

회분식 공정에서 스플래쉬 필링(Splash Filling) 작업으로 인한 화재 · 폭발 사고 예방대책에 관한 연구

김상령 · 이대준 · 김정덕 · 김상길 · 양원백* · †임종국**

한국교통대학교 안전공학과 박사과정, *승실사이버대학교 산업안전공학과 교수,

**한국교통대학교 안전공학화 교수

(2020년 3월 18일 접수, 2020년 6월 13일 수정, 2020년 6월 14일 채택)

A Study on the Prevention Measures against Fire and Explosion Accidents during Splash Filling in Batch Process

Sang Ryung Kim · Dae Jun Lee · Jung Duk Kim

Sang Gil Kim · Won Baek Yang* · †Jong Guk Rhim

Dept. of Safety Engineering, Korea National University of Trans. Chungju 27469, Korea

*Dept. of Industrial Safety Engineering, Soongsil Cyber Univ. Seoul 06878, Korea

(Received March 18, 2020; Revised June 13, 2020; Accepted June 14, 2020)

요 약

일반적으로 인화성 액체를 사용하여 제품을 만들어 내는 회분식 반응 공정에서는 작업 후 반응기 세척 (Cleaning) 시 제품 생산을 위해 사용되는 원료인 인화성 액체를 일정압력으로 분사하여 반응기 벽면 등을 세척하는 스플래쉬 필링(Splash Filling) 형태의 작업 방법을 적용한다. 이러한 작업과정에서 인화성 액체의 미스트 등이 발생하여 폭발하한계가 낮아지며 유동대전, 충돌대전, 분출대전과 같이 여러 형태의 복합 대전에 따른 방전현상으로 화재 · 폭발이 발생할 수 있다. 따라서 최근의 사고사례를 바탕으로 회분식 공정에서 톨루엔을 통한 스플래쉬 필링 (Splash Filling) 형태의 작업 시 위험성을 파악하고 당량법을 이용한 폭발영향분석을 수행하여 사고결과를 분석하여 이러한 사고를 예방하기 위한 상시적 불활성화, 세척 방법 개선, 탄탈럼 사용 등의 예방대책을 제시하고자 한다.

Abstract - In general, in a batch reaction process in which products are made using flammable liquids, splash filling is used to clean the walls of the reactor by spraying flammable liquids, which are raw materials used for product, during cleaning of the reactor after work. During this process, mist of flammable liquid is generated, the lower limit of explosion is lowered, and fire · explosion may occur due to discharges caused by various types of complex charges, such as flow charge, collision charge, and ejection charge. Therefore, based on the recent accident case, to identify the risk when working in the form of splash filling with toluene in a batch process and perform an explosion impact analysis using the TNT equivalent method. After that, we will analyze the accident results and suggest preventive measures such as constant purge system, improvement of cleaning method, and use of tantalum to prevent such accident.

Key words : splash filling, cleaning

†Corresponding author: jkrhim@ut.ac.kr

Copyright © 2020 by The Korean Institute of Gas

I. 서론

1.1 연구배경

제약, 도료, 수지를 생산하기 위한 회분식 공정에서는 인화성 액체를 사용하여 여러 단계의 반응과정을 거친 후 다른 성질의 물질(또는 제품)을 생산하게 된다.

이때 운전 중에 발생될 수 있는 사고를 예방하기 위하여 BPCS (Basic Process Control System) 및 ESD (Emergency Shutdown System)를 갖추고 있다[1]. 또한 산업안전보건기준에 관한 규칙을 통해 발열반응이 일어나는 반응기의 경우 압력계 등 Local 계기의 설치, 경보 시스템, 긴급차단장치, 비상전원 공급 장치 등 다각도로 운전 시 이상반응에 대한 안전 대책을 확보하고 있다. 하지만, 최근의 사고사례를 살펴보면 정상 운전 시 발생할 수 있는 반응열 제어 실패, 폭주 반응의 발생 보다는 작업 전 세척, 작업 전 물질투입, 작업 중 물질투입, 작업 후 세척 등 회분식 반응기의 준비단계 및 물질투입 단계에서 사고가 다수 발생하고 있음을 알 수 있다. 따라서 이상반응인 반응열 제거 실패로 인한 폭주반응 뿐 아니라 작업 전 준비, 물질투입, 세척 단계에서도 충분한 안전대책이 필요하다고 할 수 있다[2].

1.2 사고개요

2019년 00사업장에서 인화성 액체를 원료로 제품을 만드는 회분식 반응기(직경 약 2m, 높이 약 1.5m의 글라스 라이닝된 반응기)의 내부 벽면 등에 남아 있는 원료 및 부산물을 세척하기 위해 원료와 유사한 인화성 액체인 톨루엔(유사물질)을 투입하여 세척작업을 실시하던 도중 화재·폭발이 발생하여 건물 유리창이 깨지고 여러 층이 전소되는 사고가 발생하였다.

1.3 연구목적

일반적으로 반응기 내부를 세척하기 위해서는 펌프를 사용하여 일정압력으로 벽면 등을 세척하는 스플래쉬 필링(Splash Filling) 형태의 작업 방법을 사용하게 되는데, 이 경우 인화성 액체의 미스트 등이 발생하여 폭발하한계가 낮아질 뿐 아니라 유동대전, 충돌대전, 분출대전과 같이 여러 형태의 대전이 발생하여 방전현상으로 사고가 발생할 수 있다. 이러한 사실을 기본으로 제약, 반도체 제조공정에서 주로 사용하는 인화성 액체를 이용한 세척 작업이 가진 위험성을 분석해보고 이를 예방하기 위한 예방대책을 알아보고자 한다.

II. 사고 원인 분석

2.1. 스플래쉬 필링의 정의

스플래쉬 필링은 인화성 액체를 용기에 채울 때 액체가 튀기는 현상이 발생할 수 있는 충전방식을 말한다[3]. 액체가 벽면에 분사되면 인화성 액체의 증기, 미스트가 발생하게 되는데 미스트가 발생한다는 것은 인화성 액체가 액적형태로 되어 표면적이 넓어짐을 의미하므로 결과적으로 미스트 뿐 아니라 외부온도에 따라 증기가 함께 공존하는 형태가 되는 것으로 해석할 수 있다. 즉 인화성 액체인 톨루엔 사용 시 반응기 내부에는 톨루엔 액체와 미스트가 동시에 발현할 수 있음을 의미한다.

2.2. 사고 사례

국내외 스플래쉬 필링 또는 미스트 형태의 작업 중 발생한 사고사례를 Table. 1에 정리하였다. 일반적으로 인화성 미스트와 인화성 액체의 증기가 혼재하며 공기와 폭발범위를 이루고 여러 대전 현상으로 인한 방전에너지가 점화원이 되어 사고가 발생하는 경우가 많다.

2.3. 사고 원인 분석

(1) 인화성 액체의 증기, 미스트 발생

사고발생 물질과 유사한 톨루엔은 인화점이 4 °C 인 물질로서 반응기 내부를 스플래쉬 필링 작업 방법

Table 1. Accident case

발생 일시	장소	피해	사고 내용
1 2016년	충남 소재	2명 부상	분말 원료 투입 시 인화성 액체의 증기와 폭발범위를 이루고 정전기로 인한 화재·폭발
2 2016년	경기도 소재	1명 부상	원료 투입 시 인화성 액체의 증기와 폭발범위를 이루고 근로자와 반응기와의 전위차에 의한 화재·폭발
3 2007년	미국 아이오와 주	2명 부상	300갤런 크기의 휴대용 금속 저장탱크에 유기용제인 에틸아세테이트를 저장하던 도중 스플래쉬 필링 작업으로 인한 대전 전하 축적에 따른 방전으로 화재·폭발 [4].
4 2015년	영국 번스필드	43명 부상	파이프라인을 통해 탱크로 제품을 이송 중 액위계와 충전제어시스템 불량으로 인화성 액체가 누출되어 VCE 발생

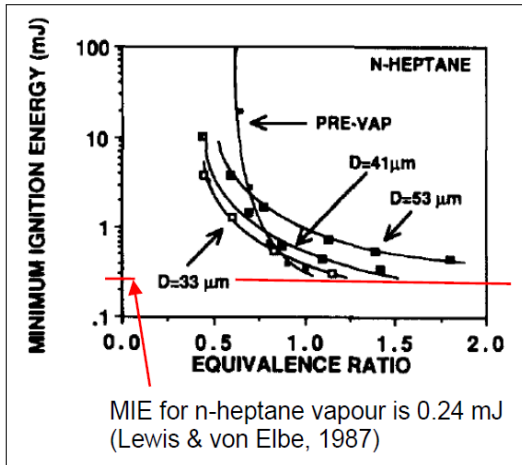


Fig. 1. MIE for monodisperse sprays on-heptane.

으로 세척하면 인화성 액체의 증기 및 미스트가 발생하여 폭발한계 내에 존재할 가능성이 매우 크다.

(2) 최소점화에너지 및 폭발하한계의 변화

RR-980에 따르면 미스트 크기가 10 μm 에서 30 μm 사이일 때 미스트 외면 화염의 주름이 충분히 생성될 수 있고 이에 따른 표면적 증가로 외부에서 에너지가 전달되었을 때 미스트를 빠르게 기화시킬 수 있기 때문에 점화에너지가 최소화된다고 기술되어 있. 일반적으로 미스트를 기화하기 위해서는 인화성가스를 연소시키기 위한 에너지보다 큰 점화에너지가 필요하지만 Fig. 1과 같이 미스트 크기와 공기와의 혼합비에 따라 점화에너지가 더 작아지는 경우도 존재한다 [5]. 사고 발생 물질과 유사한 톨루엔의 최소점화에너지는 0.24mJ 로서 인화성 액체 중에서도 특히 낮은데, 이는 세척 작업 시 작은 에너지로도 충분히 화재·폭발이 가능하다는 것을 의미한다.

(3) 공기의 유입

회분식 반응기 세척 목적으로 인화성 액체인 톨루엔 등을 투입할 경우에는 맨홀을 개방해야 하므로 공기가 유입되어 화재의 3요소 중 하나인 산소가 반응기 내부에 존재할 수 있다.

(4) 반응기 내부 글라스 라이닝으로 인한 정전기 축적

제약, 반도체 중간재료 등을 만들어 내는 회분식 공정은 특성 상 반응기 내부를 스테인리스 또는 탄소강을 사용하는 경우 오염으로 인한 제품 불량 가능성이 있어 글라스 라이닝을 실시한다. 이러한 반응기 내부에서 스플래쉬 필링 방식으로 세척작업을 실시하면



Fig. 2. Earthing Resistance (Glass Lined).

발생된 정전기가 해소되지 못하고 계속 축적이 된다. Fig. 2는 글라스 라이닝되어 있는 설비 내부의 저항을 측정된 결과이며, 무한대(∞)의 저항수치는 정전기가 발생되면 축적될 수밖에 없는 구조임을 설명하고 있다.

(5) 스플래쉬 필링으로 인한 정전기 대전 및 방전

톨루엔과 같은 비도전성 유체가 세척을 목적으로 반응기 벽면에 부딪힐 때 작업자의 조작에 따라 유체가 이동되며, 배관의 노즐에서 빠른 속도로 분사될 때 소멸되는 정전기 보다 생성되는 속도가 빨라 정전기가 축적될 수 있다. 또한 벽과의 마찰 및 충돌, 입자간 충돌에 따라 정전기가 생성될 수 있다. NFPA 77에 의하면 스플래쉬 필링과 같이 미스트 형태로 인화성 액체가 분무하면 500,000개의 원자 각각 마다 정전기가 발생될 수 있는 것으로 기술되어 있다[6].

이렇게 대전되어 있는 정전기는 작업자가 설비 주변에 접촉되면서 방전이 되는 인체방전 또는 주변 금속(예를 들면 맨홀)을 통해 대전된 정전기가 공기 절연을 깨고 자체 방전되어 화재·폭발이 발생할 수 있다.

III. 사고결과 분석

3.1 폭발압력 추정

사고 발생 설비에서 약 25 m 이격되어 있는 유리창 파손(약 3.5 ~ 7kPa)을 근거로 하여 계산식(1)을 통해 환산거리를 구하고 Fig. 3의 환산거리에 따른 과압 발

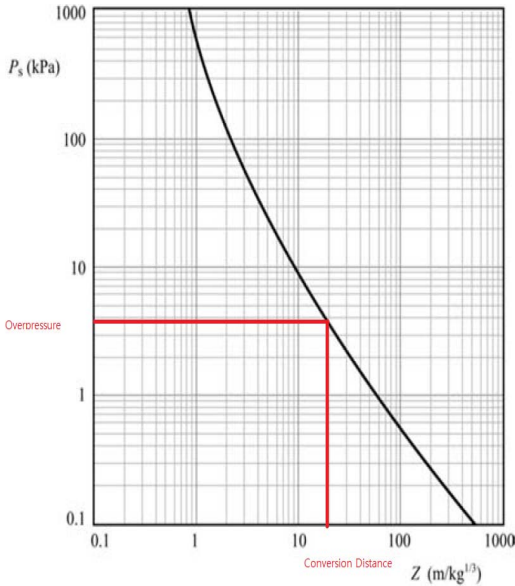


Fig. 3. TNT overpressure curve[7].

생 그래프를 기준으로 TNT 당량이 1.6kg 임을 확인하였다[7]. 단, 사고 발생의 결과로 건물이 전소되어 실제 과압으로 인한 파괴인지 화재로 인한 파괴인지는 명확히 할 수 없으나 보수적인 관점에서 과압에 의한 파괴로 판단하고 계산을 실시하였다.

$$Z_G = \frac{R_G}{W^{1/3}} \quad (1)$$

여기서,

Z_G : 환산거리 ($m/kg^{1/3}$)
 R_G : 사고지점으로 부터 거리 (m)
 W : TNT 당량 (kg)

3.2 폭발에 관여한 톨루엔의 양 검토

TNT 당량(1.6kg)을 근거로 하여 사고 시 누출된 톨루엔의 양을 식(2)을 통해 검토한 결과 약 17.6kg 이 폭발 사고에 관여했을 것으로 계산되었다. 단, 실험적 폭발 효율의 경우 TNT 당량식의 경우 0.01~0.1로 제시되어 있어 이를 명확히 하기는 상당히 어려운데, 사고가 발생한 설비 근처에 효율을 증가시킬 수 있는 특별한 장애물이 없었다는 점을 근거로 효율을 0.01로 가정하였다.

$$W_{TNT} = \frac{\eta H_c W_c}{H_{cTNT}} \quad (2)$$

여기서,

W_{TNT} = TNT 상당량(kg)
 η = 실험적 폭발효율 (0.01 적용)
 H_c = 톨루엔의 연소열 (42.54KJ/g)
 W_c = 누출된 톨루엔의 질량 (kg)
 H_{cTNT} = TNT의 연소열 (4,680KJ/kg)

IV. 예방 대책

4.1. 세척작업 전, 후 상시적 불활성화

반응을 통하여 원료인 인화성 액체가 제품이 된 후 내부 퍼지를 실시하지 않으면, 톨루엔 등 유기용제로 세척할 시 내부에 존재하는 인화성 액체의 증기가 가연물이 되어 화재·폭발이 발생할 수 있다. 따라서 작업 전, 후에는 반응기 내부의 인화성 증기를 제거하기 위해 퍼지가 필수적이다. 직경 2m, 높이 1.5m 와 같이 작은 크기의 반응기를 불활성화 하는 일반적인 방법은 스위프 퍼지와 압력 퍼지가 있다.

(1) 스위프 퍼지는 한 개구부로부터 불활성 가스를 가하고, 다른 개구부로부터 혼합가스를 배출시키는 방법으로 불활성가스(N₂) 배관과 배기 배관을 통해 이루어진다. 필요한 질소의 부피는 식(3)으로 나타낼 수 있는데, 예를 들어 반응기 내의 최종 산소농도를 0.1%로 가정하고, 반응기 내로 공급되는 산소 농도는 불활성 가스 100%로서 0으로 적용하게 되면, 결과적으로 25m³의 계산 값이 도출된다.[8].

$$Q_v t = Vn \left(\frac{C_1 - C_0}{C_2 - C_0} \right) \quad (3)$$

여기서,

V = 반응기 부피(4.7m³)
 Q_v = 부피유량
 t = 시간
 C_1 = 반응기 초기 산소농도(0.21%)
 C_2 = 감소시키고자 하는 산소농도(0.1%)
 C_0 = 반응기 내로 공급되는 산소 농도(0%)

(2) 압력퍼지는 반응기의 모든 밸브를 닫은 후 불활성가스를 흘려 일정 압력이 되면 배기 배관 등으로 배출하여 해소하는 식으로 진행되는 것을 말하는데 퍼

지시간이 짧다는 장점이 있다. 퍼지 횟수는 식(4)로 적용할 수 있다[9]. 여기서, 질소를 0.1MPag 로 공급하는 것으로 가정하여 계산하였으며, 반응기 내의 최종 산소농도는 0.1%로 가정하였다. 계산식을 근거로 양변에 자연로그 ln 을 취해 Cycle 수 j 를 계산할 수 있는데, 결과적으로 6.9회의 Cycle 이 계산된다. 이는 최소 7회의 퍼지가 필요하다는 의미이므로 반응기 크기 (4.7m³)를 고려하여 유량 및 시간을 선정해야 한다.

$$y_f = y_o (P_L/P_H)^j \quad (4)$$

여기서,

y_f = 산소의 최종농도(0.1%)

y_o = 반응기 내의 초기 산소 농도
(첫번째 압력화 과정의 마지막 산소 농도)

P_L = 반응기의 최초압력(14.7 psia)

P_H = 반응기의 최종압력(26.9 psia)

4.2. 세척작업 방법 개선

상시적 불활성화가 되었다고 해도 맨홀 등을 사용하여 장치를 개방하는 경우에는 공기(산소)가 들어가게 되고 그 장치의 내부는 폭발위험분위기가 형성될 수 있으므로 완전히 불활성화를 만들어야 한다. 근본적인 안전설계를 위해서는 맨홀 등 개구부를 열지 않고 세척하는 방법이 필요한데, 이때 대안이 될 수 있는 것이 Fig. 4 와 같이 스프레이 볼(Spray Ball)일 수 있다. 반응기 크기에 따라 2개 이상 설치할 수 있으며 회전 가능성이 있도록 제작할 수 있다. 단, 세척액 톨루엔과 같이 인화성 액체일 경우에는 세척 중에 미스트 발생 가능성이 충분히 존재하기 때문에 질소퍼지와 상시 배기가 가동되어야 한다.

4.3. 설비 개선

반도체 중간재료, 의약품 중간재료 등을 만들어 내는 회분식 반응기는 내부에 금속이 존재하는 경우 오염 가능성이 있어 원하는 제품이 생산되지 않아 글라스 라이닝을 실시한다. 비록 NFPA 77에 2mm 이하의 두께는 전도성으로 취급될 수 있다는 문구가 있으나, 이는 근원적으로 문제를 해결 할 수 있는 방법이 아니므로 적용하지 않는 것이 맞다.

최근에는 접지가 불가능한 글라스 라이닝 회분식 반응기 내부에 탄탈럼(Ta)을 설치하여 접지체와 본딩하는 방법을 주로 사용하고 있는데, 탄탈럼 끝단을 회분식 반응기 내부에 설치하면 발생하는 정전기가 탄탈럼의 금속체를 통해 대지로 빠져나가는 방식으로 정전기를 해소하게 된다. 탄탈럼은 Corrosion Table

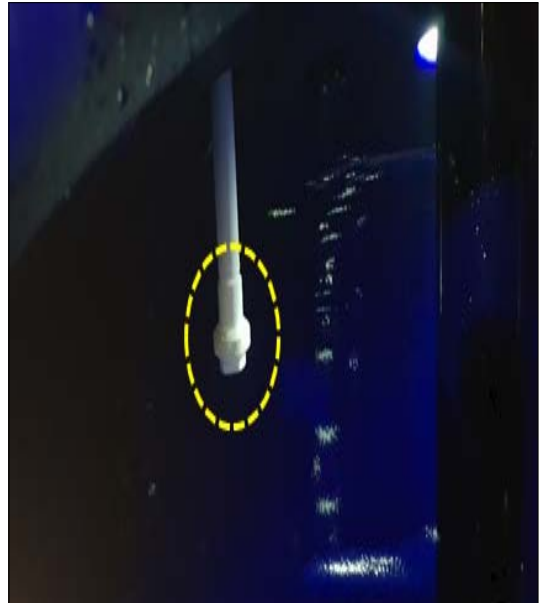


Fig. 4. Spray ball installed on site

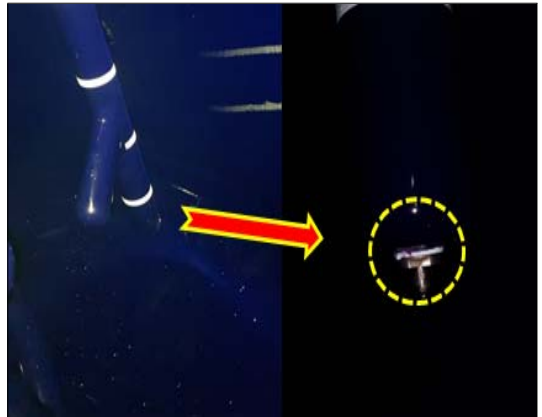


Fig. 5. Installed Tantalum

에서 대부분의 경우 사용이 가능한 것으로 기재되어 있는데 이는 부식에 매우 강하다는 것을 의미하며, 또한 녹는점 역시 3000 °C 가 넘기 때문에 화학적으로도 안정하다고 할 수 있다.

탄탈럼이 설치된 반응기를 Fig. 5, 접지저항 결과를 Fig. 6에 나타내었는데 0.5Ω 의 수치는 상당히 양호한 결과 값이라 할 수 있다. 이를 통해서 글라스 라이닝 된 회분식 반응기 내부에서 발생하는 정전기 전하 축적을 예방 할 수 있는 방법으로 탄탈럼 설치가 적합



Fig. 6. Earthing Resistance

하다는 것을 알 수 있다.

탄탈럼 설치 역시 주의를 기울여야 하는데, 아무리 안정한 물질이라 하더라도 결국 금속 설비를 부착하는 형태이므로 반도체 중간재료 등과 같이 금속오염에 민감할 물질을 생산품으로 하는 경우에는 해당 방식이 부적합할 수도 있다. 따라서 무분별하게 적용하기 보다는 Pilot 으로 설치하여 테스트를 거친 후에 사업장에 적용하는 것이 옳다고 생각된다.

V. 결론 및 제언

본 연구에서는 톨루엔 등 인화성 액체를 사용하여 회분식 반응기 내부를 스플래쉬 필링 형태로 세척하는 경우에 발생할 수 있는 화재·폭발 사고의 원인에 대해 분석하였다. 분석 결과 이러한 작업 형태는 여러 형태의 정전기 축적이 쉽게 발생할 수 있었으며, 정전기로 축전된 에너지는 대전전위차에 따른 인체 및 자체 방전을 통해 화재·폭발의 가능성이 충분하다고 판단하였다.

인화성 액체가 스플래쉬 필링 형태로 작업하는 경우에 해당 설비는 적절한 기준을 바탕으로 설계 및 검토되어야 하나, 국내에 정확한 관련 기준이 없어 본 연구를 통하여 국내 실정에 맞도록 기준을 제시해 보고자 한다.

① 인화성 액체를 취급하는 세척 작업 전, 후에는 상시적 불활성화를 실시하도록 하되 퍼지 시간 및 유량은 계산과 실험을 통해 사업장 현실에 맞도록 실시한다.

② 근원적 안전대책 확보를 위하여 인화성 액체를

취급하는 세척 작업은 최대한 맨홀을 개방하지 않고 밀폐 상태에서 세척할 수 있도록 방법을 개선하되, 스프레이 볼(Spray Ball)등이 적용될 수 있는지 검토한다.

③ 글라스 라이닝되어 있는 반응기는 기본적으로 발생된 정전기가 해소되지 못하고 축적되어 있는 형태이기 때문에, 탄탈럼을 회분식 반응기 하부 또는 TE(Temperature element) 외부에 연결하여 정전기 발생 시 금속부를 따라 발생된 정전기가 해소될 수 있도록 검토한다.

본 연구에서 제시한 기준을 바탕으로 현장에서 스플래쉬 필링 형태로 세척하는 작업에 적용한다면 동일 사고 예방에 기여할 뿐 아니라 근로자의 작업 환경 개선에 도움이 될 것이라 판단된다. 단, 이를 사업장에 실제로 적용하기 위해서는 취급하는 반응기 등 화학설비에 질소 등 불활성화 배관이 연결되어 있는지 검토하고, 공급 유량은 Flowmeter 등으로 확인 가능하여 실제 공급하고자 하는 양 이상이 되도록 해야 한다. 또한 스프레이 볼(Spray Ball)을 사용하는 경우 어느 정도의 압력으로 분사하는 경우에 내부를 깨끗이 세척할 수 있는지, 미세적 구간 발생가능성은 없는지를 확인해야 할 필요가 있다. 마지막으로 탄탈럼을 반응기 등 화학설비에 적용할 경우에 발생할 수 있는 금속 불순물(Particle)이 제품에 미치는 영향을 파악하여 적용 가능 여부를 검토해야 한다.

REFERENCES

- [1] Lee, H. S., and Yoon, H. C., "A study on the rupture disk design and application at the two phase flow by runaway reaction at batch reactor", *KIGAS*, 21(3), 1-8, (2017)
- [2] Ahn, B. J., and Jung, K. H., and Lee, J.S., and Rhim, J.K., "A Study on the Risk of Organic Solvents for Underground Area under Construction Site through a Fire Accident Case", *KIGAS*, 22(1), 9-17, (2018)
- [3] KOSHA GUIDE E-171, "Technical Guidelines on the Prevention of Electrostatic Fire Accidents due to Splash Filling", *KOSHA*, (2018)
- [4] U.S Chemical Safety and Hazard Investigation Board, "Static Spark Ignites Flammable Liquid during Portable Tank Filling Operation", 9-18, (2008)
- [5] RR980, "Generation of flammable mists from high flashpoint fluids - HSE", 7-37, (2013)
- [6] NFPA77, "Recommended Practice on Static Elec-

회분식 공정에서 스플래쉬 필링(Splash Filling) 작업으로 인한 화재·폭발 사고 예방대책에 관한 연구

- tricity*", 8,-9 (2000)
- [7] Han, W. S., and Han, I. S., and Choi, I. L, "*Research on the prediction and application of damage to chemical accidents*", OSHRI, 34, (2015)
- [8] Applied Process Design For Chemical and Petrochemical Plants, "*Purging of Flare Stacks and Vessels/Piping*", 534-535, (1999)
- [9] KOSHA GUIDE P-80, "*Technical Guidelines for Inert gas Substitution*", KOSHA, (2011)
- [10] KOSHA GUIDE E-89, "*Technical guidelines for preventing static electricity*", KOSHA, (2018)