



# 밸브 균열로 인한 사염화규소 누출사고

## *contents*

- I. 사고개요 / 4
- II. 사업장 현황 / 6
- III. 사고분석 / 13
- IV. 사고발생 원인 / 24
- V. 동종사고 예방대책 / 27
- VI. 사고로부터 얻은 교훈 / 29
- VII. 유사 사고사례 / 31
- VIII. 참고자료 / 32





## 용어설명

### 01 벨로우즈 밸브

밸브 내부의 유체가 외부로 유출되는 것을 근본적으로 차단하는 밸브이다. 금속제 벨로우즈를 밸브 구동부분에 설치함으로써 유독 물이나 휘발성 유기물이 외부로 누출되는 것을 근본적으로 막아 주며 또한 유체수송 및 제어의 신뢰성을 높여주는 밸브이다.

### 02 지그(Jig)

발전소, 화학공장 등에서 공장 가동 중에 밸브, 배관 등에 균열이나 누출공 등이 발견되어 공장 가동을 정지하게 되면 이는 막대한 손실로 이어진다. 이에 손실을 최소화하기 위해 임시로 균열, 누출공 등을 컴파운드 등으로 봉합하여 대정비 기간(Shut-down) 도래 시 까지 운전하도록 하는 장치이다.

### 03 작업계획서

작업의 안전하고 효율적인 진행을 위해서 작업 방식, 작업 내용을 토대로 구체적인 계획을 기록한 것이다. 작업계획서는 월별, 일별로 기간을 잡아서 설정한 세부 사항에 따라 기록하여야 한다.

### 04 노치(Notch)

부재의 접합을 위해 잘라낸 부분, 삼각흔적 또는 작은 홈집을 말하며 결집이나 결함이 있는 부분을 가리킨다.

### 05 보닛(Bonnet)

밸브를 감싸는 덮개

## I

## 사고개요

2015년 6월 22일(월) 전북 군산시 소재 ○○○(주)에서 1차 재증발기 상부배관에 설치된 10" 벨로우즈 밸브의 보닛(Bonnet)에서 균열이 발생하여 사염화규소 혼합물이 누출된 사고이다.



[사진 1] 사염화규소 혼합물이 누출된 사고발생 현장

### 인명피해

- 부상 1명(1도 화상), 인근 주민 병원진료

### 물적피해

- 벨로우즈 밸브 보닛 균열로 사염화규소 혼합물 약 78.9 kg 누출



[사진 2] 사고발생 벨로우즈 밸브



[사진 3] 벨로우즈 밸브 균열 부분

## 누출량

### ● 사염화규소 혼합물 약 78.9 kg 누출

※ 누출량 산출근거 : VIII. 참고자료(A) 참조

※ 누출량

사염화규소 혼합물은 대부분 사염화규소, 트리클로로실란, 수소로 구성되었으며 약 78.9 kg이 누출된 것으로 추정되며, 사염화규소, 트리클로로실란은 누출 시 공기 중 수분과 접촉하여 염화수소를 생성한다.

## II 사업장 현황

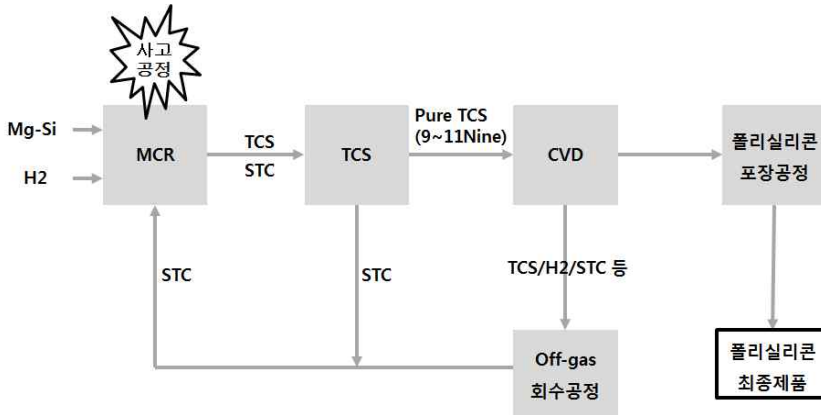
- ○○○(주)는 1989년 1월 설립되어 TDI, TDA, 가성소다, 폴리실리콘 등을 생산하고 있으며, 현재 약 1,400여명의 근로자가 근무하고 있다.
- 사고가 발생한 공장은 폴리실리콘 생산공장으로 2008년 2월 P1 Plant를 시작으로 2009년 7월 P2 Plant를 준공하였고 그 이후 P3, P3.5, P3.9 Plant까지 준공하였으며 생산능력은 약 90,000 MTA(Metric Ton Annual)이다.



[사진 4] 폴리실리콘 생산공장 전경

## 1 시설현황

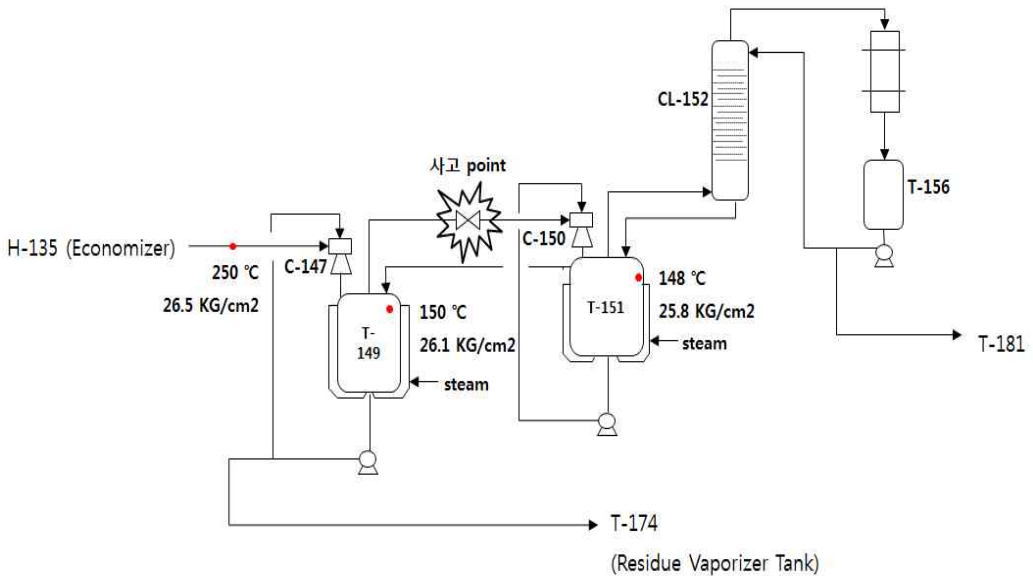
### 1) 폴리실리콘 제조공정 설명



[그림 1] 폴리실리콘 제조공정

- Mg-Si와 H<sub>2</sub>를 MCR 공정으로 투입해 사염화규소(STC)와 트리클로로실란(TCS)을 만든다.
- 생성된 STC와 TCS는 TCS공정으로 투입되어 Pure TCS를 만들고 STC는 다시 MCR공정으로 투입된다.
- 생성된 Pure TCS는 CVD공정으로 투입되어 폴리실리콘을 생성하고 이 과정에서 생성된 TCS, H<sub>2</sub>, STC는 Off 가스 회수공정을 통해 다시 MCR공정으로 투입된다.

## 2) MCR 제조공정 설명



[그림 2] 재해발생 MCR 제조공정

- 열교환기(H-135)를 통과한 혼합가스를 벤추리 스크러버 (Venturi Scrubber) C-147에서 Wetting시켜 불순물(Dust)을 재증발탱크(T-149)로 투입한다.
- 1차 재증발탱크(T-149) 자켓에 스팀을 투입하여 증발된 STC, TCS, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 등의 혼합가스는 벤추리 스크러버(Venturi Scrubber) C-150에서 Wetting시켜 혼합물을 재증발탱크(T-151)로 투입한다.  
(사염화규소 등의 누출은 T-149에서 C-150으로 연결되는 10" 배관에 설치된 벨로우즈 밸브에서 발생)
- 2차 재증발탱크(T-151)의 자켓에 스팀을 투입하여 정제탑(CL-152)에서 고비점 물질과 저비점 물질을 분리한다.

- 정제탑 상부로 분리된 저비점물질 중  $H_2$ 는 응축기를 거쳐 분리·회수되며, 응축된 혼합액은 저장탱크(T-181A/B)에 저장된다.
- 1차 재증발탱크(T-149)에 농축된 잔류물(Residue)은 잔류물 증발기 탱크 (Residue Vaporizer Tank) (T-174)에서 농축하여 폐수로 처리된다.

## 2 위험물질목록

### 누출 물질

사고 발생 물질의 물리화학적 성질은 사업장에서 비치하고 있는 MSDS를 기준으로 작성하였다.

| 물질명         | CAS No.    | 인화점<br>(°C)     | 독성치                                                     | 노출기준<br>(ppm)                     | 비중<br>(공기, 물=1) | 끓는점<br>(°C) |
|-------------|------------|-----------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-------------|
| 사업화<br>규소   | 10026-04-7 | 자료없음            | LC50 :<br>8,000 ppm<br>4 hr Rat                         | 자료없음                              | 5.9<br>(공기=1)   | 56 ~ 58     |
| 트리클로로<br>실란 | 10025-78-2 | -14<br>(6.9-70) | LD50 : 1030<br>mg/kg<br>경구(Rat)                         | 자료없음                              | 4.7<br>(공기=1)   | 32          |
| 수소          | 1333-74-0  | 인화성가스<br>(4-76) | 자료없음                                                    | 자료없음                              | 0.07<br>(공기=1)  | -253        |
| 염화수소        | 7647-01-0  | 해당없음            | LD50 : 238<br>mmg/kg<br>LC50 : 1,411<br>ppm<br>4 hr Rat | TWA :<br>1 ppm<br>STEL :<br>2 ppm | 1.3<br>(공기=1)   | -85         |

### 3 설비목록

#### 누출 설비

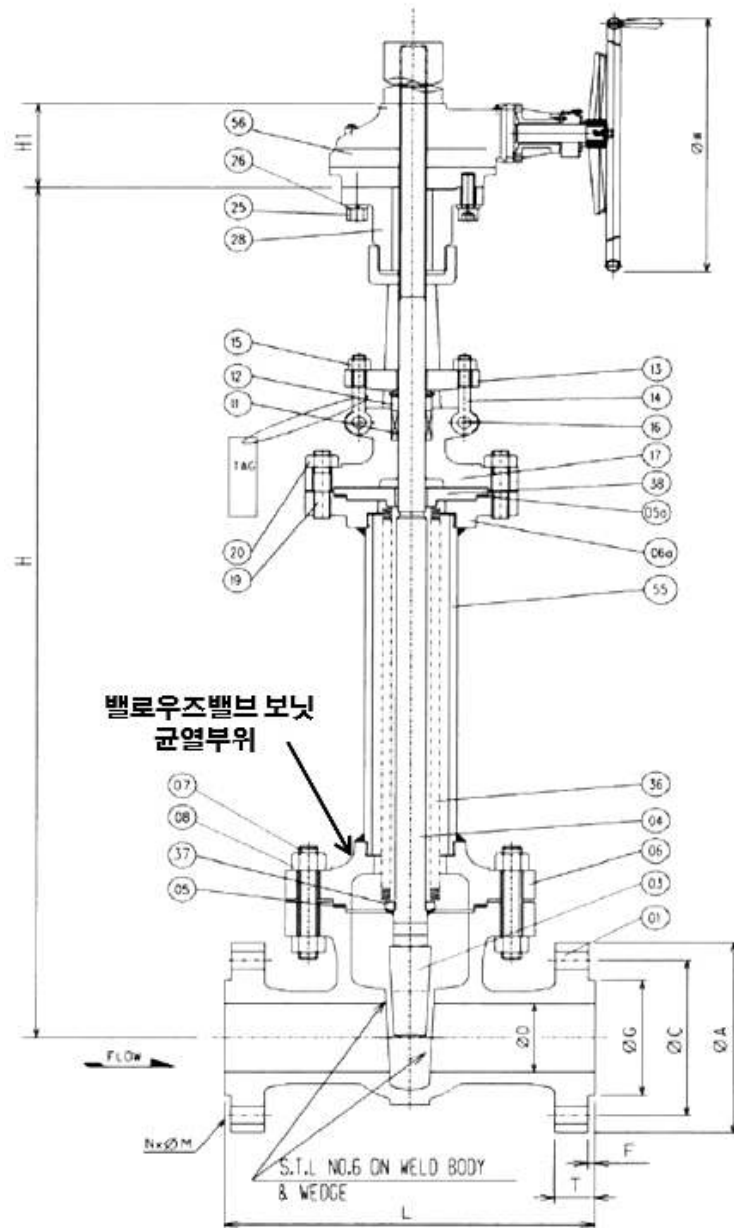
##### (1) 재질

| 형 식     | 재 질                              | End<br>Connection | 무게(Kg) | 제작사  |
|---------|----------------------------------|-------------------|--------|------|
| 벨로우즈 밸브 | 몸체: A351-CF-3M<br>스탐: A-276-316L | ASME<br>B16.10    | 210    | OO테크 |

##### (2) 운전조건

| 형식      | 압력                    |                       | 온도     |        |
|---------|-----------------------|-----------------------|--------|--------|
|         | 설계                    | 운전                    | 설계     | 운전     |
| 벨로우즈 밸브 | 35 kg/cm <sup>2</sup> | 26 kg/cm <sup>2</sup> | 250 °C | 150 °C |

### (3) 벨로우즈 밸브



[그림 3] 벨로우즈 밸브 상세도면



### Ⅲ

## 사고분석

### 1

## 사고발생 과정

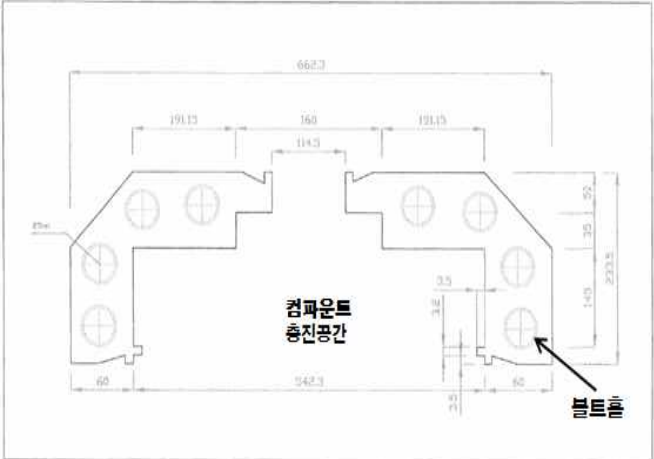
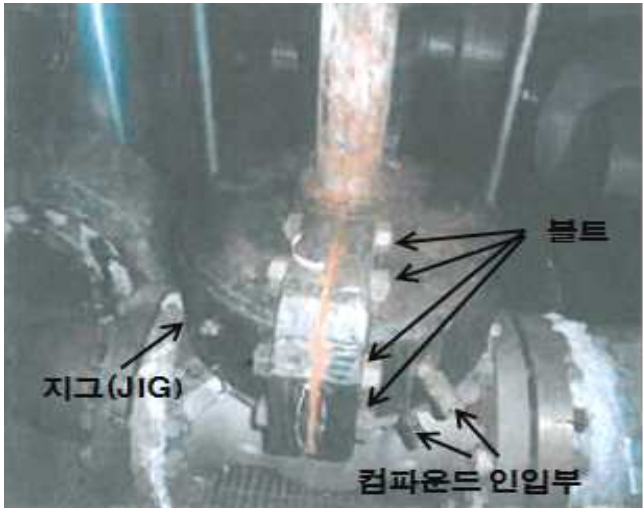
### 1) 사고발생 시 작업장

#### ○ 시간대별

| 사 고 경 과               |                                                                                                                                                                                          |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 6월 16일(화). 10:00      | <ul style="list-style-type: none"> <li>밸브 보닛 미세 크랙발견</li> <li>- 지그제작 의뢰</li> </ul>                                                                                                       |
| 6월 17일(수) 19:00~23:00 | <ul style="list-style-type: none"> <li>정비팀 벨로우즈 밸브 지그 고정대 설치</li> </ul>                                                                                                                  |
| 6월 18일(목) 09:00 분경    | <ul style="list-style-type: none"> <li>제작한 지그를 벨로우즈 밸브 크랙 부위 설치</li> <li>- 지그 노즐을 통해 컴파운드 1차 충전</li> </ul>                                                                               |
| 6월22일(월) 13:30 분경     | <ul style="list-style-type: none"> <li>지그 내부에 컴파운드 2차 충전</li> </ul>                                                                                                                      |
| 6월 22일(월) 16:03 분경    | <ul style="list-style-type: none"> <li>검사</li> <li>- 검사도중 밸브에 설치된 지그부위에서 사염화규소 (STC) 누출(부상자 1명 발생)</li> </ul>                                                                            |
| 6월 22일(월) 16:05 분경    | <ul style="list-style-type: none"> <li>운전실에서 1차 재증발탱크(T-149)로 인입되는 mixed 실란 배관, STC Feed를 차단, 잔류 사염화규소 저장탱크 이송</li> </ul>                                                                |
| 6월 22일(월) 16:07 분경    | <ul style="list-style-type: none"> <li>물분무설비(water curtain) 작동</li> <li>- 자체 소방차 이용 물분무로 염화수소 희석작업 실시</li> </ul>                                                                         |
| 6월 22일(월) 16:10 분경    | <ul style="list-style-type: none"> <li>119 신고</li> </ul>                                                                                                                                 |
| 6월 22일(월) 16:28 분경    | <ul style="list-style-type: none"> <li>공장 인근지역 대상 방독면 400개 지원</li> </ul>                                                                                                                 |
| 6월 22일(월) 16:33 분경    | <ul style="list-style-type: none"> <li>사염화규소(STC) 누출량 감소 조치 지속 실시</li> <li>- (26 kg/cm<sup>2</sup> → 6 kg/cm<sup>2</sup> ↓ → 1 kg/cm<sup>2</sup> ↓ → 0.1 kg/cm<sup>2</sup> ↓)</li> </ul> |
| 6월 22일(월) 20:15 분경    | <ul style="list-style-type: none"> <li>벨로우즈 밸브 전·후단에 블라인드 삽입</li> <li>- 차단조치 완료</li> </ul>                                                                                               |

## 2) 사고발생 시 작업 상황

| 시간                          | 작업 현황                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>2015.6.16<br/>10:00경</p> | <p>폴리실리콘 제조공정 작업자가 현장 순찰 중 1차 재증발탱크 (T-149) 상부 10" 벨로우즈 밸브(보온된 상태)에서 냄새가 나자 매니저를 통해 생산팀장에게 보고함<br/>보온재를 해체하자 벨로우즈 밸브의 보닛에 미세한 균열(길이 약 20~30 mm)이 있음을 발견하고 생산팀장은 만약의 상황을 대비하여 협력업체인 ○○테크에 지그 제작을 의뢰함</p>  <p>[사진 5] 최초 밸브 균열 상태</p> |
| <p>2015.6.18<br/>09:00경</p> | <p>생산팀 관리감독자의 감독 하에 협력업체 ○○테크 작업자는 제작한 지그를 1차 재증발탱크(T-149) 상부배관 10" 벨로우즈 밸브에 설치하고 노즐을 통해 킴파운드를 1차 충전하였음</p>                                                                                                                                                                                                           |

| 시간                  | 작업 현황                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2015.6.18<br>09:00경 | <p>○○○(주)는 지그 제작업체의 설치매뉴얼에 따라 설치하였음<br/>(○○○(주)는 지그 설치작업에 대하여 자체 표준매뉴얼이 없음)</p>  <p>[그림 4] 지그 단면도</p>  <p>[사진 6] 정상 설치된 지그</p> |

| 시간                  | 작업 현황                                                                                                                                                                        |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2015.6.22<br>13:30경 | 협력업체 ○○테크 작업자 컴파운드 충전작업 완료 및 정리                                                                                                                                              |
| 2015.6.22<br>16:03경 | <p>벨로우즈 밸브 보닛 균열부위에서 사염화규소 등 누출이 발생 지그 설치작업을 수행하던 작업자 3명은 방독면, 보호복 등의 보호구를 착용하였으나, 지그설치, 검사작업이 끝나자 보호복, 방독면 등을 벗은 상태로 있어서 누출된 염화수소 등에 노출 되어 화상을 입었음</p> <p>[사진 7] 밸브 균열부</p> |

| 시간 | 작업 현황 |
|----|-------|
|----|-------|

| DATE     | TIME     | MESSAGE         | ACK | RECV     |
|----------|----------|-----------------|-----|----------|
| 15/06/22 | 16:02:21 | GD1033 가스경보 레벨2 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:02:25 | GD1027 가스경보 레벨2 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:02:57 | GD1015 가스경보 레벨1 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:02:58 | GD1015 가스경보 레벨2 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:03:51 | GD1017 가스경보 레벨1 |     | 13:29:59 |
| 15/06/22 | 16:03:52 | GD1016 가스경보 레벨1 |     | 13:29:59 |
| 15/06/22 | 16:03:52 | GD1017 가스경보 레벨2 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:03:52 | GD1016 가스경보 레벨2 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:03:53 | GD1018 가스경보 레벨1 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:03:53 | GD1018 가스경보 레벨2 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:03:55 | GD1019 가스경보 레벨1 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:03:55 | GD1019 가스경보 레벨2 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:04:11 | GD1021 가스경보 레벨1 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:04:11 | GD1021 가스경보 레벨2 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:04:16 | GD1024 가스경보 레벨1 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:04:17 | GD1024 가스경보 레벨2 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:04:21 | GD1014 가스경보 레벨1 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:04:21 | GD1014 가스경보 레벨2 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:04:29 | GD1013 가스경보 레벨1 |     | 21:26:57 |
| 15/06/22 | 16:04:30 | GD1013 가스경보 레벨2 |     | 21:26:57 |

※ 누출사고가 발생한 16:03부터 공정동 각 층에 설치되어 있는 가스감지기 경보가 울린 상태



[사진 8] 운전실 가스감지경보기 및 현장 가스감지기

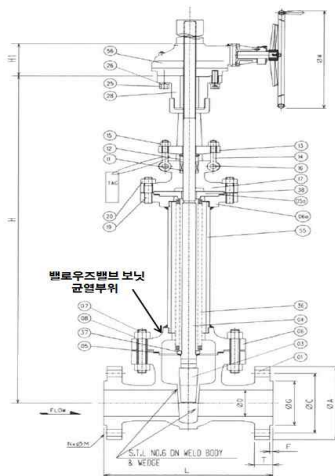
|        |                                                                                                                                                                                                                               |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 16:07경 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• ○○○(주)는 자체 방제조직을 운영하여 공정 동 각 층에 설치된 물분무설비를 작동하고 자체소방차를 이용하여 물을 뿌려 누출된 사염화규소 등의 분해물인 염화수소(HCl) 성분을 희석하는 작업을 실시</li> <li>• 염화수소(HCl)가 물에 용해되어 생성된 염산은 공장 배수구를 통해 폐수처리장으로 이송</li> </ul> |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

| 시간     | 작업 현황                                                                                                                                                                                                                                                               |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 16:28경 | 인근지역 사업장에 방독면 400개를 지원                                                                                                                                                                                                                                              |
| 16:33경 | <p>운전실에서는 지속적으로 사염화규소 누출을 감소시키기 위한 조치를 실시(<math>26 \text{ kg/cm}^2 \rightarrow 6 \text{ kg/cm}^2</math>)</p> <p>공정배관의 예비노즐을 통해 질소를 투입하여 사염화규소 누출을 감소시키기 위한 조치를 실시(<math>6 \text{ kg/cm}^2 \rightarrow 1 \text{ kg/cm}^2 \rightarrow 0.1 \text{ kg/cm}^2</math>)</p> |
| 20:15경 | <p>정비팀 직원들이 사염화규소 등이 누출된 벨로우즈 밸브의 플랜지 전·후단에 블라인드를 삽입하여 누출 차단조치를 완료하였음</p> <div data-bbox="470 1038 1155 1479" data-label="Image"> </div> <p>[사진 9] 블라인드 설치완료 밸브</p> <p>※ 블라인드는 정비팀이 자체 제작하였으며, 스테인레스 재질로 두께는 4~5 mm 임</p>                                           |

## 2 사고발생 원인

### 벨로우즈 밸브 보닛 균열 원인

벨로우즈 밸브에 공급되는 주요 유체는 사염화규소, 트리클로로실란, 수소이며 운전압력 26 kg/cm<sup>2</sup>, 운전온도 150 °C 임을 감안하여 다음 4가지 관점에서 균열 원인을 판단할 수 있다.



[그림 5] 밸브 모양



[사진 10] 밸브 균열부위

### 1) 밸브 내압성능 적정성에 대한 판단

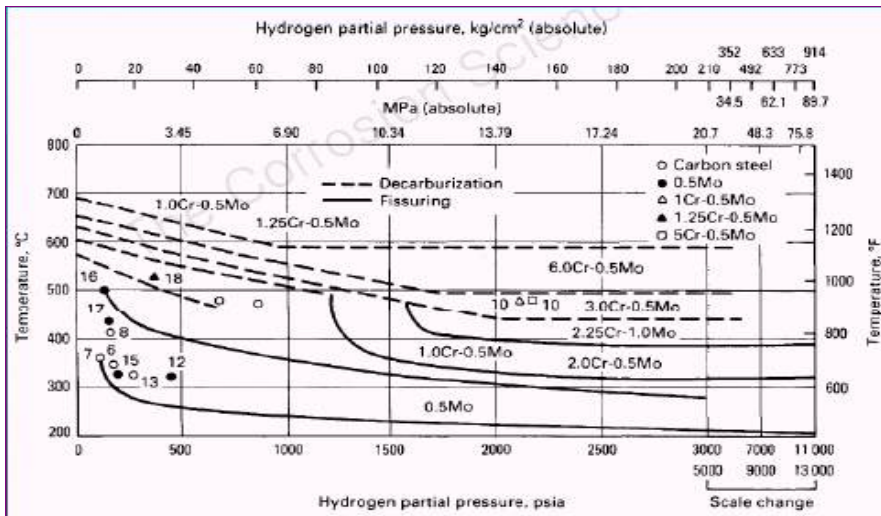
1차 재증발탱크(T-149) (설계압력 : 35kg/cm<sup>2</sup>, 설계온도 : 300°C)와 10" 배관으로 연결되어 있는 벨로우즈 밸브는 A-351 CF3M #600 재질로 설치되어 있고, 설치 당시 배관 및 개스킷 명세 배관분류번호 SLC1C2-CTSCS2(TCS+STC Mixture)의 설계조건은 설계압력 : 35 kg/cm<sup>2</sup>, 설계온도 : 250 °C이므로, 아래 표2(ASME B16.34-2004)에 따르면 STS316L #600는 66.8 bar까지 견딜 수 있으므로 적합한 내압성능이 확보된 것으로 판단된다.

| Temperature,<br>°C | Working Pressures by Class, bar |      |      |       |       |       |       |
|--------------------|---------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|
|                    | 150                             | 300  | 600  | 900   | 1500  | 2500  | 4500  |
| -29 to 38          | 19.0                            | 49.6 | 99.3 | 148.9 | 248.2 | 413.7 | 744.6 |
| 50                 | 18.4                            | 48.1 | 96.2 | 144.3 | 240.6 | 400.9 | 721.7 |
| 100                | 16.2                            | 42.2 | 84.4 | 126.6 | 211.0 | 351.6 | 632.9 |
| 150                | 14.8                            | 38.5 | 77.0 | 115.5 | 192.5 | 320.8 | 577.4 |
| 200                | 13.7                            | 35.7 | 71.3 | 107.0 | 178.3 | 297.2 | 534.9 |
| 250                | 12.1                            | 33.4 | 66.8 | 100.1 | 166.9 | 278.1 | 500.6 |
| 300                | 10.2                            | 31.6 | 63.2 | 94.9  | 158.1 | 263.5 | 474.3 |
| 325                | 9.3                             | 30.9 | 61.8 | 92.7  | 154.4 | 257.4 | 463.3 |

[표 1] ASME B16.34-2004(316L)

## 2) 밸브 사용 재질 적정성에 대한 판단

- 2008년 공장 설립 당시 공정안전보고서의 배관 및 밸브 설치 사양의 배관번호 SLC1C2-CTSCS2(TCS + STC Mixture)에 대한 밸브는 A-351 CF3M(16 Cr-12Ni-2Mo)을 사용하도록 되어 있으므로 사양과 동일하게 설치하였다.
- 사고 밸브 유체에는 수소가 약 1,300 kg/h의 양으로 흐르고 있으므로, API 941(Nelson Chart)의 재질적정성 판정결과 적합하다.



[표 2] API 941(Nelson Chart)

- 벨로우즈 밸브와 연결된 10" 배관(316L)은 2009년에 설치 이래로 균열, 누출, 두께 감소 등의 정비이력이 없는 것으로 보아 배관과 동일재질인 밸브 재질 선택에는 특별한 문제가 없는 것으로 판단된다.
- 그러나, 밸브 보닛 등의 사용 재질이 사양과 동일하게 사용되었는지(원소 함유량 등)는 밸브를 해체하고 재질 검사를 하기 전에는 알 수 없으며, 부적합한 재질사용을 배제할 수는 없다.

### 3) 밸브 제작결함, 정비결함 가능성에 대한 판단

- 밸브(Tag Number VG-63BC) 설치이력은 다음과 같다.
  - 2009. 7월 P2 Plant 공장 완공 당시 최초 설치
  - 2012. 9월 Disc Passing 등으로 철거 후 수리 실시
  - 2014. 8월 대정비 기간 중 재설치

※ Disc Passing : 게이트 밸브를 닫아도 유체흐름이 완전히 멈추지 않고 흐르는 현상
- 밸브 정비를 실시한 후 설치한 날부터 약 10개월의 짧은 기간 동안에 보닛에 균열이 발생한 것으로 보아 다음과 같이 제작 결함이나 균열 성장 과정으로 사료된다.
  - ① 밸브 보닛 제작 시 미세한 결함을 가지고 있다가 고압(26 kg/cm<sup>2</sup>) 공정의 진동 등(밸브 높이가 2,238 mm로 밸브 상부 핸들, 기어박스 부분의 롤링, 피칭, 요잉 등은 상대적으로 크며, 그 힘은 밸브 보닛 목부분에 그대로 전달됐을 것으로 추정) 으로 균열이 성장했을 것으로 판단된다.
  - ② 사진 7에서 보듯이 밸브 보닛 목부분의 형상이 90°에 가까워 노치가 형성되고 고압(26 kg/cm<sup>2</sup>) 공정의 진동 등의 외력이 주기적으로 작용하면서 균열이 성장했을 것으로 판단된다.

※ 노치효과(notch effect) : 외력이 작용한 물체의 표면에 노치가 있으면 변형력 집중에 따라 그 부분에 큰 변형력이 생기고, 이로 인해 외력에 따라 다른 부분에 앞서 이 부분에 가소성 변형이 일어나거나 취성 파괴가 발생한다.

- ③ 밸브 보닛 목 부위에 제작 결함, 노치가 형성된 상태에서 밸브 지지대 작업을 하면서 지지대 기둥과 상부찬넬을 연결하는 8개의 볼트를 체결하는 과정에서 쥘 토크를 불균일하게 체결하여 목 균열부위에 응력집중이 발생하다가 사고당일 균열이 크게 진행되었을 것으로 판단된다.

#### 4) 밸브 보닛부 균열이 용접 열영향부(HAZ) 균열인지 판단

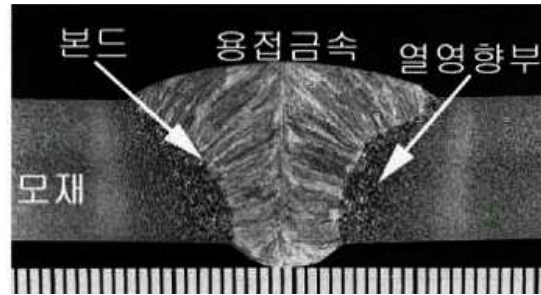
- 그림 5, 사진 10과 같이 밸브 보닛 목부분과 3" 파이프와는 용접으로 연결되어 있고 균열부위와 용접부와의 거리는 약 4~5 cm 이다.

그림 5에서 용접 열영향부 중 용접 중심선에서 용접 비드(본드) 부분과 인접한 조립역에서 경도가 가장 커서 대부분의 균열이 발생한다. 따라서, 밸브 균열부가 용접 비드부와 약 4~5 cm 떨어져 있으므로 용접 열영향부 균열은 아닌 것으로 판단된다.

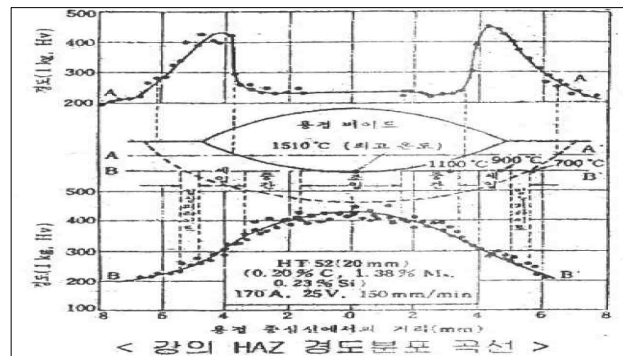
※ 용접열영향부 : 용접열, 가스절단열 등 각종 열원의 영향을 받아 현미경조직, 기계적성질, 내식성과 같은 특성들이 변화하는 모재부를 총칭하는 것

※ 용접열영향부(HAZ) 중 조립역

약 1,250 °C ~ 1,450 °C의 과열로 조직의 결정립이 조대화되어 마르텐 사이트 등의 경화조직(급랭경화로 경도가 최대)이 되기 쉽고, 저온균열이 발생할 가능성이 큼



[그림 6] 용접열 영향부



[표 3] 용접열 영향부 경도와 용접비드 거리와의 관계

## 5) 종합분석

상기의 4가지를 상황을 종합해 보면, 밸브 보닛부 균열은 밸브 보닛 제작 결함 또는 보닛 목 부위에 제작 불량 등으로 노치가 형성된 상태에서 외력의 영향으로 균열이 성장된 것으로 판단된다.

## IV

## 사고발생 원인

### 원인 1 설비 제작 결함

밸브 보닛 제작 시 제작 결함 또는 보닛 목 부분의 가공 불량으로 노치가 형성된 상태에서 주기적인 진동 또는 지지대 설치 작업 등의 외력이 작용하여 균열이 성장·전파된 것으로 판단된다.

### 원인 2 공장 가동정지(Shut-down) 시스템 미흡

공정 운전 중 사용설비에서 위험물질이 누출될 위험이 있을 경우 위험성을 판단하여 신속하게 의사결정을 하여 공장가동을 정지하여야 하나, 적합한 절차가 마련되어 있지 않아 공장 가동정지를 하지 않고 임시조치(지그작업 등)를 하고 작업하다 누출이 발생하였다.

### 원인 3 작업계획서 미작성

공정운전 중에 설비(밸브 등)에서 위험물질이 누출될 위험이 있을 경우에는 적합한 작업계획서를 작성하고 작업을 실시하여야 하나 작업계획서(안전작업 매뉴얼 등)를 미작성 하고 작업하였다.

## 원인 4 설비관리 미흡

공정안전관리(PSM) 대상공정에 사용하는 설비(밸브 등)를 설치할 경우에는 설비에 사용되는 물질, 압력, 온도 등 사용 환경에 따라 제작, 검수, 설치 관리를 철저히 하여야 하나 그 관리가 미흡하여 밸브 보닛에 균열이 발생하였다.

## ■ 사고근본원인분석(RCA ; Root Cause Analysis)

| 단 계        | 사고원인 1                                      | 사고원인 2                                          | 사고원인 3                                                |
|------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 1. 결함내용 분류 | 기기결함                                        | 기기결함                                            | 기능유지 결함                                               |
| 2. 관련 조직   | 설계부                                         | 시설부                                             | 보전부                                                   |
| 3. 결함 종류   | 설계                                          | 예방보전 정비계획                                       |                                                       |
| 4. 결함 대분류  | 설계시방                                        | 예방정비                                            | 관리체계                                                  |
| 5. 결함 중분류  | 부적절한 관리                                     | 예방정비 부적절                                        | 규정/통제 부적절                                             |
| 6. 결함 소분류  | 내부규정 미흡<br>• 제작 후, 보수 후 결함유무 판단을 위한 내부규정 미흡 | 관련기준 미확보<br>• 주요설비(밸브 등)가 관리대상에 누락되는 등 관리기준 미확보 | 불완전하고 불명확<br>• 주요설비(밸브 등)이력관리가 제대로 되지 않아 예방정비에 문제점 발생 |
| 비고 (개선방안)  | 결함유무 판단을 위한 내부규정 제정                         | 관리대상에 반영                                        | 이력관리 실시                                               |



## V

## 동종사고 예방대책

### 대책

1

### 설비의 제작·검수·설치 관리 철저

설비(밸브 등)를 설치할 경우에는 설비에 사용되는 물질, 압력, 온도 등 사용 환경에 따라 제작, 검수, 설치 관리를 철저히 하여야 한다. 특히 문제(균열, 누출 등)가 발생할 우려가 있는 설비 등은 반드시 제작 후, 보수 후에 비파괴 검사 등으로 결함유무를 판단할 수 있도록 내부규정을 제정하여 관리하여야 한다.

### 대책

2

### 공장 가동정지(Shut-down) 시스템 보완

설비(밸브 등)에 균열 등이 있는 경우 등 누출된 물질이 화재·폭발, 독성물질 누출 등의 중대한 영향을 미칠 우려가 있는 경우에는 신속한 의사결정에 의해 공정을 가동정지를 할 수 있도록 관련 규정을 보완하고 운영을 철저히 하여야 한다.

### 대책

3

### 작업계획서 작성

공정 운전 중에 설비(밸브 등)에서 위험물질이 누출될 위험이 있거나 이상상태가 발생한 경우의 응급조치 시에는 위험성 검토, 안전조치 등을 포함한 작업계획서를 작성하고 안전하게 작업할 수 있도록 하여야 한다.

## 대책 4 ▶ 안전설비 원격조정 관리 등

공정 운전 중에 위험물질 등이 누출될 경우 누출물질을 희석할 수 있는 살수 설비 등 안전설비의 작동스위치는 운전실 내부에 설치하여 원격 조정할 수 있도록 하거나 가스감지기와 연동하여 누출시 자동운전 되는 등 신속한 작동이 가능하도록 한다.



## VI

## 사고로부터 얻은 교훈

폴리실리콘 제조공정에서 정상운전 작업 중 재증발기 상부배관에 설치된 벨로우즈 밸브의 보닛에서 균열이 발생하여 사염화규소 혼합물이 누출되는 사고가 발생하였다. 이 사고로 인하여 지금까지 얻은 교훈은 다음과 같다.

교훈

1

설비 유지 관리 지침에 배관부품 등 추가 관리

공기 중 수분과 접촉하여 독성물질인 염화수소를 형성하는 사염화 규소 등을 사용하는 배관 및 밸브 등은 설비 유지 관리 지침에 추가하여 점검, 유지, 보수 항목을 추가하고 설비 등급에 따라 지속적인 관리가 필요하다.

교훈

2

배관 부품에 대한 이력 관리 실시

배관부품에 대한 이력을 철저히 관리하여 정하여진 수명을 다한 부속품은 정하여진 기간에 교체하는 예방정비(PM)와 정기보수 작업 시에 점검 등으로 건전성을 수시로 확인하여야 한다. 또한, 노후 화학설비에 대하여는 위험기반검사(RBI: Risk Based Inspection) 및 신뢰성 중심 보전(RCM: Reliability Centered Maintenance) 기법을 이용하여 설비 및 배관 부속품의 건전성을 수시로 확인하여야 한다.

### 교훈 3 비상 대응훈련 필요

사고 초기대응 단계에서 실패하여 누출이 확산되었으므로, 누출을 초기에 막을 수 있도록 수시로 비상대응 훈련이 필요하며, 필요 시 화학누출 방지장치 사용을 권장한다.

## VII 유사 사고사례

### 1 탱크 컨테이너에서 생산설비로 불화수소 이송 중 누출 사고

|      |                                                                                                                                                                                                                           |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 발생일시 | 2012년 9월                                                                                                                                                                                                                  |
| 사고장소 | 경북 구미시 소재 불산 생산·공급 사업장                                                                                                                                                                                                    |
| 피해내용 | 불화수소 누출                                                                                                                                                                                                                   |
| 사고개요 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 탱크 컨테이너에서 생산설비로 불화수소를 이송하기 위하여 밸브를 연결하는 작업 중 불화수소가 누출되었고, 그로 인하여 현장에서 작업 중이던 4명의 근로자와 펌프수리업체 직원 1명이 사망하였으며, 계속 누출된 불화수소는 인근 사업장과 지역 주민, 환경, 사고를 수습하던 관계자들에게도 피해를 입혔다.</li> </ul> |
| 피해상황 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 인명 : 5명 사망, 입원치료 12명 등</li> <li>• 물적 : 농작물, 가축, 차량 등 막대한 피해</li> </ul>                                                                                                           |
| 사고원인 | 쪼그려 앉아 작업하던 중 미끄러지면서 밸브 핸들을 밟아 밸브가 개방(추정)                                                                                                                                                                                 |

### 2 드레인 배관과 밸브 용접이음부에서 불화수소 누출사고

|      |                                                                                                                                          |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 발생일시 | 2015년 11월                                                                                                                                |
| 사고장소 | 울산광역시 소재 알킬벤젠 등 생산 공장                                                                                                                    |
| 피해내용 | 불화수소 누출                                                                                                                                  |
| 사고개요 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 정기 보수작업 후 불화수소 및 노말파라핀 혼합물로 공정 보충작업 중 반응기와 열교환기 연결배관 사이의 드레인 배관과 밸브의 용접이음부에서 불화수소 누출</li> </ul> |
| 피해상황 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• 물적 : 농작물, 가축, 차량 등 막대한 피해</li> </ul>                                                            |
| 사고원인 | 드레인 배관과 밸브의 용접부 부식으로 불화수소 누출                                                                                                             |

## VIII

## 참고자료

1. KOSHA guide G-81-2012 사고의 근본원인 분석기법에 관한 기술지침
2. 연구논문, Jonathan D. Dobis, The Effects of operating Conditions on Corrosion in HF Alkylation Units
3. KOSHA guide M-115-2013 배관두께 계산 및 검사 기술지침
4. KOSHA guide M-116-2011 기기 및 배관의 부식관리 기술지침
5. KOSHA guide O-4-2011 화학공장의 정비·보수에 관한 안전관리지침

## 붙임자료 - 사염화규소 혼합물 누출량 계산

### 1. 사염화규소 혼합물 누출량 산정 시 필요한 기본 자료

- 가정 : 혼합물의 질소, 수소, TCS, STC를 이상기체로 간주
- 운전조건 : 운전온도 : 150 °C, 운전압력 : 26 kgf/cm<sup>2</sup>
- 사고물질 조성

| 물질명            | 질량속도<br>(kg/hr) | 몰 유속<br>(kg mol/hr) | 몰분율<br>(%)    |
|----------------|-----------------|---------------------|---------------|
| N <sub>2</sub> | 952             | 34                  | 3.4           |
| H <sub>2</sub> | 1,300           | 650                 | 65.6          |
| TCS            | 10,892          | 80                  | 8.2           |
| STC            | 38,456          | 226                 | 22.8          |
| <b>Total</b>   | <b>51,600</b>   | <b>990</b>          | <b>100.00</b> |

- 혼합물질 기상공간(탱크상부 + 배관)
  - T-149탱크의 기상공간은 약 3.6 m<sup>3</sup>
  - T-149상부와 사고지점까지의 배관 용적은 약 0.55 m<sup>3</sup>
  - ※ 배관용적  
 $OD: 0.273 \text{ m}, ID: 0.254 \text{ m}, A: 0.051 \text{ m}^2, L: 11 \text{ m}, \therefore V=A \times L= 0.55 \text{ m}^3$
  - 기상공간 부피는 약 4.15 m<sup>3</sup>
- 기체공간을 차지하는 혼합물 질량(kg)
  - 물질별 조성, 몰분율을 토대로 혼합물의 평균분자량[ $\sum(\text{분자량} \times \text{몰분율})$ ] 계산

< 기체공간에 채류하는 각 물질별 물분율 및 질량 >

| 물질명            | 분자량          | 물분율           | 각 물질 별<br>질량(kg) | 비열비         | 질량비      |
|----------------|--------------|---------------|------------------|-------------|----------|
| N <sub>2</sub> | 28.01        | 0.034         | 2.9              | 1.396       | 0.018    |
| H <sub>2</sub> | 2.02         | 0.656         | 4.1              | 0.397       | 0.025    |
| TCS            | 135.45       | 0.082         | <b>32.6</b>      | 1.109       | 0.201    |
| STC            | 169.90       | 0.228         | <b>120.7</b>     | 1.093       | 0.745    |
| <b>혼합물 물성</b>  | <b>52.12</b> | <b>1.0000</b> | <b>162</b>       | <b>1.29</b> | <b>1</b> |

- 기체공간 혼합물의 총 질량은 162 kg이며, 이중 TCS(32.6 kg)와 STC(120.7 kg)의 경우 153 kg

## 2. 혼합물 누출속도(kg/s)

- 누출지점 크기 및 누출시간
  - 누출지점 면적은 0.00020 m<sup>2</sup> 적용, 누출계수는 0.84 적용
  - 누출시간은 T-149내 질소 유입전까지 시간(약 32분 적용)
- 초기 누출속도 및 누출량(KOSHA GUIDE P-92-2012 적용)
  - 아래식을 적용하여 혼합물 초기누출 속도는 6.46 kg/min로 계산

$$Q = C_D A P_1 \sqrt{\frac{\gamma g_c M_W}{R T_1} \left( \frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{(\gamma + 1)}{(\gamma - 1)}}}$$

여기서,

$P_1$  : 운전압력(kg/cm<sup>2</sup>, lbf/ft<sup>2</sup>),       $Q$  : 누출량(kg/sec, lb/sec)

$C_D$  : 누출계수(무차원),       $g_c$  : 중력상수(9.8 kgm/kg·sec<sup>2</sup>, 32.2 lb·ft/lb·sec<sup>2</sup>)

$M_W$  : 분자량(kg/kg-mole, lb/lb-mole),       $A$  : 누출원 면적(m<sup>2</sup>, ft<sup>2</sup>)

$T_1$  : 화학설비의 운전온도(K, R),       $R$  : 가스 상수(847 mkg/kg-mole·K, 1,545 ft·lb/lb-mole·R)

- 혼합물 및 HCl의 총 누출량
  - 누출 후, 기체 공간 전체압력 및 총 질량은 누출량 만큼 감소
  - 32분 동안 혼합물의 총 누출량은 98.7 kg, 이중 TCS(19.8kg)와 STC (73.5 kg)가 공기중의 수분과 반응하여 HCl로 누출될 수 있는 최대량은 총 78.9 kg 이다.
- ① TCS의 경우 HCl 누출량 산정(TCS 분자량 : 135.45)
 
$$\text{SiHCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{HCl} + \text{SiO}_2 + \text{H}_2$$

$$162 \text{ kg} : 32.6 \text{ kg} = 98.7 \text{ kg} : x \text{ kg} \quad \Rightarrow 19.8 \text{ kg TCS}$$

$$19.8 \text{ kg TCS} = 0.146 \text{ kgmole TCS}$$

$$\text{HCl의 몰수} = 3 * 0.146 \text{ kgmole HCl} \quad \Rightarrow 15.9 \text{ kg HCl}$$
- ② STC의 경우 HCl 누출량 산정(분자량 : 169.9)
 
$$\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{HCl} + \text{SiO}_2$$

$$162 \text{ kg} : 120.7 \text{ kg} = 98.7 \text{ kg} : x \text{ kg} \quad \Rightarrow 73.5 \text{ kg STC}$$

$$73.5 \text{ kg STC} = 0.432 \text{ kgmole STC}$$

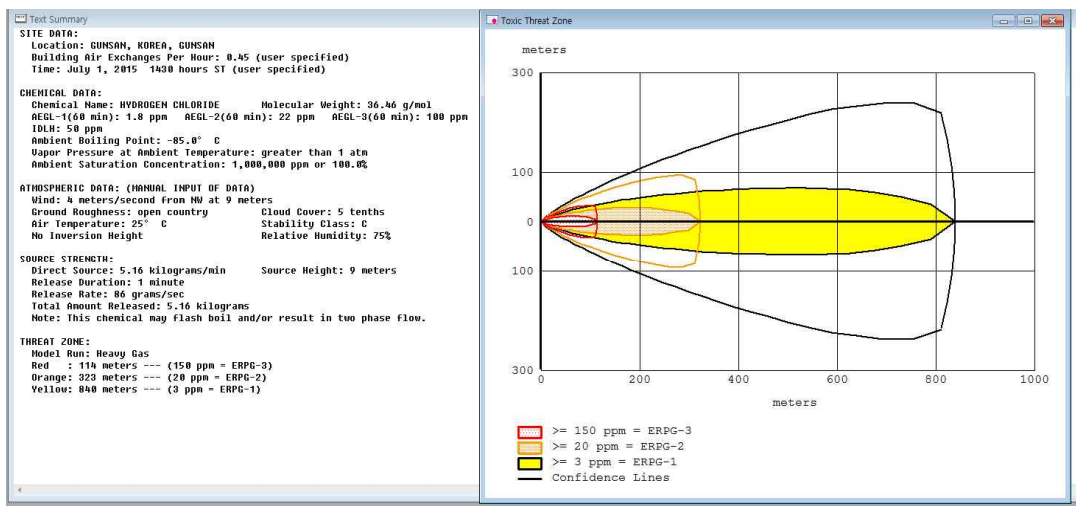
$$\text{HCl의 몰수} = 4 * 0.432 \text{ kgmole HCl} = 1.728 \text{ kgmole HCl} \Rightarrow 63 \text{ kg HCl}$$
- ③ ①+② = 78.9 kg HCl 혼합물 누출속도 및 총 누출량

### 3. 영향범위 예측

- HCl(염화수소) 영향범위 예측
  - HCl누출을 기준으로 ALOHA 프로그램을 활용하여 영향범위 예측
  - 기상조건은 사고당시 기상조건을 활용
    - ※ 풍속 4m/sec, 기온 25℃, 상대습도 75%, 대기안정도 C

## 4. 결 론

- 사고지점에서의 총 누출량
  - 혼합물은 대부분 TCS와 STC로 구성되었으며 사고당시 총 98.7 kg이 누출
  - TCS와 STC가 누출되어 공기중 수분과 반응하여 염화수소로 누출될 최대량은 78.9 kg
  - 초기 혼합물의 누출속도는 6.46 kg/min이며, 32분경과 후 혼합물의 누출속도는 1.61 kg/min로 감소
  - 초기 염화수소의 누출속도는 5.16 kg/min(혼합물질과 염화수소의 질량비 적용:  $6.46 \times 0.799 = 5.16$ )
- 영향범위 산정(HCl(염화수소) 기준)
  - 염화수소 초기 누출로 영향을 받을 수 있는 최대거리는 약 840m(ERPG-1), 323 m(ERPG-2), 114 m(ERPG-3)



## ❶ 작 성

양 명 진 (안전보건공단 광주지역본부 중대산업사고예방 익산기술지원부)

박 병 영 (안전보건공단 광주지역본부 중대산업사고예방 익산기술지원부)

은 홍 일 (안전보건공단 광주지역본부 중대산업사고예방 익산기술지원부)

여 운 성 (안전보건공단 광주지역본부 중대산업사고예방 익산기술지원부)

2017-전문-479

### 『밸브 균열로 인한 사염화규소 누출 사고』 사례 연구

발 행 일 2017년 7월 1일

발 행 인 한국산업안전보건공단 이사장 이 영 순

발 행 처 한국산업안전보건공단 전문기술실

주 소 울산광역시 중구 종가로 400

전 화 (052) 703-0600

F A X (052) 703-0312

Homepage <http://www.kosha.or.kr>

디자인·인쇄 한국근로장애인진흥회 다원디자인프린팅  
(031) 904-9957

※ 무단 복사 및 복제하여 사용하는 것을 금지함





## 안전한 대한민국, 청렴한 대한민국 안전보건공단이 앞장 서겠습니다

일터의 안전보건을 위해 애쓰시는 근로자와 사업주 여러분께 감사드립니다.

최근 안전에 대한 사회적 관심이 매우 큼니다.

잇따른 대형사고로 안전에 대한 국민들의 걱정과 우려의 목소리가 높습니다.

우리가 추구하는 안전한 일터, 건강한 근로자, 행복한 대한민국을 만들기 위해서는 청렴이 기본이 되어야 합니다.

우리공단은 윤리경영을 바탕으로 '일하는 사람의 행복 파트너'로서

최고의 산업재해예방 서비스 제공을 위해 노력해 왔습니다.

특히, 정부와 국민으로부터 부여받는 '일하는 사람의 생명과 건강보호'라는 미션 수행을 위해 최선을 다해 왔습니다.

앞으로 우리공단은 국민에게 신뢰받는 공공기관으로서,

안전한 대한민국, 청렴한 대한민국을 만들기 위해 앞장 서겠습니다.

여러분께서도 애정을 갖고 지켜봐주시기 바랍니다.

감사합니다.

안전보건공단 이사장

.....  
업무와 관련하여 금품, 향응수수 등 비위사실을 확인하신 경우  
공단 감사실로 신고하여 주시기 바랍니다.

e-mail: [gamsa@kosha.net](mailto:gamsa@kosha.net)

인터넷: [www.kosha.or.kr](http://www.kosha.or.kr)

사이버감사실, 익명신고시스템(레드휠)

.....

