



## 알칼라인 수전해 설비 설계 및 운영의 안전대책 연구

김현기 · <sup>†</sup>서두현\* · 이광원\*\* · 김태훈\*\*\* · 홍성철\*\*\*

호서대학교 안전공학과 석사과정, \*피에스피, \*\*호서대학교 안전공학과 교수,  
\*\*\*호서대학교 산업안전공학과 교수

(2023년 11월 20일 접수, 2024년 4월 12일 수정, 2024년 5월 31일 채택)

## Research on Safety Measures for Design and Operation of Alkaline Water Electrolysis Facility

Hyeon-Ki Kim · <sup>†</sup>Doo-Hyoun Seo\* · Kwang-Won Rhie

Tae-Hun Kim\*\* · Seong-Chul Hong\*\*

*Dept. of Safety Engineering, Hoseo University, 20 Hoseo-ro 79beon-gil, Baebang-eup, Asan 31498, Korea*

*\*PSP, Process Safety Partner, 140-9 Wolbong 4-ro, Seobuk-gu, Cheonan 31171, Korea*

*\*\*Dept. of Industrial Safety Engineering, Hoseo University, 12 Hoseodaegil, Dongnam-gu, Cheonan 31066, Korea*

*(Received November 20, 2023; Revised April 12, 2024; Accepted May 31, 2024)*

### 요약

탄소경제에서의 다양한 문제로 인하여 지속 가능하고 친환경적인 에너지에 관한 관심이 높아짐에 따라 수소를 주요 에너지원으로 활용하는 수소경제가 대두되고 있다. 수소를 생산하는 방법 중 재생에너지를 기반으로 한 수전해 방법은 물에서 수소를 생산하기 때문에 친환경적인 그린수소 생산이 가능하다. 현재 개발 중인 수전해 설비는 재생에너지로부터 직접 전기를 공급받아 수소를 생산하며 전해질로 KOH(수산화칼륨)를 사용한다. 본 연구에서는 알칼라인 수전해 설비에 대하여 정성적 위험성평가인 HAZOP(Hazard and Operability Study)을 진행하여 수전해 설비의 설계 및 운영상에서의 문제점, 위험요소들을 찾았다. 산소와 전해액인 KOH와 관련된 위험성이 주요 위험성으로 도출되었으며 비상조치계획 및 안전운전절차를 기반으로 하여 설비와 작업자의 안전성을 확보할 수 있을 것으로 사료된다.

**Abstract** - As interest in sustainable and eco-friendly energy increases due to various problems in the carbon economy, a hydrogen economy that utilizes hydrogen as a main energy source is emerging. Among the methods of producing hydrogen, the water electrolysis method based on renewable energy produces environmentally friendly green hydrogen because it produces hydrogen from water. The water electrolysis facility currently under development produces hydrogen by receiving electricity directly from renewable energy and uses KOH(potassium hydroxide) as an electrolyte. In this study, HAZOP(Hazard and Operability Study), a qualitative risk assessment, was conducted on alkaline water electrolysis facilities to find problems and risk factors in the design and operation of water electrolysis facilities. Risks related to oxygen and KOH, an electrolyte, were identified as major risks, and it is believed that the safety of facilities and workers can be secured based on emergency action plans and safe operation procedures.

**Key words** : hydrogen, HAZOP, risk assessment, water electrolysis, hydrogen economy

<sup>†</sup>Corresponding author:sdhyoun02@naver.com

Copyright © 2024 by The Korean Institute of Gas

## I. 서론

사회의 발전 및 사람이 살아가는데 있어 에너지는 필수적인 부분이다. 에너지 수요는 전 세계적으로 지속적으로 증가하고 있다. 이에 따라 연료의 사용량이 급등하게 되었고 천연가스와 석유를 대신해서 사용할 대체 에너지를 찾고 있다. 탄화수소를 연소하면 대기오염물질 및 온실가스가 배출되기 때문에 다량의 에너지를 제공할 수 있으며 친환경적인 대체연료에 관한 관심이 커지고 있다. 따라서 주요 에너지원으로 탄소자원을 쓰는 탄소경제에서 벗어나 수소를 주요 에너지원으로 사용하는 수소경제가 새로운 패러다임으로 주목받고 있다[1,2].

수소를 생산하는 방법에는 여러 가지 방법이 있지만, 천연가스 개질 방법을 제일 많이 이용하고 있다. 하지만 이 방법은 수소를 생산하는 과정에서 이산화탄소가 발생하기 때문에 환경오염이 우려된다. 하지만 수전해 방법은 재생에너지를 기반으로 한 전기를 이용하여 물에서부터 수소를 생산하기 때문에 생산 과정에서 환경오염에 영향을 주는 온실가스가 배출되지 않는다[3].

현재 개발 중인 수전해 설비는 재생에너지로부터 직접 전기를 공급받아 수소를 생산하는 설비로써 전해질로 알칼리성 물질인 수산화칼륨(KOH)을 사용하며 분리막을 통해 음이온을 이동시킨다.

본 연구에서는 수전해 설비에 대하여 정성적 위험성평가인 Hazard and Operability Study(HAZOP)을 진행하였다. 평가는 산소 중 수소농도, 수소 중 산도 농도, 전해액으로 사용하는 KOH의 위험성 등 다양한 위

험요인들을 통해 수전해 설비의 설계 및 운영상 문제점, 위험요소들을 찾았다. 위험도가 높은 위험요인들에 대하여 현재 안전조치가 제대로 이루어져 있는지, 없다면 추가로 필요한 사항들이 무엇인지도 검토하여 안전성을 고도화할 수 있도록 하였다.

## II. 이론적 배경

### 2.1. 알칼라인 수전해 설비

다양한 수전해 설비 중 알칼라인 수전해 설비는 알칼라인 전해액에 전기를 흘려보내 수소와 산소를 분리하는 방식이다. 전해액을 계속해서 보충해야 하고 알칼라인 전해액 사용으로 인한 부식문제 및 낮은 전류밀도 효율이 단점이지만 수전해 기술 중 기술 성숙도가 가장 높고 촉매로 비귀금속을 사용하여 가격경쟁력이 높고 생산구조가 단순하여 대량생산이 가능하다는 장점이 있다[4].

### 2.2. HAZOP Study

정성적 위험성평가 중 하나인 HAZOP 기법은 실제 의도에서 벗어나는 공정상의 이탈 및 효율을 떨어뜨리는 운전상의 문제점을 찾아내 그 원인을 제거하고 예방하는 위험성평가이다. 초기에는 화학 공정 시스템 분석을 위해 사용되었지만 다른 복잡한 작업과 시스템으로 확장되고 있다. 검토구간을 설정한 뒤 검토하고자 하는 설비에 대한 전반적인 설명을 통해 이해한 후 Table 1에서와같이 Guide word와 Parameter를 조합하여 이탈상태를 찾는다. 이탈상태에 대한 원인과 결과를 찾고 이에 대한 대책을 수립한다.

Table 1. Combination of guidewords and parameters

Parameter	Guide word					
	More	Less	None	Reverse	Part of	Other than
Flow	High flow	Low flow	No flow	Back flow	Wrong amount	Wrong component
Pressure	High press	Low press	Vacuum	-	-	-
Temperature	High temp	Low temp	-	-	-	-
Level	High level	Low level	No level	-	-	-
Reaction	Runaway reaction	Slow reaction	No reaction	Decompose	Incomplete	Wrong reaction
Phase	Too many phase	Too few phase	Single phase	Inversion	Emulsion	-
Time	Too much time	Too little time	No time	-	-	-
Step	Step late	Step early	Missed step	Back step	Partial step	Wrong action
Safety	-	-	-	-	-	-

**Table 2. The criteria of intensity**

Intensity	
5	1 dead, 2 or more injured
4	1 or more injured
3	2 or more minor injuries
2	Less than 1 minor injury
1	Safety design

**Table 3. The criteria of frequency**

Frequency	
5	Frequency of occurrence: more than once a year
4	Frequency of occurrence: once every 1 to 5 years
3	Frequency of occurrence: once every 5 to 10 years
2	Frequency of occurrence: once every 10 to 30 years
1	The frequency of occurrence is less than once every 30 years

**Table 4. Risk matrix**

Intensity \ Frequency	Intensity				
	5	4	3	2	1
5	(25) Grade 5	(20) Grade 5	(15) Grade 4	(10) Grade 3	(5) Grade 2
4	(20) Grade 5	(16) Grade 4	(12) Grade 3	(8) Grade 3	(4) Grade 2
3	(15) Grade 4	(12) Grade 3	(9) Grade 3	(6) Grade 2	(3) Grade 1
2	(10) Grade 3	(8) Grade 3	(6) Grade 2	(4) Grade 2	(2) Grade 1
1	(5) Grade 2	(4) Grade 2	(3) Grade 1	(2) Grade 1	(1) Grade 1

**Table 5. Risk level**

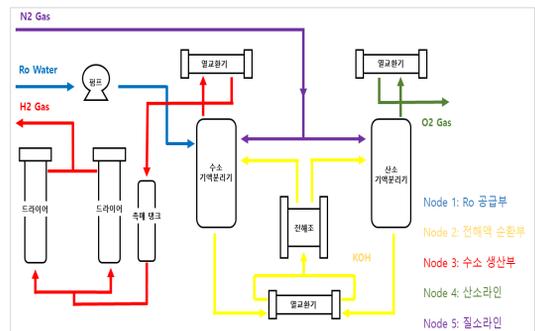
Risk level	Detail	
Grade 5	Unacceptable risk	Dangerous work not permitted (Stop work immediately)
Grade 4	Grave danger	Conditional risky work acceptance (Implementation of risk reduction activities)
Grade 3	Significant risk	
Grade 2	Slight risk	Accept risky work (Status work Continued)
Grade 1	Negligible risk	

Table 2에서 강도 값과 Table 3에서 빈도 값을 정하여 조합하여 Table 4를 참고하여 위험등급을 정한다. 이후 Table 5의 위험등급 기준에 따라 판단한다. 토의 방식은 난상토론을 사용한다.

### III. 위험성평가

#### 3.1. 평가 대상 설비

평가에 사용된 설비는 전해조는 전기를 인가하였을 때 물이 전기 분해 반응을 일으키며 양극과 음극에서 각각 수소와 산소를 생성하는 장치이다. 전기 분해로 생산된 생산물은 기액 분리기에서 기체인 생성가스와 액체인 전해액(30% KOH 수용액)으로 분리되며 분리된 전해액은 재순환되어 다시 전해조에 유입된다. 전기 분해 반응은 열을 발생시키기 때문에 전해액은 열교환기를 거쳐서 순환되며, 생성된 가스 또한 각각의 열교환기를 통하여 잔여 수분을 분리하고 이때 발생한 응축수는 다시 기액분리기로 유입되는 구조이다. 전기분해할 때 수소와 산소를 생산하면서 지속적으로 수용액이 분해되기 때문에 내부 순환되는 기액분리기 내부의 수위가 낮아지면 순수가 추가되어 부족한 H<sub>2</sub>와 O<sub>2</sub>를 추가한다. 생산량이 일정하게 안정화가 되면 전해조에 대한 생성가스 중 수소가스는 촉매를 거치면서 산소를 제거하고 드라이어를 통과하면서 잔여 수분을 제거하여 최종단계에서는 소비자가 원하는 품질의 기준에 맞춰 고순도의 수소를 생성하게 된다. 생성 가스 중 산소 가스는 외부 방출을 위해 산소 가스 중 수소농도를 확인하여 안전한 상태에서 벤트시킨다. 가동 전후, 설비 이상 시에는 즉시 설비 전·후단의 안전밸브가 차단되고 질소 가스로 설비 내부를 퍼지 시켜 안정성 확보 및 사고를 방지한다. Fig. 1은 대상 수전해설비의 대략적인 Process flow diagram이다.



**Fig. 1. Process flow diagram.**

**3.2. Node 분석**

Node는 Table 6과 같이 총 5개로 나누어 위험성 평가를 진행했다.

Node 1은 Reverse osmosis(Ro) 공급부로 지속적으로 수용액이 분해되기 때문에 내부 순환되는 기액분리기 내부의 수위가 낮아지면 수돗물을 정제한 뒤 펌프를 통해 Ro를 공급한다. 주요 장치로는 Ro 펌프, Ro 탱크, 레귤레이터 등이 있다.

Node 2는 전해액 순환부로 전기 분해로 생산된 생산물은 기액분리기에서 기체인 생성 가스와 액체인 전해액으로 분리되며 분리된 전해액은 재순환되어 다시 전해조에 유입된다. 전기 분해 반응은 열을 발생시키기 때문에 전해액은 열교환기를 거쳐서 순환된다. 주요장치로는 수소/산소 기액분리기, 열교환기, 전해조 등이 있다.

Node 3은 수소 생산부로 생산된 수소가스는 촉매를 거치면서 산소를 제거하고 드라이어를 통과하면서 잔여 수분을 제거하여 최종단계에서는 소비자가 원하는 품질의 기준을 맞춰 고순도의 수소를 생성하여 공급한다. 주요 장치로는 수소 기액분리기, 열교환기, 촉매 탱크, 드라이어 등이 있다.

Node 4는 산소라인으로 외부 방출을 위해 산소 가스 중 수소농도를 확인하여 안전한 상태에서 벤트시킨다.

주요 장치로는 산소 기액분리기, 열교환기 등이 있다.

Node 5는 질소라인으로 가동 전/후 설비 이상 시에는 즉시 설비 전/후단의 안전밸브가 차단되고 질소 폼베를 통해 공급되는 질소 가스로 설비 내부를 퍼지시켜 안정성을 확보하고 사고를 방지한다.

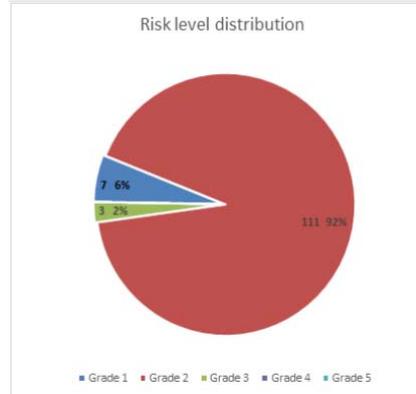


Fig. 2. Risk level distribution.

Table 6. The Summary of major hazard factors and cotrols for each Job list.

Node	Name
#01	Ro Supply line
#02	Electrolyte Circulation line
#03	Hydrogen production line
#04	Oxygen line
#05	Nitrogen line

Table 8. Distribution of risk levels by node and recommendations

Node	Risk Level						Recommendation
	1	2	3	4	5	total	
#01	4	11	0	0	0	15	2
#02	0	25	2	0	0	27	13
#03	1	34	1	0	0	36	11
#04	2	26	0	0	0	28	3
#05	0	15	0	0	0	15	5
Total	7	111	3	0	0	121	34

Table 7. Abnormal state for each node

NODE No.	FLOW							PRESS.			TEMP.		LEVEL			SAFETY	SUM	
	NO	LESS	MORE	REVERSE	PART OF	AS WELL	OTHER	NO	LESS	MORE	LESS	MORE	NO	LESS	MORE	OTHER		
#01	O	O	O	X	X	O	X	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O	12
#02	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	16
#03	O	O	O	O	X	O	X	X	O	O	O	O	X	X	X	O	O	10
#04	O	O	O	O	X	O	X	X	O	O	O	O	X	X	X	O	O	10
#05	O	O	O	X	X	O	X	X	O	O	X	X	X	X	X	O	O	7
SUM																		55

Table 9. Example of HAZOP result

NODE	Deviation	Cause	Consequence	Safety	Recommendation
#01	ADDED COMPONENT (AS WELL AS)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Use of general water</li> <li>- Impurities cannot be purified due to poor Ro generator performance</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Accumulation of foreign substances in H<sub>2</sub> gas-liquid separator</li> <li>- Damage to electrolyzer due to foreign substances</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Filter in Ro generator</li> <li>- Electrolyte filter</li> <li>- Periodic inspection</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Regular replacement of Ro generator filter</li> </ul>
#02	WRONG AMOUNT (PART OF)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Decreased KOH concentration</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Increase in electrolyzer voltage and decrease in efficiency</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Periodic sampling and concentration check</li> <li>- Replace electrolytic power supply every 4 to 5 years</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Establish work procedures and wear protective gear when replacing</li> </ul>
	SAFETY	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Harmfulness of electrolyte KOH</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concerns about damage to humans and the environment in case of leakage or spillage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Place MSDS</li> <li>- Confirmation of harmful risks</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Establish work procedures and wear protective gear when handling electrolyte</li> <li>- Establishment of safe driving procedures</li> </ul>
#03	HIGH PRESSURE (MORE)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Hydrogen gas temperature rises and volume expands due to deterioration of heat exchanger performance</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Quality deterioration due to large amount of water vapor contained in hydrogen</li> <li>- Concern about damage to measuring equipment</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Install temperature controller</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Review of installation of temperature measuring device at the rear of the heat exchanger</li> </ul>
	SAFETY	<ul style="list-style-type: none"> <li>- KOH chemical corrosion in H<sub>2</sub> gas-liquid separator</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Deterioration of PSV performance (seal corrosion, etc.)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- PSV corrosion-resistant material selection</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- PSV front end rupture disk installation or corrosion resistance review</li> <li>- PSV emission capacity calculation and design reflection</li> </ul>
#04	LOW TEMPERATURE (LESS)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cold weather</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Oxygen SEAL POT freezes and bursts</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Heated wire</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Review of cold weather driving methods or driving bans</li> </ul>
#05	ADDED COMPONENT (AS WELL AS)	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pneumatic AIR inlet</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- An explosive atmosphere is formed due to air inflow into the H<sub>2</sub> gas-liquid separator.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Check valve</li> <li>- Oxygen sensor</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Separate pneumatic air supply line</li> </ul>

### 3.3. HAZOP 수행

HAZOP을 한 결과 총 5개의 Node에서 Table 7에서 볼 수 있듯이 총 55개의 비정상상태가 도출되었다. 평가대상에 대하여 위험·유해요인 시나리오는 Table 8과 같이 총 121개가 파악되었으며, 개선권고사항은 34개 도출되었다. 위험등급별 분포는 Fig. 2와 같이 나타났다. HAZOP 결과 중 일부를 Table 9에 나타냈다.

알칼라인 수전해 설비는 전해액으로 유해화학물질인 KOH를 사용하기 때문에 전해액의 누출로 인한 작업자의 부상이 위험성이 높게 나왔으며 수소의 누출 또한 화재/폭발로 이어질 가능성이 있으므로 위험성이 높게 도출되었다.

### 3.4. 개선권고사항

수소 생산에 관련된 사항으로는 수동밸브 열림 실패로 인하여 전해액 보충 불가, 수소 생산 불가가 우려되므로 운전매뉴얼 수립 및 준수를 권고하였다. 정제기 후단 밸브 열림 실패로 인하여 수소 Delivery 불가가 우려되므로 작업자 확인 철저 및 작업절차서 수립을 권고하였다.

전해조 및 전해액에 관한 사항으로 Ro 생성기 성능 저하로 불순물 정제 불가 또는 일반용수를 사용하여 수소 기액분리기 내 이물질 축적 및 전해조 손상이 우려되므로 Ro 생성기 필터 정기적 교체를 권고하였다. 밸브/배관 Leak 또는 밸브 닫힘 실패로 인하여 작업자에게 전해액 누출이 우려되므로 MSDS 현장 비치 및 비상조치계획 수립을 권고하였다. 기액분리기 내 KOH 화학 부식성으로 인하여 PSV 성능 저하(셀 부식 등)가 우려되므로 PSV 전단 파열판 설치 또는 내부식성 검토를 권고하였다.

누출, 화재, 폭발에 관한 사항으로 수소 중 산소농도 과잉으로 인하여 화재 및 폭발이 우려되므로 수소 Seal Pot 방출라인의 자동밸브 후단으로 산소측정기 또는 유량측정기 설치를 권고하였으며 공압 Air의 유입으로 인해 수소 기액분리기 내로 공기가 유입되어 폭발할 수 있으므로 공압 Air 공급라인을 분리하도록 권고하였다.

수소·산소 농도 및 수분에 관한 사항으로 펌프의 과작동으로 인하여 기액분리기에 체류 시간이 감소하여 충분한 기액분리가 일어나지 않아 성능 저하 및 수소·산소 혼합농도 증가가 우려되므로 일일 점검 체크리스트를 작성하도록 권고하였다. 열교환기 성능 저하로 인하여 수분 과다유입이 우려되므로 열교환기 후단 온도계측장치를 설치하여 열교환기의 성능 저하를 확인할 수 있도록 권고하였다.

그 밖의 사항으로 흑한기 운전으로 인하여 기액분리기 동과가 우려되므로 흑한기 운전방법 또는 운전

금지 권고하였다. 수동밸브 열림 실패로 인하여 설비 질소 퍼지 공정 불가가 우려되므로 비상용 봄베를 설치하여 질소 퍼지 공정 불가 시 비상용 봄베를 사용하도록 권고하였다. 외부화재로 인하여 시스템 파손이 우려되므로 비상정지매뉴얼에 화재 시 대응 방법에 대하여 반영하도록 권고하였다.

## IV. 결론

본 연구에서는 알칼라인 수전해 설비에 대하여 정성적 위험성평가인 HAZOP을 수행하여 실제 의도에서 벗어나는 공정상의 이탈 및 효율의 떨어뜨릴 수 있는 다양한 위험요인들을 예방하고자 대책 및 방안들을 제시하였다. Node는 총 5개로 나누어 위험성평가를 진행하였으며 55개의 비정상상태와 121개의 유해·위험 시나리오를 파악하였으며 이에 따른 개선권고사항을 34개 도출하였다. 알칼라인 수전해 설비의 특성상 전해액인 KOH가 누출되었을 때 작업자의 위험성과 수소와 산소의 혼합으로 인한 폭발 분위기 형성 등이 주요 위험요인으로 도출되었다.

수소누출, 시스템 파손, 전기장치 이상, 전해액 누출 등의 비상상황 발생 시 시스템 안전정지 및 안전운전이 가능하도록 비상조치계획을 수립하고 안전운전 절차를 기반으로 작업자 교육 등을 통해 안전대책과 안전 예방 활동을 수행하여 설비의 높은 안전성을 확보할 수 있을 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 에너지기술개발사업(재생에너지 기반 알칼라인 수전해 장치 고안전성 확보를 위한 핵심기술 개발 및 실증, 20203030040030)의 지원으로 수행되었습니다.

## REFERENCES

- [1] Kim, H. K., Seo, D. Y., Kim, T. H. Rhie, K. W., Lee, D. M., & Shin, D. B., "A Study on Hazard of Renewable Energy based Alkaline Water Electrolysis Equipment". *Journal of Hydrogen and New Energy*, 33(1), 55-60, (2022)
- [2] Park, S. A., Lee, E. K., Lee, J. W., Lee, S. K., Moon, J. S., Kim, T. W., Cheon, Y. K., "A Study on Performance Characteristic and Safety of Alkaline Water Electrolysis System", *Journal of Hydrogen and New Energy*, 28(6), 601-609, (2017)
- [3] Lee, T. H., Choi, W. S., "A Design for Natural Gas

- Reforming Reactor”, *Journal of Hydrogen and New Energy*, 23(5), 545-550, (2012)
- [4] Kim, C. H., *Development of High Efficient Transition Metal-based Electrocatalyst for Alkaline Water Electrolysis*, Pusan National University doctoral thesis, (2022)