

PCB 제조시설 에칭공정 화학사고 조사를 통한 안전관리 방안 연구

박춘화¹, 김현섭¹, 전병한², 김덕현^{3*}

¹시흥화학재난합동방재센터, ²아주대학교 환경공학과, ³한국산업기술대학교 생명화학공학과

Study on Safety Management Plan through Chemical Accident Investigation in PCB Manufacturing Facility Etching Process

Choon-Hwa Park¹, Hyun-Sub Kim¹, Byeong-Han Jeon², Duk-Hyun Kim^{3*}

¹Siheung Joint Inter-agency Chemical Emergency Preparedness Center

²Department of Environmental Engineering, Ajou University

³Department of Chemical Engineering & Biotechnology, Korea Polytechnic University

요약 2015년 화학물질관리법 시행 이후 화학 사고 발생 수는 감소 추세에 있으나, 최근 인쇄회로기판(PCB) 제조시설에서 유사한 유형의 사고가 반복적으로 발생함에 따라 실험을 통해 사고 원인을 조사 분석하였다. 해당 사고는 인쇄회로기판 제조 공정 내 에칭용액으로 사용한 유해화학물질인 염산과 과산화수소가 월류하여 발생한 사고로 작업자 부주의와 시설 관리 미흡이 주된 사고 원인으로 조사되었다. 사고 원인을 규명하기 위해 실시한 Cl⁻의 함량 분석 결과 과산화수소 시료에서 66.85 ppm로 측정되어 사고 물질인 염산과 과산화수소의 혼합경로를 확인할 수 있었으며, 반응실험을 통해 반응열이 50.5 °C까지 발생함에 따라 PVC 저장탱크의 변형과 유독가스인 염소가스 발생을 확인하였다. 본 연구를 통해 인쇄회로기판 제조시설의 에칭공정에서의 과충전, 역류방지, 누출감지장치와 혼합방지를 위한 저장탱크 분리 설계 등 시설 안전 관리 방안과 해당 장치의 장외영향평가 검토 필요성을 제시하고자 하였다. 또한 동일 유형의 사고 재발 방지를 위하여 주기적인 시설 안전점검과 작업자의 안전교육 강화의 필요성에 대하여 논의하였다.

Abstract Although the number of chemical accidents has been declining since the Chemical Control Act of 2015, there have been repeated occurrences of similar types of accidents at printed circuit board (PCB) manufacturing facilities. These accidents were caused by the overflow of hydrochloric acid and hydrogen peroxide, which are toxic chemicals used in the printed circuit board manufacturing process. An analysis of the Cl⁻ content to identify the cause of the accident showed that in the mixed route of hydrochloric acid and hydrogen peroxide, which are accidental substances, the Cl⁻ concentration was 66.85 ppm in the hydrogen peroxide sample. Through reaction experiments, it was confirmed that the deformation of a PVC storage tank and generation of chlorine gas, which is a toxic gas, occurred due to reaction heat occurring up to 50.5 °C. This paper proposes a facility safety management plan, including overcharge, overflow prevention, leak detection device, and separation tank design for mixing prevention in printed circuit board manufacturing facility etch process. To prevent the recurrence of accidents of the same type, the necessity of a periodic facility safety inspection and strengthening of the safety education of workers was discussed.

Keywords : Chemical accident, Hydrochloric acid, Hydrogen peroxide, PCB, Safety Management

*Corresponding Author :Duk-Hyun Kim(Korea Polytechnic Univ.)

Tel: +82-31-8041-0611 email:dhkim@kpu.ac.kr

Received January 17, 2018

Revised (1st March 7, 2018, 2nd March 30, 2018)

Accepted April 6, 2018

Published April 30, 2018

1. 서론

1.1 연구배경

2012년 구미 불산 누출사고 이후 화학물질의 잠재 위험성에 대한 국민의식이 증가됨에 따라 2013년 5월 「화학물질관리법」을 제정하고 2015년에 이르러 시행하게 되었다. 제정된 화학물질관리법은 화학물질에 대한 통계조사 및 정보체계 구축, 유해화학물질 취급 및 설치·운영기준 구체화 등의 안전관리를 강화하였다. 또한, 화학사고 장외영향평가제도, 위해관리계획 및 영업허가제 신설 등을 통해 유해화학물질 예방관리 체계가 강화되었고, 화학사고의 발생 시 즉시 15분 이내 신고의무, 사고수습을 위한 현장수습조정관 파견 등 화학사고 대비 대응이 대폭 강화되었다[1]. 특히, 유해화학물질 취급공정의 위탁이나 시설의 유지보수 등 유해화학물질 취급도급과정 중에서 화학사고가 빈번히 발생하여 도급신고 제도가 신설되었다.

정부는 화학물질관리법 제정을 통한 관리체계를 강화하는 한편 2013년 7월 국가안전정책조정회의를 통해 「법정부 화학재난안전관리체계」를 확정하여 2013년 12월 전국 6개 주요 화학산업단지에 화학재난합동방재센터를 설치하였다. 화학재난합동방재센터는 환경부·고용노동부·산업통상자원부·소방청·지자체 등 5개 부처 공동으로 근무하면서 공동전담구역 내 화학물질 사업장 합동 지도·점검, 화학물질 정보 공동 활용 등 화학사고 예방·대비·대응·복구 기능을 통합적으로 수행하고 있다. 이러한, 화학물질관리법 제정과 화학재난합동방재센터 운영 등을 통해 화학물질 관리가 강화됨에 따라 2015년 113 건의 화학사고 발생 이후 2016년 78 건, 2017년 9월까지 57 건으로 감소 추세를 나타내고 있다[2].

Table 1은 2017년 인천·안산지역의 인쇄회로기판(PCB) 제조공장에서 발생한 유해화학물질 누출사고이다. 해당 사고는 모두 에칭용액 주입 중 발생한 사고로 유해화학물질 혼합으로 유독가스가 발생하여 다수의 작업자가 대피하거나 병원으로 후송되는 인명피해가 발생하였다. 2017년 3월 3일 안산 소재의 A공장에서는 에칭 탱크에 염산을 주입하던 중 연결된 보조탱크로 염산이 역류하였고 작업자가 밸브를 닫지 못함에 따라 유독가스가 발생하였으며 근로자 12명이 대피하였다. 2017년 9월 27일 안산 소재의 B공장에서는 작업자의 부주의로 과산화수소가 월류하여 연결된 탱크의 염산과 반응하여

염화수소 가스가 발생하였으며 이로 인해 34명이 증기를 흡입하여 병원으로 후송되었다. 2017년 10월 18일 인천 소재의 C공장에서는 작업자가 PCB공정 내 염소산 나트륨과 염산저장탱크의 밸브를 개방한 후 자리를 이탈하여 월류로 인한 두 물질간 반응으로 유독가스가 발생하였으며 이로 인하여 2명이 병원으로 후송되었다.

본 연구에서는 2017년 인천·안산지역의 PCB 제조시설에서 발생한 화학사고 중 다수의 인명피해가 발생했던 안산 소재 B공장 사고의 현장조사, 시료분석, 반응실험 방법을 통하여 사고 원인 및 문제점을 조사하고 유사 시설에서의 화학사고 재발 방지를 위한 안전관리 개선방안을 제시하고자 하였다.

Table 1. Chemical accident case of PCB facility in 2017.

Region (Date)	Chemical accident case
Ansan (2017.3.3)	Back flow and leakage occurred carelessly during hydrochloric acid injection, evacuation of 12 workers due to toxic gas generation.
Ansan (2017.9.27)	Hydrogen peroxide flows back to hydrochloric acid tank. Toxic gas generated, 34 workers sent to the hospital.
Incheon (2017.10.18)	Hydrochloric acid, sodium chlorate mixed during injection. Toxic gas generated and 2 people inhaled.

2. 본론

2.1 사고개요

2017년 9월 27일 오전 경기도 안산시 소재 인쇄회로기판(PCB) 제조업체에서 유해화학물질 누출사고가 발생하였다[3]. 해당 업체는 염산·과산화수소·황산 등 총 13종의 유해화학물질을 취급하고 있으며, Fig. 1과 같은 전체공정 중 인쇄회로기판 제조를 위한 에칭공정에서 염산(35%) 저장탱크로 과산화수소(35%)가 역류하여 유독가스가 발생되었다. 이로 인하여 근처에서 작업 중인 근로자 34 명이 병원으로 후송되었다. 사고가 발생한 염산(35%) 및 과산화수소(35%) 저장탱크는 PVC(Polyvinyl Chloride) 재질로 변형이 일어나 배부름현상이 발생하여 드레인 작업을 통해 저장탱크 내 잔류 염산 및 과산화수소를 배출 후 깨끗한 물로 탱크를 채워 반응을 억제하였다.

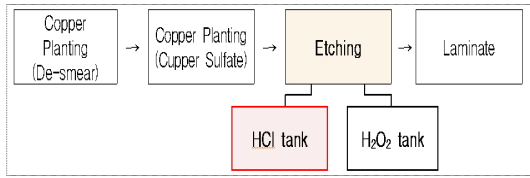


Fig. 1. Printed Circuit Board(PCB) plating process.

2.2 사고조사

화학물질 사고조사는 저장시설 내 염산(35%) 및 과산화수소(35%)를 모두 이송시켜 추가적인 위험성을 제거 후 현장조사를 실시하였다.

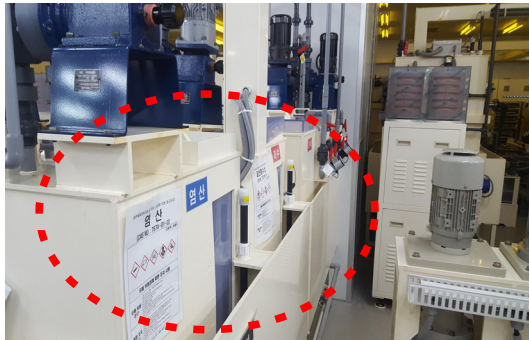


Fig. 2. HCl(35%) and H₂O₂(35%) accident tank.

해당 사고는 에칭공정의 저장탱크(200 L) 내 과산화수소(35%) 보충을 위해 수동으로 유입펌프를 작동시킨 상태에서 작업자가 타 작업을 위해 현장을 이탈하면서, 일정수위 이상으로 유입된 과산화수소(35%)가 배출라인을 통해 월류(overflow)되어 사고가 발생되었다. 해당 시설은 이러한 월류에 대비하기 위해 일정 수위 이상이 되는 경우 유입펌프 작동이 자동적으로 중단되는 수위 센서가 설치되어 있었으나, 사고발생 당시 고장 난 상태였다. 또한, 월류 된 물질은 폐수처리장으로 이송되도록 배출라인이 설치되어 있었지만, 이송밸브가 잠겨 있어 배출라인으로 이어져 있던 염산 저장탱크로 역류되어 두 물질이 반응하면서 유독가스인 염화수소와 염소가스가 발생되었다.

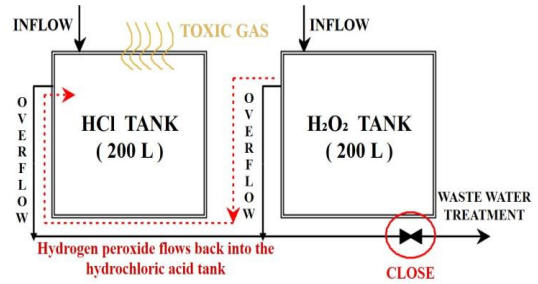


Fig. 3. Chemical accident occurrence process.

현장 도착 시 염산(35%) 저장탱크 내 기포가 발생하고 있었으며, 탱크 상부에서 염화수소(HCl) 2~10 ppm, 염소(Cl₂) 2 ppm 이 측정되었다(신고접수 후 약 50여분 경과). 또한, 저장탱크 주변으로 푸른색의 액체 흔적이 관찰되었다.

Table 2는 염화수소(HCl)와 염소(Cl₂)의 물질안전보건자료(MSDS)에 따른 작업장 허용노출기준(TWA)과 일반 인구집단 대상 급성노출기준(AEGL-2, 60분)으로 TWA는 각각 1 ppm, 0.5 ppm AEGL-2는 각각 22 ppm, 2 ppm로 조사되었다[4].

Table 2. Exposure criteria for human of HCl and Cl₂.

	TWA (KOSHA*)	AEGL-2 (60 min)
HCl	1 ppm	22 ppm
Cl ₂	0.5 ppm	2.0 ppm

* Korea Occupational Safety & Health Agency

산업안전보건법에서는 근로자에게 중대한 건강장애를 유발하지 않도록 작업장에서의 노출농도를 허용농도(TWA) 이하로 유지하도록 규정하고 있다[5]. 급성노출기준(AEGL)은 일반 대중을 위한 임계 노출한계를 나타내며 10분에서 8시간까지 피폭 기간과 영향에 따라 세 가지 AEGL이 정의되어 있다. 환경부에서는 급성 노출 가이드 레벨을 참조하여 화학사고 발생 시 위험 가능 노출기준은 AEGL-2 레벨의 60분 기준으로 활용하고 있다[6].

2.3 시료분석

화학사고 원인조사를 위해 잔류 염산 용액 및 과산화수소 용액 시료를 채취하여 환경부 소속 연구기관인 화학물질안전원에 분석의뢰 하였다. 사고가 발생한 과산화수소 저장탱크는 최근까지 염화제이철 저장탱크로 사용

함에 불순물에 의한 혼합 가능성을 고려하여 Fe 과 Cl⁻ 분석을 실시하였다. 분석장비는 IC(DIONEX ICS-2100, Thermo Scientific) 및 ICP-MS(NexION 350D, PerkinElmer)를 사용하였으며, IC 장비로 Cl⁻ 함량, ICP-MS 장비로 Fe 함량을 분석하였다. IC 장비 분석은 표준물질 1~100 ppm 범위로 검정곡선 작성 후 시료 측정하였으며, ICP-MS 장비 분석은 표준물질 20~1000 ppb 범위로 검정곡선 작성 후 시료를 측정하였다.

사고발생 저장탱크 내 잔류 염산과 과산화수소 시료에 대한 분석결과는 Table 3과 같다. Fe 함량은 과산화수소 시료에서 97.13 ppb와 염산 시료에서 228.72 ppb였으며, Cl⁻의 함량은 과산화수소 시료에서 66.85 ppm과 염산 시료에서 838 ppm으로 나타났다. IC 분석으로 과산화수소(35%) 시료에서 Cl⁻ 함량이 66.85 ppm로 측정됨에 따라 염산(35%)과 과산화수소(35%) 용액이 혼합되었음을 입증할 수 있었다. ICP-MS 분석으로 인한 Fe 함량은 ppb 수준으로 미약함에 따라 염화제이철에 의한 잔류물질 반응은 미비한 것으로 판단하였다.

Table 3. Analysis of the content of Fe and Cl⁻ in the H₂O₂, HCl Sample.

	Fe	Cl ⁻
H ₂ O ₂ Sample	97.13 ppb	66.85 ppm
HCl Sample	228.72 ppb	838 ppm

2.4 반응시험

사고물질인 염산과 과산화수소의 혼합에 의한 반응위험성 및 발생하는 유독가스를 실험적으로 규명하기 위해 한국산업안전보건공단 산업안전보건연구원에 반응실험을 의뢰하였다.

실험장비는 소규모 반응열량을 측정하기 위해 자동실험반응기(Multimax Reactor)를 사용하였다. 사고발생 조건과 최대한 근접하게 모의하기 위해 동일한 물질농도 및 유추되는 혼합 반응(질량 혼합비 염산:과산화수소 = 10:1)을 실시하였다. 염산(35%) 30 g 을 반응기에 투입하고 반응온도는 실온인 25 °C 로 승온 및 유지 하였다. 반응열을 산출하기 위해 Calibration Heater를 작동 후 과산화수소(35%) 3 g 을 약 3분 동안 반응기에 투입하였다. 이때부터 반응열을 산출하였으며, 반응기 주변의 염소(Cl₂) 농도를 측정하였다. 측정기기는 사고당시 현장에서 활용하였던 가스측정기(MultiRAE Lite, RAE SYSTEM)를 사용하였다.

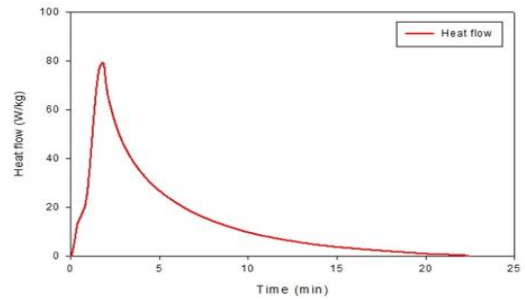


Fig. 4. Heat flow by mixing HCl and H₂O₂.

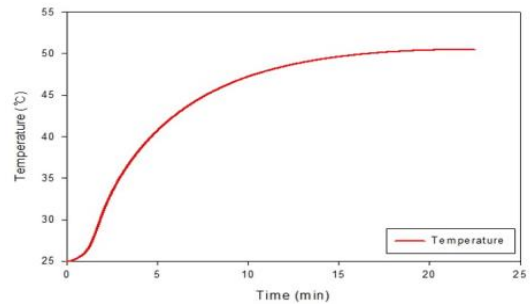
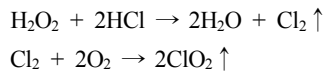


Fig. 5. Temperature trend of HCl tank with time by mixing HCl and H₂O₂.

Fig. 4는 염산과 과산화수소 간의 Heat flow를 나타낸 것으로 반응실험 결과 염산(35%)이 충전되어 있는 반응기에 과산화수소(35%) 투입과 동시에 반응이 진행되는 것을 알 수 있다. 최대 Heat flow는 약 80 W/kg으로 측정되었으며, 이는 과산화수소(35%)가 투입되는 과정에서 발생하였다. 약 3분동안 과산화수소를 투입하였으며 최대 Heat flow는 1.9 분 후에 발생하였다. 염산(35%)과 과산화수소(35%) 혼합에 의한 반응열은 과산화수소(35%) 기준으로 약 726.3 J/g H₂O₂ 로 계산되었다. 이상의 결과로부터 염산(35%)과 과산화수소(35%)의 혼합에 의한 반응은 혼합과 동시에 급격한 발열반응이 발생함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 25 °C 로 유지되는 염산(35%) 저장탱크에 과산화수소(35%)가 혼합될 경우 반응열에 의한 저장탱크가 도달할 수 있는 최대온도 MTSR(Maximum Temperature of the Synthesis Reaction)를 나타낸 것으로 약 20 분이 되는 시점에 50.5 °C 로 계산되었다. PVC는 첨가되는 가스체에 따라 유리전이온도가 50 ~ 90 °C 범위에서 다양하게 나타나며, 약 100 °C부터 열분해가 시작된다. 따라서 저장탱크의 배부름현상은 탱크 내 과산화수소와 염산의 반응열이 PVC의 유리전이온도까지

상승함으로써 PVC소재의 변형이 일어난 것으로 판단된다[7-9]. 염산(35 %)과 과산화수소(35 %)의 혼합에 의한 반응이 진행된 후 반응기 주변을 가스측정기로 측정할 결과 염소(Cl_2)의 농도는 최대 검출농도인 50 ppm을 초과하였다. 반응 시에 생성된 다량의 염소가스로 인하여 다수의 작업자가 호흡기 자극, 매스꺼움 등의 증상을 나타내며 병원으로 후송된 것으로 보인다[10,11]. 염산(35 %)과 과산화수소(35 %) 혼합 시 예상되는 반응식은 아래와 같다[12].



3. 결론

실제 사고 분석을 통해 유사 시설을 운영하고 있는 PCB 제조시설에 대한 안전관리 방안을 제시하고자 한다.

첫째, 에칭용액을 저장하기 위한 저장탱크를 자동주입방식으로 변경하고, 과충전 및 역류방지 장치가 필요하다. 또한, 에칭용액 간 혼합방지를 위해서는 저장탱크의 분리 설계와 반응열로 인해 변형을 일으키지 않는 재질의 저장탱크가 필요하다. 이러한 유사시설을 가진 PCB 제조시설에 대해 장외영향평가 평가 시 재질, 공정, 안전장치 등에 대한 적정성 검토가 필요하다고 사료된다.

둘째, 주기적인 시설 안전점검이 필요하다. 해당 화학 사고는 수위 센서가 정상적으로 작동하였다면 방지할 수 있었을 것으로 예상된다. 화학물질관리법에서는 유해화학물질 취급시설 및 장비 등에 대해 주 1 회 11 개 항목에 대해 자체점검을 실시하여 점검대장에 기록하고, 유해화학물질 취급자가 쉽게 볼 수 있도록 5 년간 비치하도록 규정하고 있다. 그러나 점검항목이 구체적이지 않아 형식적인 점검이 될 수 있어 각 항목마다 구체적인 점검방법 등의 제시가 필요하다고 사료된다.

셋째, 작업자의 교육 및 도급관리 강화가 필요하다. 해당 사고는 배출배관 밸브가 잠긴 상태에서 유입펌프 작동 후 작업자의 이탈로 인하여 화학물질이 월류되었다. PCB 업체는 특성상 다양한 공정라인을 운영하기 때문에 도급방식을 채택하여 운영하고 있다. 화학물질관리법에서는 유해화학물질 영업을 하는 자가 해당 유해화학물질의 취급을 도급하는 경우 도급계획 및 화학사고 안

전관리계획 등이 포함된 도급신고를 하도록 규정하고 있으나 도급과정에서 교육미흡으로 인한 공정에 대한 작업자의 이해부족 또는 잦은 도급인원 및 방식의 교체 등이 발생할 수 있다. 따라서 수급업체 안전교육을 강화하고 원청업체에 대한 관리 강화가 필요하다고 사료된다.

References

- [1] T. H. Lee, D. J. Lee, C. H. Shin, "Characteristic Analysis of Casualty Accidents in Chemical Accidents", *Korean Institute of Fire Science & Engineering*, vol. 31, no. 1, pp. 81-88, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.7731/KIFSE.2017.31.1.081>
- [2] G. S. Park, H. S. Kim, B. H. Jeon, "Analysis and Suggestions on Current Chemical Management in Korea", *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, vol. 39, no. 11, pp. 650-654, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.4491/KSEE.2017.39.11.650>
- [3] National Institute of Chemical Safety, "Chemistry Safety Clearing-house", Available from : <http://csc.me.go.kr>, National Institute of Chemical Safety, Accessed Jan., 2, 2018.
- [4] National Institute of Chemical Safety, "Key Info Guide for Accident Preparedness Substances", National Institute of Chemical Safety, 2017.
- [5] Korea Occupational Safety & Health Agency, "Occupation Safety and Health Act", Korea Occupational Safety & Health Agency, 2017.
- [6] Ministry of Environment, "Chemical Control Act", Ministry of Environment, 2016.
- [7] M. Y. Kim, D. S. Ha, Y. H. Park, J. W. Nah, C. Y. Choi, "Mechanical Properties of PVC Complexes Using Waste-Gypsum (I)", *Elastomer*, vol. 37, no. 1, pp. 7-13, 2002.
- [8] S. J. Lee, J. S. Yuk, A. R. Kim, J. S. Choung, J. H. Shin, Y. W. Kim, "Polyvinylchloride Plasticized with Acetylated Monoglycerides Derived from Plant Oil", *Applied Chemistry for Engineering*, vol. 28, no. 1, pp. 42-49, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccej.2017.02.002>
- [9] Y. B. Lee, J. H. Choi, S. Y. Won, "Plasticizer Effect on Glass Transition Temperatures of PVC", *Soonchunhyang Journal of Institute for Industrial Technology*, vol. 3, no. 1, pp. 85-88, 1997.
- [10] Korea Occupational Safety & Health Agency, "Chemical Information", Available from : <http://msds.kosha.or.kr>, Korea Occupational Safety & Health Agency, Accessed Jan., 6, 2018.
- [11] H. S. Kwon, Y. D. Sohn, H. C. Ahn, J. Y. Ahn, "A one-year Follow-up Study of Patients Exposed to Chlorine Gas", *Journal of The Korean Society of Clinical Toxicology*, vol. 6, no. 2, pp. 99-103, 2008.
- [12] National Oceanic and Atmospheric Administration, "CAMEO Chemicals", Available from :

<http://cameochemicals.noaa.gov>, National Oceanic and Atmospheric Administration, Accessed Jan., 11, 2018.

박 춘 화(Choon-Hwa Park)

[정회원]



- 2015년 3월 ~ 현재 : 시흥화학재난합동방재센터
- 2002년 2월 : 고려대학교 지구환경과학과 (석사)
- 2017년 8월 : 한국산업기술대학교 생명화학공학과 (박사수료)

<관심분야>
화학공학, 환경공학

김 덕 현(Duk-Hyun Kim)

[정회원]



- 1995년 2월 : 독일 아헨공과대학교 화학과 (박사)
- 1998년 3월 ~ 현재 : 한국산업기술대학교 생명화학공학과 정교수

<관심분야>
유기화학, 환경공학

김 현 섭(Hyun-Sub Kim)

[정회원]



- 2016년 1월 ~ 현재 : 시흥화학재난합동방재센터
- 2016년 8월 : 아주대학교 환경안전공학과 (석사)
- 2017년 3월 ~ 현재 : 한국산업기술대학교 생명화학공학과 (박사과정)

<관심분야>
환경공학, 화학공학

전 병 한(Byeong-Han Jeon)

[정회원]



- 2016년 2월 : 아주대학교 환경공학과 (석사)
- 2016년 2월 ~ 2017년 7월 : (주) 원일화학엔환경

<관심분야>
환경공학, 안전공학