

# 염화비닐사고

## 1. 반응기 혼동으로 누출·폭발

### □ 개요

- 일시 : 2004.4.23.
- 장소 : 미국, 일리노이주, Formosa Plastic Corp
- 설비 : 중합반응기
- 피해 : 5명 사망, 3명 중상, 반응설비 대부분 파손  
창고 내 PVC 수지 화재로 연기가 발생하여 인근 지역 피해(2일 동안 대피)



그림1. 폭발 1일 후 사고시설의 연기가 피어오르는 모습

□ 시설

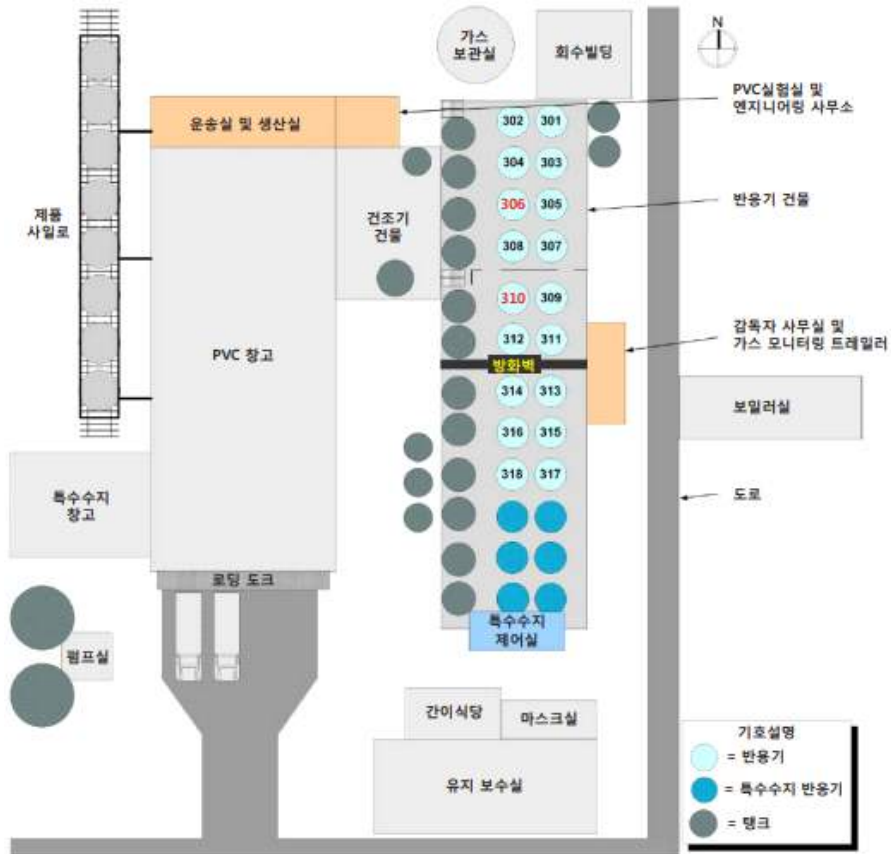


그림2. 사고시설의 설비 배치도

- 24개의 반응기로 연간 4억 파운드(약 2억Kg) PVC 수지 생성
  - 액상 VCM, 물, 현탁제, 중합개시제 등을 혼합하여 가열, 가압
  - 반응 후 미반응 VCM 등을 제거하고 건조하여 이송 후 저장용기에 보관

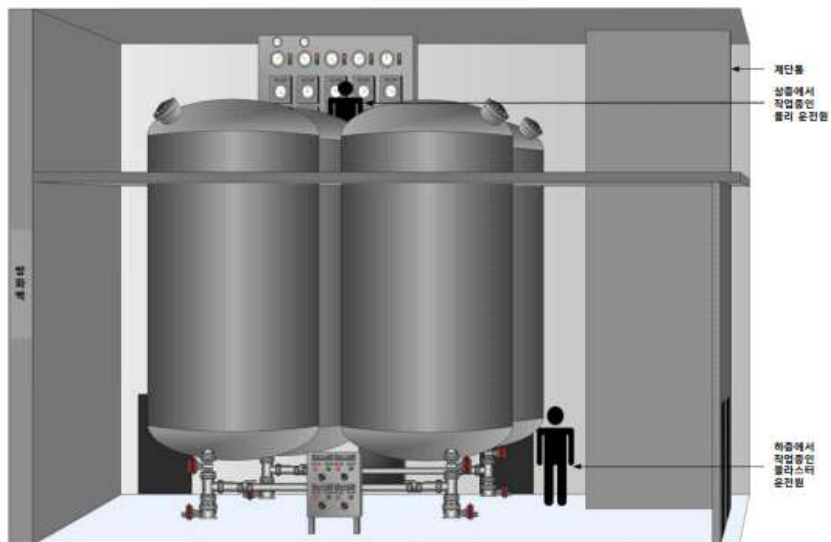


그림3. 반응기 설비의 층별 장치 및 조업자 위치도

○ PCV 중합반응기 작업

- 6명이 3명씩 2교대로 작업
  - 사고 시 Poly 조업자 2명, Blast 조업자 1명이 관련됨
- Poly 조업자는 조절 및 상태표시 패널이 있는 상층에서만 작업
- Blast 조업자는 상·하층에서 작업

업무	Poly 조업자	Blast 조업자
①	- Blast 조업자에게 반응물 이송지시, 반응기 준비, 원료물질 투입, 반응기 가열, 반응기 온도·압력조절, 반응기 압력 완화	
②		- 반응기 하부 밸브와 이송밸브 개방, 이송 후 밸브 닫음
③	- 반응기에 청소용 유해가스를 퍼지함	
④		- 반응기 청소 실시 - 반응기 하부 밸브를 열고 배출 • 밸브를 열어서 세척액 배출 - 청소 후 반응기 하부 밸브 및 배출밸브를 닫음 - Poly 조업자에 확인서 제출

- 반응기 하부 밸브는 반응기 압력 10psi 이상이면 인터록으로 열리지 않게 설계됨

□ 사고

- 사고일 10:30pm, 공장 전체에 소음과 VCM 냄새 감지
  - 감지기의 감지 상한을 넘는 농도로 인해 대규모 누출 예상
    - 조업자가 반응기 D310 하부에서 분출과 바닥에 50cm 정도 두께의 거품층 목격
  - D310 압력이 급속히 감소됨
  - 응급조치 중 연쇄 폭발 발생

□ 원인

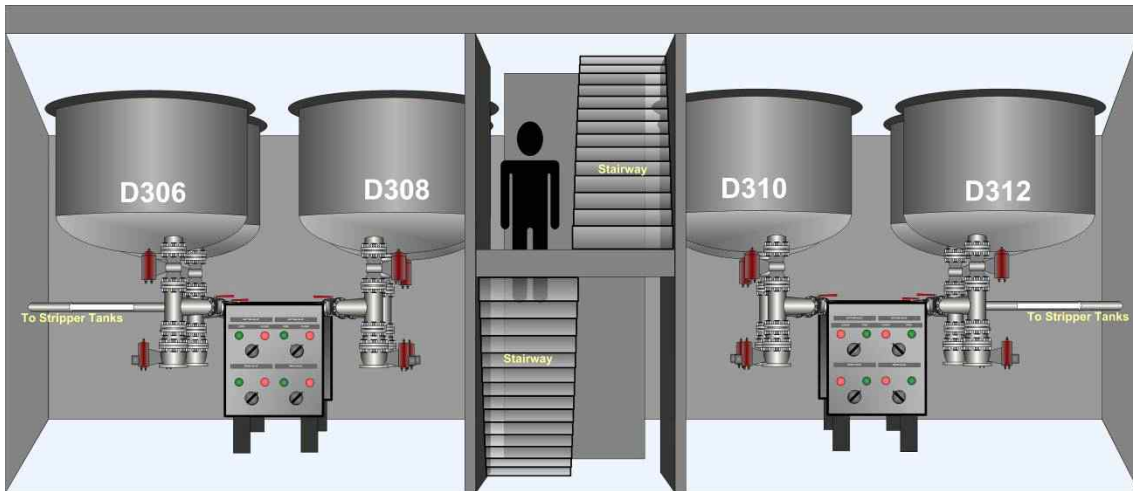


그림4. 반응설비 측면 단면도

- 위 그림처럼 중합 뱃치 반응기는 2개 1조로 4개가 1세트로 되어 있음.
  - D306 반응기 내부는 이미 비어 있어서 청소 대상이었으나 조업자가 실수로 D310 반응기 하부 밸브를 열어서 VCM 등 내용물 대량 방출
    - \* 인터록이 있었으나 조업자가 밸브 고장으로 지레 짐작하고 강제로 이를 해제함
    - \* 또한 인터록 해제 시 관리자에게 허가를 말도록 정차서에 명시되어 있었으나 조업자가 이를 준수하지 않음

#### □ 재발방지대책

- 인적오류에 대한 적절한 예방 대책 적용
  - 1992년 위험성평가 결과를 반영하지 않음
    - 잘못 사용될 가능성을 줄이기 위해 하부 밸브 인터록 바이패스 교체
  - 1999년 위험성 평가 결과 반응기 하부 밸브 개방 시 심각한 사고 발생 가능성을 확인하고도 조치 않음
  - 2003년 다른 공장 유사 사고에도 불구하고 예방 조치하지 않음
  - 2004년 동일 공장 유사 사고 조사결과를 참조하여 조치하지 않음
- 해당 위험성에 대한 지침서 문서화
  - 인터록 관리 표준
  - 동일 시설 내 유사사고 공통점 분석·적용
- 근로자들이 대규모 VCM 누출에 대한 대비 철저

## 2. 공압 안전밸브 개방으로 누출

#### □ 개요

- 일시 : 2018.12.13.
- 장소 : 프랑스 론

- 설비 : 중합 반응기
- 피해 : 3.4톤 염화비닐 단량체(VCM)가스 누출(6.5시간)

## □ 시설

- 염화비닐 중합체(PVC) 생산시설, PVC 염소화 시설, 실험실 등 부속 건물
  - 예비 중합 반응기와 고압용기(Poly3, Ploy4)
  - VCM 가스 배기 및 응축 순환 설비

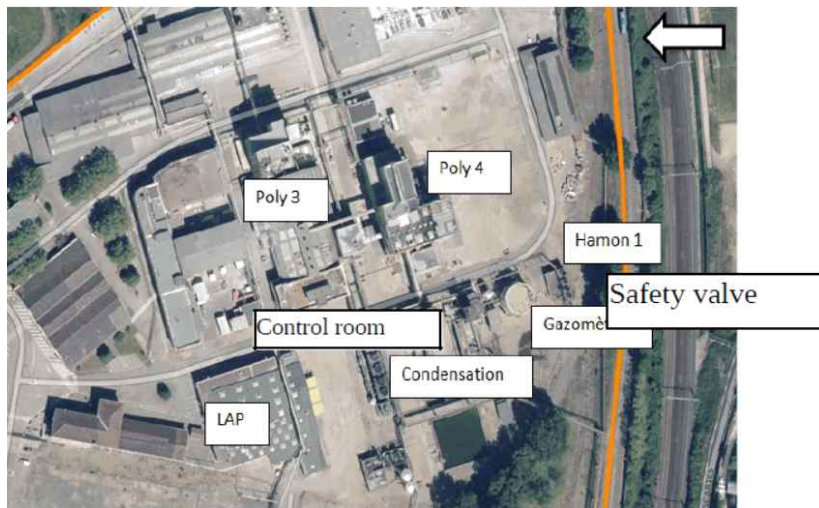


그림1. 사고 시설 조감도

## □ 사고

- 오전 2:25 ~ 오전 9시 까지 VCM 가스가 배기시스템의 안전밸브를 통하여 누출됨.
  - 조업자나 알람이 인지 못함.
  - 현장 패널에 '열림' 표식이 있었으나 제어실은 인지 못함.
  - 오전 2:45부터 비퍼 역할을 하는 가스계량기의 압력이 지속적으로 떨어져서 저수위 알람 (15%)이 울렸으나 조업자는 이를 바이패스 밸브 고장으로 짐작하고 압축기로 계속 공급함.
  - 7:30에 유지 보수팀이 원인을 찾기 시작함.
  - 오전 9시에 잘못 열린 안전밸브를 손으로 잠가서 상황종료.

## □ 원인

- 누출원은 공압식 안전밸브에 공기 공급결함으로 밸브가 의도치 않게 열림
  - 공기 Fail-open은 과거 위험성 평가 결과 반영
    - \* 안전밸브는 누출원이 아닌 안전기기로 인식되어 있음.
  - 공기의 습도가 높고, 저온(-3°C)이어서 공압공기 배관 내 결빙 추정

- 위험을 확인하지 못함
  - 정상운전 시에도 안전밸브를 통해 누출될 수 있다는 사실을 인지 못함.
    - 공압식의 경우 배관 내부 결빙 중에 의해 막힐 수 있음.
    - 불일치(discrepancy) 알람이 없었음(지시와 실제 상태가 다를 때)
- 인지 터널링 현상
  - 가스 측정기 액위 저하에 대하여 조업자는 압축기의 바이패스 밸브 결함으로만 해석하려고 함. → 인지 터널링 현상(과거의 경험에 비추어 한가지로만 해석)

#### □ 재발방지대책

- Hazop 실시
  - 밸브 리미트 스위치 등 조업 혹은 시스템을 개선하고 이를 조정실에 전달
  - 안전밸브에 공기 공급중단 시 닫힘 위치에 둘 가능성 연구
- 조업자 조치 사항
  - 안전밸브 방출구에 VCM 감지기 알람 설치
  - VCM 누출 가능 밸브에 알람을 설치하고 알람 절차서 검토
  - 공정 모니터링 프로그램 표시 표준화
  - 가스 측정기 관련 정보를 표지판 및 제어실에 추가

### 3. 유지보수 후 기밀시험 미실시로 반응 시 누출·폭발

#### □ 개요

- 일시 : 1964.1.12.
- 장소 : 미국, Hebonville
- 설비 : 중합 반응기
- 피해 : 7명 사망, 중상 다수, 건물 6동 중 3개 동 파손, 보일러 및 물 공급시스템 파손으로 건물 냉각 (당시 기준으로 4억 달러 손실)

#### □ 시설

- 1957년 PVC 생산 시작
  - 이후 VCM 저장 시설, 보일러실, 유지보수동, 실험동 등 건설
    - \* 반응기가 포함된 건물은 철제골조와 시멘트 사용으로 폭발 시 손상을 최소화하도록 설계됨
- VCM은 탱크로리에서 이송되어 액상으로 180m<sup>3</sup> 탱크 4기에 2.46bar, 21°C로 저장
  - 지표면 배관으로 반응기 이송
- 중합 반응은 7.5m<sup>3</sup> 용량의 반응기 20기에서 बै치식으로 수행
  - 반응기에 수 톤의 VCM / 물 혼합용액 존재

- 반응기는 교반 모터, 도관, 배기, 양쪽에 2개의 유리 관측창(각각 직경 10cm, 15cm), 방폭 전등 등이 있음.
- 반응 후 PVC는 건조 후 포대에 담에 참고에 저장
  - 반응 관측을 위한 관측창은 유리 재질로 14기압까지 견딜 수 있음.

#### □ 사고

- 사고 당일 낮 시간 교대조 조업자가 불투명해진 관측창의 유리 교체
  - 종합 반응 마지막 부분, 반응기를 비웠을 때 시행
- 수리 후 기밀시험 없이 오후에 반응 작업 수행
- 3시간 후 수리 부위 부근에서 소규모 누출 발생
  - 조업자는 기밀 부위 볼트를 조이는 중 유리가 파손되며 얼굴 부위에 비산됨
- 누출이 견잡을 수 없이 증가되어 인근 창고, 실험실 등 건물 전체 인원 대피시킴
- 누출 약 10분 후 VCM가스가 폭발
  - 60Km 거리서도 폭음을 들음.
  - 인근 시설 70톤 내용물도 대부분 BLEVE 발생.
  - 지상 누출 배관도 파손되며 VCM 약 115m<sup>3</sup> 도 점화됨
- 화재로 스프링클러용 임상 탱크가 파손되어 소방수 공급시스템 파손으로 공급에 심각한 차질이 있음.

#### □ 재방방지 대책

- 충분히 안전한 재질 사용
  - 유리 관측창은 파손되면 누출을 제어할 수 없음
    - 15cm는 너무 크므로 유량 제어 밸브 추가 설치
- 스프링클러 공급망의 취약성 보완
- 건물 사이 적절한 이격거리 유지

### 4. 배관 침식으로 누출,화재

#### □ 개요

- 일시 : 1990.12.13.
- 장소 : 프랑스 Tavaux 소재 Solvay 사 열분해로
- 설비 : 공정배관
- 피해 : 12명 병원 검진, 지상 6m 지점 방사열로 반경 25m 이내 기기 열 손상, 인근 주민 대피는 없음.

#### □ 시설

- VCM 생산시설 열분해로의 가연성 물질 공급 배관.

#### □ 사고

- 11:30 주간 검사 일정에 따라 유지보수작업자가 격리 밸브 등 검사
- 11:50 보조 펌프 가동 중 배관서 누출 발생
  - 신속히 제어실로 대피 후 비상조치 가동
  - 화재는 가연성 증기 누출·확대 예방을 위해 끄지 않음.
  - 주변 기기를 냉각함으로써 열손상 예방
  - 격리 밸브를 차단하여 화재 연료공급을 중단했으나 그중 하나가 잠기지 않아서 화재 지속(13시간)

#### □ 원인

- 배관 파열은 고체입자(4~6g/l)에 의한 배관 내부 침식에 의한
  - 입구 쪽 다이어프램을 설계보다 작은 규격 설치
    - 이 경우 유량제어가 더 정확해짐
  - 유속이 빨라져서 침식 가속화
    - 반경 192mm → 132mm 이면 유속은 2.1배, 와류효과는 4.5배 증가
    - \* 다른 부위의 10~60cm 다이어프램 경우 침식이 더욱 가속화됨

#### □ 재발 방지대책

- 침식에 강한 소재 확인
- 침식 위험을 저감하는 배관 배치

### 5. 반응기 덮개 기밀 부족으로 누출

#### □ 개요

- 일시 : 1999.8.25.
- 장소 : 프랑스 Tavaux
- 설비 : 중합 반응기
- 피해 : 사상자, 화재, 폭발 없음

#### □ 시설

- 1930년 설립, 약 2000명 근로자 근무
  - 수전해로 염소 생성 및 PVC 등 생산.
- PVC 생산시설은 3개의 작업장에서 현탁 중합으로 PVC 생산



- 27.5m<sup>3</sup> 반응기 13기 - 6~9기압, 40~70°C
- 광물질을 제거한 물과 확산제를 반응기에 유입
  - 교반 → 뚜껑을 덮고 진공으로 산소 제거
  - VCM 10톤 유입 → 온수로 중합온도까지 예열
  - 일정온도에서 중합 → 압력제거 후 반응물을 탱크로 이송
  - 반응기 진공 → 잔여 VCM 제거 → 맨홀 개방 후 고압수로 세척

#### □ 사고

- 7:30 pm 중합 개시점에서 반응기 누설 감지
  - 작업장 시계가 나빠서 누출원을 찾지 못함
  - 질소 주입으로 반응 중지
    - 7:35pm, 반응기 상부 파열판 사이 배관 연결부에서 누출원 발견,
- 8:02 pm, 거품을 반응 건물에 주입하여 폭발방지
- 9:40 pm, 누설된 반응기 감압.
- 10:00 pm, 상황종료

#### □ 원인

- 조업자가 반응기 상부와 주입구 사이의 2중 기밀장치를 단단하게 조이는 것을 잊어버림
  - 중합개시 후 압력이 높아지는 가열 마지막 부분에서 누설 시작함

#### □ 재발방지대책

- 반응물질 주입 전 가압·감압하면서 기밀시험 실시

### 6. 반응기 국부과열로 폭주반응 및 누출

#### □ 개요

- 일시 : 1989.1.9.
- 장소 : 유럽 석유화학공장
- 설비 : 중합반응기
- 피해 : 내용물 유출 45만 유로 상당

#### □ 시설

#### □ 사고

- PVC 중합 반응 중 국부과열 발생
  - 스팀으로 165~175°C 가열
  - 암모니아를 적절하게 주입하지 않아서 통상적으로 생산된 소량의 염산이 제거되지 않음
- 소량의 염산이 PVC-라텍스의 현탁액을 불안정하게 하여 응고시킴
  - 응고로 인해 혼합이 불량하게 되고 이는 국부과열 유발
  - 국부과열로 PVC가 발열반응으로 분해됨
  - 발생열로 응고된 라텍스가 팽창하여서 배관을 막았으며 일부는 파열판과 안전밸브 입구를 막음.
- 반응기가 파열되었으나 스프링클러 시스템 작동으로 반응기 냉각 및 염산 증기 희석 효과

#### □ 원인

- 인적오류로 암모니아 투입이 충분하지 못함.
  - 교반불량으로 국부과열 및 폭주반응 발생

#### □ 재발방지대책

- 가소제를 대체하고 스팀을 127°C이하로 사용
- 고장 감지를 위해 교반기에 2중 신호 장치 설치
- 교반중지 시 스팀공급도 중지되도록 인터록 설치
- 액위 스위치를 설치하여서 반응기 수위가 높아지면 스팀 공급 중지
- 압력 스위치를 설치하여서 반응기 압력이 높아지면 스팀 공급 중지
- 위의 스팀 공급 스위치는 알람과 연동

### 7. 플라스틱 제조공장 염화비닐 화재·폭발사고

#### □ 개요

- 일시 : 2004.2.3
- 장소 : 프랑스 Dole시 Tavaux 화학공장
- 설비 : 고압중합반응기
- 피해 : 20분간 염화비닐농도 2,700 ppm으로 누출(ERPG-2급성 노출 기준 5,000ppm) 사업장 내 모든 인원 대피

#### □ 시설

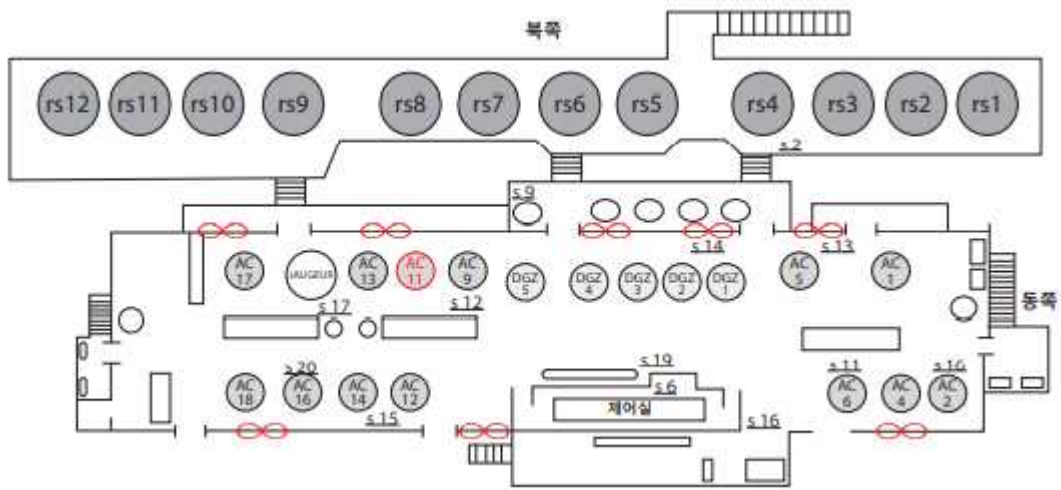


그림1. 사고시설의 설비 배치도

○ PVC 제조설비는 중합반응이 이뤄지는 27m<sup>3</sup> 크기의 고압중합반응기 13대로 구성(그림1)



그림2. 사고가 발생한 배관의 밸브 위치

○ 사고는 PVC 제조설비 중 VCM 중합반응구역의 유출입 파이프에서 발생(그림2)

○ 2번의 중합반응 중간에 고압중합반응기를 개방해야 함.

- 고압중합반응기의 충전, 배수 및 세척 공정 설비 등 일부 설비는 자동화

## □ 사고

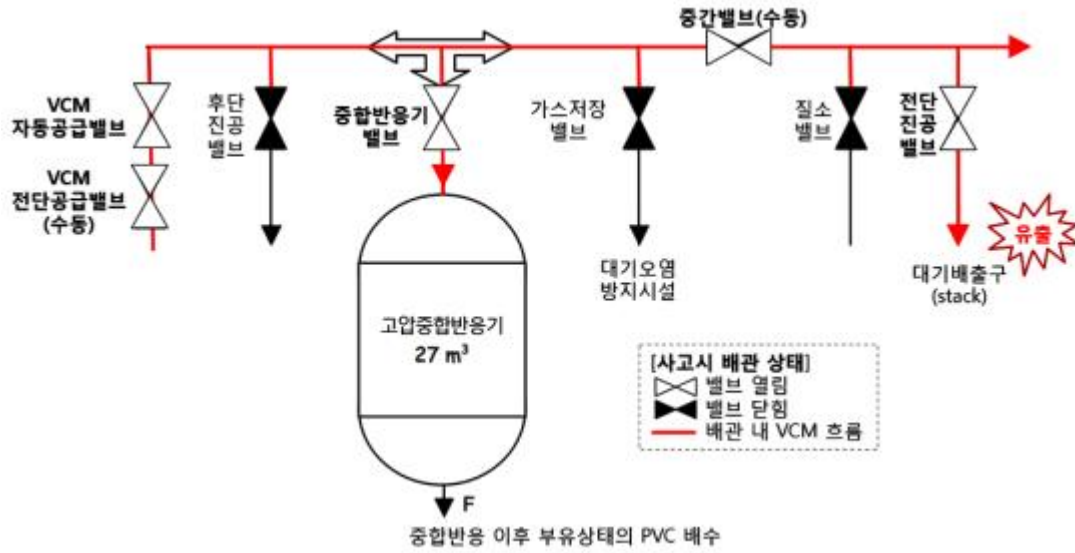


그림3. VCM 누출사고 당시 중합반응기의 배관 및 밸브 상태

- 작업자가 11번 고압중합반응기에 VCM을 공급 전 배관 가스 제거 작업 실시
  - 13번 고압중합반응기에서 알람이 발생
  - 돌아온 작업자는 배관의 중간밸브(수동)와 전단진공밸브를 잠그지 않은 채 VCM 공급
- 고압중합반응기 내로 공급되는 VCM의 일부가 전단진공배관으로 유출
  - 14m 높이의 대기배출구(stack)를 통해 외부로 유출
  - 전단진공 배관 압력 증가로 해당 배관에 연결된 고압중합반응기에서 VCM 누출
- 기체 크로마토그래피 모니터링 시스템 에 의해 10ppm 이상의 VCM가 감지되어 경보
  - 3분여 동안 1.6톤 VCM이 대기로 유출되어 폭발성 구름 형성(7.5 Kg/sec)

#### □ 원인

- 인적오류로 VCM 공급 전 배관 내 밸브의 개폐 상태를 확인하는 사전작업 부재
  - VCM 공급작업 시 모니터링작업의 부재로 인한 대기배출구를 통한 누출

#### □ 재발방지대책

- VCM 공급작업 전 고압중합반응기의 운전 상태를 확인 및 문서화
- 주입작업 시 밸브 개방 시 원료가 주입되지 않도록 시스템 설치
- 원료주입 전 작업자의 매뉴얼 구비
- 원료주입 전 누출 테스트를 거친 후 작업허가 승인되면 원료주입

## 8. 염화비닐 제조공장 화재·폭발사고

### □ 개요

- 일시 : 2011.11.13.
- 장소 : 일본, 야마구치현, 도소(東ソー)사 남양(南陽) 염화비닐단량체(VCM) 생산공장
- 설비 : 비상방출밸브
- 피해 : 1명 사망, 염산제거탑 환류탱크 등 손상·화재



그림1. 폭발 후 사고시설의 연기가 피어오르는 모습

### □ 시설

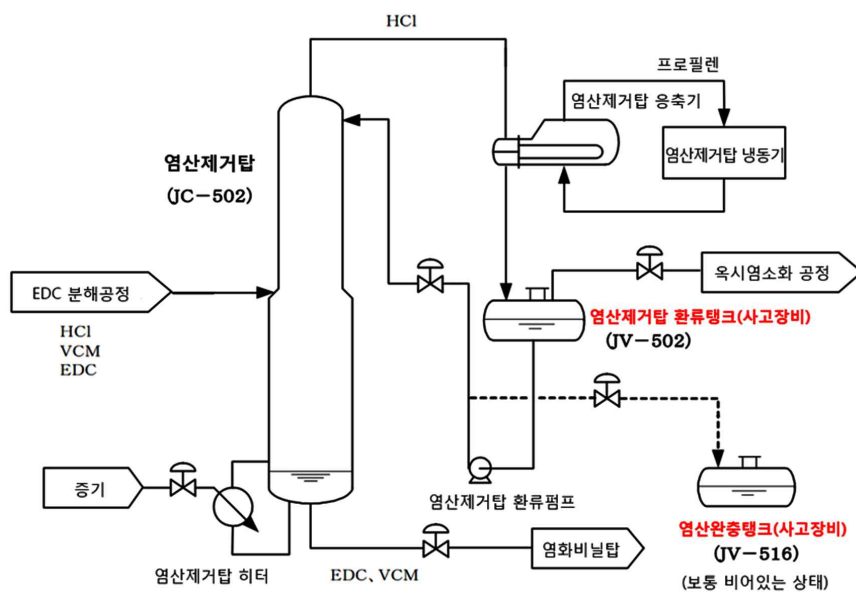


그림2. 염산제거탑의 공정도

- 1996년 설립
  - 연간 30만 톤의 VCM 생산 가능한 설비를 구축
- VCM 제2생산공장 공정·설비
  - 옥시 염소화 공정구역과 이염화에틸렌 정제공정구역, 이염화에틸렌 분해공정구역, VCM 정제공정구역 등으로 구성

## □ 사고

- 3:39 am, 정상운전 중이던 VCM 제2생산공장의 옥시 염소화 공정에서 시스템압력 급감
  - 옥시 염소화 공정 A계열의 비상방출밸브에 고장이 발생하여 개방으로 시스템 압력 급감
- 3:52 am, 인터록 작동으로 옥시 염소화 공정 A계열의 운전 자동 중단
- 3:53 am, 이염화에틸렌 분해공정의 A계열과 B계열의 분해로 비상정지
- 4:10 am, A계열과 B계열의 분해로가 비상정지
  - VCM과 염산 생산 및 정상적인 반응하지 않은 1,2-이염화에틸렌의 양 감소
  - 염산 제거탑의 18번째 tray의 온도가 80°C에서 정상 운전하나 57°C로 온도가 낮아짐
  - 18번째 tray의 온도를 정상운전온도로 회복하기 위해 조업자는 염산제거탑의 환류량을 줄이고 히터의 증기량을 증가시킴
- 4:40 am, 최상단계의 염산제거탑인 50번째 tray 온도 상승
  - 정상온도인 -24°C에서 38°C로 상승
- 5:57 am, 염산제거탑에 위치한 환류탱크가 VCM으로 오염되어 질량수지가 깨지고 옥시 염소화 공정 B계열의 산소농도가 증가
- 8:40 am, 염산제거탑의 정상운전 시 액체수위보다 상승
  - 염산제거탑 환류탱크 염산제거탑으로부터 분리 후 액체수위 상승함
- 11:39 am, 염산제거탑 환류탱크의 액체수위 거의 가득참
  - 환류탱크 거의 만수되어 염산을 완충탱크로 이송 실시
  - 이송작업 간 환류탱크와 염산완충탱크의 내부온도가 천천히 상승하여 조업자가 인지하지 못함
- 15:00, 작업자가 염산완충탱크의 압력이 증가함을 인지 및 감압조치 실시
- 15:15, 감압조치 간 염산완충탱크 상부에서 흰색 연기 발생 및 비정상적인 소음 인지, 작업반장은 작업자들에게 철수 지시, 기계실에서 전화로 상황 전파
- 15:24, 염산제거탑 환류탱크가 폭발하여 VCM 제2생산공장 대부분에서 화재발생
  - 염산제거탑 환류탱크의 압력이 2.0MPaG 이상 상승
- 22:34 ~ 11.14. 17:03, 염산농도 10개 지점에서 0.5ppm 이하로 확인

## □ 원인

- 옥시 염소화 공정 A계열 비상방출밸브 고장
  - 비상방출밸브의 포지셔너 내부 토크모터 코일의 온도 변화로 인한 접촉불량

□ 재발방지대책

- 옥시 염소화 공정 A계열의 비상방출밸브의 파열판 설치 및 기능 변경
- 염산제거탑의 상층부에서 비정상 온도 발견에 대한 인터록 설치
- 염산제거탑의 환류탱크 내부의 온도와 압력 감지가 가능한 설비 설치

9. 염화비닐 제조공장 누출·폭발사고

□ 개요

- 일시 : 1973.10.28
- 장소 : 일본-니가타현 나오에쓰(直江津) 화학공장
- 설비 : 밸브
- 피해 : 1명 사망, 23명 부상, VCM제조공장, 중합반응 및 건조 공정시설, 사무실 화재  
폭발지점에서 반경 2.2km 내의 660여 건물 파손

□ 시설

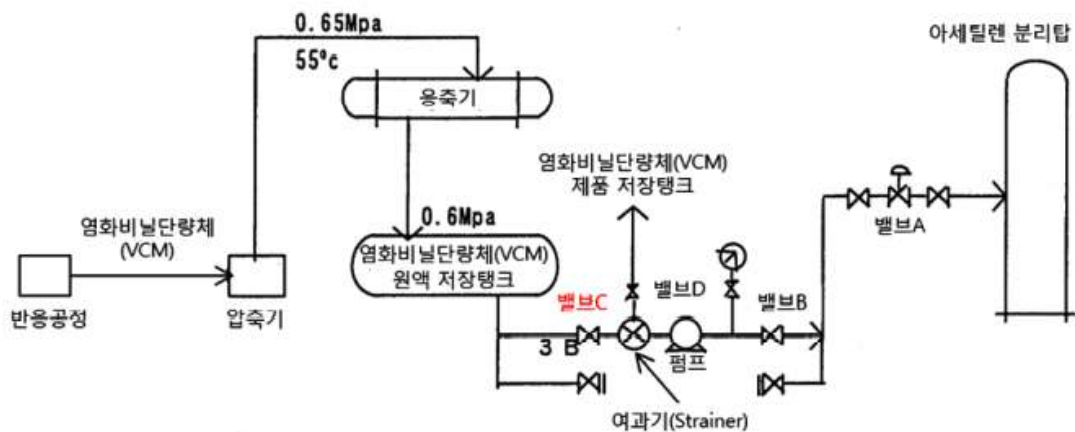


그림1. VCM 생산 공정

- 염화비닐중합체를 제조하는 공장의 염화비닐단량체 제조시설
  - 반응공정에서 생성된 VCM은 고압, 냉각 과정을 거쳐 액체상태의 VCM으로 탱크에 저장
  - VCM 생산 과정에서 부산물로 생성된 아세틸렌은 여과기와 펌프를 통해 정제공정에서 VCM과 분리되어 아세틸렌 분리탑에 주입

□ 사고

- 배관 막힘 방지를 위해 여과기를 10일 간격으로 청소
  - VCM원액 저장탱크 및 분리탑의 공급배관의 중간지점에 여과기가 설치됨
  - 그림1의 밸브A, B, C를 닫은 후 밸브D를 열어 내용물 제거 후 여과기 청소
- 밸브C의 핸들 회전축이 파손
  - 누출을 인지한 작업자가 과도한 힘으로 잠가 밸브가 파열됨
  - 저장탱크 안에 있던 4톤의 VCM이 여과기로 통해 누출됨
- VCM 유출되고 15분이 경과 후 점화원에 폭발
  - 스위치가 꺼졌는지 확인하러 작업반장이 사망하고 공장화재 발생

#### □ 원인



그림2. VCM원액 공급배관의 밸브 파열 부위

- 사고밸브는 주철성분으로 주강 밸브보다 더 잘 손상되며 부식이 진행됨
  - 파손된 밸브 본체 표면에 약 0.3 mm ~ 0.8 mm의 부식
  - 0.8mm 부식으로 인해 밸브를 닫아도 누출이 지속됨
- 작업자는 핸들 부식된 밸브를 닫기 위해 핸들 회전축으로 과도한 힘을 가하여 밸브 파손
- 점화원으로 응축기의 전기 릴레이 작동 시 발생 된 스파크

#### □ 재발방지대책

- 여과기 등 화학물질 유출 가능성이 존재하는 배관은 이중밸브를 설치
- 핸들 회전축의 사용기준을 확립하여 작업자의 교육 및 훈련 실시
- 가연성 가스를 취급하는 시설의 전기 시스템은 방폭 설비 구비
- 정기점검으로 밸브 관리 및 밸브의 재질로는 부식이 잘 이루어지지 않아야 함