

공정안전성 평가 향상을 위한 최근 개발 및 사례들

화학공정의 재해 예방은 주로 공정에 사용되는 재료의 열적 안정성, 상호 친화성 및 분해특성의 평가에 의해 좌우된다. 이러한 연구는 운전 중 취약성에 대한 사전 평가를 쉽게 할 수 있으며, 선택된 공정의 “공정개발연구” 측면에서 유용하게 체계화할 수 있다. 그러나 연구 활동은 통상적으로 피할 수 있는 주요 사고로 인한 재해가 발생한 후에야 실시되고 있다. 이는 주어진 공정의 취약성과 부적절한 안전성 평가를 보여주고 있다.

임계조건 하에서 공정 물질의 거동에 특별한 주의를 하여야 한다고 최근 문헌은 지적하고 있다.

사고 발생 전, 잠재된 위험의 정량화는 종종 심각한 사고를 예방하기 위한 운전조건과 장치설계를 보완하도록 해준다.

1. 서론

최근 주요재해의 발생상황을 보면, 고정설비에서 절반이상, 수송부분이 약 절반이하, 부하 및 무부하 운전에서 5% 정도 발생하는 것으로 나타나고 있다. 정상운전 하에서의 화학공장은 화재, 폭발 및 암모니아, 염소, 수소 등의 위험물 누출과 같은 화학 사고가 흔히 발생할 만한 곳이다.

현재 화학공장에서의 사고 위험분석은 ETA(Event Tree Analysis), FTA(Fault Tree Analysis)와 같은 적절한 도구를 기본으로 하고 있다. 누출 시나리오의 시뮬레이션과 모델링은 위험을 정량화하는데 사용된다. 공정안전관리시스템(PSMSs : Process Safety Management Systems)의 개발과 개선에도 불구하고, 사고의 발생빈도는 놀라울 정도이다. 종합분석결과에 의하면, PSM 요소들의 상호전달 및 관리제어의 미흡으로 인해, 아직 의도된 대로 사용되지 않고 있기 때문에 재해가 계속 증가하는 것으로 나타났다. 비록 사건 손해율은 감소로 나타나지만, 폭발은 손해의 3분의 2를 차지하고 있다. 이런 상황에 대한 몇 가지 이유는 (1)과거 재해 사례로부터 얻을 수 있는 정보의 활용 부족 (2)세부사항의 공유 및 공개에 대한 소극성 (3)실수를 소홀히 하는 경향 등이 있다. 이러한 자료는 장소에서는 공정안전관리시스템이 어느 정도 효과적이지만, 부가적인 제어 및 경감 측정기준이 요구되어 진다고 지적하고 있다.

빈번한 사고를 효과적으로 감소시킬 수 있는 또 다른 중요한 관점은 평가된 원료의 명세, 특징, 중간 생성물 및 재생경향 등 화학공정단계를 이해하는 것이다. 공정흐름에서 오염의 영향, 원료 및 중간 생성물의 열적 안정성은 열량측정기술로 철저히 조사되어야 한다.

II. 재난의 초기 발견과 예방

초기단계에서 선택한 공정을 연구하기 위한 기회를 갖는 것은 경제적, 기술적 이익이라는 관점에서 그 효율성을 고려해 보면 매우 중요하다. 예를 들어, 만일 농화학공장에서 탄산칼륨 대신 수산화칼륨을 들여오는 것을 사전에 평가해 보았다면, 91명의 부상과 대규모의 경제적 손해를 피할 수 있었을 것이다. 유사한 예로, 불활성 방향족 화합물을 첨가 하였던다면 석탄화합물의 부식제 과충전으로 인한 폭발은 피할 수 있었을 것이다. 공정단계에서 위험의 초기 발견에 대한 다른 이점은 다음과 같다.

- 공정이 주기대로 진행하고 있을 때는, 화학적 성분의 급격한 변화를 어렵게 한다.
- 공정을 상업화한 후, 고객이 요구하는 부가적인 특징 부여 등 제품 형성에 영향을 미칠 수 있는 화학합성의 방향을 변경한다.
- 제조약품, 농업제품 등 규제 화학제품은 단속권한을 지닌 기관에 의해 내구성시험과 고가의 유독성시험을 통해 재평가 할 수 있다.

화학구조는 위험특성을 보유한 물질 및 관련 화합물간의 특이한 불일치성으로 인해 결정되어질 수 있다. 아지드화합물, 디아조화합물, 디아조늄화합물, 할로젠 및 니트로화합물, 산화제, 다수 질소함유 분자구조 및 일부 무기화합물은 공정단계의 초기상태에서 세밀한 연구를 통해 확인되어야 한다.

반응 중간체(용매로서) 및 반응물의 선택은 각각의 성질에 기초를 두고 있다. 예를 들어, 용매의 연소한계 내에서의 농도범위 폭 확대는 그 자체로서 더 위험하다. 그러나 최소점화에너지(MIE : Minimum ignition energy)와 최소점화온도(MIT : Minimum ignition temperature)는 운전 중 용매의 취약성을 결정한다.

유독 화학제품의 경우, 그 기준은 치사량, 흡입 한계값(TLV : threshold limit value), 생명과 건강의 직접적인 위험성(IDLH : Immediately dangerous to life and health)과 LD50 및 LC50 농도에 기초를 두고 있다.

III. 화학공정 안전의 원칙

운전(특히 화학반응 포함) 중 열적 안정성은 화학공업의 주된 관심사이다. 이 주제에 대한 검토를 안전 전문가와 공정 화학자간의 상호의사소통 개선을 주장한 Hoffman이 제시하였다. 모든 발열반응에서 과잉에너지를 발산하여 최적의 온도로 반응을 유지하기 위해서는 적당한 냉각시스템이 제공되어야 한다. 화학적 성질을 변화시켜 발열반응의 위험을 경감시키는 것은 또 다른 선택사항이다. 운전 중 변수들의 예측할 수 없는 변화가 위험한 결과를 초래할 수 있는 반응기의 온도와 압력의 급격한 증가를 포함한 “폭주반응(Runaway reaction)”을 초래할 수 있다. 반응기 고장은 화재, 폭발 및 유독물질 누출에 의해 종종 나타나고 있으며, 경험적으로 볼 때 이러한 관리의 실패는 다음의 상황으로 인해 야기된다.

- 반응기의 반응물 축적
- 바람직하지 않고 혼재할 수 없는 불순물 존재
- 반응물의 부가적인 혼합
- 반응 메카니즘의 부적절한 평가
- 반응역학 및 메카니즘을 잘못 이해한 반응기 설계

1. 반응물 축적

자유라디칼 연쇄반응은 종종 도입 초기에 특징이 결정되며, 반응 시작은 특정한 “기폭제(Initiators)”에 의해 진행된다. 도입 시기는 기폭제 종류의 선택, 농도 및 초기단계의 온도와 압력에 의해 관리되어야 하며, 이 변수들의 완벽한 최적화는 공업운전에서 특히 필수적이다. 도입공정에 대한 부적절한 이해는 반응물 축적과 갑작스런 연쇄적인 대규모에 너지 방출을 초래할 수 있다. 초기화를 필요로 하는 반응은 “개시절차(Start-up procedure)”를 명기하기 전에 철저히 검토되어야 할 필요가 있다.

2. 바람직하지 않은 오염

니트로화, 할로겐화 및 일부 다른 반응들은 특정 유형의 불순물에 극도로 민감하다. 예를 들어, 극소량의 과산화물, 전이금속의 산화물 및 부식물질은 매우 빠르게 반응온도를 증가시키고, 에너지의 빠른 방출을 일으켜 기대하지 않은 중합반응을 유발할 수 있다. 따라서 공정을 상업화하기 전에 예상치 않은 발열반응을 유발할 수 있는 오염을 확인하는 것이 중요하다.

자료에 따르면, 공업용 비닐아세테이트모노머(VAM : Vinyl acetate monomer)는 정상적인 저장상태에서 중합반응을 일으키지 않는다고 제안한다. 발열 유도시기의 평가는 온도 573, 563 및 553K에서 VAM의 열적 안정성이 온도에 반비례적인 영향을 받는다고 지적하고 있다. 온도 553K에서 중합공정이 70~80분에 시작하는 반면, 온도 573K에서는 30~35분후에 공정이 시작된다. 이 연구는 VAM을 저장하고 있는 35m³ 저장용기의 예상치 않은 파열을 설명하고 있는 것이다.

3. 우연한 혼합

다양한 요소들의 상호작용으로부터 발생하는 화학제품 위험은 재료들의 예상치 않은 배합 등 우연한 혼합과 같은 사전 지식을 가진다면 피할 수 있다. 그러므로 혼재할 수 없는 화학제품으로부터 발생하는 재난의 예방을 위하여 공정에 사용되는 위험한 화학제품의 배합 등을 확인하는 것이 필요하다. 더욱 결정적인 다음 단계는 이런 혼합이 발생할 것 같은 공정단계를 명확히 하는 것이다.

알루미늄 분말과 티오황산나트륨은 물과 급격히 반응한다. 혼합공정에서 냉각재킷(Water-cooled jackets)은 온도의 이상 상승을 피하는데 사용된다. 순환공정 동안에 재킷

의 고장으로 물과 두 화학물질이 접촉하게 되어 공장을 손상시키는 폭발적인 반응과 5명의 사망 및 많은 부상자가 발생한 사고가 독일에서 보고되었다.

4. 반응 메카니즘, 역학 및 열량계측 평가

발열반응에 대한 과잉에너지의 효과적인 방출은 반응기 설계에 달려 있다. 만약 방출율이 정확히 산정되었다면, 반응기는 열 축적이 발생하지 않도록 설계되어야 한다. 그러나 열 방출의 불균형은 반응온도의 상승을 초래한다. 열 축적 공정이 진행되면서 급격한 반응을 상승으로 인해 열 발생율을 높이는 반면, 열 방출율은 온도차의 증가로 인해 선형적으로 증가하게 된다. 이로 인해 결국 플랜트와 근무 직원에게 예상치 않은 손해를 초래하는 열방출이 발생한다. 따라서 반응에 대한 철저한 특징 조사가 공정 초기단계에 필요하다. 예를 들어 기체-액체 발열반응에서 반응온도 증가비율은 액상에서 가스 용해도에 의존한다. 온도 증가시 가스 용해도는 일정하게 감소하고, 액상에서의 가스 유효성도 감소하며, 결국 반응율의 저하를 초래하게 된다. 더욱이 흡착통제(Adsorption-controlled) 및 평형제한(Equilibrium-limited) 반응은 온도에 반비례한다는 것을 예상할 수 있다. 예를 들어, 촉매 기체-고체 반응율은 촉매에 흡착되는 가스 상태의 반응물의 양에 달려있다. 촉매의 온도 증가시 촉매에 흡착되는 가스의 양은 감소하게 되며, 결국 반응율이 저하된다. 따라서 열 축적과 위급상황의 안전을 위해서는 특별히 예측 불가능한 사고를 확인하고, 이들 사고들의 운전 안정성에 대한 영향을 공정안정실험을 통해 평가해야 한다.

5. 폭주반응 시나리오

제한적인 열방출 용량으로 인한 열불균형이 반응기 온도의 급격한 상승을 이끄는 것이 분명하다. 실행 가능한 시나리오를 통한 특별한 예방조치를 한다면 폭주반응을 피할 수 있다. 화학반응의 위험을 정량화하고 제어하기 위하여 열의 발생과 방출에 대한 공정/운전을 반응시스템의 동역학 및 열역학적 분석을 통해 평가해야 한다.

<예시>

아크릴모노머(Acrylic monomers)는 아크릴 수지를 생산하기 위해 자유 라디칼 중합반응을 거친다. 과산화 유기물은 초기 라디칼을 제공하기 위해 분해되는 기폭제로 사용된다. 2001년, 아크릴 수지 반응기에서 폭주반응의 결과로 화재 및 폭발사고가 타이완의 Fu-Kau공장에서 발생했다. 사망 1명, 112명 부상 및 총 미화 1천만 달러의 손해가 발생했다. 이후 DSC(Differential scanning calorimeter)와 VSP(Vent size package)를 사용하여 가능한 사고원인을 확인하고, 폭발 과압을 평가하기 위한 사고조사가 진행되었다. 조사는 정상 시작온도, 발열과 최대 발열능력 측면의 특징들, 그리고 용매의 양을 절반으로 한 정상적인 제조방법과 기폭제의 양을 두 배로 한 다른 방법에 대해 진행되었다. 상기 모두 폭주반응 위험은 높았고, 최대반응율시간(TMR : Time to maximum reaction rate)은 8시간 보다 훨씬 짧게 되었으며, 측정된 최종 온도는 모든 반응물의 비점보다 매우 높았다. 기폭제의 양을 증가시키는 경우, 15시간이 단축되어 비상대응을 할 수 있는 충분한 시간

이 될 수 없었다. 이런 개념의 유효성은 반응기 운전과 설계, 기계제어시스템은 물론, 비상행동에 대한 안전운전시스템을 고안하는데 도움을 준다. VSP 데이터는 반응기의 시간별 압력의 변동과 시간별 반응온도의 증가를 보여주는 온도도표를 명확히 나타내 주며, DSC는 이들 열적 안정성을 예측하는데 사용한다.

IV. 최근 발전단계

최근 화학공업에서는 정밀 화학제품과 중간체의 합성 및 처리 공정의 안전에 관련된 정보가 강조되고 있다.

1. 분해위험 평가

제품의 최종 생성에서 운전상황의 변화는 종종 고려해야 할 대상이며, 제품의 분리, 즉 반응기 최종단계는 생산성 향상을 위해 변경될 만한 부분이다. 그러나 운전변수의 변경은 운전 안전을 확실히 하기 위해 실행되기 전에 철저히 평가를 받아야 한다. 광범위한 열량 측정법의 연구는 다량의 타르증기로부터 고 비점 제품을 분리하는 감압증류장치(WFE : Wiped film evaporator)에 대한 운전변수 안전을 정의하기 위해 수행되었다.

안전운전 상태를 설정하는 시험운전 동안에는 가속열량계(ARC : Accelerating rate calorimeter)와 등온열량계(Isothermal calorimeter)는 적절하게 배치되어 졌다. 이 연구는 현재의 제품과 몇 년 전에 생산한 샘플의 열적 안정성을 비교하기 위해 시작되었다. 이들 두 샘플들은 그 특징이 유사하다는 것이 발견되었으며, ARC는 샘플을 들여오기 전에 요구된 온도로 예열되어야 하므로 “jump-start” 방식이 채택되었다. 이 경우 기록된 연속 발열반응을 분석하기 위하여 등온열량계가 사용되어 다양한 온도가 발생하는 반응을 각각 구별할 수 있다. 결국 등온열량계 데이터에 대한 사전분석은 다른 시간대별로 분해정도를 평가하는데 사용되었다. WFE의 예상 잔여시간(2분 이하)으로 추정된 이들 데이터들은 1%보다 작은 분해를 보이고 있어, 요구된 높은 운전온도에서의 WFE 사용은 제품향상을 위하여 안전한 방식임을 알 수 있다.

2. 위험한 혼합

보란(Borane) THF혼합물의 초기 분해경로는 트리부틸붕산염(Tributyl borate)을 형성하는 THF Ring-opening 메카니즘에 의해 진행된다. Borane-THF 혼합물의 사용자들은 최근 40°C 자기가속분해온도(SADT : Self-accelerating decomposition temperature)를 지니고 있고, 자기반응 위험물질로 설명되는 2M borane-THF 혼합물에 대한 새로운 정보에 대해 경계하고 있다.

화학공장에서 운전 중 발생한 사고는 특정 혼합물의 위험한 본질을 확인하는데 도움을 준다. 이것은 위험한 혼합물을 명확히 하는 또 다른 방법이다. 디메틸아미노메탄(Dimethyl-amino methane)은 하나의 예로, 혼합물은 진공에서 건조되는 동안 폭발했다. 이는 재료와 관련 혼합물이 본질적으로 폭발성을 보유하고 있는 것으로 그에 따른 적절

한 취급이 필요하다.

3. 유기화합물 수용액

인화성 및 가연성 유기화합물의 수용액들은 제조공정에 종종 사용되어 진다. 수용액의 조성이 기체상에서 휘발성분 비율로 결정된다는 사실은 잘 알려져 있다. 따라서 운전 안전을 위해 공정상의 수용액이 가연성 증기를 발생시킬 수 있는지에 대한 여부를 평가하는 것은 중요하다. 점화원과 접촉될 수 있는 증기를 방지하기 위해서는 적절한 측정방법이 제시되어야 한다. 이들 조성, 최소점화에너지(MIE : Minimum ignition energy) 및 최소점화온도(MIT : Minimum ignition temperature)는 플랜트 및 장치의 설계와 운전 안전을 확신하기 위해 조심스럽게 심의되어야 하며, 아울러 이러한 위험을 억제할 수 있는 효과적인 시스템을 설치해야 한다.

V. 결론

화학공업에서 발생했던 많은 대형사고들, 특히 지난 몇십년 간의 사고들에 대한 조사는 성공적이었다. 대부분의 사례에서 재난으로 이어진 주요 사건과 순서가 확인되었다. 폭발로 인한 폭발압력, 화재로 인한 복사열 및 독성물질 누출로 인한 오염과 같은 각각의 재난의 결과는 정량적 분석으로 설명되어야 한다. 이런 철저한 노력의 결과로 이제는 이러한 재난을 방지하기 위하여 요구된 안전시스템을 설계하고 자신 있게 운전하는 것이 가능해지고 있으며, 보유된 잠재위험은 공정의 초기단계에서 확인되어야 한다. 그러나 이러한 이점에도 불구하고 “경미한 사고(mishap)”의 빈도와 사고결과는 줄지 않고 있다. 화학공업에서의 사고빈도를 줄이기 위해서는 공정 및 설계의 개념단계에서 기회를 충분히 활용하는 것이 필요하다. 공정안전관리시스템은 위험들을 공정의 초기단계에서 확실히 평가 및 확인해야 한다.

참고자료 : Process Safety Progress (AIChE, 2006.9)

번역 및 편집 : 경영기획부 과장 장우빈