

KOSHA

석유화학공정 심사기술편람

PTA 제조공정



한국산업안전공단
KOREA OCCUPATIONAL SAFETY & HEALTH AGENCY

목 차

1. PTA 산업 개요	
1.1 PTA 산업 개요	1
1.2 용 어	2
2. PTA 제조 공정	
2.1 일반사항 개요	3
2.2 Block Flow Diagram	3
2.3 주요 반응식	6
2.4 공정 설명	7
3. PTA 공정의 주요 위험성	
3.1 주요 취급물질의 위험성	28
3.2 공정별 유해·위험 요인 분석	30
4. PTA 공정의 사고사례	
4.1 열교환기의 열매누출에 의한 화재사고	42
4.2 TPA 제조공정의 초산 누출사고	60
4.3 초산탱크 폭발사고	65
4.4 TPA 제조공정의 국외사고사례	66

5. 심사 시 고려사항	
5.1 공정 설비	70
5.2 보고서 검토	85
6. 위험성 평가시 고려할 사항	
6.1 공통사항	89
6.2 주요설비	89
7. 참고문헌	93

1 PTA 산업 개요



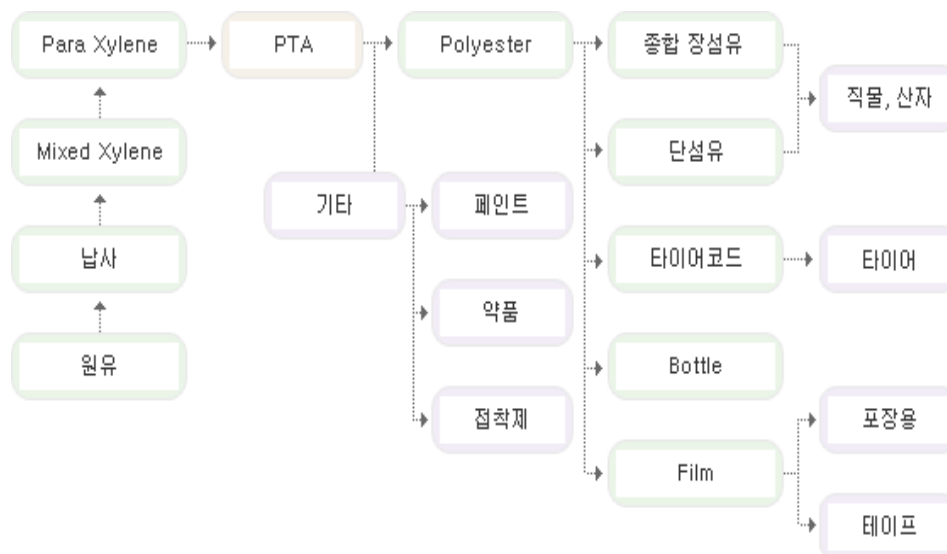
1.1 PTA 산업 개요

Para-Xylene을 주원료로 하여 생산하는 PTA(Purified Terephthalic Acid)는 폴리에스터의 주원료로 사용되고 있으며, 세계적으로 2006년 기준 년산 약 42만 톤의 생산 Capa를 보유하고 있다.

특히, 아시아국가들의 Capa가 연간 약 25,000천 톤으로 세계 Capa 및 생산량의 74%를 차지하고 있다.

PTA의 사용용도로는 섬유용뿐만 아니라 포장용 FILM, 일반 PET병, 탄산수, 맥주, 우유 등의 포장용기와 타이어코드용, 기타 페인트, 접착제, 엔지니어링 플라스틱까지 그 수요가 확대되고 있다.

<PTA 제품 계통도>



<PTA 제품 활용>

	
<p>섬유원료</p>	<p>포장용기</p>
	
<p>FILM 류</p>	<p>엔지니어링 플라스틱</p>

1.2 용 어

- P-X : Para-Xylene
- PTA : Purified Terephthalic Acid
- TPA : TerePhthalic acid
- CTA : Crude Terephthalic Acid
- 4-CBA : 4-Carboxy Benz-Aldehyde
- WWD : Water With Draw well
- MLR : Mother Liquor Recycle
- CRU : Catalyst Recovery Unit
- CMB : Co+Mn+Br)
- FDQ ; Flashed Acetic Acid
- ML : Mother-Liquor)
- R.V.F : Rotary Vacuum Filiter
- NaOH : CAUSTIC SODA:
- Hot Oil : Therm-S 600

2 PTA 제조 공정



2.1 일반사항

PTA를 제조하기 위한 주공정은 CTA (Crude Terephthalic Acid) 제조공정과 PTA (Pure Terephthalic Acid) 제조공정으로 구분되며, CTA 제조 공정은 Para-Xylene을 산화 시키는 공정이고 PTA 정제 공정은 CTA 수용액을 고온 고압하에서 수소를 첨가하여 촉매층을 통과하므로써 환원반응을 시켜 정제한다.

PTA는 국내 7개 석유화학 회사에서 생산되며 연간 생산규모가 약 6,385천톤에 이르는 대단위 석유화학 제품이며 에틸렌, 프로필렌 다음으로 많이 생산되고 소비된다(표 2-1).

<표 2-1> 국내 라이선스 현황 (08년 5월기준)

생 산 품	생산업체	생산량(MMT/Y)
	국내 총생산	6,385
일본 미쓰비찌	삼남석유화학(주)	1,700
이탈리아 Technimont社	삼성석유 (대산)	700
이탈리아 Technimont社	삼성석유(울산)	1,100
Eastman Chemicals, USA	SK 유화	520
일본 미쓰비찌	KP 케미칼	955
이탈리아 Technimont社	태광산업	1,000
MITSUI Process(MPC)	효성	410

2.2 Block Flow Diagram

PTA 제조를 위한 주 공정은 다음 2단계로 구성된다.

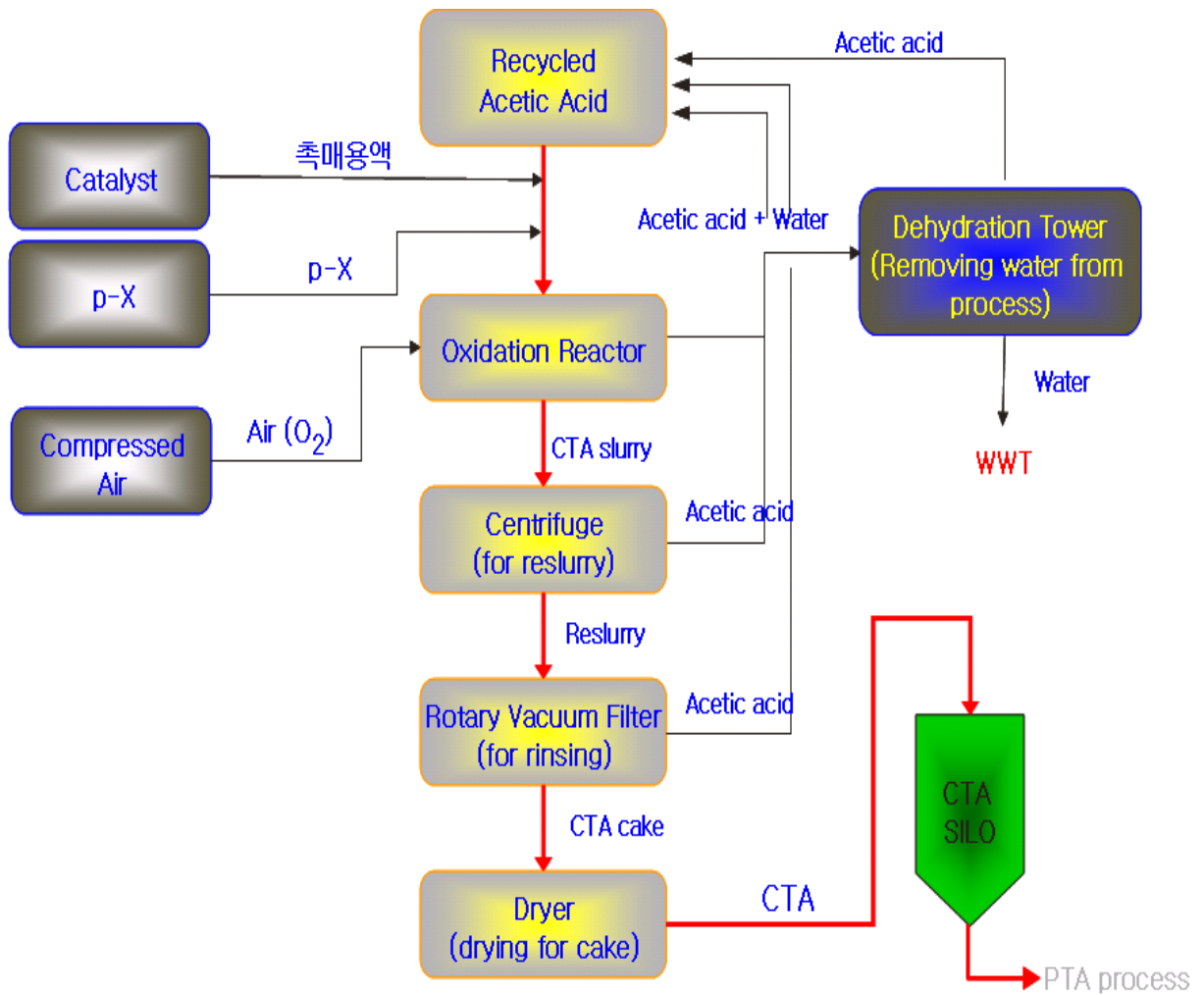
- 1) CTA 제조 (Para-Xylene의 산화)
- 2) PTA 제조 (CTA 의 정제)

2.2.1. CTA의 생산 (Para-Xylene의 산화)

CTA 공정은 원료인 P-X를 산화반응 시켜 불순물 함유량이 0.35wt% 이하의 CTA를 생산하게 되며 주된 불순물은 Para-Toluic Acid 와 4-Carboxy Benzaldehyde (이하 4-CBA)로 구성되어 있다.

CTA는 PTA 및 DMT 생산을 위한 원료로 사용되는데 당사의 경우 PTA 만을 생산한다. CTA는 Para-Toluic Acid나 4-CBA 같은 불순물을 함유하고 있으므로 직접 Polyester 생산을 위한 원료로는 사용할 수 없고 정제 과정 (PTA 공정) 단계를 거쳐야 한다.

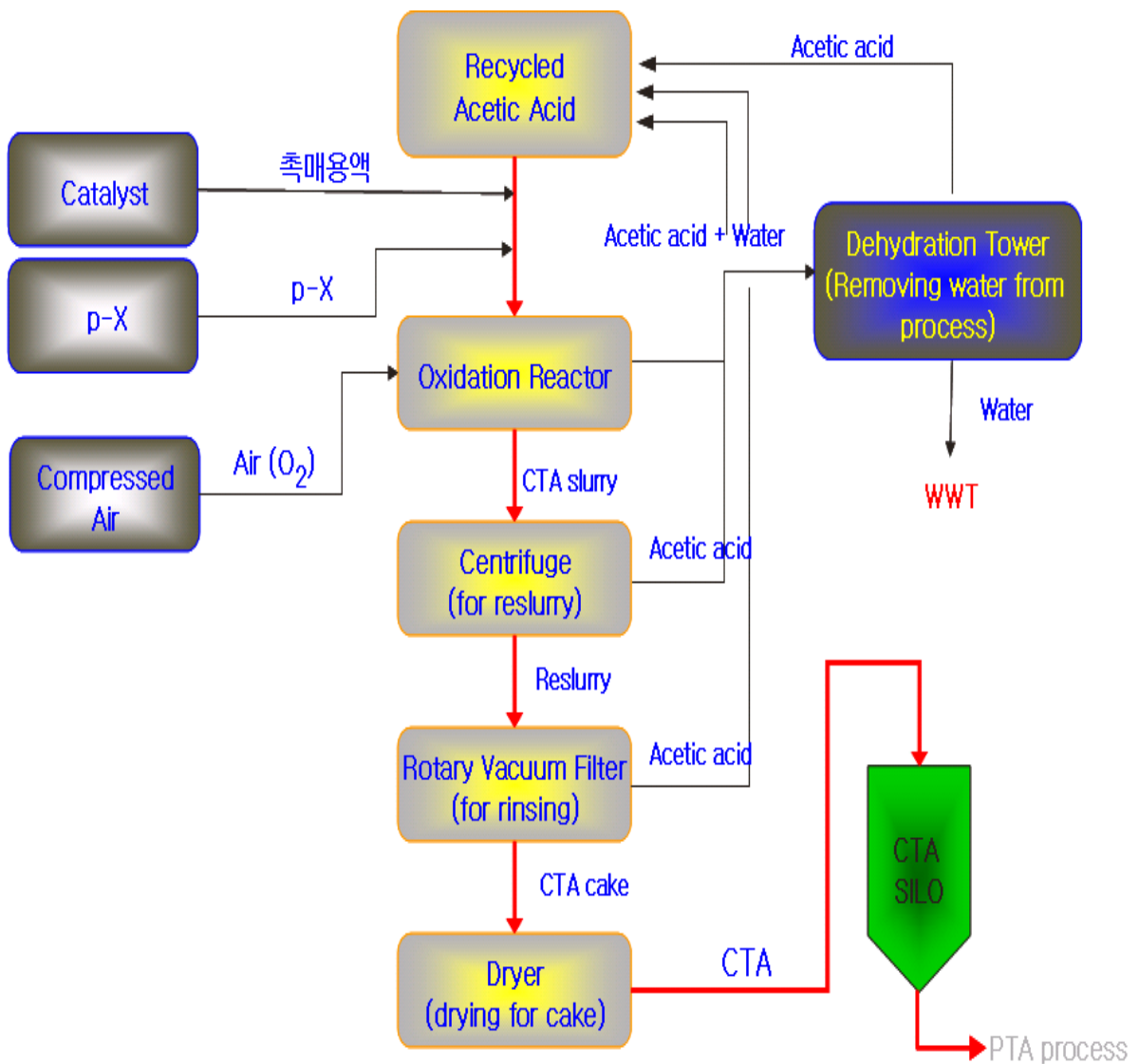
가. CTA Unit Block Flow Diagram



2.2.2. PTA의 생산 (CTA 정제)

PTA 공정은 Polyester 증합의 원료로 사용될수 있고, 경제적으로도 DMT보다 유리한 PTA를 생산하기 위한 공정으로써 본 공정에서는 CTA-Water 용액을 고온, 고압하에서 Pd촉매를 이용하여 수소와 반응시켜 정제한다.

가. PTA Unit Block Flow Diagram

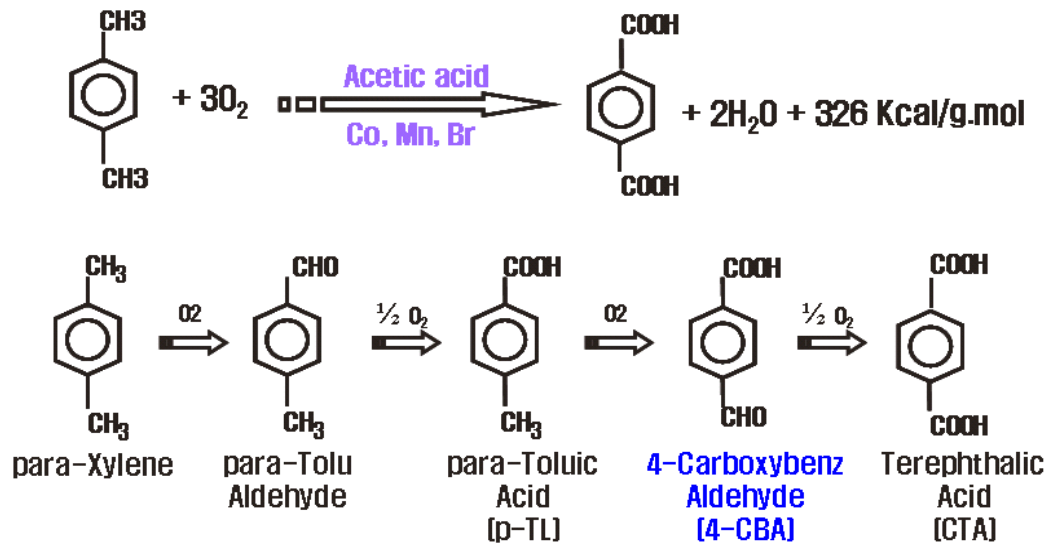


2.3 주요반응식

가. Oxidation Reaction

● CTA Process

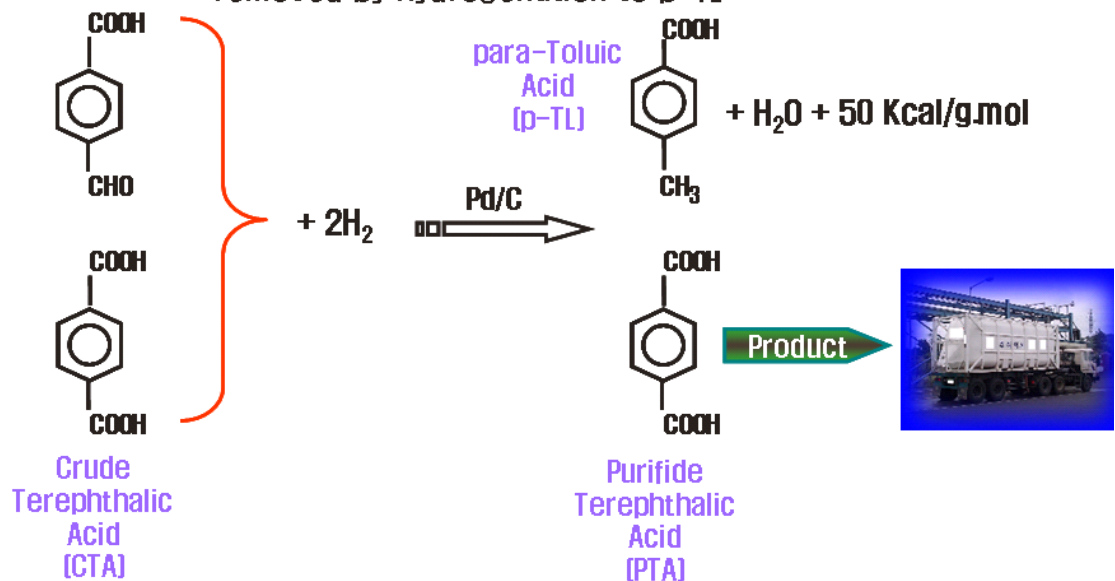
p-X, which is raw material of CTA, is reacted with oxygen Using catalyst and the obtained TA(Cat. ; Co, Mn, Br)



나. Hydrogenation Reaction

● PTA Process

Impurities in TA are purified in PTA process with Pd/C catalyst and hydrogen. 4-CBA, major impurity material is removed by hydrogenation to p-TL



2.4 공정 설명

PTA Plant는 CTA Unit, PTA Unit와 부속설비로 구성되어 있다.

CTA Unit에서는 PX로부터 TA가 생산되고, PTA Unit에서는 PTA가 TA를 정화시켜서 생산된다.

2.4.1. CTA 공정

CTA 공정은 산화공정법(Oxidation Process)을 이용하여 촉매존재하에서 PX를 공기로서 액상 산화시켜 PTA의 Raw Material로 사용된다.

CTA 공정은 다음과 같은 세부공정으로 이루어져 있다.

주공정은

- ① 산화반응 공정
- ② 결정화 공정
- ③ 제품 회수 공정 (분리, 건조, 저장부문)
- ④ 용매 회수공정이 있으며

보조공정으로는

- ① PA 압축기/Steam Turbine /Gas Expender공정
- ② 촉매, 원료 제조 공정
- ③ CO 제거 공정
- ④ 촉매 회수 공정
- ⑤ MA 초산전환 공정

으로 나뉘어진다.

가. 공정개요

CTA 공정은 촉매(Cobalt,Manganese,Bromine)존재 하에서 PX(Para-Xylene)을 공기중의 산소와 액상 산화반응을 시켜 PTA(Purified Terephthalic Acid)의 원료로 사용되는 CTA(Crude Terephthalic Acid)를 생산하도록 설계되어 있다.

CTA 공정은 산화반응공정, 결정화공정, 제품회수공정 및 용매회수공정 등의 주공정과 PA(Process Air)압축기, Steam Turbine, Gas Expender 공정, CO 제거공정, 촉매/원료제조공정, 촉매회수공정, MA 초산전환공정 등 보조공정으로 구성되어 있다.

반응공정은 원료제조공정에서 혼합 조제된 Solvent, PX 및 촉매의 혼합물을 Pumping하여 반응기에 공급하고, 산소공급원으로는 대기중의 공기를 Air Compressor에서 압축하여 반응기에 공

급한다.

PX산화반응으로 TA와 물이 생성되며, 이 반응은 발열반응으로서 여기서 생기는 반응열은 Reactor내의 Solvent를 증발시키며, 증발된 Vapor는 Reactor 상부에 설치된 1st, 2nd, 3rd Condenser에 공급되어 자신은 응축되고, 응축열은 STEAM을 발생(1st, 2nd)하여 회수한다.

Terephthalic Acid는 1,4 Benzene Dicarboxylic Acid, Para-Phthalic Acid, Benzene-Para-Dicarboxylic Acid 라고도 불리어 진다.

또한 반응에서 생성된 물은 반응기내의 물 농도 조절을 위해서 반응기 Overhead Condenser에서 응축된 Solvent의 일부는 탈수탑(Solvent Dehydration Tower)으로 보내어지고(WWD:Water With Draw well), 나머지는 Reactor로 환류된다.

결정화공정은 연속된 3개의 결정조(Crystallizer)로 구성되어 있으며, Reactor 배출물의 추가반응 및 진공여과 분리할 수 있는 조건까지 감압, 감온에 의해서 결정화한다.

First Crystallizer에서는 소량의 압축공기가 공급되어 반응기에서 미반응된 PX 및 반응중간체(4-CBA, Para Toullic Acid 등)의 추가반응을 진행한다.

결정화과정에서 발생하는 Vapor는 탈수탑(Dehydration Tower) 및 저압흡수탑(LP Absorber)으로 공급되어 용매회수 과정을 거치게 된다.

제품회수공정에서는 결정화된 SLURRY중의 TA를 Rotary Vacuum Filter(이하 R.V.F)에 의해 진공여과분리 및 세척과정을 거치며, 분리된 CAKE(Solvent가 약 10%함유된 CTA)는 건조기(Rotary Steam Tube Dryer)에 공급, 건조과정을 거쳐 Powder상태의 CTA를 제조한다. 이후 PTA 공정으로 보내기 전 CTA Storage Silo에 저장된다.

용매회수공정은 Solvent(초산)를 재 사용하기 위해 이를 회수정제하기 위한 공정으로서 용매회수공정에는 반응기, 1st 결정조의 WWD와 2nd 결정조 Vapor, LP/HP Absorber의 Absorbent가 공급되는데 여기에는 초산 및 반응과정에서 생성된 물, 저비점 유기물이 포함되어 있다.

또한 R.V.F.에서 분리된 액상의 Mother Liquor에는 촉매, 초산, 물, 기타 불순물이 포함되어 있는데, Mother Liquor의 약 95%는 공정에 반응준비공정으로 Recycle(MLR:Mother Liquor Recycle)되어 재사용되고 일부는 Mother Liquor에 포함된 불순물 제거 및 촉매회수를 위한 CRU(Catalyst Recovery Unit) 전처리과정에서 발생하는 초산을 회수(STRIPPER STILL POT 및 RESIDUE EVAPORATOR)한다.

탈수탑에서는 공급된 액상, 기상 형태의 SOLVENT에 포함된 초산을 탑하부로 증류·정제하여 재사용하고, 탑상부의 물과 기타 유기물(IBA, MA)은 Azeotropic Agent Atmospheric Stripper에서 분리하여 IBA, MA는 재사용하고, 물은 폐수처리장으로 이송된다.

특히 탈수탑은 IBA를 사용하여 초산과 물+IBA의 비점차를 크게함으로써 분리가 용이하고 에너지가 절감되는 공비증류탑으로서 설계되어 있다.

나. 원료 제조 공정

PX, 초산(Solvent) 및 Catalyst 혼합물을 일정하고 균일한 조성의 용액으로 조제하여 Oxidation Reactor로 공급하기 위한 Feed Mixing Drum과 촉매조제를 위한 설비 및 Solvent Charge Drum 등으로 구성되어 있다. 균일한 Feed Mixture의 조제는 반응기부하에 의해 PX Flow가 결정되고 Solvent는 PX의 일정비율(HIC-0000)에 따라 Cascade Control되며, 촉매농도는 촉매 Analyzer를 통해 지시된 농도값에 의한 CMB(Co+Mn+Br)의 Flow를 FIC Controller로 조절함으로써 이루어진다.

또한 Feed Mixing Drum에는 PX와 Solvent의 층분리를 막고, Solvent중의 Solid의 분산 및 촉매의 균일한 혼합을 유지하기 위해 Feed Mixing Drum Agitator가 설치되어 있다. Feed Mixing Drum상부에 설치된 FEED DRUM VENT CONDENSER에서는 Feed Mixing Drum으로부터 기화된 Vapor(PX, Solvent)를 응축, 환류함으로써 조성의 변화를 막고, 다른 공정에 PX가 인입되는 것을 방지한다.

Oxidation Reactor Feed Pump는 Feed Mixture를 반응기에 공급할 수 있는 압력까지 상승하여 Reactor로 계량하여 보낸다.

PX는 PX Tank로부터 Feed Mixing Drum으로 직접 공급되며, Solvent Charge Drum에 모인 Recycle Solvent는 Pump에 의해 Feed Mixing Drum으로 공급된다.

다. 산화 반응 공정

1) 일반

산화반응은 Agitator가 부착되어 있는 Titanium Clad Vessel의 Reactor에서 이루어지는데, 압축공기는 Reactor로 공급되는데 Air Line에는 Reactor의 안전을 유지하기 위해 고압질소 배관이 설치되어 있다.

또한 Reactor내에서의 초산 Burning 상태를 알려 주는 척도로서 Vent Gas 중의 CO₂ 및 CO 함량을 측정하기 위한 Analyzer가 설치되어 있으며, 정상조업 상태에서 CO₂ 함량은 휘발성 물질이 없는 기준으로 1.60~1.7vol%, CO 함량은 0.35~0.39 vol% 정도이다.

Reactor는 194°C와 1.37MPa(g)[14.0kg/cmG]로 운전하고, 정상 Level에서 체류시간(Residence Time)이 약 60분이다.

Air는 산화반응기의 하부에서 유량 조절되어 도입한다. 산화반응기로 도입되는 공기의 양은 Vent Gas 중의 산소 농도에 따라서 조절된다. Online 산소 분석기가 Vent Gas 중의 산소 농도를 감시하고 있다.

반응 온도는 반응기의 압력을 변화시켜서 조절된다. 반응기 교반기는 산화반응기 내부의 벽에 고체가 쌓이는 것을 방지하고, 고체상을 Suspension 상태로 유지시킨다.

발열반응에 의해서 생산된 열은 용매를 배출 기체 흐름으로 기화시켜 제거시킴으로써 제거한다. 반응기에서 배출된 기체 흐름은 모든 용매가 응축될 수 있도록 4단계의 응축단계를 거친다. 기체들은 4개의 Reactor Condenser에 의해서 응축, 냉각되면서 저압 Steam을 발생시키고, 마침내는 폐가스 냉각기에서 냉각된다.

Reactor Off Gas 1st Condenser는 Tube가 Titanium으로 2nd Condenser와 Thermosiphon을 형성하며 Condensate가 하부 Shell로 들어가서 Reactor Vapor를 응축시키고 상부로는 0.49MPa(g)[5.0kg/cm²G] Steam을 발생한다.

여기서 발생된 0.49MPa(g) Steam은 공정 중의 동일 압력의 Steam과 연결되어 Dehydration Tower Reboiler를 비롯한 주요 열교환기의 열원으로 사용되고 잉여 Steam은 Steam Turbine 에 공급되어 전력발생에 사용된다.

Reactor Off Gas 2nd Condenser도 Tube는 Titanium으로 되어 있고 Post Condenser와 Thermosiphon을 형성하여 0.2MPa(g)[2.1kg/cm²G]의 Steam을 발생시킨다. 여기에서 발생되는 0.2MPa(g) Steam도 일부 공정에 사용되는 열원을 제외하고 대부분 Steam Turbine에 공급되어 전력을 발생시키는 동력으로 사용된다.

Reactor Off Gas Post Condenser는 두개의 Shell로 되어 있으며 각 Shell Side로는 Cooling Water가 들어가서 Gas를 최종적으로 냉각시킨다.

응축 시스템에서 발생되는 비응축성 기체는 고압 흡수조 잔류 용매를 Water Scrubbing으로 제거시킨다. 발생된 폐가스의 일부는 Absorber에서 최종적으로 용매가 제거되고 건조된다. 2개의 똑같은 Vessel로 이루어진 Heat Regenerated 건조기이다.

하나의 Vessel은 항상 운전중이고 다른 하나는 Regeneration Gas Heater에서 Heating된 Clean Waste Gas에 의해서 재생되고 있다. 발생된 재생 Exhaust Gas는 대기중으로 방출된다. 정제된 폐가스는 공정내에서 Inert Gas로 사용되거나 Product PTA의 Pneumatic Conveying System의 Operating Gas로 사용한다. 발생된 Remaining Off Gas는 1, 2차 Expander Gas Heater에 의해서 2단계로 가열되어 Gas Expander Turbine에 도입되어 Process Air Compressor를 구동시키는데 필요한 Power의 일부를 공급한다. 그리고 Steam Turbine이 나머지 Power를 제공한다. 여기서 발생되는 Off Gas는 TA Product의 Conveying Operating Inert Gas로 사용된다.

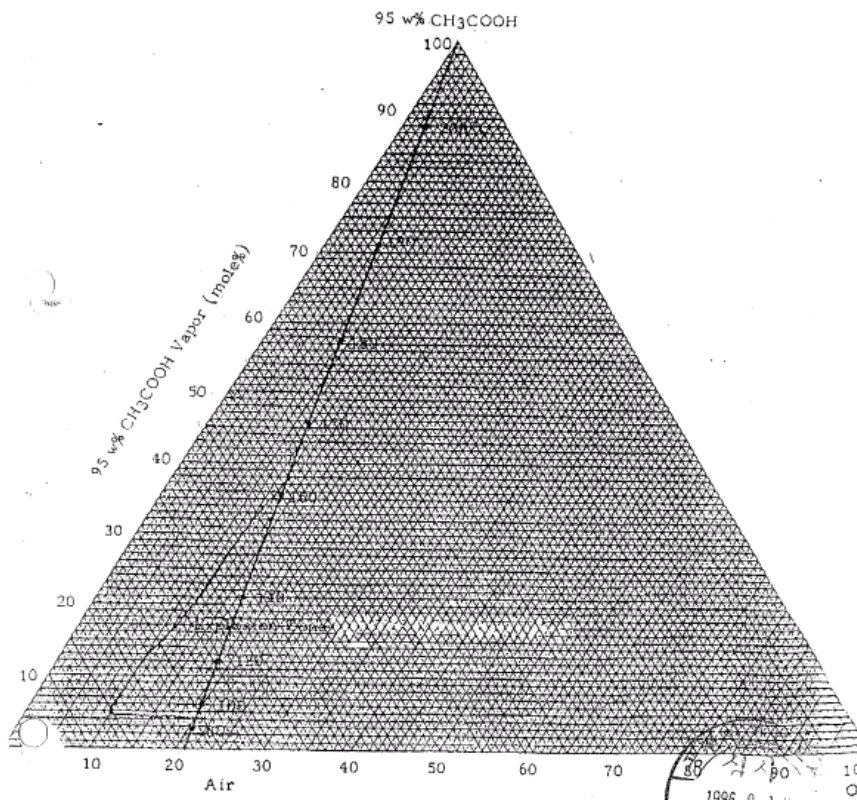
일부의 초산 용액은 반응기안에서의 물농도를 일정하게 유지하기 위하여 유량을 조절하여 Reflux Drum으로 배출되며 나머지는 반응기로 환류된다.

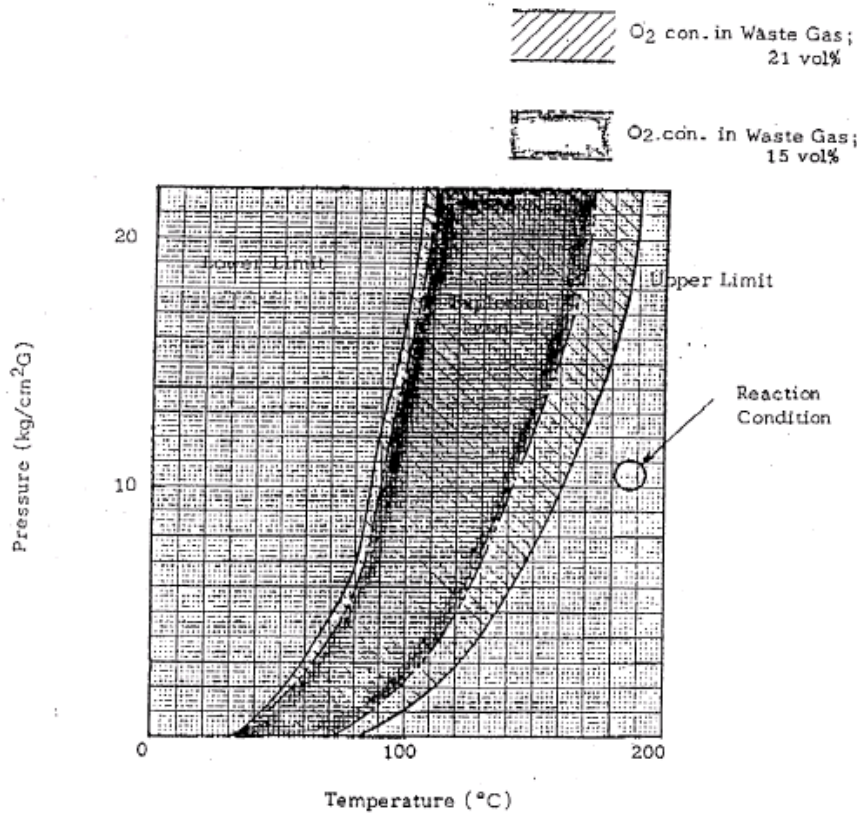
Waste Gas Cooler에서 발생된 응축수와 Waste Gas Scrubber로부터 발생된 Spent Washing Water는 Solvent Recovery Section으로 보내진다.

2) Oxidation 반응의 폭발 위험성

정상운전중 반응온도는 187~189°C이며 압력은 0.98~1.08MPa(g)[10~11kg/cm²G] Off-gas중의 산소농도는 3~4%이다. 그러나 비정상 상태 혹은 Start-up시에는 반응이 불충분하여 산소농도가 높아지고 폭발 한계에 근접할 위험성이 있다.

이를 방지하기 위하여 반응 정도를 파악하기 위하여 반응기에는 On-line 산소분석기가 3대 설치되어 있고 이들 중 2대 이상의 산소함량 Signal이 4.5Vol %에 이르면 Sequence에 의해 Annunciator 작동 및 경고 방송이 나온다. 또한 산소농도가 8%에 다다르면 Air 공급이 중단되고 반응기는 압력을 유지한 채로 Shut down 된다. (초산, 공기 혼합물의 폭발 가능한 최소 산소함량 : 10 vol %)





라. 분리여과공정

Reactor Effluent는 연속적으로 Slurry Drum으로 배출되어 Single Step 대기압까지 감압된다. 감압에 의해서 약간의 Acetic Acid가 휘발하고, 잔류 용매가 냉각되면서 CTA가 침전된다. 발생한 Flashed Acetic Acid (FDQ) 용매는 1, 2차 FDQ 응축기에서 응축되어서 FDQ 집수조에 모여진다. Clean Acetic Acid는 Centrifuge Cake의 Reslurrying, Vacuum Filter Cake의 Rinsing 용액 그리고 Dryer Scrubber의 Scrubbing 용액등으로 사용된다.

Slurry Drum에서 발생한 Product CTA Slurry는 Centrifuge에 투입되어 ML(Mother-Liquor)는 Mother-Liquor Drum으로 보내지고 Wet Cake는 Slurry Drum으로 직접 도입되어서 가열된 FDQ에 의해서 Reslurry 된다. 균일한 Suspension을 유지하기 위해서 교반된다.

발생된 Slurry는 Rotary Vacuum Filter로 도입된다. Slurry의 침전을 막기 위해 잉여의 Slurry가 돌아가는 Overflow Line이 있다.

R.V.F의 Filtrate Side에는 Vacuum Pump에 의한 Vacuum이 제공된다. Filtrate와 Wash Liquor, Vapor/Inert 들은 Filtrate Separator로 보내진다. 여액 분리기에서 나온 액체는 RQ Drum으로 이송되고, 기체는 Filter Vapor 응축기를 거친다. 응축된 Acetic

Acid는 환류되고 Inert 그리고 Vapor는 Suction으로 환류된다. Vacuum Pump Discharge는 Vacuum Pump Separation Drum으로 도입되어 액체는 분리되어 FDQ Drum으로 이송되고 Vapor는 Filter로 보내지고 그 일부는 Filter Cake를 배출하는데 사용된다.

Filter Cake에서 나오는 Hot FDQ에 의해서 연속적으로 세정되며 Wet Cake는 Chute를 통해서 Dryer로 도입된다.

Centrifuge로부터 나온 ML의 대부분은 R.V.F(Rotary Vacuum Filter)로부터 나온 ML과 함께 Recycle Q Drum에 모였다가 연속적으로 Reaction Solvent로 재 사용된다. 소량의 ML은 Blow-off 되어서 Reaction Solvent 내의 불순물의 축적을 방지하기 위해서 Catalyst Recovery Section으로 보내진다.

마. 건조공정

CTA 건조 System은 건조기(Rotary Steam Tube), Dryer, N₂Scrubber, Dryer N₂Cooler 건조기, CTA Dryer N₂Con Blower 등으로 이루어져 있다. 공정은 Rotary Vacuum Filter에서 분리된 Moisture 10~13wt%의 CTA Wet Cake는 Rotary Steam Tube Type의 CTA Dryer에서 건조된다.

Dryer Tube에는 열원으로 MLS Steam(0.49MPa(g))이 공급되며, CTA Solid는 Dryer에서 약 125°C~134°C로 가열되어 Moisture 함량이 0.05wt%이하로 건조된 후 OFF GAS(또는 LIG, LN사용 가능)를 이송매체로 사용하여 CTA Storage Silo까지 이송된다. Wet Cake에서 기화된 Solvent는 향류(반대방향)로 순환되는 Inert Carrier Gas에 의해 Dryer로부터 제거된다.

Inert Carrier Gas는 CTA Dryer Scrubber 배출시에 100°C이하로 포화되고, CTA Dryer Recycle Gas Heater에서 132°C로 과열된 상태에서 Dryer에 공급되며, Cake에서 기화된 Solvent와 함께 95~100°C로 Dryer에서 배출된다.

Dryer에서 배출되는 Carrier Gas는 미세한 CTA Solid를 동반하기 때문에 Carrier Gas 유량은 이러한 경향을 최소로 줄이기 위해 제한되어야 하며, Carrier Gas에 동반되는 Solid량은 CTA전체 생산량의 0.5wt% 이하로 추정된다.

Dryer Scrubber는 Dryer에서 공급되는 Carrier Gas로 부터 미세한 CTA Solid를 Scrubbing하고 Carrier Gas를 100°C이하까지 냉각기로 냉각시켜 Dryer에서 기화된 Solvent를 응축시켜 주는 역할을 한다.

Dryer Scrubber 내부는 Sieve Tray가 설치되어 있고, 여기서 Carrier Gas는 HP Absorber Cooler에서 냉각, 공급되는 Solvent와 접촉하게 된다. Scrubber 하부에 있는 Solvent는 들어오는 Carrier Gas에 동반된 Solid를 제거하기 위해 Dryer Scrubber

Slurry Pump로 순환되어 Spray된다.

Scrubber Bottom Solvent는 Level Controller에 의해 조절되며, 잉여량은 Solvent Charge Drum으로 이송된다.

순환되는 Carrier Gas는 Dryer Scrubber의 Vapor Condenser을 경유하여 Mist Separator에서 Mist가 제거된 후 Dryer Recycle Gas Blower로 흡입되며 여기에서 송풍된 Gas는 Gas Heater를 거치면서 132°C로 가열되어 Dryer로 공급된다.

Carrier Gas System의 O₂ 축적 방지를 위해 Flow Controller를 통해 LN이 Make-up 되도록 되어 있으며, 일부 Gas는 Pressure Control valve에서 Atmospher Absorber로 배출된다.

바. 이송공정

CTA Dryer Outlet Rotary Feeder은 Dryer에서 건조된 Powder를 CTA Silo까지 이송하는 설비로서 Direct, Reverse 양 방향으로 이송할 수 있게 설계되어 있다.

CTA Buffer Hoppers로 이송된 Powder를 Filter에서 일정량의 Powder를 배출하며 CTA 반응기에서 Vent되는 Direct Off Gas, Lig(Off Gas를 재생한 Gas) 또는 단지에서 공급받는 LN등을 이용하여 CTA Silo High Level까지 Powder를 이송하여 저장한다.

Screw Conveyer의 Design Pressure 및 Temperature는 2.9~6.86 KPa(g) [0.3~0.7KPa(g)], 150°C이며 내부 운전온도는 약 130°C 이다.

CTA Buffer Hoppers는 Powder를 Rotary Valve에서 배출하기 이전에 일시 저장 Hoppers로서 용량은 1.0m³ 이고 Design Pressure 및 온도는 0.98MPa(g) [0.1KPa(g)], 150°C이며 재질은 SS316L로 되어있다.

Rotary Valve는 Powder를 CTA Silo로 이송하는 기계적인 최종설비로 Powder를 PCS로 이송하며, PCS의 높은 압력의 Gas가 Back Flow되지 않도록 하는 목적으로 설치되어 있다. Powder는 약2,600~5,000Nm³/Hr의 이송 GAS에 의해 Silo로 이송되며, 운전최대 압력은 1.96MPa(g)[2KPa(g)]이다.

CTA Silo 재질은 SS304 이고 운전압력은 1.47~2.45KPa(g)[150~250 mmH₂O] 이다. 이송 매체로 사용된 Gas는 Silo Back Filter에서 Powder가 제거된 후에 Silo Vent Scrubber를 거친 후 대기로 배출된다.

사. 용매 및 촉매회수 공정 (Solvent and Catalyst Recovery Unit)

1) 용매회수공정

Cooler와 Scrubber로 구성된 Vent System은 Centrifuge와 Process내의 저압부에서

배출된 기체를 냉각하고, Scrubbing 시킨다.

Reactor Reflux Drum에서 나온 응축액은 반응단계에서 발생된 물을 함유하고 있다. 그래서 이 흐름은 Distillation Column으로 도입되어 공기 증류 시스템에 의해서 수행되는 Acetic Acid로부터 물을 제거한다. 이 기술은 Entrainer라고 불리는 또다른 용매를 사용한다. 이 용매는 물에는 녹지 않는다. Entrainer가 Acetic Acid-Water 계에 도입이 되어 물과 공기 혼합물을 이루어서 Acetic Acid에 대한 물의 상대 휘발도를 증대시켜서 낮은 Reflux비와 적은수의 증류 단수가 가능하도록 한다.

Distillation Column은 약 60단의 Valve Tray로 BTM 온도 120°C로 운전하여 Entrainer는 수분을 상부로 배출시킨다.

이러한 상부 흐름은 증류탑 응축기에서 응축되어 Reflux Drum에서 모아서 Entrainer와 Water의 상 분리가 이루어진다. Entrainer 상은 바로 증류탑으로 환류되며, Entrainer가 소량 남아있는 수용액은 Recovery Drum에서 더욱 증류시켜 Entrainer를 회수한다. 정제된 Acetic Acid는 증류탑의 하부에서 얻어진다.

Recovery Column으로 도입되는 폐수 흐름에는 소량의 Entrainer와 반응에서 발생된 저비점 불순물들이 섞여 있다. 회수된 Entrainer는 Recovery Column의 Side Stream으로 Reflux Drum으로 도입된다.

농축된 저비점 불순물들은 Recovery Column에서 증류되어 회수된 후 Hot Oil Heater의 연료로 사용된다.

하부에서 나오는 폐수 흐름은 Acetic Acid와 Entrainer가 없는 것으로 Recovery Column Preheater에서 도입되는 흐름과 열교환한 후 Sewer로 배출된다. Recovery Column에 도입되는 열은 Thermosiphon Reboiler System에 의해서 제공된다.

Distillation Column의 하부 제품으로 생성되는 회수 Acetic Acid는 약 92wt%의 순도로 BTM Q Drum으로 Gravity에 의해서 이송된다.

2) 촉매회수공정

촉매회수공정은 반응의 각 단계에 필요한 Acetic Acid를 저장하고, Fresh Acetic Acid를 받아들인다. 중간 생산물, 부반응 생성물, 촉매 등을 포함하고 있는 Blow-off ML은 2단계의 Thin Film Evaporator를 통하면서 모든 Acetic Acid가 완전하게 회수된다.

2단계 Evaporator로부터 회수된 증발 Acetic Acid는 증발기 응축기에서 응축되어 BTM Q Drum에 모여진다.

2차 증발기에서 나온 용해된 Residue는 중력으로 촉매 추출 Drum에 도입되어 Residue는 물과 접촉하여 Granular 형태로 적출되고 촉매는 물에 추출된다.

발생된 Slurry는 Residue Centrifuge에 도입이 되어 노란 Granular Residue와 액상의 촉매 용액으로 분리된다.

액상의 촉매 용액은 추출 농축기에서 농축되어 Oxidation 반응에서 재사용된다. Residue는 Fuel Oil과 혼합되어 Hot Oil Heater에 도입되어 소각된다.

2.4.2. PTA 공정 설명

PTA는 Polyester Filament와 Fiber 및 Film, PET의 제조를 위한 원료로 사용되어 진다.

PTA 공정은 고온(286°C) 고압(7.36MPa(g))하의 Pd (Paladium) 촉매층을 통과하면서 CTA + 물 용액중의 4-CBA를 수소와 첨가 반응시켜 CTA의 주된 불순물인 4-CBA를 P-Toluic Acid로 전환시켜서 수용액 상태로 원심분리 공정에서 물에 녹아 있는 상태로 제거하여 4-CBA 농도를 약 25ppm 이하로 정제하는 공법으로서 이는 원료제조, 용해 및 수소화 반응, 결정화, 압력원심분리, 제품회수, 제품 이송 및 저장 등 6개 주요공정 그리고 기타 보조 공정으로 구성되어 있다.

가. 공정개요

PTA 제조를 위한 CTA의 정제 공정은 아래와 같은 주된 6가지 공정을 거친다.

- 1) 원료제조 공정
- 2) 수소 반응 공정
- 3) 결정화 공정
- 4) 분리 및 여과 공정
- 5) 제품 회수 공정
- 6) 제품의 이송 및 저장 공정

첫단계인 원료 제조 공정에서는 CTA와 물을 섞어서 29wt%의 Slurry를 만들며 이 Slurry는 286°C, 7.36MPa(g) 조건하에서 완전 용해되어 투명한 용액이 된다.

두번째 공정에서 이 CTA와 물의 혼합용액은 반응기 내의 Flooded 촉매층을 흐르면서 CTA용액내에서 불순물로 존재하는 4-CBA는 수소화반응에 의해서 P-Toluic Acid로 전환된다.

세번째 공정에서 결정화 과정에서는 반응기에서 반응된 용액이 결정조에 들어가게 되고 5개의 각 Vessel을 연속적으로 거치면서 순간 기화에 의해 단계적으로 감온, 감압되어서 마지막 결정조에서는 0.39MPa(g), 152°C 상태의 Slurry가 된다.

네번째 공정인 압력 원심분리 과정에서는 Crystallizer에서 Slurry가 연속식 압력 원심분리기로 이송된다. 원심분리기에서 분리된 Wet Cake는 세정을 위하여 다시 115°C의 공정수(Reslurry Water)와 함께 Reslurry Drum에서 Reslurry화 된다.

다섯번째 공정인 제품 회수 공정에서는 Reslurry Drum에서 재차 공정수로 세척된 Slurry 를 R.V.F(Rotary Vacuum Filter)로 공급하기 위하여 R.V.F Flash Drum에서 Steam Ejector에 의해 -2.94KPa(g) , 99°C 까지 감온되어 R.V.F Feed Drum을 통하여 R.V.F로 공급되어 탈수가 되며 분리된 Wet Cake는 Steam 가열식 회전건조기를 거치면서 완전히 건조되어 완제품의 PTA가 되어 Silo에 저장된다.

최종공정인 제품 이송 및 저장 공정에서는 가열식 회전건조기를 거친 완제품의 PTA는 P.C.S (Pneumatic Conveying System)에 의해 Check Silo에 1차로 저장되고 품질을 분석한 후 On-Spec. 제품은 Product Silo로 최종적으로 저장되고 출하되며 Off-Spec 제품은 Check Silo에 1차로 저장하여 CTA Silo로 이송하여 재생산된다.

나. Feed Preparation 부문

건조된 Crude T.A (CTA)는 연속적으로 Crude T.A Storage Silo로부터 Crude T.A Feed Screw를 통해서 PTA Feed Slurry Drum으로 공급된다. CTA Charge Rotary Valve는 Crude T.A Feed Screw와 PTA Feed Slurry Drum 사이에서 Seal 역할을 하며, CTA Charge Rotary ValveA/B 하단에 Slide Gate Valve를 설치하여 필요시 Rotary Valve를 보호하도록 되어 있고, Crude T.A Feed Screw의 Powder Feed 량은 CTA Feed Screw의 Speed에 따라 조정되며, 공정 상황에 따라 Silo를 선택 사용할 수 있다. 그 결정 조건은 하기와 같은 것들이 있다.

- 1) PTA Reactor (Hydrogenation Reactor) 내의 Catalyst 활성과 CTA 내 4-CBA 함량
- 2) CTA Silo Level
- 3) CTA Silo Cone 부분의 Bridging 현상에 따른 CTA Feed의 원활한 정도
- 4) 기타 장비 및 기기 보수에 따른 문제 발생시
- 5) CTA 공급 상태가 고르지 못해 Density 변화가 심할때

상기의 원인이 발생하여 Slurry Density가 흔들려 공정 상태가 불안정 할때는 규정된 Silo 운전 방법에서 탈피하여 동시 사용 또는 Silo 하부 출구에 설치되어 있는 Knife Gate Valve 개도 조절, Silo Cone 부위에 Bubbling 하는 Nitrogen Feed량 조절, PTA Feed Slurry Drum Internal Vacuum Pressure Control 등 조절 가능한 변수들이 있지만 상기와 같은 여러 요인들이 복합되어 작용되므로 운전 상황에 따라 대처하여야 한다.

Silo 내부 압력과 PTA Feed Slurry Drum 내압의 차압이 크면 Feed 량이 늘어나며, Cone 부위의 Bridging된 상태 여부에 따라 Feed량은 변할 수 있다. 그러므로 수시로 Silo Cone 부위의 Nitrogen Bubbling를 실시하여 Bridging 현상을 제거하여야 한다.

CTA Powder의 Reslurry 화를 위해 사용되는 Recycle Solvent는 Flow Controller를 통하여 공급되며 Total Solid 농도가 29wt% (Max : 30wt%)가 되도록 유량 조절이 되어 PTA Feed Slurry Drum로 들어간다. 이때 PTA Feed Slurry Drum의 온도는 95°C, 압력은 -50mmH₂O 이며 Sealing Nitrogen 및 CTA Powder와 물이 섞여 비산 되어서 Vapor가 발생한다. 이 Vapor를 제거하기 위해 Vacuum Ejector가 설치되어 있다.

Feed Slurry Drum은 Recycle Solvent 중의 일부를 Driving Water로 이용하여 Vapor를 대기로 배출시킴으로써 -50mmH₂O 정도의 약한 진공을 걸어주도록 되어 있으며, 이 Ejector에 공급되는 유량은 유량계에 의해 지시된다. PTA Feed Slurry Drum의 Slurry 농도조절은 PTA Feed Slurry Drum 액위조절기를 Master Controller로 하여, 운전원이 CTA Screw feeder의 Speed 조절을 통해 CTA Powder의 공급량을 조절하고 Density를 Control 하도록 되어 있다. 또한 농도조절기는 Slurry 농도의 과도한 상승 및 정밀한 농도제어를 위하여 Slurry Recirculation Pump Suction Line에 직접 Solvent를 공급토록 Control Valve가 설치되어 있다.

PTA Feed Slurry Drum Agitator는 CTA Solid와 물이 일정한 농도의 Slurry가 되도록 혼합시킨다.

혼합된 Slurry는 Slurry Recirculation Pump에 의해서 1.13MPa(g)까지 승압되어 Dissolver Feed Pump Suction으로 공급되며 Pressure Control은 Slurry Recirculation Pump순환 Line에 설치된 압력조절기에 의해 순환 Line에 1.13MPa(g)의 일정한 압력을 유지되도록 조절하므로써 Dissolver Feed Pump Suction의 Feed 압력을 일정하게 유지시킨다.

Dissolver Feed Pump은 토출 압력은 9.5MPa(g)정도이며, 이 Pump는 특수기어(Helical Gear)를 사용하여 높은 회전수를 얻는 Pump로서 Reactor에서의 4-CBA를 P-Toluic Acid로 전환 시키는데 필요한 압력 조건을 얻으며 단위 시간에 고양정의 많은 유량 공급 조건을 만족시킬 수 있는 특수 Pump이다.

반응기에서의 반응 조건에 필요한 온도를 얻기 위해서 수소화반응기 Feed Preheater에 의하여 가열되는데, 이 열교환기들은 Shell 측으로는 결정조 Vent Vapor 혹은 Hot Oil이 흐르고 Tube측으로는 Slurry가 흘러 서로 향류로 열교환 되는 Shell & Tube Type으로써 Tube Side는 2~6 Pass로 구성되어 있으며 Tube Side를 통과하는 Slurry의 유속은 약 2.5m/s 이내 이다.

처음의 1st Feed Preheater는 0.39MPa(g)의 압력과 152°C 온도를 가진 5th Crystallizer의 Vent Vapor와 열교환되고 부족한 열량을 보충하기 위하여 2nd Condensate Drum의 0.69MPa(g)의 압력과 170°C의 온도를 가진 열원이 보충 되고 부족분의 열량은 압력 조절기를 통해 MLS가 공급되도록 구성되어 있다.

2nd Feed Preheater는 4th Crystallizer의 0.69MPa(g), 171°C Vent Vapor로 가열시키고 부족한 열량을 보충하기 위하여 1ST Condensate Drum의 1.67MPa(g)의 압력과 206°C의 온도를 가진 열원이 보충 되도록 구성되어 있다.

3rd Preheater는 3th Crystallizer의 1.67MPa(g), 206°C Vent Vapor로 가열시키고 4th Preheater는 3.04MPa(g), 232°C의 2nd Crystallizer의 Vent Vapor로 가열시키며 5th Preheater는 4.61MPa(g), 261°C의 1st Crystallizer를 가열하고 Preheater는 318°C의 Hot Oil (Therm-S 600)로 가열시켜 최종적으로는 Slurry 온도를 286°C까지 승온시키게 된다. 또한 Heating 되는 열량의 70% 정도를 Feed PreheaterA~E에서 얻고 30%를 H.O로써 열 교환되는 Feed Preheater에서 얻게 된다.

다. 수소화 반응 공정

CTA는 산가가 675 mg-KOH/g 으로 약 99.7wt%의 순도를 지니고 있다. CTA는 미량의 불순물이 함유되어 있으며, 이는 불완전한 산화 반응과 공침(Coprecipitation) 또는 폐색(Occlusion)현상으로 인해 상당량의 4-CBA가 CTA 속에 함유하게 되며 이 4-CBA가 PTA 제조를 위해서 제거되어야 할 주된 불순물이다.

공침이란 화학적 성질이 어느 정도 비슷한 용질이 공존하는 용액에서 어떤 물질을 침전시킬때 단독으로 존재하며 침전시킬 필요없는 다른 물질이 동시에 침전하여, 주 침전물중에 포함되는 현상을 말하며 난용성인 4-CBA는 CTA와 쉽게 공침 현상이 이루어지므로 용성인 P-Toluic Acid로 환원시켜 분리를 용이하게 한다. 이는 수소화 반응기에서 진행되는 주된 반응 구조이다. CTA의 정제 반응은 고체, 액체, 기체의 세 가지 상(Phase)이 동시에 존재한다.

CTA의 용액은 포화된 H₂ Gas의 흐름과 병류로 4~8 Mesh의 다공질 활성 탄소에 0.5%Palladium이 포함된 촉매층을 내려가면서 CTA 용액 중에 용해된 수소와 4-CBA, 색소체 등의 불순물들이 표면으로 확산되어 정제 수소와 치환 반응이 일어나게 된다.

Pd 촉매의 평균 수명은 촉매 1kg 당 30,000kg 정도의 CTA 처리가 가능하며 Pd 촉매는 CTA용액에 불순물로서 미량의 유황분이나 구리, 크롬과 같은 활성 금속이 들어 있을 경우 촉매독이 되어 촉매 활성이 저하되므로 운전시 특히 유의 하여야 한다.

* Pd 촉매 사양

Palladium : 0.5 wt% ± 0.02 %

Activated Carbon : 99.5 wt%

Water Content : 38 wt% ± 2 %

Particle Size : 4~8 (mesh) = 97 %

less than 4 (mesh) = 2 %

over 8 (mesh) = 1 %

Bulk Density : 0.45~0.5 g/cm³

Hydrogenation Reactor는 일반적인 재질은 Carbon Steel에 SUS 321이 Clad된 반응기이다. Preheater를 거치면서 균일하게 용해된 CTA Slurry는 Hydrogenation Reactor로 들어간다. 반응기 운전투입조건은 약 286°C, 7.35MPa(g)cm³g 상태에서 29wt%의 CTA를 포함하고 있다. 이 용액의 고체 석출 온도는 약 278°C이다.

반응기에 투입하는 수소의 흐름도 CTA 용해액과 병류로서 Reactor의 Pd 촉매층을 통과하면서 수소화 반응을 하여 CTA 용해액 중의 4-CBA를 P-Toluic Acid로 환원반응 시키게 된다. Reactor 하부에는 촉매층을 지지하고 촉매의 유출을 막기 위한 8개의 가지를 가진 Johnson Screen이 설치되어 있다.

수소화반응기에서의 4-CBA 전환을 위한 중요한 변수는 CTA 수용액에 용해된 Pd 촉매 표면의 수소의 유용성이다. 이는 공급용액이 촉매층에 도달하기 전 단계까지 용해된 수소의 포화정도에 좌우된다. 이와 같이 4-CBA 전환을 의존성은 촉매층을 흐르는 공급 용액의 수소가 포화 흡수되므로서 만족된다.

반응기 내의 수소분압은 0.75MPa(g)로 유지되고 운전 조건은 수소가 충분히 용해하여 수소 첨가 반응이 일어날 수 있는 충분한 수소량이 공급되어져야 한다.

PTA Reactor의 상부에서 Feed 되는 정상 수소 Feed 양은 CTA 1,000kg당 수소 0.3kg이고, 이는 286°C와 7.35MPa(g)조절하의 Feed 용해액에 대한 수소의 용해도 이상에 해당하는 양이며, 이 상태에서 Reactor 내의 수소 분압은 0.75MPa(g)이다.

Slurry 용해액의 Level 조절은 수소 Gas 유량으로서 조정되며, Preheater로부터 Hydrogenation Reactor에 공급되는 Slurry는 수소 Gas와 더 많은 접촉 기회를 주기 위해 Reactor 내에서 Slurry 분할기에 의해 살수하는 형태로 분사 되어진다.

라. 결정화 공정

First Crystallizer은 Vessel 본체에 있는 압력조절기를 통하여 Reactor로부터 온도 286°C와 압력 7.35MPa(g)의 Slurry가 이송된다.

이때 Rx pressure Control Valve를 거치면서 Flashing 되어 First Crystallizer 운전조건인 온도 261°C, 압력 4.61MPa(g)상태로 되며, 녹아 있던 수소 Gas는 이 Vessel에서 Vent Vapor에 동반되어 거의 배출된다. 1st Crystallizer의 용액은 2번째의 결정조 및 3,4,5번 결정조를 거치면서 점차적으로 감온, 감압되어 제 5 결정조에서는 0.39MPa(g)로 된다.

1st Crystallizer의 4.61MPa(g), 261°C Vent Vapor는 5th Feed Preheater의 열원으로 공급되고, 2nd Crystallizer의 3.04MPa(g), 232°C Vent Vapor는 4th Feed Preheater의 열원으로 공급된다.

3th Crystallizer의 1.67MPa(g), 206°C의 Vent Vapor는 3rd Feed Preheater의 열원으로 공급되고, 4th Crystallizer의 0.68MPa(g), 171°C Vent Vapor는 2nd Feed Preheater의 열원으로 공급된다.

또한 Crystallizer의 0.39MPa(g), 152°C Vent Vapor는 1st Feed Preheater 열원 및 Reslurry Water Preheater 열원으로 공급된다.

이렇게 사용된 열원의 응축수는 Recycle Solvent Drum에 모여 Recycle Solvent로 회수되고 일부는 모액(Mother Liquor) Condensate 와 함께 WWT 폐수 처리장으로 이송된다.

결정조간의 Slurry 이송은 ΔP 차에 이루어지며 Level Control은 각각의 두개의 Control Valve에 의해 Control 된다. 또한 이송 Line이 막혔을 때 HPW(High Pressure Flush Water), MPW(Medium Pressure Flush Water)로 어느 한 쪽 끝으로 부터 Washing 할 수 있도록 되어 있다.

마. 분리 및 여과 공정

1) 원심분리공정

Pressure Centrifuge는 0.39MPa(g), 152°C의 압력 및 온도하에서 운전되는 연속식 Solid Bowl 형태의 원심분리기가 사용되고 있으며, Centrifuge는 Crystallizer로부터 32.7wt% 농도의 Slurry가 공급되어 Cake와 모액(Mother Liquor) 으로 분리되며, 이 때 Cake 중의 잔류수분 농도는 12wt% 정도를 함유하는 Wet Cake 상태로 되어 연속적으로 Reslurry Drum으로 공급되며, 모액은 약 0.1wt%의 Solid를 함유한 상태로 Mother Liquor Drum 으로 보내어진다.

Mother Liquor Drum으로부터 공정에 보내지는 모액 유량은 모액 Drum의 LIC에 의해 Level Control 되며, 이 모액은 Mother Liquor Flash Drum에서 온도를 Down 하여 모액 중 함유한 Solid 를 Size-up 하여 Solid Filter 성능과 분리 효율을 향상 하기위해 Mother Liquor Flash Drum에서 온도를 Down 하여 최종적으로 Solid 회수 공정으로 보내진다.

원심분리된 Wet Cake는 Reslurry Drum에 보내져서, Dryer Scrubber의 Solvent Water를 Reslurry Water Preheater에서 115°C로 승온된 물로 재차 31.5wt% Slurry 상태로 만들며 PW Balance에 따라 필요시 L.P.W(Low Pressure Flush Water)를

Recycle Solvent로 사용가능토록 L.P.W 배관이 연결되어 있다.

이 원심분리 공정에서 모액중에 녹아져 빠져나가는 P-Toluic Acid의 분리 효율을 높이기 위한 원심 분리기 내의 안정적인 압력 유지를 위해 Pressure Centrifuge, Crystallizer, Reslurry Drum, Mother Liquor Drum System과 Balance Line이 설치되어 있으며 Crystallizer를 분리하여 운전 할 수 있게 구성되어 있다.

Reslurry Drum으로 부터 나온 Slurry 용액은 98°C, 2.94KPa(g)로 운전되는 R.V.F Flash Drum으로 이송되면서 순간 기화된다. 기화된 증기는 Vapor Condenser에서 응축되어 Recycle Solvent Drum으로 보내지게 된다.

2) 진공여과공정

회전식 진공여과기 (Rotary Vacuum Filter) R.V.F System의 주요설비는 아래와 같다.

- R.V.F Feed Drum
- R V F (Rotary Vacuum Filter)
- R.V.F Vacuum Pump
- R.V.F Mist Separator
- R.V.F Vapor Condenser
- R.V.F Seal Pump Cooler
- R.V.F Filtrate Receiver
- R.V.F Feed Pump
- R.V.F Gas Heater
- R.V.F Seal Fluid Pump

R.V.F Filtrate Pump등으로 구성되어 있으며, 본 장치의 목적은 PTA Solid 를 진공 상태에서 원통형의 특수 여과기를 통해 약 39% 농도의 Slurry를 Filtrate 와 Cake로 분리시키는 것이다. 공급되는 Slurry는 Filter Cloth를 통과하는 증기의 Flashing을 방지하기 위해 사전에 감온 되어진다.

R.V.F Feed Drum은 PTA Slurry를 R.V.F에 공급하기 위해 Reslurry Drum에서 공급된 약 39%의 Slurry가 R.V.F Flash Drum에서 Vacuum 상태(-2.9KPa(g))로 Cooling 된 후, 인입되는 Drum으로 약 98°C의 온도에서 R.V.F에 Slurry를 Feed하기 위한 Drum이다.

R.V.F는 R.V.F Feed Pump로부터 공급 받은 Slurry를 진공상태에서 Solid와 Liquid로 분리하여, Cake는 Dryer Feed Conveyor로 보내지고 Filtrate와 Filter 증기는 R.V.F Filtrate Receiver로 보내진다.

R.V.F Filtrate Receive은 R.V.F로 부터 Filtrate와 증기를 받아서 기·액 분리하여 Filtrate는 Pump에 의해 일부는 R.V.F Filtrate Receive으로 순환시키고, 대부분은 Recycle Solvent Drum으로 보내져서 PTA Feed Slurry Drum의 Recycle Solvent Water로서 재사용된다.

R.V.F Vapor Condenser는 Filter 증기를 냉각 응축하며 냉각 응축된 기·액 혼합물은 R.V.F Vacuum Pump에 의해 PTA R.V.F Mist Separator Drum으로 보내진다.

R.V.F Mist Separator은 Liquid와 Gas를 분리하여 Liquid는 R.V.F Seal Pump Cooler를 거쳐 Vacuum Pump에 Seal Fluid 용으로 순환되고, 나머지는 LIC에 의해 Level Control 되어 Recycle Solvent Drum이나 또는 Dryer Scrubber으로 보내지며, Gas의 대부분은 R.V.F로 재순환 된다.

바. 제품 건조공정

1) 가열식 회전 건조기 (Dryer)

Dryer 시스템에는

- Dryer Feed Conveyor
- Dryer (가열식 회전건조기)
- Dryer Scrubber
- Dryer Recycle Gas Heater
- Dryer Recycle Gas Blower
- Dryer Scrubber Mist Separator
- Dryer Scrubber Slurry Pump
- Dryer Scrubber Vapor Condenser

등으로 구성되어 있으며, Steam 가열식 회전건조기는 MLS를 Tube 축으로 공급가열하여 R.V.F에서 분리된 Slurry(12% 수분함유)를 건조시켜 PTA 완제품을 만드는 장치이다.

R.V.F에서 분리된 Wet Cake는 Dryer Feed Conveyor로 보내져 Dryer 내부로 이송되어 진다.

정상적으로 Dryer 내에서 Cake가 차지하는 공간은 Dryer 전체의 최대 20%에 해당되고 Dryer의 기울기는 2/100이다. 또한 가열식 회전건조기에는 4열(4.5", 3.5", 3.0", 2.5")로 배열된 168개의 스팀 Tube가 있다(S사 경우). 운전은 대기압 조건으로 행해지고 배출되는 제품의 온도는 약 130°C이며, 설계 함수율은 0.12wt%이하이다.

공급되는 Steam은 MLS로서 PIC를 통해 압력조절하여 공급되며 공급되는 STEAM의 양은 제품의 온도 Controller에 의하여 조절되며, 유량은 유량계에 지시된다.

Once Through Basis로 공급되는 건조한 Carrier(Inert) Gas는 Dryer 출구 쪽에서 들어와 제품에서 증발되는 증기를 동반하여 건조기 입구를 지나 Dryer Scrubber로 들어가고 세정액(PW)에 의해 수분 및 Powder가 제거된 Inert Gas(N₂)는 다시 Dryer로 재순환 되게 된다.

Inert Gas는 Dryer Scrubber 상부를 지나 Dryer Scrubber Vapor Condenser에서 응축된 뒤 Dryer Recycle Gas Blower에서 Dryer로 재순환되며 이때 승온을 위해 Dryer Recycle Gas Heater를 거쳐 약 110℃가 된다.

세정수로는 P.W(Polished Water)가 유량조절기를 통해 공급되며, Dryer Scrubber에서 응축된 Liquid는 Dryer Scrubber Slurry Pump에 의해 일부는 재순환되고, 나머지는 Level Control 되어 Centrifuge의 Reslurry Water로 공급되게 된다.

사. 제품 이송 및 저장 공정

Dryer에서 건조된 PTA 제품은 Dryer Outlet Rotary Feeder를 거쳐 이송Line을 통해 Silo에 이송된다. 제품 이송 방법은 Pneumatic Conveying System을 채택했으며, 이 방법의 특징은 분체를 다량으로 이송 할 수 있는 장점을 갖고 있다.

이송 System은 두가지 방법이 있는데, 정상운전시 Close Loop 로써 이는 제품 이송 Route를 순환계로 만들어, 제품을 이송하고 남은 Inert Gas를 재차 이송 Line으로 되돌려 재사용하는 방법인데, 이는 PTA Pneumatic Conveying Blower를 사용한 강제 순환 방식이며 일부 계내를 빠져나간 Inert Gas를 보충 시킬 수 있는 질소 압력조절기가 송풍기 Suction Line에 연결되어 있다. Close Loop로 운전시에는 진공에 의한 Silo 손상에 철저한 사전점검을 해야하며 운전 방법은 주공정의 정상적인 경우에 실시하므로 사전에 충분한 점검과 사고 예방에 관심을 갖도록 해야한다.

PTA 의 물리적 특성은 다음과 같다.

분자량	: 166.13
형상	: 백색고체 결정
비중(20℃)	: 1.51g/cm ³
용해온도	: 330 ~430℃
용해도(물 100 ℃)	: 0.034kg/100kg
(알코올)	: 높은 온도에서 소량
(에테르)	: 불용

또 한가지의 방법으로 CTA 공정에서 발생하는 Off Gas를 이용 Open Loop를 형성하여 PTA Dryer 출구에서 PTA Powder를 Silo로 이송하고 Gas는 대기로 방출시키는

방법인데 Open Loop를 실시할 때는 Off-Gas 발생량을 감안하여 필히 CTA 공정의 운전생황을 고려하여 이루어져야 한다.

Start-Up, Shut-Down시에 안정되지 않은 상태에서의 제품은 Day Silo(Check Silo)로 이송하여 분석에 의한 규격의 적합성을 결정하여 정상적인 Day Silo(Check Silo)로 이송하고 이송된 제품은 적정규모의 Product Silo로 이송 저장되며, 비정상 제품의 경우는 Day Silo(Check Silo)로부터 CTA Product Silo로 반송하여 재정제한다.

PTA 제품은 Product Silo로부터 제품이송용 Container(약 20톤)에 Loading되며 필요시 1톤 Bag으로 포장하여 출하(수출용)된다.

출하된 PTA 제품에 문제점 발생시에는 PTA Return Hopper를 이용 Day Silo(Check Silo) 재 이송되며 CTA Silo로 반송하여 재정제할 수 있다.

아. 기타 공정

1) 열매유 (Hot Oil) 공정

Hot Oil System은 공정에 높은 온도가 요구되는 사용처에 열원을 공급하기 위해 설치되어 있으며 그 구성은

Hot Oil Heater

Hot Oil Storage Drum

Hot Oil Expansion Drum

Hot Oil Blow Down Drum

Hot Oil Cooler

Hot Oil Circulatin Pump

Hot Oil Charge Pump

LLP Condensate Circulation Drum

LLP Condensate Circulation Pump 로 구성되어 있다.

Hot Oil Expansion Drum에 저장된 Hot Oil은 이송 Pump인 Hot Oil Circulatin Pump로 승압되어 Hot Oil Heater에서 0.74MPa(g), 318℃로 승온·승압하여 Slurry의 용해와 Flushing Water 승온(HPW,MPW) Tracing Coil 등 공정의 높은 열원이 요구되는 곳에 공급된다.

Hot Oil Heater은 수직의 Cylindrical Heater로서 복사부(Radiation Part) 대류부(Convection Part) 및 스택(Stack)으로 구성되어 있다. Hot Oil 은 Hot Oil Expansion Drum에서 Hot Oil Circulatin Pump에 의해 대류부로 흘러들어 오며 Flue Gas의 대류열에 의해 가열되고 가열된 Hot Oil은 Furnace 안쪽벽에 설치된 U-Tube를 통하여

흐르는 동안 복사열에 의해서 가열된다.

그 다음 Hot Oil은 복사부의 상부에 있는 출구노즐을 통하여 흘러나가게 되며 이때, 출구 Hot Oil의 온도는 TIC Controller에 의해 Burner에 공급되는 Fuel Gas Flow를 조절하여 Hot Oil을 Control 된다.

Hot Oil Heater은 자연 통풍식인 Natural Draft로 운전되며 대류부에는 배기가스 중의 열을 회수하기 위한 Economizer가 설치되어 있어 정상 운전시 LLP Condensate Circulation Drum 에서 MLS (LLS)스팀을 발생할 수 있도록 설계되어 있다

Hot Oil Blow Down Drum은 Hot Oil Expansion Drum의 압력이 높거나 Hot Oil 사용처에서 Trouble로 인하여 압력이 분기될시 Blow Down 시키도록 설계된 Drum이다. 또한 초기 동시 Hot Oil 내에 포함된 수분을 Dewatering 시킬 경우 Water Vapor를 Vent 시킬 수 있도록 설계되어 있다.

Hot Oil Cooler는 가동정지시에 Hot Oil을 냉각하기 위하여 설치되어 있다.

2) 수소 압축 공정

수소압축 시스템은 수소첨가반응에 필요한 수소공급 설비이며,

H2 Compressor

Pulsation Dampener

Drain Bottle

After Gas Cooler

H2 Gas Holder 등 으로 구성되어 있다.

수소공급처에서 약 2.455~2.94MPa(g)로 공급받는 수소는 압축기(H2 Compressor A/B)에 의해 9.3MPa(g)로 승압하여 반응기(Hydrogenation Reactor)로 공급하여, 수소와 반응하게 함으로써 제품중 불순물인 난용성의 4-CBA를 수용성인 P-Toluic Acid로 전환시켜 제거하여 제품규정 농도인 4-CBA 함량을 25 ppm 이하로 낮추게 된다.

H2 Gas Holder는 10m³의 용량(960Nm³)을 가지고 있어 수소압축기의 Trouble 발생시 약 6시간 정도의 Back-up 시간을 갖도록 설계되어 있으며, 6시간 이상의 수소압축기 Trouble 발생에 대비하여 외부 업체의 수소 Cartridge를 연결해 사용할 수 있도록 PIC 조절기가 설치되어 있다.

H2 Gas Holder에는 하절기등 비정상적인 온도 상승시 작동되도록 Water Spray Nozzle 장치가 DRUM 상부에 설치되어 있다.

3) 공정수(Process Water)공정

순수인 PW(Polished Water)는 PTA 전공정의 Pump Seal용, Drum의 Make-Up용,

LT Seal Water용, Line Purge, Line의 막힘 방지용 Seal 및 Unplugging용으로 사용된다.
PW의 주요공급처는

- 1) LT & 교반기 Sealant
- 2) Pump Seal
- 3) Flushing Water
- 4) HPW & LPW Make-up 등이다.

4) Solid 회수 공정

CTA의 환원반응 후 불순물은 압력 원심분리기(Pressure Centrifuge)의 모액으로부터 분리되며, 공정수를 향상과 폐수 및 폐기물 처리비용을 줄이기 위해 산화반응기로 재순환 된다. 이 회수 공정은 압력원심분리기에서 나온 모액을 냉각을 통해 결정화하고, 여과시킴으로써 이루어진다.

원심분리기에서 분리된 143°C의 모액은 Mother Liquor Drum에서 압력 차이에 의해 Mother Liquor Flash Drum으로 이송되어 100°C로 Cooling되어 1차 결정화 과정을 거치고, 다시 Mother Liquor Pump에 의해 Mother Liquor Crystallizer로 이송되어 Vacuum & Cooling에 의한 2차 결정화 과정을 거치게 된다. 이때, Mother Liquor Flash Drum는 Vent Line이 Flash Drum에 연결되어 대기압 상태에서 Vent Vapor가 Flashing 되면서 Cooling 되고, Mother Liquor Crystallizer은 Ejector에 의해 -63.7~-68.6KPa(g)로 Vacuum 상태로 운전되면서 약 70°C로 Cooling 되어 모액중의 Solid를 최대한 결정화하게 된다.

결정화된 모액은 Mother Liquor Drum 및 Mother Liquor Flash Drum의 Level이 유지되는 수준에서 Mother Liquor Pump에 의해 Solid Filter에 Feed 되고 여과되어 Solid는 Recovery Solid Slurry Drum으로 분리되어 초산과 혼합된 후 CTA 공정으로 회수되고, Filtrate는 Waste Water Drum을 거쳐 W.W Cooler에서 재차 60°C로 Cooling 되어 폐수처리장으로 보내진다.

Solid Filter는 2기가 설치되어 1기는 Stand-by로 1기의 Filter Cloth Plugging 시나 Trouble 발생시 운전되도록 구성되어 있으며, Filter의 운전은 Step으로 Sequence에 의해 운전되며 각 Step은 Timer 조정을 통해 조절된다.

각 Step 별 운전기준은 Sop에 따라 적용하되 Filter의 운전상태, 즉 Cake 상태, Δp , 수분 등에 따라 Timer의 Setting치를 조절할 수 있다.

Solid Filter는 Cake의 함수율이 40 wt% 이하로 유지되도록 설계되어 있으며, 적절 여과면적을 갖는 PP Filter Bag Cloth가 내장되어 있다.

회수된 Solid(약 20%)는 CTA공정으로 이송된다.

3 PTA 공정의 주요 위험성



3.1 주요 취급물질의 위험성

PTA 공정에서 취급하는 유해·위험물질은 <표 3-1>과 같이 인화성 가스인 수소 및 인화성액체인 PX, 초산, MA 등으로 설비, 배관 또는 기기 연결부위 등에서의 누출로 인한 부식 및 화재·폭발의 위험이 항상 존재함.

<표 3-1> PTA 제조공정의 주요 취급물질

화학물질	분자식	폭발한계(%)		독성치	인화점(°C)	발화점(°C)	비 고
		하한	상한				
Para-Xylene	C ₈ H ₁₀	1.1	7.0	4,550ppm/4hr (흡입-취)	27	528	원료
Acetic Acid	(CH ₃ CO) ₂ O	2.7	10.3	1,000ppm/4hr (흡입-취)	49	316	축매
HYDROGEN	H ₂	4.0	75.0	LD50:150 mg/kg (피부-토끼)	-	500	원료
ISOBUTYL ACETATE	(CH ₃) ₂ C ₂ H ₃ COOCH ₃	1.3	10.5	LD50:13,400 mg/kg (경구-쥐)	18	421	Azeotropic Agent
METHYL ACETATE	C ₃ H ₆ O ₂	3.1	16	LD50:500 mg/24Hr (피부-토끼)	-13	455	부생성물
TEREPHTHALIC ACID	C ₈ H ₆ O ₄	0.05g/L		LD50:6,400 mg/kg (경구-쥐)	260	496	제품 (고체 분말)

가. Para-Xylene

납사를 추출, 정제하여 얻은 단량체로 인화점은 27°C이며 폭발 상·하한치 1.0~7.1%를 갖는 물질로 증기와 공기의 혼합물은 폭발성을 갖고있으며, 작업자의 공정 정비작업 및 설비조작 작업시 오조작 및 작업불량(방폭공구의 미사용, 조작의 미스 등)으로 인한 정전기, 스파크 등으로 인한 위험성을 안고 있음.

나. Acetic Acid

P-X/공기가 Oxidation 반응하는데 필요한 촉매로 인화점은 -76°C 이며 폭발 상·하한치 2~11.5%를 갖는 물질로 증기와 공기의 혼합물은 폭발성을 갖고있으며, 작업자 접촉시 화상 및 설비부식의 위험성이 높으며 또한 공정 정비작업 및 설비조작 작업시 오조작 및 작업불량(방폭공구의 미사용, 조작의 미스 등)으로 인한 정전기, 스파크 등으로 인한 위험성을 안고 있음.

다. Hydrogen

석유화학 정제과정에서 얻은 단량체로 발화점은 500°C 이며 폭발 상·하한치 4.0~75.0%를 갖는 인화성 가스로 가스/공기의 혼합물은 폭발성을 갖고 있으며, 작업자의 공정 정비작업 및 설비조작 작업시 오조작 및 작업불량(방폭공구의 미사용, 조작의 미스 등)으로 인한 정전기, 스파크 등으로 인한 위험성을 안고 있음.

라. Isobutyl Acetate

ISOBUTYL ACETATE는 초산+물 공비혼합물의 효과적인 분리를 위하여 Distillation Tower에 투입되며 인화점은 18°C 이며 폭발 상·하한치 1.3~10.5%를 갖는 가연성 물질로 증기와 공기의 혼합물은 폭발성을 갖고 있음.

마. PTA

PTA는 최종제품으로, 인화점은 260°C 이며 폭발 하한치 0.05g/L의 폭발범위를 가지며, 분진상태로 존재시 공기의 혼합물은 폭발성을 갖고 있음.

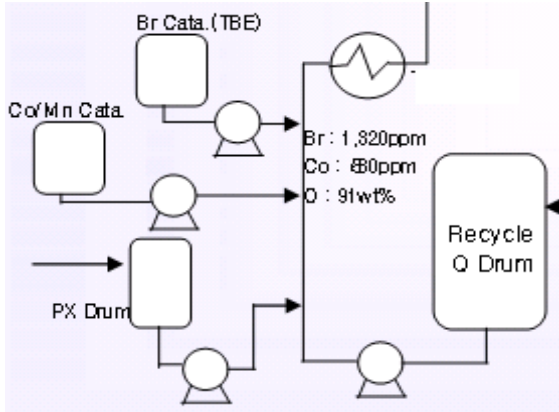
바. 기타

P-X와 산화반응시 공기의 유입속도조절로 반응기내 O_2 의 농도가 폭발분위기를 형성하지 않도록 운전하여야 한다. 또한 부반응에 의한 불순물(4-CBA 등)은 Column 및 배관의 침전·부식의 원인이 될 수 있으며, 최악의 경우 Equipment손상의 원인이 됨.

3.2 공정별 유해·위험요인 분석

3.2.1 CTA 공정

원료투입공정



공정설명

- PX, Acetic Acid 용매(Q), Catalyst Solution의 흐름은 PX의 농도비율에 따라 연속 Control되면서 유량 조절하여 산화반응기에 투입된다.
- 산화반응을 위한 Process Air가 Process Air Compressor로 공급.

사용설비

- Feed Mixing Drum
- Recycle Q Drum
- Catalyst Feed line
- 열교환기
- 펌프류, Agitator

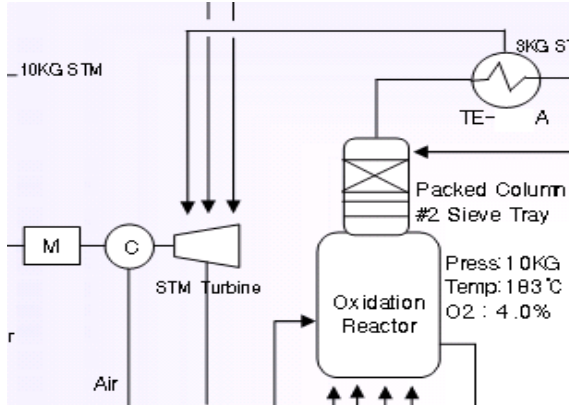
유해·위험 요인

- Oxidation 반응을 위한 원료투입시 산소농도 증가에 의한 폭발 위험이 있으며,
 - 원료 P-X, 초산은 화재·폭발위험 뿐만 아니라 작업자 중독등의 위험이 있다.
- Air Compressor에 의한 고압운전과 소음으로 인한 난청위험과 냉각시스템 불량에 의한 설비파손위험

취급 유해·위험물질

- PX, 초산, 촉매, 공기 등 취급
- 초산의 인화점은 -76°C이며 폭발 상·하한치 2~11.5%를 갖는 물질로 증기와 공기의 혼합물은 폭발성이 있으며, 흡입독성은 1,000ppm/4hr로 독성물질에 해당

산화반응공정



공정설명

- 반응온도는 187~194°C이며 압력은 0.98~1.37 MPa(g), Off-gas중의 산소농도는 3~4%이다. 정상 Level에서 체류시간(Residence Time)이 약 60분이다.

사용설비

- Oxidation Reactor
- Solvent Charge Drum
- Agitator
- 공기압축기
- 열교환기류, 펌프류

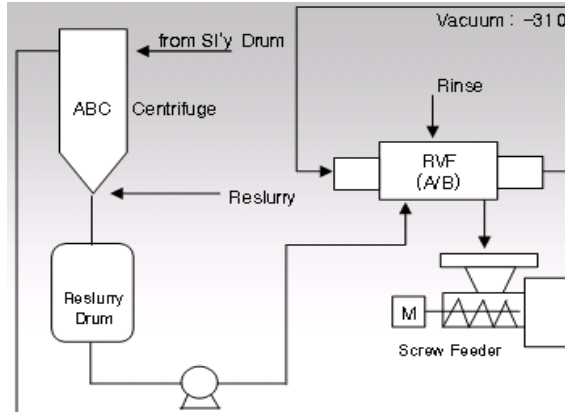
유해·위험 요인

- Oxidation 반응의 폭발 위험성
 - 반응이 불충분하여 산소농도가 높아지고 폭발 한계에 근접할 위험성이 있다.
- 산소농도가 8%에 다다르면 Air 공급이 중단되고 반응기는 압력을 유지한 채로 Shut down 된다. (초산, 공기 혼합물의 폭발 가능한 최소 산소함량 : 10 vol %)

취급 유해·위험물질

- PX, 초산, 촉매 및 공기 혼합물은 폭발하한계가 매우 낮으므로 폭발위험성이 큼. 운전과정에서 항상 산소농도를 모니터링하여 위험분위기가 형성되지 않도록 고압의 질소 투입시스템이 연동됨.

분리여과 공정



공정설명

- R.V.F의 Filtrate Side는 -310mmHg ~ -400mm Hg Vacuum상태로 운전되며, 여액 분리기에 서 나온 액체는 RQ Drum으로 이송되고, 기체는 Filter Vapor 응축기를 거친다.
- Filter Cake에서 나오는 Hot FDQ에 의해서 연속적으로 세정되며 Wet Cake는 Chute를 통해서 Dryer로 도입된다.

사용설비

- R.V.F(Rotary Vacuum Filiter)
- Reslurry Drum
- Centrifuge
- Pump, Agitator

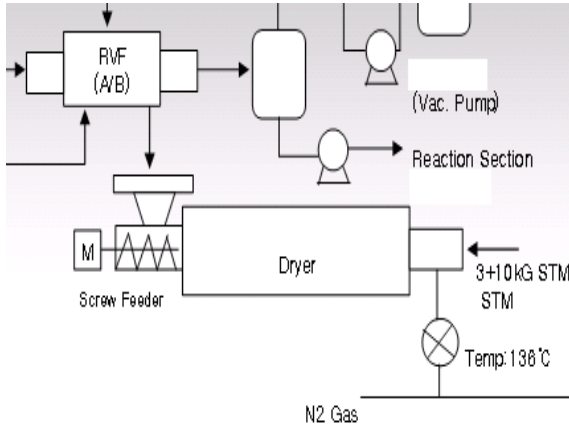
유해·위험 요인

- Centrifuge 회전에 따른 정전기 발생과 초산증기 등 폭발분위기 형성을 최소화하기 위한 안전상의 조치 필요
- CTA Slurry에 의한 배관 막힘(주기적 초산 Flushing 필요)
- R.V.F 진공조절 실패에 의한 운전지연

유해·위험 물질 사용 현황

- CTA Cake
- ML(Mother-Liquor:초산+축매+물)
- 4-CBA
- 축매, 불순물

CTA 건조 공정



공정설명

- 10~13wt%의 CTA Wet Cake는 Rotary Steam Tube Type의 CTA Dryer에서 건조
- Dryer Tube에는 열원으로 MLS Steam(0.49 MPa(g))이 공급되며, CTA Solid는 Dryer에서 약 125°C~134°C로 가열되어 Moisture 함량이 0.05wt%이하로 건조된 후 OFF GAS를 이송매체로 사용하여 CTA Storage Silo까지 이송

사용설비

- 건조기(Rotary Steam Tube),
- Dryer
- N₂Scrubber,
- Dryer N₂Cooler 건조기,
- N₂Blower

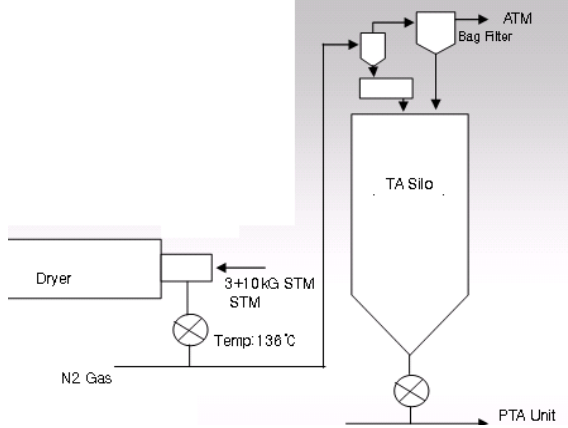
유해·위험 요인

- 고온스팀 취급에 따른 화상위험
- Carrier Gas System의 O₂ 축적 방지를 위해 Flow Controller를 통해 질소가 Make-up되도록 system화 되어 있음.
- Inert Gas 취급에 따른 작업자 질식위험방지 조치필요
- CTA Solid 취급에 따른 분진폭발위험 예방을 위한 접지, 정전기 제거

유해·위험 물질 사용 현황

- CTA Cake
- ML(Mother-Liquor:초산+축매+물)
- 4-CBA
- 축매, 불순물

CTA 이송 공정



공정설명

- CTA BUFFER HOPPERS Design Pressure 및 온도는 0.98MPa(g), 150°C이며 재질은 SS316L로 되어있다.
- Powder는 약 2,600~5,000Nm³/Hr의 이송 GAS에 의해 Silo로 이송되며, 운전최대 압력은 0.196 MPa(g)이다.
- CTA Silo 재질은 SS304 이고 운전압력은 150~250 mmH₂O 임.

사용설비

- ROTARY FEEDER
- BUFFER HOPPERS
- Bag Filter
- CTA Silo

유해·위험 요인

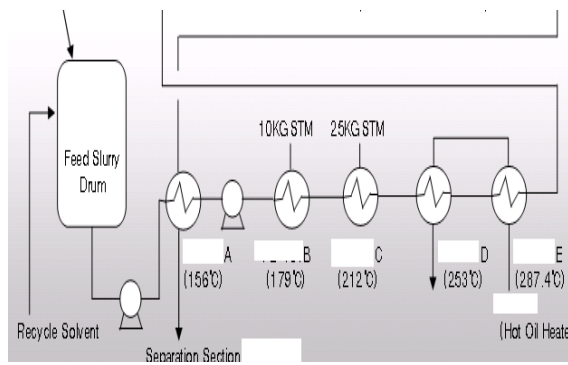
- CTA Solid 취급에 따른 분진폭발위험 예방을 위한 불활성화 및 접지, 정전기 제거조치
- CTA 분진에 의한 Bag Filter plugging 및 이송 배관 부식에 따른 CTA 분진누출위험
- Inert Gas 취급에 따른 작업자 질식위험방지 조치필요

유해·위험 물질 사용 현황

- CTA powder
- Inert Gas

3.2.2 PTA 공정

원료제조공정



공정설명

- CTA와 물을 섞어서 29wt%의 Slurry를 만들며 이 Slurry는 286°C, 7.35MPa(g) 조건하에서 완전 용해
- 용해액은 Feed Slurry Drum에서 도입하여 Reactor Feed Pump로 반응기 도입압까지 가압하며, Feed는 열교환기 예열 Train을 거쳐서 승온되어 Hydrogenation Reactor로 투입

사용설비

- Feed Mixing Drum
- Solvent Charge Drum
- Agitator
- 열교환기
- 펌프류

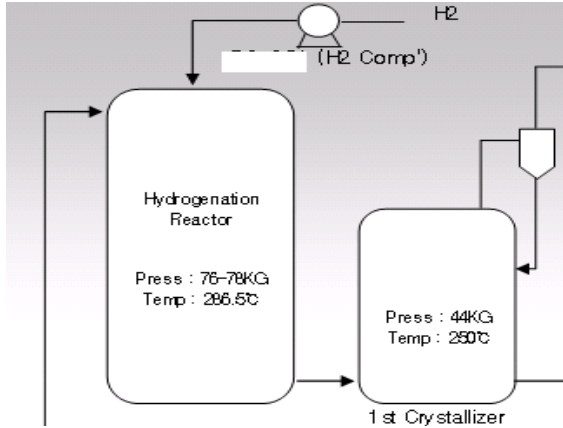
유해·위험 요인

- 원료 예열을 위한 Steam, Hot Oil 사용에 따른 화재 및 화상위험
- CTA Slurry의 고압, 고온 취급에 따른 배관누출 및 기기 파손위험
- CTA Silo Cone 부위의 Nitrogen Bubbling를 실시하여 Bridging 현상을 제거
- 질소취급에 따른 작업자 질식위험

취급 유해·위험물질

- CTA
- 4-CBA
- Water
- Steam
- Hot Oil
- N2

수소화 반응공정



공정설명

- Hydrogenation Reactor에 투입되는 CTA Slurry는 29wt%의 CTA로 반응조건은 약 286°C, 7.35MPa(g) 상태에서 운전되며, 고체 석출 온도는 약 278°C에서 시작된다.
- 수소+CTA 용해액은 병류로서 Reactor의 Pd 촉매층을 통과하면서 수소화 반응하여 CTA 용해액 중의 4-CBA를 P-Toluic Acid로 환원함.

사용설비

- Reactor
- Slurry Drum
- Agitator
- H2 압축기
- 열교환기류, 펌프류

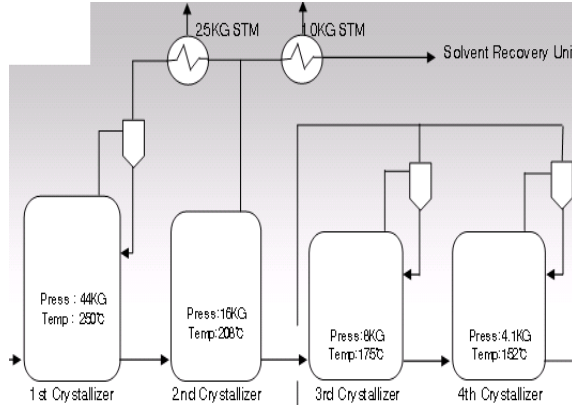
유해·위험 요인

- Hydrogen 고압취급에 따른 누출위험과 금속 부식위험
- Reactor 운전조건 변화에 따른 Pressure와 Level이 Hunting시 촉매충격으로 반응불량 및 Johnson Screen 파손위험
- 원료 주입을 위한 고속펌프
- 반응기 고온, 고압 운전에 따른 화재·폭발위험

취급 유해·위험물질

- CTA Slurry
- H2
- 4-CBA

결정화 공정



공정설명

- Reactor 배출되는 PTA는 4개의 연속 교반 Flash 결정조를 거치면서 단계적으로 감압 4.3 → 1.57 → 0.78 → 0.39MPa(g) 및 감온 250°C → 208°C → 175°C → 152°C 시켜 수분은 잔류 용매와 함께 증발 제거·냉각되며 PTA는 원하는 크기와 Distribution을 갖은 결정으로 석출

사용설비

- Crystallizer 4기
- 열교환기
- 펌프

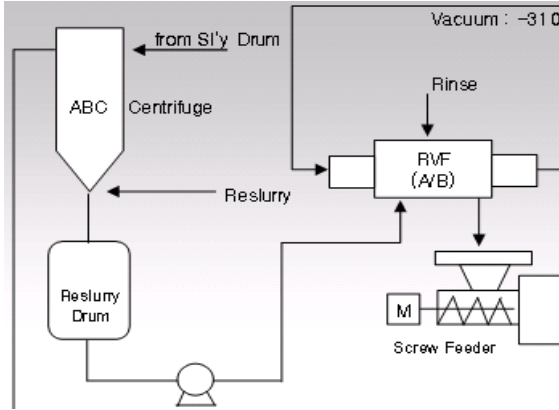
유해·위험 요인

- 고온, 고압의 PTA Slurry 취급에 따른 화상 및 누출위험
- Crystallizer 운전압력 변화는 PTA 입자크기 결정에 중요변수로
- PTA Slurry 교반기 파손에 의한 공정지연

취급 유해·위험물질

- PTA Slurry
- H₂
- 촉매
- 물

분리·여과 공정



공정설명

- Centrifuge는 0.39MPa(g), 152°C의 압력 및 온도하에서 Crystallizer로부터 32.7wt% 농도의 Slurry가 공급되어 Cake와 모액(Mother Liquor)으로 분리되며,
- R.V.F의 Filtrate Side는 98°C, 2.9kPa(g)로 운전되며, 여액 분리기에서 나온 약 39% 농도의 Slurry를 Filtrate 와 Cake로 분리시켜 Wet Cake는 Chute를 통해서 Dryer로 도입된다.

사용설비

- R.V.F(Rotary Vacuum Filiter)
- Reslurry Drum
- Centrifuge
- Pump, Agitator

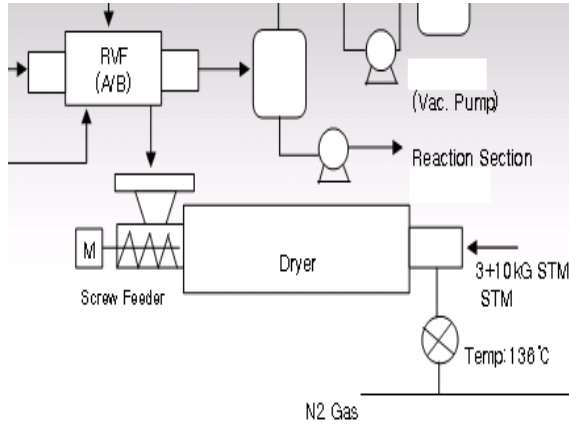
유해·위험 요인

- Centrifuge 회전에 따른 정전기 발생과 증기 등 폭발분위기 형성을 최소화하기 위한 안전상의 조치 필요
- PTA Slurry에 의한 배관 막힘(주기적 초산 Flushing 필요)
- RVF 진공조절 실패에 의한 공정 Shut-Down 위험

유해·위험 물질 사용 현황

- Wet PTA Cake
 - 모액(Mother Liquor)
- 촉매, 불순물
Steam

PTA 건조 공정



공정설명

- 10~13wt%의 PTA Wet Cake는 PTA Dryer에서 건조되며, Dryer 내에서 Cake는 최대 20% 차지 및 기울기는 2/100 임.
- Dryer Tube에는 열원으로 MLS Steam(0.5MPa (g))이 공급되며, PTA Solid는 Dryer에서 약 125°C~134°C로 가열되어 Moisture 함량이 0.12wt% 이하로 건조된 후 N2 GAS를 이송매체로 사용하여 PTA Storage Silo까지 이송

사용설비

- 건조기(Rotary Steam Tube),
- Dryer,
- N₂Scrubber,
- Dryer N₂Cooler 건조기,
- N₂Blower

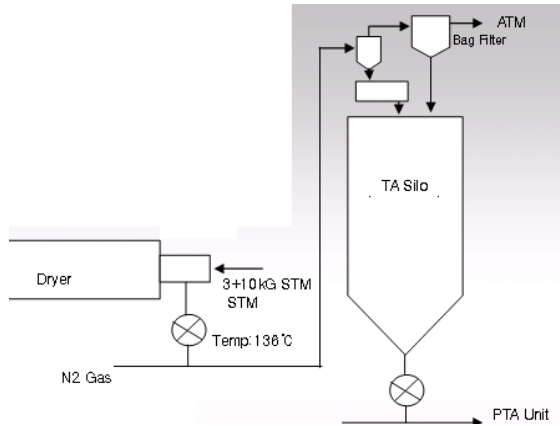
유해·위험 요인

- 고온스팀 취급에 따른 화상위험
- Carrier Gas System의 폭발분위기 방지를 위해 Flow Controller를 통해 질소가 Make-up되도록 system화 되어 있음.
- Inert Gas 취급에 따른 작업자 질식위험방지 조치필요
- PTA Solid 취급에 따른 분진폭발위험 예방을 위한 접지, 정전기 제거

유해·위험 물질 사용 현황

- PTA Cake
- PTA Powder
- N₂
- Steam
 - 세정수

PTA 이송저장 공정



공정설명

- PTA Powder는 Pneumatic Conveying System에 의하여 약 2,600~5,000Nm³/Hr의 이송 GAS에 의해 Storage Silo로 이송되며, 운전최대 압력은 0.196MPa(g)이다.
- PTA Silo 재질은 SS304 이고 운전압력은 150~250 mmH₂O 임.

유해·위험 요인

- PTA Solid 취급에 따른 분진폭발위험 예방을 위한 시스템 불활성화 및 접지, 정전기 제거조치
- PTA 분진에 의한 Bag Filter plugging 및 이송 배관 부식에 따른 PTA 분진누출위험
- Inert Gas 취급에 따른 작업자 질식위험방지 조치필요

사용설비

- ROTARY FEEDER
- BUFFER HOPPERS
- Bag Filter
- PTA Silo

유해·위험 물질사영 현황

- PTA powder
- Inert Gas

4 PTA 공정의 사고사례



4.1 열교환기의 열매 누출에 의한 화재사고

가. 사고개요

2005년 2월 23일 23시 15분경 울산광역시 남구 00동 00번지 소재 (주)○○케미칼 울산1공장 No.O PTA Plant에서 보드맨등이 PTA(Purified Terephthalic Acid) Plant를 정상운전중, Reactor Feed Preheater(E-0000E)의 Expansion Joint가 파열되어 Hot Oil이 누출되어 화재가 발생하여 약 1시간만에 진화된 사고임.

나. 사고물질

- 화학물질명 : Term-s 800
 - Triethyl Diphenyl(90%), Diphenyl or Biphenyl(10%)
- CAS No. : 42343-17-9(Triethyl Diphenyl), 92-52-4(Diphenyl or Biphenyl)
- 보 유 량 : 150m³
 - Hot Oil Flow(Hot Oil Circulation Pump 유량) : 1,131 m³/h
- 상 태 : 기상 액상 고상 혼상

※ 사고물질의 물리·화학적 특성

물질명	분자량	끓는점 (°C)	비중	인화점 (°C)	발화점 (°C)	폭발상/하한계 (%)
Hot Oil (Triethyl Diphenyl)	238	340	0.983	170	430	2.3/0.9

다. 사고발생설비

- 사고발생공정 : No.O PTA Plant
- 사고발생설비의 최초 운전일 : 1990년 11월 30일
- 사고발생설비 : 열교환기류

※ 사고발생 설비사양

장치번호	장치명	내용물	압력(MPa)		온도(°C)		재질	비고
			운전	설계	운전	설계		
E-OOE	Reactor Feed	Hot Oil	0.5	0.71	315	340	A516-70	Shell Side
	Preheater	TA Slurry	8.5	11	266	316	B338-3 Seamless	Tube Side

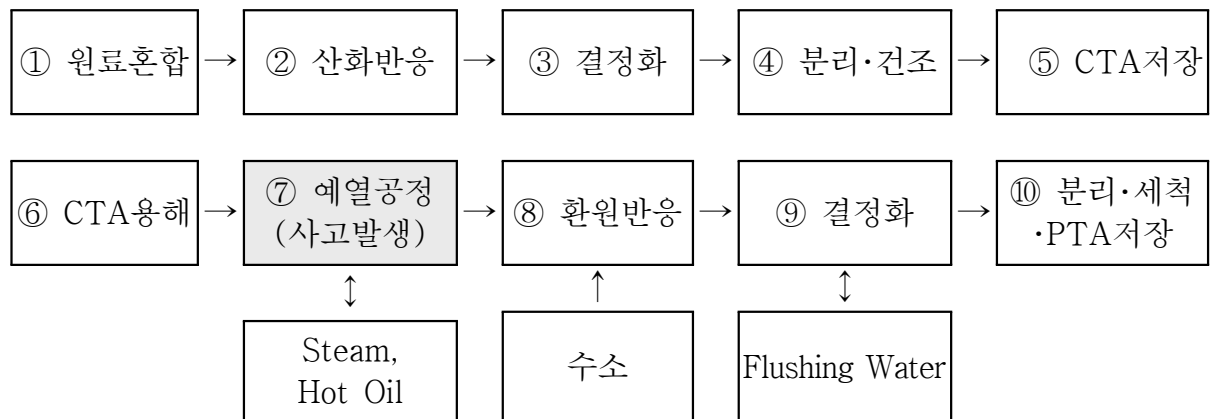
라. 사고발생공정 및 운전상황

- 사고의 형태 : 누출 + 화재
- 사고발생시 운전상황 : 정상운전중

□ 재해조사 의견

(1) 공정도

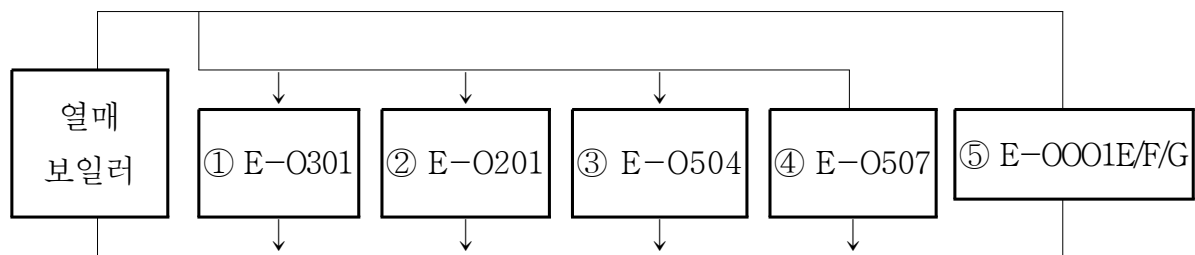
● PTA 제조공정



- ① 촉매, 초산, 순수 및 P-Xylene을 혼합조에 투입·교반하고 혼합액은 Steam을 사용 185°C까지 가열하여 산화반응기에 주입함
- ② Para-Xylene을 Terephthalic Acid로 산화시키는 공정으로 가열기에서 185°C로 가열된 원료 혼합물을 산화반응기에 투입하면 공기(산소)에 의해 P-Xylene이 Terephthalic Acid(TA)로 산화되고 액체 상태의 TA유체는 결정화공정으로 이송함
- ③ 산화반응시설에서 산화된 TA를 1,2,3차 결정화시설에서 감온, 감압을 실시하여 팽창시켜 결정화시킴

- ④ 결정화된 침전 Slurry를 진공여과시설에서 여과시켜 Solid상태의 Crude Terephthalic Acid(CTA)를 생산·건조하여 CTA저장시설로 이송함
- ⑤ 건조 CTA를 단순 저장하였다가 주공정인 PTA 제조공정으로 투입함
- ⑥ TA제조공정에서 생성된 불순물을 제거하기 위해 CTA와 공정용수를 CTA 용해시설에 주입하여 CTA를 용해하며, 용해결과는 물에 약 23WT% TA가 섞여 있는 균일 현탁액이 됨
- ⑦ 혼합액을 환원반응조에 주입하기 전에 Steam 및 Hot Oil을 이용하여 285°C로 가열하여 Dissolver로 유입됨
 - E-001A(위차:1층), 001B(2층), 001C(3층), 001D1(4층), 001D2(4층)를 사용하여 순차적으로 가열함(출구온도 : 219.1°C, 열매체 : Steam)
 - E-001E(3층), 001F(2층), 001G(1층)를 사용하여 순차적으로 가열함(출구온도 : 285°C, 열매체 : Hot Oil)
- ⑧ PTA는 CTA와 수소에서 얻어지는데 TA제조공정에서 생성된 주요불순물인 4-Carboxy-benealdehyde를 제거하기 위해 수소를 첨가하여 물에 용해할 수 있는 Para-Toluic Acid로 변환함
 - 반응온도 : 285°C, 반응압력 : 7.35MPa(g)
- ⑨ 환원반응시설에서 생성된 PTA는 1,2,3,4,5차 결정화시설에서 결정화됨
 - 정상운전중에 고온·고압으로 운전되는 결정조 공정 Dump Line의 Unplugging 또는 각종 Valve의 Unplugging을 위해 고온·고압의 Demi Water를 사용함
- ⑩ 결정화된 침전 Slurry를 1차 원심분리·세척·2차 원심분기 및 건조시설을 거쳐 PTA저장시설에 저장함

● Hot Oil 공급공정[도면4-1 참조]



- Hot Oil는 일본 Nippon Steel에서 제조된 Therm-s 800으로 주성분이 Triethyl Diphenyl (C₆H₅C₆H₂(C₂H₅)₃)이며 D-0003(Hot Oil Expansion Drum)의 Hot Oil은 G-0001(Hot Oil Circulation Pump)에 의해 B-0001(Hot Oil Heater)로 이송되어 291°C에서 315°C로 가온된 후 Hot Oil 사용처인 Reactor Feed Preheater(E-0001E/F/G), Steam Generator(E-8301), Emergency Steam Generator(E-0001), Flushing Water Heater(E-0004) 및 CTA공정의 Viscon Evaporator(E-0007) 등에 사용된 후 D-0003으로 재순환됨

- ① Shell side는 Water+Steam, Tube side는 Hot Oil이며 E-0001에서 생산한 Steam(7.8MPa(g))은 결정조(1,2,3)의 Control valve Sealing용으로 사용하고 있음
 - Kettle type의 열교환기로 2002년 5월 U-tube를 교체함
- ② Shell side는 Water+Steam, Tube side는 Hot Oil이고 1.27MPa(g) Steam을 생산하며 Kettle type의 열교환기로 2003년 11월 U-tube를 교체함
- ③ Shell side는 Hot Oil, Tube side는 Demi Water이며 결정조 공정 Dump Line의 Unplugging 또는 각종 Valve의 Unplugging을 위해 Demi Water를 가열하는 설비임
 - 2000년 3월 U-tube를 교체함
- ④ CTA공정의 진공여과 후 분리액을 증발시키는 증발기로 사고상시 본 설비는 미가동 상태였음
- ⑤ Shell side는 Hot Oil, Tube side는 TA Slurry이며 사고발생 설비임
 - E-0001E(3층에 설치 : 사고설비), E-0001F(2층), E-0001G(1층)

(2) 사고발생원인 추정

● 사고발생과정

- 2005년 2월 24일 23시 10분경
 - Steam Generator(E-0001)에 공급되는 Boiler Feed Water가 3.3Ton/h에서 7.0Ton/h이상으로 급증함[그림4-1 참조]
 - ※ Tube 파열[U-tube 1개 파열, 사진4-4~4-8 참조]로 Boiler Feed Water가 Tube측으로 유입되어 Kettle Type 열교환기의 액위가 감소함에 따라 Level Control Valve(LVC-8301) [도면4-2 참조]가 열려 유량이 급격히 증가한 것으로 추정됨
 - Steam Generator(E-0001)로 Feed되는 Water 압력이 9.74MPa(g)에서 급격히 하락함[그림 4-2 참조]
 - ※ Tube 파열로 Boiler Feed Water가 Tube측으로 유입되어 유량이 증가하고 압력이 급격히 감소한 것으로 추정됨(정상운전상태에서 E-8301의 Shell측은 약 7.85MPa(g)이며 Tube측은 0.18MPa(g)임)
 - B-9101에서 승온한 Hot Oil의 사용처인 E-0001E/F/G(PI0011), E-0001 (PI0012), E-0001(PI0012), E-0004(PI0014) 등 Hot Oil Return Line의 압력이 급격히 상승함[도면 4-1, 그림4-3 참조]
 - ※ Tube 파열로 고압의 Boiler Feed Water가 Tube측으로 유입되면서 Water의 급격한 부피팽창으로 인하여 폐쇄회로인 Hot Oil Line Header의 압력이 증가한 것으로 추정됨[도면4-1 참조]

- 2005년 2월 24일 23시 15분경
 - Hot Oil Return Header 압력 상승으로 3층에 설치되어 있는 Reactor Feed Preheater (E-0001E)의 Expansion Joint가 파열되어 고온(315°C)·고압(약 1.03MPa(g))의 Hot Oil(Triethyl Diphenyl)이 누출되면서 정전기 등에 의해 화재가 발생하고 보온재에 인화되어 2층, 1층으로 화재가 전파되어 약 1시간만에 진화함
 - ※ E-0001E Expansion Joint 파열로 E-0001의 Hot Oil Return Line의 압력이 급격히 감소한 것으로 추정됨[그림4-4 참조]

● 압력상승 원인 추정

- E-0001의 Hot Oil Return Line에 설치되어 있는 파열판(PSE-0004) 토출측에 설치되어 있는 Hot Oil Blowdown Drum(D-0004)의 통기구를 통하여 다량의 Hot Oil이 외부로 누출 [사진4-10 참조]된 것으로 판단하면 파열판이 작동한 것으로 추정됨
 - 2005년 2월 26일 Leak Test결과 파열판이 파손된 것으로 확인됨
- 파열판 설정압력(0.68MPa(g))까지 압력이 급격히 상승한 후 계속하여 압력이 상승[그림4-3 참조]한 것으로 판단하면 0.68MPa(g)에서 파열판(6")이 파손된 후 계속하여 Water가 유입되어 압력이 상승한 것으로 추정됨
- Water가 계속 유입된 원인을 Logic Block Diagram, Steam Generator Feed Water 유량 변화 등을 근거로 하여 추정하면
 - Steam Generator(E-0001) 사양

내용물	압력(MPa)		온도(°C)		재질	비고
	운전	설계	운전	설계		
D.M Water	8.0	9.4 /F.V	298	320	A516-70	Shell Side
Hot Oil	0.19	0.7	315	340	A516-70	Tube Side

- 23시 10분경 : Tube가 파열된 후 Feed Water의 유량이 급격히 증가함
- 23시 15분경 : E-8201E의 Expansion Joint가 파열되어 Hot Oil이 누출됨
- 23시 20분경 : 10분경부터 20분경까지 유량이 7.0Ton/h이상 유지하다가 급격히 감소함 [그림4-1 참조]

※ 상기로부터 Boiler Feed Water Line에 설치되어 있는 긴급차단밸브(LY-0001)가 정상적으로 닫히지 않아 Boiler Feed Water가 계속적으로 유입된 것으로 판단되며 그 원인을 추정하면

<추정1>

Logic Block Diagram[도면4-3 참조]에 의하면 By-Pass시 XY-0301(Hot Oil Supply Line), PY-0306(Hot Oil Return Line)[도면4-2 참조]가 긴급차단밸브의 역할을 수행할 수 없는데 사고 당시 Hot Oil Return Header의 압력 상승[그림4-3 참조] 및 LZAL-0301이 미작동한 것으로 판단하면 Interlock Shut Down Logic(I-28,29)이 해제되어 있었던 것으로 추정됨

<추정2>

P&ID상 Steam Generator Feed Water Pump가 Stop되도록 Interlock이 구성되어 있으나 Logic Block Diagram에는 관련 Interlock이 누락[도면4-3 참조]된 것으로 판단하면 Feed Water Pump는 Shut Down Logic이 구성되어 있지 않았던 것으로 추정됨

● Tube 파열 원인 추정

- 2004년 11월 E-0504(Tube Side : Demineralized Water)는 Water측에 함유된 부식성 불순물에 의해 Tube Side에 균열이 발생하여 보수를 실시한 것으로 기록되어 있으나 동일한 Demineralized Water를 사용하는 E-0301의 경우 2002년 5월 U-tube를 교체한 후 현재까지 검사를 실시하지 않았음

※ 불순물이 함유된 Demineralized Water를 지속적으로 사용함에 따라 Tube 외부에 스케일이 축적되고[사진4-6 참조], 스케일이 축적된 부분의 국부적인 가열(Hot Spot)에 의해 타원형(약20×11mm)의 Hole이 발생한 것으로 추정됨

- Tube 파열 원인을 정확히 파악하기 위해서는 스케일을 발생시킨 원인 물질 및 Tube 시편에 대한 정밀검사가 이루어져야 할 것으로 판단됨

마. 사고원인

1) Interlock By-pass 관리 미흡

- Interlock By-pass시 관련 절차에 따른 By-pass 관리가 미흡하여 Shut Down Interlock을 By-pass시킨 상태로 운전함
- 열교환기의 Tube 파열시 Tube의 급격한 압력상승을 방지하기 위한 Steam Generator Feed Water Pump를 정지하는 Interlock를 구성하지 않은 상태로 운전함
 - P&ID에는 Interlock를 구성하는 것으로 되어 있으나 Logic Block Diagram (도면 4-3 참조)에 누락되어 Interlock를 구성하지 않았음

2) 설비관리 미흡

- 열교환기류에 대한 이상상태를 조기에 발견하기 위한 자체검사를 실시하지 않은 상태로 관련 설비를 운전함
- Demineralized Water를 취급하는 열교환기(E-O504)에 균열이 발생하는 등 문제점이 제기되었으나 동일 Demineralized Water를 취급하는 유사 열교환기류에 대해 정밀점검을 실시하지 않은 상태로 관련 설비를 운전함

3) 비상조치 미흡

- Steam Generator 등 고온·고압으로 운전되는 열교환기류의 경우 Tube 파열시 급격한 압력상승으로 인한 설비 파손을 예방하기 위한 비상시나리오의 작성 및 교육·훈련이 미흡함

4) 공정설계 미흡

- Steam Generator의 Hot Oil Return Line에 설치되어 있는 압력스위치(1개) 및 파열판의 토출배관에 설치된 온도스위치(1개)가 일정한 값 이상으로 상승할 경우 Hot Oil 및 Water공급을 차단하도록 Interlock이 구성되어 있으나 압력스위치 고장에 대비한 Redundancy설비가 없어 Hot Oil Return Line의 압력스위치(1개)가 Failure될 경우 관련 긴급차단밸브가 작동하지 않음

5) 공정안전기술자료 관리 미흡

- Logic Block Diagram과 P&ID가 상이하고, 장치 및 설비사양과 기계제작도면이 상이하는 등 공정안전기술자료의 관리가 미흡하여 설비 및 장치의 검사·정비 및 비상시 관련 기술자료를 유용하게 사용할 수 없는 상태임

바. 피해상황

1) 인명피해 :“해당없음”

2) 물적피해

□ 설비 : 약 1억 5천만원(소방서 추정) □ 원료 및 제품 : 4천 2백만원

□ 인근지역 건물 및 기타 손실 :“해당없음”

3) 환경오염 :“해당없음”

4) 조업중단 및 인근지역피해

- 조업중단 설비 공정 : PTA Unit 중단기간 : 약 6월
 생산량 감소 : - 판매액 감소 : - 원
 이익감소 : - 원 상수도 공급중단 : “해당없음”
 교통두절 : “해당없음” 가옥피해 : “해당없음”

사. 비상조치계획

1) 비상조치계획

- 공정비상정지 내부 비상조치계획 외부 비상조치계획

2) 진화작업설비

- 소방차 : 38대 진압에 참여한 외부기관 : 울산남부소방서 등

아. 사고교훈 및 동종 재해예방 대책

1) Interlock By-Pass 관리 철저

- Steam Generator Feed Water Pump의 경우 Tube가 파열될 경우 Tube의 급격한 압력상승을 방지하기 위해 Pump가 정지될 수 있도록 Interlock을 구성하여야 함
- Interlock을 By-pass할 경우 관련 절차에 따라 By-pass를 시킬 수 있도록 해당 근로자를 대상으로 By-pass절차서에 대해 교육을 실시하여 본 절차서에 준하여 운영될 수 있도록 지속적으로 관리하여야 함
 - 절차서에는 Interlock By-pass 및 복귀시 관련 부서장의 결재를 득할 수 있도록 하고 By-pass 현황을 Control Room에 게시하는 것이 바람직함

2) 설비관리 철저

- 열교환기류의 경우 정기적으로 자체감사를 실시하여 이상이 발견된 때에는 즉시 보수할 수 있도록 하고 관련 사항을 기록하여 관리하여야 함
 - 열교환기의 경우 정기적으로 스케일을 제거하는 등 Hot Spot에 의한 Tube 파열을 예방할 수 있도록 하여야 함
- Demineralized Water를 취급하는 열교환기(E-O504)에 균열이 발생된 것이 확인된 경우는 Demineralized Water를 취급하는 유사 열교환기류에 대해 정밀점검을 실시한 후 운전할 수 있도록 하여야 함
 - Demineralized Water의 수질상태를 정기적으로 분석하여 관리하여야 하며 이상이 있을 경우 관련 열교환기류에 대한 정밀점검을 실시하여야 함

3) 비상조치계획 교육·훈련 철저

- Steam Generator 등 고온·고압으로 운전되는 열교환기류의 경우 Tube 파열시 급격한 압력상승으로 인한 설비 파손을 예방하기 위해 관련 사항에 대하여 개인별 업무분장을 포함시킨 비상시나리오를 작성하고 해당 근로자를 대상으로 교육·훈련을 실시하여 비상시 신속히 조치를 취할 수 있도록 하여야 함

4) 공정설계 개선

- Steam Generator의 Hot Oil Return Line에 압력스위치를 2~3개 설치하여 2개 이상(2개 설치한 경우 1개 이상)이 일정한 값 이상일 경우 Hot Oil 및 Water 공급을 차단할 수 있도록 하는 것이 바람직함

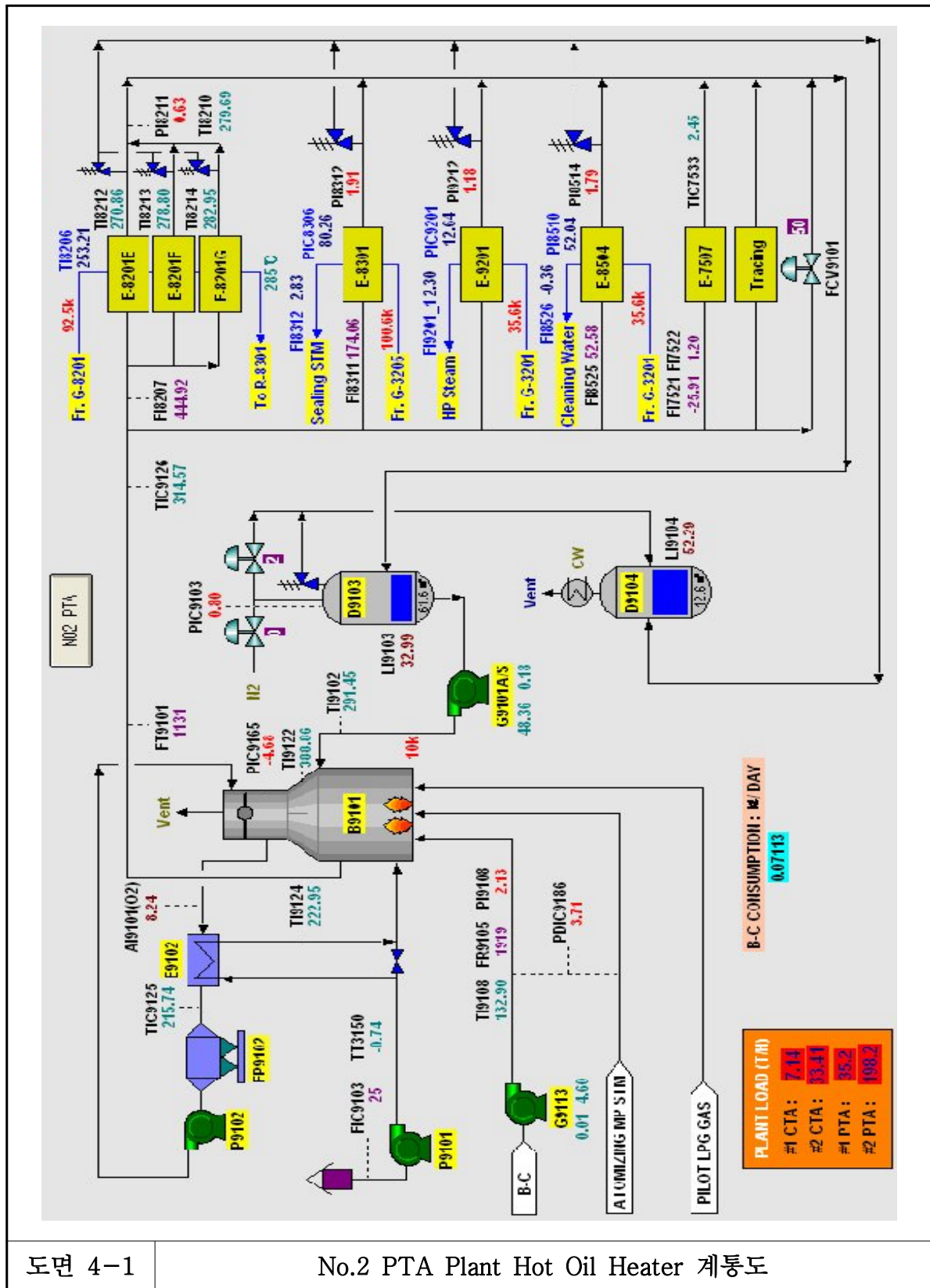
5) 공정안전기술자료 관리 철저

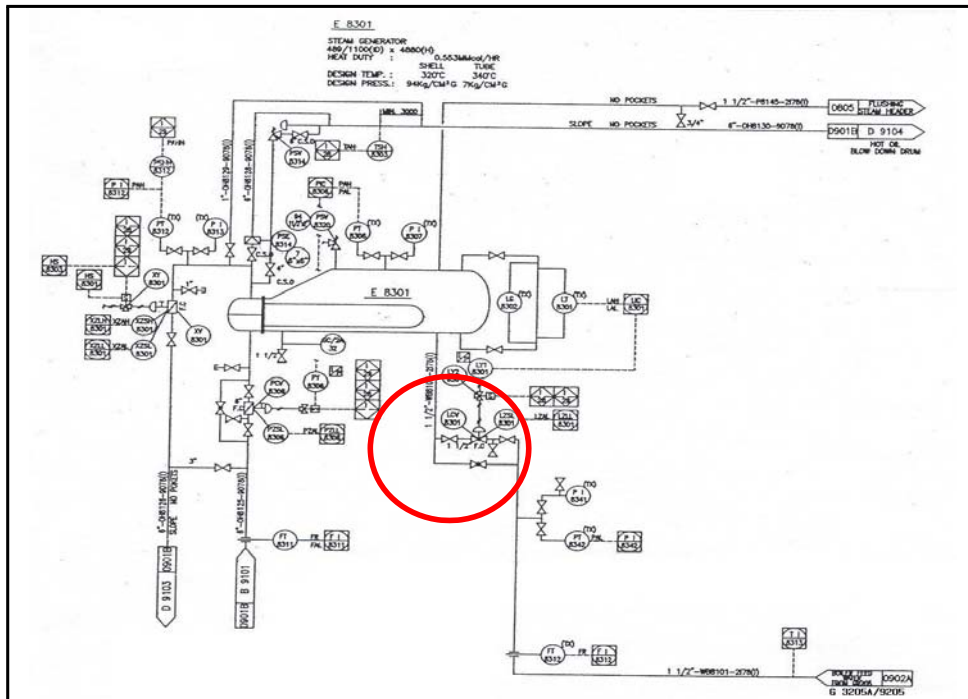
- P&ID, Logic Block Diagram, 장치 및 설비사양 등을 현장설비와 일치시켜 검사·정비 및 비상시 관련 기술자료를 사용할 수 있도록 하고 설비 변경시는 반드시 공정안전기술자료를 Up-date하여 최신의 자료를 확보할 수 있도록 하여야 함

자. 첨부자료

- 도면 3 장, 그림 4 장, 사진 10 매

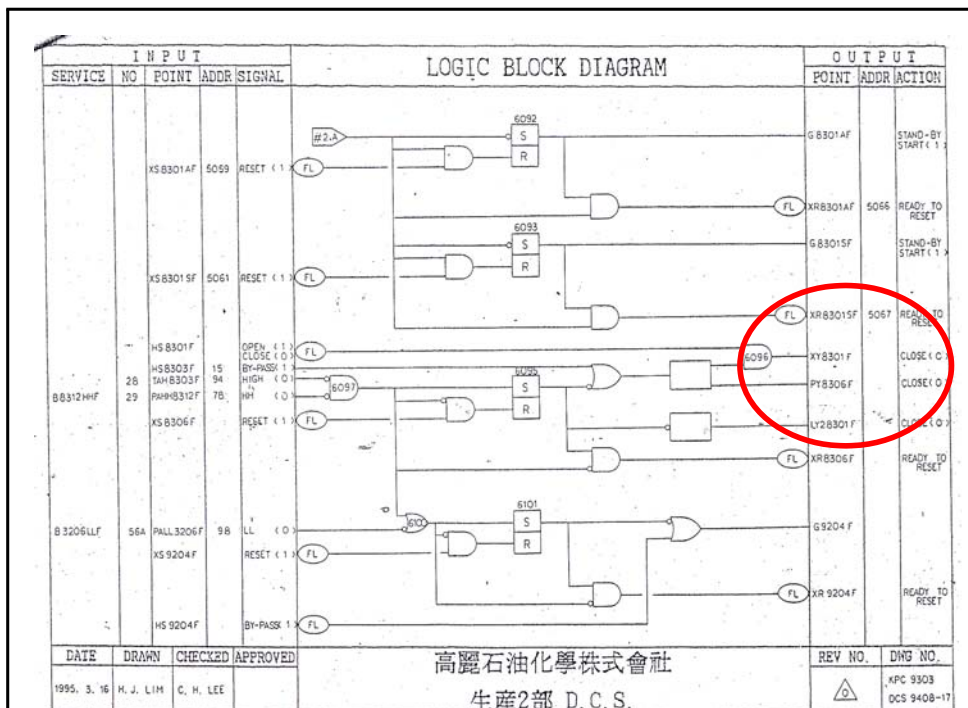
■ 관련 도면 및 사진





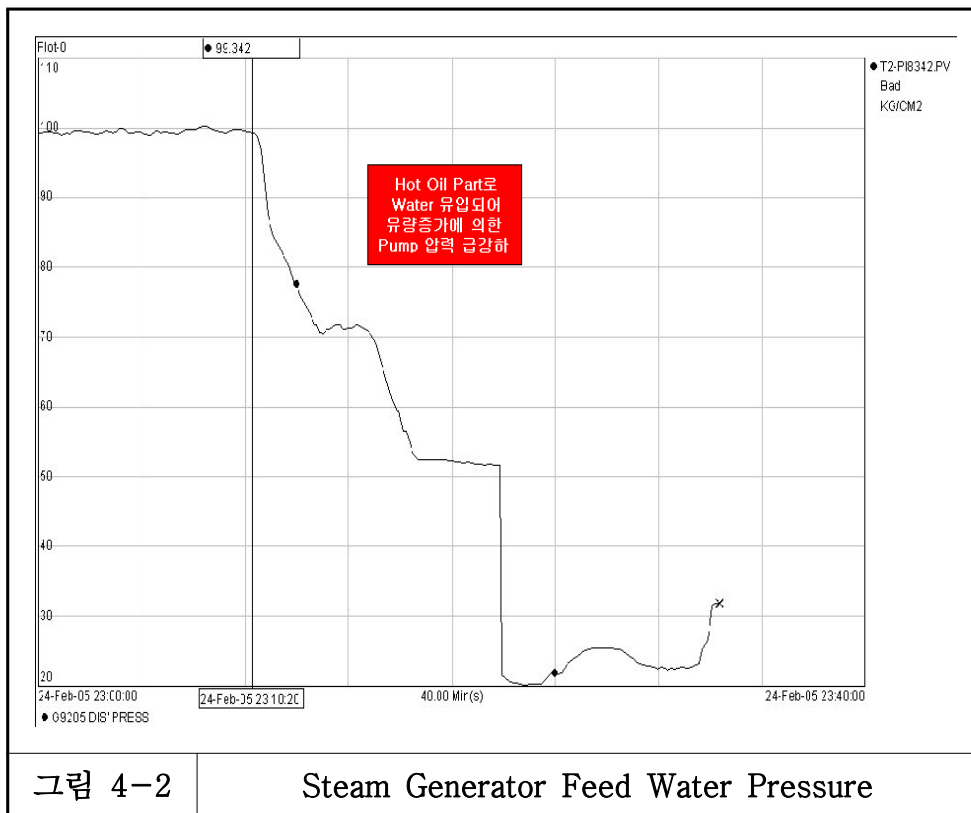
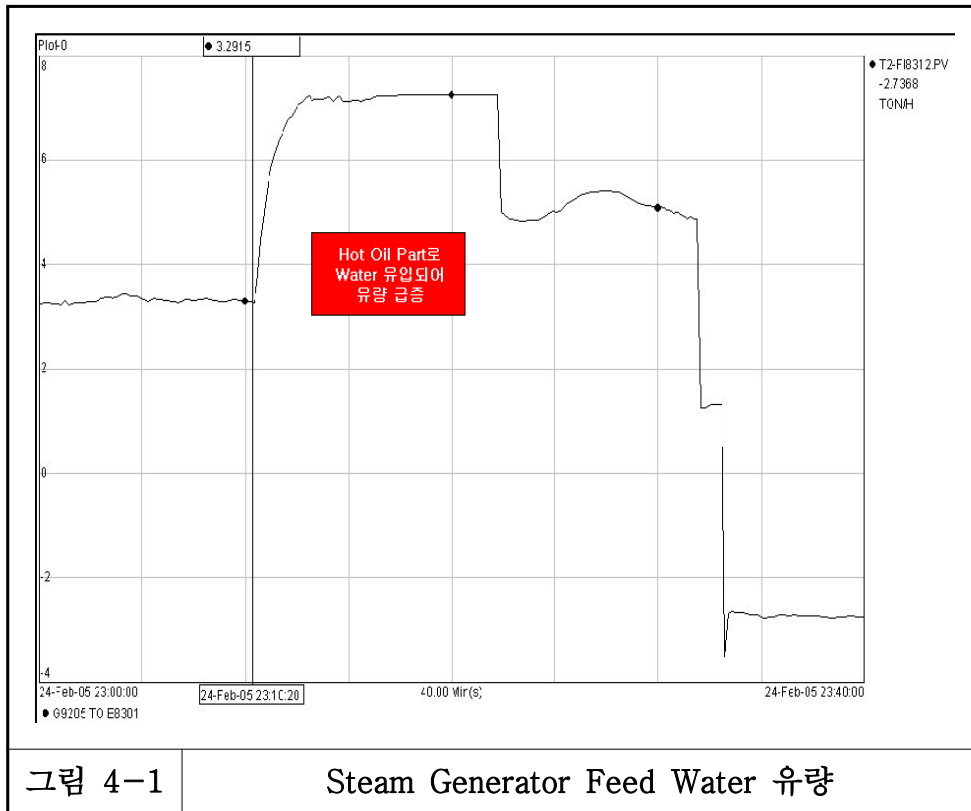
도면 4-2

E-8301의 배관 및 계장도



도면 4-3

Logic Block Diagram(I-28, 29)



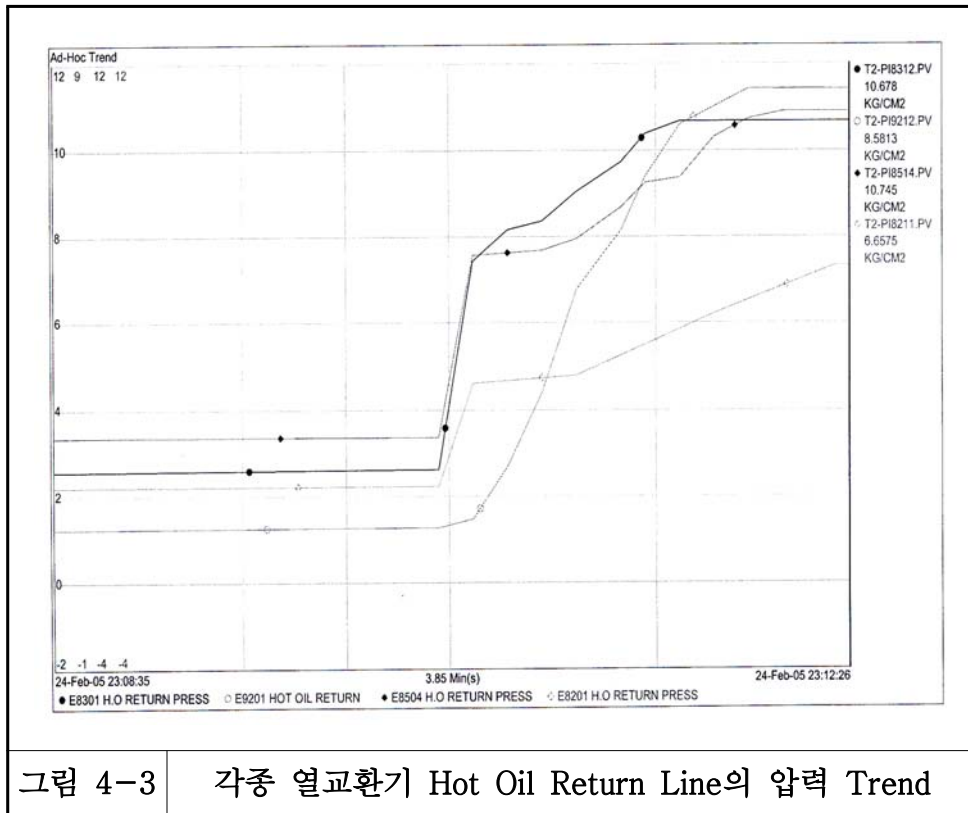


그림 4-3 각종 열교환기 Hot Oil Return Line의 압력 Trend

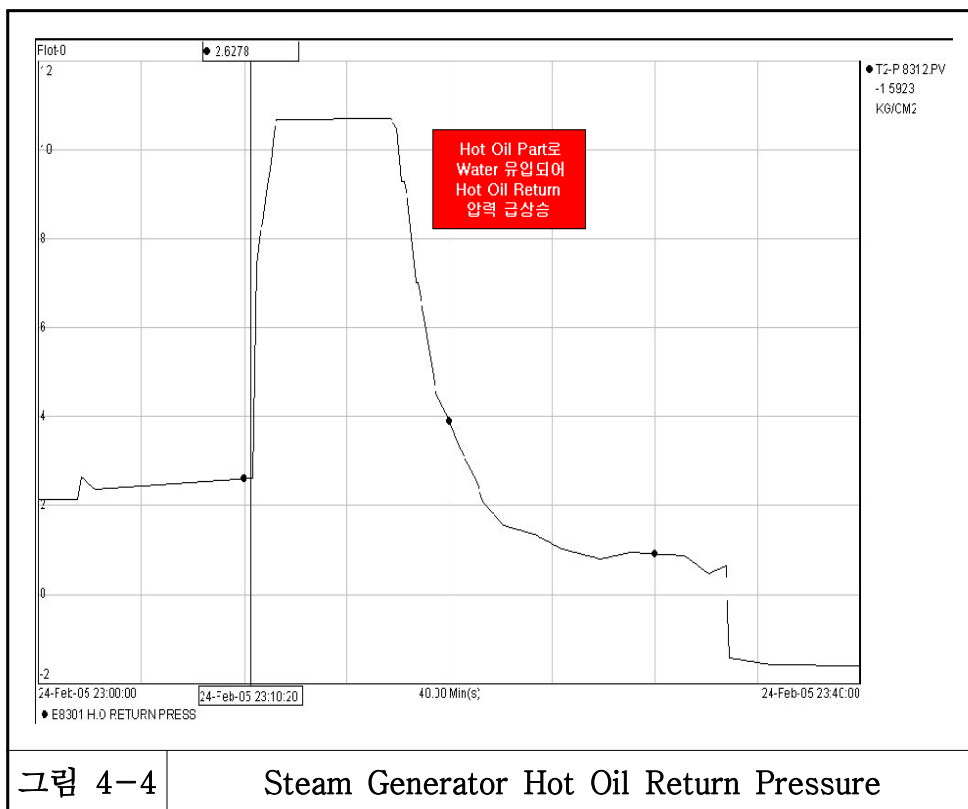


그림 4-4 Steam Generator Hot Oil Return Pressure



사진 4-1

화재후 PTA Plant 전경



사진 4-2

사고 발생 Reactor Feed Preheater(E-8201E)

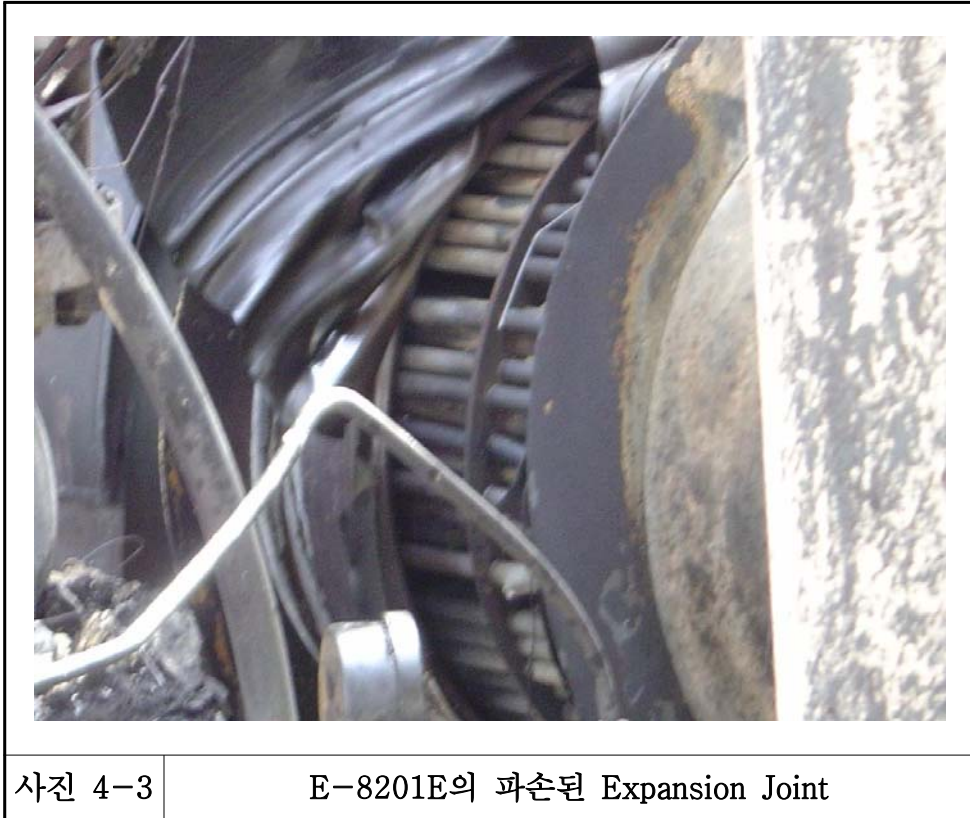




사진 4-5 E-8301 Shell측 Level Gauge의 Drain 결과(Hot Oil 누출)



사진 4-6 E-8301의 파열된 Tube



사진 4-7 E-8301의 Tube의 파열된 크기(약20×11mm 타원형)



사진 4-8 E-8301의 파열된 Tube 위치



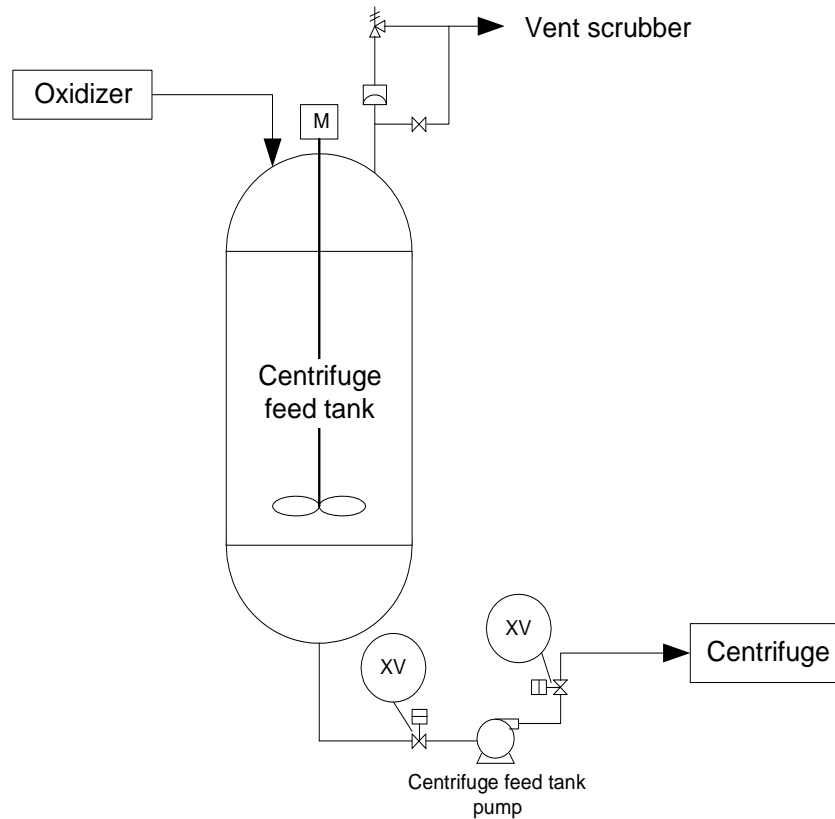
4.2 TPA 제조공정의 초산 누출 사고

가. 사고개요

1990년 6월 22일 14:10경 경남 울산시에 소재 (주)OO 울산공장에서 TPA 제조공정에서 acetic acid가 누출되어 인근주민 일부(신문보다 36명)가 병원으로 후송되는 사고가 발생

나. 사고공정

1) 공정도



<그림 4-5> 공정의 흐름도

2) 공정설명

본 사고가 난 공정은 TPA제조시설로서 P-xylene을 촉매 상태하에서 공기로 산화시켜 생성된 CTPA를 생산일부는 DMT제조공정으로 보내고 나머지는 TPA제조공정으로 보내어 polymer grade TPA를 제조하는 공정이다. Oxidizer에서 P-xylene의 산화반응

으로 생성된 33% solid slurry 중에는 여러 가지 불순물을 포함하고 있으므로 이 불순물의 약 85%는 centrifuge에서 제거되고 TPA제품의 중간 반응물인 4-CBA는 digester에서 2차 산화반응시켜 재 결정화하여 고순도의 TPA를 만드는 공정이다. 사고가 난 펌프는 CTA공정에서 만들어진 CTPA slurry를 centrifuge로 이송시키는 펌프이다.

3) Centrifuge로 feed되는 공급물의 성분 및 운전조건(HMB 기준)

<표 4-1> 공급물질의 물성

Compound	분자식	분자량	B.P(°C)	FLOW RATE (KG/HR)	조성비 (WT%)
Water	H ₂ O	18.02	100	2431.3	3.7
Acetic acid	CH ₃ COOH	60.05	117.8	41773	63.2
4-Carboxy Benzil Aadehyde	C ₆ H ₆ O ₃	150	319.0	163.1	0.2
Terephthalic acid	C ₆ H ₆ O ₄	166	377	21581	32.7
Cobalt	CO	92.95		105.6	0.16
Total Bromide	Br	80.91		11.1	0.02
Manganese	Mn	54.94		4.4	0.007

<표 4-2> 운전조건

Total	(kg/h)	66072
Volumetric flow	(m ³ /h)	66.43
Pressure	(MPa(g))	0.85
Temperature	(°C)	146
Density	(kg/m ³)	994
Enthalpy	(Kcal/kg)	4490×10 ³
Viscosity	(CP)	0.28

다. 사고 당시의 운전현황

- 1) 6. 10 20:15 Coal boiler(자가발전용 열병합설비) trouble 발생으로 인한 CTA 및 TPA 공정 shut-down 실시

2) 6. 11 10:20 CTA 공정의 운전개시

3) 6. 12

- a. 07:40 TPA 공정의 운전개시(MP-50 pump 가동 시작)
- b. 23:00 TPA 공정의 정상운전(가동) 시작
- c. 23:00 이후
 - MP-50 pump 정상운전(60t/h slurry, 140°C)
 - TPA product : 470t/d

4) 6. 22

- a. 14:10 MP-50 P1 pump에서 acetic acid vapor 누출발생(현장 근무자 발견)
- b. 14:11 예비 pump로 교체시도(흡입, 토출밸브가 scale이 형성되어 밸브가 작동되지 않아 조정실에서 C/V를 5~6회 open/close를 실시)
- c. 14:20 Pump 흡입측 밸브를 수동으로 close
- d. 14:22 Pump 토출측 밸브를 close
- e. 14:24 누출 중단
- f. 15:00 TPA 공정 재가동/leak 되는 MP-50 P1 pump의 seal 교체
- g. 16:30 작업완료

라. 피해현황

초산이 유출되자 동남풍을 타고 인근 황성동 지역으로 확산되어 주민 일부가 고통을 호소하며 병원으로 후송되어 치료를 받은 후 당일 21:00경 귀가한 사고가 발생하였음

마. 원인 추정

1. 직접적인 원인

1) Vent stack을 통한 초산증기의 일시적 대기방출의 가능성

- 공정 vessel의 이상압력 조건 발생으로 안전밸브 또는 shut-down시 대기 vent용 안전 밸브 by-pass line을 통한 초산증기의 일시적 다량 배출의 가능성을 배제할 수 없으나 조사 당시 다음과 같은 운전사항을 고려해 볼 때 대기 vent의 가능성은 희박한 것으로 판단됨.

가) 안전밸브 작동시 안전밸브 전단에 설치된 rupture disk의 파열이 필연적이나 회사 측에서 주장하는 사고공정과 관련된 압력용기의 R/D는 정상기능을 확보하고 있었으며

- 나) 회사측에서 보유하고 있는 R/D의 spare part는 '90년 5월 대비 사용실적이 없으며 사고 일시부터 조사당일까지의 일지 등을 분석한 결과 R/D교체를 위한 단위공정 S/D의 흔적이 없으며 초산은 부식성이 강한 물질이므로 R/D가 파열되고 S/V가 작동하면 R/D를 교체하지 않은 상태에서는 S/V의 급속한 부식으로 leakage현상이 조기에 발생하므로 R/D교체를 위한 공정의 S/D는 불가피함.
- 다) 용기의 안전밸브에서 가스가 유출된 경우에 vent stack에 설치된 fire water 공급용 자동밸브(item no. : FV-1903-2)가 열리도록 설계되어 있으나 조사당시(6. 23 16:00현재) water 공급용 밸브가 닫힌 상태에서 운전되고 있었음.

2) 원심분리기 공급펌프의 mechanical seal 파손

가) Coal-boiler shut-down으로 공정이 holding되면서 펌프내의 slurry가 seal쪽에 침적되어 pumping시 seal을 파손시켜 초산이 누설된 것으로 사료됨.

나) Acetic acid 배출량 추정

다) Pump mechanical seal의 파손원인

① 기계적 원인 : Solid에 대한 pump 설계치 보다 높은 조건에서의 운전으로 기계적 무리를 가져옴.

* Pump의 운전조건

Condition	Design	Operation
Solid %	25%	33%

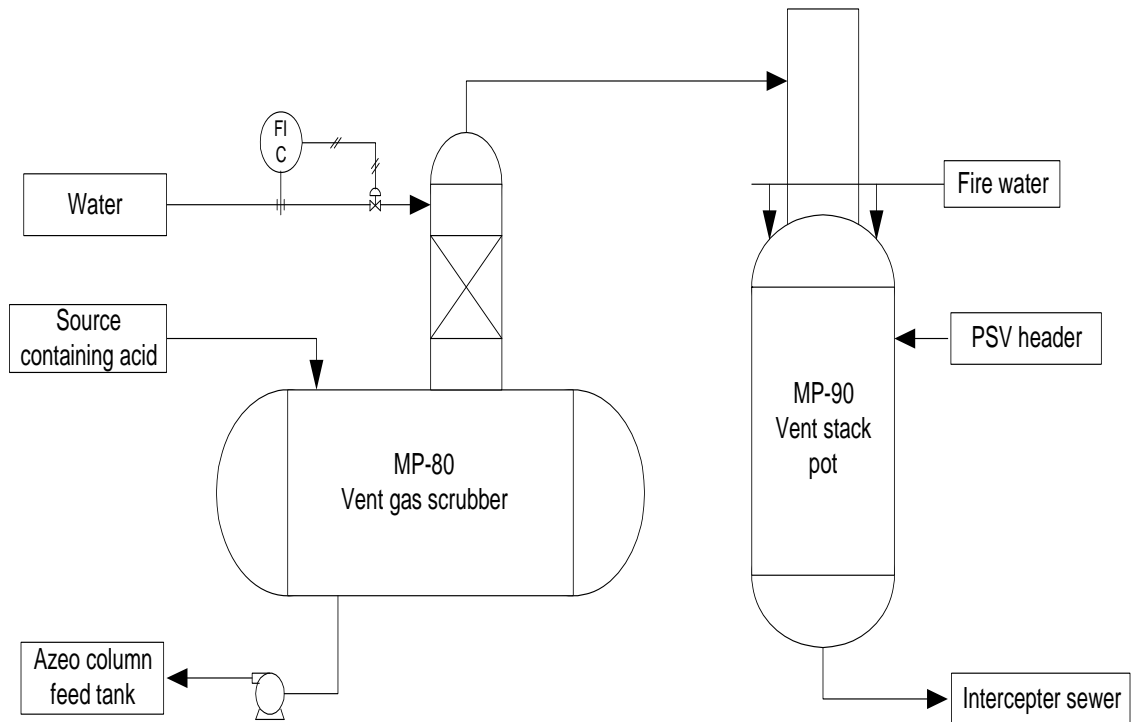
② 물리적 원인 : Mechanical seal의 spring부위 slurry 고착으로 seal의 기능 저하

③ Pump seal flushing용 wash acid가 공정에서recovery되는 acid를 사용함으로 인하여 solid가 함유되어 있을 것으로 추정되어 plugging의 원인이 됨.

2. 간접적인 원인

- 1) Pump 교체 운전시, 사고 pump 흡입, 토출 조절밸브의 hand switch 작동 불량으로 초산 누출시간 지연
장기운전으로 밸브 seat부위 slurry 고착으로 밸브의 미작동이 예상됨
- 2) 수습시간 지연
Acetic acid의 누출로 접근이 어려워 보호구 등의 준비시간으로 지연 예상
- 3) Vent scrubber(item no : MP-80)의 운전효율 저하 예상

가) Vent scrubbing system



<그림 4-6> Vent scrubber system

나) MP-80 scrubbing water 운전현황(FIC-1869-2)

- 설계 : Min. ; 1.2Kg/m
Max. ; 1.6
Avg. ; 1.4
- 현장운전조건 ; 0.2Kg/m

다) Vent scrubber의 scrubbing water량이 설계에 비해 부족(FIC-1869-2 검토)한 상태로 공급 운전되고 있으며 실제 vent scrubber의 gas는 대기로 vent되고 gas중의 초산 농도도 증가(설계대비 실제 : 0.67%)됨이 추정.

4) TPA 공정 내 가스 누설부위 다량 발생

- 가) Pump seal부위, 제어밸브 seat부위, 기타 일부 플랜지부위 등 초산증기 누설부위가 다량으로 발생
- 나) HAC는 부식성이 강한 물질로 누출된 가능성이 높음
- 다) 공정 작업장내 HAC 악취로 작업조건이 현저히 불량

- 5) 운전요원의 기능도 저하
운전요원의 당 공정에 대한 운전경력이 짧아 조치능력의 부족으로 사고 유발시 누출 시간 지연의 원인이 됨.
- 6) 공정 가동 초기 단계로 공정이 optimization이 안 된 상태임

바. 재발방지대책

1) 기술적인 측면

- Pump의 기계적 성능 보완
- Control valve의 정비철저
- Vent gas scrubber의 성능보장 또는 vent stack pot(MP-90)으로 연결

2) 운전적인 측면

- Pump를 주기적으로 교체하여 분해, 점검
- Scrubber 인입증기를 효율향상
- Vent HAC 농도측정 및 관리

3) 관리적인 측면

- 외부기관의 정밀진단 필요
- 훈련강화 및 보호구 비치

4.3 초산탱크 폭발사고

가. 사고개요

- 사고일시 : 2002. 6. 16 (일) 13:26분 경
- 사고장소 : OO석유화학(주) OO PLANT 초산탱크 (100KL용량)
- 소재지 : 전남 여수시 OO동 000번지
- 재해현황 : 인명피해 없음
재산피해 : 110만원 (소방서 추정)

나. 사고내용

- OO석유화학(주)는 건설중인 OO PLANT(TPA)와 기존공장의 TIE-IN 작업을 위해 기존공장에 대해 정기보수작업을 실시중에 있음.

- 사고는 OO PLANT 초산탱크 (F-0000 : 4200ID×7700H)의 하부이송펌프(G-0000A/B) 토출부에서 저장탱크로의 순환배관 (2") 에 용접작업 중 초산증기가 들어있던 배관을 통해 화염이 탱크로 전파되어 저장탱크가 폭발함.
- 초산저장탱크는 최저액위를 유지하고 있던 상태였으며 폭발로 인하여 탱크상부의 지붕은 약 1.5m 정도만 남겨두고 전체가 SHELL과 분리됨.
- 폭발후 탱크내부에 화재가 발생하였으나 자체 소방대의 폼 주입으로 5분 후에 진화됨.

※ 사고원인

- ① 저장탱크의 위험물(초산)을 제거하지 않은 상태에서 화기작업실시.
- ② 탱크와 연결된 배관에 BLIND(맹판) 미삽입



<사진 4-11> 사고 초산저장 탱크

4.4 TPA제조공정의 국외 사고사례

가. 텔레프탈산제조공정의 소음기에서의 폭발사고

1) 사고발생개요

- 일시 : 1965. 9. 13(월) 18:15
- 발생장소 : 일본 야마구찌현 오다케 G석화
- 업종 : 석유화학
- 물질 : 공기

2) 피해크기

- 인적피해 : 사망 4명
- 물적피해 : 1,700만원

3) 운전상태 : 정기보수작업(검사를 위한)

4) 사고상황

텔레프탈산제조공정의 보안검사를 위한 예비검사를 하기 위해서 반응계열에 공기로 가압을 개시하여 압력이 3.9MPa에 도달하여 가압을 정지하고 기밀시험을 시작할 때에 밸브의 개폐를 잘못하여 스크랩버 후단에 있는 소음기(silencer)내에 공기가 유입되면서 소음기가 파열하여 종업원 4명이 사망하는 사고가 발생하였다.

5) 사고원인

밸브의 오조작에 의한 것으로 추정된다.

나. 테레프탈산제조공정의 배관에서 누출사고

1) 사고개요

- 일시 : 1986. 7. 2 02:15
- 발생장소 : 일본 아이지현, 동해시
- 업종 : 석유화학
- 물질 : 초산

2) 피해크기

- 인적피해 : 없음
- 물적피해 : 없음

3) 운전상태 : 정상운전

4) 사고개요

테레프탈산(테프론원료)제조공정에서 사고발생 30분전에 반응기의 액면이 상승하고 반응기 하부의 펌프에 전류가 낮아졌기 때문에 이상조치를 하던 중에 열교환기의 벤트부에 균열이 생겨 초산슬러지가 분출하는 사고가 발생하였다.

5) 사고원인 : 고온의 크립현상에 의한 열화

사고원인은 반응기와 열교환기 사이에 결빙이 생겨 테레프탈산과 초산의 혼합액의 흐름이 대폭적으로 적어졌기 때문이거나 흐름이 없어져 열교환기 내에 연속적으로 공급되고 있던 산화용 공기가 배관 내에서 치환되었고, 기화된 초산이 공기와 산화반응에 의해 발열하였으며, 고온으로 상승되었기 때문에 연결배관에 있어서 크립현상이 일어나고, 파열된 것으로 추정된다.

5 심사시 고려사항



PTA 제조공정은 처음부터 안전하게 설계되어야 하고 운전시 초산, PX, 수소가스누출 및 폭발 한계이하의 산소농도관리를 위하여 반응기 등에 대하여 주기적인 점검 및 예방정비에 만전을 기하여야 한다.

- 초산을 취급하는 저장 및 취급설비는 화재·폭발·누출과 더불어 접촉에 의한 설비부식에도 세심한 주의를 요하면, 초산 누출에 따른 위험을 사전에 예방하도록 초산 누출 우려가 있는 곳에는 가스누출감지경보기를 설치하고 가스누출감지경보기는 비상전원 등에 연결하여 항시 초산 누출 여부를 확인할 수 있도록 하여야 한다.
- Oxidation Reactor System에 O₂가 과량 유입시 P-X와 혼합가스가 폭발범위를 형성하여 폭발의 우려가 있으므로 산소 농도를 3~4% 이내로 유지하는지 모니터링 또는 이와 동등한 조치를 하였는지를 파악한다.
- Oxidation Reactor 내부의 티타늄 Clade가 파열되지 않도록 관리되어야 하며, 파열시 즉시 조치가 가능토록 모니터링 할 수 있어야 한다.
- 초산 농도에 따른 어는점 등 위험요인을 파악하여 Condensor pipe의 응축에 의한 부식, 파열위험이 없도록 최적의 재질선정 및 운전조건을 유지할 수 있어야 한다.
- PA 압축기의 최종 Pressure와 Flow는 Vent Valve에 의해 Surging 현상으로부터 보호되게 Anti-surge Valve가 설치되어 PA 압축기 Discharge Line의 유량과 압력의 변화에 따라서 Surge현상을 방지하도록 Anti-Surge Control이 작동하여야 한다.
- PA 압축기의 고속회전체(축, 기어등)의 냉각오일시스템은 정전등 비상시에 Shutdown에 충분한 Lube-oil 공급이 가능토록 설계되어야 한다.
- Hydrogenation Section에서는 수소를 취급함으로 수소의 누출에 세심한 주의를 요하여야 하며, 수소 누출에 따른 위험을 사전에 예방하도록 수소 누출 우려가 있는 곳에는 가스누출 감지경보기를 설치하고 가스누출감지경보기는 비상전원 등에 연결하여 항시 수소 누출 여부를 확인할 수 있도록 하여야 한다.
- Hydrogenation Reactor에 의한 제조공정은 고온에서 반응함으로 고온 피로 및 고온 수소에 의한 부식이 일어남으로 재질 선정이 적절한 지 여부를 파악한다.
- 공정내에서 초산냄새 최소화 및 미세초산증기에 의한 설비파손위험을 최소화하기 위한 설계시 Lay-out 조정 및 방지조치가 적정하여야 한다.

- 안전운전을 위해 Interlock System을 산화 및 수소화 반응기 및 결정조는 Hard-Relay로 구성하고, 정전시에도 공정의 Plugging 방지를 위해 비상 발전기와 연동되었는지 확인한다.

5.1 공정 설비

5.1.1 반응기

가. 반응기 심사시 주안점

- 반응기(반응성) 심사 Check Point
 - 반응물질에 대한 반응 Mechanism 확보 여부
 - 반응기의 운전온도 및 최대단열온도 확보 여부
 - 반응원료 물질의 각성분이 최대단열온도에서 이상반응 또는 분해가능 여부
 - 반응제품이 최대단열온도에서 이상반응 또는 분해가능 여부
 - 발열반응의 경우 반응기의 열제거 능력(Cooling) 적정여부
 - 반응원료물질의 과투입시 반응이게 미치는 영향 파악여부
 - 반응원료물질의 오염에 대한 위험성 확보여부
 - 반응기의 열공급설비(Steam or Hot-oil 등)의 공급 온도 확인 여부
 - 반응기의 열공급설비의 최대온도가 반응원료물질 반응제품에 미치는 영향 확인여부
 - 반응속도 및 기타 부반응(Side Reaction) 확인 여부
- 반응기(설계조건) 심사 Check List
 - 반응기의 설계, 온도 압력은 적정 여부
 - 반응기 과압 방지설비는 적정 여부
 - PSV 또는 Rupture Disk가 설치되어 있는지 확인
 - 고분자 중합반응기 또는 polymer가 형성되는 반응기의 경우에는 Rupture Disk
 - 반응물질 중 액상을 형성하고 있는 경우 PSV Sizing시 Two-Phase흐름에 대한 검토여부 확인
 - 반응기 열원공급 및 냉각설비의 운전방법 적정 여부
 - 열원공급 및 냉각수 공급이 같은 공간에 투입되는지 여부를 확인하여 운전절차서에 반영여부를 확인
 - 반응기의 반응온도가 높아 제어설비(SIS)를 적용한 경우 SIS는 System 적정여부 (석유화학공장의 Fired Heater반응기의 경우)
 - 2 out of 3 voting System 및 계기의 신뢰도 등

- 특히 반응기의 Temperature Rating, Pressure Rating, Vacuum Rating, Shell Thickness, Metallurgy, Vessel Elevation, Support 그리고 Internal의 제작 등에 주의를 기울여야 하며 발열반응이 예상되는 반응기에는 긴급차단밸브의 설치를 고려하여야 함.

나. 반응공정의 위험성 확인

1) 원하는 반응 또는 반응가능성에 대한 반응열 확인

- 반응열을 확인 하는 방법은 Carolimeter, 공정의 물질수지, 관련문헌, 반응 Mechanism에 대한 개발자, 열열학적 추론 등을 통하여 다양한 방법이 있으며 반드시 혼합물질에서 발생될 가능성이 있는 모든 반응을 이해하여야 함.
→ 반응 Mechanism을 확인

2) 반응 혼합물에 대한 최대 단열 온도확인

- 반응 Mechanism에서 얻어진 반응열을 이용하여 반응기내에서 열손실이 없다는 가정에서 반응기의 최대 온도가 어느 정도까지 상승하는지 확인
※ 만약 계산된 최대단열온도가 반응혼합물질의 비점(Boiling Point)보다 높을 경우 반응기의 과압이 발생할 수 있으므로 과압방출장치 설치 검토
→ 일반적으로 반응기에는 PSV가 설치되어 있으나 외부 화재에 대비한 설치인지 반응열로 인한 설치인지는 확인

3) 최대단열온도에서 반응혼합물의 각각의 물질의 안정성 확인

- 관련 문헌이나, 화학원료 공급자의 제공자료(MSDS)를 통하거나 실험을 통하여 확인 될 수 있음, 각각의 성분의 안전성확인이 반응물질의 반응안정성 확인과는 별개이며, 반응물질간의 혼합, 분해 등으로 인한 부가적인 반응이 발생할 수도 있음, 반응기의 최대단열온도에서 일부 물질의 분해 또는 부가적인 반응이 있을 경우 이에 대비한 안전장치가 고려되어야 함
→ 갑작스런 반응혼합물 일부 성분의 분해 등이 있을 경우 긴급방출설비가 설치

4) 반응기에서의 열공급 능력과 열제거 능력 확인

- 반응기의 교반기가 에너지 공급원(2,550 Btu/hr/horsepower)이라는 것을 명심 하고, 반응기의 액위가 높거나 낮음에 따라 Wet Surface Area에 변화가 있으므로 열전달 효율이 변화하며 열 전달시 오염(Fouling)에 의한 효과도 고려되어야 함

5) 반응오염물질의 가능성 확인

- 공기, 물, 분진, 기름, 그리스 등 공장의 환경조건에 따른 원료물질의 오염가능성을 확인해야 하며, 나트륨, 칼슘 등 금속 물질의 촉매 효과 등을 고려해야 하며 운전 절차상 염화나트륨 등을 이용한 청소 작업 후 반응기내에 가능성이 있으므로 정상 운전조건 및 최대단열온도에서 불순물의 존재 가능성을 확인 하여야 함

6) 반응물질의 투입량이 변화 및 운전조건이 변화시의 영향을 검토

- 반응물 또는 촉매 등이 과투입 되었을 때 급격한 반응으로 인한 온도상승으로 반응 이기의 압력이 상승 될 수 있는지를 고려

7) 반응기와 연결된 모든 열공급 설비(Heating Source)를 확인하고 최대열공급 온도를 확인

- 반응기와 연관된 제어설비가 오작동 또는 작동에 실패 하였을 경우 반응기의 최대단열온도 보다 높은 열공급원(고압의 Steam등)이 반응기에 공급되어 반응기의 온도를 상승시켜 압력이 상승되는 결과를 초래할 수 있음

8) 반응기와 연결된 모든 열감소 설비(Cooling Source)를 확인하고 최소 온도조건을 확인

- 급격한 냉각에 따른 반응물질의 냉각으로 열전달 효율이 급격하게 감소하거나 반응 물질의 점도가 급격하게 증가하여 위험한 반응물질이 반응기내에 정체 될 가능성이 있음

9) 실험실단계(Laboratory or Pilot Plant)에서 사용단계(Product Scale)로 Scale-up된 설비의 경우 온도 분포영향 고려

- 설비의 규모가 커짐에 따라 교반효율이 감소하여 반응기의 위치별도 온도차가 발생될 수 있으며 일부 구간에서는 Hot Spot이 발생되어 국부적인 온도 상승이 발생 될 수 있음

10) 반응속도를 파악

- 반응기를 설계하는데 있어서 반응속도 상수를 파악하는 것이 중요하면 일반적으로 반응기의 운전온도가 증가함에 따라 반응속도 상수 값이 증가하는 경향을 가지고 있어 급속한 반응으로 변화 할 수도 있음

11) 기상반응의 가능성 고려

- 기상반응이 발생될 경우 연소반응이 발생 될 수도 있으며 연소와 유기 화합물의 반응, Ethylene Oxide 또는 Organic oxide의 경우 기상에서 분해 반응이 발생할 수도 있음

12) 원하는 반응제품과 원하지 않은 부 반응제품의 위험성 파악

다. 반응공정 설계시 고려하여야 할 사항

- 반응시작단계에서 화학적 에너지 (반응열)가 생성될 때에는 회분식 반응공정을 피할 것
- 이러한 종류의 반응기를 운전하게 될 경우에는 반응열과 최대단열온도 및 온도와 반응기의 설계 용량을 반드시 확인 할 것
- 발열반응 공정에는 점차적으로 반응물질을 첨가하거나 Semi-batch공정을 사용 할 것
- 반응속도를 제한하는 방법의 하나로써 반응혼합 온도를 제어하는 방법을 지양할 것, 빠른 반응이 이상적임
- 반응기에서 열을 생성하고 제거 하는데 있어서 반응기 크기의 영향을 고려 할 것
- 반응기에서 열의 생성은 국부적으로 빠른 속도로 발생하는 반면 열을 제거는 반응기가 커질 경우 빠르게 되지 않음을 고려 할 것
- 급격한 발열 반응의 경우에는 반응기의 다른 위치에 온도 센서를 여러 개 설치할 것
 - 반응기의 반응물질이 Solid를 함유하거나 점도가 높은 경우에는 매우 중요한 고려 사항임
- 반응기내의 반응물질의 비점(Boiling Point)보다 높은 온도로 원료물질 투입을 피할 것

라. 재료 선정 기준

- KS D 3521(압력 용기용 강판) : 최고사용온도 350°C를 초과하는 압력용기의 동체, 경판에 사용금지
- KS D 3515(용접 구조용 압연강재) : 최고사용압력 2.94MPa(g)를 초과하는 압력용기 또는 최고사용온도 350°C를 초과하는 압력용기의 동체, 경판에 사용금지
- KS D 3503(일반 구조용 압연강재) : 다음 부분에 사용금지
 - 최고 사용압력 1.57MPa(g)를 초과하는 압력용기의 동체, 경판
 - 최고 사용온도 350°C를 초과하는 압력용기의 동체, 경판

- 최고 사용압력 0.98MPa(g)를 초과하는 압력용기의 동체에서 길이방향 이음을 용접하는 것
- 유해물질을 보유하는 압력용기의 동체, 경판
- KS D 3507(배관용 탄소강 강관) : 최고사용압력0.98MPa(g)를 초과하는 압력용기에 사용해서는 안된다.

5.1.2 증류탑(Column류)

가. Column 설계 및 제작시 고려 사항

- 설계온도, 설계압력 및 진공 Rating
- 두께 및 재질
- Elevation 과 Support
- Cladding 두께 및 재질
- Trays: 수(No. of Tray), 유형, Spacing, Levelness, Liquid Seal, Weir Height, Valve 수 및 유형, Sieve Hole Diameter 및 Pitch, 재질, Weep Holes, Support 등
- Partition Walls의 위치, 높이, Seal
- Distributor: 유형, Levelness, Orientation, Size, Openings의 숫자와 크기
- Nozzles: 위치, 크기 및 Rating
- Vortex Breaker, Baffles, Wear Plates
- Demisters 와 Coalescing Screens: 두께, 재료, Support 및 Tightness
- Thermowells의 위치, 길이, 압력 등급 및 Metallurgy
- Level Instrument의 유형, 길이, 노즐 및 Metallurgy
- 보온/ Fireproofing 등

나. Column 심사시 고려 사항

- 고온/고압에서 폭발방지를 위한 안전장치 및 감시장치가 적정한지 여부
- Column의 공급배관에 있는 밸브는 조정실 또는 현장에서 제어될 수 있는지 여부
- Column의 압력이 상승될 경우
 - 경보가 울리는가?
 - 공급이 차단되는가?
 - 가열장치가 정지되는가?
- Column의 온도가 높을 경우
 - 경보가 울리는가?

- 가열장치가 정지되는가?
- Column이 인화점 이상에서 운전될 가능성과 이에 대한 안전대책
- Column 내부의 산소 농도를 감지할 수 있는지 여부
- Column의 자동조절밸브 등의 유지보수를 위해 Column에 Platform이 설치 되어 있는지 여부
- 지지대에 내화설비가 되어 있는지 여부
- Low Point Drain과 High Point Vent가 적절히 설치되어 있는지 여부

5.1.3 열교환기

가. 심사 주안점

- 장치 및 설비사양, PFD, P&ID상의 장치 번호와 장치 명이 서로 일치하는지 여부
- 장치 및 설비사양, PFD, P&ID상의 셸측 및 튜브측 내용물이 서로 일치하는지 여부
- Heat Duty가 표시되어 있는지 여부
- Vibration Check를 하였는지 여부 등
- 열교환기의 튜브파열을 대비하여 안전밸브가 적절히 설치되었는지 여부
- 열교환기에서 Tube Bundle을 꺼내어 보수할 경우를 대비하여 공간은 충분히 확보되어 있는지 여부
- 운전/설계 온도
 - 최고운전온도에 섭씨 10도 를 더한 수치 적용
 - 응축기 또는 냉각기의 경우 Water 측의 설계온도는 일반적으로 섭씨 93 도 이하로 설계
- 운전/설계 압력
 - 최저설계압력은 0.52MPa(g)(셸측의 직경이 23" 이상인 경우)
 - 최고운전압력의 1.1배 또는 최고운전압력에 0.177MPa(g)를 더한 수치 중 큰 수치 적용
 - 운전압력이 6.8MPa(g)를 초과하는 경우 최고운전압력의 1.05배 또는 최고운전압력에 0.68MPa(g) 를 더한 수치 중 큰 수치 적용
 - 열교환기와 연결되어 있는 펌프의 Maximum Shut off Pressure의 적용 여부
 - Tube Rupture 또는 핀홀시 고압의 가스가 셸측으로 흘러나올 수 있는 경우 셸측의 설계압력 적정여부(또는 그 반대)
 - ※ 설계압력은 다음 중 높은 값을 선택(참고사항임, 제작사마다 다름)
 - 열교환기가 Vessel 다음에 설치되어 있을 경우

- : 설계압력 = 관련된 Vessel의 설계압력 + high liquid level static head
 - 열교환기가 Vessel 전에 설치되어 있을 경우
- : 설계압력 = 관련된 Vessel의 설계압력 + high liquid level static head + Line Pressure Drop(at Rated Flow)
 - 만약 Tube Rupture가 생겼을 경우 : 10/13 Rule(높은설계압력의)
 - Pump Shut off Pressure
 - : 유량이 Zero일 경우의 Differential Head + Maximum Ps

나. 재질선정

- 셸측, Channel, Channel Cover의 재질이 ASTM등에 따라 선정되었는지 여부(초산 취급에 따른 모든 위험성을 고려하여야 함)
- 튜브, 튜브 Sheet의 재질이 ASTM등에 따라 선정되었는지 여부

다. 후열처리

- Carbon Steel : 38 mm이상
- Low Alloy Steel(Carbon Steel - $\frac{1}{2}$ Mo) : 16 mm 이상
- Alloy(Chrom - Moly) : Alloy 함량에 따라
- Austenitic St. Steel : 불필요

라. 사용두께

- 사용두께는 계산두께와 부식여유의 합 이상
- TEMA Class "R"의 적용을 받는 C.S재질의 Pressure Part 부식여유는 1/8인치
- 튜브는 부식여유 적용에서 제외(부식예상 되는 경우 Alloy사용)

마. 100% 비파괴검사(ASME Section VIII)

- Carbon Steel : 32 mm(11/4인치)이상
- Low Alloy Steel(Carbon Steel - $\frac{1}{2}$ Mo) : 19 mm(3/4인치) 이상
- Alloy(11/4%Chrom - 1/2% Moly) : 16 mm(5/8인치) 이상
- Alloy(21/4%Chrom - 13% Moly) : 모든 두께 적용
- Austenitic St. Steel : 불필요
- Hydrogen Sulfide, Hot Caustic등의 유체를 취급하는 경우
- Lethal Service Case(독성물질인 경우)

- Pneumatic Test Case(기압시험을 실시한 경우)

바. 용접효율(ASME Code)

- 100% 비파괴: 1.0
- Spot 비파괴: 0.85
- No Radiographing : 0.7
- 완전용입 용접인 경우 : NON

사. Effect of Fouling

- Fouling이 더 심한 것은 Tube Side로 Service
 - Tube Side에 정체구간이나 낮은 유속의 위험이 덜하고 Shell Side보다 청소가 용이하기 때문
- Tube Side 유체 우선 선정기준
 - 냉각수(Cooling Water),
 - 부식성(corrosive)유체 또는 침전물(sediment)이 있는 유체
 - Fouling이 큰 유체
 - 두 유체 중 점도가 작은 유체
 - 압력, 온도가 높은 유체
 - 유량이 작은 유체
- 몇 가지 예외
 - 응축되는 증기는 Shell로 통과시킨다.
 - Condensing Steam은 Tube Side로 통과 시킨다.
 - 열팽창과 열응력 최소화 위해 입/출구에서 온도 변화가 큰 유체는 Shell Side

아. 공정도면

- 장치 및 설비사양과 같이 열교환기가 Shell & Tube Type으로 표시되어 있는지 여부
- Heat Duty가 표시되었는지 여부

○ 배관 및 계장도면

- 응축기 및 냉각기의 경우 Cooling Water측에 열팽창 안전밸브 설치 여부
- Hot Fluid에 의하여 Cold측에서 열팽창이 발생할 수 있는지 여부
- 주변 화재시 Shell측 및 Tube 측의 유체 압력이 상승할 수 있는지 여부

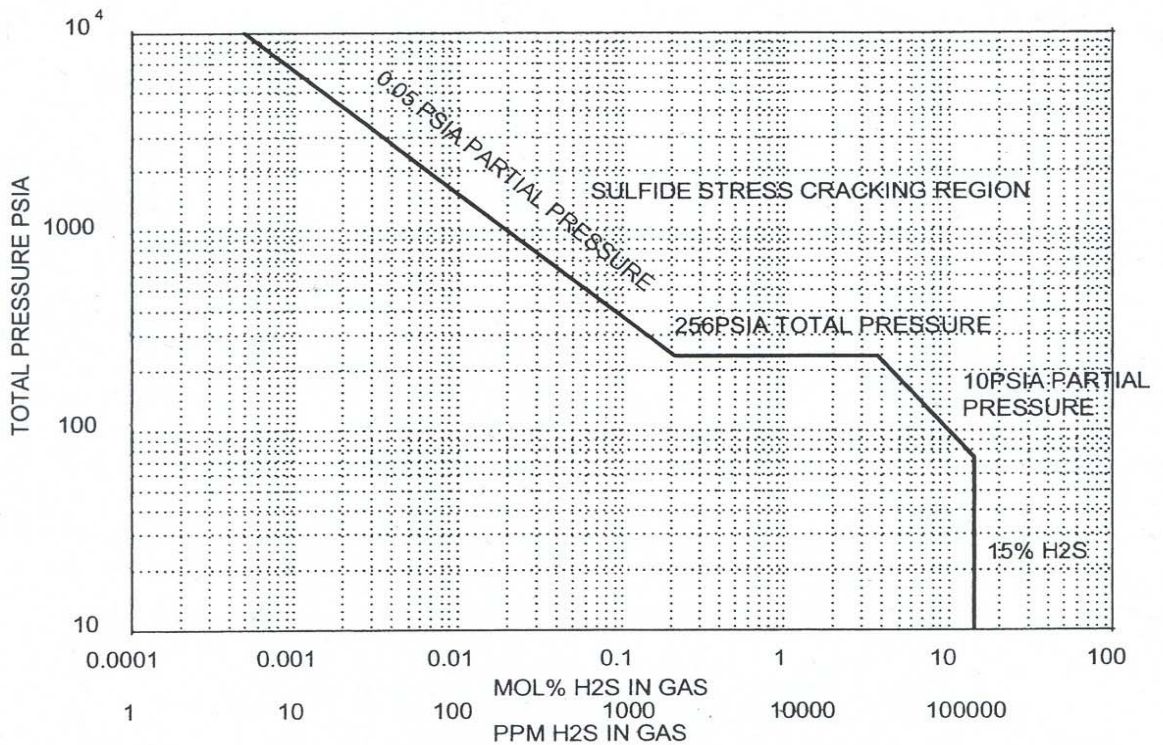
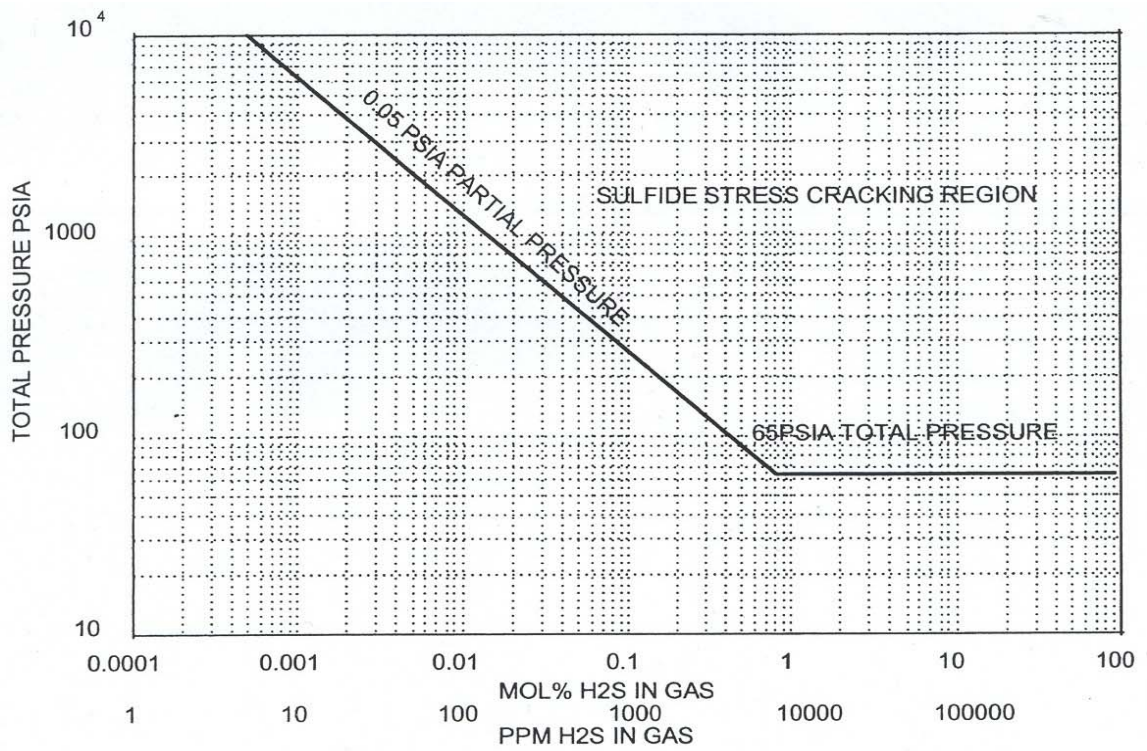
- Cooling Water가 공급되는 냉각기 및 응축기의 경우 냉각수 공급배관과 Return배관사이의 Bypass 배관에서의 동파 방지 대책 등

5.1.4 재질(공통)

가. 수소취성 재질

다음 각호의 1에 해당하는 경우에는 킬드강 이외의 탄소강을 사용하여서는 아니되며, 킬드강 이상의 성능을 갖는 재질을 사용하여야 한다.

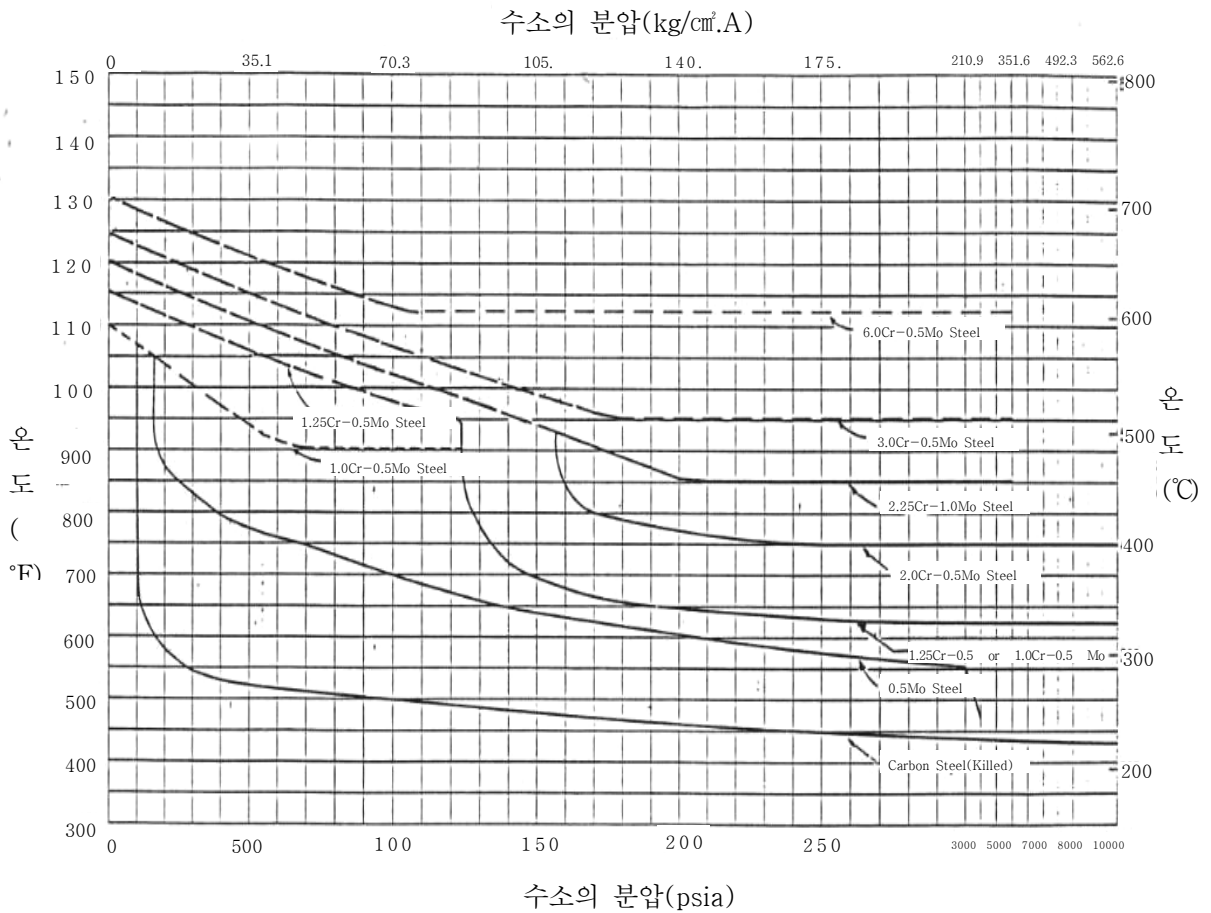
- (1) 운전조건에서 수소의 분압이 0.34MPa(g)이상이 되는 압력용기 및 배관류
- (2) 액체상태에서 물분율로 0.3% 이상의 황화수소(H₂S)를 포함하고 있는 위험물질을 취급하는 용기류 및 배관류
- (3) 10ppm 이상의 황화수소를 포함하고 있는 수용액(Sour water)를 취급하는 용기류 및 배관류
- (4) 무계분율로 5% 이상의 알카놀아민류(Alkanolamines)를 포함하고 있는 위험물질을 취급하는 용기류 및 배관류



<그림 5-1> 탄소강에서 H₂S 농도에 따른 허용압력

나. 고온수소취급

수소가 포함된 위험물질을 고온에서 취급하는 압력용기 및 배관류에는 수소취급설비의 재질선정기준(Nelson Chart)에 의하여 선정된 성질 이상의 성능을 갖는 것을 사용하여야 한다.



<그림 5-2> 수소취급설비의 재질 선정기준

사용방법

1. 설계압력에서의 분압을 구한다.
2. 설계온도 및 수소의 분압에 의한 점을 표시한다.
3. 표시한 점 위에 있는 선의 재질을 선택한다.
(만일 표시한 점이 선위에 위치할 경우에는 그 윗선의 재질을 선정한다.)

범례

표면탈탄(Surface Decarburization) - - - - -

내부탈탄(Internal Decarburization) _____

다. 대상설비 및 배관

장치 : Demethanizer/Methanator/MAPD Converter 등

배관 : 수소취급배관

1) 사용허용온도 범위

(가) 판재

재 질	사용온도범위
A-283	-29℃~343℃
A-285	-29℃~482℃
A-515	-29℃~538℃
A-516	-45℃~538℃
A387 Gr 2	-29℃~538℃
A-387기타	-29℃~649℃
A-240(300계열)	-198℃~538℃

(나) 배관

재 질	사용온도 범위
A-106 Gr B	-29℃~538℃
API 5L Gr A,B	-29℃~538℃
A-53 Gr B	-29℃~482℃
A-333 Gr 1	-45℃~343℃
A-334 Gr 1	-45℃~343℃
A-333 Gr 3,4	-100℃~343℃
A-334 Gr 3	-100℃~343℃
A-335 Gr P1,P2	-29℃~538℃
A-335 Gr P5,P7,P9,P11,P12,P22	-29℃~649℃
A-312(300계열)	-198℃~816℃
B-407&514(Incoloy 800/800H)	816℃까지
B-165(Monel 400)	-198℃~816℃
B-619(Hastelloy B-2)	-29℃~427℃
B-619(Hastelloy C276)	-29℃~538℃
B-464(Carpenter)	-29℃~427℃
B-474(Carpenter-20)	-29℃~427℃

라. 재질 선정시 주의 장치 및 배관

1) 고온운전장치

- Naphtha Cracking Heater
- Methanator
- Methanator Feed Heater

2) 저온운전장치

- Demethanizer 관련설비
- H₂&CH₄ Separator
- 냉동기관련설비
- BD Retrograde Drum
- Off Gas Exchanger

마. 비파괴 검사 (RT 100%)

1) 개요

독성물질 취급 설비 등

2) 실시 대상

- 독성물질 취급 압력용기
- 두께 38mm를 초과하는 탄소강 압력용기
- 두께 25mm를 초과하는 저합금강 및 오스테나이트계 스테인레스강 압력용기
- 기압시험 압력용기
- 용접효율이 1인 압력용기
- 페라이트계 스테인레스강

3) 대상설비

- Charge Gas Dryer
- Caustic/Water Wash Tower
- Propylene Fractionator
- Super High Pressure Steam Drum
- Binary Refrigerant Accumulator 등

4) 근거 및 참고자료

- 노동부고시 제2001-59호(압력용기 제작기준, 안전기준 및 검사기준)

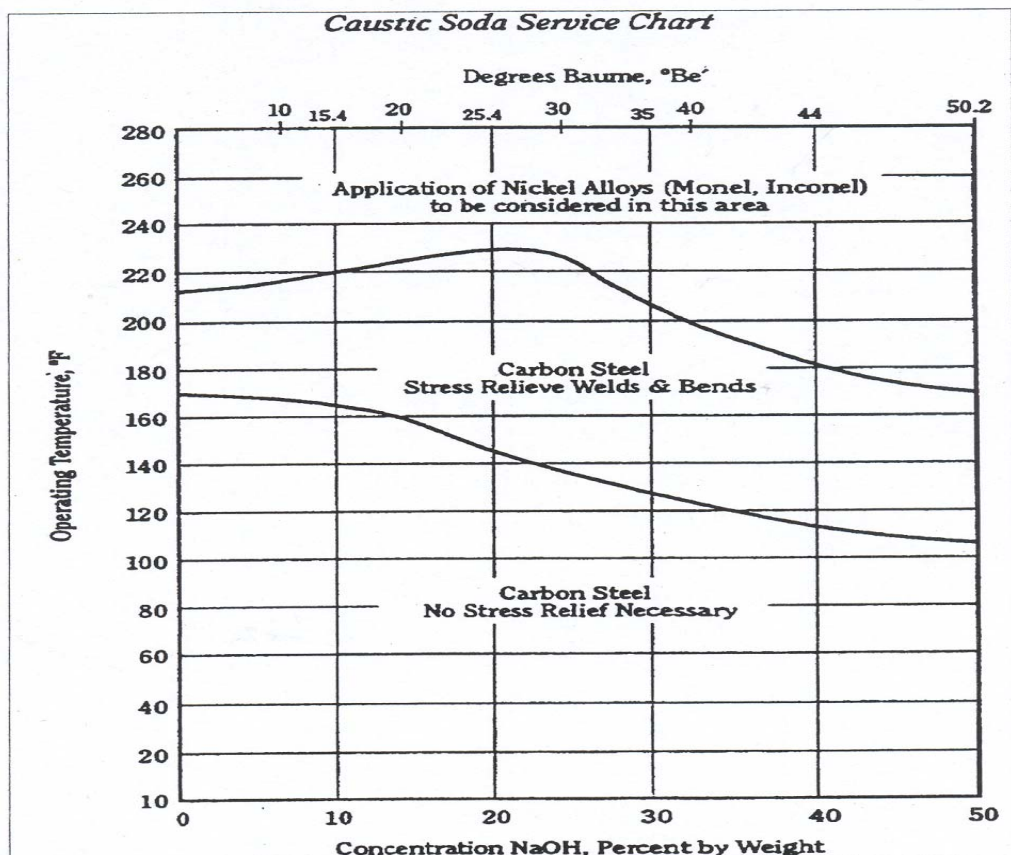
바. 손상의 방지

1) 손상의 방지를 위하여서는

- 용접이나 냉간가공 후의 후열처리
- 보수용접 및 후열처리시 잔존하는 Caustic을 제거
- 원주형용기의 보수 후 후열처리시 열응력 발생을 방지하기 위하여 원주방향 전부를 가열함.

2) 적정재질은

- 후열처리 및 잔류응력, 구속응력을 제거한 상태의 탄소강
- 스테인리스강 이며 NACE Caustic SODA Service CHART에 기준한 재료선택이 바람직함



<그림 5-3> NACE Caustic SODA Service CHART

3) 대상설비 및 배관

- 장치 : Spent Caustic Coalescer 등
- 배관 : Caustic Soda 배관

사. 후열처리

1) 개요

독성물질 취급 설비 등 중요설비에 대해 용접 후 잔류응력 제거

2) 실시 대상

- KS B6733부속서 10의 규정

	모재두께	모재구분
일반탄소강	38mm초과 (단, 32mm초과 38mm이하까지는 필히 95°C 이상의 예열, 그렇지 않으면 후열처리 실시)	P-1, 2
저합금강	16mm초과	P-3, 4, 5
고합금강	원칙적으로 후열처리 미실시	P-6, 7, 8, 11A
	16mm초과(단, 95°C 이상 예열 후 용접한 경우는 제외)	P-9A, 9B

- 사용환경에서 요구하는 경우
- 탄소강 및 저합금강의 압력용기로서
 - 독성물질을 취급하는 경우
 - 설계온도가 -45°C이하이고 설계인장응력 값이 허용인장응력 값의 0.4배 이상인 저온 용기

3) 대상설비

- Craking Reactor
- IB Storage Tank
- Boiler
- Deaer

- Superheater
- Preheater

4) 근거 및 참고자료

- 노동부고시 제2001-59호(압력용기 제작기준, 안전기준 및 검사기준)

5.2 보고서 검토사항(공통)

가. 유해·위험물질 목록

- P-X, 초산, NBA, 수소 등의 발화점, 폭발상하한값 및 독성값 등 물리화학적 데이터의 적정성 여부
- 부식성 물질은 Nelson Chart를 이용하여 사용온도 및 사용농도에 따른 연간 부식률 (mm/yr) 검토 여부

나. 동력기계목록

- 진동발생 우려가 있는 Compressor 등에는 진동센서를 설치하여 진동 발생시 경보가 울리고 자동정지되도록 설계 여부
- 원심펌프의 Cavitation 방지를 위하여 Pump Suction 배관의 Reducer는 Air Pocket이 발생되지 않는 Eccentric Reducer를 설치하는 것이 바람직함.
- 방폭형 동력기계는 방호장치 항목에 “방폭형”이라 기재바라며, 비고(TYPE)항목에는 방폭등급(Ex d IIB T3....등)을 기재하는 것이 바람직함.

다. 장치 및 설비 명세

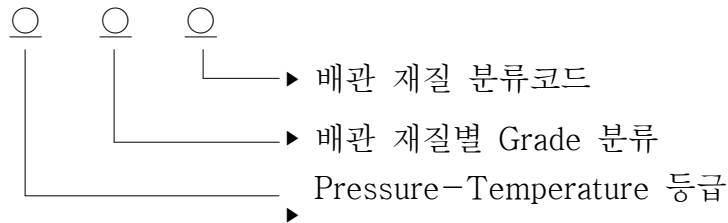
- 반응기의 설계압력은 완전 진공(FV)까지 견딜 수 있도록 설계 여부
- 고온에서 운전되는 반응기 및 독성물질 취급용기는 비파괴검사를 100 % 실시 여부

라. 압력방출장치 용량 검토

- 안전밸브는 가장 Worst한 Emergency case로 배출원인 기록 여부
- PSV의 설정압력은 보호기기의 최대허용 운전압력 또는 설계압력보다 낮거나 같게 설정 여부
- PSV 선정 및 설정압력 결정 시 PSV의 Static Head 및 배출배관의 Back Pressure의 영향을 고려하여 결정 여부

마. 배관 및 가스켓 명세

- 배관코드 작성 시 적용유체의 설계압력·설계온도에 따라 Pressure 및 Temperature 등급을 검토 여부



- ANSI B 31.3에 의한 배관두께 계산시 다음 식을 적용하되 P는 운전압력이 아닌 내부 설계압력을 고려 여부

$$t = \frac{P \cdot D_0}{2(SE + PY)}$$

t : 내압 및 외압에 의한 두께

D₀ : 배관의 바깥지름

P : 내부설계 압력

S : 배관재질의 허용응력

- 지하배관은 외부 Coating 및 전식 등 방식처리 여부

바. 공정설명

- 공정설명서에는 반응온도/압력, 반응열, 이상반응 유무 및 반응메카니즘을 명확히 제시하여야 함.
- 정상반응을 벗어나거나, 운전조건을 이탈할 경우에 대한 인터록 및 Shut Down 조건, 반응식 및 반응폭주 위험성 등이 포함되어야 함.

사. P&ID 검토

- 반응기에 산소농도 증가시 이를 감지하여 제어할 수 있는 유량제어장치(QIC) 및 온도제어장치(TIC) , 원료공급차단장치, 반응정지제 투입설비의 설치 여부와 발생 가능한 급격한 압력 상승을 해소하기 위해 압력방출시스템(파열판, 안전밸브 직렬 설치)이 적정한지 여부(파열판 단독 설치, Size)

- 반응기에 Titanium Clad 파손여부시 이를 감지/알람 및 비상조치(Shut-down Logic) 기능이 유지될수 있는지 여부
- 냉각수(Cooling Water), 불활성 가스(N₂) 및 반응중결제(Short-stop)는 전원이 차단된 상태에서도 공급 가능하도록 긴급전원과 연결 여부
- Distillation 또는 Splitter의 공급/배출 긴급차단장치 설치 여부
- 배압의 영향을 받는 안전밸브는 외부화재를 고려하여(화재범위 : 반경 15 m) Day tank 등의 설치위치 선정 여부
- 반응기에 설치되는 파열판은 Vacuum & Pressure rupture disc 형태로서 완전 진공(F/V)까지 견딜 수 있는 것으로 설치 여부
- 압력방출장치(PSV, RD)의 전후단에 Block valve를 설치하지 않았는지의 여부
만약 Block valve가 설치되었을 경우에는 PSV 또는 RD를 Dual Type으로 설치하고 CSO형으로 설치 여부
- PSV 방출구는 안전한 장소로 유도 여부
- PSV 후단에 Back Pressure로 PSV가 작동 불능상태가 되지 않도록 설계 여부
- PSV Discharge port로부터 Seal drum까지의 굴곡된 배관에 수분 정체로 Vent Header의 동결, 동파 및 부식발생을 예방하기 PSV Vent Header의 Elevation을 같게 하거나 Slope line으로 설계 여부
- Silo 등 PVC Power 설비에 대하여 폭발방산구 설치를 검토 여부
- 초산과 가성소다 저장탱크는 별도의 방유제(Dike)에 설치하고, 중간에 차단벽으로 분리 여부(지정수량 이상일 경우)

아. 내화구조

- 내화시험기준은 UL-1709에 의거 2시간으로 선택하는 것이 바람직함.
- SIS/SIL 적용 밸브 및 긴급차단밸브 등 각종 전기 및 계장설비의 내화구조를 내화구조사양에 포함시키는 것이 바람직함.

자. 폭발위험장소 구분도

- 폭발위험장소와 접하고 있는 제어실 등 근로자 상주 건축물은 방폭벽 구조로 설치하는 것이 바람직함.
- 분진취급공정에서 사용되는 Load Cell, Hoist, Local Control Panel, 화재발신기 등의 설비에 대하여 분진방폭형 사양으로 적용하여야 함.

차. 전기단선도

- 비상전원에 대해 Main 전원차단 시, 화재발생 시에 대비한 시나리오를 구성하고 비상발전설비에 대해 2차 부하 List를 작성하여 제출하고 전기단선도에 표시하여 제출하여야 함.
- 피뢰설비에 대한 구체적인 설치계획을 제출하여야 함.

카. 소화설비 설치계획

- 소화용량이 최대인 공정을 기준으로 소화설비 적정성 검토 여부
- 소화설비는 소화전 말단에서의 압력손실을 계산하여 설계 여부

파 안전설계지침서

- 위험설비의 종류별 적용기준, 코드 및 사업장의 Standard 목록 작성 여부
- Emergency Shutdown 절차서의 작성 여부

하. 안전운전지침서

- 비상시 및 운전범위 이탈시 운전조치사항, 보호구 착용지침, 위험물 누출 예방 조치 제시 여부

거 위험성평가

- 위험성평가보고서 위험등급 판단기준이 되는 위험등급대조표가 적정하게 작성되어 제시하였는지 여부
- 위험성평가 결과 개선권고사항에 대한 피해최소화대책에는 추진일정 및 책임부서가 기록되어 관리하는지 여부
- 정량평가 시나리오 선정의 적정성 및 정량평가 실시결과에 따른 비상조치계획이 실효성 있게 반영되었는지 여부
- 정상운전을 벗어난 이상반응시의 위험조건에 대하여 단계별로 예방조치가 가능토록 시스템화 되었는지 여부
- ※ 회분식공정의 경우는 운전특성을 고려하여 반응폭주 등에 대한 위험성평가지 조작 Step별로 Matrix를 구성하여 원료의 투입, 투입비율, 촉매의 투입 및 투입농도, 투입 순서, 승온단계, 냉각단계, 교반기 작동여부, 전원차단시의 이상여부 등을 고려하여 순차적으로 적용을 하였는지 여부

6 위험성 평가시 고려할 사항



6.1 공통사항

가. 위험성평가서 작성에 포함될 내용이 구체적으로 작성되어 있는지 검토

- 위험성 평가 대상 P&ID List
- 검토구간 List
- 각 검토구간별 Deviation List
- 검토구간이 표시된 P&ID

나. 위험성 평가 일반적 고려사항

- 역류의 위험(Check Valve)이 있는 Node는 반드시 검토하여야 함.
- 동과, 점도 등의 위험(Steam Tracing, Electrical Heat Tracing)이 있는 Node는 반드시 검토하여야 함
- 위험이 가장 높은 구간은 피해의 크기 및 범위를 산정하여야 함.
- 정량적 위험성평가 결과를 바탕으로 가상시나리오를 작성하고 이를 토대로 정기적으로 교육·훈련하여야 함.
- Input 분지 배관에 대해서 Flow의 as well as를 검토하여야 함
- Output 분지 배관에 대해서는 Flow의 part of를 검토하여야 함.

6.2 주요설비

산화반응공정, 수소반응공정, 냉각공정, 압축 및 냉동 공정, 초산 및 촉매회수공정 등의 단위 기기에 대하여는 다음과 같은 경우에 대한 위험성 평가가 반드시 포함되도록 함.

가. 탭류 및 드럼류

- 초산 사용 및 취급에 따라 부식위험성
- 수소 사용 및 취급에 따라 H₂ Attack의 위험성
- Down Stream 배관의 파열 등에 따른 고온 고압의 초산, Hydrocarbon 다량 누출 시 위험성
- 탭류의 Flooding
- 반응기 Clade 파손위험성(티타늄, Glass 등)

- Over Flow
- 재질선정에서 부식 두께에 대한 적정성 여부
- PSV 용량 계산 Senario의 적정성 여부
- Design Pressure 적정성 여부
- Design Temperature 적정성 여부
- Bottom Line Pump의 NPSHa의 적정성 여부

나. 열교환기(Heat Exchanger)

- 튜브 Sheet의 부식
- 튜브의 Pinhole
- 외부 화재에 노출되는 경우의 위험성
- Heat Exchanger 전후단 Block Valve에 의한 Cold Fluid의 열팽창 또는 Vaporizing
- 튜브의 Vibration
- Fouling에 의한 Efficiency 감소 등
- Thermal Expansion Joint의 설치 여부
- Flashing에 의한 Erosion & Corrosion 발생 여부
- Shell & Tube의 Design Pressure 적정성 여부
- Shell & Tube의 Design Temperature 적정성 여부
- 10/13 Rule에 의한 PSV설치 여부

다. 반응기(Reactor)류

- 산소농도 증가에 따른 반응기 폭발의 위험성
- Channeling 현상에 의한 국부적인 Overheating
- 촉매 재생시의 Regeneration Air, Instrument Air 또는 Plant Air등의 유입 가능성
- 이상반응 발생시 온도 및 압력경보 시스템 구성
- 반응시스템을 긴급정지 시킬 수 있도록 조정실에서 자동차단 또는 원격조작 가능 여부
- 반응폭주시 반응억제제가 자동으로 주입가능 여부
- 이상반응시 반응의 내용물을 신속하고 안전하게 이송할 수 있는지 여부
- 반응기에 O₂ 유입이 감시되고 있는지 여부
- 지지대에 내화설비가 되어 있는지 여부
- Shut-Down Interlock 적정 여부

라. 건조기(Dryer)

- 튜브의 Hot Spot 또는 튜브 Plugging(Coking 등)에 의한 Tube Fail 시 폭발의 위험성
- Dryer의 Damper 차단에 의한 폭발 위험성
- Dryer Start up시 열팽창에 의한 튜브 Outlet Flange에서의 Steam Leak
- Dryer Plugging
- 미분류 초산에 의한 부식 및 폭발위험성
- Dryer outlet의 Powder가 정체되지 않는 구조인지 여부
- Dryer Purging Sequences : 이상상태시나 가동 중단시 폭발 분위기가 형성되지 않도록 퍼지 절차가 작성 여부
- Off-Gas의 산소농도를 측정하여 N2 Gas를 자동으로 주입할 수 있는 연동장치 설치 여부
- 비상시에는 Auto N2 Purge 기능여부
- 공정운전과 효율을 감시하기 위한 Off-Gas유량과 온도 센서의 설치 여부
- 전기공급 중단에 대비한 안전운전조치 여부
- 1000psi를 초과하는 과압에 대한 폭발 방산공의 설치 여부
- Dryer 내부 점검실시 여부 등이 작업표준에 있는지 여부
- 스팀차단시 Shut-Down 인터록 구성 여부

마. 압축기(Compressor)

- Centrifugal Compressor등과 같은 Dynamic Compressor에서의 Surge에 의한 Compressor 파손 방지
- Liquid Carry Over에 의한 Compressor 손상
- Reciprocating Compressor 맥동
- Compressor의 역회전
- 비상시 Lube Oil Supply System의 적정성
- Oil 계통의 Cooling system 적정여부
- 수소 취급에 따른 System내의 O2 함량 측정장치등 안전설계 여부
- Vent Gas Compressor S/D시 반응기의 압력상승 방지 조치여부
- Seal Oil 압력이 낮거나 온도가 높을 때 경고 및 작동 정지 여부
- Suction Knock-out Drum의 액위가 높을 경우 경고 및 작동 정지 여부
- 토출 온도가 높을 경우 경고 및 작동 정지 여부
- 이상속도 혹은 진동시 정지 여부

- 윤활유 온도, 압력이 높을 경우 경보 및 작동 정지 여부

바. 펌프(Pump)

- 펌프의 역회전
- 펌프가 Minimum Flow 이하로 운전할 때 Pump 손상
- 고속회전 특수펌프의 냉각실패 및 회전축 파손
- 펌프 Mechanical Seal Fail시 다량의 Hydrocarbon 누출

사. 유틸리티 설비

- P-X, 초산 등과 같은 Hydrocarbon을 취급하는 열교환기에 대하여는 열교환기의 Tube Leak 또는 Pinhole 발생시 Hydrocarbon이 Cooling Tower로 유입되어 화재가 발생하며 Steam 또는 Condensate의 오염이 예상되므로 이에 대한 위험성 평가를 수행하도록 하여야 함.

7 참고문헌



1. 화공안전공학(강순중 등, 1997년)
2. 화공안전공학(유철진, 2002년)
3. 석유화학공정(조성기 등, 2000년)
4. NACE Corrosion Engineer's Reference Book
5. 손해보험협회, 「석유화학공업의 방화·방폭지침」, (사단법인)일본손보협회, 1970
6. 울산 효성생활산업 PTA Plant 공정안전보고서 및 공정설명
7. 울산 태광산업 PTA Plant 공정안전보고서 서류
8. 울산 KP케미칼 PTA Plant 공정안전보고서 서류 및 현장사진
9. 여수 삼남석유화학 PTA Plant 공정안전보고서 서류
10. 대산 삼성석유화학 PTA Plant 공정안전보고서 서류 및 공정설명자료
11. 한국산업안전공단, 「중대산업사고 조사보고서」 1996~2007년
12. 일본 「고압가스보안협회」 사고조사 관련자료
13. S사 운전표준
14. OO PTA 공장 진단보고서
15. OO PTA Plant 엔지니어링 설계 도서
16. 노동부고시 제2006-27호 : 공정안전보고서 제출·심사·확인 및 이행상태평가 등에 관한 규정
17. 노동부고시 제1993-19호(사업장 방폭구조전기·기계·기구·배선 등의 선정·설치 및 보수 등에 관한 기준)
18. 산업안전보건법 안전기준에 관한 규칙
19. KOSHA CODE