결과분석을 이용한 MEK-PO 제조공장의 폭발사고 사례연구

- A Case Study of Explosion Accident at MEK-PO Factory using Consequence Analysis -

장 서 일*
Jang Seo Il
신 석 주*
Shin Seok Ju
김 태 옥*
Kim Tae Ok

Abstract

In this case study, results of the explosion accident at MEK-PO factory were analysed by using the consequence analysis of quantitative hazard assessment and the explosion energy, the burst pressure of vessel, and overpressures at the explosion center and at 300 m distance from the explosion center were estimated, respectively.

As a result, we found that a cause of accident was the runaway reaction of product(MEK-PO) because of the molecular expansion in vessel and that the possibility of the runaway reaction was classified the mechanical failure(the obstacle of refrigerator or the shutdown valve), design error, and operating error by lack of thermochemical knowledge. Also, the evasive action to prevent accident was suggested.

1. 서 론

화학공장에서 발생될 수 있는 사고에 대한 사고결과를 정량적으로 분석·평가하는 방법인 결과분석(consequence analysis, CA)[6]은 발생한 사고에 대한 원인을 추정하는데도 이용될 수 있으며, CA에 의한 사고사례 분석결과는 연구대상 공정과 유사한 공정설비의 안전도 향상에 필요한 기초정보를 제공할 수 있다.

본 연구는 2000년 8월 24일 여천공단에 있는 H케멕스(주)의 메틸에틸케톤과산화물(methyl ethyl ketone peroxide, MEK-PO) 제조공장의 폭발사고를 대상으로 결과분석

* 명지대학교 공과대학 화학공학과

에 의한 사고사례 분석을 실시하였다. 최근 보고된 사고사례와 유사한 사고는 1996년 대만에서 발생한 Yung-Hsin 폭발사고로 중화탱크에서 부적절한 조작에 의해서 폭발 및 화재가 발생하였는데, 이중 화재로 인하여 과산화수소(H_2O_2) 저장탱크가 폭발하여 사망 10명, 부상 47명이 발생되었다[7].

MEK-PO 제조공장의 반응물과 생성물은 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone, MEK), 과산화수소, 디메틸프탈레이트(dimethyl phthalate, DMP), 황산, 그리고 MEK-PO이다. 생성물인 MEK-PO는 과산화기(peroxy, -O-O-)를 갖고 있는 유기 과산화물로 불안정한 과산화수소 유도체이다[8]. 이러한 유기화합물은 중합 개시제나 경화제 또는 가교제 등으로 널리 쓰이고 있으며, MEK-PO는 주로 경화제로 사용되고 있다[9-11].

일반적으로 반응물인 과산화수소와 생성물인 MEK-PO는 열에 민감하기 때문에 온도상승에 따라 급속히 열분해하여 폭발사고를 일으킬 수 있다[7,8]. Liaw 등[7]은 MEK 산화공정에 대한 열적 위험성을 단열열량계(PHI-TEC Ⅱ)를 사용하여 승온속도 0.02 ℃/min에서 질량비를 H_2O_2 : MEK : DMP : H_3PO_4 = 138 : 114 : 80 : 18과 214 : 45 : 32 : 7로 변화하여 실험하였다. 실험결과, 시간에 따른 온도변화 곡선에서 두 가지 경우 모두 80 ℃ 부근에서 급격한 온도상승이 이루어지는 폭주반응 현상이 발생하였다. 또한 MEK-PO는 일반적으로 일정한 온도(80 ℃)이상에 도달하면 자유 라디칼(free radical)을 형성하면서 급속하게 분해하여 폭발하는 위험성이 있는 것으로 알려져 있으며, 철, 코발트, 망간과 같은 전이금속(transition metal)과 황산, 질산, 염산과 같은 강한 무기산과 반응하여 급속한 폭주반응을 일으킨다.

따라서 본 연구는 화학공장의 안전성을 평가하는 위험성 평가방법 중에서 정량적 평가방법인 결과분석, 즉 폭발영향모델, 물리적 폭발모델, 비산물 발생모델을 사용하여 MEK-PO 제조공장 폭발사고의 영향을 분석하고, 이를 바탕으로 사고원인을 추정하여 사고예방을 위한 안전조치 방안을 제시하였다.

2. 이론적 고찰

2-1. 폭발영향모델

폭발영향모델(explosion effect model)은 폭발에 의해 발생되는 폭풍과압과 비산물의 충격을 사람과 사물에 대해서 예견하는 것으로, 구조물 손상에 대해서는 Eisenberg 등[12]이 핵폭발 자료에 근거한 Probit 모델을 다음과 같이 제시하였다. 즉, 구조물 손상의 경우는

$$\text{Probit} = -23.8 + 2.92 \ln P^{o} \quad \cdots\cdots (1)$$

유리파손의 경우는

$$\text{Probit} = -18.1 + 2.79 \ln P^{o} \quad \cdots\cdots (2)$$

여기서 P^{o}는 피크과압(N/m^2)이다. 또한 Clancey[13]는 장치나 구조물에 미치는 피해정도를 판단도표로 제시하였다.

Probit와 가능성(probability)과의 상관관계는 Finney[14]가 다음 식과 같이 제시하고, 이를 그래프와 도표로 나타내었다.

$$P = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{Y-5} \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du \quad \cdots\cdots (3)$$

여기서 P는 가능성(%), Y는 probit 변수(-) ,그리고 u는 적분변수(-)이다.

2-2. 물리적 폭발모델

물리적 폭발(physical explosion)은 가스가 압축된 용기에서 파열이 발생될 때 사고결과가 저장된 에너지 누출로 나타나는 폭발을 의미한다. 이때 폭발에너지는 용기파편을 가속화시키며 충격파를 일으키는데 폭발에너지의 산출식은 다음과 같다[6].

$$E = \frac{(P_1 - P_o)V}{\gamma - 1} \quad \cdots\cdots (4)$$

여기서 E는 누출에너지(J), P_1는 용기의 파열압력(psi), P_o는 대기압(psi), V는 용기부피(m^3), 그리고 γ는 팽창되는 가스의 열용량 비(-)이다.

또한 관심거리에서 파열에 의한 과압은 환산거리가 2보다 크거나 작은 경우에는 CCPS[6]에서 제시한 환산거리에 대한 환산과압 그래프에 의해 산출할 수 있으며, 이때 환산거리는 다음 식과 같다.

$$\overline{R} = r\left(\frac{P_o}{E}\right)^{1/3} \quad \cdots\cdots (5)$$

여기서 $\overline{R}$은 환산거리(-)이고, r은 관심거리(m)이다.

그래프에 의해 산출된 환산과압은 용기의 모양에 따라 조정인자를 곱하고[15], 다음 식에 의해 과압을 산출한다.

$$\overline{P_s} = \frac{P_s}{P_o} - 1 \quad \cdots\cdots (6)$$

여기서 P_s는 과압(psig)이고, $\overline{P_s}$는 산출된 환산과압(-)이다.

2-3. 비산물 발생모델

압축용기에서 비산물의 초기속도는 식 (7)에 의해 산출할 수 있다[6].

$$u = 2.05\sqrt{\frac{P_1 D^3}{W}} \quad \cdots\cdots (7)$$

여기서 u는 비산물의 초기속도(ft/s), D는 비산물 직경(in), 그리고 W는 비산물 질량(lb_m)이다.

또한 비산물이 날아갈 수 있는 최대거리는 다음 식에 의해 산출할 수 있다.

$$r_{max} = \frac{u^2}{g} \quad \cdots\cdots (8)$$

여기서 r_{max}는 최대 수평거리(m)이고, g는 중력가속도(m/s^2)이다.

3. 사고사례 분석

3-1. 사고 개요

2000년 8월 24일 H케멕스(주)의 MEK-PO 제조공장에서 불분명한 원인에 의한 폭발사고로 사망 6명, 부상 19명의 인명피해가 발생하였고, 사고 공정시설의 전파, 유기 과산화물 제조공장 및 주변건물의 부분파손, 공장주변의 승용차 20여대 파손, 인근 7개 사업장의 설비파손 등으로 피해금액이 약 60 억원으로 추정되는 물적피해가 발생하였다[2,3].

보도자료에 의하면 "큰 폭발음과 함께 3층 철골조 공장건물 상판이 공중으로 날아가고, 400 여평의 건물이 그대로 주저앉았으며, 폭발지점 반경 300 m안에 있던 차량과 건물 유리창이 모두 깨졌고 정제조와 저장조만 폭발했다"고 보도하였다[4,5].

조사된 사고현장 자료로부터 MEK-PO 공정구역이 전파되었고, 비산물은 폭발지점에서 15 kg의 SUS 재질의 비산물이 300 m, 150 kg의 정제조(V-510) 맨홀이 100 m, 저장조(V-512)의 Head부가 500 m, 15 kg의 2 in 파이프가 300 m, 다수의 미확인 물체들이 100 m에서 각각 발견되었음을 확인하였다[1].

3-2. 사고발생 공정 및 공정조건

MEK-PO 제조공정은 반응공정, 분리공정, 정제공정, 저장 및 포장공정으로 구분할 수 있다. 반응공정은 반응 원료물질인 MEK, 과산화수소와 안정제인 DMP를 4 ℃, 상압 하에서 황산촉매 하에 반응시키며 냉각기가 설치되어 있다. 분리공정에서는 반응촉매인 황산을 분리 · 제거하는 공정으로 상온 · 상압 하에서 조업하고 있으며, 정제공정은 미분리된 황산을 탄산칼슘($CaCO_3$)을 첨가하여 중화하는 공정으로 30 ℃, 상압 하에서 2시간 중화 후에 12~15시간 숙성시키는 공정이다. 또한 중화 및 가온 종료 후 온도상승 방지를 위해 33 ℃ 이상에서 냉각수 공급과 교반기가 작동되는 연동장치가 있으며 야간 근무자에게 알려주는 경보장치가 되어 있다. 사고발생의 공정조건은 [표 1]에 나타내었다.

사고발생 공정은 제품의 품질과 반응효율을 증대시키기 위하여 2000년 1월 7일에 진공펌프를 신설하고, V-511/512의 3 in 벤트라인과 16 in 메인덕트의 연결과 차단밸브를 설치하는 변경작업을 실시하였다. 특히, 진공으로 수분제거시 황산에 의한 급격한 발열로 발생되는 폭발위험에 대한 공정 위험성은 확인하지 않았으며, 외부화재를 고려한 안전밸브는 설치하지 않았음이 확인되었다.

[표 1] 사고 공정조건[1]

공 정 명	반응공정	분리공정	정제공정	저장	포장공정
Item No.	V-506/507	V-508/515	V-509/510	V-511/512	-
공정조건	4℃, 상압	상온, 상압	30℃, 상압	Spec. 조정	5 kg, 10 kg PE용기 적하

3-3. 사고결과 분석

3-3-1. 폭발영향 분석

Clancey[13]가 제시한 과압에 따른 구조물 손상 영향도표로부터 사고결과, 즉 3층 철골조 공장건물의 상판이 공중으로 날아가고, 400 여평의 건물붕괴된 경우에 산출된 폭발중심 과압은 약 10 psig이었다. 또한 폭발지점 반경 300 m내에 있던 차량과 건물 유리창이 모두 깨졌으므로 반경 300 m지점에 형성된 과압은 약 0.5~1.0 psig으로 추산되었다.

구조물 손상의 경우 폭발지점에서 구조물이 전파되었으므로 probability를 99.9%로 가정하면 probit가 8.09로 식 (1)에 의해 산출한 과압은 약 1,116,561 Pa이었고, 유리파손의 경우는 폭발지점 반경 300 m에서 99.9%의 유리파손을 가정하면 probit가 8.09로 식 (2)에 의해 과압이 약 11,933 Pa로 산출되었다.

3-3-2. 물리적 폭발 분석

폭발지점 반경 300 m에서의 과압(0.5~1.0 psig)에 대해 폭발에너지를 산출하였다. 폭발에너지를 산출하기 위해서 0.5 psig의 경우 환산과압은 식 (6)에 의해 0.034이었고, 실린더형 용기에 대한 조정인자를 고려하면 조정인자의 범위가 4에서 1.4범위를 가지므로 환산과압을 4와 1.4로 나누면 0.0085와 0.024의 값을 갖는다. 이 값으로 그래프 곡선과 만나는 지점에서의 환산거리를 산출하면 각각 7과 18을 나타내어 산출된 환산거리가 2보다 큰 값이므로 식 (5)를 사용하여 산출하면 누출에너지는 각각 3.72×10^{13} J과 2.19×10^{12} J이었다.

위와 같은 방법으로 1.0 psig의 경우의 환산과압은 0.068이었고, 환산과압을 4와 1.4로 나눈 값은 0.017과 0.0486으로 그래프 곡선과 만나는 지점에서의 환산거리는 각각 4와 9를 나타내어 산출된 환산거리가 2보다 큰 경우에 산출한 폭발에너지는 각각 1.9963×1014 J과 1.75×1013 J이었다.

따라서 용기폭발에 의한 폭발에너지는 최소 2.1907×10^{12} J에서 최대 1.9963×10^{14} J이 방출된 것으로 추산되었다.

3-3-3. 비산물 발생 분석

폭발지점에서 300 m 떨어진 지점에서 수집된 직경 16 in 덕트를 기준으로 분석을 실시하였다. 파편의 초기속도는 식 (8)에 의해 54.22 m/s로 산출되었고, 압축용기의 파열압력은 식 (7)에 의해 62.53 psig가 형성된 것으로 산출되었다.

3-4. 사고원인 추정

폭발사고가 정제조와 저장조에서 발생하여 용기 파열압력이 62.53 psig가 형성되었으며, 이때 폭발에너지는 최소 2.1907×10^{12} J에서 최대 1.9963×10^{14} J가 방출된 것으로 추산되었다. 이러한 압력이 용기 내에 형성하기 위해서는 내 · 외부적인 요인으로 제조생성물이 급격한 폭주반응에 의한 몰수 팽창에 따른 폭발사고로 생각된다.

정제조와 저장조에서 MEK-PO가 폭주반응을 일으킬 수 있는 원인으로는 정제조에서 냉각기 고장으로 용기 내에 열량이 제거되지 못하고 계속 축적되면서 폭주현상이 발생될 수 있는 온도까지 상승한 경우와 분리조에서 정제조로 이송하던 중에 황산이 제대로 수거되지 않아서 잔존 황산에 의해 MEK-PO가 폭주반응을 일으켰을 가능성이 있다. 또한 저장조의 설계변경시 설치한 차단밸브의 오작동으로 용기 내에 고압이 형성되어 용기폭발을 일으켰을 가능성도 있다.

이와 같은 가능성의 원인은 냉각기 및 차단밸브의 고장인 기계적 결함 및 설계오류와 폭주반응에 대한 열화학적 지식부족 따른 운전오류로 판단되며, 사고원인을 제거하기 위해서는 설계변경 시 엄격한 기준에 의한 시공이 선행되어야 할 뿐만 아니라 수시점검 및 정기점검 강화로 기계설비의 노후 및 고장에 대비하여야 한다. 또한 각종 안전설비를 설치하여 온도 및 압력 변화를 모니터링 하는 시스템이 최적 상태로 작동될 수 있도록 유지보수를 하여야 할 것으로 판단되며 특히, 근로자의 안전교육을 강화하여 사고를 사전에 예방하고 대처하는 능력을 함양해야 할 것으로 판단된다.

4. 결 론

정량적 위험성 평가방법인 결과분석, 즉 폭발영향모델, 물리적 폭발모델, 비산물 발생모델을 사용하여 MEK-PO 제조공장 폭발사고의 사고결과를 정량적으로 분석하고, 이를 바탕으로 사고원인을 추정하여 사고예방을 위한 안전조치 방안을 제시하였다.

사고 결과분석에 의해 사고지점에서의 과압은 약 10 psig, 용기의 파열압력은 62.53 psig로 각각 추산할 수 있었으며, 폭발에너지는 최소 2.1907×10^{12} J에서 최대 1.9963×10^{14} J로 추산되었다. 또한 폭발지점 반경 300 m에서 형성된 과압은 약 0.5~1.0 psig 이었다.

사고원인은 제조 생성물의 급격한 폭주반응에 의해 용기 내 몰수 팽창에 따른 폭발사고로, 정제조에서 냉각기 고장으로 용기 내에 열량이 제거되지 못하고 계속 축적되면서 폭주현상이 발생될 수 있는 온도까지 상승하였거나, 분리조에서 정제조로 이송 중에 미수거된 잔존 황산에 의해 MEK-PO가 폭주반응을 일으켰을 경우, 그리고 저장조 설계변경시 설치한 차단밸브의 오작동으로 용기 내에 고압이 형성되어 용기폭발을 일으켰을 가능성이 있다. 이러한 가능성의 원인은 냉각기 및 차단밸브의 고장인 기계적 결함 및 설계오류와 폭주반응에 대한 열화학적 지식부족으로 인한 운전오류로 판단되었으며, 이를 바탕으로 사고원인의 제거방안과 예방교육 등 사고예방을 위한 안전대책방안을 제시할 수 있었다.

5. 참고문헌

[1] 권혁민, 이근원, "MEK-PO 생산공장의 폭발사고 사례", 화학공학의 이론과 응용, Vol. 6(2), pp.2825-2828, 2000
[2] 경향신문, 2000년 8월 29일자
[3] 동아일보, 2000년 8월 24일자
[4] 조선일보, 2000년 8월 24일자
[5] 한겨레신문, 2000년 8월 29일자
[6] AIChE/CCPS, "Guidelines for Consequence Analysis of Chemical Releases", American Institute of Chemical Engineers, New York, 1999
[7] H. J. Liaw, C. H. Chen, C. C. Yur, "The Multiple Runaway-Reaction Behavior Prediction of MEK-Oxidation Reactions", Loss Prevention in the Process Industries, Vol. 14, pp.371-378, 2001
[8] AIChE/CCPS, "Guidelines for Safe Storage and Handing of Reactive Material", American Institute of Chemical Engineers, New York, 1995
[9] J. L. Martin, A. Cadenato, and J. M. Salla, "Comparative Studies on the Non-isothermal DSC Curing Kinetics of an Unsaturated Polyester Resin using Free Radicals and Empirical Models", Thermochemical Acta, Vol. 306, pp.115-126, 1997
[10] J. L. Martin, "Kinetic Analysis of an Asymmetrical DSC Peak in the Curing of an Unsaturated Polyester Resin Catalysis with MEKP and Cobalt Octoate", Polmer, Vol. 40, pp.3451-3462, 1999
[11] J. L. Martin, J. M. Laza, M. L. Morras, M. Rodriguez, and L. M. Leon, "Study of the Curing Process of a Vinyl Ester Resin by means of TSR and DMTA", Polymer, Vol. 41, pp.4203-4211, 2000
[12] N. A. Eisenberg, C. J. Lynch, and R. J. Breeding, "Vulnerability Model : A Simulation System for Assessing Damage Resulting from Marine Spills", U.S. Coast Guard, CG-D-136-75 and NTIS AD-015-245, 1975
[13] V. J. Clancey, "Diagnostic Features of Explosion Damage", 6th International Meeting on Forensic Sciences, Edinburgh, Scotland, 1972
[14] D. J. Finney, "Probit Analysis", 3rd ed., Cambrige University Press, London, 1971
[15] W. E. Baker, J. J. Kulesz, R. E. Richer, R. L. Bessey, P. S. Westine, V. B. Parr, and G. A. Oldham, "Workbook for Predicting Pressure Wave and Fragment Effects of Exploding Propellant Tanks and Gas Storage Vessels", NASA Scientific and Technical Information Office., NASA CR-134906, 1975

저 자 소 개

장서일 : 명지대학교 가스안전센터 전임연구원(공학박사), 관심분야는 공정시스템의 위험성 평가 및 안전관리 비용-편익분석

신석주 : 명지대학교 대학원 화학공학과 석사과정, 관심분야는 정량적 위험성 평가 모델연구

김태옥 : 명지대학교 화학공학과 교수/명지대학교 공과대학장/가스안전센터 소장, 관심분야는 가스안전 및 공정시스템의 위험성 평가