

CPQRA를 이용한 위험물질의 누출에 따른 독성인자평가

이수길 · 이내우 · 최재욱 · 설수덕*

부경대학교 안전공학과, * 동아대학교 화학공학과

1. 서론

화학관련분야의 공정안전에 관하여 오랜 역사를 가진 AIChE 는 관련산업분야의 안전규정을 예방적인 측면과 사고원인을 규명하기 위한 측면에서 근원적인 자료를 제시하였고 1985년 AIChE에 의해 설립된 CCPS(center for chemical process safety)는 이에 관한 기술적인 면에 더욱 발달된 정보를 제공하게 되었다. 이런 정보들 가운데 사업장의 위험물질이 지니고 있는 위험성을 어떻게 평가할 것인가에 관하여 CPQRA(chemical process quantitative risk analysis)방법이 제시되어 있다.¹⁾ CPQRA는 양적인 의미에서 위험성의 정의, 분석, 평가, 통제 및 관리방법 등에 대비해 잠재적인 방법을 제시한 것이다.

그 사례중에서 인도 Bhopal의 MIC 누출사고로 수많은 사상자와 경제적인 손실을 발생시켰고, 이탈리아의 Seveso에서 TCDD의 누출, 일본의 반도체 공장에서 이용되었던 시란(Silane)의 누출로 인한 화재와 독성으로 인해 막대한 손실을 본 예들이 있다.²⁾ 이러한 잠재 위험성이 있는 물질인 MIC, Acrolein 및 Toluene 이 누출되는 가상사고가 발생되었을 때 CPQRA방법을 이용하여 그 물질이 확산되는 피해거리, 시간에 따른 누출농도, 피해면적, 작업장 또는 주변 거주지에서 피해정도 등을 예측하여 예방적인 측면에서 위험성을 평가하고, 그 대책에 필요한 자료와 실제조건에 가장 근접한 환경에서 실험을 실시하여 새로운 모델화를 하기 위한 근거로 사용하고자 한다.

2. CPQRA방법

확산의 기본개념을 세단계로 설명하면 첫 번째는 위험물이 저장되어 있는 용기내부의 압력에 의해 좌우되고, 두 번째는 위험물의 증기와 공기와의 비중차이에 의해 확산이 진행되는 것이며, 세 번째는 누출된 증기가 대기조건(기후, 풍향, 풍속 등)에 의존하여 확산되는 것이다. 이런 확산에 따른 모델인 Gaussian Model은 세번째 단계에서 공기가 어떻게 확산되는지를 제시하여 주고 있다. 잠재위험의 피해범위에 관한 위험성 평가는 해당 독성물질에 대한 위험성을 가

상적인 누출모델로 선정하여 분산되어 확산되는 지점의 농도를 결정하며, 해당 농도에 따른 피해거리와 면적 등을 산정하기 위해, CPQRA방법에서 대표적인 연속 누출형태인 Pasquill-Gifford model에 적용하였다.

이러한 결과로 얻어진 자료로부터 누출량, 독성이 미치는 농도와 거리, 분산정도, 그리고 피해상황을 추론함으로써 위험성을 예측하고 평가하게 되는 것이다.

2.1 기체의 누출량

누출속도를 음속과 아음속으로 구분하기 위해서는 식(1)을 이용하여 임계압력을 결정하고, 누출압력비가 임계압력보다 클 때 기체는 음속의 흐름으로 누출하게 되는 것이다.

$$P_{crit} = \left(\frac{\gamma+1}{2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad \text{----- (1)}$$

가스가 오리피스관을 통하여 누출된다고 할 때는

$$G_v = C_d \frac{A p}{U_0} \phi \quad \text{----- (2)}$$

이 되고,
$$\phi = \gamma \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad \text{----- (3)}$$

$$U_0 = (\gamma RT/M)^{0.5} \quad \text{----- (4)}$$

이 되며, 식(3)과 (4)를 식(2)에 대입하여 계산하면 다음과 같다.

$$G_v = C_d A P \left[\frac{\gamma M}{RT} \left(\frac{2}{\gamma+1}\right)^{(\gamma+1)/(\gamma-1)} \right]^{0.5} \quad \text{----- (5)}$$

2.2 풍속 및 물질의 농도

유해물질이 누출지점으로 부터 확산될 때, 높이 Zm에서의 바람의 속도는 부록의 기상학적인 안정도와 풍속수정계수를 이용하여 계산되어진다.

$$U = U_z = U_{10} (z/10)^P \quad \text{----- (6)}$$

2.3 Plume Model

저장용기로부터 독성물질이 누출되어 대기중으로 계속적인 누출이 될 때 plume model은 풍향에 대해 횡방향과 수직방향으로 오염물질을 분산시키며 상

하운동을 한다는 데에 초점을 두어 일정 지점에 대한 농도의 상관관계식을 나타내면 아래식 (7)과 같이 나타난다.

$$C(x, y, z, H) = \frac{G}{2\pi\sigma_y\sigma_z U} \exp\left(\frac{-Y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left[\exp\left\{\frac{-(Z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right\} + \exp\left\{\frac{-(Z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right\} \right] \quad (7)$$

분산계수 σ_y, σ_z 는 아래식을 사용하고, 식(7)에 대입하여 농도를 구하게 된다.

$$\sigma_y = \exp\left[4.23 + 0.9222 \ln\left(\frac{x}{1000}\right) - 0.0087 \left\{\ln\left(\frac{x}{1000}\right)\right\}^2\right] \quad \text{-----} \quad (8)$$

$$\sigma_z = \exp\left[3.414 + 0.7371 \ln\left(\frac{x}{1000}\right) - 0.0316 \left\{\ln\left(\frac{x}{1000}\right)\right\}^2\right] \quad \text{-----} \quad (9)$$

만약, 지표면상에서의 오염농도를 계산할 때에는 $Z=0$ 이고

$$C(x, y, 0; H) = \frac{G}{\pi U \sigma_y \sigma_z} \exp\left[-\frac{Y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right] \quad \text{-----} \quad (10)$$

중심축 직하의 지면에서의 오염농도는 $Y=0, Z=0$ 이 되어

$$C(x, 0, 0; H) = \frac{G}{\pi U \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) \quad \text{-----} \quad (11)$$

지표면에서의 최대의 중심 농도 C_{ppm} 는 $Y=0, Z=0, H=0$ 으로

$$C(x, 0, 0; H) = \frac{G}{\pi U \sigma_y \sigma_z} \quad \text{-----} \quad (12)$$

가 된다. 그리고 plume model이 상온 20℃에서 이루어 진다면 농도 C는

$$C_{ppm} = C \frac{RT}{PM} \times 10^6 \quad \text{-----} \quad (13)$$

2.4 Puff Model

누출지로부터 puff형태로 방출될 경우에 일정양이 지상의 높이(H)에서 방출하는 순간적인 농도에 관하여는 다음식(14)가 사용된다.

$$C(x, y, z, t) = \frac{G}{(2\pi)^{3/2} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \exp\left(\frac{-Y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left[\exp\left\{\frac{-(Z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right\} + \exp\left\{\frac{-(Z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right\} \right] \quad (14)$$

대지위(Z=0)에서의 농도 계산식은

$$C(x, y, 0, t) = \frac{G}{\sqrt{2\pi^{3/2}}\sigma_x\sigma_y\sigma_z} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2 - \frac{1}{2}\left(\frac{H}{\sigma_z}\right)^2\right] \quad \text{----- (15)}$$

중양선 (Y=Z=0)에서는 식(16)이 된다.

$$C(x, 0, 0, t) = \frac{G}{\sqrt{2\pi^{3/2}}\sigma_x\sigma_y\sigma_z} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{H}{\sigma_z}\right)^2\right] \quad \text{----- (16)}$$

2.5 영향거리(Effect Distance)와 영향범위(Effect Zone)

식(7)로부터 얻어진 값으로부터 농도가 미치는 영향거리와 그에 대한 면적인 영향범위를 구하고,¹⁾ 일정농도에 도달되는 거리(X_L)를 계산하기 위해 비율화된 거리 L^* 와 보정농도에 대한 무차원군 \overline{X}_L 를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$L^* = \left(\frac{G}{UC^*}\right)^{0.5} \quad \text{----- (17)}$$

$$\ln(\overline{X}_L) = C_0 + C_1 \ln(L^*) + C_2 \{\ln(L^*)^2\} + C_3 \{\ln(L^*)^3\} \quad \text{----- (18)}$$

$$X_L = L^* \times \exp\{\ln(\overline{X}_L)\} \quad \text{----- (19)}$$

영향범위는 안정한 대기상태와 일정한 풍향을 가지면서 독성물질이 누출되어 확산될 때 15°의 각을 이루면서 진행되어 나가는 영향거리(X_L)에 대응하는 면적이므로 아래 식(20)의 r에 대입하여 계산한다.

$$\text{Effect area (m}^2\text{)} = \pi r^2 \frac{\theta^\circ}{360^\circ} \quad \text{----- (20)}$$

2.6 치사독성확률(Lethal Toxicity Probit)

시간에 따른 농도변화에 의해 영향을 받게될 확률의 계산은 부록 6의 치사독성에 관한 상수들의 값을 식(21)에 대입하면 그 값들을 산출해 낼 수 있고, 이 값에 따른 치사확률을 부록에서 조건하여 구할 수 있다.

$$P_r = a + b \log_e(C_{ppm}^n t) \quad \text{----- (21)}$$

3. 가상사고와 위험성

Bophal의 사고로 문제가 된 MIC, Acrolein 및 Toluene에 대해서 다음과 같

은 가정아래 그 위험성을 평가해 본다. 높이 1m지점에서 20(ton)가량이 저장된 탱크의 직경 0.5in의 틈에서 누출되어 방출되고, 풍속 5m/s의 안정한 대기상태에서 X : 120m, Y : 20m, Z : 10m인 위치에 있고, 외부압력은 $1 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \text{ abs}$, 용기의 내부압력은 $6.3 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \text{ abs}$ 인 상황이다. 이곳은 400명이 거주하는 160000 m^2 의 주거지에서 100m떨어진 지점에 위치하고 있다.

3.1 독성정도, 사망거리와 면적

식(5)를 이용하여 가스상태의 MIC 누출율을 계산하면 0.243 kg/s 이고 식(6),(8),(9)로 부터의 값들을 식(7)에 대입하고, 지면에서는 어떠한 반응이나 흡수가 없이 계속 분산된다는 가정을 하며, 안정등급 D의 분산계수를 식(8),(9)에 적용하여 계산하면 9.4, 5.5 m 이다. 또 부록을 이용하여 해당범위내의 분산계수 값을 구할 수 있으며, 그 결과는 $\sigma_y=9.5\text{m}$ $\sigma_z=5.4\text{m}$ 이므로 식 (8)과 (9)를 이용한 결과와 거의 일치하고 있음을 알 수 있다. 계산된 누출율, 분산계수 및 풍속을 이용하여 정하여진 지점에서의 농도를 구하면 $6.18 \times 10^{-5} \text{ kg/m}^3$ 가 되고, 이 농도를 환산한다. 환산한 농도는 26ppm이고, 이 농도가 되는 거리와 영향면적(effect area)을 구하기 위해 식(17), (18), (19)와 식(20)을 사용하면 $L^*=43.235\text{m}$, $\ln(L^*)=3.77$ 이다. 식(18)의 상관관계식을 이용하여 $\ln(\bar{X}_L)$ 을 계산하면 2.31을 얻을 수 있고, 식(19)를 이용하면 $X_L=436\text{m}$ 가 된다. 영향범위 면적은 다음과 같고,

$$\text{Effect area (m}^2\text{)} = \pi r^2 \frac{\theta^\circ}{360^\circ} = 24884 \text{ m}^2$$

다른 두가지 물질에 대하여도 계산하면, 누출율은 Toluene 0.3kg/s, Acrolein 은 0.241kg/s이고, 해당지점을 1기압(abs)이라 두었을 때의 농도는 16ppm, 27ppm이며, 영향거리는 263m, 426m, 영향면적은 9054 m^2 , 23755 m^2 이 된다.

3.2 치명도의 평가

3.2.1 치사율에 따른 농도, 거리 및 분포면적

독성물질들이 누출지점으로 부터 30분 경과되었을 때의 치사독성확률(Pr)값은 부록에 있는 상수들을 식(21)에 대입하여 계산하면 MIC 3.41, Toluene -2.58 및 Acrolein 3.79이다. 위에서 얻어진 Pr값들에 대하여 부록을 이용하여 치명도를

계산하면 5.6%, 0% 및 11.4%이 얻게 된다. 이 값들은 사람이 대기중에 부유하고 있는 독성물질을 흡입함으로써 발생하는 치사율(percentage)임을 알 수 있다. 세가지 물질이 30분간 누출할 때 치사율에 따른 농도와 영향거리를 구체적으로 계산한 값들을 나타내었다. 위의 가상적인 사고에서 Toluene에 의한 치사율 50%에 해당하는 거리는 거주지역까지 영향을 미치지 못하고 있는 반면에 독성이 강한 Acrolein은 거주지 영역에 100%치사범위가 포함되는 위험성을 포함하고 있음을 알 수 있다.

3.2.2 누출시간에 따른 농도와 치명도

독성물질의 누출에 의해 최고 치사율 50% 및 100%에 도달되는 지점까지의 노출시간에 따른 농도와 구체적인 계산치도 수록하였다. 90분이 경과한 시점에서 치사율 50%가 되는 지점의 농도는 MIC 21.4ppm, Acrolein, 16.0ppm이며, 치사율 100%가 되는 곳의 농도는 MIC 196.5ppm, Acrolein이 52.0ppm이 된다.

3.2.3 누출시간에 따른 영향거리와 치명도

독성물질의 누출에 의해 최고 치사율 50% 및 100%에 도달되는 지점까지의 시간에 따른 영향거리의 변화를 나타내었고, 이에 대한 구체적인 계산치도 역시 정리되어 있다. 이러한 가상사고에 의한 주민들의 피해가 명확하다.

4. 결론

CPQRA를 이용한 가상사고에서 독성물질인 MIC, Toluene 및 Acrolein의 누출에 대한 위험성을 평가하였다. 이 방법을 이용할 때 많은 변수들을 포함하는데, 특히 풍속, 기후등급, 확산계수 등의 조건들이 많은 오차를 가진다. 따라서 CPQRA방법을 통하여 위험물질에 대한 평가기준을 정하고, 실제 조건에 가장 근접한 환경에서 실험하고 새로운 모델을 개발하기 위한 근거로 사용할 수 있으며, 아울러 사고를 방지하기 위한 근원적인 대책으로 사용하고자 한다. 특히 인체에 유해성이 없는 대체물질의 개발 및 시스템구축도 우선시 되어야 하겠다.

참 고 문 헌

- 1) Center for Chemical Process Safety of AIChE, Guide lines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis, New York, 1989