**事故描述**

拜耳农作物科学（以下简称拜耳）是作物保护药物的全球供应商，产品有杀虫剂，除草剂，杀菌剂等等。拜耳农作物科学工厂（Bayer CropScience）位于西弗吉尼亚州查尔斯顿市(Charleston)以西9公里远的大型工业园内，包括三个杀虫剂制造装置，2个发电厂和1个污水处理厂。发生事故的装置位于其西部区甲酰合成一体化，灭多威和拉维因单元。2008年8月28号晚上10点35分，在拜耳农作物科学工厂因灭多威装置废液处理器中反应失控发生了一场爆炸，并使容器炸裂。高度易燃的化学溶剂从容器中喷出，导致大火持续燃烧四个小时。两名工人在爆炸中严重受伤，经抢救无效不幸身亡，多名工人受伤。大火和浓烟飘向了附近的道路和州际公路，迫使交通中断数小时。



图1-爆炸后的废液处理器

**灭多威生产工艺**

灭多威是生产拉维因的中间体，灭多威是白色固体，有轻微的硫磺味，灭多威粉末易燃，在空气中扩散可能会引起爆炸，灭多威生产涉及一系列复杂的化学反应。第一步通过使醛肟和氯反应生成氯乙醛，再与甲硫醇钠在溶剂甲基异丁基酮（MIBK）中反应生成灭多威肟（MSAO）。最后，MSAO与异氰酸甲酯(MIC)在溶剂MIBK中反应生成灭多威溶液。

过量的异氰酸甲酯从反应后的溶液中除去，然后将该溶液打入到结晶器中，使灭多威产生抗溶剂结晶。最后，用离心机将结晶的灭多威从溶剂中分离，将滤饼从离心机取出，干燥，冷却，装桶后送动到仓库。离心机分离剩下的母液，包含有MIBK、己烷、灭多威和溶剂其它杂质。

离心机分离剩下的母液通过蒸馏，在溶剂闪蒸罐中分离回收溶剂，送回到溶剂罐再循环使用。未汽化的溶剂和杂质，包括多达22％的灭多威，在闪蒸罐底部积累。这些易燃液体可以用作蒸汽锅炉的燃料。然而，在易燃废液作为燃料之前，考虑到环境和工艺操作，灭多威的浓度必须降低到不超过0.5％。废液处理器被用来处理从闪蒸罐底转入的溶剂，设计在足够高的温度下操作，并有足够的停留时间，以分解灭多威，将其浓度降到0.5％以下。处理后剩下的溶剂和剩余的残液被转移到辅助燃料油罐，作为蒸汽锅炉的燃料。灭多威分解反应产生的气相通过冷凝器放空管线排放至放空系统，在放空系统和有毒、易燃气体一起处理。具体流程见图2。

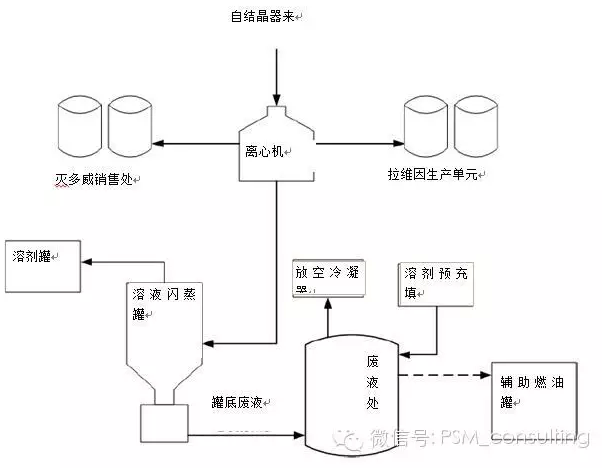
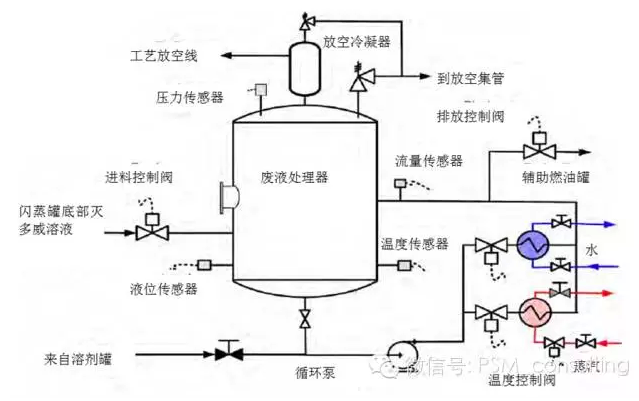


图2 －灭多威离心分离和溶剂回收工艺流程

废液处理器是一个容积为17034.4升的压力容器，最大允许工作压力为0.35Mpa，其泄压系统设计处理的最大灭多威浓度不超过1.0％。通过设备完整性程序检查发现，已使用25年之久的该容器因腐蚀器壁持续变薄。根据拜耳的变更管理程序（MOC），在2008年停工时更换了新的不锈钢压力容器，以提高容器耐腐蚀性。原有的再循环管道，控制和仪表都没有更换。

**灭多威废液处理器工艺控制及联锁系统**

开车时先在废液处理器中加入30%液位的溶剂，并启动循环泵达到稳定的循环，等取样确认废液处理器中的灭多威含量低于0.5%时，内操开始废液处理器中溶剂的热循环，热循环过程由DCS自动控制，温控调节再循环物料流量和加热器的加热蒸汽的流量，当废液处理器温度升高到设定温度135℃时，DCS自动把热循环切换到冷循环。操作规程还规定外操再次取样分析确保废液处理器中的灭多威含量低于0.5%。一旦确认灭多威含量满足要求，内操把闪蒸罐至废液处理器上的控制阀投自动，闪蒸罐内的物料进入废液处理器，这些操作步骤确保了在废液处理器从闪蒸罐底部进料时对灭多威含量进行稀释，同时进行分解而不是集聚。通过控制蒸发量来带走反应热，在废液处理器顶部的冷凝器来冷凝气化的溶剂，通过冷却器来控制废液处理器的温度，冷却器中通80℃循环水。操作规程要求外操每24小时进行一次灭多威含量取样分析，当灭多威含量低于0.5%后采出废液处理器中的物料送至燃料系统。废液处理器的流程见图3。

  
图３－废液处理器管道系统图

在废液处理器上设有温度低低和压力高高安全联锁，在温度低低、高高、或者压力高高，以及废液处理器循环流量低低时关闭废液处理器的进料阀门。

废液处理器顶部设有安全阀，泄放量是基于特定的灭多威浓度进行设计的，在操作规程中也明确规定，不管任何原因，当废液处理器中温度低于130℃后再次加热前必须取样分析，当灭多威的浓度高于1.3%时，若对废液处理罐进行加热可能会导致失控反应。

**事故发生前灭多威装置状态**

由于生产要求时间紧迫，在DCS系统改造以及废液处理器更换后，操作人员没有时间熟悉新的操作系统，设备仪表的调试，检查工作都没有完成，生产部门没有认真完成开车前安全审查（PSSR）的工作，这些PSSR过程的缺陷描述如下：

在这次开车过程中，只有一台离心机投用，另外一台一直有电气问题，操作工依然进行了开车工作，没有按照正常操作离心机一个进行过滤，一个出滤饼操作，只用一台离心机来分离结晶的灭多威。

在把反应后的灭多威溶液进料至离心机后，在外操打开离心机取出滤饼时，发现没有灭多威滤饼，在取样结果中发现母液中的灭多威含量已经是灭多威最大操作极限的两倍（一般含有约0.5%的灭多威），达到4.0%。八倍于正常的操作极限，这些取样证实灭多威在合成工段已经合成，在结晶器中溶剂与抗溶剂的比例不对导致灭多威没有结晶，一次又一次设备的问题和不正确的设备仪表调校让操作工心乱意烦，导致操作工没有看实验室的分析结果，也就没有意识到灭多威浓度过高的问题反而继续进行溶剂再生装置的开车。

离心机过滤后母液送至闪蒸罐进行再生，在闪蒸罐底部，不能回收循环利用的溶剂和灭多威进行集聚，若上游工艺系统工作良好，且各项参数均满足要求，在闪蒸罐底部灭多威的浓度一般在22%左右，由于开车人员不知道溶剂总量不平衡，最终导致灭多威的浓度高达40%，几乎是设计值的两倍。

由于在开车的过程中，在小于预估的时间内把库存的新鲜溶剂消耗完了，因此，操作工需要让溶剂回收系统尽快投入使用并进行溶剂再生，废液处理器是溶剂再生系统的最后工序，开车前溶剂的进料和升温这两个废液处理器安全开车的关键步骤被操作工遗漏，此外，内操旁通了最小操作温度时禁止向废液处理器加灭多威的安全联锁，并且操作工经常这么做，最小循环回路联锁禁止打开废液处理器进料阀的联锁也被内操旁通，没有循环回路，灭多威含量高的溶液不能与废液处理器中已经预热的物料进行充分混合。

在8月28日装置开车时，大约凌晨4时，操作员手动打开废液处理器进料控制阀，并开始将闪蒸器底部物料送入几乎为空的废液处理器。以每分钟约5.7升的低流速进料，需要24小时以上填充废液处理器50％的液位，即正常的操作液位。操作人员在早上6点交接班时没有交接废液处理器的运行状态，因为他们忙于其他的开工问题。导致接班后的白班操作员没有按照开工程序里面的要求从废液处理器出口采样。

下午6点14分，外操按照内操的指示，启动了废液处理器的循环泵，废液处理器的液位在30%左右，温度在60-65℃，低于85℃开始分解的温度，压力在0.15MpaG，在6点38分，温度开始以0.6℃/min的速度上升，在晚上10点21分，在外循环忽然降低为零时液位为51%，此时温度接近135℃，在不到3分钟内，温度上升到141℃，并且迅速达到155℃的操作极限，温度上升速度大于2℃/min。

大约在晚上10点25分，废液处理器高压报警在工作站响起。中控室操作员立即观察到废液处理器压力高于最大工作压力，并迅速升高。他不理解是哪个地方有问题，但他怀疑排气管堵塞，他呼叫外操，并指示他去检查废液处理器放空系统。他还找了第二个外操去协助。然后他手动切换了废液处理器再循环系统去冷却器，希望有可能减慢或停止压力上升。在下午10时33分，就在中控室跟外操讲话几分钟后，剧烈的爆炸冲击了控制室。一个巨大的火球在单元南侧喷出，警报响起。操作员急忙安排装置停工。不幸的是，这两位外操人员，一人因钝力外伤和现场烧伤而死亡；第二个在医院接受41天治疗后死亡。在灭火过程中六个协助的志愿消防员和两个承包商工人因接触有毒化学品而治疗。

废液处理器支撑腿的地脚螺栓从混凝土基础上切断；2588kg的容器外壳和上部封头侧飞入旁边的灭多威装置（见图4）。下部封头与容器分离，炸到6.1m远外。爆炸摧毁了附近泵，换热器和电气开关。火灾引燃了废液处理器内的溶剂以及从破裂的管道系统内流出的易燃液体。

图４：废液处理器壳体和顶部封头

**事故原因分析**

这个事故有多个直接原因,包括PSSR的问题， 和严重违反操作规程的问题，以为3处开车时严重违反操作过程的描述：

a) 没有使用溶剂预先把废液处理器中加注30%液位的溶剂，而是直接使用含有40%的灭多威充到废液处理器中，导致废液处理器中灭多威的浓度远远大于正常生产时的0.5%，以及开始加热前灭多威最大允许浓度1%，同时也导致废液处理器内没有足够的溶剂吸收反应热；

b) 在启动循环前，没有检测废液处理器中灭多威浓度，失去发现40%的灭多威已经进入废液处理的机会；

c) 没有预先把废液处理器中溶剂升温到135℃，而是建立循环后，直接升温，灭多威在温度85℃后，会进行分解反应，产生气体且这个反应是放热反应，但在135℃前的分解速度很慢，在135℃左右时，迅速分解，放出大量热量和气体，远超过了冷却系统的冷却能力，热分解产生的气体也远大于安全阀的泄放能力（安全阀的设计依据为1%的灭多威），废液处理器超压爆炸，并引起火灾