

독성물질 누출의 강도 산정 방법에 관한 비교 연구

A Comparative Study on the Method of Consequence Estimation for Release of Toxicant Substances

김 윤 화* · 백 종 배* · 고 재 욱**
Y. H. Kim · J. B. Baek · J. W. Ko

ABSTRACT

Two methods, the numerical method of CPQRA and the manual method of IAEA, were used to estimate the effect distance from release and dispersion of toxic materials. The Gaussian plume model which has a weather stability class D with wind velocity of 5m/s was applied to calculate dispersion of toxic materials. Also, probit function were employed to evaluate the human fatality as a result of exposure to toxic gases. Furthermore, concentration of toxic materials corresponding to LC₅₀ for 30 min could be determined by setting Pr as 5.0 and solving the probit function.

Calculations were conducted by employing chlorine and ammonia as toxic materials because they are not only most commonly used in chemical plants but also very harmful to humans. Calculated results by employing toxic materials indicated that the effect distance from the CPQRA method was between the minimum and maximum distance from the method proposed by IAEA.

기 호 설 명

A = discharge hole area(m ²)	G _v = gas discharge rate(kg/s)
a ₀ = sonic velocity of gas at T = (γ RT/M) ^{1/2}	h = height of liquid above(m)
C _d = discharge coefficient(dimensionless ≤ 1.0)	p = storage pressure(N/m ² absolute)
G _L = liquid discharge rate(kg/s)	p _a = ambient pressure(N/m ² absolute)
	R = gas constant(8310 J/kg-mol/°K)
	u = wind speed(m/s)

* 광운대학교 대학원

** 광운대학교 화학공학과

x, y, z = distance from source, m ($x =$ downwind, $y =$ crosswind, $z =$ vertical)
 γ = gas specific heat ratio (C_p/C_v , dimensionless)
 ρ = liquid density (kg/m^3)
 σ_y, σ_z = dispersion coefficient (m), function of distance downwind
 Ψ = flow factor, dimensionless

1. 서 론

화학산업에서 발생하는 세가지 중대 산업사고중 하나는 유독성 물질의 유출·확산에 따른 피해라고 볼 수 있다. 특히 과거의 사고사례에서 볼 수 있듯이 독극물 유출에 의한 재해는 엄청난 인명 피해를 가져옴을 알 수 있다. 대표적인 예로는 인도 Bhopal에서 발생한 Union Carbide사의 methyl isocyanate 유출사고를 들 수 있으며 또한 이탈리아 Seveso에서 발생한 TCDD(2, 3, 7, 8 tetrachlorodibenzoparadiioxin)에 의한 사고를 들 수 있다⁴⁾.

이러한 유독성 물질에 의한 피해정도는 사고지점의 지정학적 위치, 기후조건(즉, 풍속과 대기안정도 등), 공정에서 취급하는 유독성 물질의 양뿐만 아니라 물질자체가 가지고 있는 독성에 따라 크게 달라질 수 있다.

본 연구의 주요관점은 일차적 사건에 의해 발생할 수 있는 사고의 피해거리와 피해면적을 산정하는데 있으며 CPQRA(Chemical Process Quantitative Risk Analysis)방법과 IAEA(International Atomic Energy Agency)manual방법을 비교하여 장·단점을 분석하는데 있다. 특히 수치적 해법인 CPQRA 방법을 이용하여 경험적 해법인 IAEA 방법의 신뢰성을 검토하는데 주안점을 두고 시행하였다.

2. CPQRA(Chemical Process Quantitative Risk Analysis) Method

2.1 Source and dispersion model

대부분의 중대사고는 저장용기로부터 가연성 혹은 유독성물질의 유출에 의해 시작된다. 이러한 유

출은 기체, 액체 혹은 기-액 유출형태를 가져올 수 있으며 유출상태의 결정은 저장물질의 열역학적 성질, 저장상태(즉, 압력, 온도), 유출구멍의 크기 등에 따라 분류할 수 있다⁶⁾.

본 연구에서는 기체상태 유출과 액체상태 유출만을 고려하였다.

2.1.1 Gas discharge

기체상태 유출에는 음속(sonic)영역에서의 유출과 아음속(subsonic)영역에서의 유출이 있다. 이 두 영역에서의 전이는 식 (1)의 임계 압력비(critical pressure ratio), r_{crit} , 전후에서 발생한다¹⁾.

$$r_{crit} = \left(\frac{P}{P_a} \right)_{crit} = \left(\frac{\gamma + 1}{2} \right)^{\gamma/(\gamma-1)} \dots \dots \dots (1)$$

오리피스를 통한 기체의 유출속도는

$$G_v = C_d \frac{A_p}{a_0} \Psi \dots \dots \dots (2)$$

만약 기체의 흐름이 음속일 경우 식 (3)과 같다.

$$\Psi = \gamma \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{(\gamma+1)/2(\gamma-1)} \text{ for } \frac{P}{P_a} \geq r_{crit} \dots \dots \dots (3)$$

2.1.2 Liquid discharge

순수한 액체의 유출은 Bernoulli와 Torricelli의 식으로부터 얻을 수 있다.

$$G_L = C_d A \rho \left[\frac{2(P-P_a)}{\rho} + 2gh \right]^{1/2} \dots \dots (4)$$

2.1.3 Dispersion model

일반적인 증기운 행동과 방출시간에 따른 확산 모델의 형태에 대해 구분해보면 다음과 같다.

Vapor cloud behavior	Duration of release
Neutrally buoyant gas	Instantaneous release(puffs)
(positively) buoyant gas	Continuous release(plumes)
Dense(or negatively buoyant) gas	Time varying continuous gas

이중에서 연속적인 방출현상(plume)에 대한 관계식은 식 (5)와 같다.

$$C = \frac{G}{2\pi \sigma_y \sigma_z u} \left[\exp \frac{-y^2}{2\sigma_y^2} \right]$$

$$\left[\exp \frac{-(z-H)^2}{2\sigma_z^2} + \exp \frac{-(z+H)^2}{2\sigma_z^2} \right] \dots\dots (5)$$

확산계수(dispersion coefficient) σ_y, σ_z 는 Gaussian dispersion graph에서 얻을 수 있으며 기 후안전등급 D에서의 σ_y 와, σ_z 는 다음식과 같다¹⁾.

$$\sigma_y = \exp \left[4.23 + 0.9222 \ln \left(\frac{x}{1000} \right) - 0.0087 \left[\ln \left(\frac{x}{1000} \right) \right]^2 \right] \dots\dots\dots (6)$$

$$\sigma_z = \exp \left[3.414 + 0.7371 \ln \left(\frac{x}{1000} \right) - 0.0316 \left[\ln \left(\frac{x}{1000} \right) \right]^2 \right] \dots\dots\dots (7)$$

지역이 산정되면 probit function을 이용하여 위험성의 크기를 결정할 수 있다^{2)~7)}.

$$P_r = a + b \log_e(C^n t) \dots\dots\dots (8)$$

Probit method에 이용되는 몇가지 물질에 대한 상수값을 제시하면 Table 1과 같다.

Table 1 Constant for Lethal Toxicity Probit Equation¹⁾

물 질	a (ppm)	b (ppm)	n (min)
Acrolein	- 9.93	2.05	1.0
Ammonia	-35.90	1.85	2.0
Chlorine	- 8.29	0.92	2.0
•	•	•	•
•	•	•	•

2.2 Toxic gas effect(consequence model)

사고발생후 인체에 미칠 수 있는 강도 산정은 유출시간, 유출지점으로부터의 거리, 위치에 대한 가스 농도를 도면상에 제시하여야 한다. 이러한 피해

3. IAEA(International Atomic Energy Agency)manual에 의한 방법

IAEA manual은 중대사고에 대한 위험성 분류와 우선순위화를 위한 것이다. 위험물질을 취급하는

Table 2 Checklist

Activity	Most important substance	Reference numbers	
Specific chemicals	fertilizers	ammonia 31, 36	
	synthetic resin	ethylene oxides	30
		chlorine	32
		acrylonitrile	18, 21
		phosgene	33
		formaldehyde	32
	plastics/synthetics	vinilchloride	7
		acrylonitrile	18, 21
		chlorine	32
		combustion products	46

Table 3 Classification of substances by effect categories

Ref. No.	Type of substance	Description of substance	Activity	
16	Toxicity liquid	Low toxicity	Storage with tankpit	
17			Other	
22		High toxicity	Storage with tankpit	
23			Road/Rail	
24			Water	
25			Other	
30	Toxic gas	Liquified by pressure : low toxicity		
32				high toxicity
34				extreme toxicity
35				Liquified by cooling : low toxicity
37		high toxicity		
39		extreme toxicity		

시설, 물질의 형태와 특성 그리고 취급량으로 각각의 표를 이용하여 적은 시간과 인력으로 치사율 100%가 되는 사고의 강도를 간단하게 산정할 수 있다.

Table 2, 3, 4에서와 같이 물질의 형태, 특성 그리고 activity만으로 이 manual에서 정하는 참고번호와 취급량으로부터 치사거리의 범위와 치사면적을 구할 수 있다⁵⁾.

3.1 Classification of activity

평가대상이 되는 지역을 결정하고, 설비의 이름, 위치, 형태, 생산물, 저장상태 등에 대하여 Table 2, 3, 4를 이용하여 참고번호를 확정한다.

Table 4 List of substance

Reference number	Type of Substance	Substances (example)
22, 25	Toxic liquid high	Hydrogen cyanide Nitrogen dioxide Sulphur trioxide Tert-butylamine
32, 37, 41, 42	Toxic gas high	Boron trichloride Chlorine Formaldehyde Hydrogen sulphide Nitrogen monoxide

3.2 Estimation of lethal distance

Table 5 Classification of substances by effect categories

Ref. No.	Quantity(t)						
	5-10	10-50	50-200	200-1000	1000-5000	5000-10000	>10000
16	-	-	-	A II	A II	B II	C III
17	-	A II	A II	B II	C II	C II	C II
18	-	A III	B III	D III	E III	F III	F III
19	C III	D III	X	X	X	X	X
20	D III	E III	F III	X	X	X	X
30	A II	A I	B II	B I	C III	C II	X
31	B II	C II	D III	E III	F III	F III	X
32	E III	E III	F III	F III	G III	X	X
33	F III	G III	G III	G III	X	X	X
34	G III	H III	H III	X	X	X	X

참고번호와 해당설비에서 취급하는 물질의 양을 비교하여 Table 5에서 effect category를 확정된 후 Table 6을 이용하여 치사거리의 범위 및 치사면적을 산정한다.

Table 6 Effect categories : maximum distance and area of effect

Effect distance(m) category	Effect area category(ha)		
	I	II	III
A 0-25	0.2	0.1	0.02
B 25-50	0.8	0.4	0.1
C 50-100	3	1.5	0.3
D 100-200	12	6	1
E 200-500	80	40	8
F 500-1000	-	-	30
G 1000-3000	-	-	300
H 3000-10000	-	-	1000

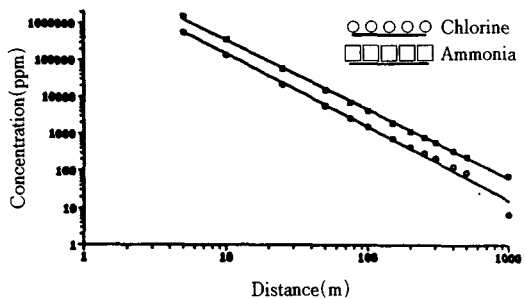


Fig. 1 The effect distance versus concentration data obtained from case study

4. 사례 검토

4.1 Chlorine loading/unloading system

Cl₂를 파이프 라인을 통하여 unloading하는 과정 중 직경 0.5(in)의 파이프를 통하여 유출이 발생한 사고이다. 이 공정에서 취급하는 Cl₂는 약 30(ton) 정도이며 저장상태는 18℃, 6.3 기압정도로 가압 액화상태로 저장하고 있었다⁸⁾.

4.1.1 CPQRA method

liquid discharge이므로 식 (4)를 이용하여 계산한 결과 유출속도는 2.7kg/s이며, LC₅₀에 30분 동안 노출한 경우 effect zone안에서의 Cl₂의 toxicity는 식 (8)로 부터 250(ppm)이 된다. 그리고, 식 (5), (6)과, (7)을 trial and error방식으로 계산한 결과 250(ppm)이 미치는 거리는 275(m)임을 알 수 있다. 따라서, 피해구역내 사람이 100(%) 사망할 수 있는 effect distance는 275(m)이다.

4.1.2 IAEA manual method

Cl₂ gas에 대한 reference No.는 Table 2, 3, 4로부터 32번이 된다. 또한 취급량 30(ton)에 대한 effect category는 Table 5로부터 EⅢ가 된다.

따라서, Table 6으로부터 피해거리는 200~500(m), 피해면적은 8(ha)가 된다.

4.2 Ammonia storage system

구형 저장탱크에서 NH₃를 저장하던중 외부충격에 의해 직경 1.5(in)의 구멍을 통하여 NH₃가 기체 상태로 유출이 발생한 사고이다. 사고당시 저장상태는 25℃, 8.9기압으로 가압 액화저장 상태였으며, 저장량은 약 40(ton) 정도인 것으로 추정되었다³⁾.

4.2.1 CPQRA method

gas discharge이므로 식 (2)와 (3)을 이용하여 계산한 결과 유출속도는 1.7kg/s이며, LC₅₀에 30분 동안 노출한 경우 effect zone안에서의 NH₃ toxicity는 식 (8)로부터 11,500(ppm)이 된다. 그리고, 식 (5), (6)과 (7)을 trial and error방식으로 계산한 결과 250(ppm)이 미치는 거리는 58(m)임을 알 수 있다. 따라서, 피해구역내 사람이 100(%) 사망할 수 있는 effect distance는 58(m)이다.

4.2.2 IAEA manual method

NH₃ gas에 대한 reference No.는 Table 2, 3, 4로부터 31번이 된다. 취급량 40(ton)에 대한 effect

category는 Table 5로부터 CⅡ가 된다.

따라서, Table 6으로부터 피해거리는 50~100(m), 피해면적은 1.5(ha)가 된다.

5. 결 론

CPQRA방법을 응용하여 계산한 값과 IAEA의 위험성 분류와 우선순위화를 위한 지침서에서 제시한 방법으로부터 구한 값을 비교한 결과 피해거리 에 따른 강도는 두 방법이 매우 유사함을 알 수 있었으며 구체적인 결과는 다음과 같다.

- 1) Source model에서 중요한 factor라고 생각되는 것은 유출 구멍의 크기, 유독 물질의 유출상태(즉, 기상, 액상, 기-액 평형상태 등)와 취급상태(압력, 온도 등) 및 emergency system의 효율성 등을 꼽을 수 있다.
- 2) CPQRA 방법을 이용하여 피해거리를 산정하는데 있어서 오차 발생이 가장 큰 단계는 dispersion model에서의 가정이라고 할 수 있다. 즉, 유출지점의 높이, 확산 계수 σ_y 와 σ_z , 풍속 등 주관적 data가 들어갈 수 있는 부분에서 오차의 발생가능성이 가장 높다고 생각된다. 따라서, 이 단계에서의 계산은 정밀한 검증단계를 필요로 하는 부분이라 할 수 있다.
- 3) IAEA 방법에서 규정한 노출시간 30분에 대한 LC₅₀인 경우 CPQRA 방법에서 effect zone내 Chlorine 농도는 약 250(ppm), Ammonia의 농도는 11,500(ppm)으로 각각 계산되었다.
- 4) CPQRA 방법에 의한 피해거리는 Chlorine이 275(m), Ammonia가 75(m)로 이들 값들은 IAEA 방법에 의한 피해범위(200~500m, 50~100m)에 각각 포함됨을 알 수 있다.
- 5) CPQRA 수식을 토대로 산정된 피해거리는 IAEA manual에 의하여 구한 값인 최소 피해거리와 최대 피해거리의 범위안에 포함됨을 case study에서 알 수 있다. 즉, 경험적 사고 data를 이용한 IAEA 방법과 수식적 방법을 이용하여 계산된 CPQRA 방법의 결과치가 유사함을 알 수 있다.

결론적으로, 화학공정에 내재하고 있는 위험성을 평가하는데 있어서 IAEA manual을 이용하여 위험성을 우선순위화한 후 CPQRA 방법을 이용하여 위험성이 큰 공정부터 위험성을 정확히 산출하는

방법이 가장 효과적이라 사료된다.

본 연구는 한국과학재단의 연구비(과제번호 : 91-07-00-03) 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) Center for Chemical Process Safety, Guideline for Chemical Process Quantitative Risk Analysis, New York, 1989.
- 2) Lees, F.P., Loss Prevention in the Process Industries, Vol.1, Butterworths, 1980.
- 3) Lees, F.P., Loss Prevention in the Process Industries, Vol.2, 1991.
- 4) Crowl, D.A. and J.F.Louvar, Chemical Process Safety : Fundamentals with Application, Prentice-Hall, New Jersey, 1990.
- 5) International Atomic Energy Agency. Manual for the Classification and Prioritization of Risk from Major Accident in Process and Related Industries, 1991.
- 6) Holden, P.L. and A.B.Reeves, Fragment Hazards from Failure of Pressurized Liquefied Gas Vessel, Icheme Symposium Series No.93, Icheme, Rugby, UK, 1985.
- 7) Withers, R.M.J. and F.P.Lees, The Assessment of Major Hazards : The Lethal Toxicity of Chlorine, Journal of Hazardous Material 12, pp. 231~302, 1985.
- 8) Center for Chemical Process Safety, Vapor Cloud Source Dispersion Models, New York, 1989.