



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

암모니아 탱크 안전밸브 및
흡수시설에 관한 연구



부 경 대 학 교 산 업 대 학 원

안 전 공 학 과

배 중 훈

공학석사학위논문

암모니아 탱크 안전밸브 및
흡수시설에 관한 연구

지도교수 이 창 준

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2021년 8월

부 경 대 학 교 산 업 대 학 원

안 전 공 학 과

배 종 훈

배종훈의 공학석사 학위논문을
인준함

2021 년 8 월 27 일

주 심 공학박사 장 성 록



위 원 공학박사 박 현 곤



위 원 공학박사 이 창 준



목 차

제 1 장 연구개요	01
1.1 연구의 배경 및 목적	01
1.2 연구내용과 방법	04
제 2 장 연구내용	06
2.1 암모니아 설비 개요	06
2.2 안전밸브 평가	11
2.3 암모니아 흡수시설 검증	21
2.4 암모니아 누출시 영향범위	29
제 3 장 결론 및 고찰	44
참고문헌	46

Table List

Table 1 Major chemical accident	03
Table 2 General information of ammonia	07
Table 3 General information of facilities	09
Table 4 The result of PSV calculation	20
Table 5 Latent heat of vaporization	20
Table 6 Description of ERPG	31
Table 7 Weather information in Ulsan	32
Table 8 The result of consequence analysis	43

Figure List

Fig. 1 Conceptual diagram of ammonia tank	
installation and operation	10
Fig. 2 The surface calculation of cylindrical tank	17
Fig. 3 The volumes calculation of cylindrical tank	23
Fig. 4 Solubility of ammonia	25
Fig. 5 Effectiveness of water spraying for ammonia gas	34
Fig. 6 Diffusion range for 4inch hole release by Aloha	
(No water curtain operating)	35
Fig. 7 Diffusion range mapping for 4inch hole release by Aloha	
(No water curtain operating)	36
Fig. 8 Diffusion range mapping for 4inch hole release by KORA	
(No water curtain operating)	37
Fig. 9 Diffusion range for 4inch hole release by Aloha	
(water curtain operating)	38
Fig. 10 Diffusion range mapping for 4inch hole release by Aloha	
(water curtain operating)	39

Fig. 11 Diffusion range mapping for 4inch hole release by KORA

(water curtain operating) 40

Fig. 12 Concentration of ammonia : water curtain test

(Aloha 4inch release case) 41

Fig. 13 Concentration of ammonia : water curtain test

(KORA 4inch release case) 41



Study of pressure safety valves and an absorption system for an ammonia tank.

Jong Hoon Bae

Department of Safety Engineering, Pukyong National University

Abstract

Chemical plants have been continuously changed according to the purpose of reducing costs and improving production capacity after initial operation. At this time, even though changes are implemented through design reviews such as process safety and work safety, it is questionable whether the chemical plant has been changed to meet the current standards about 50 years after settling in Korea.

In this study, ammonia tanks of A plant in Ulsan Petrochemical Industrial Complex were selected and studied. The ammonia tank of cylindrical type was installed outdoors to store propylene during the first plant construction in 1972. Due to the increase in production capacity, a separate propylene storage tank has been installed, and the

cylindrical type propylene tank is currently operated as an ammonia tank. Despite the changing use of the tank, no review data were found at the time of the change.

Therefore, it shall be confirmed that it is properly modified and operated safely by the current standard, and shall propose improvements. In addition, the study was conducted with the purpose of the preparation of emergency response plans through the chemical diffusion modeling by CA(Consequence Analysis).

The study analyzed the design data at the time of initial installation, and confirmed the safety by applying the KOSHA Guide. It not only identified the processing capability of ammonia absorbing systems at the discharge of the safety valve but also determined the scope of its impact to the outside using EPA's ALOHA(Areal Locations of Hazardous Atmospheres) and KORA(Korea Off-site Risk Assessment Tool) programs.

As a result, it was confirmed that there was no problem with the safety devices installed in the ammonia tank, and it was possible to suggest the time necessary for emergency response in case of ammonia release.

제 1 장 연 구 개 요

1.1 연구의 배경 및 목적

화학산업은 석유화학 산업을 기반으로 발전됨과 동시에, 최근에는 반도체, 신소재 등의 고부가가치 산업으로 전환되고 있다. 이러한 상황에서 지금까지 해외에서는 다양한 사고(Table 1)가 발생하였고, 국내에서는 구미 불산누출 사고(2012년), 남양주 암모니아 탱크 폭발사고(2014년)등의 중대 사고가 발생하였다.¹⁾ 이처럼, 화학공장에서 발생하는 독성물질 누출사고는 일반 산업재해와는 달리 사고 발생의 빈도는 낮지만 사고의 영향범위는 매우 넓고 화학공장 주변 지역에 막대한 피해를 유발한다. 이러한 사고들을 교훈으로 삼아 세계 각국은 다양한 코드 및 가이드를 제정하여 화학공장의 관리를 좀 더 엄격하고 세밀하게 하려고 노력하고 있다.

울산석유화학단지는 1970년대에 조성되어 현재까지 국가 경제에 중추적인 위치를 차지하고 있다. 하지만, 약 50년이 경과된 지금 설비의 노후화로 화학물질 누출로 인한 사고가 빈발하고 있으며, 설비용량 증대 및 용도 변경시 적절한 설계 변경과 과학적인 분석이 이루어졌는지 의문이다.

울산석유화학공업단지내 입주한 A Plant의 암모니아 탱크는 Cylinder 형태로 1972년에 최초 공장건설 시 프로필렌 저장을 목적으로 옥외에 설치되었다. 생산능력의 지속적인 증가로 인하여 별도의 프로필렌 저장 탱크가 설치되었고, Cylinder 형태의 프로필렌 탱크는 현재 암모니아 탱크로 전용하여 현재 운전되고 있다. 탱크의 용도가 변경된 시점에서 어떠한 검토자료도 찾을 수 없기 때문에 적절한 설계 변경과 분석이 이루어졌는지 확인할 방법이 없다. 따라서, 본 연구에서는 안전설비가 적절하게 설치되어 안전하게 운전되고 있는지를 확인하고, 개선이 필요한 부분을 제안하고자 한다. 또한, 설비의 화학물질 누출 가상 시나리오를 선정하여 영향범위 산정을 통해 안전장치의 중요성을 확인하고, 비상대응 계획 작성에도 활용하고자 한다.

Table 1 Major chemical accident^{2,3)}

Year	Location	Chemical event	Deaths/injured
1974	FLIXBOROUGH, ENGLAND	Cyclohexane explosion	28/76
1976	SEVESO, ITALY	TCDD(2,3,7,8-tetrachloro dibenzo paradioxin) toxic release	?/300
1984	BHOPAL, INDIA	MIC(Methyl isocyanate) toxic release	2,500/?
1989	TEXAS, US	Ethylene explosion	23/314

1.2 연구의 내용과 방법

본 연구에서는 첫째, 암모니아 탱크에 설치된 안전밸브의 안전성을 KOSHA Guide(D-18-2017, 안전밸브 등의 배출용량 선정 및 설치 등에 관한 기술지침)를 통해 평가 할 것이다. 둘째, 안전밸브 작동 조건을 검토하여 암모니아 흡수시설이 적절한지 검증 할 예정이다. 셋째, 암모니아 누출 시나리오를 선정하여 미국 EPA의 ALOHA(Areal Locations of Hazardous Atmospheres)와 대한민국 환경부의 KORA(Korea Off-site Risk Assessment supporting tool) 프로그램을 활용하여 누출범위를 분석하고자 한다. 자세한 연구내용은 아래와 같다.

1) 안전밸브 평가

본 연구에서는 암모니아 탱크의 모든 압력상승 요인을 KOSHA Guide (D-18-2017, 안전밸브 등의 배출용량 선정 및 설치 등에 관한 기술지침)를 통해 평가하고, 안전밸브의 최대 토출요인을 선정하여 현재 설치된 안전밸브의 안전성을 확인한다.

2) 암모니아 흡수시설 검증

안전밸브를 통해 토출된 암모니아를 외부로 직접적으로 노출되지 않도록 설치된 암모니아 흡수시설이 암모니아 사고시 충분한 처리능력을 가지고 있는지 검증하고자 한다. 암모니아가 물에 잘 용해된다는 특성을 이용한 시설을 암모니아의 용해도를 분석하여 최대 흡수 가능한 암모니아 양과 그 때까지의 대응 시간을 계산하고자 한다.

3) 암모니아 누출 영향범위 산정

암모니아 탱크에 안전밸브가 설치되지 않았을 경우의 가상시나리오를 정하여 암모니아가 어느 정도 확산되는지 대기확산 모델링 소프트웨어인 미국 EPA의 ALOHA(Areal Locations of Hazardous Atmospheres)와 대한민국 환경부의 KORA(Korea Off-site Risk Assessment supporting tool) 프로그램을 활용하여 확인하고자 한다. 또한, 누출사고의 완화를 위해 설치된 Water curtain을 적용하는 경우와 적용하지 않는 경우 어느 정도 차이가 나는지 확인하고자 한다.

제 2 장 연구내용

2.1 암모니아 설비 개요

1) 암모니아

암모니아는 전통적으로 비료생산 및 Acrylonitrile, Nylon 등의 화학물질 제조 원료로 주로 사용되어왔다. 최근에는 반도체 및 디스플레이 산업용 고순도 암모니아의 수요가 증가하고 있다.

암모니아의 일반적인 물리적 특성 및 독성에 관한 정보를 Table 2에 정리하였다.

Table 2 General information of ammonia^{4,5)}

Categorize	Characteristic
Cas No.	7664-41-7
Molecular formula	NH ₃
Molecular weight	17.03
Boiling point	-33.35℃ (at 760 mmHg)
Melting point	-78℃ (at 760 mmHg)
Autoignition temperature	651℃
Upper explosive limit	33.6 vol%
Lower explosive limit	15 vol%
Vapor pressure	1,013 kPa (at 26 °C)
Vapor density	0.59kg/m ³ (Air : 1)
Toxic(ACGIH)	TWA-25ppm, STEL-35ppm
ERPG-1	25ppm
ERPG-2	150ppm
ERPG-3	750ppm

2) 암모니아 탱크 설비

암모니아 탱크 주위에는 암모니아 누출 경보를 위한 가스감지기, 250mm 높이의 Spill wall과 누출시 지역사회로의 영향을 최소화하기 위한 Water Curtain이 설치되어 있다.

암모니아는 약 15kg/cm² 이상으로 가압되어 액화가스 상태로 저장되어 있다. 암모니아는 전량 지하배관을 통해 암모니아 공급사로부터 공급받고 있으며, 탱크보호를 위해 안전밸브가 이중으로 설치되어 있고 그 토출측은 암모니아 흡수시설 내부로 연결되어 있다. 흡수시설은 콘크리트 구조인 Pond 형으로 대기로 Open 되어 운전되고 있다.

설비별 정보는 Table 3에 정리하였으며, 설치 형태 및 운전방법 등은 Fig. 1 에서 확인할 수 있다.

Table 3 General information of facilities

Item	Categorize	Data
Ammonia tank	Type	Horizontal Cylindrical Tank
	Capacity	354m ³ /EA
	Material	ASTM A516-70
	Design Press./Temp.	20kg/cm ² / 38℃
	Operating Press./Temp.	15kg/cm ² / 30℃
Ammonia receiving Pump	Capacity	47.74 m ³ /hr(28.74 Ton/hr)
	Discharge Pressure	22kg/cm ²
Pressure Safety valve	Type	Conventional Type
	In / Out Size	4 " / 6 "
	Setting Pressure	20kg/cm ²
	Required Capacity	43,820kg/h
Ammonia Absorption Facility	Type	Cement Concrete (Open type)
	Size	5,000 X 5,000 X 1,500mm
	Capacity	33.5 Ton
Water Curtain	Type	Full Cone type
	Hight	6.0m(above 2m of tank)
	Ratio	13
	(Water/Ammonia)	

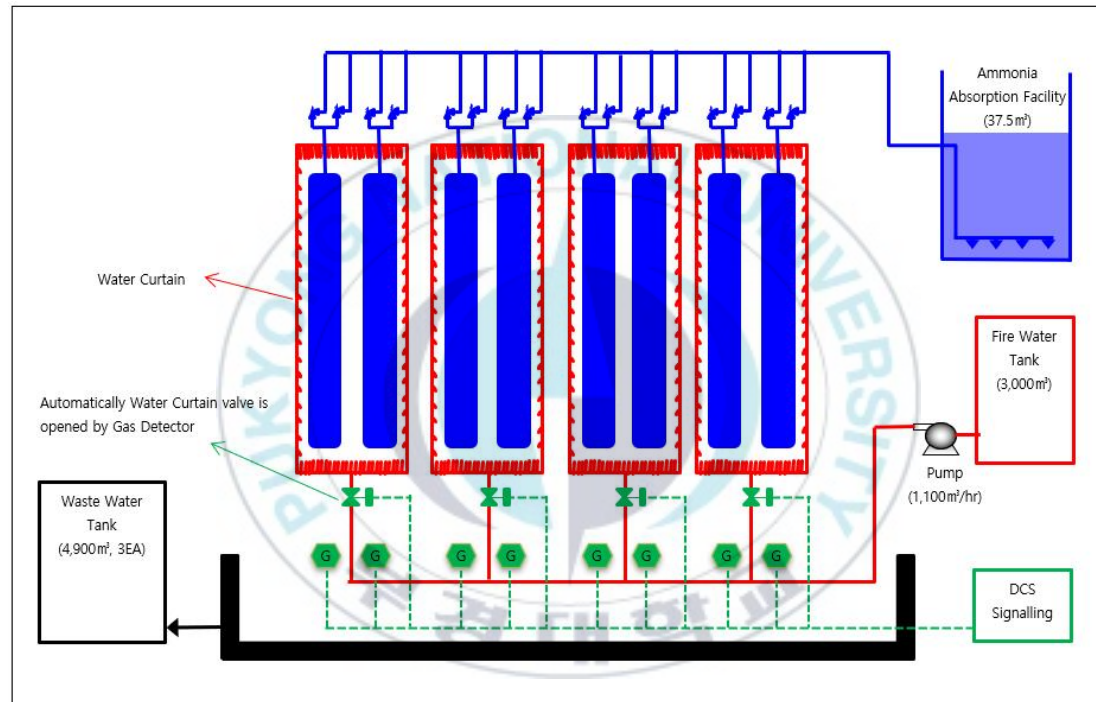


Fig. 1. Conceptual diagram of ammonia tank installation and operation

2.2 안전밸브 평가

Steam 보일러의 잦은 폭발로 인해 개발된 안전밸브(PSV, Pressure safety valve)는 보일러, 압력용기 등의 설비에서 설정된 압력에 도달하면 자동적으로 스프링이 작동하면서 물질이 분출되고, 일정 압력 이하가 되면 정상 상태로 복원이 된다.⁶⁾ 안전밸브의 일반적인 설계는 가능한 모든 압력 상승 요인을 분석하여 가장 누출량이 많은 요인을 선정되도록 한다. 압력상승을 유발하는 대표적인 원인들은 다음과 같다.⁶⁾

- 출구 차단(Closed outlets) : 설비 등의 출구가 모두 차단되었을 때의 압력이 최고허용압력을 넘을 수 있음.
- 냉각수 차단(Cooling water fail) : 물질을 냉각 혹은 응축하는 냉각수의 공급이 중단될 경우 설비 등의 온도 상승으로 최고허용압력을 넘을 수 있음.
- 열팽창(Thermal expansion) : 액체로 채워진 배관 등의 설비가 외부로부터의 열전달, 대기온도 상승, 화재 등에 의한 가열시 온도 상승에 따른 액체 부피 증가로 팽창이 일어나 최고허용압력을 넘을 수 있음.

- 외부 화재(External Fire) : 저장탱크나 압력용기 등의 설비가 외부 화재에 노출되면 액체물질의 Boiling에 의한 증기생성, 물질의 팽창 등에 의해 최고허용압력을 넘을 수 있음.

암모니아 탱크의 설계 및 운전상태를 통해 압력상승 요인을 분석한 결과 출구 차단(Closed outlets) 및 외부 화재(External Fire) 요인으로 압력상승이 일어날 수 있음을 확인하였다.

- 출구 차단(Closed outlets) : 암모니아를 공급하는 Pump의 설계압력 (22kg/cm^2)이 암모니아 탱크의 설계압력(20kg/cm^2) 보다 높아 본 Case로 적용 가능
- 냉각수 차단(Cooling water fail) : 암모니아 탱크를 냉각하는 냉각수 또는 열매체가 없으므로 본 Case 적용 불가능
- 열팽창(Thermal expansion) : 암모니아 탱크를 기준으로 산정하므로 본 Case 적용 불가능
- 외부 화재(External Fire) : 외부 화재로 인해 암모니아 탱크 내에서 Boiling에 의한 증기생성, 물질의 팽창 등에 의해 최고허용압력을 넘을 수 있으므로 본 Case 적용 가능

2.2.1 출구 차단(Closed outlets) 사례 분석

출구 차단이 발생하는 경우 탱크로 암모니아를 공급하는 Pump의 토출 압력이 최고허용압력을 넘을 수 있다. 따라서, 공급 Pump 용량인 28.74 Ton/hr로 안전밸브 토출용량을 적용해야 한다. 다만, 실제 공급 Pump와 암모니아 탱크 간에는 약 8km 이상의 4inch 배관을 통하여 암모니아를 공급 받고 있어, Hydraulic 계산을 통해 Pressure Drop을 적용해야 하지만, 본 연구에서는 보수적인 상황을 고려하기 위해 28.74 Ton/hr을 적용하였다.

2.2.2 외부 화재(External Fire) 사례 분석

외부 화재가 발생하는 경우 탱크 내부의 암모니아의 Boiling에 의한 증기 생성, 물질의 팽창 등에 의해 최고허용압력을 넘을 수 있다. 안전밸브 토출 용량을 계산하기 위해서 안전밸브의 토출용량은 Kosha 기준에 따라 식 (1)로 산정한다.⁶⁾ 식 (1)을 계산하기 위해 식 (2)를 산정해야 하며, 식 (2)를 계산하기 위해 암모니아 탱크 내부 액체에 접촉하고 있는 면적(m^2)을 2.2.2.1항과 같이 산정하였다.

$$W = \frac{Q}{\lambda} \text{ (취급하는 유체에 액체가 포함되어 있는 경우)} \quad (1)$$

W : Required capacity (kg/h)

$$Q : \text{Heat input (kcal/h)} = 61,000 \times F \times A^{0.82} \quad (2)$$

- A : 저장탱크 등에 있어서의 내부 액체에 접촉하고 있는 면적(m^2)

- F : 저장설비등에 보온 또는 보냉을 한 경우의 Factor

(암모니아 탱크는 보온재가 없음 $\Rightarrow F : 1$)

$$\lambda : \text{Latent heat of vaporization (kcal/kg)} = 327.69 \text{ (ammonia)}^7)$$

2.2.2.1 내부 암모니아에 접촉하고 있는 탱크의 벽 면적(m^2) 산정⁸⁾

탱크 내 암모니아가 접촉하고 있는 벽 면적은 Fig. 2 과 같이 탱크 측면과 옆면으로 구분하여 계산되어 진다. 측면의 면적은 식 (3), 옆면의 면적은 식 (4)로 계산할 수 있다

$$S_{cylinder} = L \cdot 2R \left[\cos^{-1} \left(\frac{R-H}{R} \right) \right] \quad (3)$$

$$S_{Ellps} = 2.168 \cdot 2R \cdot H \quad (4)$$

$S_{cylinder}$: Surface area of cylindrical portion

S_{Ellps} : Surface area of 2:1 Ellps portion

L : Length of vessel (33m)

R : Radius ($1.85m = \frac{3.7m}{2}$)

H : Liquid level

1) 저장용량 Level 85%의 Case : 336.38m³

저장용량을 실제 운전 Level 85%로 산정했을 경우 Level의 높이는 3.14m(3.7m X 85%)이며, 내부 암모니아에 접촉하고 있는 탱크의 벽 면적은 336.38m² 으로 계산된다.

- Cylindrical portion of vessel : 286.0m²

$$S_{cylinder} = 33 \cdot 2 \cdot 1.85 \left[\cos^{-1} \left(\frac{1.85 - 3.14}{1.85} \right) \right] = 286.0$$

- Two 2:1 Ellip heads : 50.38m² (25.19 X 2)

$$S_{Ellps} = 2.168 \cdot 2 \cdot 1.85 \cdot 3.14 = 25.19$$

- Total : 286.0 + 50.38 = 336.38m²

- 2) 저장용량 Level 100%의 Case : 442.94m²

최대 100%로 암모니아를 저장하는 경우, 내부 암모니아에 접촉하고 있는 탱크의 벽 면적은 442.95m² 으로 계산된다.

- Cylindrical portion of vessel : 383.59m²

$$S_{cylinder} = 33 \cdot 2 \cdot 1.85 \left[\cos^{-1} \left(\frac{1.85 - 3.7}{1.85} \right) \right] = 383.59$$

- Two 2:1 Ellip heads : 59.36m² (29.68 X 2)

$$S_{Ellps} = 2.168 \cdot 2 \cdot 1.85 \cdot 3.7 = 29.68$$

- Total : 383.59 + 59.36 = 442.95m²

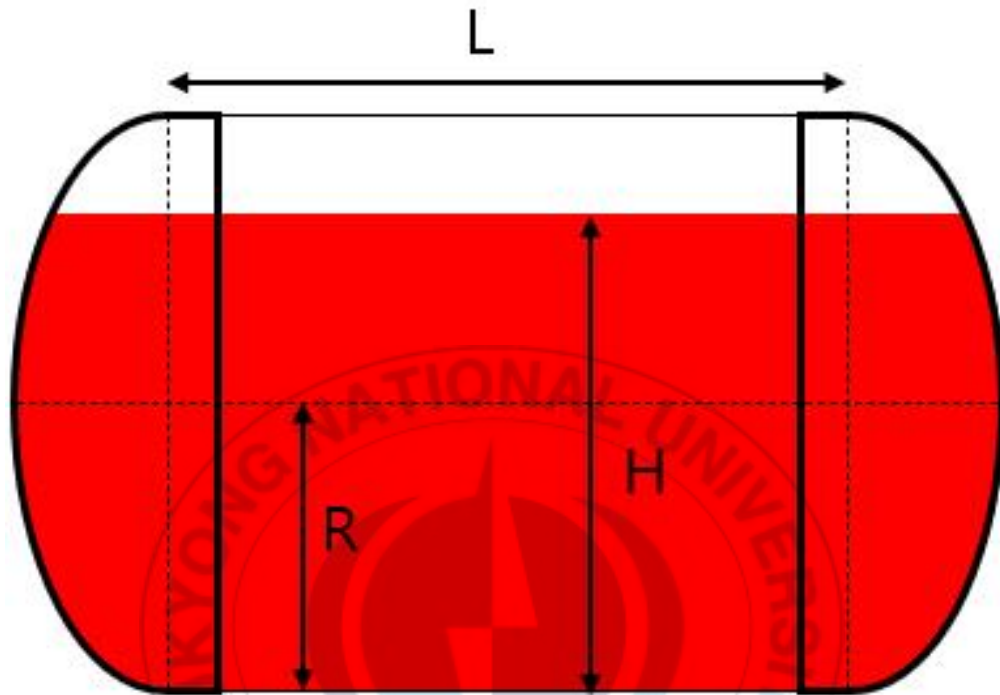


Fig. 2. The surface calculation of cylindrical tank⁹⁾

2.2.2.2 안전밸브 토출용량(kg/hr) 산정

2.2.2.1항에서 산정한 암모니아 탱크 내부 액체에 접촉하고 있는 면적(m^2)을 바탕으로 식 (1), (2)로 안전밸브 토출용량 산정한다.⁶⁾

1) 암모니아를 Level 85% 저장하는 경우

암모니아가 실제 운전 Level 85% 저장되는 경우에는 다음과 같이 Heat input은 7,199,968kcal/h, 안전밸브 토출용량은 21,972kg/hr으로 계산된다.

$$W(kg/h) = \frac{7,199,968}{327.69} = 21,972$$

$$Q : Heat\ input(kcal/h) = 61,000 \times 1 \times 336.38^{0.82} = 7,199,968$$

2) 암모니아를 100% 저장하는 경우

암모니아 탱크를 가득 저장 했을 경우에는 다음과 같이 Heat input은 9,022,787kcal/h, Required capacity는 27,534kg/hr으로 계산된다.

$$W(kg/h) = \frac{9,022,787}{327.69} = 27,534$$

$$Q : Heat\ input(kcal/h) = 61,000 \times 1 \times 442.95^{0.82} = 9,022,787$$

외부 화재(External Fire) 발생 시 안전밸브 토출용량은 27.53 Ton/hr의 설계가 필요하다는 것을 확인하였다. 암모니아를 저장하는 용량(Level 85%)을 고려하는 경우 안전밸브의 토출용량은 21.97 Ton/hr로 산정되지만, 본 연구에서는 최악의 Case를 적용하여 탱크 내 암모니아가 가득 차 있는 경우를 가정하여 최대 토출용량인 27.53 Ton/hr 을 적용하였다.

2.2.3 안전밸브 산정 결과

현 기준으로 암모니아 탱크의 안전밸브 용량을 산정한 결과 Table 4와 같이 출구 차단(Closed outlets)이 발생하는 경우인 안전밸브 토출용량 28.74 Ton/hr로 산정되었으며, 이는 현재 설치된 안전밸브 소요용량 43.82 Ton/hr과 비교 시 기준용량이 현 설치된 용량보다 작은 것을 확인할 수 있다. 이러한 이유는 외부화재 사례에서 확인해보면 Table 5과 같이 프로필렌의 증발잠열이 암모니아 보다 약 4배 작음으로 인해 차이가 있음을 확인할 수 있다. 즉, 현재 설치된 안전밸브로 공정운전을 하더라도 KOSHA 기준으로 문제는 없음을 확인할 수 있었다.

Table 4 The result of PSV calculation

Case	PSV Capacity
Closed outlets	28.74 Ton/hr
Cooling water fail	Not available
Thermal expansion	Not available
External Fire	27,534 kg/h

Table 5 Latent heat of vaporization⁹⁾

Material	Latent heat of vaporization (kJ/kg)
Ammonia	1,369
Propylene	342

2.3 암모니아 흡수시설 검증

출구 차단(Closed outlets) 및 외부 화재(External Fire)의 원인으로 인해 암모니아 탱크의 압력상승으로 안전밸브가 작동된 후 배출된 암모니아는 대기로 직접 배출되지 않도록 설계되어야 한다. 암모니아는 LEL(Lower Explosive Limit) 15vol% 인 인화성 물질이며, TWA(Time Weighted Average) 25ppm., ERPG-2(Emergency Response Planning Guideline) 150ppm인 독성물질이다. 따라서, 대기로 암모니아가 누출될 경우 화재, 폭발 및 독성가스 누출로 인한 심각한 피해가 발생할 수 있으므로 반드시 중화, 소각 및 흡수 등을 통해 처리되어야 한다.

현재 A plant의 경우, 안전밸브를 통해 배출된 암모니아는 물이 저장되어 있는 철근콘크리트 구조의 Pond로 흘러가도록 되어 있다. Pond는 개방형 구조로 되어 있으며, 지속적으로 암모니아가 안전밸브를 통해 배출되어 흡수시설의 흡수능력을 초과하는 경우에는 대기로 암모니아가 누출될 수 있다.

이에, 현재의 흡수시설의 흡수능력을 산정하고, 안전밸브 작동 이후 암모니아가 대기로 누출되는 시간을 산정하고자 한다.

2.3.1. 암모니아 저장량

암모니아의 흡수율을 산정하기 위해, 탱크내 암모니아 저장량을 산정하였다. 저장량은 Fig. 3 과 같이 탱크 측면과 옆면으로 구분하여 계산되어 진다. 측면의 저장량은 식 (5), 옆면의 저장량은 식 (6)로 계산할 수 있다.¹⁰⁾

$$V_{cylinder} = L \cdot \left[R^2 \cdot \cos^{-1} \left(\frac{R-H}{R} \right) - (R-H) \cdot \sqrt{2RH-H^2} \right] \quad (5)$$

$$V_{ellips} = D^3 \cdot C \cdot \frac{\pi}{12} \left[3 \cdot \left(\frac{H}{D} \right)^2 - 2 \cdot \left(\frac{H}{D} \right)^3 \right] \quad (6)$$

$V_{cylinder}$: Volume area of cylindrical portion

V_{Ellps} : Volume area of 2:1 Ellips portion

L : Length of vessel (33m)

R : Radius ($1.85m = \frac{3.7m}{2}$)

D : Diameter (3.7m)

H : Liquid level

C : value of according to ASME code . = 0.5

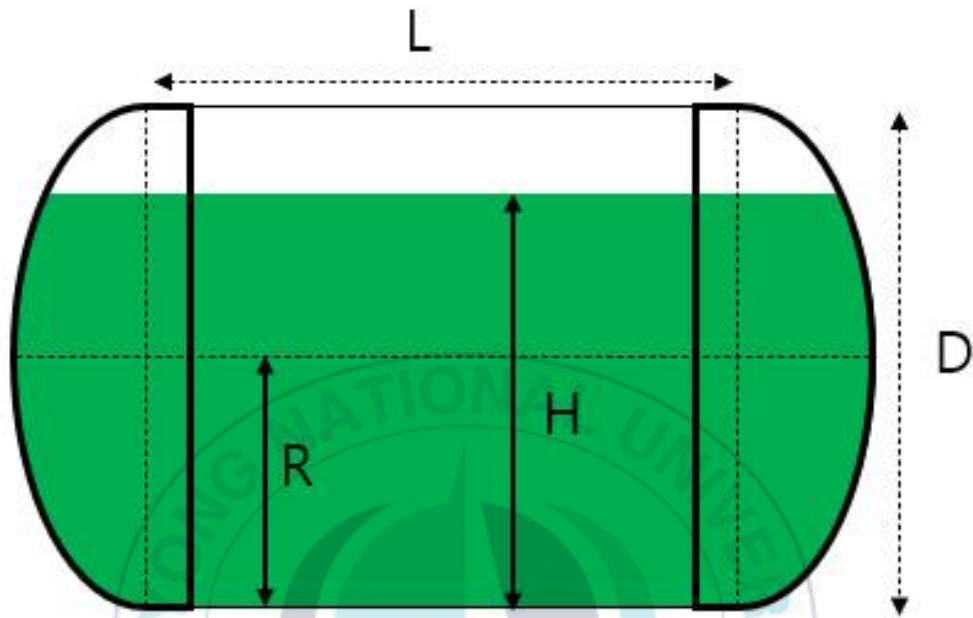


Fig. 3. The volumes calculation of cylindrical tank¹⁰⁾

암모니아가 실제 운전되고 있는 Level 85%로 저장되어 있는 경우, 암모니아 저장량은 332.88m³(200Ton) 임을 확인하였다.

1) Cylindrical portion of vessel : 321.0m³

$$V_{cylinder} = 33 \cdot \left[1.85^2 \cdot \cos^{-1} \left(\frac{1.85 - 3.14}{1.85} \right) - (1.85 - 3.14) \cdot \sqrt{2 \cdot 1.85 \cdot 3.14 - 3.14^2} \right]$$

2) Two hemispherical heads : 11.88m³ (5.94 X 2)

$$V_{ellips} = 3.7^3 \cdot 0.5 \cdot \frac{\pi}{12} \left[3 \cdot \left(\frac{2.96}{3.7} \right)^2 - 2 \cdot \left(\frac{2.96}{3.7} \right)^3 \right] = 5.94$$

3) Total Volume : 332.88m³ (321.0 + 11.88)

4) Total Mass = 332.88 X 0.602 Ton/m³ = 200.4 Ton (200Ton 적용)

2.3.2. 암모니아 흡수율

암모니아 흡수시설의 물은 별도의 온도조절 시스템 없이 대기과 직접 접촉되어 있으므로, Fig. 4에서 보는 바와 같이 물 온도에 따른 암모니아의 용해도를 바탕으로 보수적인 상황을 고려한 물 온도 30℃인 경우 암모니아의 용해도 0.4 kg-NH₃/kg-water를 이용하여 흡수시설의 흡수능력을 산정하였다.

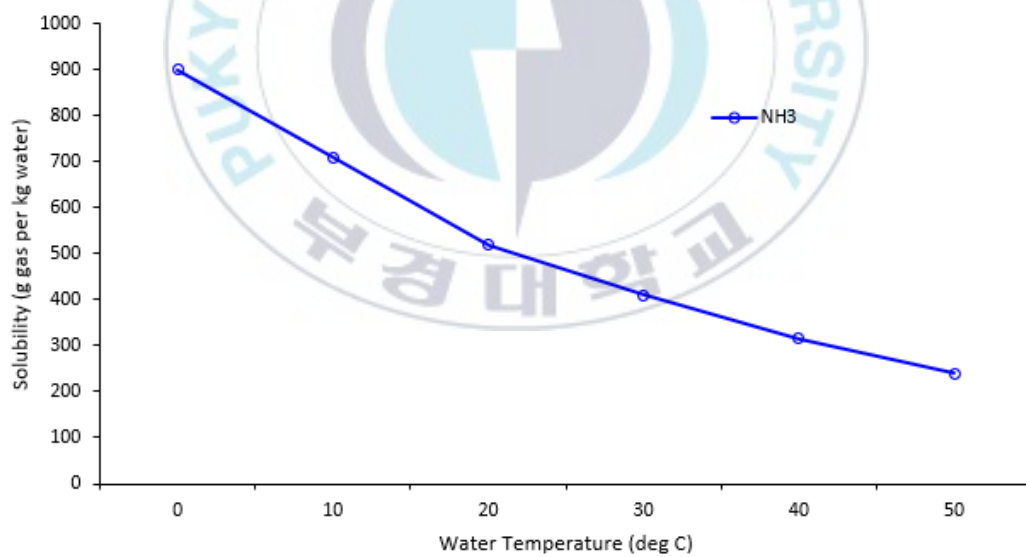


Fig. 4. Solubility of ammonia¹¹⁾

2.3.3. 암모니아 흡수량

암모니아 흡수량은 앞서 산정한 안전밸브 최대 토출용량 및 저장량 등의 Data를 활용하여 암모니아 흡수량을 산정하였다.

- 1) 안전밸브 최대 토출용량 : 28,740 kg/h (Full기준 - Closed outlet case)
- 2) 암모니아 탱크 저장량 : 200 Ton
- 3) 암모니아 흡수율 : 0.4 kg-NH₃ /kg-H₂O at 30℃
- 4) 암모니아 흡수시설 : 33.5 Ton

탱크에 저장된 암모니아 전량이 안전밸브를 통해 누출되는 시간은 식 (7)과 같이 6.96시간이 소요되는 것을 알 수 있으며, 안전밸브가 토출되어 흡수시설로 처리될 경우 외부로 암모니아가 누출되는 것을 방지하기 위해서는 식 (8)을 통해 총 71,859kg/h의 물이 필요한 것으로 계산되었다.

(7)

Amount of water surplies of NH₃ flow in to the environment

$$: \frac{28,740 \text{ kg-NH}_3/\text{h}}{0.4 \text{ kg-NH}_3/\text{kg-H}_2\text{O}} = 71,850 \text{ kg-H}_2\text{O}/\text{h} \quad (8)$$

산정된 필요 물의 양을 현 흡수시설에 적용해 보면 식 (9)와 같이 암모니아에 누출사고가 발생한 이후 0.466hr (27.9분) 이후부터는 흡수시설에서 암모니아가 처리되지 못하고 대기로 누출됨을 확인 할 수 있다. 즉, 0.466hr (27.9분) 이내 안전밸브를 통해 암모니아가 토출되지 않도록 조치가 필요함을 알 수 있다.

$$\begin{aligned} & \text{The time taken to saturate the volume of the absorption facility} \\ & : \frac{33,500 \text{ kg-}H_2O}{71,850 \text{ kg-}H_2O/h} = 0.466h \end{aligned} \quad (9)$$

탱크에 저장된 암모니아 전량이 안전밸브를 통해 누출되는 것으로 가정하면 식 (10)과 같이 500 Ton의 물이 필요한 것을 알 수 있다. 또한, 식 (7)에서 산정한 탱크에 저장된 암모니아 전량이 안전밸브를 통해 누출되는 시간 6.96hr 를 적용하면 식 (11)과 같이 67.026 Ton/h의 물이 추가로 필요하다는 것을 확인할 수 있다.

$$\text{Amount of required water for absorption of} \quad (10)$$

Amount of required water during the

(11)



2.4 암모니아 누출시 영향범위

화학물질을 취급하는 장소에서는 누출시 비상대응 계획(Emergency plan)을 세워 비상시 확산방지, 대피방법 등을 숙지하고 훈련을 실시하고 있다. 암모니아 탱크의 경우 암모니아가 누출이 되면 바람의 방향에 따라 대기중으로 확산되면서 누출지점에서 멀어질수록 점차 농도가 감소하게 될 것이다.

현재 안전밸브를 통해 토출된 암모니아는 흡수시설에서 처리되지만, 안전밸브가 없는 상태(4inch hole)에서 압력상승으로 인해 암모니아가 누출되는 시나리오를 선정하여 영향범위를 확인하고, 비상대응 계획에 적용하고자 한다. 또한, 누출사고의 완화를 위해 설치된 Water curtain을 적용하는 경우와 적용하지 않는 경우 어느 정도 차이가 나는지 확인하고자 한다.

누출 영향범위 산정은 미국 EPA의 ALOHA(Areal Locations of Hazardous Atmospheres)와 대한민국 환경부의 KORA(Korea Off-site Risk Assessment supporting tool) 프로그램을 활용하여 동일한 용기누출 가상시나리오로 산정하였다.

독성 영향범위의 기준이 되는 농도는 ERPG 기준을 적용하였다. ERPG(Emergency Response Planning Guide)는 미국 산업위생학회가 정한 화학물질 누출로 인한 지역사회의 사고대응에 대한 가이드라인으로 Table 6 과 같이 ERPG-1, ERPG-2, ERPG-3 로 구분된다. 암모니아의 노출기준은 각

각 1500 ppm, 150 ppm, 25 ppm (ERPG-3, ERPG-2, ERPG-1)이며, 영향범위 산정시에는 KOSHA Guide(P-107-2020, 최악 및 대안의 사고 시나리오 선정에 관한 기술지침)에 따라 ERPG-2(암모니아, 150ppm) 값을 적용하였다.¹²⁾

암모니아 누출 영향범위 평가를 위한 기상정보는 Table 7와 같이 기상청 홈페이지를 통해 암모니아 탱크가 설치된 울산지역의 2020년 평균기상 정보를 활용하였다.



Table 6 Description of ERPG¹³⁾

ERPG	Description
ERPG-1	“The maximum airborne concentration below which it is believed that nearly all individuals could be exposed for up to one hour without experiencing other than mild, transient adverse health effects or without perceiving a clearly defined objectionable odor.”
ERPG-2	“The maximum airborne concentration below which it is believed that nearly all individuals could be exposed for up to one hour without experiencing or developing irreversible or other serious health effects or symptoms which could impair an individual’s ability to take protective action.”
ERPG-3	“The maximum airborne concentration below which it is believed that nearly all individuals could be exposed for up to one hour without experiencing or developing lifethreatening health effects.”

Table 7 Weather information in Ulsan¹⁴⁾

Categorize	Data
Average temperature	14.58℃
Average humidity	67.41%
Atmospheric pressure	1atm
Average wind velocity	2.16m/s
Maximum wind direction	NNW (308.33°)



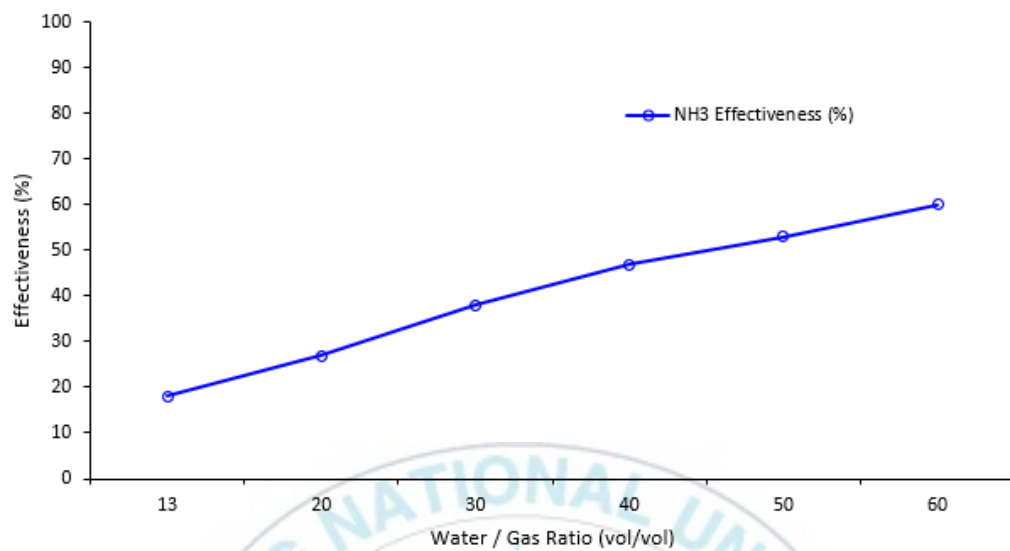
2.4.1 Water curtain 효율

탱크의 상부에는 암모니아 누출 사고의 완화를 위해 Water Curtain이 설치되어 있다. Water Curtain은 작동은 탱크 주위의 암모니아 가스감지기 작동시에 자동 분사되도록 구성되어 있고, 가스감지기의 오작동에 의한 오동작을 방지하기 위해 가스감지기 2개가 동시에 작동될 경우에 Water Curtain이 작동되도록 설치되어 있다.

Water curtain 작동에 의한 암모니아 흡수율은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 물/암모니아 비율에 따른 암모니아 흡수율을 바탕으로 실제 Water Curtain 설치시에 적용한 물/암모니아 비율 13인 암모니아 흡수율 20%로 Water curtain의 효율을 이용하여 영향범위를 산정하였다.

- 1) 물/암모니아 Ratio : 13 (설계값)
- 2) Effectiveness(%) : 20% 적용(Ratio : 13)

Fig. 5. Effectiveness of water spraying for ammonia gas¹⁵⁾



2.4.2 암모니아 누출 시나리오

- 1) 탱크 상부 4 inch hole 누출 (Water Curtain 미작동)

- Aloha 결과 : 1,300m (Fig. 6, Fig. 7)
- KORA 결과 : 2282.3m (Fig. 8)

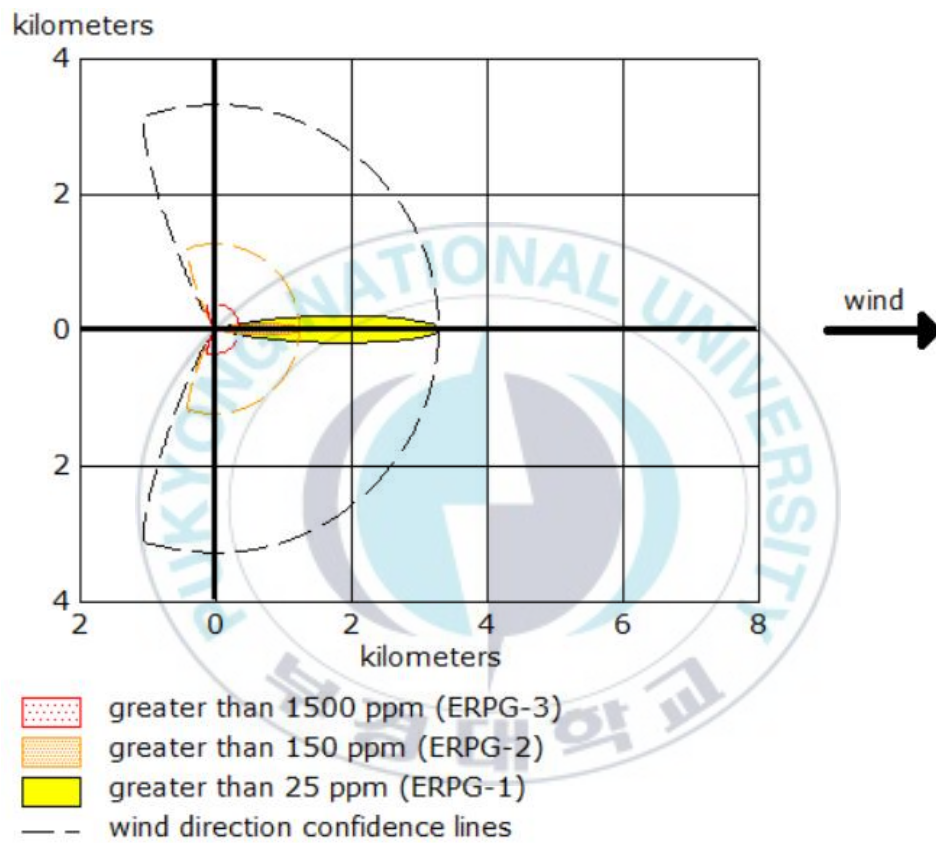


Fig. 6. Diffusion range for 4inch hole release by Aloha (No water curtain operating)

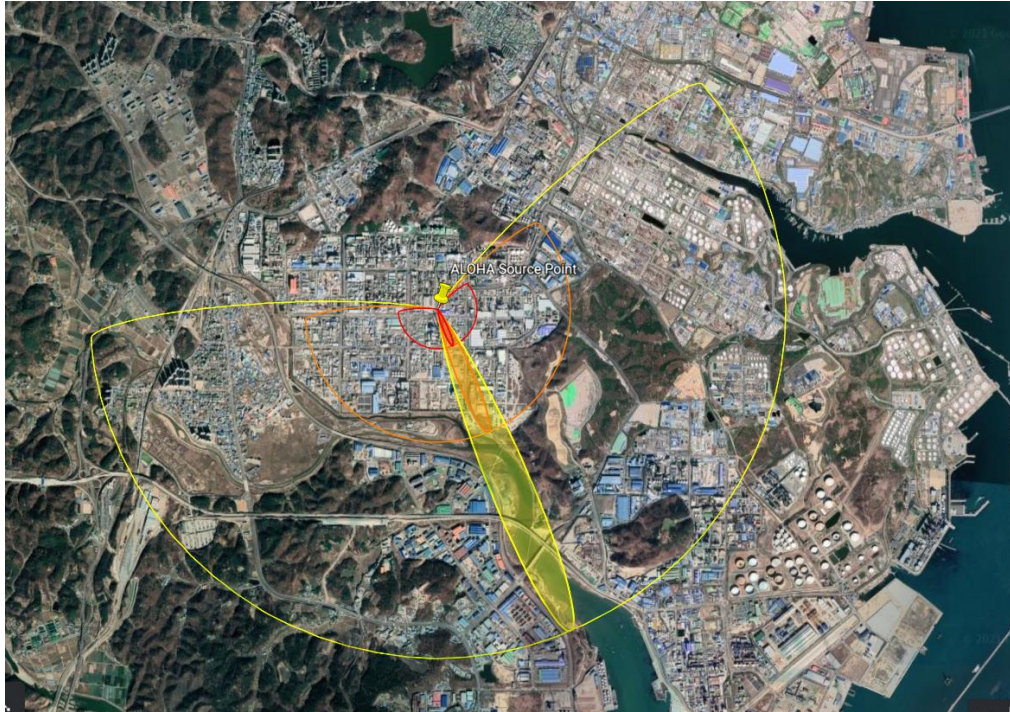


Fig. 7. Diffusion range mapping for 4inch hole release by Aloha (No water curtain operating)



Fig. 8. Diffusion range mapping for 4inch hole release by KORA (No water curtain operating)

2) 탱크 상부 4 inch hole 누출 (Water Curtain 작동)

- Aloha 결과 : 1,100m (Fig. 9, Fig. 10)
- KORA 결과 : 1,933.9m (Fig. 11)

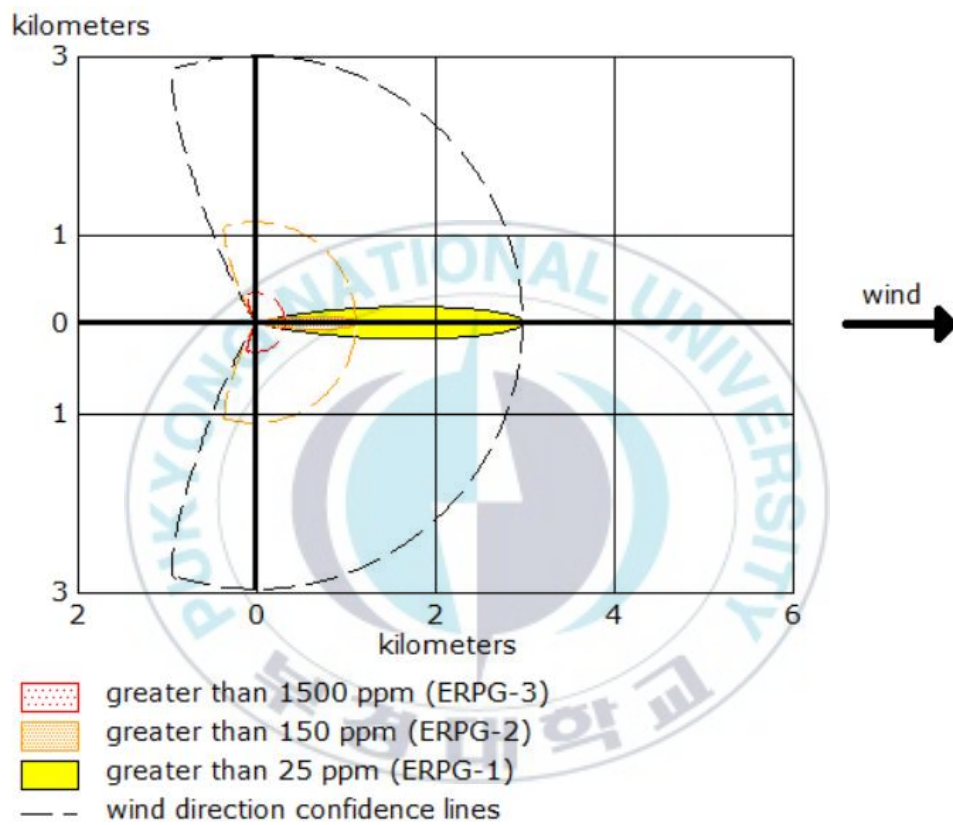


Fig. 9. Diffusion range for 4inch hole release by Aloha
(water curtain operating)



Fig. 10. Diffusion range mapping for 4inch hole release by Aloha (water curtain operating)

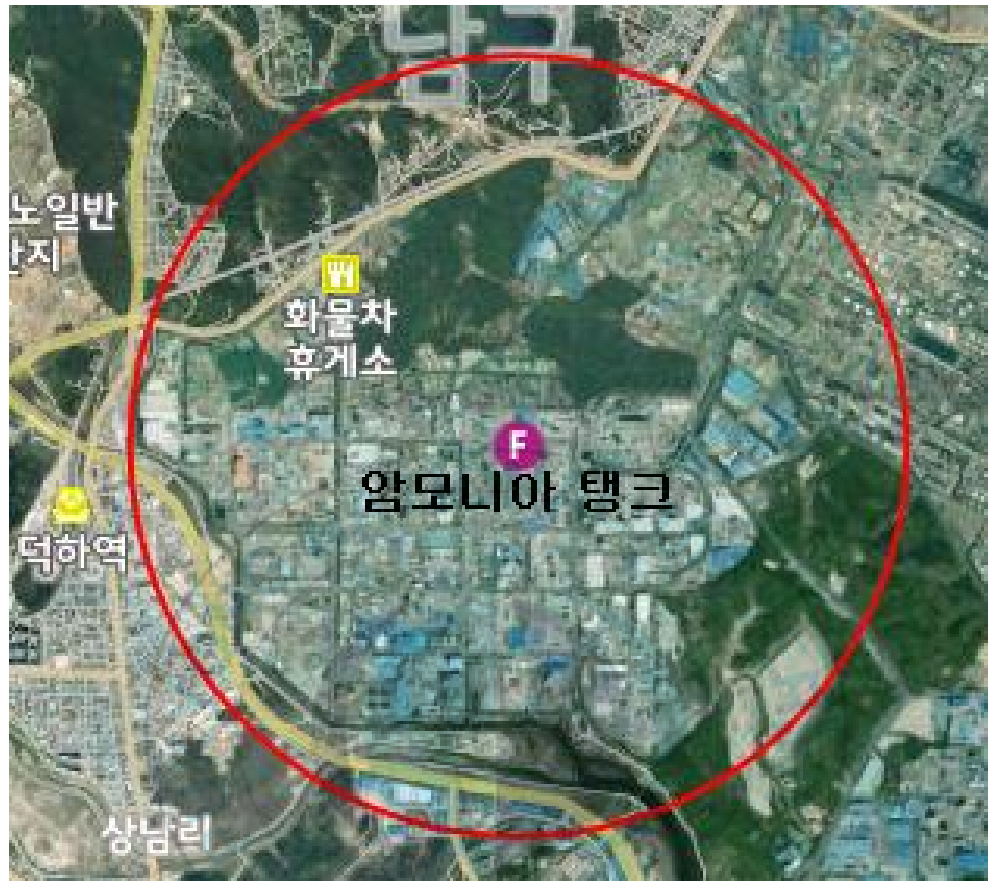


Fig. 11. Diffusion range mapping for 4inch hole release by
KORA (water curtain operating)

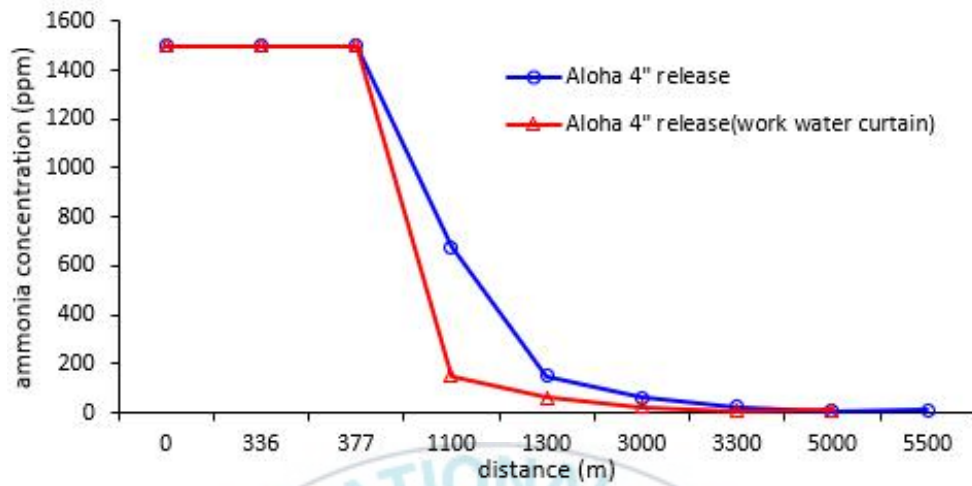


Fig. 12. Concentration of ammonia : water curtain test.

(Aloha 4inch release case)

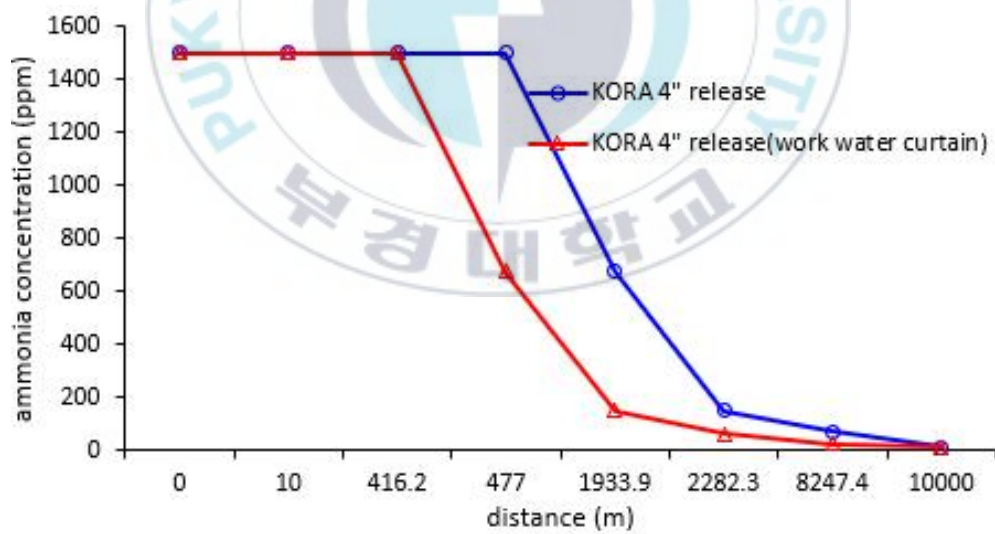


Fig. 13. Concentration of ammonia : water curtain test.

(KORA 4inch release case)

암모니아 누출 시나리오에 따른 영향범위를 확인한 결과, Table 8과 같이 대피범위의 가이드가 되는 ERPG-2(150ppm)의 범위가 Water Curtain 미작동시 Aloha 프로그램 1,300m, KORA 프로그램 2,282.3m이며, Water Curtain 작동시 Aloha 프로그램 1,100m, KORA 프로그램 1,933.9m로 시물레이션 되었다. Water Curtain 작동시에는 Fig. 12~13 와 같이 영향범위가 최소 약 22 %, 최대 약 42 % 줄어드는 것을 확인할 수 있다.

KORA 프로그램과 Aloha 프로그램의 영향범위를 비교해 보면, 영향범위가 넓게 산정된 것을 알 수 있다. 이는 동일한 용기누출 조건에서도 프로그램 별 자동 산정되는 누출률을 차이로 인해 발생한 것으로 확인되어 단순한 비교가 불가능하다.¹⁶⁾ 프로그램 따라 영향범위가 차이가 있지만, 본 연구에서는 차이점에 대해 논하지 않는다. 일반적으로 Aloha 프로그램의 경우 누출시간이 1분 미만인 경우 영향범위 구현이 불가능하다.¹⁶⁾ 그리고, Aloha 프로그램은 인화성 액체의 누출시 증발률을 계산할 때 바람에 의한 영향과 태양의 복사열에 대한 영향을 모두 고려하는 반면 KORA 프로그램은 태양의 복사열에 대한 영향을 고려하지 않고 있다.¹⁶⁾

Table 8 The result of consequence analysis

Hole size	Water Curtain Operation	Program	Leakage rate (kg/s)	Radius of damage (m)
4 inch	NO	Aloha	6.3	1,300
		KORA	22.1	2,282
	YES	Aloha	5.0	1,100
		KORA	17.7	1,933

제 3 장 결론 및 고찰

본 연구를 통해 1970년대 설치되어 지금까지 운전되고 있는 울산석유화학공단에 입주한 A plant의 암모니아 탱크의 안전밸브 평가, 안전밸브 작동 시 암모니아 흡수시설의 수용능력 검증, Water curtain 설치 유무에 따른 암모니아 누출시의 영향범위를 확인하였다.

그 결과 첫째, 현재 설치된 암모니아 탱크의 안전밸브 평가 결과 현 안전밸브의 소요용량 43.82 Ton/hr로, Kosha guide 기준으로 산정결과 28.74 Ton/hr 대비 약 40%의 여유가 있음을 확인하였다. 이는, 과거 프로필렌 사용기준으로 안전밸브가 설계되었기 때문에 물질의 증발잠열의 차이로 여유가 많은 것으로 생각된다. 둘째, 암모니아 흡수시설은 안전밸브 작동 후 27.9분 이후에는 암모니아가 물에 흡수되지 않고 대기로 누출됨을 알 수 있었다. 따라서, 암모니아 흡수시설의 흡수능력을 초과하는 경우 외부로 누출되는 암모니아의 양을 줄이기 위한 암모니아 처리시설의 증대, water curtain같은 다양한 safety barrier를 추가적으로 고려해야 할 것으로 판단된다. 마지막으로, 암모니아 누출 영향범위 시나리오를 통해 암모니아 누출 시 지역사회로 많은 영향을 미칠 수 있음을 확인할 수 있었다. 암모니아 누출 시 사고완화를 위해 가스감지기와 연동하여 자동으로 조작이 되는

Water Curtain이 설치되어 있어 지역사회로의 영향을 감소시키도록 되어 있으나, 정기적으로 설비의 점검 및 보수를 통해 신뢰도를 높여야 할 것이며, 다양한 water curtain의 종류가 존재하기 때문에 앞으로 좀 더 과학적인 분석을 통해 water curtain 작동 시 물방울의 사이즈, 작동 시간 및 적절한 타입에 관한 연구를 진행할 필요가 있다.



참고문헌

- 1) B. G. Jung, C. J. Lee, “Study of chemical accident initial response based on Consequence Analysis.”, Korean Journal of Hazardous Materials, Vol. 4, No.2, PP. 22~29, 2016.
- 2) C. H. Lee, “A Review of the Chemical Accident Prevention System in Europe.”, Korea Labor Institute, PP. 33~41, 2013
- 3) Faisal I. Khan, S.A. Abbasi, “Major accidents in process industries and an analysis of causes and consequences”, Journal of Loss Prevention in the Process Industries 12, PP. 361 - 378, 1999
- 4) KOSHA, “KOSHA MSDS search service”[search:2021.4.30.];
<http://msds.kosha.or.kr/MSDSInfo>
- 5) B. T. Yoo and M. H. Moon, “Development of Emergency Response Plan for Chemical Accident Using ALOHA Program: Focusing on Evacuation Plan”, J. Korean Soc. Hazard Mitig. Vol. 18, No. 3, PP. 311~319, 2018

- 6) KOSHA, Technical guidelines for calculation, installation of discharge capacity of safety valves, 2013
- 7) Engineeringtoolbox, “fluids search service”[search:2021.3.20.]:
<https://www.engineeringtoolbox.com/>
- 8) Firoozi, B., “Wetted surface area calculations for fire-relief sizing in ASME pressure vessels”, Hydrocarbon Processing, PP. 1-1, 2015
- 9) Engineeringtoolbox, “fluids search service”[search:2021.4.30.]:
<https://www.engineeringtoolbox.com/>
- 10) Antonio Vallente Barderas, B.S.Stephania Gomez Rodea, “How to calculate the volumes of partially full tanks”, International Journal of Research in Engineering and Technology, 2015
- 11) Engineeringtoolbox, “fluids search service”[search:2021.3.20.]:
<https://www.engineeringtoolbox.com/>
- 12) KOSHA, Technical guidance on the selection of worst and alternative accident scenarios, 2020

- 13) Finis Cavender, PhDa, Scott Phillips, MDb, Michael Holland, MD,
“Development of Emergency Response Planning Guidelines
(ERPGs)”, Journal of Medical Toxicology, Vol. 4 Issue 2, PP.
127-131, 2008
- 14) KMA, “KMA weather search service”[search:2021.3.15.];
<https://data.kma.go.kr/data>
- 15) V.M.Fthenakis and V.Zakkay, “A theoretical study of absorption of
toxic gases by spraying”, Journal of Loss Prevention in the
Process Industries PP. 197-206, 1990
- 16) Y. H. Seo, D. H. Kim, “A Study on Comparing Characteristics of
Off-site Risk Assessment Supporting Tool of chemical accident
scenarios”, Department of Theology, The graduate School, Hoseo
University:Asan, Korea, 2018