

물 반응성 물질인 $TiCl_4$ 와 $SiCl_4$ 의 HCl 확산 영향범위에 대한 정량적 평가 연구

김동현 · 변현수[†]

전남대학교 화학생명공학과
59626 전라남도 여수시 대학로 50
(2026년 5월 12일 접수, 2026년 6월 10일 수정본 접수, 2026년 6월 10일 채택)

A Quantitative Study on the Dispersion Impact Range of HCl Generated from Water-Reactive Substances ($TiCl_4$ and $SiCl_4$)

Donghyun Kim and Hun-Soo Byun[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Chonnam National University, Yeosu, Jeonnam, 59626, Korea
(Received 12 May 2026; Received in revised from 10 June 2026; Accepted 4 June 10 2026)

요 약

물 반응성 화학물질은 누출 시 대기 중 수분과 반응하여 염화수소(HCl)와 같은 독성 가스를 생성한다는 점에서 일반적 화학사고와 구별되는 고유한 위험성을 지닌다. 본 연구에서는 동일한 수분 반응 메커니즘(HCl 몰 비 1:4)을 공유하면서도 증기압에서 약 20배의 차이가 나는 사염화티타늄($TiCl_4$, 증기압 1.3 kPa)과 사염화규소($SiCl_4$, 증기압 26.7 kPa)를 대상으로, ALOHA·KORA·PHAST 세 가지 확산 평가 프로그램을 이용한 HCl 확산 영향범위를 비교·분석하였다. 시뮬레이션은 15 m³ 상압저장탱크 기준, IOGP 434-01에서 제시하는 4종의 누출공(5, 22, 87, 150 mm)과 방류벽 유무 조건을 조합한 총 48개 케이스로 수행하였다. PHAST에는 $TiCl_4$ 와 $SiCl_4$ 가 물질 데이터베이스에 등록되어 있지 않아, ALOHA로 Pool Diameter를 산출하고 EPA 증발률 산정식으로 증발량을 계산한 후 몰 비 환산을 거쳐 HCl 생성량을 PHAST에 직접 입력하는 간접 워크플로우를 구성하였다. 방류벽이 없는 조건의 ERPG-2 기준 $SiCl_4$ 확산 영향범위는 $TiCl_4$ 대비 KORA에서 5.0~7.1배, PHAST에서 2.4~3.8배 넓게 나타났다. 프로그램 간 비교에서는 KORA가 소규모 누출(5~22 mm)에서 PHAST 대비 1.25~3.46배 과대평가하였으나, $TiCl_4$ 대규모 누출(87~150 mm)에서는 PHAST보다 33~37% 좁은 예측 역전 현상이 관찰되었다. 방류벽 설치 시 22 mm 이상 누출공에서 약 23~91%의 저감효과를 보였다.

Abstract – Water-reactive chemicals pose unique hazards because they generate toxic gases through exothermic reactions with atmospheric moisture upon release. This study selected titanium tetrachloride ($TiCl_4$, vapor pressure 1.3 kPa) and silicon tetrachloride ($SiCl_4$, vapor pressure 26.7 kPa) as comparison targets, which share an identical hydrolysis mechanism producing HCl at a 1:4 molar ratio but differ approximately 20-fold in vapor pressure. Using three dispersion assessment programs (ALOHA, KORA, and PHAST), the HCl dispersion distances were compared and analyzed under identical atmospheric storage tank leak scenarios. A total of 48 simulation cases were conducted combining a 15 m³ atmospheric tank, four leak hole sizes (5, 22, 87, 150 mm per IOGP 434-01), and with/without dike conditions. Since $TiCl_4$ and $SiCl_4$ are not registered in the PHAST substance database, a novel workflow was constructed: Pool Diameter was obtained via ALOHA, evaporation rates were calculated using the EPA Evaporation Rate Equation, HCl generation rates were converted by molar ratios, and the results were directly input into PHAST. Results showed that, under no-dike conditions at ERPG-2 level, the dispersion distance of $SiCl_4$ was approximately 2.4 to 7.1 times wider than that of $TiCl_4$ depending on leak hole size. In the inter-program comparison, KORA produced 1.25 to 3.46 times wider ranges than PHAST for small leaks (5~22 mm), while a prediction reversal was observed for large $TiCl_4$ leaks (87~150 mm) where PHAST exceeded KORA. Dike installation reduced ERPG-2 dispersion distances by approximately 23~91% for leak holes of 22 mm and above.

Key words: Water-reactive substance, Titanium tetrachloride, Silicon tetrachloride, HCl dispersion, Dike

1. 서 론

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hsbyun@jnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

사염화티타늄($TiCl_4$)과 사염화규소($SiCl_4$)는 반도체 CVD 공정의 박막 형성, TiO_2 안료 제조, 광섬유 원료, 고순도 실리콘 제조 등에

사용되는 핵심 원료로, 대기 중 수분과 접촉 시 격렬히 반응하여 염화수소(HCl) 가스를 발생시키는 물 반응성 물질이다. 화학물질종합정보시스템 기준으로 국내에서는 TiCl₄ 79개소, SiCl₄ 57개소의 사업장에서 취급되고 있다[1,2].

1974년 미국 시카고 bulk terminals의 SiCl₄ 대규모 누출 사고에서는 사망 1명, 입원 160명, 주민 16,000명 대피가 발생하였으며, 사고 종결까지 약 19일이 소요되었다[3]. 국내에서는 2015년 전북 군산 OCI 주식회사 공장에서 10인치 bellows valve bonnet 부위 균열로 SiCl₄ 약 108.26 kg이 32분간 누출되어, 지역 주민 포함 179명 건강검진 결과 67명에게서 호흡기 자극 등의 건강 영향이 확인되었다[1]. 군산 사고의 경우 해당 공정 구간 온도가 약 210 °C로서 SiCl₄ 끓는점(57.6 °C)을 약 150 °C 이상 상회하고 있었으므로, 누출 물질은 배관 외부로 누출되는 즉시 기화되었을 것으로 추정된다. 2016년 프랑스에서는 load cell 오작동에 의한 과충진 누출이, 2000년 벨기에에서는 vaporizer overflow로 2명이 사망한 사고가 발생하였다[4]. Kapias와 Griffiths[5]에 따르면, 1990~1999년 미국에서 보고된 물 반응성 화학물질 사고 889건 중 TiCl₄이 473건(53%)으로 가장 높은 빈도를 차지하였다.

물 반응성 화학물질의 pool 확산·증발 거동을 다루는 대표 모델로는 Kapias와 Griffiths가 개발한 REACTPOOL이 있으며[6], SiCl₄[7], TiCl₄[5] 모델이 구현되어 있다. Roy 등[8]은 인도 티타늄 스피너 공장의 정량적 위험성 평가를, Fernie 등[9]은 영국 공장의 PHAST-REACTPOOL-ADMS 연계 모델링을 수행하였다. SiCl₄에 대해서는 Zhang 등[10]이 3차원 CFD 시뮬레이션을 발표하였으며, 국내에서는 Jeon과 Kim[11]이 TCS 대상 연구를 수행한 바 있다. 그러나 기존 연구는 ① 대부분 단일 물질을 대상으로 수행되었고, 물성(특히 증기압)이 서로 다른 물 반응성 물질 간의 비교가 부재하며, ② KORA·ALOHA·PHAST 세 프로그램의 물 반응성 물질 처리 방식에 대한 체계적 교차 검증이 이루어지지 않았다. ③ KORA가 채택한 물 반응성 저장물질을 ‘HCl로 전량 즉시 전환’ 가정의 보수성과 한계가 실증적으로 검토되지 않았다는 한계를 지닌다.

본 연구는 물 반응성 물질의 확산 거동을 단순한 반응 생성물 발생 문제가 아니라 물성, 특히 증기압 차이에 의해 설명되는 정량적 현상으로 재해석하고, 평가 프로그램의 처리 방식이 누출 규모에 따라 갖는 예측 한계를 진단한 첫 시도라는 점에서 학술적 의의를 가진다. 또한 PHAST 데이터베이스에 미등록된 물질에 대한 ALOHA-EPA 증발률-물 비 환산-PHAST 연계 워크플로우는 향후 유사 물 반응성 물질 평가에 직접 활용 가능한 실무적 기여이다.

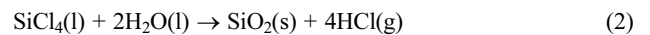
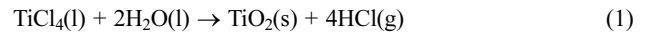
본 연구는 다음 세 가지 목적을 설정하였다. 첫째, 동일한 HCl 생성물 비(1:4)를 갖는 TiCl₄(증기압 1.3 kPa)와 SiCl₄(증기압 26.7 kPa)가 동일 상온 저장탱크 누출 조건에서 누출될 때 증기압 차이(약 20배)가 HCl 확산 영향범위에 미치는 정량적 영향을 규명한다. 둘째,

KORA, ALOHA, PHAST의 세 프로그램 간 예측 편차를 정량적으로 분석하고 각 프로그램의 물 반응성 물질 적용 적합성을 평가한다. 셋째, 방류벽 설치에 따른 확산 저감 효과가 저 증기압 물질(TiCl₄)과 고 증기압 물질(SiCl₄) 간에 어떠한 차이를 보이는지 비교하고, 물질별 차별적 방류벽 설계 기준 및 대응 전략의 필요성을 검토한다.

2. 문헌적 고찰

2-1. 대상 물질의 물성 및 반응

TiCl₄(CAS No. 7550-45-0)은 분자량 189.68 g/mol, 끓는점 약 135~136 °C, 밀도 1.73 g/cm³의 무색 액체로서, 대기 중 수분과 접촉 시 흰색 구름(fume)을 생성한다. SiCl₄(CAS No. 10026-04-7)는 분자량 169.90 g/mol, 끓는점 약 57.6 °C, 밀도 1.48 g/cm³의 무색 발연성 액체이다[5]. 20 °C 기준 증기압이 SiCl₄는 약 26.7 kPa로 TiCl₄ (1.3 kPa) 대비 약 20배 높다. 두 물질의 가수분해 반응은 동일한 화학량론적 관계를 가진다.



질량 기준으로 환산하면 TiCl₄ 189.68 g → HCl 145.84 g (76.9%), SiCl₄ 169.90 g → HCl 145.84 g (85.9%)이다. SiCl₄가 TiCl₄보다 질량당 HCl 전환율이 약 12% 높으며, 이 차이는 증기압에 의한 증발률 차이에 추가되어 최종 HCl 발생량의 물질 간 격차를 확대시킨다. 두 물질의 핵심 물성 비교를 Table 1에 정리하였다.

2-2. 확산 평가 프로그램

본 연구에서 사용한 세 프로그램은 물 반응성 물질 처리 방식에서 본질적 차이가 있다. KORA는 누출량 전체를 물 비율에 따라 즉시 HCl로 환산하여 확산시키는 ‘전량 즉시 전환’ 방식을 채택하며, 세 프로그램 중 유일하게 물 반응성 물질의 확산을 자체 기능으로 처리한다. 다만 실제 Pool 증발에 의한 시간적 지연은 반영되지 않는다. ALOHA는 Pool 모델 기반이나 물반응 자체는 내부 모사가 불가능하며, PHAST는 자체 물질 데이터베이스에 TiCl₄와 SiCl₄가 등록되어 있지 않아 직접 구동이 불가능하다. 따라서 본 연구에서는 ALOHA로 pool diameter를 산출하고, EPA evaporation rate equation을 적용하여 증발률을 계산한 후, 물비 환산으로 HCl 생성량을 산출하여 PHAST에 user-defined release로 입력하는 간접 워크플로를 구성하였다. 물 반응성 액체의 누출 후 HCl 확산까지의 과정은 Pool 형성(제1단계), 증발(제2단계, 증기압 핵심 작용), 수분 반응(제3단계), HCl 대기 확산(제4단계)의 4단계로 진행된다.

Table 1. Key physicochemical properties of TiCl₄ and SiCl₄

| Property | TiCl ₄ | SiCl ₄ |
|------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| Molecular weight (g/mol) | 189.68 | 169.90 |
| Boiling point (°C) | 135–136 | 57.6 |
| Vapor pressure (kPa, 20 °C) | 1.3 | 26.7 |
| Density (g/cm ³) | 1.73 | 1.48 |
| Hydrolysis reaction | TiCl ₄ + 2H ₂ O → TiO ₂ + 4HCl | SiCl ₄ + 2H ₂ O → SiO ₂ + 4HCl |
| HCl mass ratio (%) | 76.9 | 85.9 |

2-3. 급성노출기준 및 경계구역

본 연구에서 확산 영향범위의 끝점(endpoint)은 AIHA가 개발한 ERPG (Emergency Response Planning Guidelines)를 적용하였다. HCl에 대한 ERPG-1은 3 ppm (가벼운 자극), ERPG-2는 20 ppm (비가역적 건강 영향), ERPG-3은 150 ppm (생명 위협)이다. 경계구역은 Jeon 등[12]이 제안한 4구역 체계를 채택하여, ERPG-3 초과 구역을 hot zone, ERPG-2~3 구간을 warm zone, ERPG-1~2 구간을 Cold Zone, ERPG-1 미만을 safety zone으로 구분하였다.

2-4. 국내외 설비 기준 비교

TDMA (Titanium Dioxide Manufacturers Association)의 ‘Safety Advice for Storage and Handling of Anhydrous TiCl₄’ [13]은 저장 탱크 지역 지붕 설치, 배관 dry nitrogen/dry air purge, 부식 허용치 최소 2 mm, valve 재질, level measurement 이중화 및 긴급 차단, 누출 시 foam/paraffin oil 증기 억제, water curtain 설치 등을 규정하고 있다. 그러나 국내 「화학물질관리법」 유해화학물질 실외 저장시설 설치 및 관리 고시(별표1)에서는 물 반응성 물질에 대한 방수성 피복설비 의무가 고체 물질에만 한정되어 있다.

3. 연구 방법

본 연구의 수행 체계는 대상 물질 선정 및 물성 조사, 공통 시뮬레이션 조건 설정, ALOHA 구동을 통한 pool diameter 산출, EPA 증발률 산정식에 의한 HCl 생성량 계산, KORA 자체 구동 및 PHAST 입력·구동, 결과 비교·분석, 안전 대응 방안 도출의 7단계로 구성된다.

3-1. 사고 시나리오 선정

저장 설비 조건을 동일하게 통제하기 위하여 저장탱크는 vertical 형태의 상압저장탱크, 용량 15 m³로 통일하였다. 누출공 크기는 IOGP Report 434-01[14]의 process release frequencies 분류 체계에 따라 5, 22, 87, 150 mm의 4단계를 적용하였다. 기상 조건은 풍속 3.0 m/s, 대기안정도 D, 대기온도 25 °C, 상대습도 50%로 설정하였다. 본 연구에서는 KOSHA Guide P-107-2020[15]에서 정의하는 최악의 시나리오(풍속 1.5 m/s, 대기안정도 F) 조건을 적용하지 않고, 대안의 시나리오(풍속 3.0 m/s, 대기안정도 D) 조건으로 통일하

였다. 이는 KORA 6.0 버전에서 최악의 시나리오 구동이 지원되지 않기 때문이며, 세 프로그램 간 동일 조건 비교의 일관성을 확보하기 위함이다.

3-2. HCl 발생량 산정 방법

PHAST의 물질 데이터베이스에 TiCl₄와 SiCl₄가 등록되어 있지 않으므로, ALOHA→EPA 증발률→물 비 환산→PHAST 연계 워크플로우를 구성하였다(Fig. 1). EPA evaporation rate equation[16]은 식 (3)과 같다.

$$Q_R = 0.284 \times U^{0.78} \times MW^{(2/3)} \times A \times VP / (82.05 \times T) \quad (3)$$

여기서 Q_R은 증발속도(lb/min), U는 풍속(m/s), MW는 분자량, A는 Pool 면적(ft²), VP는 증기압(mmHg), T는 온도 (K)이다. TiCl₄ (VP≈10 mmHg)와 SiCl₄ (VP≈200 mmHg)는 증기압에서 약 20배 차이를 보이므로, 동일 pool 면적에서 증발률이 크게 달라진다. EPA 증발률 산정식으로 산출된 원물질의 증발량을 HCl 생성량으로 환산하기 위해, 각 물질의 가수분해 반응식에 기초한 질량비(TiCl₄는 0.769, SiCl₄는 0.859)를 적용하였다.

3-3. 연구의 가정 및 제한사항

ALOHA는 pressure vessel 누출에 따른 독성 가스 영향범위 구획이 불가능하여 상압저장탱크 조건으로만 시뮬레이션을 수행하였다. KORA 6.0에서 최악의 시나리오 조건 구동이 지원되지 않아 대안의 시나리오 조건으로 통일하였다. EPA evaporation rate 산정식을 통한 HCl 발생량 계산 시, 대기 중 수분량 및 콘크리트에 흡수되어 있는 수분량은 별도로 고려하지 않았다(수분 충분 가정). 방류벽의 높이는 0.5 m로 고정하였다. 시뮬레이션은 평탄 지형 조건을 가정하였으며, 실제 사업장의 건물·설비 배치·지형 등에 의한 확산 영향은 고려하지 않았다. 총 시뮬레이션 케이스는 2물질 × 3프로그램 × 4 누출공 × 2방류벽 조건 = 48 케이스이다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 물질별 확산 영향범위 비교

ALOHA를 통해 산출된 TiCl₄의 pool diameter는 누출공 크기에 따라 3.2 m (5 mm)에서 60 m (150 mm)까지 증가하였다. EPA 증발률

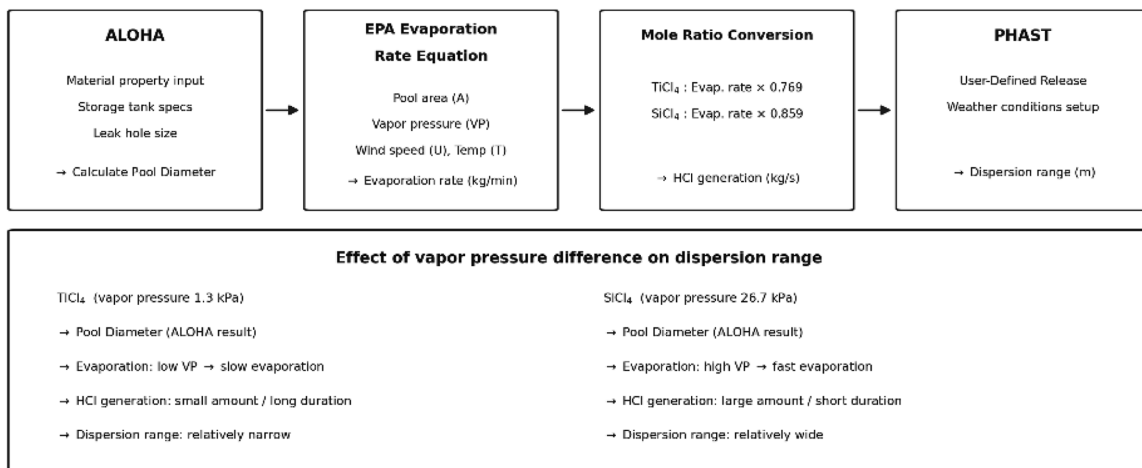


Fig. 1. Integrated workflow of ALOHA–EPA evaporation rate–molar conversion–PHAST.

산정식을 적용한 결과 증발률은 0.0015 kg/s (5 mm)에서 0.541 kg/s (150 mm)이었고, 물 비 환산 후 HCl 생성량은 0.00118~0.416 kg/s 범위이었다. PHAST에 입력하여 구한 ERPG-2 기준 확산 영향범위는 26.7 m (5 mm)에서 451.1 m (150 mm)이었다. 한편 KORA의 자체 물반응 기능에 의한 ERPG-2 기준 HCl 확산 영향범위는 33.4 m (5 mm)에서 286.1 m (87 mm 이상, 포화)로 산출되어, 87 mm와 150 mm에서 동일한 값을 보였다. 이는 KORA의 전량 즉시 전환 모델이 저장량 전량 누출 상한에 도달하여 포화된 것으로 판단된다.

SiCl₄의 pool diameter는 1.8 m (5 mm)에서 46 m (150 mm)로 나타났다. SiCl₄의 높은 증기압 (26.7 kPa)으로 인해 EPA 증발률은 0.0093 kg/s (5 mm)에서 6.07 kg/s (150 mm)로 산출되어, 동일 누출공에서 TiCl₄ 대비 약 6~11배 높은 증발률을 보였다. HCl 전환량은 0.008~5.21 kg/s였고, PHAST에 의한 ERPG-2 기준 영향범위는 64.4 m (5 mm)에서 1,714.4 m (150 mm)에 달하였다. KORA의 HCl 확산 영향범위는 166.3 m (5 mm)에서 2,043.3 m (87 mm 이상, 포화)로 산출되었다. ERPG-2 기준 확산 영향범위의 물질 간 비율 (SiCl₄/TiCl₄)은 KORA HCl 기준 5.0~7.1배, PHAST HCl 기준 2.4~3.8배로 산출되었다(Table 2). 증기압이 약 20배 차이이지만 확산 영향범위는 2.4~7.1배 수준에 그쳐, 확산 모델의 비선형적 특성이 확인되었다. 누출공 크기별 확산 영향범위 비교는 Fig. 2에 제시하였다.

Fig. 2에서 시각적으로 확인되듯이 SiCl₄(높은 증기압)는 모든 누출공 크기에서 TiCl₄의 저 증기압 대비 수 배 큰 영향범위를 보인다.

4.2. 프로그램별 예측 결과 비교

TiCl₄에 대한 KORA/PHAST 비율은 ERPG-2 기준으로 5 mm에

서 1.25배, 22 mm에서 1.52배로 KORA가 더 넓었으나, 87 mm에서 0.67배, 150 mm에서 0.63배로 역전되어 PHAST가 오히려 더 넓은 영향범위를 산출하였다. 이 역전 현상은 KORA가 87 mm 이상에서 저장량 전량 누출 상한(286.1 m에서 포화)에 도달하는 반면, PHAST는 ALOHA의 pool diameter (57~60 m)를 기반으로 증발률이 계속 증가하기 때문이다. SiCl₄에 대한 KORA/PHAST 비율은 5 mm에서 2.58배, 22 mm에서 3.46배, 87 mm에서 1.65배, 150 mm에서 1.19배로 나타나, 전 구간에서 KORA가 PHAST보다 넓은 영향범위를 산출하였다(Table 3).

TiCl₄와 달리 예측 역전은 발생하지 않았으나 누출공이 커질수록 비율이 감소하는 경향은 동일하였다. KORA의 과대평가 폭이 SiCl₄에서 더 큰 것은 고 증기압 물질에서 전량 즉시 전환 가정과 실제 pool 증발 기반 산정 간의 괴리가 더 크게 나타나기 때문으로 판단된다.

누출공 크기가 증가할수록 pool 확산에 따른 제한 효과로 인해 프로그램 간 예측 편차는 감소하는 경향을 보인다(Fig. 3).

4.3. 방류벽 효과 비교

TiCl₄의 경우 ERPG-2 기준으로 방류벽 설치 시 KORA HCl 영향범위는 22 mm일 때 162.2 m → 36.2 m (77.7% 저감), 87 mm일 때 286.1 m → 36.2 m (87.3% 저감), 150 mm일 때 286.1 m → 36.2 m (87.3% 저감)로 나타났다(Table 4). PHAST에서는 22 mm일 때 107.1 m → 51.6 m (51.8% 저감), 87 mm일 때 427.8 m → 51.6 m (87.9% 저감), 150 mm일 때 451.1 m → 51.6 m (88.6% 저감)이었다. 5 mm에서는 방류벽 유무와 관계없이 pool이 방류벽에 도달하지 못해 저감 효과가 없었다.

Table 2. ERPG-2 dispersion distance comparison between TiCl₄ and SiCl₄ (no dike)

| Hole size (mm) | TiCl ₄ KORA (m) | SiCl ₄ KORA (m) | KORA ratio | TiCl ₄ PHAST (m) | SiCl ₄ PHAST (m) | PHAST ratio |
|----------------|----------------------------|----------------------------|------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------|
| 5 | 33.4 | 166.3 | 5.0 | 26.7 | 64.4 | 2.4 |
| 22 | 162.2 | 1,001.9 | 6.2 | 107.1 | 289.3 | 2.7 |
| 87 | 286.1 | 2,043.3 | 7.1 | 427.8 | 1,236.1 | 2.9 |
| 150 | 286.1 | 2,043.3 | 7.1 | 451.1 | 1,714.4 | 3.8 |

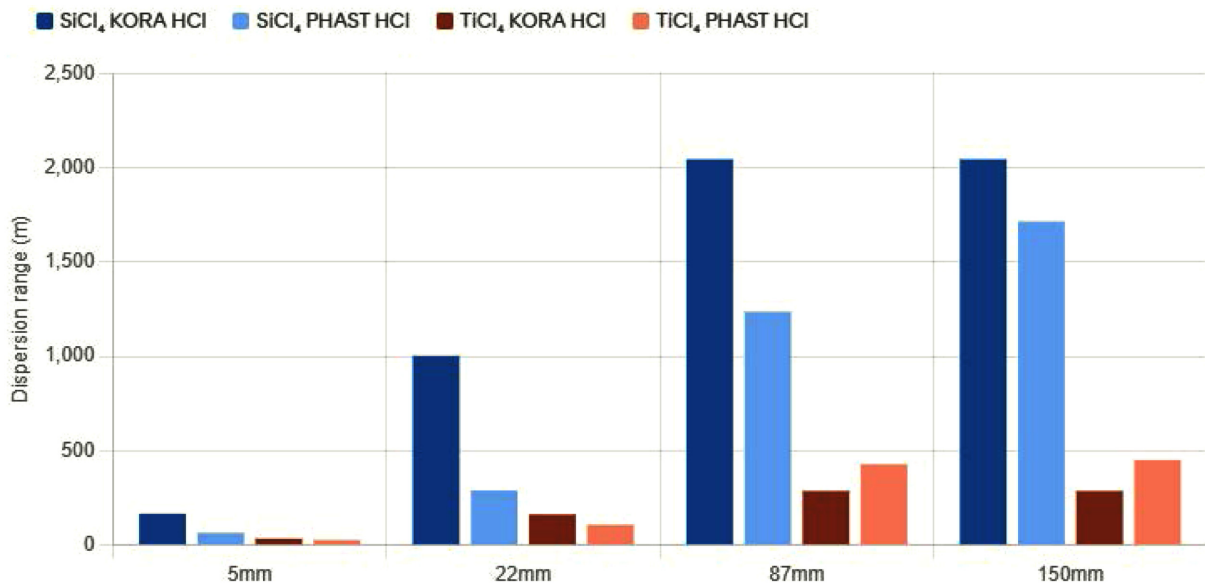


Fig. 2. Comparison of ERPG-2 dispersion distances across programs by leak hole size (no dike).

Table 3. Inter-program ERPG-2 dispersion distance comparison (no dike)

| Hole size | TiCl ₄ KORA (m) | TiCl ₄ PHAST (m) | TiCl ₄ KORA/PHAST | SiCl ₄ KORA (m) | SiCl ₄ PHAST (m) | SiCl ₄ KORA/PHAST |
|-----------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 5 mm | 33.4 | 26.7 | 1.25 | 166.3 | 64.4 | 2.58 |
| 22 mm | 162.2 | 107.1 | 1.52 | 1,001.9 | 289.3 | 3.46 |
| 87 mm | 286.1 | 427.8 | 0.67 | 2,043.3 | 1,236.1 | 1.65 |
| 150 mm | 286.1 | 451.1 | 0.63 | 2,043.3 | 1,714.4 | 1.19 |

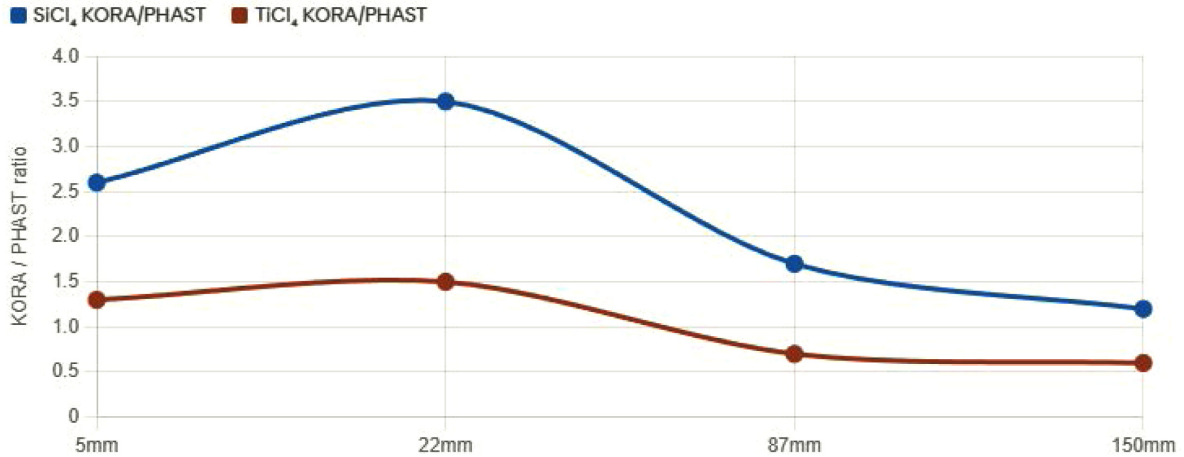


Fig. 3. Change in Impact Distance Ratio between KORA and PHAST by leak hole size (ERPG-2, no dike).

SiCl₄의 경우 방류벽 설치 시 KORA HCl 영향범위는 22 mm일 때 1,001.9 m → 179.0 m (82.1% 저감), 87 mm일 때 2,043.3 m → 179.0 m (91.2% 저감), 150 mm일 때 2,043.3 m → 179.0 m (91.2% 저감) 이었다(Table 5). PHAST에서는 22 mm일 때 289.3 m → 222.6 m (23.1% 저감), 87 mm일 때 1,236.1 m → 222.6 m (82.0% 저감), 150 mm일 때 1,714.4 m → 222.6 m (87.0% 저감)이었다.

물질별 방류벽 효과 비교에서, 150 mm 누출공 ERPG-2 기준 KORA의 저감률은 SiCl₄ 91.2%, TiCl₄ 87.3%로 유사하게 나타났다. PHAST에서도 SiCl₄ 87.0%, TiCl₄ 88.6%로 거의 동일하였다.

이는 방류벽(33 m²)이 두 물질 모두에서 Pool 면적을 효과적으로 제한하기 때문이며, pool 면적이 방류벽 내로 제한되면 증기압 차이에 의한 증발률 격차가 방류벽 없는 조건 대비 크게 축소됨을 의미한다. 다만 5 mm 누출에서는 방류벽 유무와 관계없이 pool diameter (1.8~3.2 m)가 방류벽 직경(6.5 m) 이내이므로 저감효과가 발생하지 않았다.

4-4. 경계구역 설정

150 mm 누출공, 방류벽 없음 조건에서 PHAST HCl 기준 경계

Table 4. Dike effect on ERPG-2 dispersion distance for TiCl₄

| Hole size | No dike, KORA (m) | With dike, KORA (m) | KORA reduction | No dike, PHAST (m) | With dike, PHAST (m) | PHAST reduction |
|-----------|-------------------|---------------------|----------------|--------------------|----------------------|-----------------|
| 5 mm | 33.4 | 33.4 | 0% | 26.7 | 26.7 | 0% |
| 22 mm | 162.2 | 36.2 | 77.7% | 107.1 | 51.6 | 51.8% |
| 87 mm | 286.1 | 36.2 | 87.3% | 427.8 | 51.6 | 87.9% |
| 150 mm | 286.1 | 36.2 | 87.3% | 451.1 | 51.6 | 88.6% |

Table 5. Dike effect on ERPG-2 dispersion distance for SiCl₄

| Hole size | No dike, KORA (m) | With dike, KORA (m) | KORA reduction | No dike, PHAST (m) | With dike, PHAST (m) | PHAST reduction |
|-----------|-------------------|---------------------|----------------|--------------------|----------------------|-----------------|
| 5 mm | 166.3 | 166.3 | 0% | 64.4 | 64.4 | 0% |
| 22 mm | 1,001.9 | 179.0 | 82.1% | 289.3 | 222.6 | 23.1% |
| 87 mm | 2,043.3 | 179.0 | 91.2% | 1,236.1 | 222.6 | 82.0% |
| 150 mm | 2,043.3 | 179.0 | 91.2% | 1,714.4 | 222.6 | 87.0% |

Table 6. Boundary zones for 150 mm leak (PHAST HCl basis)

| Substance | Dike | Hot Zone, ERPG-3 (m) | Warm Zone, ERPG-2 (m) | Cold Zone, ERPG-1 (m) |
|-------------------|------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| SiCl ₄ | No | 493.7 | 1,714.4 | 5,452.1 |
| SiCl ₄ | Yes | 75.1 | 222.6 | 620.3 |
| TiCl ₄ | No | 141.3 | 451.1 | 1,297.9 |
| TiCl ₄ | Yes | 18.8 | 51.6 | 128.5 |

구역을 설정한 결과, SiCl₄의 경우 Hot Zone (ERPG-3) 493.7 m, Warm Zone (ERPG-2) 1,714.4 m, Cold Zone (ERPG-1) 5,452.1 m 으로 산출되었다(Table 6).

TiCl₄의 경우 hot Zone 141.3 m, warm zone 451.1 m, cold zone 1,297.9 m이었다. SiCl₄의 경계구역은 TiCl₄ 대비 hot Zone 3.5배, warm zone 3.8배, cold zone 4.2배 넓어, 동일 저장량에서도 물질의 증기압에 따라 경계구역을 차별적으로 설정해야 함을 확인하였다.

4.5. 물성 차이가 확산 거동에 미치는 영향 고찰

증기압이 높은 SiCl₄는 사고 초기에 급격한 확산이 예상되어 신속한 대피 결정이 필수적이며, TiCl₄는 장시간 지속적 HCl 발생 패턴을 보여 증기 억제 전략이 더 중요하다. 증기압 20배 차이가 확산 영향범위에 정비례하지 않으며, 이 비선형 관계를 규명하는 것이 핵심 기여이다.

본 연구에서는 보수적 평가를 위해 HCl 전환을 100%로 가정하였다. 그러나 Kapias와 Griffiths[5]의 연구에 따르면 실제 가수분해 반응에서의 HCl 생성 전환율은 약 27% 수준으로 보고된 바 있어, 본 연구에서 산정된 영향범위는 실제보다 다소 과대평가되었을 가능성이 있으며 물 반응성 물질의 보수적 위험 평가 관점에서 해석될 필요가 있다.

4.6. 프로그램 적합성 평가

KORA의 전량 즉시 전환 가정은 소규모 누출(5~22 mm)에서 PHAST 대비 1.25~3.46배의 과대평가를 유발하였다. 특히 고 증기압 SiCl₄에서 과대평가 폭이 더 큰 것은, KORA가 누출량 전체를 즉시 전환하는 반면 PHAST는 pool 증발 과정을 거쳐 실제 HCl 생성 속도를 반영하기 때문이다. 반면 저 증기압 TiCl₄의 대규모 누출(87~150 mm)에서는 KORA가 PHAST보다 33~37% 좁은 예측 역전이 관찰되었는데, 이는 KORA의 저장량 전량 누출 포화와 ALOHA의 넓은 pool (57~60 m)에 의한 높은 증발률 차이에 기인한다. 편차의 근본적 원인 중 하나는 Pool 깊이 가정의 차이 (ALOHA 0.5 cm vs KORA 1 cm)에 있다.

4.7. 시카고 SiCl₄ 사고와의 정성적 비교

1974년 미국 시카고 bulk terminals에서 발생한 SiCl₄ 대규모 누출 사고[3]의 조건을 ALOHA와 PHAST로 재현하여 본 연구의 시뮬레이션 방법론을 정성적으로 검증하였다. 시카고 사고의 주요 조건은 3,300 m³ 상압저장탱크(vertical, 충전율 90%), 3인치(76.2 mm) 배관 균열, 외기온도 약 15 °C, 풍속 3 m/s, 대기안정도 D로 설정하였다. ALOHA 시뮬레이션 결과 Pool Diameter 8.4 m, Max average sustained release rate 23.6 kg/min이 산출되었으며, ERPG-2 기준 원물질(SiCl₄) 영향범위는 818 m로 나타났다. EPA 증발률 산정식을 적용하여 HCl 전환량을 산출한 결과, evaporation rate 기반 0.174 kg/s

및 Max average sustained release rate 기반 0.338 kg/s로 계산되었으며, 이를 PHAST에 입력한 결과 ERPG-2 기준 HCl 확산 영향범위는 각각 288.7 m와 405.3 m로 산출되었다(Table 7).

4.8. 안전 대응 방안

본 연구의 시뮬레이션 결과와 TDMA 기준[13], 국내외 사고 사례의 교훈을 종합하여 다음과 같은 개선 방안을 제안한다. 첫째, 수분 차단 설비의 설치로서 TDMA[13]에서는 저장탱크 지역에 지붕 설치를 권고하고 있으나 국내 고시에서는 물 반응성 물질에 대한 방수성 피복설비 의무가 고체 물질에만 한정되어 있다. 1974년 시카고 사고[3]에서 빗물에 용해된 HCl 산성비가 전력선을 부식시키고 펌프 고장을 유발한 사례는 수분 차단 중요성을 실증적으로 보여준다. 둘째, 배관 및 연결부의 수분 침투 방지 설계로서 TDMA [13]는 dry nitrogen/dry air purge, nozzle 및 flange 수 최소화를 권고한다. 셋째, 재질 및 부식 관리 기준의 강화로서 부식 허용치 최소 2 mm, valve 재질(stem은 stainless steel, seats/seals는 PTFE) 기준의 국내 상향이 필요하다. 넷째, 계측 및 안전 차단 시스템의 이중화로 level high 시 자동 긴급 차단은 2016년 프랑스 load cell 오작동 사례[4]의 교훈을 반영한다. 다섯째, 누출 시 증기 억제 및 확산 방지 설비의 구비로서 1차 foam/paraffin oil, 2차 water curtain 설치 (HCl 전환을 증가시키는 위치가 아닌 일정 거리 이상의 위치)가 요구된다.

보호구는 작업 시 HCl 차단 전면형 호흡보호구 + 3형식 보호복, 비상 대응 시 SCBA + 1형식(gas tight) 보호복을 제안한다[17]. 현행 국내 기준(3·4형식)은 HCl 증기 차단에 한계가 있어 해외 기준 참고 상향이 필요하다. 또한 「화학물질관리법」 설치검사 기준에 물 반응성 액체 물질 특화 세부 규정을 신설할 필요가 있다. 현행 고시에서 방수성 피복설비 설치 의무는 고체 물질에만 한정되어 있어, TiCl₄(79개소)와 SiCl₄(57개소) 등 액체 물 반응성 물질 136개소에 대해서는 빗물 유입 차단, 배관 dry purge, 부식 허용치 등 별도 설비 기준이 부재하다. KORA 프로그램의 물 반응성 물질 모델링 방식에 대한 개선 검토도 필요하며, 사고대비물질 중 물 반응성 26종[2]에 대한 물질별 비상 대응 매뉴얼의 별도 마련을 제안한다.

5. 결 론

본 연구에서는 TiCl₄(증기압 1.3 kPa)와 SiCl₄(증기압 26.7 kPa)를 대상으로 ALOHA, KORA, PHAST를 이용하여 HCl 확산 영향범위를 비교·분석하였다.

첫째, 증기압이 약 20배 높은 SiCl₄는 TiCl₄에 비하여 동일 누출 조건에서 ERPG-2 기준 KORA에서 5.0~7.1배, PHAST에서 2.4~3.8배 넓은 확산 영향범위를 나타내어, 증기압이 확산 범위를 결정하는 핵심 인자임을 확인하였다. 다만 증기압 비율(약 20배)과 확산 영향

Table 7. Simulation reproduction results for the 1974 Chicago SiCl₄ release incident

| Item | ALOHA (raw SiCl ₄) | PHAST HCl (Evap. Rate) | PHAST HCl (Max Avg.) | Actual incident record |
|--------------------|--------------------------------|------------------------|----------------------|----------------------------------------|
| ERPG-3 (m) | 252 | 93.9 | 127.8 | - |
| ERPG-2 (m) | 818 | 288.7 | 405.3 | - |
| ERPG-1 (m) | 2,300 | 813.0 | 1,160.1 | - |
| Cloud size (2.5 h) | - | - | - | 400 m × 1,600 m |
| Casualties | - | - | - | 1 death, 160 injured, 16,000 evacuated |

범위 비율(2.4~7.1배) 간의 비선형적 관계가 확인되었다.

둘째, KORA의 전량 즉시 전환 방식은 소규모 누출(5~22 mm)에서 PHAST 대비 1.25~3.46배 넓은 영향범위를 산출하여 과대평가 경향을 보였으나, 저 증기압 물질($TiCl_4$)의 대규모 누출(87~150 mm)에서는 오히려 PHAST보다 33~37 % 좁은 예측 역전 현상이 관찰되었다.

셋째, 방류벽은 22 mm 이상 누출공에서 ERPG-2 기준 확산 영향범위를 약 23~91% 감소시켰으며, $SiCl_4$ (91.2%)와 $TiCl_4$ (87.3%)에서 유사한 수준의 저감 효과를 나타냈다. 이는 방류벽에 의한 Pool 면적 제한이 증기압과 무관하게 효과적임을 확인해 준다.

넷째, 물질별 경계구역 설정 방안, 보호구 착용 기준, 설비 관리 개선 방안 등 현장 활용 가능한 안전 대응 방안을 제시하였다. 향후 PHAST에서 $TiCl_4$ 와 $SiCl_4$ 물질을 DIPPR 물성 방정식 기반으로 직접 생성하고 수분 반응을 포함한 확산 모사를 수행하는 방법론 개발, 고온·고압 공정 조건에서의 누출 시뮬레이션, 비교 대상 물질을 TCS, PCl_3 , 클로로술폰산 등으로 확대한 연구가 필요하다.

사용기호

| | |
|----|-----------------------------------------|
| A | : Pool 면적(Pool area) [ft ²] |
| MW | : 분자량(Molecular weight) |
| QR | : 증발속도(Evaporation rate) [lb/min] |
| T | : 절대온도(Absolute temperature) [K] |
| U | : 풍속(Wind speed) [m/s] |
| VP | : 증기압(Vapor pressure) [mmHg] |

Acknowledgment

This work was supported by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (RS2026-25494430)

Conflict of Interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

Reference

1. National Institute of Chemical Safety (NICS), *Final Report on the Impact Assessment of the Silicon Tetrachloride Release Accident at OCI Co., Ltd, Gunsan* (2015).
2. National Institute of Chemical Safety (NICS), *Key Info Guide for Accident Preparedness Substances* (2022).
3. Health and Safety Executive (HSE), *Gas Release at the Bulk Terminals Complex, Chicago — Case Study*, <https://www.hse.gov.uk/comah/sragtech/casechicago74.htm>.
4. ARIA (Analysis, Research and Information on Accident), France, <https://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/?lang=en>.

5. Kapias, T. and Griffiths, R. F., “Accidental Releases of Titanium Tetrachloride ($TiCl_4$) in the Context of Major Hazards – Spill Behavior Using REACTPOOL,” *J. Hazard. Mater.*, **A119**, 41-52 (2005).
6. Kapias, T., Griffiths, R. F. and Stefanidis, C., “REACTPOOL: A Code Implementing a New Multi-Compound Pool Model that Accounts for Chemical Reactions and Changing Composition for Spills of Water Reactive Chemicals,” *J. Hazard. Mater.*, **A81**, 1-18(2001).
7. Kapias, T., Griffiths, R. F. and Stefanidis, C., “Spill Behaviour Using REACTPOOL – Part II. Results for Accidental Releases of Silicon Tetrachloride ($SiCl_4$),” *J. Hazard. Mater.*, **A81**, 209-222(2001).
8. Roy, P. K., Bhatt, A. and Rajagopal, C., “Quantitative Risk Assessment for Accidental Release of Titanium Tetrachloride in a Titanium Sponge Production Plant,” *J. Hazard. Mater.*, **A102**, 167-186(2003).
9. Fernie, D., Ramskill, N. and Atkinson, G., *Water Reactive Materials – Incorporation into Safety and Environmental Risk Assessments*, IChemE(2004).
10. Zhang, J., Chem, G., Reniers, G. and Zhang, Q., “Numerical Investigation on Three-Dimensional Dispersion and Hazard Characteristics of Silicon Tetrachloride Leakage in the Atmosphere,” *J. Hazard. Mater.*, **288**, 1-16(2015).
11. Jeon, B. H. and Kim, H. S., “A Study on the Derivation Method of Damage Range to Determine Reaction in Trichlorosilane Leak Accident,” *J. Korean Soc. Hazard Mitig.*, **21**(1), 291-300(2021).
12. Jeon, B. H., Kim, H.S., Park, J. H. and Lee, S. M., “A Study on Improvement Plan for Selecting Boundary Area to Respond to Chemical Accidents and Terrorism,” *J. Korea Acad.-Ind. Coop. Soc.*, **21**(8), 60-66(2020).
13. Titanium Dioxide Manufacturers Association (TDMA), *Safety Advice for Storage and Handling of Anhydrous $TiCl_4$* , 9th ed. (2017).
14. International Association of Oil & Gas Producers (IOGP), *Process Release Frequencies, Report 434-01* (2019).
15. KOSHA *Guide P-107-2020: Technical Guidelines for Selection of Worst-Case and Alternative Accident Scenarios*, Korea Occupational Safety and Health Agency (2020).
16. U.S. Environmental Protection Agency (EPA), *Risk Management Program Guidance for Offsite Consequence Analysis* (2009).
17. The Chlorine Institute, *PPE for Chlor-Alkali Chemicals*, 6th ed. (2015).

Authors

Donghyun Kim: Graduate Student, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Chonnam National University, Yeosu, Jeonnam 59626, Korea; E-mail: dhkim83@lgchem.com

Hun-Soo Byun: Professor, Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Chonnam National University, Yeosu, Jeonnam 59626, Korea; E-mail: hsbyun@jnu.ac.kr