

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



Poly-Si 사용 공정 내 발생 스케일의 물리적 위험성 평가

2014년도 화학물질 물리적 위험성평가 보고서

산업안전보건연구원 화학물질센터

Poly-Si 제조공정 내 발생 스케일의 물리적 위험성 평가

요 약 문

폴리실리콘은 규석을 정제해 고순도로 만든 제품으로 반도체 및 태양전지의 핵심소재로 사용되며, 제조공정은 원료 및 제조설비에 따라서 조금씩 차이가 있으나 실란 등 반응성이 높은 화학물질을 사용하기 때문에 누출 및 화재폭발 등의 재해발생 위험성이 높다. 본 평가보고서에서는 다양한 평가 장비를 활용하여 2014년 전남 여수소재 폴리실리콘 제조공장의 유지보수 기간에 발생한 화재사고의 기인물로 추정되는 스케일의 물리적 위험성을 평가하였다.

스케일에 대한 기본특성을 분석하기 위하여 GC, IC 등의 정밀분석기기를 이용한 성분 분석결과, 폭발성 혼합기를 형성할 수 있는 휘발성 유기물질은 존재하지 않았으나, 물과의 반응에 의해 발생한 것으로 추정되는 염화수소를 확인하였다. 그리고 입도분석결과에서는 수평균/체적평균 입도의 차이가 큰 다분산성 입도분포를 보였으며, 두 결과 모두 일반적인 금속분진의 분진폭발 위험성 한계 입도인 $100 \mu\text{m}$ 이하의 결과를 보임으로써 해당 스케일이 건조 상태에서 부유할 경우에는 분진폭발의 가능성이 있는 것으로 평가되었다.

DSC 및 TGA를 이용하여 저온 건조 처리된 스케일의 열적안정성을 평가한 결과, 산화성 및 불활성 분위기에서 주목할 만한 발열현상이 관측되지는 않았으며, 상대적으로 열적으로는 안정한 것으로 평가되었다. 그리고 기계적 충격에 의한 잠재적 폭발성 위험성을 평가하기 위해서 수행된 마찰감도 및 낙추감도평가에서는 상반된 결과가 도출되었는데, 마찰감도에서는 화약류 성능시험 기준 “4급”에 해당하는 감도를 보였으나, 낙추감도는 임계에 너지 이상에서 감도가 없는 것으로 평가되었다.

정밀열량측정장치를 이용한 물반응성 평가에서는 NFPA에서 규정하고 있는 판정기준에 의한 “물과의 급격한 반응성”은 없는 것으로 관측되었으나, 다양한 혼합비에서 지속적인 발열이 관측되었기 때문에 물과의 반응성이 완전히 없다고 할 수는 없다. 이러한 결과는 상등액에 대한 정성분석 결과에서 보이는 것처럼 시간에 따른 pH 증가 및 염화수소 농도의 증가와 일치하였다.

이상의 결과로부터 폴리실리콘 제조공정에서 발생한 스케일에 대한 물리적 위험성 평가 결과, 제한된 시료량을 이용하여 분진폭발의 특성을 직접적으로 평가할 수 없었으나 마찰감도 시험결과에서 볼 수 있듯이 시료는 가연성 물질이며, 평균입경이 작기 때문에 분진폭

발의 발생 가능성을 확인할 수 있었다. 그러나 평가에 사용된 시료가 화재사고 발생 후에 채취되어 사고당시 설비 내에 존재했을 물질을 대표할 수 없는 본질적 한계와 장시간 습윤상태 보관에 의한 반응성의 감소 등을 고려한다면, 사고발생 당시에 스케일의 잠재적 위험성은 본 보고서에서 평가된 결과보다 높았을 것으로 추정된다. 따라서 폴리실리콘 제조 공정 내에서 유지보수작업의 일환으로써 스케일 제거를 위한 설비 개방을 실시하는 경우에는 살수에 의한 습윤 상태를 유지하여 부유분진의 발생을 최대한 억제하고, 이 과정에서 발생할 수 있는 염화수소 및 수소를 안전하게 제거하기 위한 방법과 작업 간 마찰 및 충돌에 의한 점화원의 발생을 최소화 하는 등 충분한 안전대책을 고려할 필요가 있다.

참고로 본 평가보고서의 부록 부분에는 해외에서 발생한 유사 공정의 폭발사고사례 관련 정보를 요약하여 수록하여, 본 평가 보고서 내용과 더불어 관련 공정에서 동종재해 방지에 도움이 되고자 한다.

중심어 : 폴리실리콘, 실리콘테트라클로라이드(STC), 디클로로실란(DCS), 트리클로로실란(TCS), 모노실란(MS), 낙추타격감도, 마찰감도, 물반응성

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 개요 및 목적	1
2. 평가범위 및 평가항목	5
II. 평가장비 및 방법	8
1. 성분분석	8
1) 가스크로마토그래피	8
2) 이온크로마토그래피	10
3) 유도결합플라즈마분석	12
2. 수소이온농도(pH) 분석	14
3. 입도분석(PSA)	15
4. 열중량분석	18
5. 시차주사열량분석	19
6. 낙추타격감도시험	21
7. 마찰감도시험	24
8. 시간압력시험	26
9. 물반응성시험	28
III. 결과 및 고찰	31
1. 성분분석	31
1) 가스크로마토그래피	31
2) 이온크로마토그래피 & pH 분석 결과	32
3) 유도결합플라즈마분석	32

2. 입도분석	33
3. 열중량분석	36
4. 시차주사열량분석	37
5. 낙추타격감도시험	38
6. 마찰감도시험	40
7. 시간압력시험	42
8. 물반응성시험	46
IV. 요약 및 결론	51
참고문헌	53
부록 : 해외 폴리실리콘 제조공정 폭발사고 사례	55

표 차 례

<표 1> 폴리실리콘 제조공정 취급 화학물질의 특성	4
<표 2> 물리적 위험성 평가를 위한 평가항목 및 방법	7
<표 3> 가스크로마토그래피 검출기의 종류	8
<표 4> TGA 사양	19
<표 5> DSC measuring cell 사양	20
<표 6> 낙추타격시험의 규격별 비교	22
<표 7> 낙추타격시험의 폭발/불폭발 판정기준	23
<표 8> KS M 4802-4.2.1에 따른 낙추감도 등급표	23
<표 9> 마찰감도 시험기의 추와 하중(N)의 관계	25
<표 10> 마찰감도 폭발/불폭발의 판정기준	26
<표 11> 마찰감도 등급표	26
<표 12> NFPA의 물반응성 판정기준	30
<표 13> 가스크로마토그래피 분석결과	31
<표 14> IC 및 pH 분석결과	32
<표 15> 스케일에 대한 ICP 분석결과	33
<표 16> 스케일에 대한 입도분석결과	34
<표 17> 스케일에 대한 마찰감도 평가결과	40
<표 18> 스케일에 대한 시간압력 시험결과	42
<표 19> 스케일에 대한 물반응성 실험조건 및 결과	47
<표 20> 폴리실리콘 제조공정 원료의 혼합위험성 예측	49

그림 차례

[그림 1] 폴리실리콘 제조공정 개요	2
[그림 2] 폴리실리콘 제조공정에서 대표적인 화학반응	3
[그림 3] 평가대상 시료의 채취장소 및 의뢰 시 형태	5
[그림 4] 장기간 보존 시 시료 내 기포발생 현상	6
[그림 5] GC/MS 구성	9
[그림 6] 이온크로마토그래피 분석장비	11
[그림 7] 유도결합 플라즈마 발광광도분석기	13
[그림 8] 수소이온농도 측정기	15
[그림 9] 입도분석 장치	16
[그림 10] 열중량분석(TGA) 장치	18
[그림 11] 시차주사열량분석(DSC) 장치	20
[그림 12] 낙추타격감도 시험기	22
[그림 13] 마찰감도 시험기	24
[그림 14] 시간압력 시험기	27
[그림 15] 정밀열량측정장치(C-80)	29
[그림 16] 격막혼합셀의 구조 및 해체도	30
[그림 17] 스케일의 입도분석결과 : 체적평균	34
[그림 18] 스케일의 입도분석결과 : 수평균	35
[그림 19] 스케일의 열중량분석결과 : 산화성 분위기	36
[그림 20] 스케일의 열중량분석결과 : 불활성 분위기, 질량분석결과 포함 ..	37
[그림 21] 스케일의 DSC 분석결과 : 산화성/불활성 분위기	38
[그림 22] KS M 4802에 의한 스케일의 충격감도 시험	38
[그림 23] NF T 20-038에 의한 스케일의 충격감도시험	39
[그림 24] 저온 건조 스케일의 마찰감도 시험결과	41
[그림 25] 벤조일 퍼옥사이드의 시간압력 시험결과(투입량=0.86 g)	43

[그림 26] 저온 건조처리 스케일의 시간압력 시험결과(투입량=0.566 g)	43
[그림 27] 저온 건조처리 스케일의 시간압력 시험결과(투입량=1.02 g)	44
[그림 28] 저온 건조처리 스케일의 시간압력 시험결과(투입량=1.56 g)	44
[그림 29] 저온 건조처리 스케일의 시간압력 시험결과(투입량=2.08g)	45
[그림 30] 저온 건조처리 스케일의 시간압력 시험결과(투입량=4.9g)	45
[그림 31] 혼합위험성 평가를 위한 C-80 실험조건	46
[그림 32] C-80을 이용한 스케일의 물반응성 평가 : Case 1	48
[그림 33] C-80을 이용한 스케일의 물반응성 평가 : Case 2	48
[그림 34] C-80을 이용한 스케일의 물반응성 평가 : Case 3	49

I. 서론

1. 개요 및 목적

1) 재해 발생 개요

2014년 5월 전남 여수시 소재 폴리실리콘 제조공장에서 열교환기의 유지보수를 실시하는 과정에서 화재가 발생하여 근로자 4명이 화상을 입는 재해가 발생하였다. 해당 열교환기는 폴리실리콘의 원료인 트리클로로실란(TCS : Trichlorosilane)을 제조하는 TCS합성공정의 반응기 전단에서 열매체유를 이용하여 TCS의 원료 중에 하나인 액상의 실리콘테트라클로라이드(STC : Silicon Tetrachloride)를 기화시키는 목적으로 사용되었다. 증발기로 사용된 열교환기에서 STC는 동체측에서 증발되어 반응기로 투입되며, STC 액체가 접촉하는 튜브 외측에는 장시간 운전 시 금속성의 스케일이 발생하며 이를 제거하기 위한 주기적인 유지보수가 요구되는 것으로 알려져 있다. 동 재해를 조사한 안전보건공단의 사고조사 보고서¹⁾에 의하면 열교환기 동체로부터 튜브다발을 일부 분리한 후, 추가 작업을 수행하는 과정에서 분리된 튜브다발의 하부에서 불꽃이 튀면서 화재가 발생하고 이후 금속 오염물질의 덩어리가 불이 붙은 상태에서 비산되어 주변에서 작업 중인 근로자가 피해를 입었으며, 발생한 화재는 확대되지 않고 옥내소화전을 이용하여 자체 소화된 것으로 조사되었다.

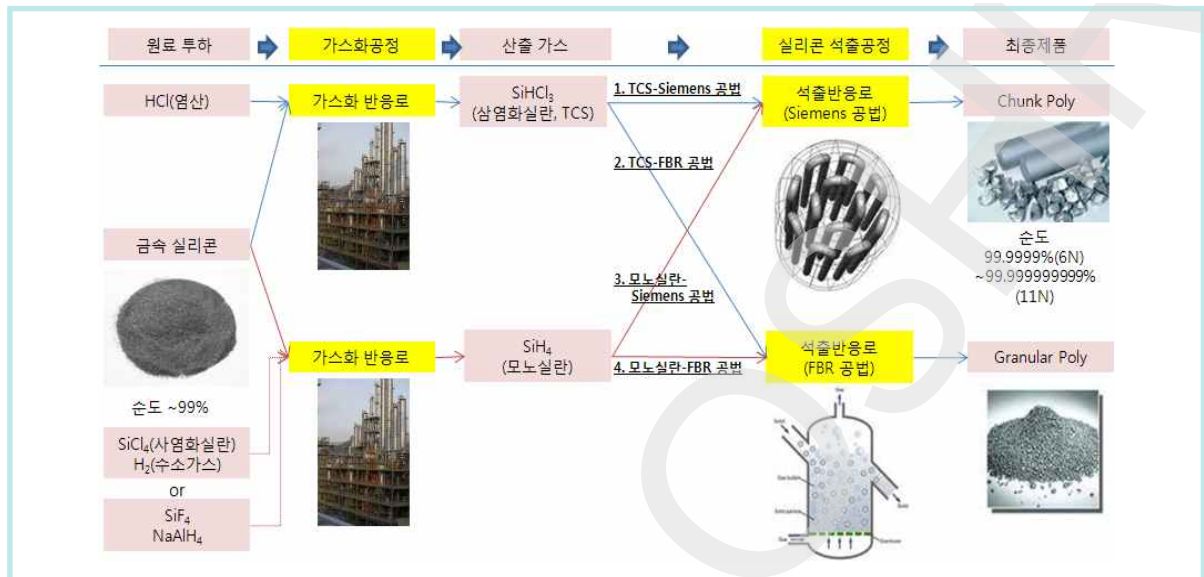
2) 폴리실리콘 제조공정 개요 및 관련 화학물질

(1) 폴리실리콘 제조공정 개요

폴리실리콘은 규석(SiO_2)을 정제해 고순도로 만든 제품으로 반도체 및 태양전지 등의 핵심소재로 사용되는데 제조 공정에 따라서 덩어리부터 알갱이 등의 다양한 형태의 제품으로 생산된다. 최종 제품의 순도에 따라서 6 N(99.9999 %)급의 폴리실리콘은 태양전지 제조용으로 사용되며, 11 N 이상은 반도체용으로 사용된다. 일반적인 폴리실리콘 제조공정은 금속 실리콘(MG-Si : Metallurgical Grade-Silicon)을 주원료로 하는 가스화공정과 생산된 가스를 이용하여 폴리실리콘을 제조하는 석출 공정 그리고 전체공정의 고효율을 위한 미반응 물질들의 분리/회수하여 재사용하는

1) 한국산업안전보건공단 화재사고 조사의견서 “2014-62-41-001”

공정으로 구성된다. 폴리실리콘 제조공정은 석출방법(혹은 반응기 형태) 및 원료가스의 종류에 따라서 4가지로 구분할 수 있는데, [그림 1]은 현재 상용화되어 운전 중인 대표적인 폴리실리콘 공정을 구분하여 나타낸 것이다.

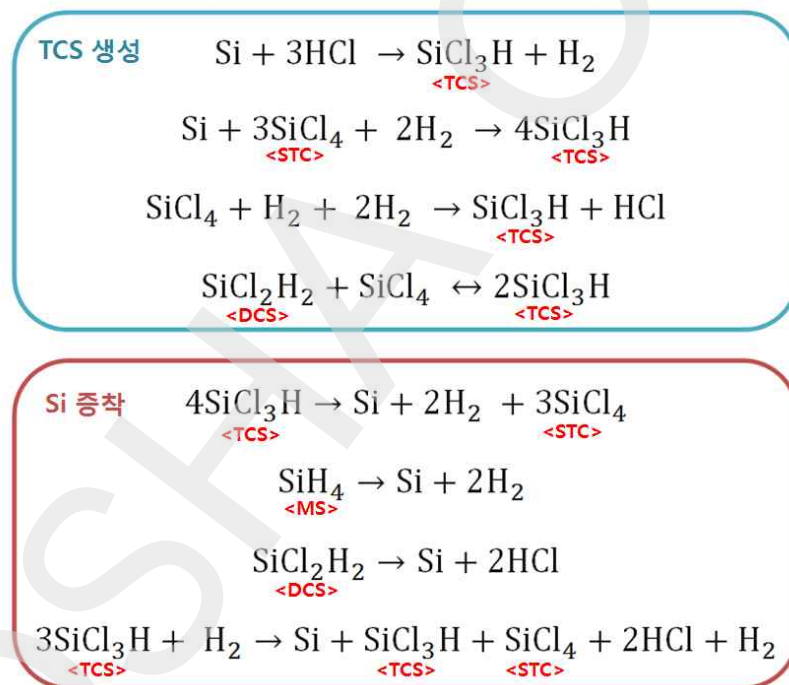


[그림 1] 폴리실리콘 제조공정의 개요

석출반응기에 투입되는 원료에 따라서 TCS(trichlorosilane)와 MS(monosilane)로 구분되고 운전방식에 따라서 배치형(Siemens사의 Bell-Jar Rxr)과 연속형(FBR : Fluidized Bed Rxr)으로 구분되는데 이것이 서로 교차되어 4 가지 형태의 공정을 구성할 수 있다. 배치형 반응기는 가열한 실리콘 봉 표면에 입자를 석출/성장시키는 원리를 이용하는 것으로 메이저 업체에서 입증된 방법으로 고순도의 제품을 얻을 수 있지만 비연속 공정으로 생산효율이 저하되고 FBR에 비해 전력소모가 많은 단점이 있다. 반면에 연속형 반응기는 유동중인 입자표면에 실리콘 입자를 석출/성장시키는 방법으로 연속 대량생산이 가능하고, 전력소모가 상대적으로 낮으나 고순도의 제품 생산이 어려운 단점이 있다. MS가스를 사용하는 공정은 반응온도가 상대적으로 낮은 장점이 있으나 석출공정에 과다한 분말의 생성과 자연발화성 MS의 누출 및 관리를 위한 설계상의 단점이 있다. TCS를 사용하는 공정은 MS공정과 비교하여 석출온도가 높고 전환율이 비교적 낮지만 고압운전에 의한 생산속도 상승과 파우더 생성이 거의 없는 장점이 있는 것으로 알려져 있다.

(2) 폴리실리콘 제조관련 화학물질

폴리실리콘 제조공정은 [그림 1]에서 살펴본 바와 같이 증류에 의한 고도정제공정을 제외하고 3개의 큰 단위공정으로 이루어지며, 이때 각 공정에서 발생하는 반응의 개략적인 메커니즘을 [그림 2]에 나타내었다. 석출공정의 원료가 되는 TCS는 주원료인 실리콘과 염화수소 혹은 수소를 이용하여 합성하거나, 모노실란(MS)과 수소에 의해 합성된다. 최종 산물인 폴리실리콘은 이렇게 합성된 TCS를 요구되는 순도까지 정제시킨 후에 화학증착(CVD : Chemical Vapor Deposition)방법에 의해서 생산된다. 이러한 합성과 증착과정에서 미반응되거나 부산물로 발생하는 STC, DCS, TCS, 염화수소 및 수소는 각 단계에서 적절한 방법에 의해서 회수되어 재사용된다. 폴리실리콘을 제조하는 과정에는 취급되는 화학물질 중 염화수소와 수소를 제외한 물질들의 정보를 요약하여 <표 1>에 나타내었다.



[그림 2] 폴리실리콘 제조공정에서 대표적인 화학반응

<표 1> 폴리실리콘 제조공정 취급 화학물질의 특성

물질명 (기호)	CAS No.	기본특성	화재폭발특성 및 잠재위험성
Si	7440-21-3	- 고체 - M.W(28.1) - S.G(2.33) - B.P(2355°C) - 순도(95~99%), - insoluble(water)	- NFPA code : data없음 - 마찰, 열, 스파크, 불꽃에 의해 발화가능, 소화가 어려움, 분진폭발 위험, 강한 환원제, 화학적 용도 - MG-Si 조성(Si=99%, Al=Max.4%, Fe=Max.2%, Ca=Max.1%) - Poly-Si 조성(Si=11/9, C<0.5ppm, Fe<0.4ppb, Cr<0.05ppb, Zr<0.2ppb, 기타금속<0.02ppb)
STC	10026-04-7	- 액체 - M.W(169.9) - S.G(1.48) - B.P(57.65°C) - P_vap(25.9 kPa) - W/R	- NFPA 지수 : H=3, F=0, R=2 - 공기중 수분과 반응하여 구름형태 염화수소 에어로졸 형성 - 공기중 수분과 반응하여 수소 발생가능
TCS	10025-78-2	- 액체 - M.W(135.45) - S.G(1.34) - B.P(31.8°C) - 가수분해 - P_vap(65.8kPa) - F.P(-27°C/-50°C) - EL(1.2~90.5) - AIT(185°C/104°C)	- NFPA 지수 : H=3, F=4, R=2 - 공기중에서 자연발화 가능, 물과 폭발적으로 반응하여 인화성(H₂), 부식성(HCl) 가스생성, - 상온/상압에서 빨리/완전히 기화됨 - 기체가 공기보다 무거워 먼거리를 이동하여 원거리 화재발생 가능
DCS	4109-96-0	- 가스 - M.W(101) - S.G(1.22) - B.P(8°C) - P_vap(163.6kPa) - F.P(-28°C(c.c)) - EL(4.1~99) - AIT(41~47or55°C) - W/R	- NFPA 지수 : H=4, F=4, R=2 - 물과 격렬/급격하게 반응 - 습기와 접촉하면 부식성이 급격히 증가하고, 자연발화성 가스 발생가능 - 최근Data는 흔히 사용되는 상온에서 자연발화 되지 않는 것으로 알려져 있으나, 극인화성가스로 취급해야함
MS	7803-62-5	- 가스 - M.W(32.12) - S.G(1.34) - B.P(-112°C) - F.P(극인화성가스) - EL(1.37~100)	- NFPA 지수 : H=1, F=4, R=3 - 공기와 접촉하여 자연발화, 강한환원제, 420°C 이상에서 Si와 수소로 분해, KOH수용액 및 할로겐과 반응, 불활성가스(N₂,Ar)에 희석되어 공기중에 노출되면 순수MS 보다 더쉽게 발화(N₂에 1%MS 혼합물도 공기중에 노출되면 발화됨),물과 서서히 반응하여 수산화물과 수소발생 - 미량의 할로겐과 반응하여 급격한 폭발 발생가능

※ M.W(분자량), S.G(비중), B.P(끓는점), F.P(인화점), EL(폭발범위), AIT(자연발화점), W/R(물반응성)

3) 위험성 평가 목적

본 보고서는 폴리실리콘 제조공정의 화재사고 발생 설비로부터 채취한 스케일의 기본적인 특성 및 물리적 위험성을 평가하여 해당 물질이 화재사고의 기인물질로 작용했을 가능성을 조사하고, 최근에 발생한 유사 공정의 폭발사고 사례와 관련된 정보를 제공함으로써 동종재해 발생을 예방하는데 도움을 주는데 그 목적이 있다.

2. 평가범위 및 평가항목

1) 평가대상 시료의 특징 및 제한점

본 위험성평가의 대상이 되는 시료는 사고발생 공정에서 STC 증발기로 사용된 열교환기의 튜브 표면에 발생한 스케일로써, 사고발생 사업장에서 화재를 자체진압한 후에 채취해서 물에 침적된 상태로 의뢰되었다. 시료를 채취한 사고설비와 당 센터에 의뢰당시 시료의 상태를 [그림 3]에 나타내었다.



(a) 시료 채취 장소(열교환기 튜브다발)

(b) 의뢰 시 시료 형태

[그림 3] 평가대상 시료의 채취장소 및 의뢰 시 형태

그림에서 볼 수 있는바와 같이 의뢰된 시료는 다양한 크기를 가지는 무정형의 고체로써 표면에 약간의 기포가 부착되어 있었으며, 약간의 움직임에도 시료내 작은 입자의 분산에 의해서 시료 상부 액체 부위가 불투명해졌다. 그리고 시료를 물에 침적한 상태로 보관하는 과정에서 [그림 4]에서 보는 바와 같이 고체 표면에 부착되는 기포의 양과 크기가 증가하였다. 이는 시료와 물의 지속적인 반응에 의한 가스의 발생이나 사고 설비 내에서 장시간 누적되어 발생한 스케일 내부에 존재하는 난용성 가스가 이탈하는 것으로 추정된다.



[그림 4] 장시간 보존 시 시료 내 기포발생 현상

본 위험성평가의 대상 시료는 금속실리콘 계열의 스케일로 추정되는데, MG-Si는 <표 1>에서 살펴본 바와 같이 그 자체로도 분진폭발의 위험성이 있으며, 불순물로 존재하는 알루미늄 등의 금속들도 물반응성을 포함하여 다양한 물리적 위험성이 있다. 그러나 의뢰된 시료는 순수한 MG-Si라고 할 수 없고, 화재발생 후 자체 소화전에 의해서 진압이 종료된 후에 채취되어 물에 침적된 상태로 의뢰되었다. 따라서 본 평가에서 다루는 시료가 사고발생 당시 설비 내부에 존재했던 시료를 대변한다고 할 수 없으며, 또한 최종 평가결과로 나타나는 시료의 물리적 위험성이 사고 당시 설비 내 존재했던 스케일이 가지는 물리적 위험성과 동일하다고 할 수 없다.

2) 평가항목

본 평가에서는 의뢰된 시료에서 발생하는 가스 등 시료 및 보관 상등액 내 미지성분의 분석을 실시하고, 열적안정성과 기계적 민감도 등 설비 해체과정에서 의뢰된 시료가 화재의 기인물로 작용했을 가능성을 평가하였다. 이를 위해서 수행된 평가항목 및 방법을 요약하여 <표 2>에 나타내었다. 먼저 기본적인 특성 분석을 위하여 상등액 및 스케일에 대한 GC, IC, ICP 등 정성분석을 실시하고, 입도분석을 실시하여 침적 스케일내 존재하는 미세 입자의 크기를 분석하였다.

기본적인 특성 분석은 시료에 건조 등과 같은 별도의 가공을 하지 않고 의뢰된 형태로 실시하였다. 그러나 열적안전성 및 기계적 민감도 등 물리적 위험성과 직접적으로 관련이 있는 항목은 그 평가방법의 특성으로 인하여 사전에 여과 및 건조 등의 전처리를 실시하였다.

<표 2> 물리적 위험성평가를 위한 평가항목 및 방법

평가항목	시험방법	비고
정성분석	GC, IC, ICP	시료 및 상등액 내 미지성분 분석
수소이온농도 (pH)	KS M 0011 : 2013	침적액에 대한 수소이온농도 분석 (HCl 가스 발생 검증)
입도분석	KS L 1614 : 2001	레이저 회절/산란법에 의한 습식입도분석
열중량분석 (TGA)	ASTM E 2550-11	산화성/불활성 분위기에서 시료의 열적 안정성 평가
시차주사열량분석 (DSC)	ASTM E 537-12	
낙추감도시험 (BAM Fall-Hammer)	KS M 4802-4.2.1 : 2006	화약류 성능시험에 의한 충격감도 시험
	NF T 20-038 : 1985	UN TDG에 의한 충격감도 시험
마찰감도시험 (BAM Friction)	KS M 4802-4.2.3 : 2006	화약류 성능시험에 의한 마찰감도 시험
시간압력시험 (Time-pressure test)	UN TDG 12.6.1	점화원에 의한 착화여부 및 착화 후 폭연전달성 평가
물반응성 시험	NFPA 704(1996)	시료와 물의 1:1 혼합에 의한 반응성평가

II. 평가장비 및 방법

1. 성분분석

1) 가스크로마토그래피(GC : Gas chromatography)

GC는 적당한 방법으로 전처리한 시료를 운반가스에 의하여 크로마토관 내에 전개시켜 분리되는 각 성분의 크로마토그램을 이용하여 목적 성분을 분석하는 방법으로 일반적으로 유기화합물에 대한 정성(定性) 및 정량(定量)분석에 이용한다.

<표 3> 가스크로마토그래피 검출기의 종류

검출기 종류	구성
열전도도 검출기 (Thermal Conductivity Detector, TCD)	금속 필라멘트(Filament)또는 전기저항체(Thermister)를 검출소자(檢出素子)로 하여 금속판(Block)안에 들어 있는 본체와 여기에 안정된 직류전기를 공급하는 전원회로, 전류조절부, 신호검출 전기회로, 신호 감쇄부
수소염이온화검출기 (Flame Ionization Detector, FID)	수소염소노즐(Nozzle), 이온수집기(Ion Collector)와 함께 대극(對極) 및 배기구(排氣口)로 구성되는 본체와 이 전극 사이에 직류전압을 주어 흐르는 이온전류를 측정하기 위한 직류전압 변환회로, 감도조절부, 신호감쇄부 등으로 구성
전자포획형 검출기 (Electron Capture Detector, ECD)	전자 포획형 검출기는 방사선 동위원소(^{63}Ni 3H)로부터 방출되는 β 선이 운반가스를 전리하여 미소전류를 흘려보낼 때 시료중의 할로겐이나 산소와 같이 전자포획력이 강한 방법
불꽃광형 검출기 (Flame Photometric Detector, FPD)	불꽃광형 검출기 수소염에 의하여 시료성분을 연소시키고 이 때 발생하는 염광의 광도를 분광학적으로 측정하는 방법 운반가스와 조연가스의 혼합부, 수소공급구, 연소노즐, 광학필터, 광전자증배관 및 전원 등으로 구성
알칼리염 이온화검출기 (Flame Thermionic Detector, FTD)	수소염이온화검출기(FTD)에 알칼리 또는 알칼리토류 금속염의 튜브를 부착 운반가스와 수소가스의 혼합부, 조연가스 공급구, 연소노즐, 알칼리원, 알칼리원 가열기구, 전극 등으로 구성

분석 장비는 크게 시료도입부, 분리관, 검출기로 구성되며 성분의 양과 일정한 관계가 있는 전기신호로 변환시키는 검출계 및 기록계(또는 다른 데이터 처리장치)를 이용하여 분리된 각 성분에 대응하는 일련의 곡선 피크(peak)가 되는 크로마토그램(chromatogram)을 얻게 된다. 일반적으로 GC에서는 사용목적에 따라서 <표 3>과 같은 다양한 종류의 검출기를 사용할 수 있다. GC/MS에서 MS는 Mass Spectrometer를 의미하며, 질량분석기로 해석할 수 있다. 또는 MSD라고도 하는데 Mass Selective Detector, 즉 질량 선택적 검출기라고도 하는데, GC에 연결되는 FID/ECD 같은 검출기의 한 종류라기보다는, 하나의 독립된 분석기기라고 볼 수 있다. 일반 검출기와 달리 MS는 미지시료 중에 포함된 화학물질의 정성분석이 가능한 것이 가장 큰 특징이다. [그림 5]은 본 평가에서 사용한 GC/MS 장비를 나타낸다.

가) 평가장비

- 장비명 : Agilent 6890 N Network GC system
/5973 MS detector
- 제작사 : Agilent社(미국)



[그림 5] GC/MS 구성

- 장비 구성

장비는 크게 GC, MS, Head space sampler로 구성되며 Head space sampler에서 사전 처리된 시료가 GC의 시료주입구로 이송되어 RT(Retention time)에 따라서 분리된 후 정성분석을 위하여 MS로 이동된다. MS는 시료주입부, 이온 발생원, 질량에 따른 분리기, 검출기, 진공장치, 컴퓨터로 구성. MS는 GC와 별

도로 분리되어 있으며 컬럼으로 연결되고, 컬럼에서 분리된 분자는 진공상태의 MS에서 이온화되어 분자구조가 깨지는데, 이때 발생하는 각 물질의 고유한 질량 스펙트럼(mass spectrum)을 분석

나) 평가방법

- GC/MS 분석조건

구 분	분 석 조 건
System	
Gas chromatography	Agilent 6890 N
Detector	Agilent 5973N MSD (mass selective detector)
Capillary column	HP-1 (0.32 mm×1.8 μm×30 m)
Operating condition	
Injection mode	Split (20:1)
Injection volume	1.0ul
Injection temperature	250 °C
Sourcetemperature	290 °C
Oven temperature program.	40°Cto250°Cramp
Carrier gas	He 1.2 mL/min
Electric energy	70 eV
Resulting EM voltage	1388
Databaseforsearching	Wiley 138 Library

2) 이온크로마토그래피(IC : Ionchromatography)

IC는 액체시료를 이온교환컬럼에 고압으로 전개시켜 분리되는 각 성분의 크로마토그램을 작성하여 분석하는 고속액체크로마토그래피(HPLC : High pressure liquid chromatography))의 일종으로 시료중 음이온(F⁻, Cl⁻, Br⁻ 등)의 정성 및 정량분석에 이용된다.



[그림 6] 이온크로마토그래피 분석장비

시료용액은 용리액에 의해 이온 컬럼으로 이동되어지고, 이온의 친화도의 차이에 따라 이온들의 이동속도가 달라져 각 이온별 분리가 일어난다. 용리액은 펌프에 의해서 이온크로마토그래피 안으로 흐르게 되고 시료 주입부로 들어온 시료는 용리액에 밀려서 이온 컬럼으로 이동되어진다. 이온컬럼내에서 이온의 친화도에 따라 이온의 이동속도에 분리가 일어난 후 컬럼을 나간 시료와 용리액은 서프레스(suppressor)를 통과하게 된다. 서프레스는 용리액의 전도도를 낮추고, 시료의 전도도를 높여서 이온의 검출을 용이하게 만든다. 서프레스를 통과한 시료는 전도도 검출기로 이동해 전도도가 검출된다. 전도도는 컴퓨터나 적분기(integrator)에 연결되어서 화면이나 용지에 일정시간의 최대값을 가진 면적으로 표현된다. 최대값이 나타나는 시간을 통해 이온의 성분을 확인하고 이온의 농도는 전도도가 각 이온의 농도에 비례하므로 각 최대값이 차지하는 면적을 이용해서 측정한다. [그림 6]에 본 평가에서 사용한 IC 장비를 나타내었다.

가) 평가장비

- 장비명 : IC, ED50
- 제작사 : DIONEX社(미국)
- 장비구성 : Autosampler, 서프레스, detector(전도도), pump, DAQ+controller

나) 평가방법

- 상세분석 조건

구 분	분 석 조 건
Injection volume	20 μ L
Column	Ion pac AS14 4*250mm AG14 4*50mm
Eluant	1.0 mM NaHCO ₃ /3.5mM Na ₂ CO ₃
Eluant flow rate	1.2 mL/min
Temperature compensation	1.7
SRS current	50 mA

3) 유도결합 플라즈마(ICP:Inductively Coupled Plasma) 분석

유도결합 플라즈마 분석은 전자(電子)의 여기(勵起, excitation)원으로 유도결합플라즈마(ICP)를 사용하는 무기원소 분석법 중에 하나이며, 여기된 이온을 직접 질량분석계에 도입하는 방법(ICP-MS)과 여기된 원자/이온이 기저상태(ground state)로 돌아가면서 발생하는 빛을 관측하는 방법(ICP-OES)으로 구분된다. ICP는 3개의 동심원을 갖는 석영관과 토치의 상단에 위치하여 그 주위를 2~3회 감싸고 있는 유도코일에 의해 생성되는데, 유도코일에 고주파의 전류가 흘러 표피효과²⁾에 의해 구리관에 고주파를 흘리면 외부에만 열이 가해지고 자장과 전장이 유도된다. 유도코일에 의해 유도된 전자장하에서 토치의 바깥관에 냉각기체를 통과시키고 유도코일 하단에 설치된 테슬라(tesla) 코일에 의해 스파크를 일으키면 중성상태의 아르곤 가스는 순간적인 방전에 의해 아르곤 이온과 전자를 생성한다. 이때 생성된 전자를 씨드(seed)전자라고 하며 일단 생성된 전자는 유도된 전자장 하에서 계속적인 에너지를 받으면서 플라즈마 본체에 확산되어 ICP가 유지된다.

ICP법은 비교적 불순물 간섭이 작아 시료의 사전처리가 거의 필요치 않다. 분석시료가 정제된 물, 공업용수, 폐수 등과 같이 수용액인 경우는 사전처리 없이도 극미량 원소의 분석이 가능하다. 그러나 필요에 따라 증발 농축법, 용매 추출법등으로 농축과정을 거친 후 분석에 이용하는 경우도 있다. ICP로써 고체 시료를 분석할 때는 먼저 용액으로 만들어야 한다. 산에 잘 녹는 금속류는 비교적 물리적 방해가 적은 염산이나 질산으로 처리하는 것

2) 표피효과(skin effect) : 교류가 흐르고 있는 도선의 단면을 생각하면 전류는 고르게 흐르지 않고 중심부일수록 자속 쇄교수가 크기 때문에 전류 밀도가 작고, 전류는 주변부에 많이 흐르는데, 이를 표피 효과라 함.

이 좋다. 산에 잘 녹지 않는 요업 재료나 광석 등은 알칼리 용융의 단계를 거쳐 처리한다. 본 평가에서 사용한 분석 장비를 [그림 7]에 나타내었다.



[그림 7] 유도결합 플라즈마 발광광도분석기

가) 평가장비

- 장비명 : ICP-OES (Optima-4300 DV)
- 제작사 : Perkin Elmer社(미국)
- 장비구성 : 시료도입부, 고주파전원부, 광원부, 분광부, 측광부
 - ① 시료도입부 : 분무기(Nebulizer) 및 챔버로 이루어져 있으며 시료용액을 흡입하여 에어로졸 상태로 플라즈마에 도입.
 - ② 고주파 전원부 : 현재 널리 사용되는 고주파 전원은 수정발진식의 27.13 MHz로 1-3 kW의 출력, 수용액 시료의 경우 보통 1-1.5 kW가 사용되나, 유기 용매의 경우에는 2 kW정도 사용.
 - ③ 광원부 : 광원은 유도결합플라즈마 그 자체로, 도너츠형의 플라즈마 중심부에 도입되어 6000-8000 °C의 고온에서 가열 여기되고 발광.
 - ④ 분광부 및 측광부 : 스펙트럼을 선택적으로 분리하기 위해서는 분해능이 우수한 회절격자가 많이 사용, 기능에 따라 단색화 분광기와 다색화 분광기로 구분.

나) 평가방법

- 분석대상 물질을 회화용액(질산과 과염소산을 부피비로 4:1로 혼합하여

조제)을 이용하여 전처리 실시

- 표준용액과 비교하여 시료내 미지 물질의 성분 및 함량분석
- 상세분석 조건

구 분	분 석 조 건
Plasma flow	15 L/min
Gas flow	0.2 L/min
Spray flow	0.8 L/min
Plasma source stabilization	15 sec
Electromagnetic power	1300 W
Detector	CCD(Charge-coupled device) detector

2. 수소이온농도(pH) 분석

pH는 수소이온(H^+)의 농도를 나타내므로 pH meter는 이들 전극을 pH를 측정하고자 하는 시료 용액 속에 담갔을 때, 전극 사이에 생기는 전위차(Potential)에 의하여 전류를 증폭시켜 밀리암페로 측정하는 원리를 이용한 장치로서 이 전류의 세기가 Nernst equation식에 따라 용액의 pH에 정비례하도록 만들어져 있다. pH 측정을 위해서는 Measuring electrode와 Reference electrode가 필요하며, 용액 중에 이 두 개의 electrode를 삽입하여 전지(電池)를 형성하고, 이에 따라 나타나는 전위차를 측정하여 Nernst equation 식에 따라 이 값을 pH로 나타내도록 한다.

가) 평가장비

- 장비명 : pH meter (Model : S47K)
- 제작사 : METTLER TOLEDO社(스위스)
- 장비구성 : Electrode, Temperature probe, printer



[그림 8] 수소이온농도 측정기

나) 평가방법

- 관련 규격 : KS M 0011(2013) (수용액의 pH 측정방법)
- 시료의 pH를 분석하기에 앞서 표준용액(pH가 4.01, 7, 9.21인 buffer)을 이용하여 영점(zero point) 및 구배(slope) 교정 수행
- 측정하고자 하는 시료에 전극을 담그고 지시창에 pH가 변화가 없을 때까지 기다렸다가 안정화된 값을 기록
- pH는 온도에 따라 변화되며 다음 식에 의해서 보정

$$E = E_0 - 0.198T \Delta \text{pH}$$

ΔpH : inner buffer 와 measured solution 간의 pH의 차

- 지시값이 모두 ± 0.02 범위 내에 있어야 하며 벗어날 경우 영점 및 구배 교정을 통한 전극 검사 및 세척을 실시한 후 재시험

3. 입도분석(Particle Size Analysis)

입도를 측정하는 방법에는 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 입도를 직접 측정하는 방법과 분체 입자의 여러 가지 물리화학적인 현상을 측정하여 입도를 간접적으로 결정하는 방법이다. 간접측정 방법으로 결정된 입도는 실제 입도를 나타내지 않기 때문에 상당입도(Equivalent size)라고 할수 있다. 입도분석에는 광학현미경 또는 전자현미경을 사용하여

입자를 직접 관찰하여 측정하는 현미경법, 분말을 특정한 크기를 가진 일련의 체(sieve)에 통과시켜 측정하는 체가름법, 액체에 분산된 입자가 중력 또는 원심력으로 침강하는 것을 이용한 침강법, 전해질 용액에서 입자가 두 전극 사이를 통과 할 때 변하는 저항을 이용하는 전기적 감지법, 광 회절과 산란을 이용하는 레이저 회절 및 강도 요동법 등이 있다.



[그림 9] 입도분석 장치

레이저 회절을 이용한 입도측정원리는 다음과 같다. 입자에 광이 조사되면 회절, 투과, 흡수, 반사 등의 현상이 일어나며, 이 현상들은 빛의 파장, 편광, 입자와 주위 매체의 굴절률, 측정각도 등의 함수로써 설명된다. 적절한 용매에 분산된 입자에 레이저 광을 조사하면 입자가 광 파장보다 클때 입자에 의해 프라운호퍼 회절이 일어난다. 프라운호퍼 이론에 의하면 최소 회절이 일어나는 산란각은 $\sin\theta = 1.22\lambda/D$ 인 관계가 있는데, 파장 λ 인 레이저빔을 입자에 조사하면 θ 는 입자 직경 D 에만 의존한다. 입자가 작아질수록 첫번째 최소 회절의 각이 커진다. 이 경우 회절 강도는 입자의 크기 제곱에 비례하나 회절각은 입자크기에 반비례한다. 레이저 회절과 산란을 이용하는 입도분석장치에는 시료 후면과 측면에 장치된 수십개의 광검출기가 있어 회절/산란된 광의 강도를 감지하고, 광 세기의 분포가 컴퓨터로 입력되어 입자의 크기 분포를 측정한다.

레이저 회절을 이용한 입도측정은 조작이 간편하고, 측정시간이 짧은 장점이 있다. 또한 파인 세라믹, 전자재료, 금속 및 고분자재료, 안료, 잉크, 화장품, 식품 등의 다양한 분말의 입도분포 측정에 사용할 수 있기 때문에 이 장치를 입도분석에 주로 이용하고 있다. 그러나 입도 측정에는 입자의 밀도가 필요없지만 분산용매와 입자의 굴절률을 알아야 하므로 여러물질에 대한 굴절률 데이터를 이용해야하며, 입도측정 시에는 특히 시료의 분산상태가 중요하다.

가) 평가장비

- 장비명 : LS 13 320 Laser Diffraction Particle Size Analyzer
- 제작사 : Beckman Coulter社(미국)
- 장비구성 : 렌즈, 검출기 등이 내부에 장착된 본체와 습식 시료투입부로 구성.
- 측정범위 및 주의사항 : (0.04 ~ 1000) μm , 분산매 선택 시 시료가 녹지 않는 액체 선택.

나) 평가방법

- 관련 규격 : KS A ISO 11357-1
(입자 크기 분석-레이저 회절법-제1부 : 일반원리)
- 시료의 준비 : 굴절률을 알고 있는 분산용 액체에 분산시키며 필요할 경우 sonicator를 사용.
단, 시료의 1차 입자고 초음파에 의해 파쇄되는 경우는 sonicator 미사용
- 시험 순서 : S/W를 이용 세척, bubble 제거, blank 측정 등의 과정을 거친 후, 시료를 투입.
※ 투입 농도는 obscuration (8~12) % 이내
- 결과의 허용차 : 반복되는 시험의 재현성 및 반복성 허용차
→ 10 μm 이하의 시료

입도 평균값 ³⁾	최대허용편차
X ₁₀	5 %
X ₅₀	3 %
X ₉₀	5 %

3) X₁₀, X₅₀, X₉₀ : 각각 분석 대상 입자가 10%, 50%, 90% 누적되었을 때의 평균입도

4. 열중량 분석

열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때의 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(Chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서의 시료의 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 이를 통하여 시료의 열안정성, 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성비율 등을 알 수 있다. 또한 Mass spectrometer와 연결되어 TGA에서 발생한 가스는 MS로 주입되어 이온화된 후, mass spectrum을 통해 질량을 분석하여 해당 가스를 정성 분석할 수 있다.

가) 평가장비

- 장비명 : TGA/DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



(a) TGA



(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 10] 열중량분석(TGA) 장치

- 장비 구성 및 사양 : Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C 의 작동 범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성.

<표 4> TGA 사양

항 목	사양
온도 범위	(실온 ~ 1,100) °C
온도 정밀도	± 0.25 K
저울 측정 범위	≤1 g
Balance resolution	0.1 µg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 µℓ

나) 평가방법

- 관련 규격 : ASTM E 2550-11 (Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry)
- 적용대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같이 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 시험조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µℓ로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과 재현성에 영향 미침.
- 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 5 mg 분취하여 시료용기(알루미나)에 넣어 저울에 올려놓은 후, 질소 및 공기 분위기하에서 (5 ~ 10) °C/min의 승온속도에서 측정.

5. 시차주사열량분석

DSC(시차주사열량계)는 시료와 불활성 기준물질을 동일한 온도 프로그램에 따라 변화시키면서 온도와 시간의 함수로서 측정된 시료와 기준물질의 열유속차이(difference in heat flow)를 측정한다. 열유속(heat flow)은 전도된 전력(transmitted power)에 상응하며 와트(W)나 밀리ват트(mW)단위로 측정된다. 열유속이나 전도전력을 시간으로 미분하면 에너지량으로 환산되며 mW·s나 mJ로 표시된다. 전도된 에너지는 시료의 엔탈피 변화에 상응하며 시료가 에너지를 흡수하면 엔탈피 변화는 흡열이며 에너지를 방출하면 발열이라 한다. DSC는 엔탈피 변화와 전이에 의해 발생하는 열적 거동에 대한 다양한 정보를 제공

하며 비열, 열적 효과, 유리전이, 화학반응, 녹는점 거동 등과 같은 물리적 변화량을 구할 수 있다.

가) 평가장비

- 장비명 : DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)
- 장비 구성 및 사양 : DSC는 시료가 담긴 pan과 표준물질로 사용되는 빈 pan이 들어가는 measuring cell, sample pan을 자동으로 cell에 투입해주는 sample robot, (-90 ~ 30) °C 의 작동 범위를 갖는 cooler로 구성.



[그림 11] 시차주사열량분석(DSC) 장치

<표 5> DSC measuring cell 사양

항 목	Spec.
온도 범위	(-50 ~ 700) °C
온도 정밀도	± 0.2 K
가열 속도	(0.02 ~ 300) K/min
Calorimetric resolution	0.04 μW

나) 평가방법

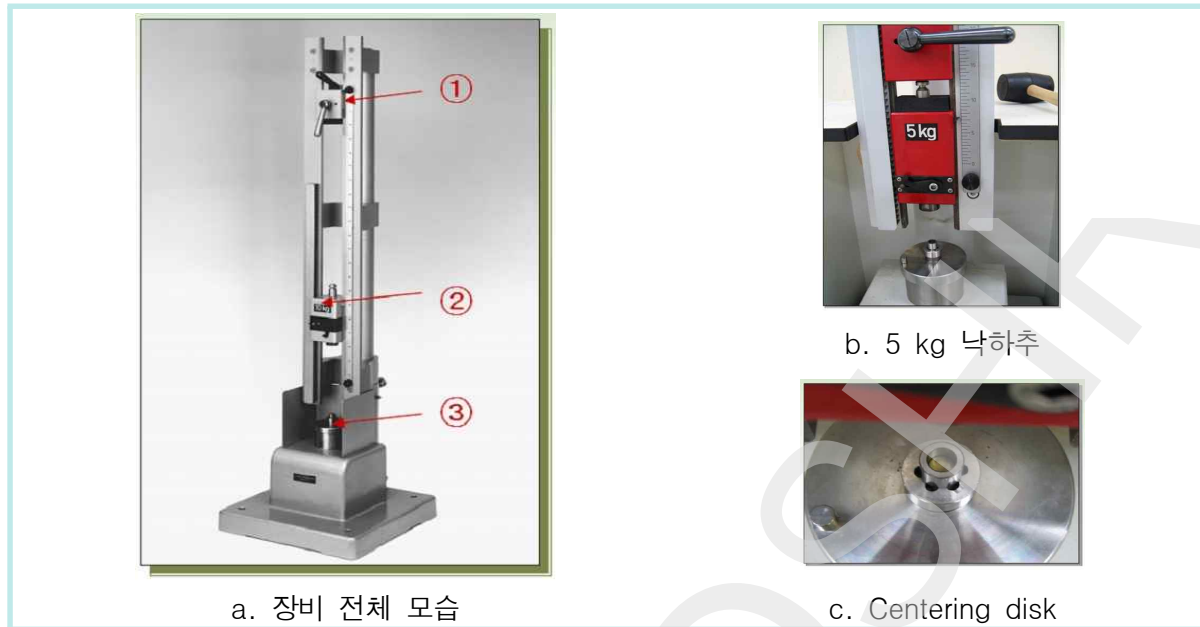
- 관련 규격 : ASTM E 537-12 (Standard Test Method for The Thermal Stability of chemicals by Differential Scanning Calorimetry)
- 적용 대상 : 금속, 유기 화합물, 고분자 등
- 시험 조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정결과에 많은 영향을 줄 수 있으며, 투입되는 시료의 양이 100 μl 이하로 매우 소량이기 때문에 분석샘플의 대표성이 확보되지 않는 불균일 혼합물의 경우 결과의 재현성에 문제 발생가능.
- 시험 절차 : (1 ~ 2) mg의 시료가 투입된 알루미늄(Al) 재질의 pan 을 sealing tool을 이용하여 밀봉한 후, piercing kit를 이용해 pan의 lid에 작은 구멍을 내어 외부의 접촉을 유도하고, 승온속도 및 측정 온도범위 설정 후 질소 및 공기 분위기하에서 측정.

6. 낙추타격감도시험

낙추타격감도시험은 액체, 고체 혹은 가연성 물질과 혼합된 화학물질이 낙하추에 의한 물리적 충격이 가해졌을 때, 해당 화학물질이 폭발 또는 발화 등의 현상을 통하여 충격에너지에 대한 민감성을 보이는지를 결정하는 시험이다. 시험방법 및 판정기준에 따라서 KS 와 NF의 두 가지 평가방법이 있으며, 주로 마찰감도 시험 등의 평가결과와 종합하여 화학물질의 폭발성을 평가하는데 사용된다.

가) 평가장비

- 장비명 : BAM fall hammer, 782-0000
- 제작사 : R&P(Reichel & Partner 社, 독일)
- 장비 구성 : 낙하추를 정해진 높이에 고정시키고 낙하시키는 장치인 “Retaining & releasing device”, 낙하추(1 kg, 5 kg, 10 kg 3종), 시료를 위치시켜 폭발이 발생하는 ”Big anvil & Centering disk“로 구성



[그림 12] 낙추타격감도 시험기

나) 평가방법

: 기본적으로 충격감도를 평가하기 위하여 낙추타격감도 시험장치를 사용하는 방법은 KS와 NF 규격에 상관없이 동일한 절차에 의해서 실시한다. 다만, 규격에 따라서 시험대상 화학물질에 인가되는 충격에너지와 결과의 평가방법이 상이하다.

각각의 시험규격에 대한 시험 및 평가방법을 요약하여 <표 6>에 나타냈으며, 충격에 의한 폭발여부 판정 기준은 <표 7>에 나타내었다.

<표 6> 낙추타격시험의 규격별 비교

시험규격	KS M 4802 : 2006 「화약류의 성능 시험 방법-4.2.1 낙추 감도 시험」	NF T 20-038 : 1985 「Chemical products for industrial use determination of explosion risk-PART 2 Mechanical sensitivity test(Impact)」
시험방법	5 kg의 추를 이용하여 추의 낙하높이를 변화시키면서 화학물질에 인가되는 충격 에너지를 변화(최대 50 cm)	10 kg의 추를 이용 고정된 높이(40 cm)에서 충격을 가해 폭발여부 판정
평가방법 (등급분류 등)	동일 충격에너지에서 6회 시험하여 1회 이상이면 감도 있음. 낙하높이에 따라서 1급(5 cm 미만)부터 8 급(50 cm 이상)까지 총 8 등급으로 분류.	규정된 충격에너지(40 J)에서 6회 시험하여 1회 이상 폭발하면 감도가 있음. “폭발” or “비폭발”로 분류

<표 7> 낙추타격시험의 폭발/불폭발 판정 기준

구 분	판 정 기 준
폭 발	완폭 : 폭음, 연기를 내고 시료는 완전히 없어진다. 시험 후 원통 베어링 면에 폭발 흔적이 남고, 수건으로 가볍게 닦아도 지워지지 않는다.
	반폭 : 폭음, 연기를 내고 시료는 다소 남는다. 시험 후 원통 베어링 면에 폭발 흔적이 남고, 수건으로 가볍게 닦아도 지워지지 않는다.
	분해 : 대개 폭음, 연기를 내지 않고 시료는 거의 남는다. 시험 후 원통 베어링 면에 검은선 모양의 폭발 흔적이 약간 남고, 수건으로 가볍게 닦아도 지워지지 않는다.
불폭발	불폭발 : 폭음, 연기를 내지 않고 시료에 변화가 없다. 원통 베어링 면에 검은선 모양의 폭발 흔적과 같은 것이 남아 있을 때가 있으나, 수건으로 가볍게 닦으면 없어진다.

<표 8> 「KS M 4802-4.2.1」에 따른 낙추감도 등급표

낙추감도(등급)	1/6 폭발점의 낙하높이(cm)
1급	5 미만
2급	5 이상 ~ 10 미만
3급	10 이상 ~ 15 미만
4급	15 이상 ~ 20 미만
5급	20 이상 ~ 30 미만
6급	30 이상 ~ 40 미만
7급	40 이상 ~ 50 미만
8급	50 이상

- 시험절차 : 시료를 부피 (0.10 ~ 0.12) ml의 반구형 스푼으로 가득히 한 스푼 준비(분말시료는 흡습되지 않은 것 사용)한 후, 사전에 기름기가 제거된 실린더와 가이드링을 사용하여 두 개의 실린더 사이에 시료를 투입하고, 센터링 장치에 장착, 충격장치 중앙에 위치시키고 낙하 추를 떨어뜨려 충격.
- 주의사항 : 폭발 생성물에 폭로될 가능성이 있어 Vent 장치 및 Safety guard를 설치하고, 충격에 민감한 화약류는 시료 보관 및 채취 시 폭발 가능성이 있어 취급 시 충분한 주의를 요함.

7. 마찰감도시험

마찰감도는 시험기에 부착한 자기(porcelain, 瓷器)제의 마찰봉과 마찰판 사이에 끼워서 하중을 건 상태에서 마찰 운동을 시켜 그 하중과 폭발 상태의 관계에서 마찰에 대한 화학 물질의 감도를 조사하여 시험된 형태로서 해당 물질이 가지는 운송 또는 보관상의 위험성을 판단하는데 이용한다.

가) 평가장비

- 장비명 : BAM friction tester, 781-0000
- 제작사 : R&P(Reichel & Partner 社, 독일)



[그림 13] 마찰감도 시험기

- 장비 구성

- ㉠ Friction tester : 주철을 기반으로 구성되고, 자기제 봉과 자기제 판이 있으며, 판은 두개의 가이드로 움직이는 운반대에 위치, 운반대는 전기모터, 연결막대, 기어장치가 연결되고, 판은 봉의 10 mm 아래에서 앞뒤로 움직여 마찰 부하를 줄 수 있도록 구성.
- ㉡ 자기제 판과 봉 : 평탄형의 판(25×15×5 mm)와 봉(지름 10 mm, 길이 15 mm)은 공업용 자기제로 만들어졌으며, 각 표면은 1회씩 사용.
- ㉢ 추 : 인가되는 마찰에너지에 따라 9종류의 추를 사용하며 다양한 높

이의 못치에 걸쳐 마찰에너지를 다양하게 설정할 수 있다.

※ 추의 무게와 위치에 따른 하중 관계는 <표 9> 참조

<표 9> 마찰 감도 시험기의 추와 하중(N)의 관계

추의 위치 추의 번호	I	II	III	IV	V	VI
1	4.9	5.9	6.9	7.8	8.8	9.8
2	9.8	11.8	13.7	15.7	17.7	19.6
3	19.6	23.5	27.5	31.4	35.3	39.2
4	29.4	35.3	41.2	47.1	53.0	58.8
5	39.2	47.1	54.9	62.8	70.6	78.5
6	58.8	70.6	82.4	94.1	105.9	117.7
7	78.5	94.1	109.8	125.5	141.2	156.9
8	117.7	141.2	164.8	188.3	211.8	235.4
9	176.5	211.8	247.1	282.4	317.7	353.0

나) 평가방법

- 관련 규격 : KS M 4802-4.2.3 (2006) 『화약류 성능 시험 방법-마찰감도 시험』
- 시료 조건 : 흡습되지 않은 것을 사용(흡습된 시료는 45 °C에서 5시간 건조)하며, 1회 시험시 인가되는 양은 0.01 mL 이하로 함.
- 시험 절차
 - ㉠ 충분히 건조된 깨끗한 마찰봉과 마찰판을 사용하여 마찰판 표면의 줄무늬가 받침대의 이동 방향과 직각이 되도록 고정.
 - ㉡ 마찰봉을 척으로 고정하고, 마찰봉과 마찰판 사이에 시료를 끼우고, 가로대에 추를 장착.
 - ㉢ 분말의 시료를 봉과 판이 접촉하는 점에 대하여 전후로 1:2의 비율이 되도록 위치

- ㉔ 추 및 추의 위치에 따라 하중을 건 상태에서 마찰판을 왕복 운동시켜 폭발 상태를 조사. 초기 최대하중(360 N)에서 시작하여 6회 시험 중 1회만 폭발한다고 추정되는 하중 범위를 결정하여 1/6폭점 결정.

※ 폭발·불폭발 판정은 <표 10>에 따르며, 마찰감도 등급은 <표 11>에 따른다.

<표 10> 마찰 감도 폭발/불폭발의 판정기준

구 분	판 정 기 준
폭 발	폭음 : 폭음을 발생한다.
	발화·발연 : 폭음은 들을 수 없으나, 불꽃 또는 연기가 보인다.
불폭발	부분변화 : 시료가 용융 또는 변색하지만, 폭음·불꽃·연기 등을 볼 수 없다.
	무반응 : 폭음·불꽃·연기를 내지 않고, 시료에 변화가 보이지 않는다.

<표 11> 마찰감도 등급표

마찰감도(등급)	1/6 폭발점(N)
1급	9.8 미만
2급	9.8 이상 ~ 19.6 미만
3급	19.6 이상 ~ 39.2 미만
4급	39.2 이상 ~ 78.5 미만
5급	78.5 이상 ~ 156.9 미만
6급	156.9 이상 ~ 353.0 미만
7급	353.0 이상 ~

8. 시간압력시험

시간압력 시험기는 밀폐식 조건하에서 화학물질(액체 및 고체)의 점화영향을 측정하는 시험장비로써 측정된 데이터(압력상승속도)를 이용하여 점화된 시험물질의 폭연 전달성 여부를 판정함으로써 일반적인 상업용 포장 내의 물질들이 대기압하에서 격렬한 폭발성을

가지고 폭연으로 진행될 수 있는가를 결정하기 위해서 사용한다. 해당 시험을 통해서 액체 및 고체 물질의 연소가능성 여부, 점화 발생에 의한 압력발생 여부, 최종 압력 및 상승속도 등의 데이터 및 GHS에서 산화성액체 및 자기반응성 물질 분류를 위한 정보를 취득할 수 있다.

가) 평가장비

- 장비명 : Time & pressure tester
- 제작사 : FESTEC KOREA(한국)



[그림 14] 시간압력 시험기

- 장비 구성 : 길이가 89 mm, 외부직경이 60 mm인 원통형의 강철 압력탱크, 5 ms 이하동안에 (690 - 2,070) kPa의 압력 상승을 견딜 수 있는 압력측정장치 그리고 점화시스템 등으로 구성. (내압: Max.30 bar, 반응시간 : < 1 ms)

나) 평가방법

- 관련 규격 : 유엔 위험물질 운송 권고안, 시험 및 판정기준 (Recommendation on the Transport of Dangerous Goods-manual of tests and criteria)』의 12.6.1 Test 2(c)(i) Time/Pressure test

- 시험 절차

- ① 시료 5 g을 탱크에 넣고 점화시스템과 접촉하게 한 후 점화.
: 고체 시료는 가볍게 채우고 강제적으로 충전하지 않음.
- ② 예비시험에서 급격한 반응이 예상되는 경우에는 시료의 무게를 0.5 g까지 줄여 시험을 실시한 후 시료의 무게를 점차로 증가시켜가면서 “+” 결과가

얻어질 때 까지 혹은 시료무게 5 g이 될 때까지 반복시험 실시.

- ㉔ 시험은 3회 실시하며 압력이 690 kPa에서 2070 kPa로 증가하는 시간을 기록 후 가장 짧은 시간간격을 이용하여 분류.
- ㉕ 게이지 압력이 690 kPa로부터 2070 kPa로 상승하는 시간이 30 ms이하이면 당해 시험물질은 폭연전달성이 있는 것으로 간주하고 “+”로 평가한다. 상승시간 30 ms에 2070 kPa에 도달하지 아니하면 그 물질은 폭연 전달성이 느리거나 없는 것으로 간주하여 “-”로 평가.
- ㉖ 점화되지 않는 물질은 폭발성이 없는 것으로 간주 가능.

9. 물반응성 시험

Calvet calorimeter의 일종인 정밀열량측정장치(C-80)를 이용하여 조사 대상 물질에 대한 물반응성을 평가하였다. 물은 소화재로써 화재현장에서 가장 많이 사용되기 때문에 화학물질의 물리적 위험성과 관련하여 물반응성은 중요한 평가항목 중에 하나라고 볼 수 있다. 화학물질과 물과의 반응성을 평가하는 대표적인 방법은 NFPA 704에서 규정하고 있는 「two-drop calorimeter」를 사용하거나 이와 유사한 방법으로 1:1 중량비 혼합물에 대한 반응위험성을 평가하는 것이다. 정밀열량측정장치는 프랑스 Setaram사에서 제작한 열량계로 [그림 15]와 같으며, 열량측정 원리는 참조셀(reference cell)과 시료가 담긴 측정셀(measurement cell)을 같은 온도 1 °C를 올려주는 데 필요한 열량의 차이를 기록함으로써 반응열을 측정한다. 이때 reference cell은 샘플의 비열 때문에 발생하는 열 효과를 보정해주는 것이다.

가) 평가장비

- 장비명 : 정밀열량측정장치(C-80)
- 제작사 : Setaram(프랑스)
- 장비 구성 : 시료 투입용 측정cell과 참조용 cell의 장착 및 가열을 위한 가열로, 온도조절 및 기록을 위한 컨트롤러(CS-32) 그리고 장비 운전 및 결과 분석용 소프트웨어 운영을 위한 컴퓨터로 구성.
- 사용범위 및 정확도
: 상온 ~ 300 °C, (0.01 ~ 2) °C/min, 측정한계 = (2 ~ 5) μW



[그림 15] 정밀열량측정장치(C-80)

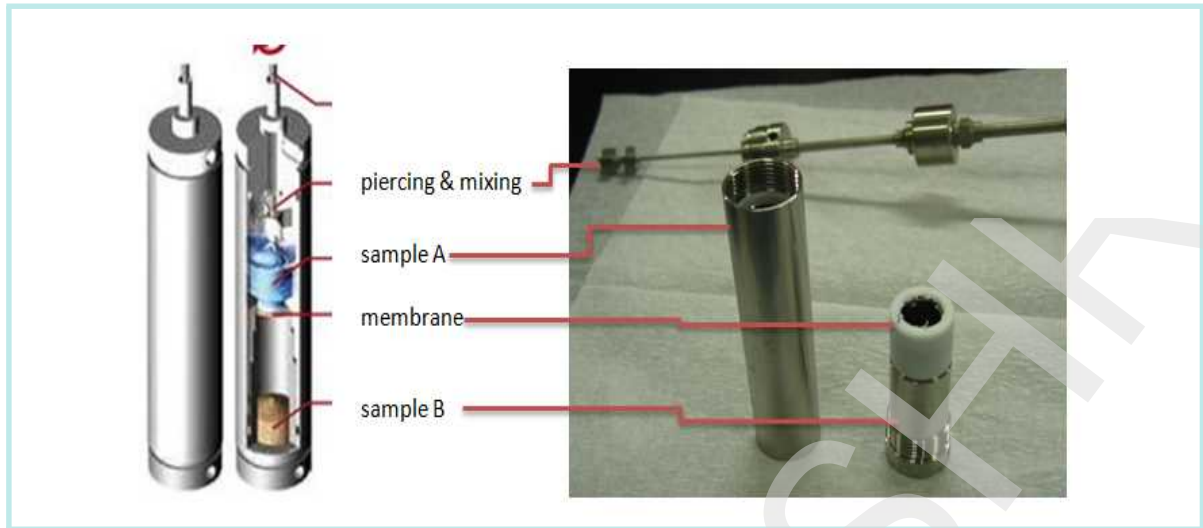
나) 평가방법

- 관련 규격 : NFPA 704(1996) "Standard system for the identification of the hazards of materials for emergency response, Appendix D-1 'Instability, thermal hazard evaluation techniques- water reactivity'

※ 시료의 투입량 및 평가에 대한 기준은 상기 기준을 따르며, 평가를 위한 세부절차는 시험장비(C-80) 제작사의 표준운전 매뉴얼을 준용.

- 시험 절차

- ㉠ membrane mixing cell의 상단부분과 하단부분을 알루미늄 재질의 membrane을 이용하여 분리한 후에 하단부에 측정대상 시료를 상단부에 종류수를 각각 계량하여 투입. ([그림 16] 참조)
 - ㉡ 시료가 투입되지 않은 동일한 참조용 셀과 측정용 cell을 furnace에 장착
 - ㉢ C-80 운영 소프트웨어를 이용하여 실험 조건(승온속도, 온도, 유지 시간 등)을 입력 후 실험을 진행.
 - ㉣ heatflow의 안정화를 위하여 일정 온도에서 일정 시간이 경과 한 후 교반기를 이용하여 membrane을 파괴(piercing)하여 상부와 하부에 투입된 두 물질의 혼합을 실시.
 - ㉤ 실시 후 온도 및 heat flow의 변화를 관측한 후 분석 소프트웨어를 이용하여 반응유무 및 반응열을 계산.
- > 산출된 반응열을 기초로 <표 12> “ NFPA의 물반응성 판정기준”을 준용하여 시료의 물반응성 평가.



[그림 16] 격막 혼합셀의 구조 및 해체도

<표 12> NFPA의 물반응성 판정기준

등급	혼합 시 발생하는 열량 ($Q[\text{cal/g}]$)	비고
4	-	물반응성은 4등급 고려하지 않음
3	$600 \leq Q$	폭발적(explosive) 반응
2	$100 \leq Q < 600$	맹렬한(violent) 반응
1	$30 \leq Q < 100$	격렬한(vigorous) 반응
0	$Q < 30$	반응하지 않음

Ⅲ. 결과 및 고찰

『I. 서론』의 「2. 1) 평가대상 시료의 특징 및 제한점」에서 언급했던 바와 같이 평가대상 시료는 물과 섞여진 슬러지 상태로 의뢰되었으며, 폭발성 시험에 적용된 시료는 사전 시험이 실시되는 약 30일의 기간 동안 동일한 상태로 보관된 후 건조 및 분쇄 등의 전처리를 실시하였기 때문에 본 장에서 논의되는 시험결과가 사고발생 당시 현장 설비 내에 존재했던 사고원인물질이 가졌던 본연의 물리적 위험성을 대변할 수 없는 한계가 있다.

1. 성분분석

1) 가스크로마토그래피

[그림 3]에서 보는바와 같이 시료를 12시간 이상 정치시킨 상태에서 서로 다른 3곳의 위치에서 상등액을 채취하고, 질소 bubbling에 의해서 이탈된 가스를 차콜(charcoal)을 이용하여 포집하여 총 4종에 시료에 대하여 GC분석을 실시하였다. 가스의 포집은 총 8시간동안 50 L/min의 유량으로 실시되었다. 그러나 장시간 정치 시 발생하는 가스가 반응에 의한 것인지 고체 내 함침된 가스의 이탈에 의한 것인지가 불분명하기 때문에 초기 4hr 동안은 질소 bubbling을 실시하지 않고, 이후 4시간은 1시간에 한번씩 bubbling을 통해서 가스의 탈착 증진을 유도하였다. 그리고 침적슬러지에 대해서는 Pyrolyzer GC-MSD⁴⁾ 분석을 실시하였으나, <표 13>에서 볼 수 있는바와 같이 분석조건 및 시험장비의 검출한계 범위에서 특이할만한 물질이 검출되지 않았다

<표 13> 가스크로마토그래피 분석 결과

시료명	분석대상 물질	분석결과	
		GC-MSD	GC
액상 #1	VOC 등 화학물질	분석 미실시	미검출
액상 #2	↑		↑
액상 #3	↑		↑
차콜	↑		↑
슬러지	↑	미검출	분석 미실시

※ 액상 #1, #2, #3 : 각각 상등액 표면, 중간, 침적물 바로 위 부분에서 채취한 시료

4) 별도의 사전 가열기(pyrolyzer)가 장착된 분석기로서, 가열로에 투입된 고체 시료는 700℃까지 가열되며, 이때 발생하는 증기는 응축되지 않고 GC-MSD에 투입되어 분석.

2) 이온크로마토그래피 & pH 분석결과

앞서 살펴본 바와 같이 실리콘 제조공정에서 사용하는 원료 중 STC 등 실란계열 가스는 수분과 반응하여 염화수소를 생성하는 것으로 알려져 있다. 그리고 상등액에 대하여 검출지를 이용한 간이 분석에서 pH 약 2 ~ 3 사이의 산성을 띠는 것으로 나타났다. 따라서 산성이 염화수소에 의한 것인지를 확인하기 위하여 상등액에 대한 이온크로마토그래피 분석을 실시하였으며, 최초 샘플 분석 2일 후에 동일한 위치에서 상등액을 채취하여 시간에 따른 산성도변화를 확인하였다. 그리고 수소이온농도는 염화수소와 밀접한 관계에 있기 때문에 동일한 시점에서 채취한 시료에 대하여 수소이온 농도 분석을 실시하였다.

<표 14>는 두 시료에 대한 이온크로마토그래피 및 수소이온농도 분석 결과를 요약하여 나타낸 것이다. 표에서 볼 수 있듯이 2일간의 시간차를 두고 염화수소농도는 증가하였으며, pH값 또한 감소하였다. 이러한 결과는 의뢰된 시료가 물과 지속적으로 반응하여 염화수소를 생성한다고 추정할 수 있으며, 이는 물과 반응하여 염화수소를 생성할 수 있는 화학물질이 시료 내에 존재한다는 것을 반증하는 근거라고 할 수 있다. 하지만 염화수소는 물에 녹기 때문에 [그림 4]에서 확인할 수 있는 기포를 생성하는 가스가 염화수소일 가능성은 낮다고 볼 수 있으며, 화학반응식 및 사용물질의 특징으로부터 수소 등 다른 난용성 가스가 존재할 가능성이 있다고 할 수 있다.

<표 14> IC 및 pH 분석 결과

시료명	IC 분석결과			pH 분석결과 [※]
	HCl 농도	단위	비고	
시료 1	0.12	%	초기 채취	2.09
시료 2	0.19	%	2일 후 채취	1.98

※ pH 분석결과는 별도 설명없이 본 part에서 같음.

3) 유도결합 플라즈마 분석

<표 1>에서 살펴본 바와 같이 폴리실리콘 제조공정에서 원료로 사용되는 MG-Si는 자체 내에 알루미늄과 같은 미량의 금속원소가 존재하는데, 사고조사 보고서에 의하면 평가대상 시료는 MG-Si가 주성분인 스케일로 추정되며, 미반응 가스들이 회수/재사용되는 제조공정 특성상 해당 금속들이 시료 내에 축적되었을 가능성이 제기되었다.

<표 15> 스케일에 대한 ICP 분석결과

연번	분석성분	결과	단위
1	Fe	0.045	%
2	Ca	0.079	
3	Cr	0.005	
4	Cu	0.013	
5	Ni	0.011	
6	Si	0.875	
7	Mg	0.005	
8	Ba	0.003	
9	K	0.007	

따라서 시료 내에 존재하는 금속성분을 분석하기 위하여 ICP 분석을 실시하였으며, 그 결과를 <표 15>에 요약하여 나타내었다. 일반적으로 ICP분석결과에서 보여주는 함량은 시료를 회화(분석을 위해 시료를 용출시키는 방법)시키는 과정에서 bulk 시료 내 왕수에 의해서 용융 가능한 모든 물질이 용융되었음을 전제로 하기 때문에 분석결과에서 보여주는 함량이 시료 내 검출성분의 존재함량을 의미한다. 그러나 본 평가에서는 슬러리를 필터링하여 건조한 시료를 분석하였는데, 전처리인 회화과정에서 대부분의 시료가 용융되지 않고 잔류되는 것이 관찰되었다. 따라서 <표 15>에서 나타난 성분들의 함량분석 결과를 통해서 ICP 분석 전 평가 대상 시료 내 존재하는 물질들을 직접적으로 추정하기에는 한계가 있다.

2. 입도분석

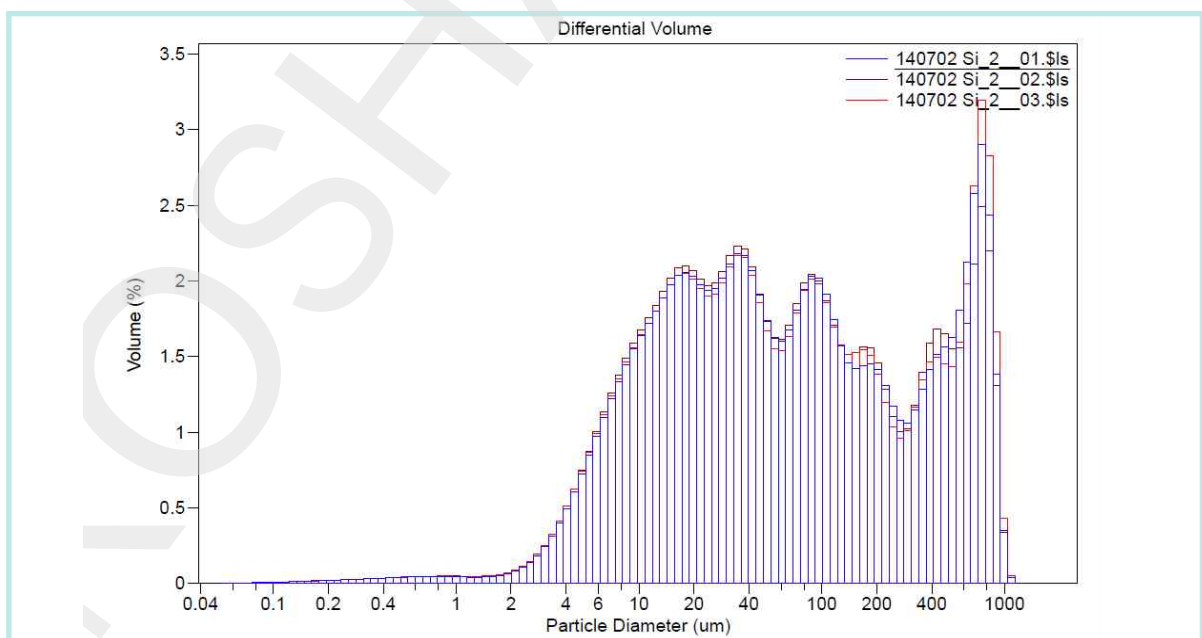
화재사고 조사의견서에 의하면 설비의 유지보수 과정에서 질소 퍼지를 통해서 잔류 물질의 처리 및 불활성화 작업을 실시한 것으로 보고되었다. 그러나 의뢰된 시료는 물에 쉽게 분산되고 짧은 시간 안에 침적되지 않는 미분형태이며, 습식방법에 의한 불활성화가 아니기 때문에 작업 중 분진폭발의 위험성이 있다고 할 수 있다. 분진폭발의 위험성 평가는 Kst 산출과 최소점화에너지 등의 분진폭발특성 시험결과를 바탕으로 하나, 사고현장에서

채취한 시료의 양이 충분하지 않기 때문에 관련 분진폭발 특성 시험을 실시할 수 없었다. 따라서 이와 밀접한 관련이 있는 입도 평가를 통해서 간접적인 영향을 검토하였다.

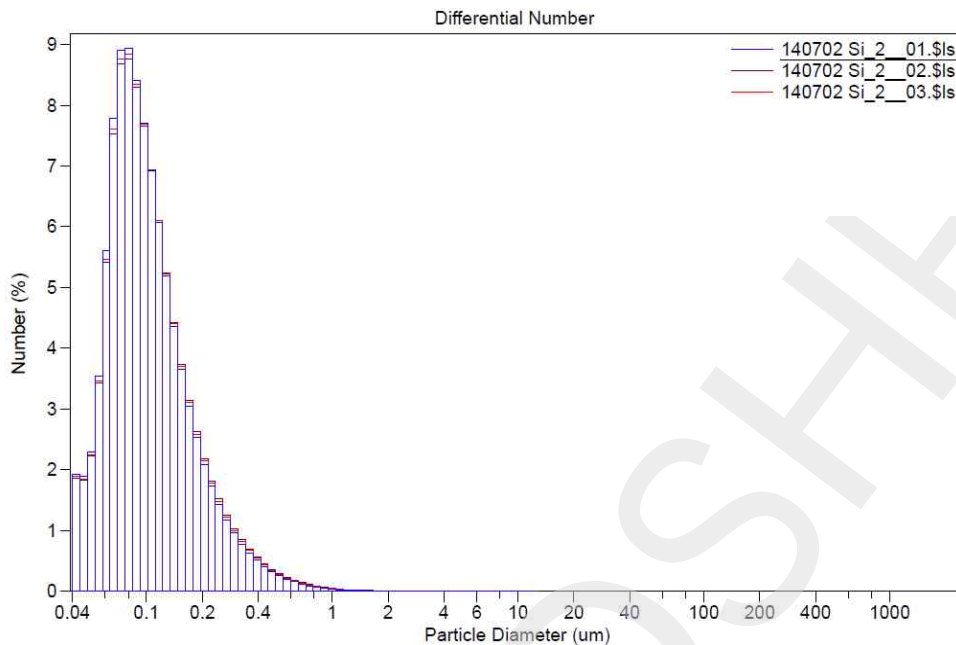
입도분석을 위한 시료는 침적된 슬러지를 재 분산시킨 후에 상부액을 채취하여 분석을 실시하였다. 동일 시료에 대하여 3회 반복하여 측정하였으며, 그 결과를 <표 16>와 [그림 17], [그림 18]에 나타내었다.

<표 16> 스케일에 대한 입도분석결과

	회수	누적 평균 입도(d) [μm]				
		<10 %	<25 %	<50 %	< 75 %	< 90%
체적평균	1	8.224	18.05	58.79	243.6	644.7
	2	8.030	17.49	55.26	216.9	601.9
	3	8.072	17.82	59.35	250.6	672.4
수평균	1	0.058	0.071	0.093	0.134	0.206
	2	0.059	0.072	0.095	0.138	0.214
	3	0.059	0.072	0.094	0.136	0.211



[그림 17] 스케일의 입도분석 결과 : 체적평균



[그림 18] 스케일의 입도분석 결과 : 수평균

측정결과, 체적평균 입경은 “50 % 누적 평균” 기준으로 $57.8 \mu\text{m}$ 이었으며, 수평균 입경은 “50 % 누적 평균” 기준으로 $0.094 \mu\text{m}$ 이었다. 레이저 회절 방법을 이용한 입도분석은 측정되는 입자를 전부 구형으로 가정하여 평균 입경을 산출하기 때문에 본 평가대상 시료처럼 스케일 형태로 채취된 시료는 1차 입자가 응집된 덩어리 형태의 2차 입자가 조금만 있어도 체적평균에 큰 영향을 주기 때문에 결과에서 볼 수 있는바와 같이 체적평균 입경과 수평균 입경간에 큰 차이가 발생하였다.

분진폭발지수 등 분진폭발과 관련된 특성치를 표현함에 있어서 평균입도의 평가는 체적 평균값을 기준으로 표시하는 것이 일반적이지만, 평가 대상 시료처럼 두 평균 입도간에 차이가 큰 경우에는 상황에 따라서 두 평균 입도를 모두 고려할 필요가 있다. 문헌에 의하면 유기물질의 경우는 평균입경이 $500 \mu\text{m}$ 이하에서, 금속분진은 $100 \mu\text{m}$ 이하에서 분진폭발의 위험성이 있는 것으로 알려져 있다. 실리콘 분진의 경우 형태 및 입도에 따라서 데이터에 차이가 있으나 평균 입경 $60 \mu\text{m}$ 이하에서 약 10 bar의 폭발압력을 갖는 것으로 알려져 있다⁵⁾. 본 연구의 평가 대상 시료는 체적평균과 수평균 입도가 모두 $60 \mu\text{m}$ 이하로 건조된 상태에서 부유될 경우에 분진폭발의 발생위험성이 있다고 할 수 있다.

5) 실리콘 평균입도(체적) 별 폭발하한농도 및 최대폭발압력 DATA(Ref. : "Dust explosion in the Process Industries", ROLF K. ECKHOFF, 3rd Ed.)

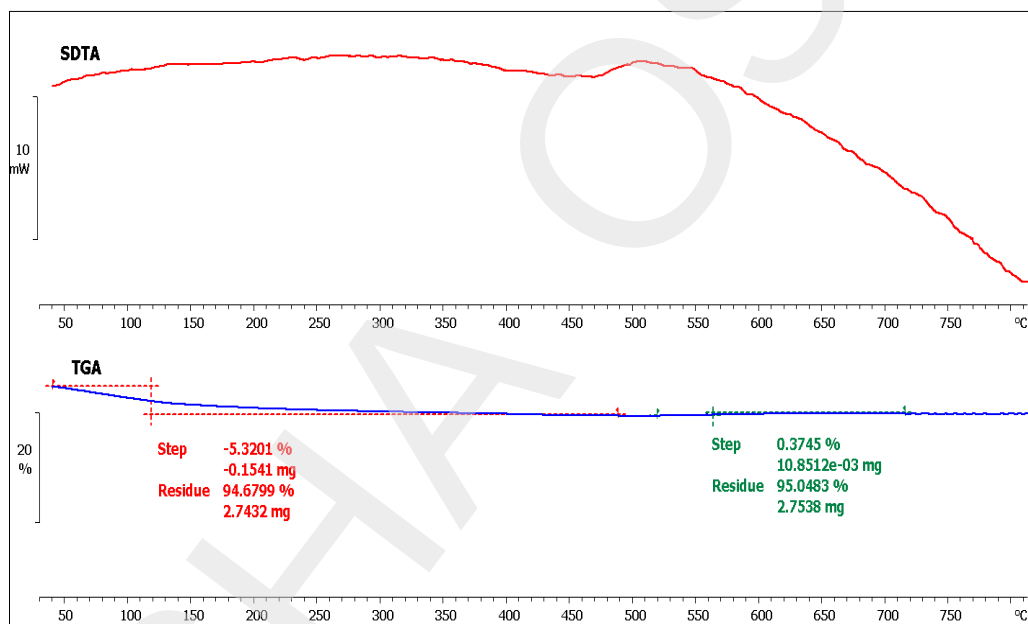
$D_i = < 10 \mu\text{m} \rightarrow \text{LEL} = 125 \text{ g/m}^3, P_{\text{max}} = 10.2 \text{ bar}$

$D_i = 60 \mu\text{m} \rightarrow \text{LEL} = 9.5 \text{ g/m}^3, P_{\text{max}} = 11.6 \text{ bar}$

$D_i = 16 \mu\text{m} \rightarrow \text{LEL} = 60 \text{ g/m}^3, P_{\text{max}} = 9.46 \text{ bar}$

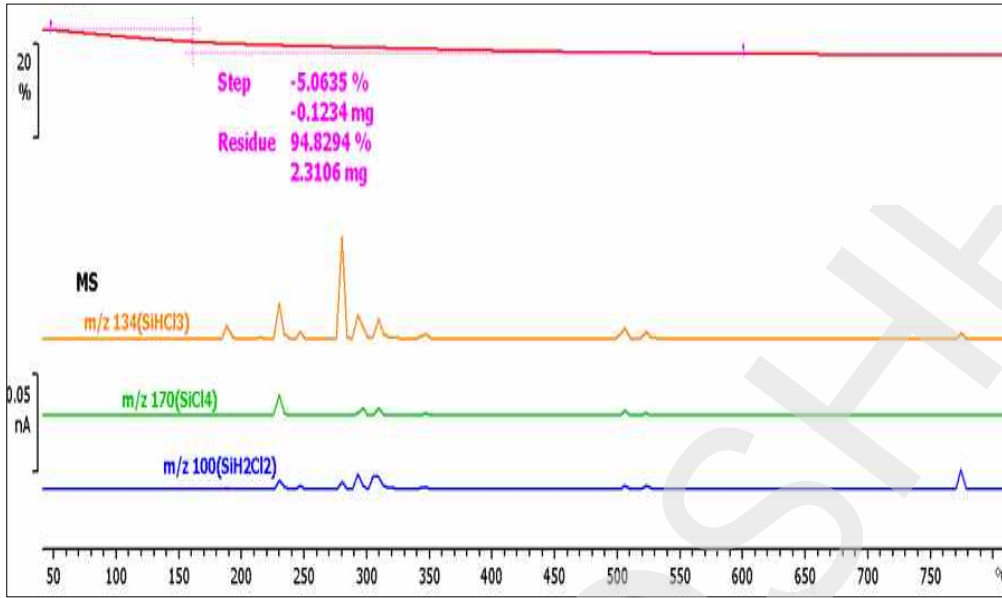
3. 열중량분석

평가대상 시료의 열적 안정성을 평가하기 위하여 열중량분석을 실시하였다. 분석을 수행하기에 앞서 물에 침적된 시료의 일부를 채취하여 여과한 후 60 °C에서 4시간 이상 저온 건조를 실시하였다. 건조가 완료된 시료의 일부를 채취하여 산화성(O₂) 및 불활성(N₂) 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로 최대 800 °C까지 가열하면서 변화를 관찰하였다. 특히, 불활성 분위기에서는 측정 온도범위에서 발생하는 스케일 내부에 존재하는 휘발성 물질들을 정성적으로 평가하기 위하여 질량분석을 병행하여 실시하였다.



[그림 19] 스케일의 열중량 분석결과 : 산화성 분위기

[그림 19]는 산화성 분위기에서 측정한 열중량 분석결과를 보여주는 것으로 온도에 따라서 시료의 질량변화와 시료로부터 관측되는 단일미분열량분석(SDTA : Single Differential Thermal Analysis) 커브를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 (41 ~ 489) °C 범위에서 시료내 휘발성분의 감소로 추정되는 약 5 %의 중량감소가 발생했으며, (520 ~ 716) °C 범위에서 미 산화금속의 산화로 추정되는 약 0.37 %의 중량증가가 나타났다. 그러나 SDTA결과에서는 급격한 발열이나 흡열은 관측되지 않았다.

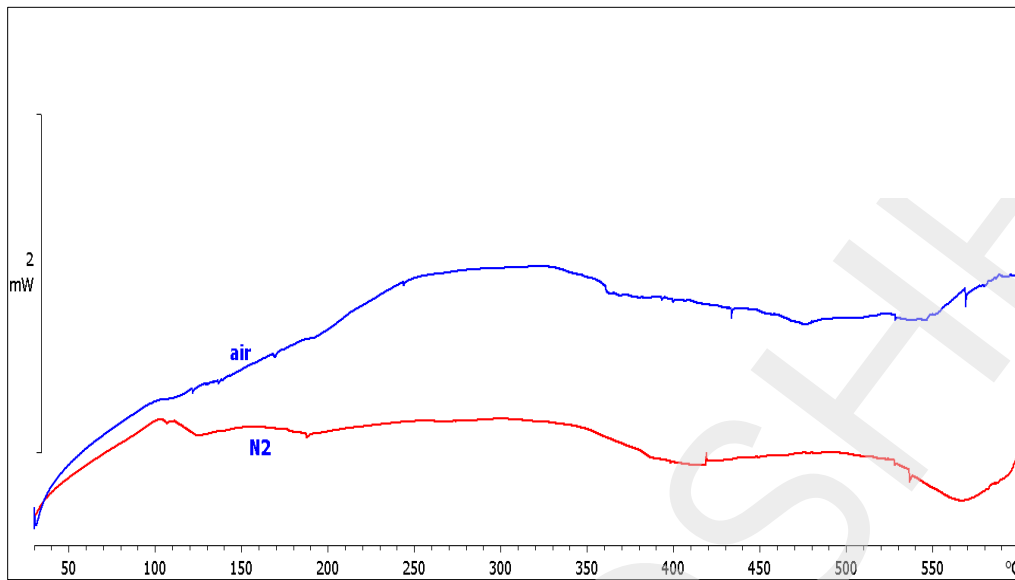


[그림 20] 스케일의 열중량 분석결과 : 불활성 분위기, 질량분석결과 포함

[그림 20]은 불활성 분위기에서 측정한 열중량 분석결과를 보여주는 것으로 온도에 따라서 시료의 질량변화와 해당 구간에서 발생한 가스를 포집하여 질량분석기로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 (47 ~ 601) °C 범위에서 약 5 %의 중량감소가 발생했으며, SiHCl_3 , SiCl_4 , SiH_2Cl_2 로 추정되는 성분이 미량 관측되었다. 그러나 열중량 분석과 병행하여 실시된 질량분석기는 분자량을 이용하는 간접추정방법으로 정성분석결과에 대한 신뢰도는 별도 DB를 활용하는 GC-MS보다는 정확도가 떨어지는 한계가 있다.

4. 시차주사열량분석

시차주사열량분석은 두 개의 셀을 이용하고 감도가 상대적으로 높은 센서를 사용하기 때문에 열중량 분석보다는 정밀한 결과를 얻을 수 있다. 그러나 TGA와 달리 알루미늄 재질의 시험용기를 사용하기 때문에 평가온도는 약 200 °C 낮은 범위까지만 측정이 가능하다. TGA분석과 동일한 방식으로 전 처리된 시료에 대해서 산화성 및 불활성 분위기에서 시차주사열량분석을 실시하였으며, 그 결과를 [그림 21]에 나타내었다.



[그림 21] 스케일의 DSC 분석결과 : 산화성/불활성 분위기

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 측정분위기와 상관없이 전 온도범위에서 큰 발열이나 흡열이 보이지 않았다. 이는 TGA의 SDTA에서 평가된 결과와 유사한 것으로 해당 시료는 측정범위에서 열적으로 안정하다고 할 수 있다.

5. 낙추타격감도시험

낙추타격감도시험기를 이용하여 저온 건조 처리된 시료에 대한 충격감도를 평가하였다. 『Ⅱ. 평가장비 및 방법』에서 살펴본 바와 같이 충격감도는 평가기준 및 시험방법에 따라서 두 가지 방법에 의해서 수행되었다. [그림 22]은 "KS M 4802"에 의한 낙추타격감도시험 결과의 일부를 나타낸 것이다.



a. 충격에너지

b. 시험 전 시료

c. 시험 후 시료

[그림 22] KS M 4802에 의한 스케일의 충격감도시험

[그림 22]에서 “a”는 “KS M 4802”에서 규정된 최대 충격에너지($25 \text{ J} = 5 \text{ kg} \times 50 \text{ cm}$)를 보여준다. “b”는 시료가 충격이 가해지는 강철 롤러 사이에 투입된 모습이며, “c”는 시험이 종료된 후에 시료를 보여준다. 총 6회의 시험에서 <표 5>에서 규정된 “폭발”로 간주할 수 있는 결과는 없었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 시험이 종료된 후에 강철 롤러는 분리가 가능했으며, 시료는 눌러진 상태 이외에 다른 외관상의 변화는 없었다. 따라서 “KS M 4802”에 의하면 시료는 1/6 폭발점이 50 cm 이상으로 “8급”에 해당하는 것으로 나타났다.

KS와 비교하여 상대적으로 큰 충격에너지를 이용하여 평가하는 “NF T 20-038”규격을 준용하여 시료에 대한 충격감도를 평가하였다. NF 규격에 의한 시험에서 충격에 의한 “폭발”의 판정기준은 KS와 동일하게 <표 7>를 준용한다. 충격에너지($40 \text{ J} = 10 \text{ kg} \times 40 \text{ cm}$)를 고정시킨 후에 6회 시험에서 1회이상 폭발이 발생하면 “폭발”로 판정하고, 그렇지 않으면 “비폭발”로 평가한다. [그림 23]는 NF 규격에 의한 시험결과를 나타낸 것이다.



[그림 23] NF T 20-038에 의한 스케일의 충격감도시험

그림에서 볼 수 있는바와 같이 총 6 회의 시험에서 폭발로 규정할 수 있는 결과는 없었다. 모든 경우에서 시료가 투입된 강철 물러는 분리되어 시험 종료 후의 시료의 상태를 확인 할 수 있었으며, 최종 평가는 “비폭발”로 판정되었다.

앞서 살펴본 바와 같이 시료의 충격감도를 평가하는 방법인 “KS M 4802” 와 “NF T 20-038” 은 모두 충격감도의 한계치에 대한 개념이 모호한 한계점이 있다. Kwasny⁶⁾는 일반적인 회분식 공정에서 충격에너지가 “60 J” 미만이면 해당 물질을 취급함에 있어서 충분한 주의를 기울여야하며 적절한 위험성평가를 수행해야 한다고 했다. 따라서 본 평가에서는 Kwasny가 제시한 충격에너지의 임계치보다 높은 에너지(63 J = 10 kg × 63 cm)에서 충격감도 시험을 추가로 실시하였다. 그 결과, 연속된 6 회의 시험에서 폭발로 간주할 수 있는 연기, 소음 및 불꽃 등의 현상이 관측되지 않았다. 그리고 상대적으로 높은 충격으로 인한 가이드링의 변형으로 인하여 강철 물러가 분리되지 않아서 기존의 평가처럼 시험 종료 후에 시료의 외관변형을 관찰 할 수는 없었다. 이상의 결과로부터 저온 건조 처리된 스케일의 충격감도는 없는 것으로 평가할 수 있다.

6. 마찰감도시험

마찰감도는 충격감도와 함께 화학물질의 폭발성을 평가하는 대표적인 시험중에 하나이다. BAM 마찰감도시험기를 이용하여 “KS M 4802”에서 규정한 기준을 준용하여 평가 대상 시료에 대한 마찰감도 시험을 실시하였으며, 그 평가결과를 <표 17>에 요약하여 나타내었다.

<표 17> 스케일에 대한 마찰감도 평가결과

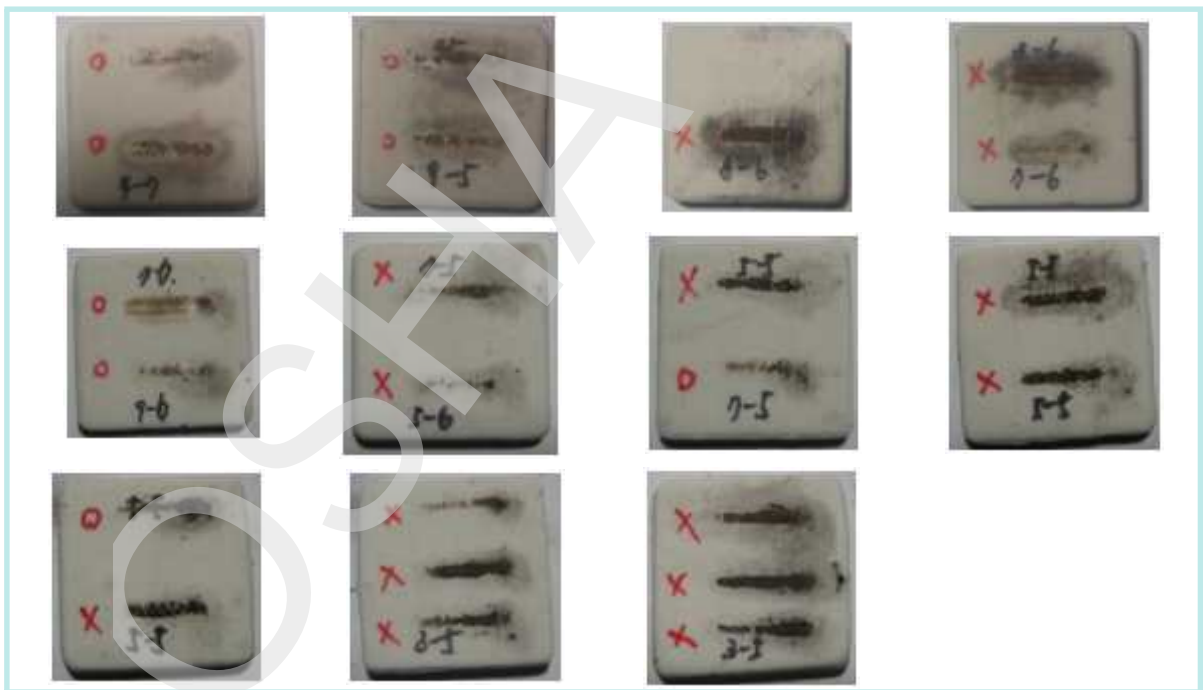
회수 추-위치	1	2	3	4	5	6	마찰력 [N]
9-6	O	-	-	-	-	-	353
9-5	O	O	-	-	-	-	317.7
8-6	X	X	-	-	-	-	235.4
7-6	X	O	-	-	-	-	156.9

6) “Process Safety News”, Vol. 17, No. 4, pp : 3-5, 2010

7-5	X	X	X	O	-	-	141.2
5-6	X	(재 건조 후 시험 실시)					78.5
5-5	X	X	X	X	O	-	70.6
3-5	X	X	X	X	X	X	35.3

“KS M 4802”에 의한 마찰감도는 <표 9>에서 살펴본 바와 같이 늦치에 인가되는 추의 무게와 위치에 따라서 최소 4.9 N에서 최대 353 N까지 다양한 에너지를 시험대상체에 부여할 수 있으며, 대상 시험물질은 시험결과에 따라서 <표 11>과 같이 총 7등급으로 분류된다.

저온 건조 처리된 스케일에 대한 마찰감도 평가는 최초 353 N에서 시작했으며, 시험을 수행하는 과정에서 흡습의 영향으로 감도에 변화가 발생하여 중간에 재건조 작업을 지속적으로 실시하였다. 각각의 에너지에서 마찰 시험이 종료된 세라믹제 마찰판을 [그림 24]에 나타내었다.



[그림 24] 저온 건조 스케일의 마찰감도 시험결과

평가 대상 시료의 경우 마찰봉과 판 사이에서 발생하는 마찰에 의해서 폭음을 발생하지 않으나 불꽃과 연기가 발생하면서 폭발하는 것으로 나타났다. 특히 수일에 거쳐서 여러 차

레 반복된 시험결과, 동일한 조건에서도 폭발과 비폭발이 반복적으로 관측되었다. 이러한 현상은 시료의 비균질성에 의한 샘플링 문제와 흡습에 의한 불활성화가 주요한 원인으로 추정되며, 이상의 결과로부터 스케일의 마찰감도 등급은 “4급”으로 평가되었다.

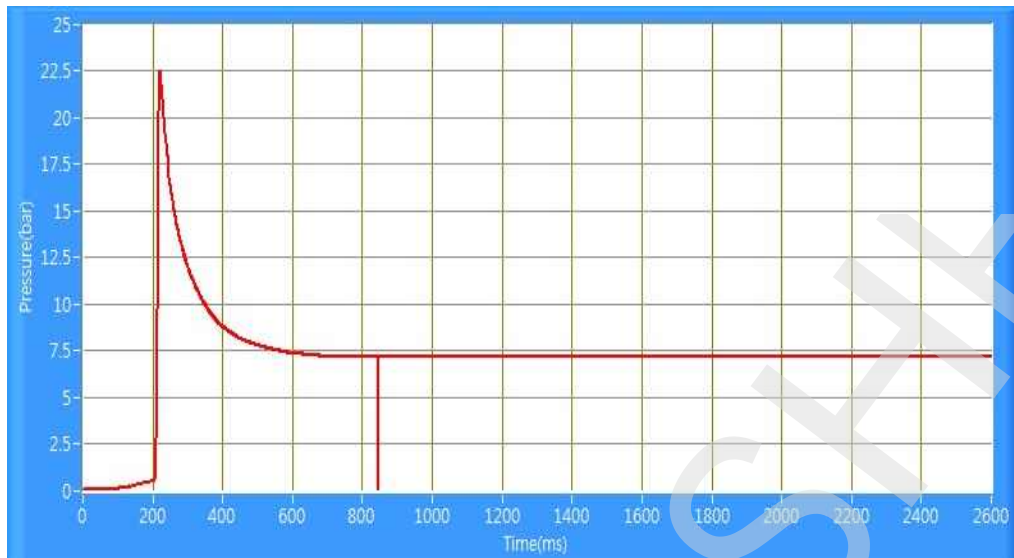
7. 시간압력시험

시간압력시험은 화학물질의 폭연 전달성 여부를 판정하는 방법으로 화학물질이 연소가 된 후에 격렬한 폭발성을 동반하는 폭연으로 진행될 가능성을 평가하는 것으로 밀폐계에서 전기적 점화원(전원 입력 시 최대 약 920 ℃까지 상승)에 의해 발화된 후 짧은 시간동안의 압력변화를 통해서 판정한다. 저온 건조 처리된 시료에 대해서 시간압력시험을 실시하였으며 그 결과를 <표 18>에 나타내었다.

<표 18> 스케일에 대한 시간압력 시험결과

투입량[g]	2,070kPa 도달	압력상승시간 [ms]	순간최대압력 [kPa]	판정 (<30ms:○)
0.566	X	-	14	X
1.02	X	-	21	X
1.56	X	-	12	X
2.08	X	-	184	X
4.9	X	-	13	X

시험규격(UN TDG 12.6.1)에 의하면 점화원 인가 시 내부압력이 2070 kPa에 도달하고 그 시간이 30 ms이하면 폭연전달성이 있는 것으로 간주하고 “+”로 평가한다. 시료를 0.5 g에서 시작하여 5 g까지 서서히 증량하여 실시하였으나, <표 18>에서 보이는 바와 같이 모든 경우에서 폭연으로 판정할 수 있는 급격한 압력변화는 관찰되지 않았다. [그림 25]는 시간압력 시험의 표준물질로 사용하는 벤조일퍼옥사이드(BPO)에 대한 시험결과를, [그림 26]부터 [그림 30]까지는 투입량 별 점화원 인가 후 압력탱크 내 압력변화를 나타낸 것이다.

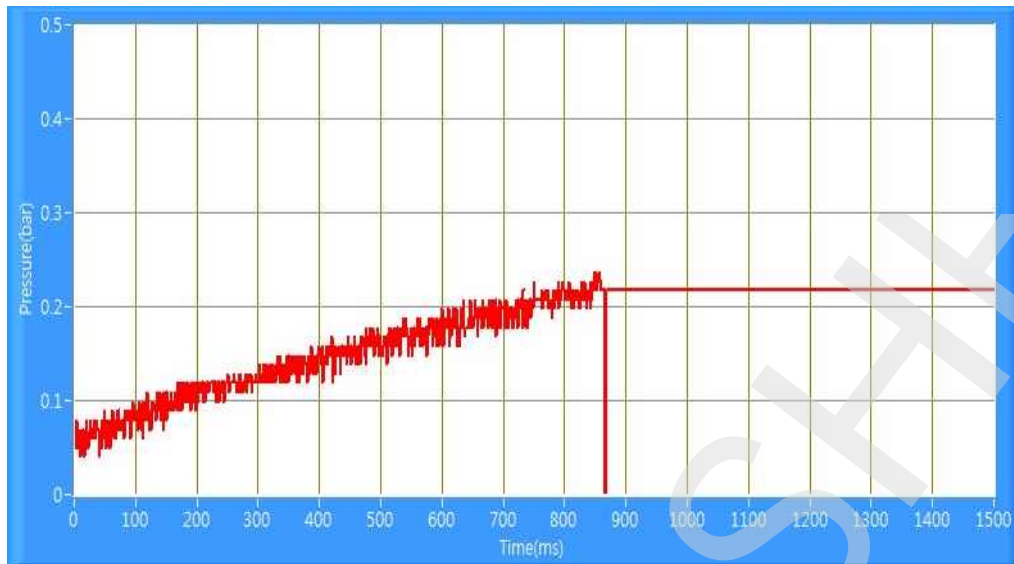


[그림 25] 벤조일 퍼옥사이드의 시간압력 시험 결과 (투입량=0.86 g)

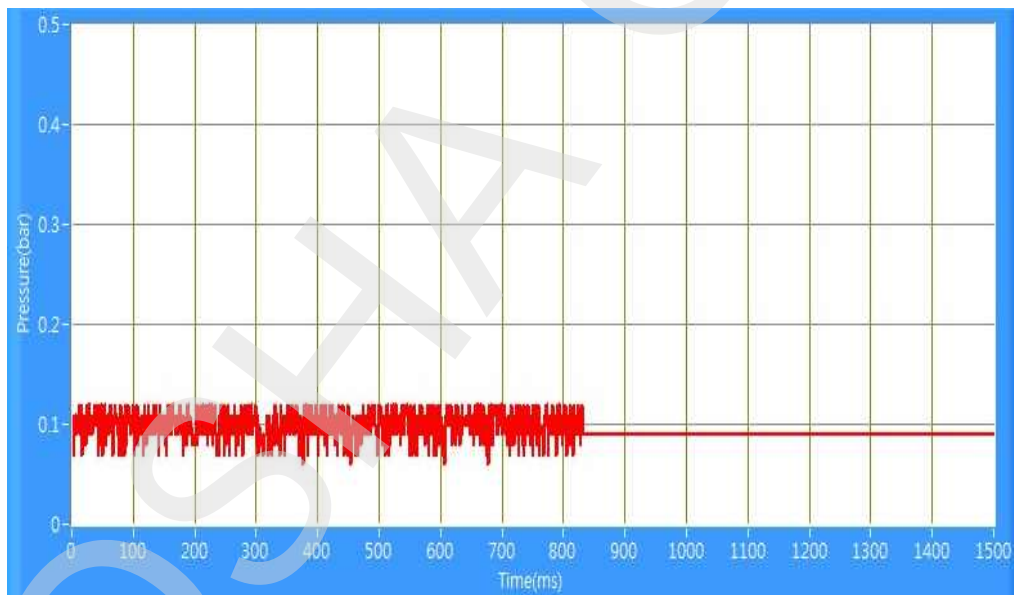


[그림 26] 저온 건조처리 스케일의 시간압력 시험결과(투입량=0.566 g)

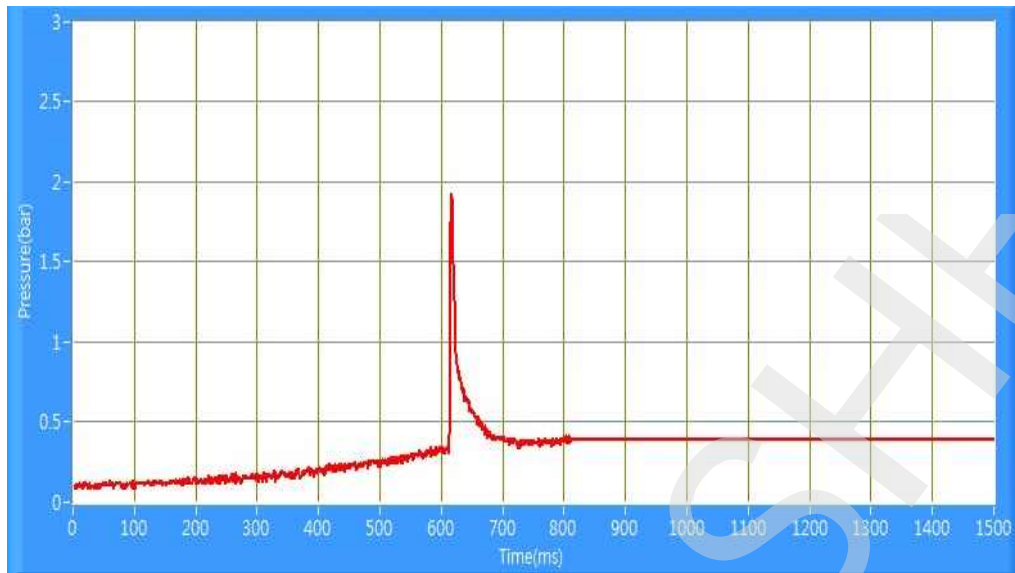
표준 물질로 사용되는 벤조일퍼옥사이드는 [그림 25]에 보이는 바와 같이 0.86 g을 투입한 상태에서 점화원을 인가하면 5 ms 이내에 20 bar를 초과하는 압력 상승을 보였다. 평가 대상 시료는 투입량 2.08 g에서 순간 최대압력이 1.8 bar 정도를 나타냈으나, 시험규격에서 규정하는 폭연전달성은 없는 것으로 나타났다.



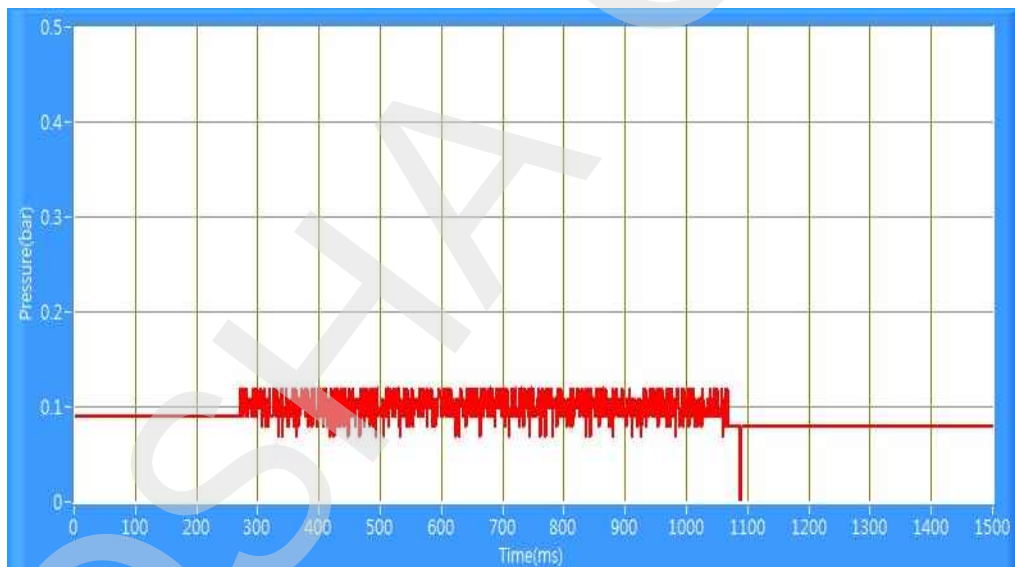
[그림 27] 저온 건조처리 스케일의 시간압력 시험결과(투입량=1.02 g)



[그림 28] 저온 건조처리 스케일의 시간압력 시험결과(투입량=1.56 g)



[그림 29] 저온 건조처리 스케일의 시간압력 시험결과(투입량=2.08 g)

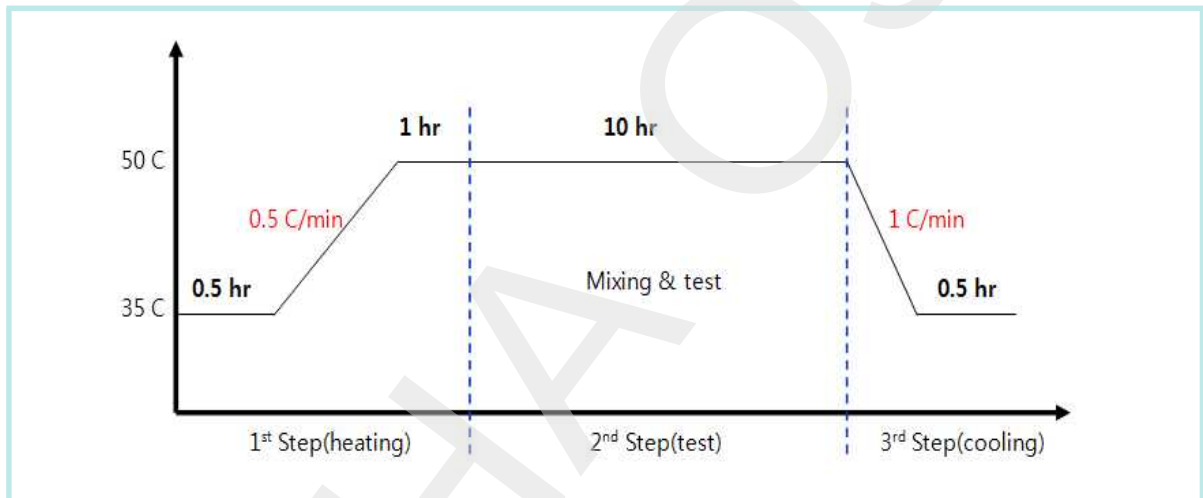


[그림 30] 저온 건조처리 스케일의 시간압력 시험결과(투입량=4.9g)

본 평가에서 적용한 시험 규격에 의하면 시간압력시험에서 평가결과가 “폭연전달성 없음(-)”으로 도출되었다고 해서 해당 물질이 폭발성이 없다고 단정할 수는 없는 것으로 규정되어 있다. 이러한 사실은 앞서 살펴본 마찰감도 평가결과를 통해서도 확인할 수 있으며, 화학물질의 폭발 특성을 평가함에 있어서 단편적인 시험을 지양하고 물질의 특성에 따라서 다양한 평가방법을 통한 검토를 수행할 필요가 있다.

8. 물반응성 시험(Water reactivity test)

『NFPA 704』 규격에서 규정하고 있는 물반응성은 근본적으로 화재 등을 진압함에 있어서 소화재로서 물의 사용 적합성 여부를 판정하기 위한 시험이지만 물과의 혼합 위험성을 평가하기 위한 목적으로도 준용할 수 있다. 저온 건조 처리된 스케일에 대하여 열량계의 일종인 정밀열량측정장치(C-80)와 격막 혼합셀(membrane mixing cell)을 이용하여 물반응성을 평가하였다. 시험은 총 3단계로 진행되는데 혼합 이전에 관측 시그널의 안정화를 위한 단계와 가열, 측정 그리고 냉각단계로 구성된다. 본 평가에서 혼합위험성을 평가하기 위하여 사용한 실험조건을 도식화하여 [그림 31]에 나타내었다.



[그림 31] 혼합위험성 평가를 위한 C-80 실험조건

혼합을 실시하기 전에 35 °C에서 약 30분간 안정화를 시킨 후 0.5 °C/min의 속도로 50 °C까지 승온하여 1시간을 유지한 후에 piercing tool을 이용하여 격막을 파손시킴으로써 혼합을 실행 후 10시간동안 내부온도 및 열량변화를 관측한다. 특히 평가 대상 시료가 물과 천천히 지속적으로 반응하는 것으로 관측되었기 때문에 그림에서 보는 바와 같이 혼합 후 측정시간을 길게 유지하였다. 그리고 시료와 물의 혼합비율을 변경하여 추가적으로 2회의 실험을 실시하였으며, 각각의 실험조건 및 결과를 요약하여 <표 19>에 나타내었다.

<표 19> 스케일에 대한 물반응성 실험조건 및 결과

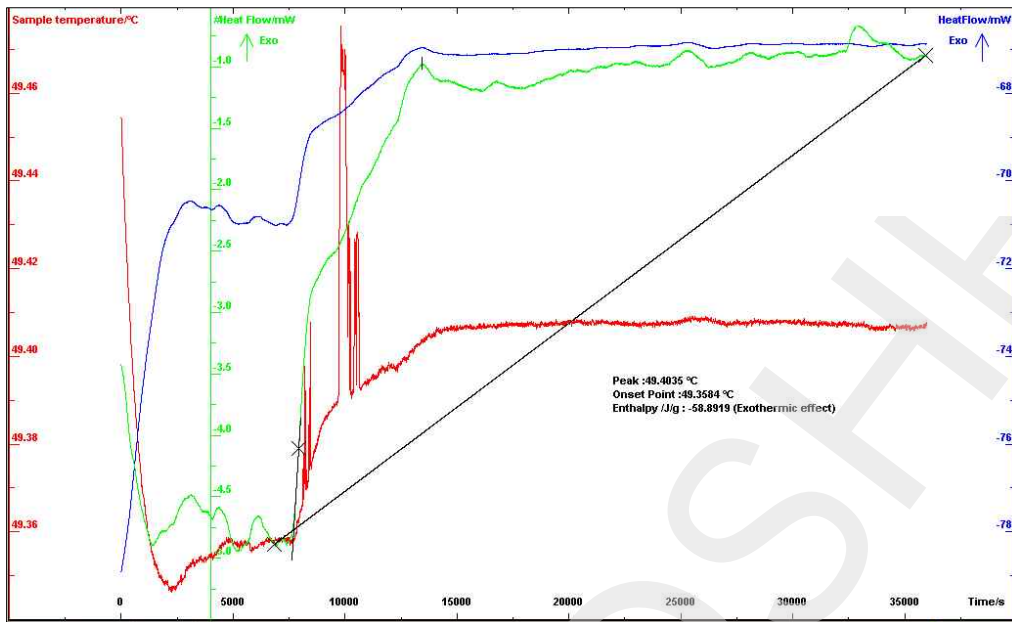
	Case 1	Case 2	Case 3
Sample [g]	0.3874	0.4102	0.4995
Water [g]	0.3884	0.2210	0.9990
Wt. ratio [sample/water]	1:1	2:1	1:2
Q ⁷⁾ [J/g_mixture]	-58.59 (136.01)	-35.63	-11.8

각 조건에서 시간에 따른 셀 내부의 온도 및 열량 변화를 [그림 32]부터 [그림 34]에 나타내었다. 3가지 경우에서 물과 혼합 즉시 발생하는 급격한 발열이 관측되지 않았으나, 냉각이 시작되기 전까지 작은 규모의 열이 지속적으로 발생되었다. 이러한 현상은 앞서 언급했던 바와 같이 물에 침적된 상태로 보관되는 시료에서 지속적으로 관측되는 기포발생 현상과도 부합되는 것으로, 이로부터 반응속도가 빠르지는 않지만 시료와 물이 지속적으로 반응하고 있음을 추정할 수 있다.

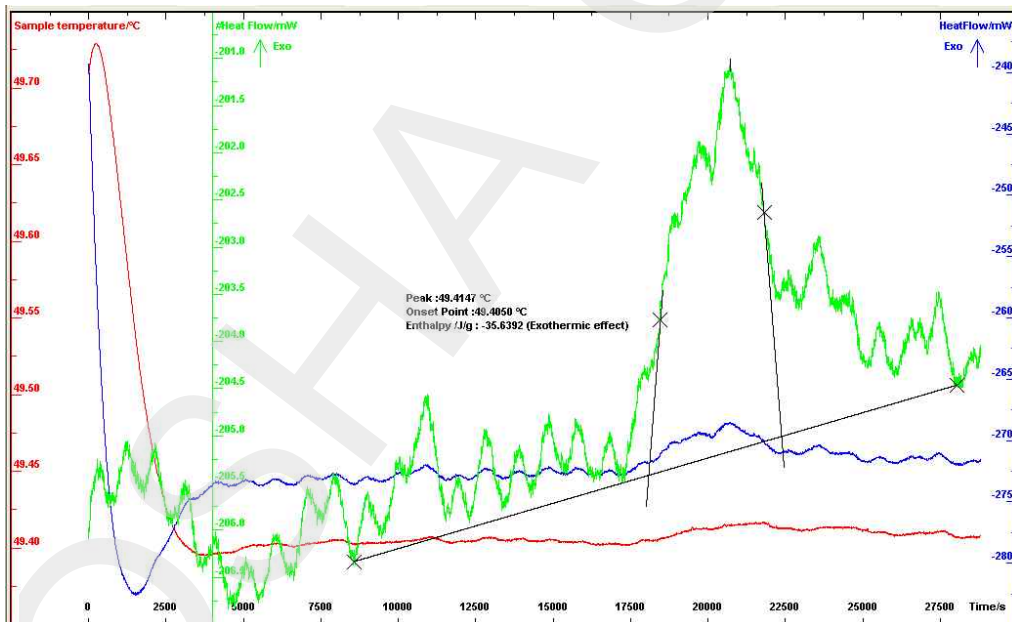
특히 NFPA 물반응성 평가 대상인 1:1 혼합물인 Case 1은 전체 평가시간을 기준으로 할 경우에는 총 발열량이 약 32.5 cal/g으로 <표 12>의 “물반응성 평가기준”에 의하면 물반응성 1등급에 해당된다고 할 수 있다. 그러나 해당 규격에서 물반응성을 평가하기 위한 반응열을 산정함에 있어서 반응시간에 대한 정량적인 언급이 없으며, 규격에서 규정하는 반응의 속도에 대한 정성적 표현(rapidly)을 감안할 때 본 평가에서와 같이 약하게 지속적으로 발생하는 반응은 NFPA에서 규정하는 물반응성 평가 기준과는 적합하지 않다고 판단된다. 따라서 시료의 물반응성은 “0” 등급으로 판정하는 것이 타당하다고 할 수 있다.

이상의 결과로부터 시료는 물과 급격한 반응을 하지 않는 것으로 나타났다. 이는 채취된 시료의 특성 및 장시간 침적에 기인하는 것으로 폴리실리콘 제조공정과 사용설비의 특성을 고려한다면 사고 당시 해당 스케일에는 보다 반응성이 높은 물질들이 존재했을 가능성이 높다고 할 수 있다. 참고로 <표 20>은 NOAA의 CRW2를 이용한 폴리실리콘 제조공정 내 물질들의 혼합위험성을 예측 평가하여 나타낸 결과이다.

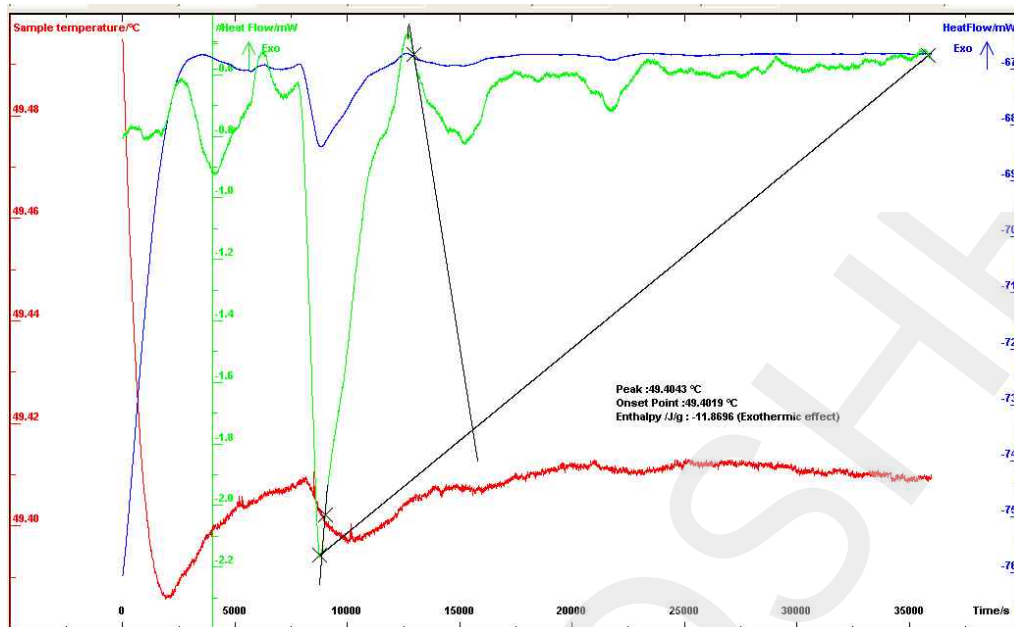
7) 통상 반응열을 표현함에 있어서 발열반응은 “-”으로 표기하고 흡열반응은 “+”로 표기함. 최종 반응열은 평가하는데 사용하는 baseline의 형태에 따라서 상이한 결과를 나타내는데, Case 1의 괄호안에 보여지는 결과는 “Horizontal from first point”를 사용하여 반응열을 최대치로 산출하여 나타낸 것임.



[그림 32] C-80을 이용한 스케일의 물반응성 평가 : Case 1



[그림 33] C-80을 이용한 스케일의 물반응성 평가 : Case 2



[그림 34] C-80을 이용한 스케일의 물반응성 평가 : Case 3

<표 20> 폴리실리콘 제조공정 원료의 혼합위험성 예측

	DCS	SILANE	STC	Si-powder	TCS	Water
DCS		A9, B4, C		C		B5, C, D3, D6, D7, G
SILANE	A9, B4, C		A9, B4, C	C	A9, B4, C	B4, B6, C, D7
STC		A9, B4, C		C		B5, C, D3, D6, D7, G
Si-powder	C	C	C		C	B6
TCS		A9, B4, C		C		B5, C, D3, D6, D7, G
Water	B5, C, D3, D6, D7, G	B4, B6, C, D7	B5, C, D3, D6, D7, G	B6	B5, C, D3, D6, D7, G	

DCS(dichlorosilane,), STC(silicon tetrachloride), TCS(trichlorosilane)

B4 – Spontaneous ignition of reactants or products due to reaction heat

B5 – Combination liberates gaseous products, at least one of which is flammable.

May cause pressurization

B6 – Combination liberates gaseous products, including both flammable and toxic gases. May cause pressurization

C - Exothermic reaction. May generate heat and/or cause pressurization

D3 - Combination liberates gaseous products, at least one of which is toxic.

May cause pressurization

D6 - Exothermic, generation of toxic and corrosive fumes

D7 - Generation of corrosive liquid

G - Reaction may be intense or violent

IV. 요약 및 결론

폴리실리콘은 규석을 정제해 고순도로 만든 제품으로 반도체 및 태양전지의 핵심소재로 사용되며, 제조공정은 원료 및 제조설비에 따라서 조금씩 차이가 있으나 실란 등 반응성이 높은 화학물질을 사용하기 때문에 누출 및 화재폭발 등의 재해발생 위험성이 높다.

본 평가보고서에서는 다양한 평가장비를 활용하여 2014년 전남 여수소재 폴리실리콘 제조공장의 유지보수 기간에 발생한 화재사고의 기인물로 추정되는 스케일의 물리적 위험성을 평가하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 가스크로마토그래피, 이온크로마토그래피 등을 이용한 정성분석결과, 시료 내에 휘발성 유기물질은 존재하지 않았으며, 물과의 반응에 의해서 생성된 것으로 추정되는 염화수소 성분을 확인할 수 있었으며, 이는 추가적으로 분석한 수소이온농도 분석결과와도 일치함을 알 수 있었다.
- 레이저회절 방식을 이용한 입도분석결과, 50% 누적 평균입도를 기준으로 체적평균 입경은 57.8 μm , 수평균 입경은 0.094 μm 로 측정되었다. 두 종류의 입경을 모두 고려해도 일반적인 금속분진의 분진폭발 위험성 한계 입도인 100 μm 이하의 결과로써 해당 시료가 건조상태로 부유하는 경우에는 분진폭발의 가능성이 있다고 할 수 있다. 따라서 개방 및 세정작업 중에는 살수 등에 의한 습윤상태를 유지하고 점화원을 관리하는 등 분진폭발을 방지하기 위한 적절한 대책을 고려해야 한다.
- 열분석기를 이용한 열적안정성 평가결과, 산화성 및 불활성 분위기에서 주목할 만한 발열현상이 관측되지는 않았으며, 상대적으로 열적으로는 안정한 것으로 평가되었다.
- 저온 건조처리된 스케일에 대한 폭발성 평가결과, 문헌에 의한 화학물질의 충격 임계에너지인 60 J보다 높은 63 J에서 폭발이 관측되지 않았으며, 시간압력 시험을 통한 평가에서도 폭연전달성이 없는 것으로 평가되었다. 그러나 마찰감도 평가에서는 마찰에너지 70.6 N에서 폭발하여 화약류 성능시험 기준으로 “4급”에 해당하는 결과를 나타냈으며, 이는 문헌에서 권고하는 마찰감도에 대한 임계에너지인 360N 이하의 값에 해당한다.
- 정밀열량측정장치를 이용한 물반응성 평가결과, NFPA에서 규정하고 있는 판정기준에 의한 “물과의 급격한 반응성”은 없는 것으로 평가되었다. 그러나 다양한 혼합비

에서 빠르지는 않지만 지속적인 발열이 관측되었기 때문에 스케일과 물의 반응이 발생한다고 할 수 있으며, 이러한 물과의 반응 가능성은 정성분석 결과에서도 확인 할 수 있었다.

이상의 결과로부터 폴리실리콘 제조공정에서 발생한 스케일에 대한 물리적 위험성 평가 결과, 제한된 시료량을 이용하여 분진폭발의 특성을 직접적으로 평가할 수 없었으나 마찰감도 시험결과에서 볼 수 있듯이 시료는 가연성 물질이며, 평균입경이 작기 때문에 분진폭발의 발생 가능성을 확인할 수 있었다. 그러나 평가에 사용된 시료가 화재사고 발생 후에 채취되어 사고당시 설비 내에 존재했을 물질을 대표할 수 없는 본질적 한계와 장시간 습윤상태 보관에 의한 반응성의 감소 등을 고려한다면, 사고발생 당시에 스케일의 잠재적 위험성은 본 보고서에서 평가된 결과보다 높았을 것으로 추정된다. 따라서 폴리실리콘 제조공정 내에서 유지보수작업의 일환으로써 스케일 제거를 위한 설비 개방을 실시하는 경우에는 살수에 의한 습윤 상태를 유지하여 부유분진의 발생을 최대한 억제하고, 이 과정에서 발생할 수 있는 염화수소 및 수소를 안전하게 제거하기 위한 방법과 작업 간 마찰 및 충돌에 의한 점화원의 발생을 최소화 하는 등 충분한 안전대책을 고려할 필요가 있다.

부록에서는 일본에서 발생한 폴리실리콘 제조공정의 폭발사고에 대한 요약 정보를 제공하여 동종 재해를 예방하는데 조금이라도 도움이 되고자 한다.

참고문헌

- 1) 김희영, “태양전지용 폴리실리콘 제조”, Korean Chem. Eng. Res., Vol. 46, No. 1, (2008).
- 2) 정윤섭, “폴리실리콘 제조공정의 이해 및 위험요소(1/2)”, Risk & Insurance, Vol. 112, No. 1, (2014).
- 3) Hashim, U., Ehsan, A. A. and Ahmad, I., "High purity polycrystalline silicon growth and characterization", Chiang Mai J. Sci., Vol. 34, No. 1, (2007).
- 4) 고은민, “폴리실리콘 산업의 동향과 제조공정”, 포스코엔지니어링 기술보 제 27권 제 1호.
- 5) 한국산업안전보건공단, “화재사고 조사의견서”, (2014)
- 6) Williams, E., "Global production chains and sustainability : The case of high-purity silicon and its applications in IT and renewable energy", UNN/IAS.
- 7) KS M 0011 "수용액의 pH 측정방법", (2013).
- 8) KS L 1614 "파인세라믹 분말의 레이저 회절 산란법에 의한 입도분포 측정 방법", (2001).
- 9) ASTM E 2550-11 "Standard test method for thermal Stability by Thermogravimetry", (2011).
- 10) ASTM E 537-12 "Standard test method for the thermal Stability of Chemicals by Differential Scanning Calorimetry", (2012).
- 11) KS M 4802 "화약류의 성능시험 방법", (2006).
- 12) NF T 20-038 "Chemical products for industrial use determination of explosion risk-PART 2. Mechanical sensitivity test(impact)", (1985).
- 13) NFPA 704 "Standard system for the identification of the hazards of materials for emergency response, Appendix D-1 'Instability, thermal hazard evaluation techniques- water reactivity", (1996).
- 14) Kondrikov, B. N., "General Regularities of Explosion Initiation in Determining Impact and Friction Sensitivity of an Explosive", Combustion, Explosion, and Shock wave, Vol. 31, No. 2, (1995).
- 15) Richard W. Prugh, "A physico-Chemical basis for "Explosibility index" and application to electrical classification and explosion hazard evaluation",

GCPS 2011.

- 16) Gyorgy Negyesi, "The sensitivity of Non-explosive compounds to friction testing", Process safety progress, Vo. 15, No. 1, (1996).
- 17) Kwasny, R., "Shock, Explosion and Friction Hazards-Identification and Mitigation", Process Safety News, Vol. 17, No. 4, (2010).
- 18) Bill, J., Drumm, K. and Li, K., "THE STC ISSUE", Component & materials, INTERPV, Oct., (2009).
- 19) SMEI S18-1102, "Environmental, Health, and Safety Guideline for Silane Family Gases Handling", SEMI(2002).
- 20) 金子 美子, N., "ICP-MSによる超微量金属分析", ニチアス技術時報, No. 338, (2003)

[부 록]

해외 폴리실리콘 제조공정 폭발사고사례

1. 사고개요

- 2014년 1월 9일, 미쯔비시머티리얼주식회사 요카이치시(四日市)공장에 있는 고순도 다결정실리콘(polysilicon)제조공정의 제6수소정제설비로부터 해체분리한 수냉각 열교환기의 내부세정작업을 위하여 열교환기 상부 Channel cover를 개방하는 과정에서 폭발화재가 발생하여 18명의 사상자(5명 사망, 13명 부상)가 발생.



세정 작업 상황 모사



사고 발생 현장 사진



사고발생 설비 (폭발발생:상부)

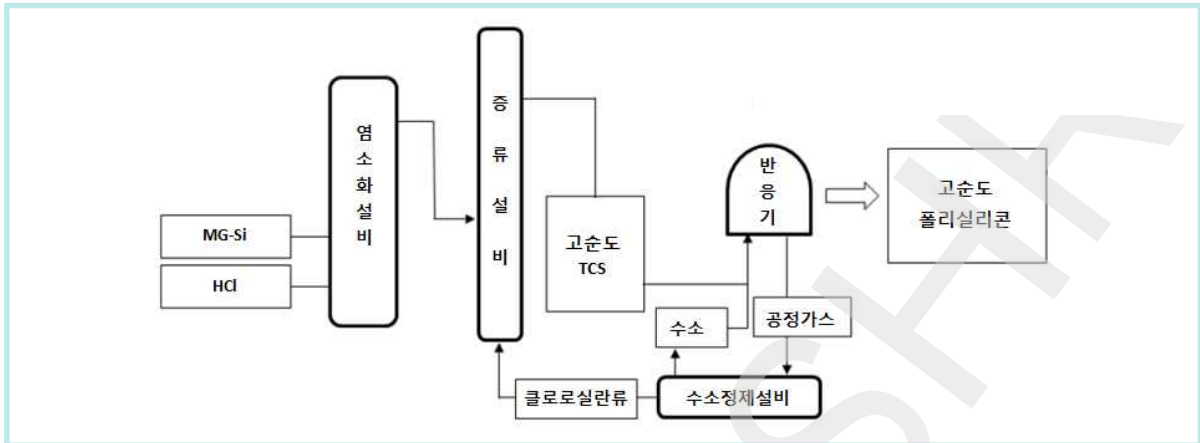


사고발생 설비(폭발 미 발생 : 하부, 폭압에 의해서 tube 내 물질이 밀려나옴)

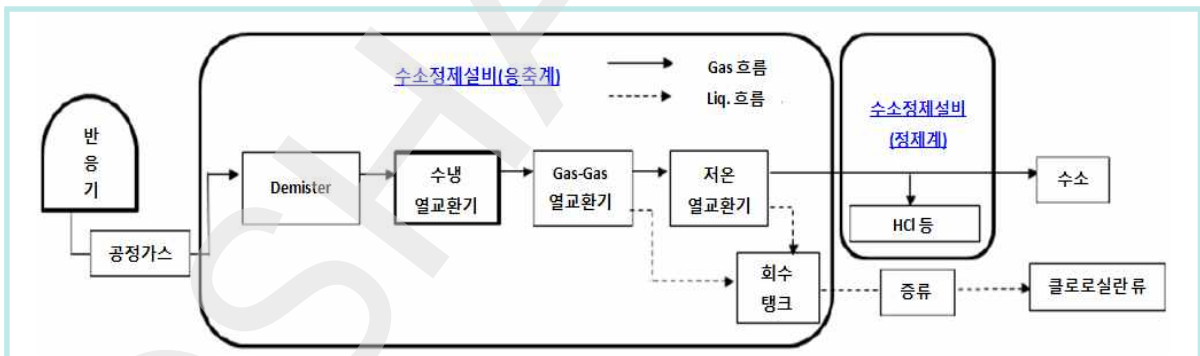
2. 사고발생공정관련 정보

- 수소정제공정 : 반응기로부터 배출되는 공정가스에는 미반응 TCS, 수소 그리고 부생성물인 클로로실란류가 포함되어 있는데, 이 중에서 수소와 클로로실란류를 분리/회수

하여 수소는 반응기로, 클로로실란류는 증류공정에 제공하는 공정 (아래그림 참조)



- 수소정제공정은 응축과 정제 2단계로 구성되는데, 응축과정은 반응기에서 배출된 공정가스내 TCS등 클로로실란류를 복수의 열교환기를 사용하여 단계적으로 냉각, 응축하여 별도의 탱크에 저장된 후 증류공정에서 정제하여 재사용됨. 정제과정은 응축과정에서 처리된 공정가스로부터 염화수소등을 분리회수하고 수소를 고순도정제하여 반응공정에서 재사용. (아래 그림 참조)



3. 사고설비 개요

- 사고발생 열교환기는 다관식열교환기(shell & tube)로 반응기로부터 배출된 공정가스는 전열관(tube)를 통과하고, 냉매인 냉각수는 전열관외측(shell)을 공정가스와 반대방향으로 흐름.
- 재질 : 주요부분은 스테인레스강(SUS304 및 SUS316L)
 - 크기 : 길이 6000 mm × 직경 900 mm

- 전열관 : 외경 34 mm, 내경 28.2 mm, 길이 4000 mm, 총 283 개

- 사고발생 열교환기는 가동 중에 tube 내벽에 클로로실란폴리머류가 부착되어 유로의 축소에 의한 기능저하가 발생하기 때문에 예비 열교환기를 설치하여 설비의 기능저하가 관측되면 예비열교환기로 대체하고 공정으로부터 분리하여 세정작업을 실시.
- 클로로실란폴리머류는 실리콘 원자가 2개이상 결합한 클로로실란폴리머 및 그 혼합물을 통칭, 트리클로로실란은 고온조건에서 SiCl_2 혹은 SiHCl 을 형성하고 이 두 종류가 자가중합 또는 원료와 중합하여 생성되며, 복수의 Si원자를 골격으로 수소, 산소, 염소등이 부가되어 있음.

4. 사고발생 전 준비작업

- 사고설비 열교환기는 정비를 위해 2013년 11월 26일 사용을 정지, 냉각수를 제거하고 공정가스를 제거하기 위하여 건조질소치환작업을 실시하고 11월 27일 제조라인에서 반출하여 별도의 세정 장소에서 세정작업 실시.
- 건조질소블로잉(blowing)작업 : 2013년 11월 28일, 29일, 12월2일 각각 9시부터 17시까지 8시간 열교환기 공정가스측에 건조질소(유량= $20 \text{ Nm}^3/\text{hr}$, 압력= 0.018Mpa)를 흘림으로써 열교환기내부에 잔류한 클로로실란류, 염화수소 및 수소를 배출. 배출된 가스는 별도 수산화나트륨 수용액을 통과를 통해 무해화 시켜서 처리
- 가습질소블로잉(blowing)작업 : 2013년 12월 3일부터 27일까지(휴일제외 약 20일간) 하루 8시간 열교환기의 공정가스측에 가습질소(0.8 % 수분함유)를 흘려줌.(클로로실란폴리머류의 가수분해 유도 목적)
 - 클로로실란폴리머류의 가수분해를 유도하고, 발생한 염화수소 및 수소는 스크러버를 통해 중화처리.
 - 최종적으로 열교환기 내부에 잔류하는 클로로실란폴리머류의 표면을 가수분해시킴으로써 설비 커버 개방 및 세정작업 수행 시에 염화수소 및 수소의 발생을 제어하는 것이 목적.
- 건조질소블로잉(blowing)작업 : 2014년 1월 6일부터 8일까지, 하루 8시간 열교환기의 공정가스측에 건조질소 흘려줌으로써 개방세정 작업 전에 설비내 잔류 염화수소 및 수소를 배출.

5. 사고발생 현황 (2014년 1월 9일)

시간	07:30 ~ 11:00	11:00 ~ 13:00	13:40 ~
주작업	개방작업 준비	하부커버 개방/세정	상부커버 개방
내용	· 열교환기 공정가스쪽에 건조질소 충전, 밸브잠금 · 설비를 세정장소로 이동, 수소배출을 위해 공정가스 출입구를 상부로향하게 위치 · 상/하부 커버에 건조질소 blowing ($11.4 \text{ Nm}^3/\text{hr}$, 0.018 Mpa, 7.4°C)	· 건조질소 blowing 실시상태에서 개방세정작업 실시 · 하부커버개방과 동시에 상압수 및 고압수를 이용하여 세정 실시 · 개방부는 방화시트로 커버한 후 건조질소 blowing 실시	· 상부커버 공정가스측 밸브 분리, 건조질소 blowing 실시하면서 개방, 분리작업 실시 · 14:00, 상부커버 개방작업 개시 · 14:05, 상부커버 개방 수초 후 열교환기 내부에서 폭발 화재 발생

6. 사고발생 직접원인 해석 : 사고원인물질 분석

1) 대상 물질 및 분석항목

분석 대상 물질 종류 (사고 기인추정 물질)	분석항목
· 열교환기 및 분리된 밸브내부에 잔류된 물질(이하 "잔류물질") · 상기 잔류물질의 가수분해 생성물 · 클로로실란폴리머류의 모델화합물로 6염화규소(Si_2Cl_6)의 가수분해생성물	· 조성/분자구조평가 : NMR, Py-GC/MS, XPS, FT-IR, 라만분광분석, ICP-AES · 발화/폭발위험성평가 : TG-DTA, 간이연소성시험, 낙추감도, 마찰감도, MkⅢ탄동구포시험 · 소방법위험물시험 : 연소가스착화시험, 자연발화성시험, 물반응성시험, 압력용기시험, 열분석시험

※ 왼쪽 대상 물질에 대하여 오른쪽 모든 분석항목의 분석 실시

※ 클로로실란폴리머류 : $\text{SiH}_{(0.6\sim0.7)}\text{Cl}_{(1.2\sim1.6)}\text{O}_{(0.7\sim1.0)}$

가수분해생성물(Sianol/Siloxane 폴리머 추정) : $\text{SiH}_{1.1}\text{O}_{(1.5\sim1.6)}\text{Cl}_{(0.1\sim0.2)}$

2) 분석결과

- “잔류물질” 내에는 분자중에 복수의 실리콘 원자를 포함한 클로로실란폴리머류가 존재함을 확인.
- “클로로실란폴리머류의 가수분해생성물”은 단일조성의 화합물이 아닌, 실리콘, 수소,

염소, 산소 등 각 원소부터 각종 폴리머의 혼합물로 추정.

- “클로로실란폴리머류”는 폭발성이 있지만 폭발위력은 비교적 작아서 탄동구포시험에 의하면 TNT 대비 (1.3 ~ 4.9)% 정도.
- “클로로실란폴리머류”는 가수분해시의 반응온도가 낮으면 폭발위력이 큰 물질이 생성되나, 반응온도가 높으면 폭발위력이 작은 물질이 생성되는 경향이 있음. 탄동구포 시험결과, 반응온도에 따라서 TNT (0 ~ 30) % 범위의 위력 확인.
- “가수분해생성물”은 건조상태에서 가열, 충격을 가하면 쉽게 발화 및 폭발하나, 습윤상태에서는 그 감도가 저하되어 폭발하지 않음.

3) 폭발에 기여한 물질 추정

- 하부 커버의 클로로실란폴리머류에는 가수분해생성물이 없고, 가습질소블로잉으로 투입된 수분은 하부 커버에 도달하지 않은 것으로 추정되어, 사고 기인물질은 상부커버내에 잔류되어 있던 클로로실란폴리머류(33 kg)와 가습질소블로잉 처리시 투입된 수분(11 kg)에 의해서 생성된 “가수분해 생성물”로 추정.

7. 폭발화재발생과정 및 사고원인의 추정

1) 재해발생과정 추정

- ① 열교환기 상부커버 개방
- ② 하기발화원에 의해 클로로실란폴리머류 가수분해생성물의 발화/폭발
 - 상부커버 개방 시 내부축적물에의 충격에 의한 발화 (가능성 高)
 - 클로로실란폴리머류 가수분해생성물의 자연발화(가능성 低)
- ③ 클로로실란폴리머류 가수분해생성물의 폭발영향

: 폭발에 의하여 상부커버가 비약하고, 폭발시 분출/비산한 가연성의 클로로실란폴리머류 및 가수분해생성물의 분해생성물이 대기중에서 폭발혼합기를 형성하여 연소하면서 Fire-ball 발생.

2) 재해발생과정 추정

- ① 직접원인
 - 클로로실란폴리머류의 저온가수분해에 의한 고폭발위력의 물질생성
 - 가수분해생성물이 건조상태에서 폭발감도가 증가하여 열교환기 커버 개방시

미지의 발화원에 의해 폭발

- 불충분한 안전성 검토 : 해당 클로로실란폴리머류 및 가수분해생성물의 발화/폭발성 및 적절한 가습처리 조건에 대한 과학적 정보가 부족하여 충분한 검토가 불가능.

② 간접원인

- 열교환기 설치 이후 8년간 tube내 축적물질 제거를 위한 세정작업이 실시되지 않았음.
- 개방작업 개시를 위한 안전성 판단기준(온도, 압력 등)이 명확하지 않고, 작업자의 감각(촉진에 의한 온도측정)에 의한 작업 실시.
- 열교환기 설치 시, 해당 설비의 유지보수를 위한 매뉴얼 미작성.
- 이전 동일 공장에서 발생한 유지보수 작업 시 사고에 대한 구체적인 안전대책 등이 실시되지 않았음.

8. 재발방지 대책

동 사고는 클로로실란폴리머류의 저온가수분해에 의해서 생성된 물질이 건조상태에 존재하여 폭발성물질이 생성된 것이 원인으로, 실제 폴리실리콘 제조공정상에는 상기 물질의 생성조건이 없기 때문에 “열교환기의 개방방법” 및 “적절한 개방세정시점의 확립”에 초점을 두어 재발방지 대책을 검토.

1) 열교환기 개방 및 세정방법 검토

- 클로로실란폴리머류의 가수분해생성물은 건조상태에서 위험성이 동반되기 때문에 열교환기 내부를 충수시킨 상태에서 가수분해 생성물을 제거.
- 가수분해 시 온도를 40 ℃이상으로 유지하는 경우, 생성된 가수분해생성물의 반응성 및 폭발위력이 감소되기 때문에 가수분해 진행시 설비의 온도, 급수의 온도 및 유량, 압력 등을 확인.
- 배수의 pH, 온도 및 배출수소농도의 확인에 의한 반응종점 확인.

2) 열교환기 개방 및 세정시설 개선

- 방호벽이 구비된 전용설비의 설치검토 (사고당시 이동식 크레인 사용)
- 배기가스를 안전하게 처리할 수 있는 설비 검토

- 커버 개방작업의 원격조작을 위한 방법 검토

3) 열교환기 개방세정 작업 시점의 검토

- 해당 열교환기의 총괄열전달계수 등의 데이터를 축적하여 열교환기내 클로로실란폴리머류의 축적상태를 파악함으로써 적절한 개방/세정 작업의 실시 시점을 표준화시킴.

9. 참고문헌

- 1) (株)インターリスク總研, "製造事業所におけるリスクアセスメントの重要性とメンテナンス工事の安全管理について", No. 13-068, (2014).
- 2) 危険物保安技術協會, "危険物施設の保守・点検時の事故防止に係る検討報告書", (2014).

연구진

- 연구기관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질센터
 - 연구책임자 : 이근원 (위험성연구팀장)
 - 연구원 : 이정석 (연구원, 화학물질센터)
한우섭 (연구위원, 화학물질센터)
이주엽 (연구위원, 화학물질센터)
한인수 (연구위원, 화학물질센터)
최이락 (연구원, 화학물질센터)
 - 연구기간 : 2014. 5. 16. ~ 2014. 8. 21.
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

Poly-Si 사용 공정 내 발생 스케일의 물리적 위험성 평가

2015-연구원-214

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원 화학물질센터
 - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장 권혁면
 - 발 행 일 : 2015년 3월
 - 주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - 전 화 : 042) 869-0324
 - F A X : 042) 863-9002
 - Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
-