

# HF 충진 공정의 위험성 평가를 위한 가상사고 시나리오 발굴 및 선정

# 장창봉

한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원 (2013년 5월 21일 접수, 2013년 8월 21일 수정, 2013년 8월 21일 채택)

# Development and Selection of Accident Scenarios for Risk Assessment in HF Charging Process

#### **Chang-Bong Jang**

Occupational Safety and Health Research Institute, KOSHA, Incheon 403-711, Korea (Received May 21, 2013; Revised August 21, 2013; Accepted August 21, 2013)

#### 요 약

산업현장에서 중대산업사고를 예방하기 위해서는 원천적으로 위험물질의 사용을 금지하고 안전이 확보된 대체물질을 사용하는 것이 최상의 안전을 확보하는 방법이다. 그러나 대체물질의 비효율적인 경제성과 생산기술의 부재로 인해 위험물질을 취급할 수밖에 없는 상황이라면 사고가 발생하지 않도록 예방을 철저하게 하는 것이 차선의 안전대책이라 하겠다. 이에 본 연구는 최근 연속적인 누출사고로 인해 위험성이 대두 되었음에도 산업현장에서 사용 및 취급될 수밖에 없는 HF에 대해 누출사고가 발생함과 동시에 향후에도 누출사고 가능성이 높은 HF 충진공정의 위험성 평가시 사고결과 영향분석과 비상조치계획 수립에 효율적으로 활용 할 수 있는 사고 시나리오를 발굴 및 선정하였다.

**Abstract** - The best way to prevent major occupational accidents is prohibiting use of hazardous substances such as flammable gas, toxic gas whereas using alternative substances that ensured safety. but if there are no economic efficiency and substituting technologies of alternative substances, the best way is preparing to prevent accidents thoroughly. Therefore, this study has developed and selected release scenarios to use and apply for consequence analysis and emergency action plan for HF charging process of chemical plants that have HF release accidents and high probability of release accidents.

Key words: HF charging process, release accident, accident scenario

#### 1. 서 론

산업경제의 테두리 안에서 기업은 시장이 원하는 제품을 개발하고 생산함으로서 이윤을 창출할 수 있으며 이러한 자본시장의 흐름을 통해 기업은 지속적으로 경제활동을 해 나갈 수 있다. 제조업의 경우, 기업은 제품을 생산하기 위해 공장을 가동하며 공장은 소비자가 원하는 다양한 제품을 생산하는 과정에

서 최상의 제품을 생산하기 위해 제품의 종류에 따라 인체에 유해하든 유해하지 않든 화학물질을 취급할 수밖에 없는 것이 현실이다. 최근 국내에서 발생한 독성물질 누출사고인 (주)휴브글로벌의 HF(불산) 누출사고는 우리에게 HF라는 물질이 국가적 재난을 불러올 수 있는 지극히 위험한 물질이라는 것을 경험하게 했음에도 정부에서는 이러한 물질의 사용을 금지시키지 못하고 있는 것이 그 예라 할 수 있다. 본 연구에서는 불산(Hydrofluoric acid, 플루오린화수소산)을 HF로 명칭하였다.

위험물질로 인한 화재, 폭발, 누출사고를 예방하기 위해서는 원천적으로 해당물질의 사용을 금지하

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup>Corresponding author:jcb1276@gmail.com Copyright © 2013 by The Korean Institute of Gas

는 것이 최상의 안전을 확보하는 방법이다. 그러나 대체물질의 비효율적인 경제성과 생산기술의 부재로 인해 위험물질을 취급할 수밖에 없는 상황이라면 사고가 발생하지 않도록 예방을 철저하게 하는 것이 차선의 안전대책이라 하겠다. 따라서, 본 연구는 최근 연속적인 누출사고로 인해 위험성이 대두 되었음에도 산업현장에서 지속적으로 사용 및 취급 될 수밖에 없는 HF에 대해 누출사고가 발생한 충진공정에서의 사고 시나리오를 발굴 및 선정함으로서 위험성 평가시 활용할 수 있도록 연구를 수행하였다.

# Ⅱ. HF 위험성 및 충진 공정

#### 1. HF 위험성

HF는 플루오린화수소의 수용액으로 플루오린화 칼슘이 주성분인 형석을 진한 황산과 함께 가열함으로서 기체상태로 만들어지는 물질이며 인회석에서 비료의 원료로 쓰는 인산을 추출하는 과정에서도 부산물로 생산된다. 또한, 강산으로 분류되는 염산이나 브로민화 수소산 등의 다른 할로겐화수소들과는 달리 플루오린과 수소 사이에 강한 수소 결합이 작용하여 이온화가 잘 일어나지 않아 약산으로 분류되나 신체에 닿을 경우 플루오린화 수소가 신체의 수분과 수소 결합을 하면서 뼈 속까지 침투하여 심하면 신체를 절단해야 하는 상황까지 이르게 할 수 있는 굉장히 유독한 산이다[1].

 $CaF_2(s) + H_2SO4(l) \rightarrow 2HF(g) + CaSO_4(s)$  $Ca_5(PO_4)_3F + 5H_2SO_4 + 10H_2O \rightarrow 3H_3PO_4 + 5CaSO_4 \cdot 2H_2O + HF$ 

HF의 용도는 브라운관이나 유리의 식각용(Etching)으로 사용되며 반도체 실리콘 웨이퍼의 스크랩

Table 1. Physicochemical properties of HF

Properties	Value
CAS NO.	7664-39-3
Colour	colorlessness
Molecular weight	20.01g/mol
Boiling Point	19~20℃
Melting Point	-83℃
Specific gravity(water=1)	0.987
Vapor pressure	0.1(20°C)MPa
Vapor density(air=1)	0.7
Solubility(water)	extreme reaction
Volatility	100%
TLV-TWA(ACGIH)	3ppm
LC50(Rat)	966ppm/1hr

을 녹이고 PDP, LCD 등의 표면을 부드럽게 연마하는데 널리 사용되고 있으며 유리와 금속을 녹이기 때문에 플라스틱병에 보관한다.

2012년 9월 27(목)일 15:40분경 경북 구미시에 위치한 (주)휴브글로벌에서의 누출사고 결과는 HF가국가적 재난을 불러올 수 있을 만큼 위험성이 큰 물질임을 증명하였으며 각 언론매체를 통해 파악된 피해현황을 Table 2에 간략히 제시하였다.

#### 2. IF 충진 공정

국내 화학공장의 HF 공급체계는 자체생산 보다수입하는 것이 경제적 효율이 큼에 따라 중국으로부터 많은 양을 수입하고 있는 실정[4]으로 수입된 HF는 Anhydrous HF로서 공정내 충진시 탱크로리나봄베(1Ton)를 이용하고 있다. 그리고 국내 산업에서 HF는 화학공장의 경우 에어컨 냉매제나 리튬 2차전지를 위한 전해질 그리고 알킬화 등의 반응을 위한촉매제로서 사용되고 있으며 그 외에는 반도체나 철강의 산세 공정에서도 다량 사용되고 있다.

화학공장내 탱크로리를 이용한 HF 충진기술이 잘 적용된 공정[5]은 Fig. 1과 같으며 탱크로리의 용량은 20Ton이나 저장량은 18Ton 정도이다. 그리고 탱크로리로부터 HF를 이송하기 위해  $N_2$  Gas를 이용하며 이때의 이송압력은 공장별로 차이가 있으나 약  $1\sim3.5$ kg<sub>f</sub>/cm의 압력을 가진다. 그리고 HF의 경우 Table. 1에서 보는 바와 같이 증기압이 낮아 탱크로리내 저장압력은 보통 $0.6\sim0.9$ kg<sub>f</sub>/cm 이내로 유지되고 있다. 탱크로리 입고시 충진공정은 Blind Flange에 Flexible hose를 연결하여  $N_2$  Gas를 투입시킴으로서 이송하고 있다.

봄베를 이용한 충진공정[6]은 Fig. 2와 같으며 봄 베내 HF의 저장압력은  $0.6\sim0.9 kg_i/cm$ , 이송용 Gas는 탱크로리와 같은  $N_2$ 를 이용하고 있으며 이송압력은  $5kg_i/cm$ 이다. 봄베를 이용한 충진공정은 Blind

**Table 2.** Injuries and Damages by HF release at Huv-global company in Gumi on September 27, 2012[1,2,3].

Severity	Release Duration	Mass Released	Fatalities	Injuries
Disaster Area	About 8hrs	About 6ton	5	About 1,954

Crop Damage	Handling Duration	Damage(₩)	Coverage(₩)
About 135ha	5 Months	17.7 Billion	55.4 Billion

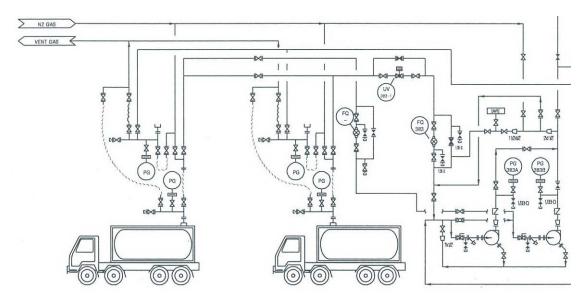
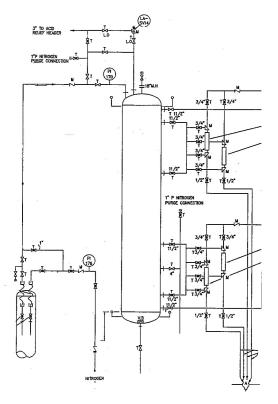


Fig. 1. Typical HF charging process from Tank lorry to storage tank in chemical plants.



**Fig. 2.** Typical HF charging process from Bombe to storage tank in chemical plants.

Flange 대신 2개의 Flexible hose를 봄베의 Inlet과 Outlet Nozzle에 연결한 후 플랜트의 충진공정 배관라인에 연결하여  $N_2$  Gas를 투입시킴으로서 이송하고 있다.

# Ⅲ. 가상사고 시나리오

본 연구는 충진공정에서의 누출사고 원인을 발굴하기 위해 FTA(Fault Tree Analysis)를 이용하였으며 발굴된 사고원인을 가상사고 시나리오로 선정하기 위해 HAZOP(Hazard & Operability Study)을 응용 적용하였다. HAZOP을 응용하여 적용한 목적은 사고원인에 대한 리스크 등급을 정함으로서 발생가능한 사고시나리오의 순위를 정하고 현재 도출된 사고원인을 제거하기 위한 대책을 제시하기 위해서이다. 그러나 리스크 등급의 경우 치명도(Severity)와 빈도(Frequency)의 지표에 주관적인 판단이 많은영향을 미침에 따라 최대한 객관적인 지표를 반영하기 위해 안전보건공단의 KOSHA Guide 위험과 운전 분석(HAZOP)기법 기술지침[7]을 참고하였으나 이부분은 추후 지속적으로 보완되어야 할 과제로 판단된다.

#### 1. 사고 시나리오 발굴

탱크로리와 봄베를 이용한 HF 충진공정의 누출 사고를 발굴하기 위해 FTA Top 사상을 누출 사고로 정하고 Top 사상을 일으킬 수 있는 원인들에 대해

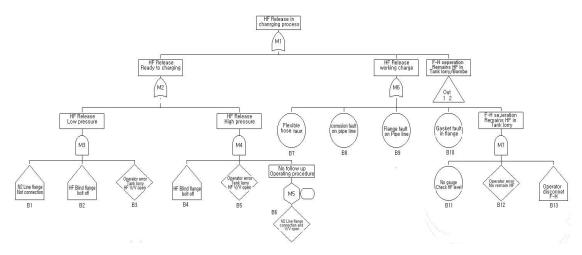


Fig. 3. Fault tree for anhydrous HF charging process

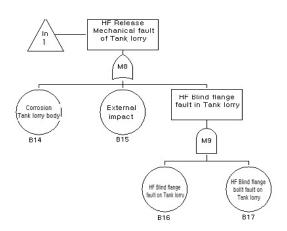


Fig. 4. Fault tree for transfer symbol 1 of Fig 3.

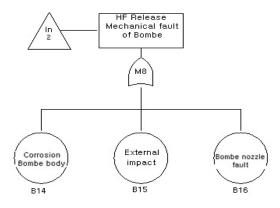


Fig. 5. Fault tree for transfer symbol 2 of Fig 3.

**Table 3.** Minimal cut set for anhydrous HF charging process

	Basic event		Minimal cut set		
No.	Tank lorry	Bombe	number		
1	В7		MC	S 1	
2	В8		MC	MCS 2	
3	В9		MCS 3		
4	B10		MCS 4		
5	B14		MC	S 5	
6	B15		MC	S 6	
7	B16 · B17	B16	MCS 7	MCS 8	
8	B1 · B2	• B3	MC	S 9	
9	B4 · B5	• B6	MCS	S 10	
10	B11 · B12	• B13	MCS	S 11	

분석하였다. 그 결과 탱크로리 충진공정과 봄베 충 진공정은 Fig. 3, 4, 5와 같이 나타났으며 HF 누출사 고를 발생시킬 수 있는 MCS(Minimal cut set)는 11 개로서 Table 3과 같이 도출되었다.

# 2. 사고 시나리오 선정

FTA를 통해 발굴된 HF의 누출원인 중 발생가능한 사고 시나리오를 선정하기 위해 HAZOP 기법을 응용하여 적용하였다. 사고시나리오 선정의 중요 요

Table 4. Classification of severity criteria

Severity criteria	Description
4	인명피해 : 사망 1명 이상, 부상 2인 이상 물적피해 : 설비·장치 등 파손 5천만원 이상 가동중지 : 운전정지 기간 10일 이상
3	인명피해 : 부상 1인 물적피해 : 설비·장치 등 파손 100만원 이상 5천만원 미만 가동중지 : 운전정지 기간 1일 이상 10일 미만
2	인명피해 : 부상자 없음 물적피해 : 설비·장치 등 파손 100만원 미만 가동중지 : 운전정지 기간 1일 미만
1	안전 설계, 운전성 향상을 위한 변경

Table 5. Classification of frequency criteria

Frequency criteria	Description
4	2년간 누출사고 1건 이상 발생
3	2년간 아차사고 5건 이상 발생
2	년간 아차사고 3-4건 발생
1	년간 아차사고 1-2건 발생

Table 6. Risk(severity × frequency) matrix

Severity Frequency	1	2	3	4
1	1	2	3	4
2	2	4	6	8
3	3	6	9	12
4	4	8	12	16

Table 7. Risk criteria

Risk	Description	Remarks
1	무시할 수 있는 리스크	현재 안전대책 유지
2	경미한 리스크	안전정보 및 주기적 표준작업 안전교육의 제공이 필요한 위험
4	상당한 리스크	위험의 표지부착, 작업절차서 표기 등 관리적 대책이 필요한 위험
6	중대한 리스크	계획된 정비·보수기간에 안전 대책을 세워야 하는 위험
8~16	허용 불가능한 리스크	긴급 임시안전대책을 세운 후 작업을 하되 계획된 정비·보수 기간에 안전 대책을 세워야 하는 위험

Table 8. HAZOP application contents using FTA

No	Deviation	Safeguards	Ris	sk Le	vel	Recommendation
No.	Deviation	Sareguards	F	S	R	Recommendation
1	MCS 11	-	2	3	6	• Bombe내의 HF 양을 확인할 수 있도록 Nozzle or HF 충전 배관에 Flow gauge 설치
2	MCS 8	-	2	3	6	<ul><li>HF Bombe의 경우 법적 용기검사 대상에 포함되지 않아 별도의 검사를 공식 적으로 받지 않으므로 HF를 공급받는 화학공장 에서 별도 수시점검 실시</li></ul>
3	MCS 1	Flexible hose에 대한 육안 점검	2	3	6	• F-h를 분류하여 지정된 거치장소에 보관토록 하고 점검리스트를 통해 수시 관리
4	MCS 2	정기점검	2	3	6	•배관류의 설치이력/부식상태를 확인하여 등급을 구분하고 이에 따라 정기 점검 및 정비관리 실시
5	MCS 3	-	1	4	4	● 플랜지에 대한 정기점검 리스트를 활용하여 점검관리 ● B-F에 Control Valve를 설치하여 DCS(제어실)에서 모니터링 실시
6	MCS 9	작업자 교육	1	4	4	● HF 충진작업장을 밀폐구조로 하고 환기장치 설치 후 내부에 작업자가 위치 하지 않도록 개선 ●작업자 보호구 착용 및 수시 안전작업 교육
7	MCS 10	작업자 교육	1	4	4	● HF 충진작업장을 밀폐구조로 하고 환기장치 설치 후 내부에 작업자가 위치 하지 않도록 개선 ● 작업자의 작업시 정상작업을 위한 건강상태 확인
8	MCS 4	-	1	4	4	• Gasket에 대해 정기 및 수시로 Flange를 개봉하여 점검/확인
9	MCS 5	육안 점검	1	4	4	•정기 및 수시 정비점검
10	MCS 6	-	1	4	4	• 외부로 부터의 충격을 초래할 수 있는 자연재해나 차량 등으로 부터 안전 하도록 주변 통제
11	MCS 7	-	1	4	4	●정기 및 수시 정비점검

Table 9. Scenario due to risk ranking in HF charging process

No.	Scenario description
1	HF 충전작업이 거의 마무리된 시점에서 Bombe에 저장된 HF의 잔류량을 확인 할 수 있는 장치(gauge 등)가 설치되어 있지 않아 작업자 임의로 판단(예, 망치로 Bombe를 두드려 HF 잔류여부 확인 등)하여 F-h를 제거하는 경우가대부분이다. 따라서, 작업자가의 판단오류로 Bombe 내부에 HF가 잔류되어 있는 상태에서 F-h를 제거하여 누출사고가 발생함.(F-h: Flexible hose)
2	HF 충전작업장에 위치한 봄베의 경우 고압가스용기에 해당되지 않아 법적점검이 이루어지지 않는 상태에서 사용 자 임의로 사용하던 중 봄베 nozzle에 결함이 발생되어 누출사고가 발생함.
3	HF 충전작업에 사용되는 F-h의 경우 관리조건이 별도로 규정되어 있지 않아 작업장 주변에 임의로 방치되어 보관되어 있는 경우가 많다. 이에 부적절한 F-h를 사용하여 충전작업을 진행하는 과정에서 F-h가 파열 또는 손상되어 누출사고가 발생함.
4	Anhydrous HF 취급하는 배관류는 최대한 수분과의 접촉을 피해 부식을 방지하여야 하나 온도변화 등으로 인해 발생되는 수분으로 산화작용이 빠르게 진행되어 타 공정의 배관보다 부식 진행속도가 빠르게 진행된다. 따라서 HF 충전작업 중 부식된 배관의 점검 및 관리부족으로 누출사고가 발생함.
5	HF 충전작업 중 배관라인에 연결된 플랜지의 결함(부식 등)으로 HF 누출사고가 발생함.
6	HF 충전 준비작업 중 작업절차에 따라 N2 라인 F-h를 연결하지 않은 상태에서 작업자가 HF의 F-h를 연결하기 위해 B-F의 볼트를 풀어놓았으나 의도하지 않게 HF 밸브를 개방할 경우 저압의 누출이 발생됨(휴브글로벌 누출사고)
7	HF 충전을 위한 준비작업 중 작업절차에 따르지 않고 N2 라인 F-h를 연결한 상태에서 작업자가 HF의 F-h를 연결하기 위해 B-F의 볼트를 풀어놓았으나 의도하지 않게 HF 밸브를 개방할 경우 고압의 누출로 인해 대량누출사고가발생됨(최악의 누출사고)
8	HF 충전작업 중 Tanklory 플랜지내 Gasket의 손상으로 누출사고가 발생함.
9	HF 충전작업장에 위치한 Tanklory 또는 Bombe 용기의 자체부식으로 누출사고가 발생함.
10	HF 충전작업장에 위치한 Tanklory 또는 Bombe 용기가 타차량 등 외부의 충격으로 인해 파손되어 누출사고가 발생함.
11	HF 충전작업장에 위치한 Tanklory의 B-F와 하단의 Valve 결함으로 누출사고 발생

소인 리스크 기준은 안전보건공단의 KOSHA Guide (위험과 운전분석기법 기술지침)[7]를 참고로 치명도 (Severity)와 빈도(Frequency)는 4개 등급으로 구분한 후 Table 4, 5에 제시하였으며 리스크는 치명도와 빈도의 곱으로 1~16등급으로 구분하여 Table 6에 그리고 리스크 기준은 Table. 7에 각각 제시하였다. 또한, FTA를 통해 발굴된 사고의 원인들을 HAZOP에 응용 적용함에 있어 기존 HAZOP의 양식에서 변수와가이드 워드를 제외 적용하였으며 이탈(Deviation)로서 FTA에서 발굴된 MCS를 적용한 결과 Table 8과 같이 분석되었다. 이러한 분석을 통해 발굴된 사고시나리오의 선정은 Table 9에 리스크 Level 순위별로 제시하였다.

#### Ⅳ. 결론

본 연구는 최근 누출사고로 인해 고위험성이 증명 되었음에도 산업현장에서 지속적으로 사용 및 취급되고 있는 독성물질인 HF의 충진공정에 대한 위

험성 평가시 사고결과 영향분석(Consequence analysis)과 비상조치계획 수립에 활용할 수 있는 사고시나리오를 발굴 및 선정하였다. 발굴 및 선정된 사고시나리오는 Table 3에 제시된 바와 같이 11개의 시나리오로서 여기에 Risk matrix의 기준을 적용한 위험 순위결과와 개선방안을 Table 8에 제시하였다. 또한, Table3과 Table 8에 따라 선정된 사고시나리오를 리스크 Level 순위로 Table 9에 제시 하였다. 특히, Table 9에 제시된 시나리오 중 표지판 부착 등과같은 관리적 대책이 아닌 공정이나 설비 개선과 같은 안전대책이 수반되어야 하는 중대한 위험을 나타내는 Table 6의 Risk Matrix에서 제시한 6등급이상의 시나리오는 Table 9의 1~4번으로 다음과 같다.

- (1) Bombe 내부의 HF 잔류 상태를 확인할 수 있는 계기장치 미설치로 작업자가 Flexible hose를 HF가 잔류한 상태에서 분리하여 누출사고 발생.
- (2) 법적 규제를 받지 않는 HF Bombe 사용 중 nozzle 결함으로 인한 누출사고 발생
  - (3) 부적합한 Flexible hose 사용 중 파열 또는 손상

되어 누출사고 발생

(4) HF 충전작업 중 부식된 배관의 점검 및 관리 부족으로 누출사고 발생

위 4개의 시나리오는 HF 충진공정의 위험성 평 가시 우선적으로 적용될 수 있다.

# 참고문헌

- [1] "Gas release accident of Gumi city", wiki encyclopedia, naver, 2012.
- [2] "Accident handling finished in 5 months", im-

- ail, 2013.02.18
- [3] Accident history of gumi-city", kbmaeilnews, 2013.03.06.
- [4] "HF release accident of Gumi city" gasnews, 2012.11.30
- [5] OO chemical,"HF Tanklory charging process design". 2013.
- [6] OO chemical,"HF Bombe Charing Process Design". 2013.
- [7] KOSHA Guide, "Risk and HAZOP", KOSHA 2006.