

혼산에 의한 폭발사고의 화학반응 경로 분석

- 화학물질 운반 선박을 중심으로 -

강유미* · 임정빈**†

* 목포해양대학교 대학원, ** 목포해양대학교 항해학부

Analyzing Chemical Reaction Routes of Explosion by a Mixed Acid

- Focusing on Chemical Carriers -

Yu Mi Kang* · Jeong-Bin Yim**†

* Graduated School of Mokpo National Maritime University, Mokpo 58628, Korea

** Division of Navigation Science, Mokpo National Maritime University, Mokpo 58628, Korea

요약 : 본 연구의 목적은 혼산 화물의 폭발사고에 대한 화학반응 경로를 분석하는데 있다. 분석에는 사건-가지분석기법을 적용한 구조적인 시나리오를 이용하였다. 구조적인 시나리오는 재결서에 기록된 혼산 화물 사고의 내용에서 다양한 화학반응 경로를 추정하여 구축하였다. 분석에는 화학 이론에 의거한 정성적 분석과 화학 반응식을 이용한 정량적 분석 및 설문조사를 통한 확률적 분석 등 세 가지 방법을 혼합 적용하였다. 분석결과, 사고 발생의 주요 경로는 진한 황산과 물이 반응하여 폭발하는 경로, 혼산과 금속이 반응하여 폭발하는 경로, 특수한 물질과 합성하여 폭발하는 경로 등 세 가지로 나타났다. 이 결과는 재결서에 기록된 경로와 유사함을 알았고, 이를 통해서 본 연구에서 제안한 화학물질의 경로분석 기법이 타당함을 알았다. 본 연구에서 제안한 방법은 다양한 화학물질 사고의 화학반응 경로 추정에 적용 가능할 것으로 기대된다.

핵심용어 : 폭발 사고, 화학 반응 경로, 혼산 화물, 질산, 황산, 사건가지분석

Abstract : The purpose of this study is to analyze the chemical reaction pathway for explosion accident of mixed cargo. The analysis used a structural scenario using event-tree analysis. Structural scenarios were constructed by estimating various chemical reaction paths in the content of the mixed cargo accident recorded in the written verdict. The analytical method was applied to three kinds of analysis: chemical analysis based on chemical theory, quantitative analysis using chemical reaction formula, and probabilistic analysis through questionnaire. As a result of analysis, the main pathway of the accident occurred in three ways: the path of explosion due to the reaction of concentrated sulfuric acid with water, the path of explosion due to the reaction of metal and mixed acid, and the path of explosion by synthesizing with special substances. This result is similar to the path recorded in the validation, and it leads to that the proposed path analysis method is valid. The proposed method is expected to be applicable to chemical reaction path estimation of various chemical accidents.

Key Words : Explosion accident, Chemical reaction routes, Mixed acid, Nitrogen, Sulfuric acid, Event-tree analysis

1. 서론

화학물질 운반선(Cheical Tanker)에 적재된 화학물질에 화재 또는 폭발사고가 발생하는 경우 화학반응 경로가 복잡하기 때문에 사고원인 추정이 어렵다(Yu and Jeng, 2015). 그

이유는 사고를 야기한 증거가 손실 또는 멸실되거나, 선박 내부에서 어떠한 경로를 통해서 화학반응이 발생했는지를 시각적으로 파악하기 어렵기 때문이다(Lee et al., 2014). 또한, 화학물 폭발 사고에 대한 분석방법은 아직까지 명확하게 정립된 것이 없어서 사고분석이 어려운 것이 현실이다(Han et al., 2014).

화학물 폭발사고는 일반적으로 두 가지 유형으로 고려할 수 있다. 하나는 화학물질을 적재한 선박이 어떠한 증거도

* First Author : kongsila25@naver.com

† Corresponding Author : jbyim@mmu.ac.kr, 061-240-7170

없이 폭발 또는 전복되는 사고이고, 다른 하나는 사고의 결과가 명확하게 폭발 또는 화재로 규명된 사고이다(You and Chung, 2014). 전자의 경우는 적재한 화물의 물리적 또는 화학적 특성을 이용하여 사고원인을 추정할 수 있으나 발생 가능한 경우의 수가 방대하다. 후자의 경우는 발생 가능한 사고결과에 대한 화학반응 경로를 역으로 추정하여 사고원인을 추정할 수 있다. 학술적인 측면에서 전자에 대한 연구가 더 중요할 것으로 고려되는데, 사고에 대한 증거가 없기 때문에 추정한 원인에 대한 신뢰성을 평가하기 어렵다. 이에 대한 하나의 방법으로, 후자와 같이 결과가 명확한 다양한 사고에 대한 화학반응 경로를 추정한 후, 이를 전자와 같은 사고에 적용하면 추정한 원인에 대한 신뢰성 향상을 기대할 수 있다(Oxytoby, 2007).

본 연구의 목적은 후자에 속한 것으로, 화학물질의 폭발 사고에 대한 화학반응 경로를 다양한 분석방법을 적용하여 추정하는데 있다. 그리고 추후에는 이러한 결과를 이용하여 전자와 같은 사고원인의 추정에 적용함에 있다.

연구 대상 사고는, 2015년 1월 11일 14시경 울산항 부두에서 황산 20%, 질산 80%의 혼산(Mixed acid)을 선박에 적재하던 중 폭발한 사고(KMST, 2015)이다. 이 사고는 혼산의 화학적 성질에 의해 발생된 것으로 기록되어 있으나, 화학반응에 대한 원인과 경로에 대한 자세한 기록이 없다. 한편, 이러한 혼산 화학물질의 폭발사고에는 다양한 화학반응 경로가 존재할 수 있다(Lee and Oh, 2014). 그래서 본 연구에서는 정량적, 정성적 및 확률적 기법을 혼합 적용하여 발생 가능한 다양한 경로를 추정하였다.

연구절차는, 우선 기존 위기관리에서 주로 적용되고 있는 사건-가지 분석기법(Event Tree Analysis, ETA)과 화학반응식을 이용하여 구조적인 시나리오를 구축하였다. 시나리오는 재결서에 기록된 사고기록에서 화학반응경로를 도출하여 구축하였다. 그리고 정량적 및 정성적 분석 방법을 적용하여 발생 가능한 경로를 추정하였다. 추정한 결과는 화학 전문가 30명의 설문조사를 통해서 확률적인 타당성을 검토하였다. 최종적으로는, 추정한 결과와 재결서의 사고원인 분석 결과를 비교하여 제안한 방법의 타당성을 입증하였다.

2. 연구 접근 방법

2.1 연구대상 사건과 연구범위

연구대상 사건은 2015년 1월 11일 발생한 화학물 운반선 ‘한양 에이스호 (M/V Hanyang Ace)’의 화학물 운반 탱크(Tank) 폭발 사고이다(KMST, 2015). 이 사고는 지상에서 선박으로 황산 20%, 질산 80%의 혼합물을 수송하던 중, 선박 내부에 설치된 수송관의 갈라진 틈으로 혼합물이 유출되면서

폭발이 발생한 것으로 기록되어 있다. 재결서에 기록된 사고당시의 환경(Environments, E)을 세 가지(E1, E2, E3)로 요약하면 다음과 같다.

- E1: 육상에서 혼합산 1,150 GT(gross ton)을 선박에 있는 두 개의 화물 탱크로 옮겨 싣고 있었다.
- E2: 한 개의 화물 탱크에서 핀홀(Pin hole)이 발생하여 혼합물이 유출되었다.
- E3: 화물 탱크 아래에는 밀폐된 평형수 탱크(Ballast Water Tank, BWT)가 있고, BWT 내부에는 소량의 물이 남아 있었다.

그리고 재결서에 기록된 두 가지의 사고원인(C1, C2)을 요약하면 다음과 같다.

- C1: 유출된 혼합물이 아래층에 있는 BWT의 철 부재물과 화학적으로 반응하면서 수소가스가 발생하여 폭발하였다. 재결서에는 이를 “1차 폭발”로 기술하고 있다.
- C2: 유출된 혼합물이 아래층에 있는 BWT의 물과 화학적으로 반응하면서 폭발하였다. 재결서에는 이를 “2차 폭발”로 기술하고 있다.

이러한 사고 내용 모두에 대해서 분석하는 데는 한계가 있기 때문에 다음과 같이 연구범위를 제한하였다.

첫째, 사고 경로분석의 범위를 케미컬 탱크에 균열이 발생한 화학반응부터 폭발까지로 제한한다. 탱크에 균열이 발생한 이유와 선박 결함이 발생한 이유 등은 재결서에 기록되어 있지 않고, 연구목적 이외의 사항이기 때문에 논외로 하였다.

둘째, 화학반응의 분석범위는 사고원인 C2로 제한한다. 단, 화학반응의 경로분석은 C1과 C2 모두에 대해서 실시하였다. 이와 같이 제한한 이유는 C1과 C2를 모두 포함하는 경우 분석할 경로가 너무 많기 때문이다.

셋째, 본 연구는 재결서의 사고원인 분석결과를 다시 평가하려는 것이 아니고, 화학물질의 화학반응 분석을 통해서 C2의 원인을 보다 과학적이고 체계적으로 분석할 수 있는 방법을 제안하는 것이다.

2.2 위기관리 측면에서의 분석 범위

위기관리 측면에서의 분석 범위를 결정하기 위하여 사고 연계 고리(Accident Chain, AC)를 검토하였다. AC는 해양사고의 원인부터 결과까지를 체계적인 절차로 도시화하기 위한 분석기법이다(Yim et al., 2014). Fig. 1에 AC의 적용결과를 나타냈다.

Fig. 1에서, 사고가 발생한 근본적인 위기요소를 의미하는 Hazard는 선원의 지식부족과 화물 탱크의 문제가 식별되었다. 위기가 활성화되는 Peril은 화물 탱크의 벽면에 균열이 발생하여 혼합물이 유출된 것으로 식별되었다. 위기가 발현

된 Risk는 폭발이다. 위기의 결과를 나타내는 Consequence는 화재로 인한 재산 피해로 추정되고, 그 효과를 의미하는 Impact는 선박 수리비용 발생과 환경오염으로 고려되었다.

본 연구의 분석범위는 Peril과 Risk 사이에서 발생하는 화학반응 경로로 제한하였다. 여기서, 화학반응은 반응조건이 동일하면 동일한 반응결과가 발생하지만, 반응경로가 다른 경우에는 다양한 결과가 발생할 수 있다. 따라서 본 사건과 같이 반응경로가 불명확한 경우에는 다양한 반응경로를 고려해야 한다. 그래서 ETA(Event Tree Analysis)기법을 이용하여 다양한 반응경로에 대한 시나리오(Scenario)를 작성한 후, 사건을 가지(Tree)별로 분류하여 분석하였다.

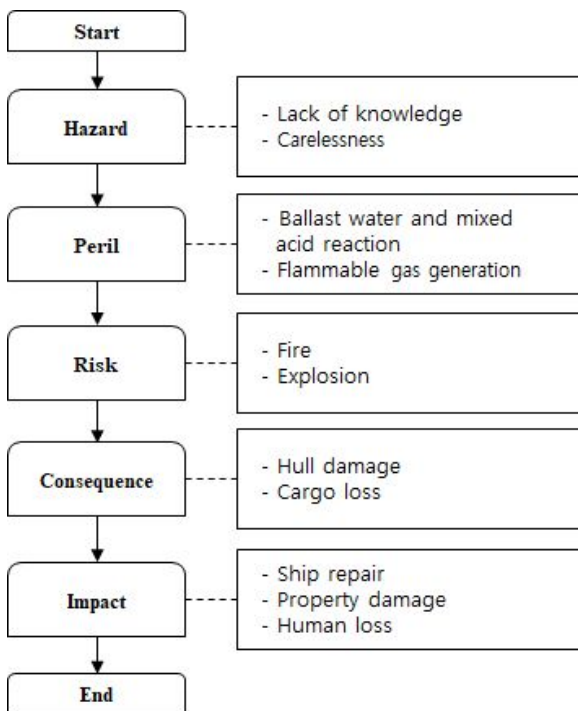


Fig. 1. Accident chain of the explosion accident by mixed acid.

2.3 분석 방법

분석에는 정성적 분석, 정량적 분석, 확률적 분석 등 세 가지 방법을 적용하였다(Park et al., 2013).

정성적 분석은 시나리오에 포함된 반응경로의 화학적 현상을 평가한 것이다. 정량적 분석은 화학반응식을 이용한 엔탈피(Enthalpy)를 계산하여 발열량으로 평가한 것이다. 확률적 분석은 화학전문가들에 대한 설문조사의 통계적인 확률을 이용한 것이다. 확률적 분석의 경우, 설문조사 내용은 시나리오에 포함된 화학반응경로의 발생 가능성이고, 발생 가능성에 대한 측정치는 척도 0(발생 가능성이 전혀 없다)부터 1(발생 가능성이 대단히 크다)을 이용하였다. 설문 대상자는

총 30명이고, 나이는 25세에서 30세 사이에 분포하며, 모두 대학의 화학과를 졸업하고 평균 5년 이상의 관련분야 경력자들이다.

2.4 시나리오 구축

재결서에 기록된 사건에 등장하는 화학물질은, 진한 황산(H_2SO_4), 진한 질산(HNO_3), 물(H_2O), 금속(Metal, M) 등 네 가지이고, 발생한 가스는 수소(H_2)이며, 반응의 결과는 폭발(Explosion)과 갈색의 연기(Yellow smoked)로 나타났다.

여기서, 평형수에 포함된 물질의 종류(예, 나트륨, 칼륨 등)와 농도 등에 따라서 혼산과의 반응 조건은 다양하게 나타날 수 있고, 이에 대한 반응 결과 역시 방대하게 나타날 것이다. 한편, 재결서에는 평형수에 포함된 물질의 종류와 농도가 나타나있지 않고, 재결의 분석 내용 역시 평형수를 물로 가정하고 있다. 그래서 본 연구에서도 재결서의 분석결과와 본 연구의 분석결과를 비교 평가하기 위해서 평형수를 물로 가정하고, 다양한 성분이 포함된 평형수에 대한 분석은 추후 연구과제로 둔다.

그리고 화물은 황산 20%와 질산 80%의 혼합물인데, 황산과 질산은 반응하게 될 물질에 따라서 반응결과가 다르게 나타난다(Graham Solomons and Fryhle, 1980). 그래서 본 연구에서는 진한 황산과 진한 질산을 분리하여 시나리오를 구축하였다.

사건에 기록된 화학물질과 반응결과 사이의 화학경로를 ETA로 분석한 결과, 진한 황산에 대한 8가지 시나리오와 진한 질산에 대한 10가지 시나리오가 도출되었고, 각 시나리오는 8단계의 공통경로를 적용하는 것이 타당함을 알았다.

Fig. 2는 진한 황산에 대한 시나리오를 나타낸 것으로, 8단계 경로(가로 축의 A부터 G까지)에 대한 8가지 시나리오(S1부터 S8)를 나타낸다. Fig. 3은 진한 질산에 대한 시나리오를 나타낸 것으로, 8단계의 경로에 대한 10가지 시나리오(S9부터 S18)를 나타낸다.

한편, 발생 가능한 화학반응 경로는 Fig. 2와 Fig. 3 이외에 더 많이 가정할 수 있으나, 본 연구에서는 폭발이 가능한 특징적인 시나리오만을 분석에 적용하였다. 우선, Fig. 2와 Fig. 3에 나타낸 8단계의 화학반응 경로를 설명하면 다음과 같다.

- A: 유출된 진한 산(황산 또는 질산)이 진한 산 그 자체로 존재하거나, 물과 만나서 희석된 산이 될 수 있다.
- B: 진한 산(Acid)이 물과 반응하거나 다른 화학물질과 반응할 수 있다.
- C: 진한 산과 반응하는 물의 양이 적거나 많을 수 있다.
- D: 물에 희석된 산이 금속과 반응하거나, 새로운 화학물질로 변할 수 있다.
- E: 산의 희석 정도와 금속 또는 새로운 화학물질의 반응

성에 따라서 반응의 정도가 결정된다.

- F: 수소 가스가 발생하거나 새로운 화학물질 상태를 유지할 수 있다.
- G: 폭발하거나 안정된 상태를 유지할 수 있다.

시나리오의 경우, 진한 황산에 대한 Fig. 2는 모두 폭발을 가정하였다. 그리고 진한 질산에 대한 Fig. 3의 경우는, 시나리오 S11, S16, S17 등 세 가지를 제외하고 모두 폭발하는 것으로 가정하였다. S11과 S16은 폭발하지 않는 것으로 가정하고, S17의 경우는 유해한 가스가 분출되는 것으로 가정하였다.

3. 분석 결과

3.1 정성적 분석 결과

Fig. 2의 진한 황산에 대한 시나리오(S1~S8)의 분석 결과는 다음과 같다(Lee et al., 2013; Kenneth, 2000; Kenneth, 2014).

- S1: 희석되지 않은 진한 황산이 소량의 물과 반응하면 다량의 열이 발생하여 폭발할 수 있다.
- S2: 희석되지 않은 진한 황산이 다량의 물과 반응하여 희석된 후, 반응성이 큰 금속(M)과 다시 반응하면 수소가스(H_2)가 발생하여 폭발할 수 있다.
- S3: S2와 유사한 조건이지만, 반응성이 적은 금속(M)과 반응하여 수소가스(H_2)가 발생하면서 폭발할 수 있다.

- S4: 희석되지 않은 진한 황산이 다량의 물과 반응하면 다량의 열이 발생하여 폭발할 수 있다.
- S5와 S6: 희석되지 않은 진한 황산이 금속과 높은 반응확률(S5) 또는 낮은 반응확률(S6)로 수소가스가 발생하여 폭발할 수 있다.
- S7과 S8: 희석된 황산이 금속과 높은 반응확률(S7) 또는 낮은 반응확률(S8)로 수소가스가 발생하여 폭발할 수 있다.

Fig. 3의 진한 질산에 대한 시나리오(S9~S18)의 분석 결과는 다음과 같다(Oxtoby, 2007; Atkins, 2013; McMurry et al., 2016).

- S9와 S10: 진한 질산이 금속과 반응하여 높은 반응율(S9) 또는 낮은 반응율(S10)로 수소가스가 발생하여 폭발할 수 있다.
- S11: 진한 질산이 금(Au) 또는 백금(Pt)과 반응하는 경우에는 폭발이 발생하지 않는다. 이러한 금속은 반응성이 매우 낮은 안정한 물질이기 때문에 수소기체 발생량이 적은 것으로 알려져 있다.
- S12와 S13: 진한 질산이 황산과 반응한 후, 금속과 반응하여 높은 반응율(S12) 또는 낮은 반응율(S13)로 수소가스가 발생하여 폭발할 수 있다.
- S14: 질산과 황산이 혼합된 상태에서 톨루엔(Toluene)과 반응하면 트리니트로톨루엔(Tri-Nitron Toluene)을 생성한

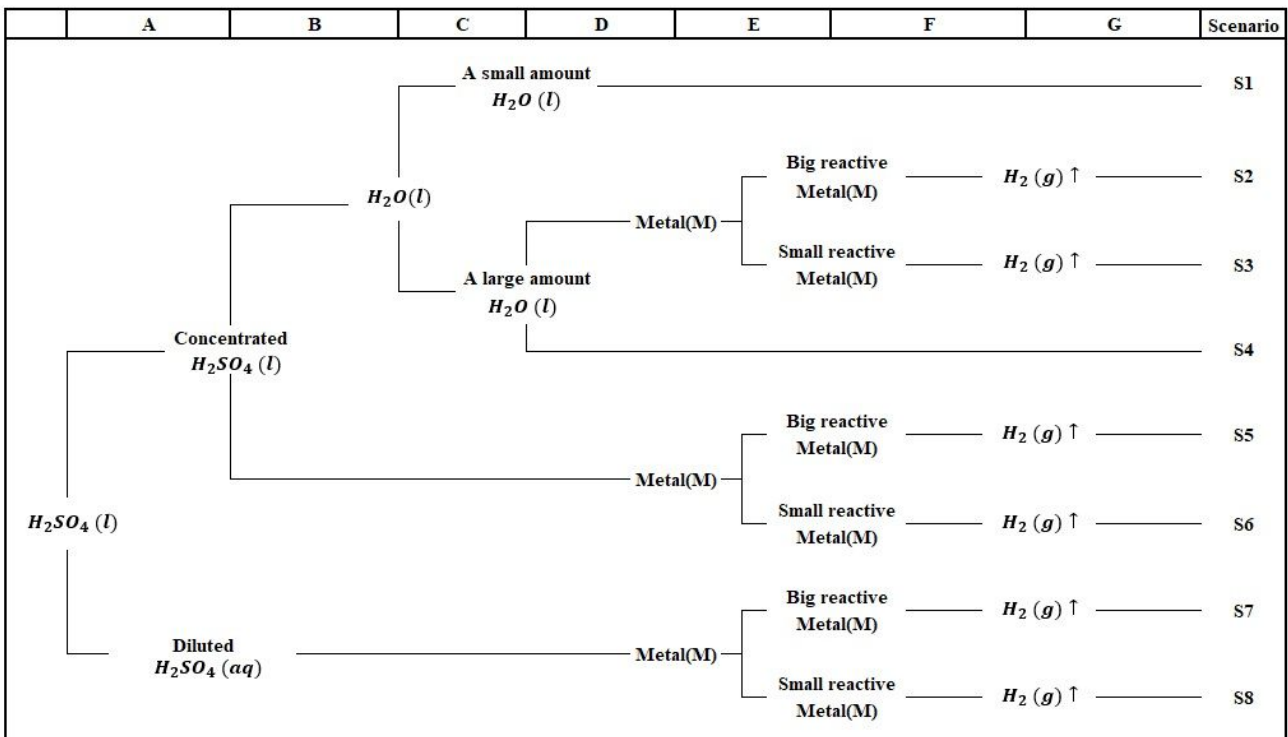


Fig. 2. Scenarios for the explosion accident by sulfuric acid.

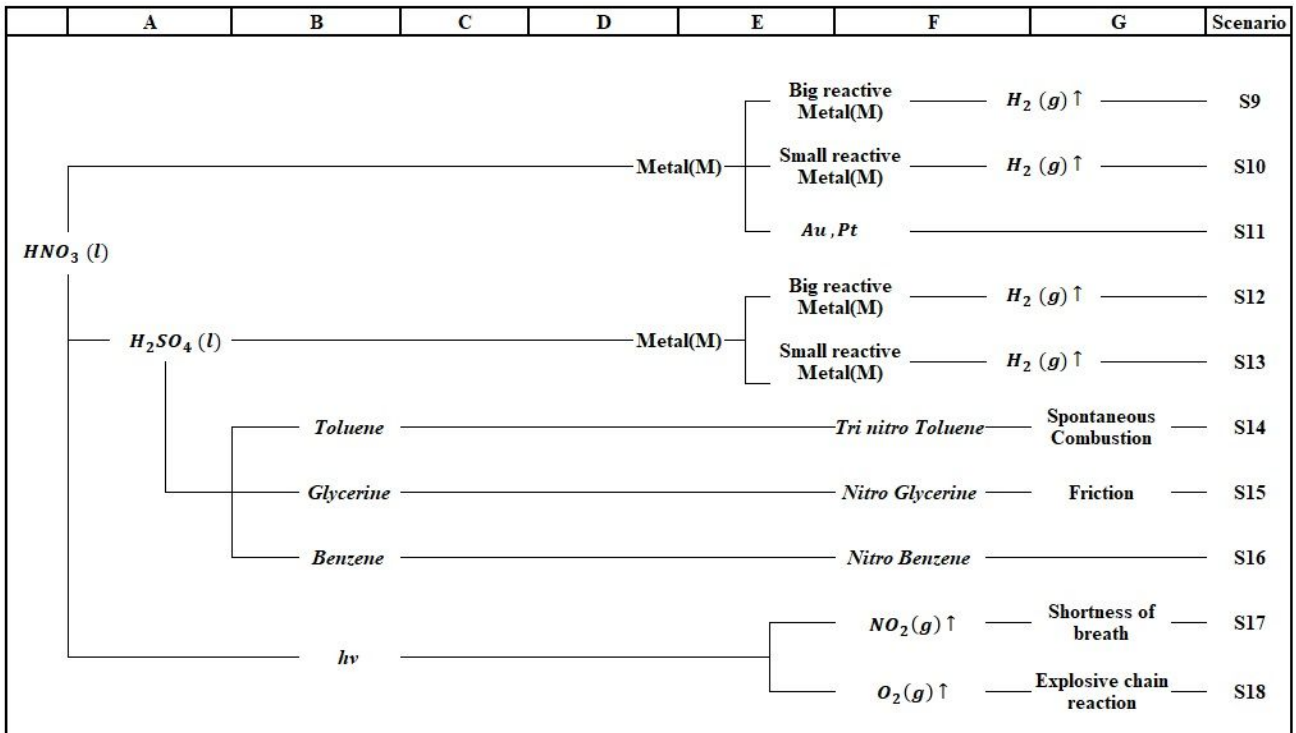


Fig. 3. Scenarios for the explosion accident by nitric acid.

다. 트리니트로톨루엔은 폭발물에 해당하며, 연속적인 연소가 발생하여 폭발할 수 있다.

- S15: 진한 질산이 황산과 반응한 후, 니트로글리세린(Nitro Glycerine)과 반응하여 마찰이 발생하여 폭발할 수 있다.
- S16: 진한 질산이 황산과 반응한 후, 벤젠(Benzene)과 반응하여 니트로벤젠(Nitro-Benzene)을 생성하게 되면 폭발하지 않는다.
- S17: 진한 질산이 빛에 의해 분해되어 아질산가스(NO_2)를 생성하는 경우 적갈색이 되고 독성이 커서 일시적인 호흡곤란을 야기할 수 있다. 아질산 가스는 폭발 가능성은 거의 없다.
- S18: 진한 질산이 빛에 의해 분해되어 아질산 가스(NO_2) 이외에 산소(O_2)를 생성하는 경우 연쇄적인 폭발이 발생할 수 있다.

위의 총 18가지 시나리오에 대한 정성적 분석결과를 요약하면 다음과 같다.

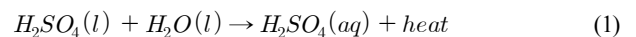
우선, 재결서에 기록된 네 가지 화학물질에 대해서 발생 가능한 화학적 경로는 Fig. 2 및 Fig. 3과 같이 다양하게 발생할 수 있음을 알았다. 총 18가지 시나리오 중에서 15가지(S1~S15)는 폭발이 발생할 수 있는 것으로 분석되었고, 세 가지(S11과 S16 및 S17)는 폭발이 발생하지 않을 것으로 분석

되었다. 이러한 폭발이 가능한 15가지 시나리오 중에서 가장 폭발의 가능성이 높은 시나리오를 선정하기 위하여 다음과 같은 정량적 및 확률적 분석을 실시하였다.

3.2 정량적 분석 결과

정량적 분석은 Fig. 2의 시나리오 번호 S1부터 S8까지에 대한 진한 황산에 대해서만 하였다. 진한 황산만 분석한 이유는 다음과 같다. 사고대상 화물은 진한 질산과 진한 황산이 80대 20의 비율로 섞인 혼산(Mixed acid)으로, 비중은 1.6이며 강한 산성으로 강한 부식성과 산화의 특징이 있다. 진한 황산은 흡습성이 크기 때문에 물과 반응했을 때 폭발할 수 있는 위험성이 크다. 반면 진한 질산은 물과 반응했을 때 수소 이온을 발생하면서 산(Acid)이 된다. 그래서 진한 황산만을 대상으로 하였다.

진한 황산에 물을 가할 경우 발열반응을 일으켜서 다량의 열이 발생하는데, 이때 발생하는 열은 많은 에너지를 수반하여 폭발이 일어날 수 있다. 이에 대한 화학 반응은 식(1)로 나타낼 수 있다(McMurry et al., 2016).



여기서, $H_2SO_4(l)$ 와 $H_2O(l)$ 는 순수한 액체상태(l)의 황

산과 물을 나타내고, 기호 '→'는 반응과정을 나타내며, $H_2SO_4(aq)$ 는 수용액 상태의 황산을 나타내고, *heat*는 이 때 발생한 열을 나타낸다.

식(1)의 *heat*을 수치적으로 나타내기 위하여 반응 엔탈피 (Enthalpy) ΔH 를 도입한다. ΔH 는 화학반응이 일어날 때 관여되는 엔탈피인데, 식(2)과 같이 정의된다.

$$\Delta H = H - (n_1H_1 + n_2H_2) \quad (2)$$

여기서 n_1 과 n_2 는 반응물의 몰수를 각각 나타내고, H_1 과 H_2 는 반응물의 엔탈피(H)를 각각 나타낸다.

진한 황산이 묽은 황산으로 변환될 때의 화학반응식을 $H_2SO_4(l) \rightarrow H_2SO_4(aq)$ 로 나타내면, 이에 대한 반응엔탈피는 위의 식(2)을 기반으로 식(3)으로 계산할 수 있다.

$$\Delta H_{rxn} = [1 \text{ mol} (\Delta H_f, H_2SO_4(aq))] - [1 \text{ mol} (\Delta H_f, H_2SO_4(l))] \quad (3)$$

여기서, $(\Delta H_f, H_2SO_4(aq))$ 은 묽은 황산의 엔탈피이고, $(\Delta H_f, H_2SO_4(l))$ 은 순수한 진한 황산의 엔탈피를 나타낸다.

위의 식(3)에 실험값(Himmelblau and Riggs, 2012)을 대입하면 다음과 같다.

$\Delta H_{rxn} = [1 \text{ mol} (-907.51 \text{ kJ/mol})] - [1 \text{ mol} (-813.99 \text{ kJ/mol})]$ 의 계산 결과 $\Delta H_{rxn} = -93.52 \text{ kJ}$ 이 된다. 따라서 진한 황산이 묽은 황산으로 희석될 때 93.52 kJ의 열이 발생함을 알았다. 그리고 첨가되는 물의 양에 따라서 발열량은 다양하게 나타나기 때문에 진한 황산에 첨가되는 물의 양에 따라서 폭발 가능성을 예측할 수 있다. 황산의 순도 80%와 85% 사이에서 엔탈피는 최저가 되고, 황산의 순도가 높을수록 발생하는 열은 증가한다. 따라서 연구대상의 황산은 80%의 순도를 갖기 때문에 폭발가능성이 크을 알 수 있다.

이상의 정량적 분석결과를 통해서, 진한 황산에 대한 시나리오 S1과 S4가 다른 시나리오와 비교하여 폭발의 가능성이 큰 것으로 나타났다.

3.3 확률적 분석 결과

화학전문가 30명에 대한 설문조사 결과에 대한 확률 p_i ($0 \leq p_i \leq 1$)은 식(4)로 계산하였다.

$$p_i = \prod_{j=1}^8 \bar{R}_{i,j} \quad (4)$$

여기서 p_i 는 i ($i=1,2,\dots,18$)의 시나리오에 대한 확률을 나타내고 $\bar{R}_{i,j}$ 는 i 에 대한 j ($j=1,2,\dots,8$)의 경로에 대해서

Table 1. Survey results for 18 scenarios with 8 chemical routes

| $i \backslash j$ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | p_i | Rank |
|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------|------|
| S1 | 1.0 | 0.5 | 0.9 | | | | | | 0.4500 | 1 |
| S2 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 0.9 | 0.8 | 0.9 | | | 0.0259 | 6 |
| S3 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 0.9 | 0.8 | 0.9 | 0.2 | 0.7 | 0.0045 | 10 |
| S4 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 0.9 | 0.8 | 0.9 | 0.2 | 0.3 | 0.0019 | 13 |
| S5 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 0.9 | 0.8 | | | | 0.0036 | 11 |
| S6 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 0.9 | | | | | 0.0090 | 9 |
| S7 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 0.1 | 0.7 | 0.8 | | | 0.0020 | 12 |
| S8 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 0.1 | 0.7 | 0.8 | 0.3 | 0.8 | 0.0007 | 16 |
| S9 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 0.1 | 0.7 | 0.8 | 0.3 | 0.2 | 0.0002 | 17 |
| S10 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 0.1 | 0.7 | 0.2 | | | 0.0010 | 15 |
| S11 | 1.0 | 0.5 | 0.1 | 0.1 | 0.3 | | | | 0.0015 | 14 |
| S12 | 1.0 | 0.5 | | | 0.8 | 0.7 | 0.7 | | 0.1960 | 2 |
| S13 | 1.0 | 0.5 | | | 0.8 | 0.7 | 0.3 | 0.8 | 0.0672 | 4 |
| S14 | 1.0 | 0.5 | | | 0.8 | 0.7 | 0.3 | 0.2 | 0.0168 | 8 |
| S15 | 1.0 | 0.5 | | | 0.8 | 0.3 | | 0.8 | 0.0960 | 3 |
| S16 | 1.0 | 0.5 | | | 0.8 | 0.3 | | 0.2 | 0.0240 | 7 |
| S17 | 1.0 | 0.5 | | | 0.1 | | | | 0.0500 | 5 |
| S18 | 0.0 | 0.0 | | | 0.0 | | | | 0.0000 | 18 |

30명이 응답한 값의 평균을 나타낸다.

Table 1은 8가지 경로(숫자 1부터 8)로 구성된 18가지 시나리오(S1부터 S18)에 대한 30명의 응답평균과 식(4)을 이용하여 계산한 p_i 의 값과 크기에 대한 순위(Rank)를 나타낸다.

Table 1에서, 확률 값이 가장 큰 시나리오는 S1($p=0.45$)과 S12($p=0.196$)로 나타났고, 이어서 S15($p=0.096$)와 S13($p=0.0672$) 등의 순서로 나타났다. 여기서, S1은 진한 황산이 소량의 물과 반응하여 폭발한 경우이다. 즉, 진한 황산 자체로 인한 폭발 가능성을 의미한다. S12는 진한 질산과 진한 황산이 혼합된 산(Acid)이 금속과 반응하여 수소기체를 발생해서 폭발한 경우를 나타낸다. S15는 혼산이 글리세린과 반응하여 니트로글리세린(Nitro Glycerine)을 생성하는데, 이 때 마찰이 발생하면 폭발하는 경우를 나타낸다. S13은 혼산이 반응성이 적은 금속과 반응하여 수소기체를 발생시켜서 폭발하는 경우를 나타낸다. 여기서 S18의 경우는 폭발이 발생하지 않는 경로이기 때문에 확률 값은 0.0으로 처리하였다.

3.4 검토

위의 정성적, 정량적 및 확률적인 분석 결과를 요약하면 다음과 같다. 정성적 분석결과에서, 시나리오 S11을 제외한 S1부터 S15까지에서 폭발의 가능성이 큰 것으로 나타났다.

정량적 분석결과에서, 시나리오 S1과 S4가 다른 시나리오와 비교하여 폭발의 가능성이 큰 것으로 나타났다. 확률적 분석결과에서, 시나리오 S1, S12, S13, S15 등이 다른 시나리오와 비교하여 폭발 가능 확률이 큰 것으로 나타났다.

따라서 폭발의 가능성이 가장 큰 시나리오는, S1, S4, S12, S13, S15 등으로 나타났다. 여기서, S1과 S4는 진한 황산과 물의 반응으로 폭발한 경우를 나타내고, S12와 S13은 진한 황산과 진한 질산의 혼산이 금속과 반응한 후 수소기체가 발생하여 폭발한 사고를 나타낸다. 예외적으로 S15는 혼산이 글리세린과 반응하여 폭발한 사고이다. 이러한 결과를 고려하는 경우, 사고발생의 주요 경로는 다음의 세 가지 유형으로 분류 가능함을 알았다.

- 첫째, 진한 황산과 물이 반응하여 폭발하는 경로(S1과 S4)
- 둘째, 혼산과 금속이 반응하여 폭발하는 경로(S12와 S13)
- 셋째, 특수한 물질과의 합성 반응하여 폭발하는 경로(S15)

한편, 재결서에는 시나리오 S1과 S12가 연구대상 사고의 유력한 사고 경로로 제시되어 있고, 이 중에서도 S12가 가장 유력한 것으로 제시되어 있다. 따라서 분석결과에서 나타난 시나리오 S1과 S12는 재결서의 결과와 일치되기 때문에 본 연구에서 제안한 화학물 경로분석 기법이 타당함을 알았다. 아울러 재결서에 제시된 S1과 S12 이외에 S4, S13, S15 등도 폭발의 가능성이 높은 것으로 분석되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 혼산 폭발사고에 대한 화학적 반응 경로를 추정하기 위한 정성적, 정량적 및 확률적 분석방법과 이들을 종합한 경로 추정방법을 제안하였다. ETA(Event Tree Analysis) 기법으로 도출한 총 8가지 경로에 대해서 18가지 시나리오를 구축하여 화학반응 경로를 추정한 결과는 다음과 같다.

첫째, 연구대상 사고에서 진한 황산과 물이 반응하여 폭발하는 경로와 혼산과 금속이 반응하여 폭발하는 경로, 그리고 특수한 물질과의 합성 반응에 의하여 폭발하는 경로 등이 사고원인에 기인한 가장 유력한 화학반응 경로임을 확인되었다.

둘째, 본 연구에서 분석한 결과와 재결서에 기록된 주요 화학반응 경로가 서로 일치하여, 제안한 분석 기법이 타당함을 검토하였다.

셋째, 재결서에 기록된 주요 경로 이외에 특수한 물질과의 합성 반응에 의한 폭발 경로를 추가로 도출할 수 있었다.

본 연구에서 제안한 기법은 선박의 다양한 화학 화물 사고에 대한 화학반응 경로 분석에 유용하게 적용 가능할 것으로 기대된다. 향후에는 현장에서 측정된 실제 데이터를

이용하여 정밀도 높은 화학반응 경로 추정 연구를 지속할 예정이다.

후 기

본 논문은 해양수산부의 ‘해양안전사고 예방시스템 기반 연구(2단계)’ 과제의 연구결과임을 밝힌다.

References

- [1] Atkins, P.(2013), General Chemistry, Inquiry, pp. 515-528.
- [2] Graham Solomons, T. W. and C. B. Fryhle(1980), Organic Chemistry Tenth Edition, pp. 650-651.
- [3] Han, J. H., M. K. Choi and D. M. Choi(2014), A study on risk and safety measures of the improved explosive device, Korea Safety Management Tool, 16(4), 193-202.
- [4] Himmelblau, D. M. and J. B. Riggs(2012), Basic principles and calculations in chemical engineering. FT Press, pp. 827-840.
- [5] Kenneth, A.(2014), Standard General Chemistry Lab., Korean Chemical Society, Astronomy, pp. 98-101.
- [6] Kenneth, L.(2000), Flammability of methane, propane, and hydrogen gases, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, pp. 327-340.
- [7] KMST(2015), Ministry of Maritime Affairs and Fisheries, [https://www.kmst.go.kr/Major Accident Information](https://www.kmst.go.kr/Major%20Accident%20Information).
- [8] Lee, M. J. and S. W. Oh(2014), Development of Response Scenario for a Simulated HNS Spill Incident, Journal of the Korean Society of Maritime Environment and Safety, Vol. 20, No. 6, pp. 677-684.
- [9] Lee, T. H., J. D. Park, S. J. Lee, B. S. Bang, K. P. Kim, M. S. Kim and J. S. Park(2015), Characteristics of chemical substance accident in Korea, Korean Journal of Hazardous Materials 3(1), pp. 37-41.
- [10] Lee, Y. K., J. H. Choi and H. S. Shin(2014), Responsibility Allocation by Awareness of Parties on Dangerous Goods in Maritime Transport, International Commerce and Information Review, Vol. 16, No. 4, pp. 125-150.
- [11] McMurry, J., R. C. Fay and J. K. Robinson(2016), General Chemistry 4th Edition, General Chemistry Textbook Research Group, Free Academy, pp. 506-507.
- [12] Oxytoby, D. W.(2007) Modern General Chemistry, Free Academy, pp. 250-290.
- [13] Park, U. S., M. S. Hwang, H. R., Noh, K. S. Chun and S.

B. Kim(2013), Development of Chemical Database and Information System for Safety Management, Korean Journal of Hazardous Materials, 1(1), pp. 58-64.

- [14] Yim, J. B., W. J. Yang and H. T. Kim(2014), Marine accident analysis, Jeilkiheyk, pp. 9-308.
- [15] You, J. and Y. J. Chung(2014), Case Analysis of the Harmful Chemical Substances' Spill, Fire Science and Engineering, 28(6), pp. 90-98.
- [16] Yu, J. S. and Y. J. Jeong(2015), Journal of Korea Fire Protection Association, Vol. 29, No. 1, pp. 80-86.

Received : 2017. 10. 13.

Revised : 2017. 10. 26.

Accepted : 2017. 10. 28.