

폴리실리콘 제조 공정에서 화학물질 누출 시 피해범위에 관한 연구

†우종운 · 신창섭

충북대학교 안전공학과

(2018년 6월 19일 접수, 2018년 8월 23일 수정, 2018년 8월 24일 채택)

A Study on the Damage Range of Chemical Leakage in Polysilicon Manufacturing Process

†Jongwoon Woo · Changsub Shin

**Dept. of Safety Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea*

(Received June 19, 2018; Revised August 23, 2018; Accepted August 24, 2018)

요약

지구온난화로 인하여 태양광 발전에 대한 관심이 커지고 있다. 이에 따라 태양전지를 만드는 핵심물질인 폴리실리콘의 수요도 날이 증가하고 있으며 시장이 커짐에 따라 생산공정에서 크고 작은 사고들이 발생하고 있다. 그 예로 2013년 상주시의 폴리실리콘 제조공장에서 염산이 누출되었고 2014년에는 여수시의 폴리실리콘 제조공장에서 화재가 발생하였으며, 2015년에는 군산시의 폴리실리콘 제조공장에서 STC(Silicon Tetrachloride)가 누출되었다. 이러한 누출 사고들은 사업장 내부에만 영향을 주는 것이 아니라 인근지역까지 영향을 줄 수 있다는 것이 특징이다. 따라서 본 연구에서는 폴리실리콘 제조공정에서 사용되는 위험물질을 파악하고, 최악의 누출 시나리오를 적용했을 때 누출량과 피해범위를 정량적으로 예측하였다. 그 결과 폭발에 따른 피해거리는 726 m로 예측되었고, 독성에 대한 피해거리는 4,500 m로 예측되었다. 그리고 TCS(Trichlorosilane), STC(Silicon Tetrachloride), DCS(Dichlorosilane)가 누출되어 공기 중의 수분과 반응하여 HCl이 생성될 경우 피해거리는 최대 5.7 km까지로 예측되었다.

Abstract - There is growing interest in solar power generation due to global warming. As a result, demand for polysilicon, which is the core material for solar cells, is increasing day by day. As the market grows, large and small accidents occurred in the production process. In 2013, hydrochloric acid leaked from the polysilicon manufacturing plant in SangJu. In 2014, a fire occurred at a polysilicon manufacturing plant in Yeosu, and in 2015, STC(Silicon Tetrachloride) leaked at a polysilicon manufacturing plant in Gunsan City. Leakage of chemicals in the polysilicon manufacturing process can affect not only the workplace but also the surrounding area. Therefore, in this study, we identified the hazardous materials used in the polysilicon manufacturing process and quantitatively estimate the amount of leakage and extent of damage when the worst case scenario is applied. As a result, the damage distance by explosion was estimated to be 726 m, and the damage distance to toxicity was estimated to be 4,500 m. And, if TCS(Trichlorosilane), STC(Silicon Tetrachloride), DCS(Dichlorosilane) leaks into the air and reacts with water to generate HCl, the damage distance is predicted to 5.7 km.

Key words : Polysilicon, Silicon Tetrachloride, Trichlorosilane, Dispersion

†Corresponding author:ken73@daum.net

Copyright © 2018 by The Korean Institute of Gas

I. 서 론

지구온난화로 인하여 기존의 석탄 및 석유에너지를 대체할 수 있는 태양광 발전에 대한 관심과 수요가 나날이 커지고 있다. 태양광 발전 산업은 폴리실리콘의 제조로부터 잉곳, 웨이퍼, 태양전지, 모듈 등 여러 단계를 거치며 완성된다. 폴리실리콘은 태양전지를 만드는 핵심적인 물질이며, 세계 여러 나라에서 수요가 급증하고 있다. 폴리실리콘 가격은 2008년 kg당 400달러까지 치솟았으나 2016년에는 kg당 12달러까지 떨어져 태양광 발전에 대한 단가도 낮아지고 있다. 국내에도 OCI, 웅진폴리실리콘, 한화케미칼 등 폴리실리콘을 제조하는 기업이 여러 곳이 있으며 시장이 커짐에 따라 생산공정에서도 크고 작은 사고들이 빈번하게 발생되고 있다. 2013년 상주의 폴리실리콘 공장에서 염산이 누출되는 사고가 발생하여 공장반경 1.5 km 이내 4개 마을주민 760명이 대피하는 사고가 발생하였고[1], 2014년에는 전남 여수 소재 폴리실리콘 제조공장에서 유지보수 중 화재로 인하여 근로자 4명이 화상을 입는 재해가 발생하였다[2]. 2015년에는 군산의 폴리실리콘 제조공장에서 사염화규소가 누출되어 공기 중의 수분과 반응하여 염화수소가 발생되어 인근 마을까지 확산된 사고가 발생하였다[3]. 이 사고로 근로자 1명과 주민 310명이 병원에서 검진을 받았고 그 중 105명이 건강에 영향이 있는 것으로 판정되었다. 또한 인근 농지 등에 1억원 이상의 피해가 발생하였다. 2017년 7월에는 2015년과 동일 사업장에서 미량이지만 약 2 kg의 사염화규소가 누출되는 사고가 다시 발생하였다.

위의 사고사례에서 나타난 바와 같이 폴리실리콘 제조공정에서 화학물질 누출사고가 발생할 때에는 사고의 피해가 사업장 내로 국한되지 않고 인근지역까지 영향을 주며, 누출물질이 공기 중의 수분과 반응하여 독성이 강한 물질이 생성되나 이러한 반응에 대해서는 연구가 이루어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 폴리실리콘 제조공정에서 발생한 사고를 분석하여 사용물질의 종류에 따른 누출량과 그에 따른 확산범위를 정량적으로 예측하여 근로자 및 인근 지역 주민들에게 대피해야 할 범위를 제시하고자 한다. 또한 TCS, STC, DCS가 누출될 경우 공기 중의 수분과 반응하여 HCl을 생성하므로 생성되는 HCl로 인한 피해영향을 분석하고자 한다.

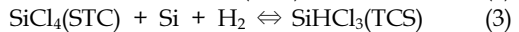
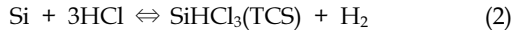
II. 폴리실리콘 제조 공정 및 사용물질

2.1 폴리실리콘 제조 개요

폴리실리콘을 제조하는 방법은 다음과 같다. 먼저 Mg-Si(Metallurgical Grade-Silicon)와 STC(Silicon Tetrachloride)를 이용해 TCS(Trichlorosilane)를 만들고 이것을 순도가 높게 정제한 후 CVD(Chemical Vapor Deposition) 공정에서 실리콘을 석출한다. CVD 공정에서 발생한 TCS, H₂, STC, HCl(Hydrogen Chloride) 등은 Off-gas recovery (OGR) 공정을 통해 다시 TCS 제조공정으로 공급된다. Fig.1은 폴리실리콘 제조공정에 대해 도식화 한 그림이다.

(1) TCS 합성공정

TCS를 합성하는 반응식[4]은 다음과 같다.



Mg-Si와 H₂를 투입하면 TCS 정제공정이나 CVD 공정에서 회수된 STC와 반응하여 TCS가 만들어진다. 식(1)은 회수된 STC와 수소가 반응하여 TCS가 만들어지는 반응식이고, 식(2)는 Mg-Si와 HCl이 반응하여 TCS가 만들어지는 식이다. 이 두 반응이 동시에 진행된다.

(2) TCS 분리 및 정제공정

TCS를 합성한 후에는 TCS 뿐만 아니라 STC, DCS, HCl, H₂ 그리고 불순물인 FeCl₃, AlCl₃, BCl₃, PCl₃ 등이 섞여 있다. 이러한 불순물을 제거하기 위해 물질의 물리적인 상태에 따라 기체, 액체, 고체로 분리하고, 액체의 경우 끓는점을 이용하여 다단 증류를 한다. 그 외에도 실리카 등의 흡착제를 사용하여 정제를 한다.

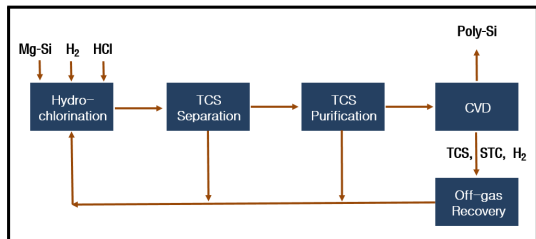


Fig. 1. Poly-silicon Manufacturing Process Block diagram.

Table 1. materials related to produce [5-9]

Abbreviation	Material name	CAS No	Formula	Physical Condition (Boiling point)
TCS	Trichlorosilane	10025-78-2	SiHCl ₃	Liquid (32°C)
STC	Silicon Tetrachloride	10026-04-7	SiCl ₄	Liquid (57°C)
DCS	Dichlorosilane	4109-96-0	SiH ₂ Cl ₂	Gas (8°C)
HCl	Hydrogen Chloride	7647-01-0	HC _l	Gas (-85°C)
H ₂	Hydrogen	1333-74-0	H ₂	Gas (-253°C)

(3) CVD 공정

CVD 공정은 실리콘을 석출하는 공정으로서 1950년대 말 독일의 Siemense사에서 개발한 Bell Jar 반응기 방식과 1970년 미국의 Texas Instrument사에서 최초 개발한 유동층 반응방식이 있다. 그 중 Siemense 방식이 주로 사용되는데 그 이유는 이 방식이 장기간 사용되어 검증된 방식이고 고품질의 실리콘을 제조할 수 있는 장점이 있기 때문이다. 하지만 전력과 인력소모가 크고 Batch 방식의 특성 상 생산성이 떨어지는 단점이 있다.

Bell Jar 반응기 방식에는 CVD 공정에서 배출되는 가스에 포함되어 있는 TCS, STC, HCl, H₂ 등을 회수하기 위하여 Off-gas recovery(OGR) 공정을 추가로 설치하는데 이때 회수된 Off-gas는 다시 처음공정인 TCS 합성공정으로 투입된다.

2.2 사용물질의 특성

연구대상으로 선정된 물질은 폴리 실리콘을 생산하는 공정에서 주로 사용되는 물질로서 원재료 또는 공정에서 생성된 중간 생성물 들이다. 대상 물질에는 Mg-Si, TCS, STC, DCS(Dichlorosilane), HCl, H₂ 등이 있으나 이 중 Mg-Si는 금속이므로 평가에서 제외하였다.

Table 1은 이번 연구대상인 5가지 물질의 명칭, 고유번호, 분자식, 물리적 상태를 나타낸 표이다.

Table 2는 Table 1에 포함된 5가지 물질의 증기 밀도, 누출 시 1시간 내에 대피해야할 농도, 인화점, 건강유해성, 인화성, 반응성 등 특성을 나타낸

Table 2. Properties of material [5-9]

Material name	Vapor density	Allowable concentration (ppm)		Flash point (°C)	Ignition point (°C)	NFPA Ratings	
		ERPG-1	ERPG-2			Health	Reactivity
Trichlorosilane (TCS)	4.7	ERPG-1	1	-27	185	Health	3
		ERPG-2	3			Fire	4
		ERPG-3	25			Reactivity	2
Silicon Tetrachloride (STC)	5.9	ERPG-1	0.75	-	-	Health	3
		ERPG-2	5			Fire	0
		ERPG-3	37			Reactivity	2
Dichlorosilane (DCS)	3.48	ERPG-1	-	-28	58	Health	4
		ERPG-2	-			Fire	4
		ERPG-3	-			Reactivity	2
Hydrogen Chloride (HCl)	1.3	ERPG-1	3	-	-	Health	3
		ERPG-2	20			Fire	0
		ERPG-3	150			Reactivity	1
Hydrogen (H ₂)	0.07	ERPG-1	-	Flammable Gas	500	Health	0
		ERPG-2	-			Fire	4
		ERPG-3	-			Reactivity	0

다. TCS, DCS는 인화성 물질이면서 독성도 강하고 중합반응이 일어날 수 있으므로 여러 측면에서 위험한 물질임을 알 수 있다. STC와 HCl은 건강유해성이 크지만 화재의 위험은 없다. 반면에 H₂는 건강유해성보다는 화재의 위험이 큰 것을 알 수 있다.

III. 폴리실리콘 사고사례

3.1 군산 O사 SCT 누출사고

2015년 6월 22일 전북 군산시 소재 O사에서 증발기 상부 배관에 설치된 벨로우즈 밸브의 보닛(Bonnet; 밸브를 감싸는 덮개)에서 균열이 발생하여 STC 혼합물이 누출된 사고이다. 이 사고로 근로자 1명이 1도 화상을 입었고 인근 주민 310명이 병원에서 검진을 받았으며 그 중 105명이 건강에 영향이 있는 것으로 판정되었다.

3.2 상주 W사 HCl 누출사고

2013년 1월 12일 경북 상주시 소재 W사에서 염산

(35%) 저장탱크의 연결배관 보수 작업 중에 배관 부속품인 Reducer의 파손으로 저장탱크의 염산이 방유제로 누출된 사고이다. 방유제 내에 고인 염산은 바람에 의하여 확산되었고 그로인해 인근지역 주민이 대피하였으나 다행히 부상자는 없었다.

3.3 여수 H사 STC 누출사고

2013년 8월 9일 전남 여수시 소재 H사에서 신규 공장의 시험가동 준비단계에서 배관청소를 위해 볼트를 푸는 과정에서 소량의 STC가 누출되어 작업자 2명이 현기증을 호소한 사고이다.

3.4 영주 O사 TCS 폭발사고

2013년 8월 18일 경북 영주시 소재 O사에서 TCS가 누출되어 폭발하면서 화재가 발생한 사고로 근로자 1명이 부상한 사고이다.

3.5 사고사례 고찰과 재해예방대책

(1) 군산 O사 SCT 누출사고

이 사고는 사고발생 6일전인 6월 16일에 1차적으로 문제점이 발견되었다. 밸브 보닛에 생긴 미세 균열에서 혼합물이 미량 누출되는 것을 확인하고 지그를 제작하여 임시로 조치하였으나 22일에 다시 밸브 보닛 균열부에서 STC 혼합물이 누출되어 사고가 발생하였다. 사고가 발생한 공정은 고온의 스티름을 이용하여 혼합가스를 증발시키고 이를 다른 탱크로 이송시켜 다시 스티름을 이용해 증발시키는 공정이다. 즉 비점의 차이를 이용하여 물질을 분리하는 공정인데 이 공정의 운전온도는 150 ℃이고 운전압력은 2.6 MPa이므로 고온 고압의 조건이다. Table 3은 STC 혼합물이 누출된 밸브의 사양이다.

사고의 발생원인은 크게 두 가지로 추정된다. 첫 번째는 밸브 보닛의 제작결함이다. 밸브 보닛의 균열 발생부는 응력이 골고루 분산되지 않는 노치부(Notch)이므로 진동 또는 응력이 노치부에 집중되어 균열이 발생된 것으로 추정된다. 두 번째 원인은 위험물질이 누출되는 것을 발견했으면 신속하게 운전을

을 정지하고 문제점을 해결한 후에 가동을 해야 하나 임시조치만 하고 작업했기 때문이다.

따라서 이상이 발견되었을 때에는 설비의 운전을 멈추고 문제점을 해결한 후에 재가동하여야 한다. 또한 평소에 정기적으로 설비를 점검하여 노후로 인해 운전 중에 위험물질이 누출되지 않도록 관리해야 한다.

(2) 상주 W사 HCl 누출사고

최초 염산이 누출된 부위는 저장탱크와 배관을 연결하고 있는 Reducer 부분이다. 염산은 부식성 물질이므로 보수할 때에는 저장탱크 내부의 염산 잔량을 다른 곳으로 이송시켜 탱크내부를 비운 채 보수작업을 실시하여야 하나 염산이 채워져 있는 상태에서 보수작업을 한 것이 가장 큰 원인이다. 그리고 배관의 해체작업에 있어 해체순서를 안전하게 정하여 해체하여야 하지만 불안전하게 해체를 한 것이 또 다른 원인이다.

그러므로 탱크나 배관설비에서 누출사고가 발생할 때에는 내용물을 비운 후 안전한 상태에서 보수작업을 실시하여야 한다. 그리고 배관을 해체할 때에는 지지대를 설치하는 등 배관에 큰 응력이 발생하지 않도록 하여야 한다.

(3) 여수 H사 STC 누출사고

배관 작업 후 배관 내에 잔류되어 있는 가스를 퍼지 하였으나 완전하게 이루어지지 않은 상태에서 맹판 체결볼트를 풀어 밸브와 맹판 사이에 잔존하고 있던 미량의 STC에 노출된 사고이다.

미량의 STC에 노출되어 큰 피해 없이 현기증 정도의 증상만 있었지만 배관 내에 다량의 물질이 있었다면 달랐을 것이다. 따라서 이런 화학물질의 배관을 개방할 때에는 사전에 물이나 질소 등으로 퍼지작업을 충분히 하여야 하며, 작업자들에게 방독 마스크 등 적합한 보호구를 지급하고 착용상태를 확인하여야 한다.

(4) 영주 O사 TCS 폭발사고

이 사고는 실란제조공장 반응기 하부에 연결된 배관에 균열이 발생하면서 TCS를 포함한 혼합물질이 누출되어 주변에 체류하고 있다가 증기운 폭발(VCE)이 발생하고 화재로 이어진 사고이다. TCS와 같이 독성물질이면서 인화성물질일 경우에는 사전에 정기적으로 점검을 실시하고 필요시 비파괴 검사, RBI 등 배관의 상태를 파악하여 균열이 진행되기 전에 미리 교체를 하여야 한다.

Table 3. Specification of Bellows valve [3]

Valve Size (Inch)	Pressure(MPa)		Temperature(℃)	
	operation	design	operation	design
10	2.6	3.5	150	250

VI. 화학물질의 누출 시 피해범위 선정

4.1 피해범위 선정방법

누출되는 설비의 운전온도와 운전압력, 사용되는 물질 등은 2015년 군산에서 발생한 O사의 누출사고 조건을 적용하고, 누출공의 크기, 대기온도, 풍속, 습도 등은 KOSHA Guide[10]에서 권장하는 값을 적용하여 시나리오를 선정한다. 그 값들을 ALOHA라는 피해예측 프로그램에 대입하여 피해범위를 선정한다.

(1) 피해예측 프로그램 설명

본 피해예측에 사용된 프로그램인 ALOHA(Areal Locations of Hazardous Atmospheres)는 미국의 환경청 (US Environmental Protection Agency)과 미국 해양대기국 (National Oceanic and Atmospheric Administration)에서 제작하여 무상으로 배포하는 프로그램으로, 1,000여 종 이상의 화학물질에 활용이 가능한 프로그램이다.

(2) 설비의 운전조건 선정

사고설비는 TCS 합성공정에 있는 저장탱크로 정했으며 탱크의 크기는 임의로 선정하였고, 운전압력과 운전온도는 2015년 발생한 군산 O사의 운전조건을 적용하였다. Table 4는 피해범위를 예측하는데 적용한 값으로서 옥외에서 누출되는 조건이며, 운전압력은 2.6 MPa를 적용하였고, 운전온도는 150 ℃를 적용하였다. 누출공은 10 Inch 배관에서 누출된다고 가정하여 KOSHA Guide에 따라 4.5 Inch를 적용하였고, C_D값은 ALOHA Program의 Technical Documentation에 따라 액상인 경우 0.61, 가스인 경우에는 1로 자동 적용된다.

(3) 기상조건 선정

사고에 대한 기상조건의 선정은 안전보건공단에서 정한 기술지침인 최악 및 대안의 누출 시나리오

선정에 관한 기술지침(KOSHA Guide P-107-2016) [7] 에 따라 최악의 누출 조건으로 시나리오를 선정하였다.

Table 5는 피해예측 시 적용한 기상조건을 정리한 표이다. 대기온도는 최근 3년간 최고온도인 36.2 ℃를 적용하였고, 풍속은 1.5 m/s를 적용하였다. 습도는 우리나라의 통상적인 습도인 70%를 적용하였으며, 대기안정도는 가장 안전한 F 등급을 적용하였다.

(4) 물질의 누출위치

5가지 물질은 가스상태인 물질과 액체상태인 물질이 혼합되어 있으므로 가스상태의 물질은 탱크의 상부에서 누출되는 것으로 가정하였고 액체상태의 물질은 탱크 바닥에서 누출되는 것으로 가정하였다.

(5) 물질의 저장량

본 연구에서 가정한 누출공정은 Revaporizer Tank(재증발 탱크)로서 열교환기를 통과한 혼합액을 응축시킨 후 스티름을 이용하여 다시 증발시키는 공정이다. 혼합물질의 저장량은 공정에서 사용되는 비율을 적용하여 정하였고, 0.1 Ton미만인 물질은 0.1 Ton으로 적용하였다. 누출되는 장소는 TCS 합성공정이므로 주요 물질인 TCS는 2 Ton, STC는 7.3 Ton으로 정하였고, DCS와 HCl은 각 각 0.1 Ton이 저장되어 있는 것으로 가정하였다. 그리고 H₂는 0.25 Ton으로 정하였다.

(6) 독성영향 적용기준

ERPGs(Emergency Response Planning Guidelines)는 미국산업위생협회(AIHA)에서 개발한 특정 물질에 대한 노출농도로서 3가지로 나뉜다. ERPG-1은 거의 모든 사람이 1시간동안 노출되어도 일시적인 가벼운 건강영향이나 냄새로 인한 영향을 받지 않는 농도이며, ERPG-2는 거의 모든 사람이 1시간의 노출에도 심각한 건강에 대한 영향이나 징후가 나타나지 않는 최대 농도를 말한다. ERPG-3은 생명을 위협하는 영향을 경험하지 않고 거의 모든 사람

Table 4. Operation Condition

Tank Capacity(m ³) [ID(mm)*TL(mm)]	Operation Pressure (MPa)	Operation Temperature(℃)
12 [2200*3200]	2.6	150
Hole Size (Inch)	C _D	Leak Place
4.5	Liquid : 0.61 Gas : 1	Out door

Table 5. Weather Condition

Ambient temperature (℃)	Wind speed (m/s)	Humidity (%)	Stability category
36.2	1.5	70	F (Stable conditions)

들이 최고 1시간까지 노출될 수 있는 최고 농도를 말한다. 이번 연구에서는 피해범위를 결정하는 끝점농도는 ERPG-2 값을 적용하였다.

ERPG 기준이 없는 물질은 AEGLs(Acute Exposure Level Guidelines)값을 적용하였다. AEGL은 미국의 국가자문위원회에서 작성하고, 환경청(US EPA)에서 제시하는 기준으로 10분, 30분, 1시간, 4시간, 8시간으로 구분하고, 심각성에 따라 1부터 3단계까지로 구분한다. 1단계는 눈에 띄는 불쾌감, 자극 등이 느껴지며 노출 중단 시 되돌릴 수 있는 농도이다. 2단계는 되돌릴 수 없거나 심각하고 오랫동안 건강에 해로운 영향을 주는 농도이다. 3단계는 생명을 위협할 정도로 건강에 영향을 주는 농도이다.

4.2 피해범위 예측 결과

(1) TCS

독성에 대하여 피해예측을 한 결과 1시간 이내에 3.7 km 밖으로 피해야 한다는 결과를 얻었다. Table 6은 TCS의 누출 시 독성에 대한 피해예측 결과를 정리한 표이다.

다음은 TCS의 인화성과 관련된 예측으로 Table 7에서 피해범위를 정리하여 보여주고 있다. 누출된 후 증기운 상태로 확산되어 폭발하는 VCE(Vapor

Cloud Explosion)가 발생하였을 경우 0.07 kg/cm³의 압력이 예상되는 지점은 103 m 떨어진 곳임을 알 수 있었다.

TCS의 폭발하한인 공기 중의 농도가 7%이상인 거리는 누출원으로부터 76 m까지였고, Jet Fire로 인한 복사열의 피해범위는 10 m 까지였으며, Fireball 발생 시 복사열의 피해범위는 53 m까지임을 알 수 있었다.

(2) STC

STC의 독성에 대하여 피해예측을 한 결과 ERPG-2인 5ppm이상으로 예측되는 거리가 4.5 km 임을 알 수 있었다. STC는 인화성물질이 아니므로 인화성에 대한 피해예측은 실시하지 않았다.

(3) DCS

DCS는 제조공정에서 많은 양이 사용되지 않으므로 독성 관련 피해예측결과 피해범위가 크지 않은 것으로 확인되었다. DCS는 ERPG 자료를 찾을 수 없어 1시간 기준 AEGL 값을 적용하였다. Table 9는 DCS의 피해예측결과로서 793 m 거리에서 AEGL-2값인 11 ppm의 농도가 예상되었다.

다음은 DCS의 인화성과 관련된 예측으로 Table 10에서 피해범위를 정리하여 보여주고 있다. 누출된 후 VCE가 발생하였을 경우 29 m 떨어진 곳에서 0.07 kg/cm³의 폭발압이 예상되었다.

Table 6. Toxic Damage Prediction of TCS

Level	Concentration (ppm)	Distance of leak point(m)
ERPG-3	25	1,600
ERPG-2	3	3,700
ERPG-1	1	5,700

Table 7. Flammable Damage Prediction of TCS

Type of Threat Model	Calculation basis	End point (m)
Overpressure from Vapor Cloud Explosion	0.07 kg/cm ³	103
Flammable Area of Vapor Cloud	LEL(7%)	76
Thermal Radiation from Jet Fire	5 kW/m ²	10
Thermal Radiation from Fireball	5 kW/m ²	53

Table 8. Toxic Damage Prediction of STC

Level	Concentration (ppm)	Distance of leak point(m)
ERPG-3	37	2,200
ERPG-2	5	4,500
ERPG-1	0.75	9,200

Table 9. Toxic Damage Prediction of DCS

Level	Concentration (ppm)	Distance of leak point(m)
AEGL-3	50	416
AEGL-2	11	793
AEGL-1	0.9	2,400

Table 10. Flammable Damage Prediction of DCS

Type of Threat Model	Calculation basis	End point (m)
Overpressure from Vapor Cloud Explosion	0.07 kg/cm ³	29
Flammable Area of Vapor Cloud	LEL(4.7%)	18
Thermal Radiation from Jet Fire	5 kW/m ²	10

Table 11. Toxic Damage Prediction of HCl

Level	Concentration (ppm)	Distance of leak point(m)
ERPG-3	150	563
ERPG-2	20	1,400
ERPG-1	3	3,200

Table 12. Flammable Damage Prediction of H₂

Type of Threat Model	Calculation basis	End point (m)
Overpressure from Vapor Cloud Explosion	0.07 kg/cm ³	726
Flammable Area of Vapor Cloud	LEL(4%)	636
Thermal Radiation from Jet Fire	5 kW/m ²	44

DCS의 농도가 폭발하한값 이상인 지역은 누출 원으로부터 18 m 까지였고, Jet Fire로 인한 복사열은 10 m 까지임을 알 수 있었다.

(4) HCl

HCl의 누출 시 독성에 대한 피해예측을 한 결과 ERPG-2인 20 ppm이상으로 예측되는 거리가 1.4 km 임을 알 수 있었다. HCl은 인화성물질이 아니므로 인화성에 대한 피해예측은 실시하지 않았다.

(5) H₂

수소가 누출되어 폭발할 경우 726 m 떨어진 곳까지 영향이 있으며, 폭발하한인 농도가 4%이상인

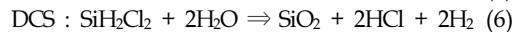
Table 13. Toxic Damage Prediction of HCl Produced by Reaction with Air Particles

Level	Concentration (ppm)	Distance of leak point(km)		
		TCS	STC	DCS
ERPG-3	150	1.5	2.6	0.25
ERPG-2	20	3.4	5.7	0.67
ERPG-1	3	7.7	> 10	1.5

거리는 636 m 까지였고, Jet Fire로 인한 복사열의 영향범위는 44 m 까지임을 알 수 있었다.

(6) TCS, STC, DCS 누출 시 생성되는 HCl

TCS, STC, DCS 모두 공기 중으로 누출되면 공기 중의 수분과 쉽게 반응하여 HCl을 발생시킨다. 하지만 ALOHA Program은 이러한 반응을 감안하여 피해범위를 계산하지 않으므로 다음의 식을 적용하여 HCl의 생성되는 양을 계산하였다.



화학양론식을 이용하여 계산한 결과 TCS의 저장량 2 Ton이 대기 중으로 누출 시, 공기 중의 수분과 반응하여 약 1.62 Ton의 HCl이 발생되고, STC가 7.3 Ton 누출될 경우에는 약 6.27 Ton이 발생되며, DCS가 0.1 Ton 누출될 경우 0.07 Ton의 HCl이 발생된다.

TCS, STC, DCS 누출량 전부가 공기 중의 수분과 결합하여 HCl이 생성되는 것을 가정하여 피해예측을 실시한 결과 Table13과 같은 결과를 얻었다. STC의 누출 시에 발생하는 HCl의 양이 가장 많으므로, 피해거리도 5.7 km로 가장 크게 나타났고, TCS, DCS 순으로 나타났다.

4.3 피해범위 예측 결과

폴리실리콘 제조공정에서 주요 물질의 누출로 인해 화재 또는 폭발이 발생할 경우 수소가 폭발할 때 인근지역에 가장 크게 영향을 미칠 것으로 예측되었고, 그 다음은 TCS였으며 DCS순으로 영향이 적은 것으로 예측되었다. NFPA 지수를 보면 TCS와 DCS, H₂가 모두 인화성이 4등급인 물질들이지만 가스상태이고 위험성이 큰 수소가 피해거리가

가장 큰 것을 알 수 있다. 독성에 대한 피해예측에서는 STC가 가장 피해거리가 큰 것으로 예측되었으며, TCS, HCl, DCS 순으로 예측되었다. NFPA 지수로 보면 DCS가 4등급으로 독성이 가장 강하지만 STC의 저장량이 7.3 Ton으로 0.1 Ton인 DCS보다 많으므로 피해거리도 가장 크게 나타났다. 공기 중에 누출된 TCS, STC, DCS가 전부 수분과 반응하여 HCl이 생성된다고 가정하였을 때에는 STC가 가장 많은 HCl을 발생시키는 것으로 예측되었다.

VI. 결 론

폴리실리콘의 제조공정에서 사용되는 5가지 물질에 대상으로 화재·폭발·누출 사고가 발생할 경우 인근지역에 영향을 미치는 범위에 대해서 예측하고, 공기 중의 수분과 반응할 때 발생하는 위험성에 대해 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 폴리실리콘 제조 시 화재 또는 폭발의 위험이 있는 물질은 TCS, DCS, H₂이며, 피해예측결과 TCS는 103 m, DCS는 29 m, H₂는 726 m로 피해거리가 예측되어 H₂가 누출될 경우 피해거리가 가장 큰 것으로 나타났다.

(2) STC, TCS, HCl, DCS 등 4가지 물질 중 DCS가 독성이 가장 강하지만 저장량이 매우 적기 때문에 피해거리가 793 m으로 작게 나타났고, 저장량이 많은 STC의 그 피해거리가 4,500 m으로 가장 크게 나타났다.

(3) 공정에서의 화재·폭발사고를 고려하면 피해범위가 가장 클 것으로 예상되는 H₂를 기준으로 피해범위를 산정해야 하며, 누출물질의 독성을 고려하면 STC 누출을 기준하여 피해범위를 산정하고 인근주민 및 근로자들이 1시간 이내에 대피할 수 있도록 조치하여야 한다.

(4) TCS, STC, DCS가 공기 중에 누출된 후 누출량 전부가 공기 중 수분과 반응하여 HCl이 생성된다고 가정하였을 때에는 ERPG-2(20 ppm)의 농도가 최대 5.7 km까지 영향을 줄 수 있으므로 1시간 이내에 대피할 수 있도록 대비하여야 한다.

REFERENCES

- [1] KOSHA, "Leakage Case and Chemical Handling Safety" leaflet, 2013-Major industry-84, (2013)
- [2] OSHRI, "Physical Hazard Assessment of Occurrence Scale in Poly-Si Manufacturing Process", pp 1-7, (2015)
- [3] KOSHA, "Case study on the accident of silicon tetrachloride leakage due to valve crack", (2017)
- [4] J. H. Han. "Photovoltaic industry and polysilicon manufacturing technology", *News & Information For Chemical Engineers*, Vol 31, No.3, pp 313-326, (2013)
- [5] KOSHA, "Hydrogen Chloride MSDS(Material Safety Data Sheet)", (2017)
- [6] KOSHA, "Hydrogen MSDS(Material Safety Data Sheet)", (2017)
- [7] KOSHA, "Dichlorosilane MSDS(Material Safety Data Sheet)", (2017)
- [8] KOSHA, "Silicon Tetrachloride MSDS(Material Safety Data Sheet)", (2017)
- [9] KOSHA, "Trichlorosilane MSDS(Material Safety Data Sheet)", (2017)
- [10] KOSHA, "Technical Guideline for Selecting the Worst- case Scenario", (2016)
- [11] Sam Mannan, "Lees' loss prevention in the process industries", *Butteworth-Heinemann*, pp. 852-863, (2012)
- [12] Y. S. Lee, "Chemical Process Safety", *Donghwa Technology Publishing Co*, pp. 168-203, (2009)
- [13] H. Y. Kim. "Preparation of Polysilicon for Solar Cells", *Korean Chemical Engineering Research*, Vol 46, No.1, pp 37-49, (2008)
- [14] NICS, "Study on calculation of damage amount due to chemical accident", (2016)
- [15] S. D. Lee. "'Polysilicon' issues in the photovoltaic industry", *News & Information For Chemical Engineers*, Vol 28, No.6, pp 700-701, (2010)