

# 독성 및 가연성 증기운의 위험관리

## 1. 증기운의 형성

독성이나 가연성 증기운은 그 폭발성으로 인하여 화학공업이나 운수산업에 존재하고 있는 가장 무서운 위험의 하나로 꼽히고 있다. 환경오염과 화학물질의 유출사고로 인한 인명 및 재산상의 손실은 막대한 것이다. 증기운 역시 과거의 사고사례에서 경험했듯이 가공할 만한 폭발위력과 많은 사상자를 발생시키고 있다. Flixborough, Seveso, Bhopal 등의 사고는 많은 사람들에게 아직도 생생하게 기억되고 있다.

증기운은 가연성(또는 불연성)가스가 대기중으로 유출될 때 형성된다. 만약 증기운이 대량으로 급격히 유출될 때 형성된다면 증기운은 액체의 작은 입자로 구성되게 된다. 증기운은 형성된 다음에 분산하게 되는데, 가연성 증기운의 경우 이 분산현상이 연소 및 폭발과 관계된다.

일반적으로 압축가스가 팽창하거나 휘발성액체가 증발할 때 증기운이 형성된다. 만약 어떤 가스(또는 액체)가 팽창하는데 필요한 충분한 에너지가 가스(또는 액체)내부에 존재하고 있지 않다면 그 때는 압축가스(또는 액체)에 우선적으로 열전달이 이루어져야 하므로 증기운 형성속도가 느리게 된다. 또한 가스(또는 액체)와 주위온도와의 차이가 크면 클수록 열전달은 빨리 이루어진다.

화학물질을 유출시의 행동상태에 따라 분류하면 다음의 5가지 종류로 구분할 수 있다.

<표 1> 증기운 형성 물질의 분류

| Class | 물 질 예                                 | 특 성  | 증 발 형 태                |
|-------|---------------------------------------|--|------------------------|
| I     | 액화천연가스(저온메탄)                          | 임계온도가 주위온도보다 낮음(저온물질)  | 열전달이 증발을 제한            |
| II    | LPG(프로판, 부탄), 액화암모니아, 액화염소            | 임계온도가 주위온도보다 높고 비점은 주위온도보다 낮음(예: 액화가스)                                 | 순 간 증 발<br>Flashing    |
| III   | 벤젠, 헥산                                | 임계압력과 비점이 주위압력과 온도보다 높음(예: 대기압하의 액체 및 고체)                              | 열전달 및 확산이 증발을 제한       |
| IV    | 화학공정상의 有機액체(예: 155°C, 9atm의 액화싸이클로헥산) | 주위온도보다 높은 온도에 있는 물질 압력을 가하면 액체상태가 됨                                    | 순 간 증 발<br>Flashing    |
| V     | 반응성 혼합물(예: 물+메틸이소시아네이트)               | 반응시 열을 발생시키는 그 이상의 혼합물(결과적으로 Class IV와 유사한 상태가 됨)<br>단일물질의 분해나 중합도 포함됨 | 증발속도는 혼합(또는 반응) 속도에 좌우 |

Class II와 Class IV 액체가 증기운 형성의 위험성이 가장 높다. 그것은 이들 물질의 flashing 능력 때문이다. 이 액체들은 증발에 필요한 충분한 에너지를 항상 보유하고 있으므로 저장상태에 어떤 결합이 발생하면 즉각적으로 증발현상이 일어난다.

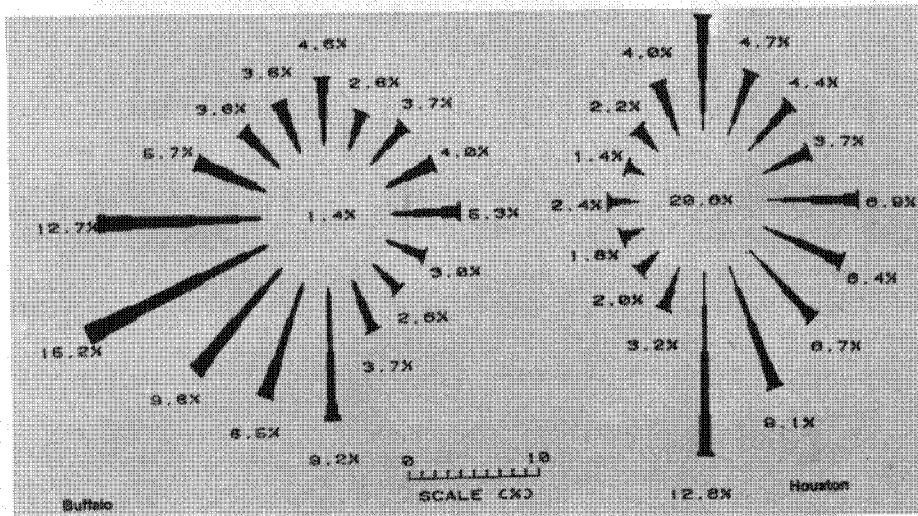
BLEVE(Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion)는 flashing 현상의 특별한 하나의 예이다. 용기에 저장되어 있는 액체가 외부의 열원(화재등)에 의해서 가열되면 용기내의 액체가 비등하고 저장용기는 과도한 압력을 받게 된다. 열에 의해서 용기의 강도는 저하되고 어떤 시점에 이르게 되면 용기는 파괴되고 비등액체는 Class II 또는 Class IV 액체와 같이 flashing 한다. BLEVE 자체는 일반적으로 아주 격렬한 현상이기는 하지만 이후에 형성되는 증기운의 형태와 혼동해서는 안된다. 특히 증기운 폭발(이 현상이 발생한다면)과 BLEVE와는 구별되어야 한다. 불연성 물질에서는 BLEVE 현상이 발생하지 않는다.

대개의 경우 Class II와 Class IV 물질에서 액체상태를 유지하는데 필요한 압력은 높지 않다. 그래서 두께가 얇은 용기가 사용되고 있으며 이러한 용기는 비교적 약한 충격에도 파손될 수 있다. 더우기 flashing (예 : BLEVE)시에 방출되는 많은 에너지와 이들 물질의 독성, 부식성, 인화성이 상호 작용하여 위험성이 매우 높게 된다. 실제로 이러한 사고는 배관이나 저장탱크의 파괴 등으로 인하여 일반 산업체에서 종종 발생하고 있다.

압력배출장치를 설치함으로써 증기운 형성을 완화시킬 수는 있지만 실용적이지 못하다. 유출사고가 발생한다면 가장 최선의 대책은 증기운이 형성되지 않는 장소로 대피하는 것이다. Seveso, Bhopal 또는 이와 유사한 사고를 조사해 보면 파괴범위가 바람의 영향을 많이 받고 있는 것을 알 수 있다.

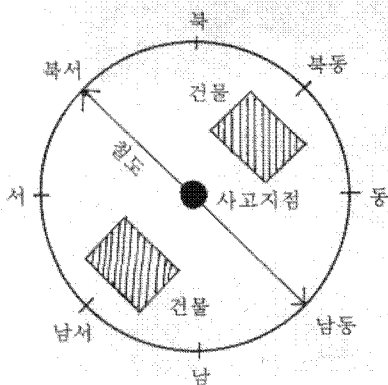
유출 주변에 있는 인명 및 재산의 손실위험은 분명히 환경조건과 밀접한 관계를 가지고 있다. 이러한 환경조건에는 지하수와 지표수의 양 및 흐르는 방향, 대지의 경사도, 풍향 등이 있다. 위험도를 평가하고 이러한 위험에 대한 경감대책을 마련하기 위해서는 이들 자연조건을 고려하여야 한다. 경험에 의하면 건물이 바람 부는 방향과 나란이 배치되어 있을 때 손해의 가능성은 크고 수직으로 배치되어 있으면 작게 된다. <그림 1>은 실제로 바람이 일어난 상황을 보여주고 있다.

<그림 1> <버팔로와 휴스톤의 풍향 및 풍속데이터>



선의 길이는 바람의 빈도를 두께는 풍속을 나타냄. 풍속은 두께에 따라 1~3노트, 4~6노트, 7~10노트, 11~16노트, 17~21노트, 22노트 이상의 6등급으로 표시되어 있음.

뉴욕의 Buffalo 사고에서는 북서 - 남동 방향으로 놓여 있는 철로의 양쪽 편에 2개의 건물군이 있었다.



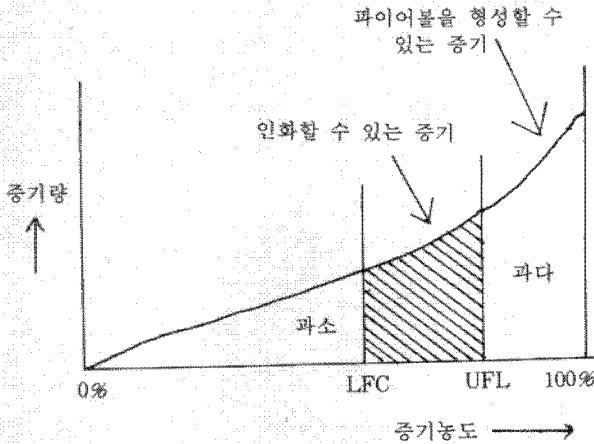
다. 기차가 파괴될 때 발생한 독성(또는 가연성)증기에 의해서 이 건물이 피해를 당했는데 그 형태는 상이하였다. <그림1>에서 보면 북동쪽에 위치한 건물은 전체 바람의 65%(5.7+12.7+15.2+9.8+8.5+9.2+3.7)가 사고지점 쪽에서 불어오는 바람이었고 남서쪽에 위치한 건물은 전체 바람의 27%(3.8+4.6+2.8+3.7+4.0+5.3+3.0) 영향을 받고 있었다.

만약 철로에서 어떤 지점까지 증기를 이동시키기 위해서 10Knot(약 5m/sec)의 바람이 필요하다고 가정하면 남서쪽의 건물은 위험이 매우 낮고 북동쪽에 있는 건물은 상당한 위험이 있게 된다. 이런 형태의 위험을

평가하기 위해서는 유출액체의 용적(증기화 되었을 때), 풍향 및 풍속, 지형, 물질의 위험농도, 폭발충격 및 이로인한 열손실 등을 고려하여야 한다.

## 2. 가연성 증기운

<그림 2>는 유출증기와 공기 혼합물의 조성을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 증기농도가 너무 높거나 너무 낮아도 착화되지 않는다. 폭발에너지는 폭발범위내에 있는 증기 - 공기의 혼합물에 의해서 결정되며 전체 증기량과는 관계가 없다.

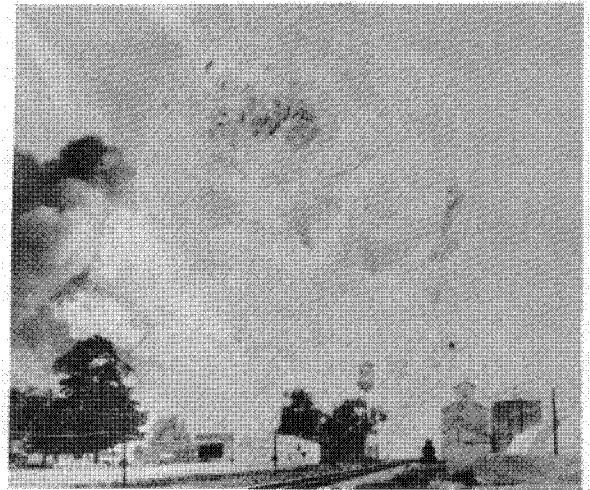


물론 폭발범위하한(LEL 또는 LFL)이상에 있는 모든 증기는 최초의 폭발현상이 일어난 후에 착화되어 연소하게 된다. 그러나 이 때는 비교적 에너지가 장시간에 걸쳐 분출되므로 강력한 폭발효과는 없다. 그럼에도 불구하고 가열된 풍부한 증기운은 자체의 상승력에 의해서 위로 올라가 버섯구름 모양의 fireball을 발생시킨다. fireball 형성에 영향을 미치는 요인을 조사한바에 따르면, 넓은 폭발범위, 낮은 증기밀도 및 높은 연소열 등이 fireball 형성에 도움이 되는 것으로 나타났다. 또한 유출되는 형태에 따라 증기 - 공기 혼합물의 조성이 결정되며 이 조성은 fireball 형성조건에 결정적인 영향을 미친다.

<그림 2> 증기농도의 분포예측도

LFL은 최저 인화한계를, UFL은 최고 인화한계를 나타냄.

1970. 6. 21. 크리센트시 LPG열차탱크의 BLEVE에 형성된 fireball의 모습



## 3. 독성 증기운

가연성 증기운에 비하여 독성 증기운은 그 활동이 비교적 간단하다. 독성 증기운은 유출지점에서 바람이 부는 방향을 따라 분산된다. flashing의 냉각효과와 공기의 평균분자량 보다 큰 증기운의 분자량으로 인하여 독성 증기운(또는 가연성 증기운)은 대지 위에 확산되는 성질이 있다. 그래서 낮은 지대에 있는 사람(또는 동물)은 높은 지대에 있는 사람(또는 동물)에 비하여 증기운 농도가 짙은 상태에 놓이게 된다. 그러나 생산공정 중에 유출된 고온의 증기는 공기보다 비중이 무겁거나 같다.

건물과 차량은 증기운이 형성되는 시간이 비교적 짧기 때문에 실질적인 방재대책이 마련될 수 있다. 가장 높은 농도의 증기운을 발생하는 액체의 첫번째 flashing은 불과 몇 분만에 끝난다. 그 다음에는

flashing에 의해서 발생한 냉각액체가 몇 시간(또는 몇 일)동안 증발한다. 그래서 공기 중의 증기농도는 낮은 상태에 있게 된다. 공기가 건물 내부로 들어가는 속도는 매우 느려서 최초의 섬광증기운(initial flash vapor cloud)에서 흘러 들어온 증기가 위험상태에 도달하기는 매우 어렵다.

독성 액체가 최초로 flashing할 때 착화현상이 발생하지 않았다면, 이 유출된 독성 증기를 그대로 두거나 또는 제거하는 것보다 착화시켜 증기 자체를 태워버리는 것이 더 바람직하다. <표 2>는 증기운을 형성하는 주요 물질에 대한 독성 효과를 나타낸 것이다. 모든 동물은 제각기 독특한 생리작용을 하기 때문에 동물 실험에서 얻어진 자료를 인간에 대한 치사량을 결정하는데 사용하는 것이 정확하다고 할 수는 없다. 게다가 이 자료는 이용한 동물과 노출형태(가스에 대한)가 서로 다른 상황에서 측정된 것이다. 그래서 여기에 표시된 치사농도 및 기간은 인간이 즉시 또는 수시간(또는 수일간)내에 죽음에 이르게 하는 조건을 측정한 것이다. 정량적 위험평가에 이 자료를 이용하기 위해서는 이러한 사항에 유의할 필요가 있다.

<표 2> 증기운의 독성

| 물질명                           | 증기밀도 | 인명피해 가능 농도           | 치사농도 및 기간              |
|-------------------------------|------|----------------------|------------------------|
| Acetaldehyde                  | 1.5  | 10,000 ppm           | 20,000 ppm, 30 minutes |
| Ammonia                       | 0.6  | 500 ppm              | 1,700 ppm, 30 minutes  |
| Arsine                        | 2.7  | 6 ppm                | 50 ppm, 30 minutes     |
| Boron Trifluoride             | 2.4  | 100 ppm              | 100 ppm, minutes       |
| Bromine                       | 5.5  | 10 ppm               | 100 ppm, minutes       |
| Carbon Monoxide               | 1.0  | 1,500 ppm            | 3,000 ppm, 30 minutes  |
| Chlorine                      | 2.5  | 25 ppm               | 200 ppm, minutes       |
| Dimethyl Ether                | 1.6  |                      |                        |
| Ethyl Chloride                | 2.2  | 20,000 ppm           | 50,000 ppm, 30 minutes |
| Ethylene Oxide                | 1.5  | 800 ppm              | 10,000 ppm, 30 minutes |
| Fluorine                      | 1.3  | 25 ppm               | 100 ppm, 30 minutes    |
| Hydrogen Chloride             | 1.3  | 100 ppm              | 500 ppm, minutes       |
| Hydrogen Cyanide              | 0.9  | 60 mg/m <sup>3</sup> | 135 ppm, 30 minutes    |
| Hydrogen Fluoride             | 0.7  | 20 ppm               | 50-100 ppm, minutes    |
| Hydrogen Sulfide              | 1.2  | 300 ppm              | 1,000 ppm, 30 minutes  |
| Methyl Bromide                | 3.3  | 2,000 ppm            | 10,000 ppm, 30 minutes |
| Methyl Isocyanate             | 2.0  | 20 ppm               | 50 ppm, 30 minutes     |
| Nitrogen Dioxide              | 1.6  | 50 ppm               | 200 ppm, 30 minutes    |
| Phosgene (Cl <sub>2</sub> CO) | 3.4  | 2 ppm                | 10 ppm, 30 minutes     |
| Sulfur Dioxide                | 2.3  | 100 ppm              | 100-250 ppm, minutes   |

#### 4. 결론

증기운은 자주 발생하는 사고는 아니지만 일단 발생하면 그 위험은 매우 크고 심각하다. 증기운 문제는 다량의 액화가스 등을 저장, 수송 또는 생산하는 과정에서 야기된다. 증기운 사고로 인한 인명 및 재산상의 손실은 유출된 물질의 양보다는 사람이나 건물이 사고지점에서 얼마 만큼 떨어져 있는가(근접도)에 좌우된다. 증기운의 활동은 바람과 지표면의 형태에 의해서 결정되므로 위험관리 계획시 이러한 요인들을 고려해야 한다. 고온의 반응기가 파괴될 때에는 공기보다 가벼운 증기운이 형성되지만 저장탱크로부터 유출되는 대부분의 증기운은 공기보다 약간 더 무겁다. 또한 증기운에 대한 위험관리를 할 때에는 물질의 연소범위 및 그 물질의 독성 등을 고려해야 한다.