)

Risk Assessment and Safety Measures for Methanol Separation Process in BPA Plant

In-Sung Woo · Joong-Hee Lee · In-Bok Lee · Young-Woo Chon

Hee-Chul Park · Seong-Min Hwang · [†]Tae-Ok Kim*

Department of Safety Engineering, Incheon University, Incheon 406-7, Korea

**Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea*

(Received May 4, 2012; Revised June 20, 2012; Accepted June 20, 2012)

요약

BPA 공장의 메탄올 분리공정에서 HAZOP 평가를 실시하고, 사고 시나리오로부터 화재 및 폭발 사고의 피해범위를 예측하였다. 그 결과, 화재사고의 피해범위는 50 mm 직경의 안전밸브 토출배관 파열에 의한 제트화재에서는 20 m이었고, 설비가 전파되어 플래쉬화재가 발생하는 경우에는 267 m이었다. 또한 개방공간 증기운 폭발사고의 피해범위는 토출배관 파열에서는 22 m이었고, 설비 전파인 경우에는 542 m이었다. 그리고 최악의 누출 시나리오에 대한 안전대책으로는 메탄올 분리컬럼 내부의 이상압력 상승을 감지할 수 있는 압력계를 2 out of 3 voting으로 설비 상부에 설치하여 주공급라인 상에 설치된 컨트롤밸브와 긴급차단밸브를 동시에 차단할 수 있도록 하여야 한다.

Abstract - For a methanol separation column of the BPA (Bisphenol A) plant, HAZOP (hazard and operability) assessment was performed and damage ranges were predicted from the accident scenarios for the fire and the explosion. As a result, the damage range of the jet fire was 20 m in the case of rupture of the discharge pipe (50 mm diameter) of safety valve, and that of the flash fire was 267 m in the case of catastrophic rupture. Also, the damage ranges of the unconfined vapor cloud explosion (UVCE) for the rupture of the discharge pipe and for the catastrophic rupture were 22 m and 542 m, respectively. For the worst case of release scenarios, safety measures were suggested as follows: the pressure instruments, which can detect abnormal rise of the internal pressure in the methanol separation column, should be installed by the 2 out of 3 voting method in the top section of the column. Through the detection, the instruments should simultaneously shut down the control and the emergency shut-off valves.

Key words : HAZOP (hazard and operability), risk assessment, fire and explosion accidents, safety measures, methanol separation column, BPA (Bisphenol A)

[†]주저자:kimto@mju.ac.kr

I. 서론

최근 우리나라의 화학공장은 새로운 선진 기술과 제도를 도입하여 안전관리를 실시하고 있으나, 설비의 노후와 공정의 복잡성과 같은 화학공정의 특성과 인적 오류 등의 다양한 원인으로 화재, 폭발 등의 크고 작은 중대산업사고가 매년 약 10여건이 발생되고 있다. 이와 같은 중대산업사고를 예방하기 위해서는 유사한 화학공정의 경우에도 취급하는 위험물질의 종류와 특성, 공정조건, 설비 및 안전관리 상태 등에 따라 잠재위험(potential hazard)과 사고의 특성 및 피해범위가 다르기 때문에 공정 위험성 평가(process risk assessment)를 실시하여 잠재위험을 찾아내고, 사고예방과 사고피해를 줄일 수 있는 안전관리대책을 수립하여야 한다[1].

최근 들어 국내의 화학공장에서도 정량적 위험성 평가(quantitative risk assessment, QRA)를 실시하여 사고의 피해를 최소화하기 위한 노력을 시도하고 있으며, 한국산업안전보건공단(KOSHA)에서는 화학공장의 피해 최소화 대책에 관한 기술지침[2]을 수립하여 보급하고 있다. 그러나 사업장에서는 누출 시나리오 선정 등 정량적 위험성 평가에 대한 정확한 이해가 부족하여 사고피해 최소화 대책 수립 등의 효과적인 안전관리를 하지 못하고 있다.

따라서 본 연구에서는 석유화학공장에서 대표적으로 생산하고 있는 BPA (Bisphenol A) 생산공정 중에서 공정 및 물질의 위험성이 높은 메탄올 분리공정에 대하여 위험성 평가를 실시하고, 최악의 누출 시나리오에 대한 안전대책을 제시하고자 하였다.

II. 대상공정에서 정성적 위험성 평가

2.1. 대상공정

BPA는 폴리카보네이트 수지와 에폭시 수지의 원료로 사용되는 중요한 공업화학 물질로, 산성축매하의 액체상태에서 1몰의 아세톤과 2몰의 페놀이 축합반응에 의해 생성되며, 상업적 규모의 BPA 생산 공정에서는 전통적으로 염산과 같은 강한 산성축매가 사용된다. 이때, 산성축매인 염산은 강한 부식성이 있어서 BPA 플랜트는 내부식성을 가지는 재질로 만들어야 한다. 또한 공정폐수 중에는 염산이 일부 포함되어 있기 때문에 탄산칼슘으로 중화한 후 칼슘의 침전과 생물학적 처리가 필요하다.

축합반응은 적정 온도와 압력 하에서 연속적으로 일어나며, 대표적인 BPA 생산공정의 흐름도는 Fig. 1과 같다. 이들 공정 중에서 온도와 압력을 고려하여 가장 위험하다고 판단되는 흐름은 Fig. 2와 같은

메탄올 분리컬럼의 PFD (process flow diagram)에서 탑상부 흐름으로, 온도는 약 95~100 °C이고, 압력은 820~410 kPa이며, 주성분은 아세톤, 메탄올, 물, 기타 물질로 구성되어 있다. 이때, 메탄올 분리컬럼(D-1101)은 아세톤으로부터 메탄올을 분리하기 위한 증류컬럼으로, 저장설비에서 공급되는 원료 아세톤에 포함되어 있는 메탄올은 축매 활성을 저하시키고, 공정 내에 축적되기 때문에 원료 아세톤을 반응기로 보내기 전에 제거하여야 한다.

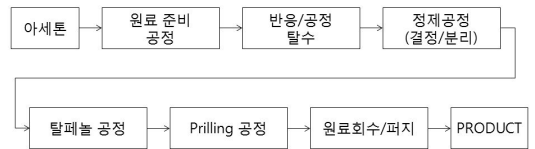


Fig. 1. Block diagram for BPA plant.

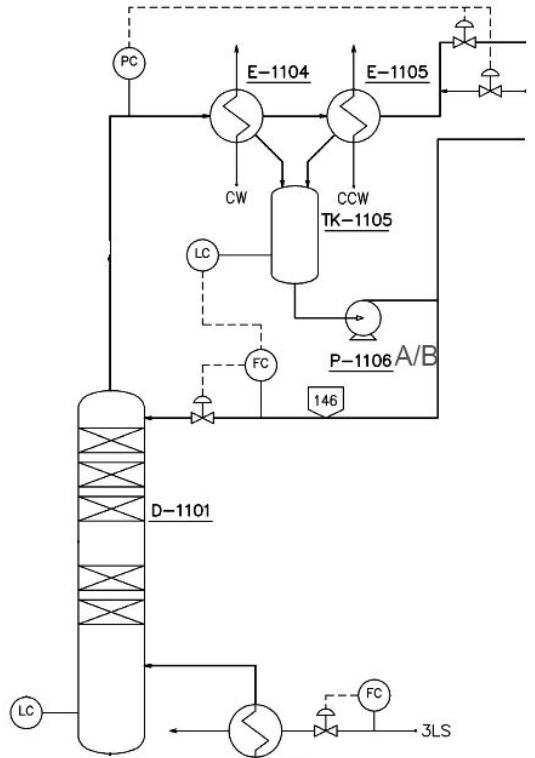


Fig. 2. Process flow diagram for the methanol removal column.

Table 1. Specifications of equipments in feed preparation section

Item no.	Facilities	Materials	Capacity(ID×H) (mm)	Pressure (MPaG)	Temperature (°C)
D-1101	Methanol removal column	Methanol Acetone	1500×30050	0.3043~0.3073	100~104
TK-xxx2	Acetone vessel	Acetone	1500×3000	0.0006	30
TK-xxx3	Recycle phenol vessel	Acetone Methanol	2500×5000	0.0006	53
TK-xx52	Phenol tank	Phenol	7800×7800	0.0005	60

Table 2. Process parameter variables and guide words for the methanol removal column

Parameter	Design variables	Guide words							
		No	Low	High	Some	Part of	As well	Reverse	Other
Flow	11,315 kg/h	○	○	○	×	×	×	×	×
Pressure	406.3 kPa	×	○	○	×	×	×	×	×
Level	-	○	○	○	×	×	×	×	×
Temperature	100 → 45 °C	×	○	○	×	×	×	×	×
Composition	Acetone: 77.3 Methanol: 20	×	○	○	×	×	×	×	×
Electricity failure	YES	×	×	×	×	×	×	×	○
Static electricity	-	×	×	×	×	×	×	×	○
Safety	-	×	×	×	×	×	×	×	○
Other	-	×	×	×	×	×	×	×	○

아세트온이 D-1101에 공급되면 D-1101 컬럼의 보일러에서 수증기를 공급하여 컬럼 상부에서 아세트온과 메탄올 혼합액이 증류되고, 정제된 아세트온은 하부에서 배출된다. 정제된 아세트온은 D-1101의 하부 펌프를 사용하여 아세트온 예열기를 통과하여 반응기로 보내진다. 그리고 증류된 증기는 D-1101의 응축기에서 45°C로 냉각되어 응축되고, D-1101 환류용기(reflux vessel)에 저장된다. 이때, 환류액은 PLO (purge light oil)로, 일부는 D-1101의 하부 펌프에 의해 열교환기를 거쳐 PLO 저장탱크로 보내지고, PLO는 펌핑되어 저장설비로 보내진다.

메탄올 분리공정의 주요 설비와 운전 및 설계 조건은 Table 1과 같다.

2.2. 메탄올 분리컬럼에서 정성적 위험성 평가

메탄올 분리컬럼은 BPA 생산공정 중에서 공정의 운전 온도 및 압력이 가장 위험하다고 판단될 뿐만

아니라 유해·위험물인 아세트온, 메탄올 및 이소프로필 페놀을 취급하는 장치이기 때문에 D-1101을 대상으로 정성적 위험성 평가를 실시하여 잠재위험을 파악하였다. 그리고 도출된 결과를 바탕으로 위험도가 높은 구간에 대하여 공정의 안전성 향상을 위한 개선사항을 제시하였다.

이를 위해 먼저 D-1101 컬럼의 위험을 분석하기 위하여 우선 공정안전자료(process safety information)로부터 컬럼의 운전 및 설계, 제작 등과 관련된 사양(specification)을 검토하였다. 또한 정량적 위험성 평가를 수행하기에 앞서 대상공정의 잠재위험을 찾아내기 위해서는 다양한 종류의 정성적 위험성 평가방법이 사용되고 있는데, 본 연구에서는 가장 널리 사용되는 방법인 HAZOP (hazard and operability) 평가기법[3]을 사용하였다. 이때, 각 공정변수는 Table 2와 같으며, 대표적인 HAZOP 결과는 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Typical HAZOP execution report for the methanol removal column

No.	Deviation	Causes	Consequences	Safeguards	F	L	Risk rank	Recommendations
1	NO/LOW FLOW	1 PV-1126 CLOSE	1 D-1101 압력감소 및 운전 중단 2 TK-1105 LOW LEVEL	1 FT/FC-1126 2 PT/PI-1122, 1123 3 LG-1103	4	4	5	
		2 FV-1124 CLOSE	1 D-1101 MEOH 회수율 불량 2 D-1101 온도 증가 및 압력 상승	1 FT/FC-1124 2 PT/PI-1122, 1123 3 LT/LC-1123 4 LG-1103	4	4	5	
5	HIGH PRESSURE	1 E-1103 TUBE RUPTURE	1 D-1101 내부 스티뮴유입으로 온도상승에 의한 VAPOR 발생 급증 및 압력 상승 2 PROCESS SHUT-DOWN 가능 3 D-1101/E-1103 DAMAGE	1 PSV-1105 2 XV-1101V/V SHUT-OFF INTERLOCK 3 FT/FC-1126 4 PT/PI-1122, 1123 5 TE/TI-1125	4	1	4	
6	HIGH TEMPERATURE	1 COOLING WATER SUPPLY MANUAL V/V CLOSE	1 MEOH VAPOR CONDENSATE 실패 2 시스템 압력 상승 3 TK-1105 액위 감소	1 PSV-1107 2 BUTTERFLY TYPE V/V 3 V/V LOCK OPEN 관리 4 PT/PI-1122, 1123 5 LT/LC-1123 6 TE/TI-1125	4	1	4	
7	ELECTRICITY FAILURE	1 한전사고로 전력공급 중단 2 낙뢰사고로 전력차단	1 냉각수 공급펌프 가동 중단으로 D-1101에서 발생된 MEOH 가스 응축 실패 2 VAPOR 발생량 처리 불가로 시스템 압력상승 3 PROCESS SHUT-DOWN	1 XV-1101V/V SHUT-OFF INTERLOCK 2 FT/FC-1126 3 LT/LC-1123 4 PT/PI-1122, 1123 5 TE/TI-1125 6 PSV-1105	3	1	3	안전밸브 용량의 적정성을 재검토하고, 과압발생으로 인한 피해를 정량적으로 평가하여 사고 최소화대책을 마련하여야 함.

2.3. 최악의 누출사고 시나리오에 대한 안전 대책

D-1101 컬럼의 운전 및 설계 사양, PFD의 공정조건 및 P&ID로부터 얻은 잠재위험과 최악의 시나리오(worst case scenario)[4]에 대한 안전대책을 수립하였다. 이를 위해 공정 위험성 평가를 실시한 결과, D-1101 컬럼에서 위험하다고 판단되는 잠재위험은 전원 차단 또는 제어밸브 고장에 의한 밸브 잠김, 운전자 실수에 의한 수동밸브의 잠김 배관의 막힘(plu-

gging) 등이 있으나 한국전력으로부터 전원공급의 차단이 가장 심각한 잠재위험이었다. 이 경우에는 분리컬럼의 상부에 연결된 벤트가스 응축기에도 냉각수 공급이 중단되는 현상까지 동시에 발생하는 문제가 있기 때문에 현재 상태에서 사고가 발생하는 경우 설계에 반영되어 있는 플레어 스택의 용량으로는 충분히 처리할 수 없는 문제가 발생할 수밖에 없다. 따라서 D-1101 컬럼에 공급되는 냉각수 공급중단 시에는 설비의 압력상승이 예상되므로, 안전대책으

로는 이를 감지할 수 있는 압력계를 2 out of 3 voting으로 설비 상부에 설치하여 주공급라인 상에 설치된 컨트롤밸브와 긴급차단밸브를 동시에 차단할 수 있도록 하여야 한다. 즉, 압력계의 지시값이 자동 차단 설정압력 이상으로 압력이 상승할 경우에는 압력계에서 전송된 신호를 SIS (safety instrumented system)에서 ESD (emergency shutdown system)라는 trip 신호를 발생시키고, 이 trip 신호는 programmable logic solver (PLC : 2 out of 3 voting)로 전달되는 것이 가능하여 설비로 공급되는 주공급라인 상에 설치된 컨트롤밸브와 긴급차단밸브를 동시에 차단하는 것이 가능하게 된다.

III. 메탄올 누출사고의 영향평가

메탄올 분리컬럼(D-1101)에서 메탄올 증기의 누출 및 전파로 인한 화재 및 폭발 사고의 피해영향을 예측하기 위하여 일반적으로 많이 사용되고 있는 상용프로그램인 DNV사의 PHAST(Ver. 6.531)[5]를 사용하였다. 이때, 컬럼의 실제 운전압력인 3 barG와 104 °C의 운전온도에서 운전중 사고가 발생하는 것으로 가정하였고, 대기조건으로 바람속도는 1.5 m/s이고, 대기안정도(atmospheric stability)는 F로 가정하였다. 그리고 최악의 누출 시나리오와 누출공의 선정은 한국산업안전보건공단의 기술지침(KOSHA Code)[4,6]에 따라 설비 전파, 50 mm(2인치) 직경의 안전밸브 토출배관 파열과 5 mm 크기의 핀홀(pin hole)이 발생되는 것으로 가정하였다.

3.1. 메탄올 증기의 농도분포

D-1101 분리컬럼에서 누출이 발생되면 개방공간에서는 제트화재(jet fire) 또는 플래쉬화재(flash fire)가 발생되고, 밀폐된 공간에서는 증기운 폭발(vapor cloud explosion, VCE) 또는 비등액체 팽창증기 폭발(boiling liquid expanding vapor explosion, BLEVE)이 발생된다. 특히, 개방공간에서 메탄올이 누출될 경우에는 메탄올이 공기보다 약간 무겁기 때문에 쉽게 분산되지 않고, 체류하여 폭발하한계(lower explosion limit, LEL) 농도에 빠르게 도달할 수 있다.

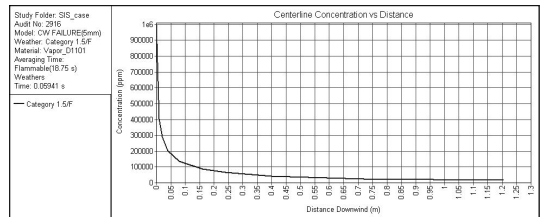
Fig. 3은 분리컬럼에서 5 mm의 핀홀 발생과 50 mm 직경의 안전밸브 토출배관이 파열되거나 설비 전파(catastrophic rupture)가 일어나는 경우에 바람의 방향을 고려한 혼합물의 농도분포를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 핀홀 발생과 토출배관 파열에서는 누출원에서부터 각각 150 cm와 2 m의 거리까지 농도가 급격하게 감소하였으나, 설비 전파가 발생되는 경우에는 누출원에서부터 48 m의 거리까지

농도가 분포되었다. 이와 같이 누출공의 크기가 작을수록 누출속도가 낮아서 혼합가스는 누출과 동시에 공기 중에 분산되어 짧은 거리까지 농도가 분포하지만, 누출공의 크기가 클수록 혼합물의 운동에너지와 누출속도에 의해 분산되는 거리가 멀어지는 것으로 나타났다.

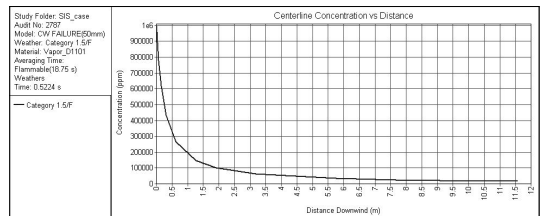
3.2. 화재 및 폭발 사고의 영향평가

대상공정에서 메탄올 혼합가스가 누출 시 가장 위험한 사고로는 화재와 개방공간 증기운 폭발(unconfined vapor cloud explosion, UVCE)이 발생되는 경우를 고려하였다. 이때, 화재에 의한 피해 예측은 사람이나 시설물에 전달되는 복사열량(radiation intensity)의 세기를 토대로 산출하고, 폭발에 의한 피해 예측은 사람이나 시설물에 전달되는 폭발압력의 세기(pressure intensity), 즉 과압(overpressure)을 산출하게 된다[7].

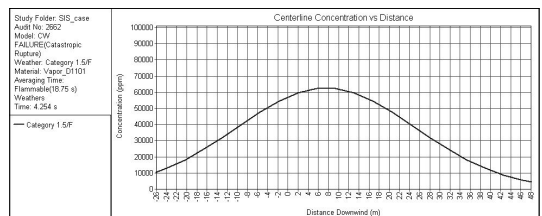
Fig. 4는 메탄올 분리컬럼에서 5 mm의 핀홀이 발



(a) Pin hole

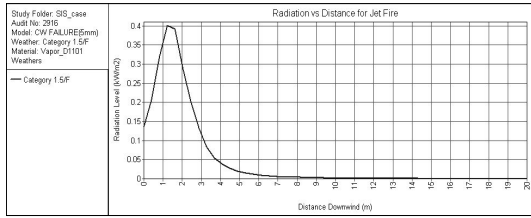


(b) Discharge pipe of the safety valve

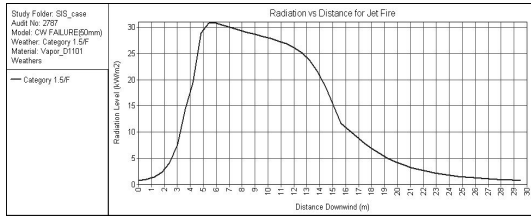


(c) Catastrophic rupture

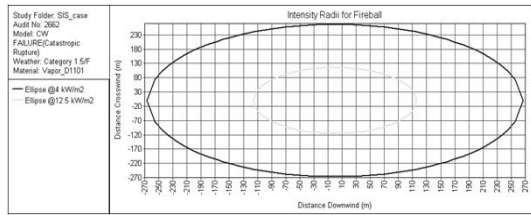
Fig. 3. Concentration distributions of methanol vapor for distance downwind with column at various release sources.



(a) Pin hole (jet fire)



(b) Discharge pipe of the safety valve (jet fire)



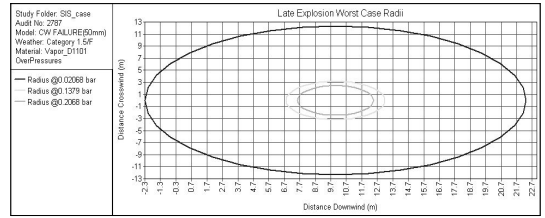
(c) Catastrophic rupture (flash fire)

Fig. 4. Thermal radiation distributions for the fire accidents at various release sources.

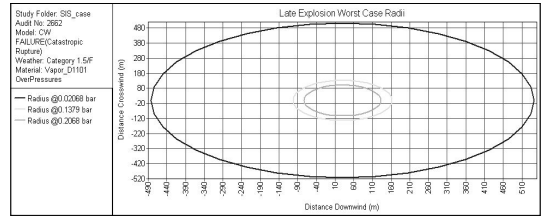
생되거나 50 mm 직경의 토출배관이 파열하여 제트 화재가 발생하는 경우와 설비가 전파되어 플래쉬화재가 발생하는 경우의 복사열 분포를 나타낸 그림이다. 그림에서 핀홀이 발생하는 경우에는 약 1 m에서 0.4 kW/m²의 최대 복사열을 나타내었고, 토출배관 파열에서는 약 6 m에서 최대 복사열이 31 kW/m²을 나타내어 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났다.

따라서 20초 이상 위험장소에서 노출될 경우 인체에 2도 화상 발생 가능성(복사열이 4 kW/m² 기준)이 있는 화재사고의 피해범위는 50 mm 직경의 토출배관이 파열하여 제트화재가 발생하는 경우에는 20 m이었고, 설비가 전파되어 플래쉬화재가 발생하는 경우에는 267 m이었다.

Fig. 5는 D-1101 컬럼에서 50 mm 직경의 토출배관이 파열되거나 컬럼이 전파되어 UVCE 사고가 발생하는 경우에 바람의 방향을 고려한 과압분포를 나타낸 것이다. 이때, 5 mm의 핀홀에서는 누출속도가 느리고, 분산이 잘 이루어져서 누출원 부근에서는 인화성 가스의 체류량이 작아서 폭발이 발생되지는



(a) Discharge pipe of the safety valve



(b) Catastrophic rupture

Fig. 5. Overpressure distributions for the UVCE accidents at various release sources.

Table 4. Damage ranges for the fire and explosion accidents at various release sources in the methanol separation column.

Accident	Release source (-)	Release hole diameter (mm)	Damage range (m)
Jet fire	Pin hole	5	-
	Discharge pipe of the safety valve	50	20 ^{a)}
Flash fire	Catastrophic rupture	Rupture	267 ^{a)}
UVCE	Pin hole	5	-
	Discharge pipe of the safety valve	50	13 ^{b)}
	Catastrophic rupture	Rupture	567 ^{b)}

^{a)} Distance from the release source at radiation intensity = 4 kW/m²

^{b)} Distance from the release source at overpressure = 0.02 bar

않는 것으로 나타났다. 그러나 토출배관 파열에서는 13 m의 반경에 이르기까지 0.02 bar의 폭발압력이 발생하였고, 설비 전파에서는 590 m의 반경에 이르기까지 폭발압력이 영향을 미치는 것으로 나타났다.

따라서 개방공간 증기운 폭발에 의해 유리창이 10 % 정도가 파손이 가능한 피해범위(0.02 bar의 폭발과압 기준)는 토출배관 파열에서는 약 22 m이었고,

설비 전파인 경우에는 약 542 m이었다.

이상과 같이 BTA 공장의 메탄올 분리공정에서 화재 및 폭발 사고의 피해범위를 예측한 결과를 요약하면 Table 4와 같으며, 이 결과는 비상조치계획 등의 안전대책을 수립하는데 필요한 자료로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

IV. 결 론

BPA 공장의 메탄올 분리공정에서 정성적 위험성 평가를 실시하고, 최악의 사고 시나리오인 전원공급 중단에 의한 냉각수 공급 실패시 분리컬럼 내부의 이상 압력상승에 의해 화재 및 폭발 사고가 발생하는 경우에 사고의 피해범위를 예측하였다. 그 결과, 화재사고에 의해 20초 이상 위험장소에서 노출될 경우 인체에 2도 화상의 발생 가능성(4 kW/m^2 의 복사열 기준)이 있는 피해범위는 50 mm 직경의 토출배관 파열에 의해 제트화재가 발생하는 경우에는 20 m이었고, 설비가 전파되어 플래쉬화재가 발생하는 경우에는 267 m이었다. 또한 개방공간 증기운 폭발에 의해 유리창이 10 % 정도가 파손이 가능한 피해범위(0.02 bar의 폭발과압 기준)는 토출배관 파열에서는 22 m이었고, 설비 전파인 경우에는 542 m이었다.

최악의 누출 시나리오에 대한 안전대책으로는 메탄올 분리컬럼 내부의 이상압력 상승을 감지할 수

있는 압력계를 2 out of 3 voting으로 설비 상부에 설치하여 주공급라인 상에 설치된 컨트롤밸브와 긴급 차단밸브를 동시에 차단할 수 있도록 하여야 한다.

참고문헌

- [1] CCPS, *Guidelines for Technical Management of Chemical Process Safety*, CCPS for American Institute of Chemical Engineers, (1989)
- [2] 한국산업안전보건공단, *화학공장의 피해 최소화 대책에 관한 기술지침*, 8-28, (1993)
- [3] KOSHA CODE P-2, *연속공정의 위험과 운전분석 (HAZOP) 기법에 관한 기술지침*, 한국산업안전보건공단, (2008)
- [4] KOSHA CODE P-37, *최악의 누출시나리오 선정지침*, 한국산업안전보건공단, (2004)
- [5] DNV Software, *The risk management tool Phast (Process Hazard Analysis Software Tool)*, Ver. 6.531, www.dnv.com/software
- [6] KOSHA CODE P-42, *화학공장의 피해최소화대책에 관한 기술지침*, 한국산업안전보건공단, (2006)
- [7] CCPS, *Guideline for Chemical Process Quantitative Risk Analysis*, Second Edition, CCPS for American Institute of Chemical Engineers, pp. 661~670, (2001)