

HAZOP 기법을 이용한 회분식 라디칼 반응 공정에 대한 정성적 위험성 평가 방법 연구

박경민¹, 이동규¹, 이준만², 안원솔^{1*}

¹계명대학교 화학공학과

²영남이공대학교 화장품화공계열

Qualitative Hazard Analysis for a Batch Radical Reaction Process using HAZOP Method

KyungMin Park¹, DongKyu Lee¹, JoonMan Lee², WonSool Ahn^{1*}

¹Department of Chemical Engineering, Keimyung University

²Division of Cosmetics Chemistry, Yeungnam University College

요약 라디칼 회분식 반응 공정을 사용하는 있는 중·소규모 화학공장의 경우, 취급 물질, 작업 내용 및 제품 등의 여러 가지 상황 변화에 따른 잠재적인 화재, 폭발 및 안전의 위험성이 상존해 있다. 이러한 화학공장에서 마주치는 잠재적인 위험성에 대하여, 정성적인 위험성 평가 및 분석을 위하여 대표적으로 많이 사용되는 평가 방법인 HAZOP 기법을 이용하여 위험성 평가 연구를 진행하였으며, 이를 바탕으로 피해 크기를 최소화할 수 있는 방안을 모색하였다. 이를 위하여 국내의 중·소 화학 공장 중, 라디칼 회분식 반응 공정에 의하여 아크릴 수지를 생산하는 중·소규모의 화학공장을 선택하여 현장 설비, 배관 계장도 및 공정에 대하여 HAZOP 기법의 절차에 따라 위험성 평가 및 분석을 진행하였다. 연구의 결과로서, 위험성을 예방하기 위한 구체적인 조치로서는 불활성기체의 투입 및 압력 게이지 설치가 반드시 필요하며, 또한 반응 개시제와 모노머는 따로 분리하고, 폭발반응을 막기 위한 반응억제 물질과 설비를 추가로 설치하는 것이 반드시 필요함을 도출할 수 있었다.

Abstract Potential fire, explosion and safety hazards exist in medium- or small-scale chemical plants using radical batch reaction processes due to the various conditions of materials, works or products. To minimize the potential damage, a study was conducted on qualitative hazard analysis using the HAZOP technique, which is a typical method for a qualitative risk assessment and analysis of the potential risks encountered in these chemical plants. For this purpose, a domestic chemical plant, which produces the acrylic resin by a radical batch reaction process, was selected and a risk assessment and analysis according to the procedure of HAZOP method was performed for the process. As the result of the study, to prevent the hazard, the input of inert gas and the installation of a pressure gauge were indispensable. In addition, the initiator and monomer should also be separated, and inhibiting substances and equipment are also necessary to prevent a runaway reaction.

Keywords : Qualitative hazard analysis, HAZOP, Small or medium-scale plant, Batch process, Radical reaction

1. 서론

화학공장에서의 유해·위험물질의 누출 및 화재·폭발로 인한 중대 산업사고는 세계적으로 큰 이슈가 되고 있

으며 이를 예방하기 위한 활동과 연구가 전 세계적으로 활발하게 전개되고 있다. 국내의 경우에도 1995년 산업안전보건법 (제49조의 2)에 공정안전관리제도 (Process Safety Management, PSM)를 도입하여 1996년부터 시

*Corresponding Author: WonSool Ahn (Keimyung Univ.)

Tel: +82-53-580-5358 email: wahn@kmu.ac.kr

Received October 29, 2018

Accepted February 1, 2019

Revised (1st December 3, 2018, 2nd December 18 2018)

Published February 28, 2019

행하고 있다. 이 제도에서는 공장의 공정설비를 포함한 전체 공정에서의 위험성평가 (Risk Assessment)를 반드시 실시하도록 하고 있으며, 이를 매우 중요하게 다루고 있다[1].

한편, 70~80년대에 지어진 국내의 중·소규모 화학 공장의 경우에는 근로자들의 취급 부주의나 시설·설비의 결함 및 화학물질의 위험성에 대한 인식 부족 등의 원인으로 인하여, 잠재적인 대형사고의 발생 위험도가 점진적으로 높아지고 있는 실정에 있다[2]. 특히 단일제품을 같은 공정으로 생산하는 연속 공정 (Continuous process)에 비하여, 국내의 많은 중·소규모 화학 공장들은 회분식 공정 (Batch process)을 적용하여 소량·다품종의 제품을 제조하게 되는 경우가 많다. 이들 공장에서 취급하는 화학물질들은 가연성, 인화성, 폭발성 및 독성이 있는 경우가 많고, 이러한 물질들에 대한 취급 부주의 또는 공정설비의 불량 등으로 인한 사고가 발생하면 공장 내의 근로자들 뿐 만 아니라 인근 주민과 주변 환경까지 위험성에 크게 노출될 수 있다.

회분식 공정은 각기 다른 제품을 생산하기 위하여 동일한 반응설비를 이용하기 때문에 이에 따른 취급 물질, 작업 내용 및 제품 등이 수시로 변경될 수 있는 반응 공정이다. 이는 각각의 제품별 화학반응이나 증류 및 추출 등의 단위 조작 공정이 수시로 반복 또는 변경될 수 있어서, 반응물의 종류, 발열량 등으로 반응기 내부 상황이 시시각각 변화할 수 있다는 것을 의미한다. 더욱이 라디칼 반응과 같이 급격한 발열 반응을 수반하는 반응이 회분식 반응기 내에서 진행될 때에는 생성되는 열의 효과적인 제어가 이루어지지 않을 경우, 반응 폭주로 인하여 폭발 및 화재의 큰 위험성을 가지고 있다. 실제로 라디칼 반응 공정 중에 발생하는 사고에 대하여, 반응기에 관련된 설비 및 배관을 중심으로 발생하는 사례가 많이 보고되고 있는 상황에 비하여 이에 대한 연구 보고는 상대적으로 저조한 실정이다. 따라서 지속적인 PSM 제도의 성공적인 이행을 위하여서는 다양한 방법에 의한 위험성 평가에 대한 연구가 매우 필요한 실정이다[3,4].

이와 같은 점에 주목하여 본 연구에서는 영남지역의 중·소규모 화학 공장 중에서 라디칼 반응 공정으로 진행되는 아크릴 수지 제조 공장을 선정하고, 반응 공정 도중에서의 폭주 반응으로 인한 화재 및 폭발 위험성이 있는 수지 반응 설비와 위험도가 높다고 판단되는 단위 조작 공정을 대상으로 하여, 정성적 위험성평가 (Qualitative

Hazard Analysis)를 진행하고자 하였다. 이 평가를 진행하기 위한 방법으로서, 정성적 위험성평가 기법 중에서 가장 보편화 되어 있으며, 모든 공정 구간을 검토할 수 있는 대표적인 공정 위험성평가 방법인 위험과 운전성 분석 기법(Hazard and Operability Study, HAZOP)을 적용하였다. HAZOP 기법은 현장 전문가의 풍부한 경험과 지식을 바탕으로 하여, 각 공정 구간에 대하여 체계적으로 잠재적인 위험성을 분석하고 평가하게 되므로 검토 시에 누락 가능성이 거의 없으며 객관적인 평가가 가능하다.

한편, 대규모 사업장의 경우에는 인적·물적 자원이 풍부하기 때문에 위험성 평가의 결과가 양호한 경우가 많지만, 이러한 자원이 부족한 중·소규모의 사업장에서는 위험성 분석의 결과가 상대적으로 불량한 경향이 많은 것이 현실적인 상황이다. 따라서 이러한 중소 규모의 사업장에서의 초기 위험성 분석에는 HAZOP 기법이 특히 유용한 방법이 될 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 이러한 현실적인 상황에 따른 필요성에 따라 선정된 아크릴 수지 제조 공장에 대하여, 실제에서의 사고로 연결될 가능성이 있는 모든 설비의 잠재적인 위험성을 평가하고, 평가 절차에 따른 분석 결과를 바탕으로 하여 실제적인 사고 발생의 확률과 사고 시의 피해 크기를 최소화할 수 있는 개선 방안을 제시하고자 하였다.

2. 본 론

2.1 HAZOP 위험성 평가

서론에서 간단히 기술한 PSM 제도는 크게 4가지 요소인 1) 공정 안전자료, 2) 공정 위험성평가, 3) 안전운전계획, 4) 비상조치계획으로 구성되어 관리되고 있으며, 그중에서도 공정 위험성평가는 매우 다양한 방법들이 있다. 위험성 평가 목적은 주로 유해·위험 및 화학물질을 취급하는 제조공정 및 설비를 대상으로 하여, 화재·폭발 및 위험물 누출 등과 같은 잠재적인 위험성을 도출해내고, 그 잠재적 위험이 실제 사고로 연결될 가능성과 사고 발생 시의 피해 크기를 예측할 수 있도록 체계적으로 평가·분석하여, 사고 발생의 확률과 사고 시의 피해 크기를 최소화하는 데에 있다.

위험성 평가 방법은 매우 다양하지만 AIChE의

CCPS[5,6]와 Marhavidas 등[7]에 따르면, 크게 정량적 방법, 정성적 방법, 및 혼합형 방법이 있다. 이 중 어느 방법을 적용하는 것은 업종이나 사업장의 규모와 작업의 종류 및 형태에 따라 가장 적합한 방법을 선택하여 사용하게 된다.

HAZOP 기법은 정성적 평가 방법으로서, 공정에 존재하는 위험 요소들과 공정의 효율을 떨어뜨릴 수 있는 운전상의 문제점을 찾아내어 그 원인을 제거하는 평가 방법을 말한다. 여기서 위험 (Hazard)은 직·간접적으로 인적, 물질 및 환경적 피해를 입히는 원인이 될 수 있는 실제 또는 잠재된 상태를 뜻하고, 운전성 (Operability)은 운전자가 공장을 안전하게 운전할 수 있는 상태를 의미한다. 또한, HAZOP 평가 및 분석 시에는 동시 사고 및 고장 가능성은 배제하고, 안전장치의 정상작동, 장치설계 및 제작 사양의 적합성과 작업자의 적절한 조치가 있다는 전제 조건하에서 평가가 진행된다.

2.2 대상 공정 및 HAZOP 평가

2.2.1 아크릴 수지 제조공정

아크릴 수지 제조 반응 공정은 라디칼 반응에 의한 부가 중합 반응 공정 및 반응 속도가 매우 빠른 발열 반응으로 진행된다. 반응 중 반응기 내 온도가 적절하게 제어되지 않을 경우, 제품 수지의 불량뿐만 아니라 반응기의 화재 및 폭발로 이어질 수 있는 잠재 위험성을 갖고 있다. 따라서 이러한 공정에 대한 HAZOP 평가의 목적은 반응 공정 중의 운전과 설비 관리상의 잠재적인 위험성을 찾아내며, 유해·위험 물질의 누출을 예방하고, 누출로 인한 인명 사고나 화재·폭발 또는 환경오염 사고 등이 발생하였을 때의 피해를 최소화하기 위한 안전 대책을 수립하는데 있다.

일반적으로 아크릴 수지를 제조할 때의 주요 공정은 몇 개의 단위 공정으로 구분할 수 있고, 이는 Fig. 1의

공정 흐름도에서 보이는 바와 같이 사입 (Charging), 승온 (Heating), 반응 (Reaction), 냉각 (Cooling), 희석 및 여과·포장 (Thinning & Filtering) 공정으로 구분하고, 구체적인 반응 공정은 다음과 같은 순서로 진행된다.

- 1) 사입 공정은 지정된 반응기 (Reactor)에 공정상에 표기된 용제, 자일렌 (Xylene),를 펌프(Pump)를 사용하여 반응기로 투입하고, 단량체 모노머 (Monomer)인 스티렌 (Styrene), 메틸메타크릴레이트 (Methylmethacrylate), 아크릴산 (Acrylic acid), 노말 부틸 아크릴레이트 (n-Butyl acrylate) 등도 펌프를 사용하여 저장 탱크 (Weigh Tank)에 투입하며, 반응 개시제인 과산화 벤조일 (Benzoyl peroxide)은 저장 탱크의 호퍼 (Hopper)를 이용하여 저장 탱크로 투입하여 30분 동안 충분히 교반한다.
- 2) 승온 공정은 승온 설비 (Water Heater)를 사용하여 반응기로 스팀 (Steam)을 공급하여 자일렌의 환류 (Reflux) 온도인 135~138℃까지 승온하는 공정이다.
- 3) 반응 공정은 저장 탱크에서 충분히 혼합된 단량체 모노머들과 반응 개시제를 약 3시간 동안 균일하게 반응기로 투입하여 라디칼 반응에 의한 부가중합 반응이 진행되는 공정이다. 공정에 따라 2차 개시제를 투입하거나 유지하면서 추가 반응을 진행하여, 규정된 점도 또는 고형분을 얻을 때까지 반응시킨다. 반응이 진행되는 동안 발열 반응이 수반되며, 중합반응의 결과로서 설계한 목표 물성값을 가지는 폴리머가 얻어진다.
- 4) 냉각 공정은 반응이 종결되는 시점에서 냉각 설비 (Water cooler)를 사용하여 용제가 환류되지 않는 온도 이하 (100℃ 이하)로 낮추는 공정이다.
- 5) 희석 및 여과·포장 공정은 용제를 추가하여 설정한 물성 값을 얻는 희석공정과 불순물을 제거하는 여과 공정

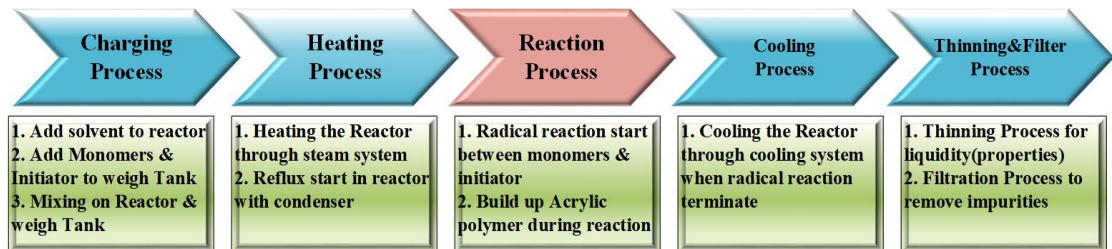


Fig. 1. Typical representation of process flow diagram for the acrylic resin reaction

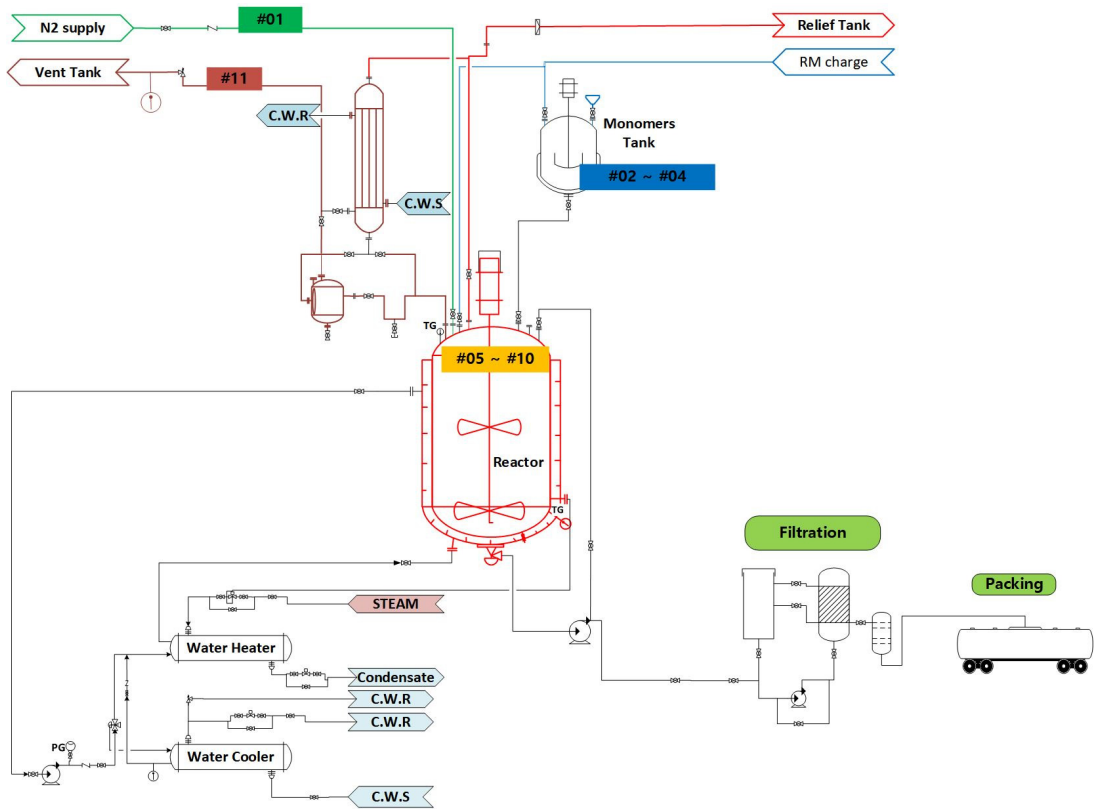


Fig. 2. Utility flow diagram of radical reaction process for the acrylic resin.

및 최종 제품을 포장하는 공정이다.

이러한 공정에서 잠재적인 주요 위험 요소로서는 원재료 이송 시의 추돌 또는 낙하로 인한 누출이나 화재, 원재료 투입 시의 정전기 발생으로 인한 폭발, 이상 발열 또는 폭주 반응으로 인한 반응기의 폭발 및 회석, 여과 시의 가연성 액체 누출 또는 정전기로 인한 화재 등이 있다.

2.2.2 아크릴 수지 제조공정의 HAZOP 평가

Fig. 2는 HAZOP 평가 진행을 위하여 선정된 국내 소재의 아크릴 수지 제조회사 (주) **화학)의 회분식 반응 제조 공정의 유틸리티 배관 계장도 (Utility Flow Diagram, UFD)를 나타낸 것이다. Fig. 2의 #01 ~ #11 번호는 HAZOP 평가를 위한 각 공정설비의 검토 구간 (Study Node)과 구간 번호 (Node No.)을 임의로 설정한 것이다.

위험성 평가를 진행하기 위한 첫 단계로서 먼저 Fig.

2의 아크릴 반응 공정에서 설정한 공정별 검토 구간에 대한 설계 의도 (Design Intent)와 공정 종류 (Process type)를 Table 1과 같이 기술하였다. 이 표에서 보듯이 구간 #01은 반응기로 불활성화기체인 질소가스를 공급하여 반응기를 불활성화 시키는 구간을 나타내며, 구간 #02~#04는 용제, 모노머 및 개시제 등의 원재료를 투입하는 구간, 구간 #05~#10은 아크릴 수지의 중합과 관련된 반응 공정의 구간, 구간 #11은 반응기의 Vent system과 관련된 공정 구간으로 설정하였다.

한편, Table 1에서 기술한 각각의 검토구간과 정상적인 설계 의도에서 벗어난 상태를 이탈 (Deviation)이라고 하며, 평가의 다음 단계로서 이탈의 정도를 분석하는 이탈 매트릭스 (Deviation matrix)를 작성한다. 이탈 매트릭스는 각 검토구간 공정에서 공정 변수 (Process parameter)와 가이드워드 (Guidewords)를 설정하고 이를 각 검토구간과 연계하여 나타낼 수 있다. 가이드워드는 공정 변수의 질이나 양을 표현하는 용어로서 Table 2

에서 보이는 바와 같이 11개로 설정한 공정변수에 대하여 가이드워드를 조합하고, 변수의 상태 변화를 O 또는 X로 표시할 수 있으며, 이를 Table 1의 각 노드와 연계하여 나타낼 수 있다.

본 연구에서 설정된 11개의 공정변수는 Table 2에서 보는 바와 같이 압력(Pressure), 액면 수위 (Level), 온도 (Temperature), 유량 (Flow), 조성 (Composition), 조작 (Step), 혼합 (Mixing), 반응 (Reaction), 시간 (Time), 오염 (Addition), 형태 (Phase)이며, 이러한 공정 변수를 가이드워드와 설계 의도에서 기술된 내용에 따라 공정 변수의 질이나 양을 표현한다. 변수의 양이 없는 상태를 ‘없음 (None)’, 양적으로 증가하는 상태를 ‘증가 (More)’, 양적으로 감소하는 상태를 ‘감소 (Less)’, 설계 의도와 논리적으로 반대 상태를 ‘반대 (Reverse)’, 설계 의도 이외의 변수가 부가되어 오염된 상태를 ‘부가 (As well as)’, 설계 의도가 완전히 이루어지지 않은 상태를 ‘부분 (Parts of)’, 설계 의도대로 설치되지 않거나 운전이 유지되지 않은 상태를 ‘기타 (Other than)’로 표기하였다.

Table 1. Information on the review section for the risk assessment

Node No.	Study Node	Design Intent	Process Type
#01	Reactor nitrogen supply system	Nitrogen supply for reactor inerting	Batch process
#02	Solvent input piping to reactor	Input solvent to reactor	
#03	Monomers input piping to weigh tank	Add monomers to reactor for reaction	
#04	Catalyst input hopper to weigh tank	Add catalyst in monomers for reaction on reactor	
#05	Nitrogen supply to reactor for reaction	Inactivation in reactor	
#06	Solvent supply to reactor for reaction	Input solvent to reactor for reaction	
#07	Heating for reaction	Heat to reactor for reaction	
#08	Add monomers & catalyst to reactor for reaction	Acrylic resin reaction start	
#09	During reaction	Acrylic resin reaction for 3hrs	
#10	Cooling Reactor	Acrylic resin Cooling for packing	
#11	Reactor (vent system)	Reactor Vent Vapor Condensation and Reflux	

작성된 이탈 매트릭스를 통하여 아크릴 수지 제조 반응 공정 중에서 발생할 수 있는 비정상 상태의 정도를 나타낼 수 있으며 앞에서 설명한 공정 변수와 가이드워드를 조합하여 각각의 공정 단계에 따른 변수의 상태 변화가 ‘있음 (O)’ 또는 ‘없음 (X)’으로 표기하여 이탈 여부를 확인할 수 있다. Table 2는 아크릴 수지 제조 반응 공정에서 설정된 11개의 검토 구간과 공정 변수에 따른 가이드워드를 조합하여 이탈 매트릭스를 작성한 것이다.

Table 2. Deviation matrix for the process step review

Process Parameter	(1) Pressure		(2) Level		(3) Temperature	
	More	Less	More	Less	More	Less
Guide words						
Node No.	#01	O	X	X	X	X
	#02	O	X	O	O	X
	#03	O	X	O	O	X
	#04	O	X	O	O	X
	#05	O	X	X	X	X
	#06	X	X	O	O	X
	#07	X	X	X	X	O
	#08	X	X	O	O	X
	#09	O	X	O	O	O
	#10	X	X	X	X	O
	#11	O	X	O	O	O

Process Parameter	(4) Flow rate				(5) Composition	
	None	More	Less	Reverse	More	Less
Guide words						
Node No.	#01	O	O	O	X	O
	#02	O	O	O	X	X
	#03	O	O	O	X	X
	#04	O	O	O	X	X
	#05	X	X	X	X	O
	#06	X	X	X	X	X
	#07	X	X	X	X	X
	#08	X	X	X	X	O
	#09	X	X	X	X	O
	#10	X	X	X	X	X
	#11	O	O	O	X	X

Process Parameter	(6) Step		(7) Mixing		(8) Reaction	
	Less	Parts of	More	Less	More	Less
Guide words						
Node No.	#01	X	X	X	X	X
	#02	X	X	X	X	X
	#03	X	X	X	X	X
	#04	X	X	X	X	X
	#05	X	X	X	X	X
	#06	X	X	X	X	X
	#07	X	X	X	X	X
	#08	X	X	X	X	X
	#09	X	X	X	O	O
	#10	X	X	X	X	X
	#11	X	X	X	X	X

Process Parameter	(9) Time		(10) Addition	(11) Phase	
	More	Less	As Well as	Other Than	
Guide words	#01	X	X	X	O
	#02	X	X	X	X
	#03	X	X	X	X
	#04	X	X	X	X
	#05	X	X	X	X
	#06	X	X	X	X
	#07	X	X	X	X
	#08	X	X	X	X
	#09	O	O	X	X
	#10	X	X	X	X
	#11	X	X	X	O

예를 들어, 11개 공정 변수 중 압력 (Pressure)에서 나타난 이탈은 질소 공급구간 (#01), 원재료 투입구간 (#02~#05), 반응구간 (#09), Vent system (#11)에서는 ‘압력 증가 있음 (O)’으로 표기하고, #06~#08 및 #10의 구간은 ‘압력 증가 없음 (X)’으로 표기한다. 각각의 검토 구간을 순차적으로 공정 변수와 가이드워드를 조합하여 이탈 변수의 발생 유무를 확인하고 분석하면 이탈 매트릭스가 완성된다.

한편, 위험성 평가를 완성하기 위해서는 위의 각 검토 구간에 대하여 구간별로 검토하여 작성된 이탈 매트릭스로부터 발생하는 이탈에 대한 위험의 원인 (Cause)을 분석하여 잠재적 위험의 결과 (Consequence)를 도출하고, 이러한 결과로부터 현재 공장 상황에서 필요한 안전조치 사항 (Safeguards)을 마련해야 한다. 또한, 위험 등급은 사고의 발생빈도 (Likelihood)와 사고의 강도 (Severity)를 조합하여 위험 등급 대조표를 작성하는데, 본 연구에서의 위험도 등급 기준은 한국산업안전보건공단 (Korean Occupational Safety&Health Agency, KOSHA)의 위험과 운전분석[8,10,12] 및 위험성평가 실시를 위한 우선순위 결정 기술지침[9]을 참고하였다.

Table 3. Likelihood (L) Criteria

Like hood (L)	Description
4	Very likely : could happen frequently (1 time/month)
3	Likely : could happen occasionally (1 time/year)
2	Unlikely : could happen, but rarely (1 time/5 year)
1	Very unlikely : could happen, but probably never will (1 time/10 year)

Table 4. Severity (S) Criteria

Severity	Description
4 (Extremely High)	Victims: Deaths - more than 1 person Injuries - more than 2 person (Loss day - More than 101 days) Facilities damage : More than 30,000 USD Decommission : More than 15 days
3 (Extremely)	Victims: Injuries more than 1 person (Loss day - Below 31 ~ 100 days) Facilities damage : More than 5,000 USD and less than 30,000 USD Decommission : More than 1 and less than 15 days
2 (Intermediate)	Victims: None (Loss day - Below 30 days) Facilities damage : Less than 5,000 USD Decommission : Less than 1 day
1 (Low)	Victims: None (No loss day) No damage of operability and safety

Table 5. Risk (Severity and frequency matrix) Criteria

Section	Severity			
	1	2	3	4
4	2	3	4	5
3	2	3	4	4
2	1	2	3	3
1	1	1	2	2

Table 3은 사고 발생 빈도 (L)의 기준은 발생 횟수와 기간을 기준으로 빈도 수준을 4등급으로 구분하였고, Table 4는 위험의 강도 (S)의 기준을 인적, 물적, 조업 중지 등을 고려하여 심각도를 ‘경미 (Low)’, ‘보통 (Intermediate)’, ‘중대함 (Extremely)’ 및 ‘치명적 (Extremely High)’의 4등급으로 구분하였다.

한편, 위험도 (R) 등급 분석을 위한 등급 대조표 설정은 각 사업장의 실정에 맞도록 규정[11]하고 있으나, Table 5에서와 같이, Table 3의 사고의 발생 빈도 (L)와 Table 4의 위험의 강도 (S)를 조합하여 위험 등급을 총 5 단계로 설정하였다. 위험등급 1 및 2 등급은 위험작업을 수용하는 것으로 현 상태로 작업이 계속 가능한 것으로 가정한다. 위험등급 3과 4 등급은 조건부로 위험작업을 수용하는 것으로서 권고 사항 내용 등으로 위험 감소 활동을 실시하는 것으로 설정하였다. 위험 등급이 5등급인 경우에는 위험작업을 즉시 중단하는 등급으로 즉시 개선 활동을 실시하는 것으로 설정하였다. 위험 등급표에 따라 위험 등급이 3 ~ 5 등급으로 판정된 항목은 2등급 이하로 반드시 낮추어야 하며, 이러한 점을 고려하여 위험등급 3이상의 항목들에 대해서만 우선적으로 위험성에 대한 개선 사항을 제시하도록 하였다.

Table 6. Risk assessment worksheet using HAZOP technique for the batch process of an domestic acrylic resin maker

Node	Deviation	Cause	Consequence	Safeguards	S	L	R	Recommendation
#01	More Pressure	Nitrogen supply Pressure rise	Rupture of reactor due to pressure rise	Process job training	3	2	3	Pressure gauge and flow meter installation
	None Flow rate	Nitrogen supply Outage	Risk of fire when driving	Process job training	3	3	4	Pressure gauge and flow meter installation
	More Flow rate	Nitrogen supply Pressure rise	Reactor rupture or fire hazard	Process job training	3	3	4	Pressure gauge and flow meter installation
#01 & #02-#04	More or Less Composition	Nitrogen Supply shortage (More Oxygen)	Risk of fire when operating	Process job training Pressure gauge installation	3	3	4	Pressure gauge and flow meter installation
		Initiator more input	1) Causes runaway reaction	Input before measurement	3	3	4	Monomers & Initiator Tank Separation and New tank installation
#02-#04 & #05-#10	Less Composition	Initiator less supply	1) Reduced reactivity 2) Quality problem	Input before measurement	3	3	4	Monomers & Initiator Tank Separation and New tank installation
	More Level	Solvent more input	1) Raised Level in Reactor 2) Quality problem	Process job training	3	3	4	Reactor level gauge installation
Initiator more input		1) Causes runaway reaction 2) Quality problem	Input before measurement	3	3	4	Monomers & Initiator Tank Separation and New tank installation	
#05-#10	Less Level	Initiator Insufficient supply	1) Reduced reactivity 2) Quality problem	Input before measurement	3	3	4	Monomers & Initiator Tank Separation and New tank installation
	More Pressure	Nitrogen supply more supply	Pressure rise of vent line	Installed pressure gauge on reactor	3	2	3	Pressure gauge and flow meter installation on Nitrogen supply

2.3 HAZOP 평가 결과

Table 2 ~ 5까지의 결과를 정리하여 Table 6에서 보는 바와 같이 최종적인 HAZOP 평가에 대한 분석 내용 및 개선 권고 사항 (Recommendations)을 도출 하였다. Fig. 2의 아크릴 수지 제조 반응 유틸리티 배관 계장도로부터 설정한 검토 구간 및 공정 변수와 가이드워드를 조합하여 각 구간 대한 이탈을 도출하였다. 이로부터 각 검토구간에서 발생할 수 있는 이탈에 대한 위험의 원인 (Cause)을 분석하여 잠재적인 위험에 대한 결과 (Consequence)를 도출하였다. 도출된 결과로부터 현재 공장 상황에서 시행 중인 안전조치 사항 (Safeguards)을 파악하고, 현재의 안전조치 사항 등을 조합하여 위험도 등급 (R)이 3 이상으로 판정된 부분에 대해서 우선적으로 총 10개 항목에 대하여 개선 권고 사항을 도출하였다.

국내의 중소규모 화학공장의 경우 경제적, 현실적 여건으로 인하여 대부분의 안전조치 사항들이 현장 작업자들의 오랜 경험만을 바탕으로 이루어지거나 공정 작업 교육으로만 되어 있어서 잠재적인 위험에 늘 노출되어 있다고 판단하였다. 따라서 Table 6으로부터 도출된 10

개의 개선권고사항에 대해서는 반드시 진행되어야 할 것으로 판단된다.

- 1) 반응기 불활성화를 위한 질소 공급 검토 구간 (#01)과 Vent system 검토 구간 (#11)에서 과량의 질소 기체가 투입되면 반응기 내부 압력 상승으로 인한 반응기 파열이 발생할 수 있으며, 질소 유량이 없는 경우에는 산소 과농도에 의한 화재 위험성에 노출 되어 있어서 질소 공급 배관에 유량계를 설치하고, 반응기에는 압력 게이지를 추가로 설치하여 반응기에 투입되는 불활성 기체의 양을 확인함으로써 반응기의 안전을 확보하도록 한다.
- 2) 원재료 투입 (#02~#04) 및 반응 공정 (#05~#10) 검토 구간에서는 과량의 반응 개시제가 투입될 경우, 폭주 반응으로 인한 폭발 위험성이 있으며, 반응 개시제로 사용하는 과산화 벤조일은 분말 형태로 작업자의 관리 부재 또는 사용 시의 마찰로 인한 폭발 위험성이 있으므로, 이에 따른 안전 조치로서 유사 반감기 온도를 가진 액상 개시제로의 변경이 필요하다. 또한, 모노머와 개시제의 혼합 탱

크 내부에서 발생할 수 있는 라디칼 반응을 제거하고 원재료의 투입량을 제대로 확인하기 위해서 모노머와 반응 개시제 혼합 탱크를 서로 다른 두 개의 저장 탱크로 분리하여 화재 및 폭발의 위험성을 최소화 할 수 있다.

- 3) 모노머 및 개시제 혼합 탱크에도 불활성 기체를 공급하는 배관 및 압력 게이지를 설치할 필요가 있다. 이는 탱크 내부의 산소 과농도와 마찰로 인한 화재·폭발의 위험성을 최소화하기 위함이다.
- 4) 반응 공정 (#05~#10)의 구간에서 일어날 수 있는 폭주 반응으로 인한 최악의 상황 예방 및 최소화를 위한 응급조치로서는 파라벤조퀴논(Parabenzoquinone) 과 용매의 혼합 용액과 같은 반응 억제제를 투입하는 방법이 있으며, 이를 위하여서는 Shortstop 탱크 등의 설비 보완이 추가적으로 필요하다.

3. 결론

본 연구에서는 노후화된 국내의 중소규모 화학공장 중에서 잠재적인 위험성이 높은 회분식 라디칼 반응 공정을 이용하는 아크릴 수지 제조 공정을 선정하여, 공정 중에 발생할 수 있는 위험성을 최소화하기 위한 정성적 위험성평가 연구를 진행하였다. HAZOP 기법을 적용하여 진행한 연구의 결과로부터 다음의 위험성 개선을 위한 사항들을 도출할 수 있었다.

- 1) 반응기 내부의 산소 과농도와 마찰로 인한 정전기로부터 발생할 수 있는 화재나 폭발 등이 위험성을 예방하기 위하여 반응기 및 저장 탱크 내부는 반드시 불활성화를 시켜야 하며, 이를 위한 불활성기체(질소가스)가 과량 투입 될 경우를 대비하여 압력 게이지, 유량계 및 레벨 게이지를 설치하여 반응기 및 설비의 과열을 예방하도록 한다.
- 2) 모노머와 반응 개시제의 혼합 탱크를 두 개의 저장 탱크로 분리하여 혼합 탱크 내부에서 발생할 수 있는 라디칼 반응을 제거하고, 저장 탱크와 반응기로의 원재료 투입량을 확인하기 위한 레벨 게이지를 설치하여 누출에 의한 사고를 예방하도록 한다.
- 3) 반응 개시제의 과량 투입 또는 반응 도중에 반응 온도 조절이 되지 않아 발생할 수 있는 폭주 반응을 억제하기 위한 응급조치설비인 Shortstop 탱크

등의 설치가 반드시 필요하다.

국내의 중소규모 화학공장의 사고 사례를 살펴보면 대부분의 사고가 반응기 설비에서 발생하며, 이 들 사고의 원인으로서는 설비의 불량이나 작업 공정 표준을 제대로 준수하지 않기 때문에 일어나는 경우가 많다. 이는 현장 직원의 경험적 요소에 의한 설비의 설계나 정비, 또는 위험에 대한 인식 부족에 의한 경우가 많으며, 대부분의 안전조치가 공정 작업자의 교육 위주로만 마련되어 있기 때문이다. 잠재적인 위험도와 안전을 고려할 경우, 위와 같은 안전 설비를 추가 설치하여 위험성을 최소화 하는 노력이 반드시 필요할 것으로 판단된다.

References

- [1] I. J. Shin, "Comparative Study on the Institution Framework of Risk Assessment between German UK and Korea, Japan in Asian Countries", *J. Korean Society of Safety*, **28**(1), 151-157 (2013). DOI: <https://doi.org/10.14346/jkosos.2013.28.1.151>
- [2] Ministry of Employment and Labor & Korean Occupational Safety&Health Agency, "Chemical accident and Major industrial Accidents statistics in Korea", 2016.
- [3] F. P. Less, "Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 2" 2nd ed., Butterworth Heinemann, Oxford, 1996.
- [4] Korean Occupational Safety&Health Agency, "Major Industrial Accident Casebook", 2004.
- [5] CCPS, "Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis", 2nd ed., AIChE, 5-387 (2000).
- [6] CCPS, "Guidelines for Hazard Evaluation Procedures", AIChE, 24-224 (1989).
- [7] P. K. Mahavilas, D. Koulaouriotis, V. Gemeni, "Risk analysis and assessment methodologies in the work sites: On a review, classification and comparative study of the scientific literature of the period 2000-2009", *J. Loss Prevention in the Process Industries*, **24**, 477-523 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2011.03.004>
- [8] Korean Occupational Safety&Health Agency, "Preparation of a process safety report (example)", 1996.
- [9] Korean Occupational Safety&Health Agency, "Technical guideline for priority decision on Risk assessment", 2012
- [10] Korean Occupational Safety&Health Agency, "Hazard and Operability Studies", 2006.
- [11] Korean Occupational Safety&Health Agency, "An Introduction to the Petrochemical Process Evaluation Technology", 2008.
- [12] Korean Occupational Safety&Health Agency, "Technical guidelines for Hazard and Operability (HAZOP) of continuous process", 2012.

박 경 민(KyungMin Park)

[정회원]



- 2003년 2월 : 계명대학교 화학공학과 (공학석사)
- 2003년 3월 ~ 현재 : 유한회사 피피지코리아 공정엔지니어
- 2015년 3월 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과 (박사 과정)

<관심분야>

공정안전관리, 공정위험성평가, 고분자합성 등

안 원 술(WonSool Ahn)

[정회원]



- 1979년 2월 : 서울대학교 화학공학과 (공학사)
- 1981년 2월 : 서울대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1992년 8월 : KAIST 화학공학과 (공학박사)
- 1995년 9월 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

고분자 기능화, 고분자복합재료, 고무재료 등

이 동 규(DongKyu Lee)

[정회원]



- 2006년 10월 ~ 2017년 8월 : 켄스 코(주) 기술연구소 PCB 연구팀장
- 2017년 2월 ~ 현재 : 계명대학교 화학공학과 (박사과정)

<관심분야>

고분자 복합 재료, 표면처리, 공정 안전 관리 등

이 준 만(Joon-Man Lee)

[정회원]



- 2004년 8월 : 계명대학교 화학공학과 (공학박사)
- 2007년 3월 : 나고야공대 화학공학과 (Post Doc)
- 2007년 3월 ~ 현재 : 영남이공대학교

<관심분야>

분리공정, 고분자복합재료, 환경재료 등