

潍坊长兴化工有限公司“1·9”氟化氢中毒事故

2016年1月9日21时许，山东潍坊长兴化工有限公司（以下简称长兴公司）四氟对苯二甲醇车间发生氟化氢泄漏中毒事故，造成3人死亡、1人受伤，直接经济损失约270万元。

一、事故发生单位及装置基本情况

长兴公司位于山东省潍坊寿光市侯镇大地化工工业园大九路西侧，占地11700平方米，于2006年5月经寿光市工商局登记注册，注册资本100万元，职工24人。主要业务范围为：批发（无储存）硫酸、盐酸、氨溶液、甲酸、氢溴酸、氢氧化钠、水合肼、溴、压缩气体及液化气体、液氨、甲醇、1-溴丁烷、N,N-二甲基甲酰胺等；生产、销售1,2,4三氮唑、四氟对苯二甲醇；销售化工产品（不含危险化学品）。其中三氮唑（300吨/年）装置位于厂区东侧，四氟对苯二甲醇（200吨/年）装置位于厂区西侧，两装置（车间）相距约25m。

申达化学工业有限公司（以下简称申达公司）位于寿光市晨鸣工业园公园北街西首，于2004年2月3日经寿光市工商局登记注册，注册资本1000万元，主要经营范围为：销售有机肥、复混肥、叶面肥、生物肥、化工产品（不含危险化学品）、纯碱、石料、建筑建材、钢材。

四氟对苯二甲醇生产装置由长兴公司于2012年4月建成，同年5月开始试生产，12月通过安全设施竣工验收，但因产品质量达不到客户要求一直处于停产状态。2013年12月10日，申达公司与长兴公司签订租赁四氟对苯二甲醇生产装置协议，2014年12月10日到期后续签至2017年12月9日。申达公司聘请一人作为车间负责人，负责四氟对苯二甲醇装置生产、技术、安全管理等工作，聘用4名工人从事生产。长兴公司不参与四氟对苯二甲醇车间的实际管理。

事故发生在四氟对苯二甲醇装置。四氟对苯二甲醇生产主要原料有四氟对苯二腈、磷酸、氟化钾、甲醇、硼氢化钾、冰醋酸、乙酸乙酯，主要产品为四氟对苯二甲醇，副产氯化钾（90%）、磷酸铵（40%）。该装置主要由氟化工序、酸化水解工序、酯化工序、还原工序组成。主要工艺流程为：以四氟对苯二腈为原料，二甲基甲酰胺为辅料，利用氟化钾氟化生成四氟对苯二腈；再用磷酸、冰醋酸进行酸化水解，生成四氟对苯二甲酸；然后用甲醇进行酯化，生成四氟对苯二甲酸甲酯；最后用乙酸乙酯和硼氢化钾还原产出四氟对苯二甲醇。副产氯化钾、磷酸铵。

二、事故发生经过

2016年1月9日17时许，四氟对苯二甲醇车间白班操作工按照车间负责人手写的原料配方对3#酸化酯化反应釜、4#氟化反应釜进行备、投料，随后进行搅拌升温。

19时30分，车间白班与夜班操作人员进行交接班，此时两反应釜温度升至指定温度。接班后，夜班操作工甲、乙按照车间负责人手写的原料配方进行后序9#还原反应釜的备、投料，车间负责人独自对3#、4#反应釜进行操作，4#反应釜进行氟化和酸化反应。

20时10分，车间负责人打手势并呼喊操作工甲、乙，告知设施发生泄漏，要求他们马上离开现场。操作工甲、乙离开现场，在撤离过程中看见4#反应釜的加料口冒出了白色烟雾，随后车间负责人也撤离现场。

21时许，3人又一起回到现场，现场气味仍然较大，操作工甲、乙离开现场，车间负责人未采取任何防护措施，自行进入车间内开启窗户通风。之后，东侧相邻车间的3名操作工感到身体不适返回员工宿舍。该车间负责人外出购药（罗红霉素）。21时46分，购药回厂后4人一同服下，但4人身体不适症状加重。随后，长兴公司负责人组织有关人员将4人送往附近医院救治。

1月10日凌晨1时许，该车间负责人和2名相邻车间操作人员经抢救无效相继死亡，另外1人经医院抢救，无生命危险。

三、事故原因分析

(一)直接原因

四氟对苯二甲醇车间作业人员擅自变更生产工艺违规操作，4#反应釜加料盖密封不严，导致氟化氢泄漏并扩散，造成现场和相邻车间作业人员中毒。

1.作业人员擅自变更生产工艺违规操作。四氟对苯二甲醇设计工艺为氟化、酸化水解、酯化、还原4个工序，分别在4个反应釜内进行；事故发生时，作业人员违规操作，将氟化、酸化水解工序都在4#反应釜内进行。

2.设备设施存在不安全状态。一是4#反应釜的加料盖正常情况下使用双向对称4个夹扣进行封闭，但是事故现场加料盖只使用了2个夹扣，紧固螺栓全部松动，加料口附近有固体氟化钾散料。二是违规拆除自动化控制系统。

3.气象条件助推氟化氢扩散。根据气象部门出具的1月9日2时至20时时间段的气象资料看，事故发生时，风向为西风、西南风，风速约2m/s，氟化氢泄漏后飘向东侧车间，造成相邻车间操作人员中毒。

4.作业人员无防护且处于氟化氢扩散范围。根据中石化青岛安全工程研究院出具的《关于潍坊长兴化工有限公司“1.9”泄漏中毒过程的初步模拟分析》报告分析，事故发生时，4#反应釜氟化氢泄漏量约为15kg，其浓度为1276ppm，影响范围约为64m。事故发生时，东西车间的作业人员均未采取安全防护措施。

(二)间接原因

1.企业安全生产主体责任不落实。

(1)申达公司不具备四氟对苯二甲醇安全生产条件。申达公司实际人员只有夫妻两人，注册业务范围不包含四氟对苯二甲醇生产，无生产四氟对苯二甲醇技术人员和技术力量；申达公司承租长兴公司四氟对苯二甲醇生产装置后，无安全管理机构，无安全生产责任制和各项管理制度；违规对原有四氟对苯二甲醇生产装置进行改造，违规拆除自动化控制系统，有毒有害作业场所未安装有毒有害气体检测报警仪，没有根据工艺安全要求设置强制通风设施，未配备必要的救援器材；未给从业人员配备必要的安全防护用品。

(2)四氟对苯二甲醇生产现场安全管理缺失。聘请的车间负责人全面负责四氟对苯二甲醇的生产工作，未建立健全安全、工艺、设备等方面的操作规程，手写物料单指派员工到仓库取原料，并随时更改原料配比和工艺指标，生产现场原辅材料采用代号标识；擅自更改生产工艺，未落实变更管理制度；聘请的从业人员文化程度较低，安全生产教育培训流于形式，对氟化氢的危害性认识不足，安全意识淡薄，安全素质较低，自我防范意识差，不能全面掌握工艺技术，遇到异常工况不能及时正确处置，发现有毒气体泄漏后违章处置，在没有进行有毒有害气体检测、未佩戴专业防护用具的情况下再次进入有毒有害气体泄漏场所。

(3)长兴公司违法出租生产装置和设备，未落实安全生产主体责任。将四氟对苯二甲醇装置出租给不具备安全生产条件的申达公司，对出租后的四氟对苯二甲醇装置安全生产，未对其定期进行安全检查，安全责任制形同虚设，安全管理失控；对申达公司改造四氟对苯二甲醇装置后情况不掌握，未尽到出租方的监管责任。

2.安全生产服务机构安全评价未严格执行国家有关规定。

安全评价单位在安全现状评价过程中，对事故生产装置涉及的氟化工艺，未严格按照《国家安全监管总局关于公布首批重点监管的危

险化工工艺目录的通知》（安监总管三〔2009〕116号）的规定，提出装备和完善自动控制、紧急停车系统、安全泄放系统、紧急冷却系统的报警和联锁、搅拌的稳定控制系统和有毒气体检测报警等要求。

3.负有安全生产监管职责的部门履行安全生产监管职责不到位。

寿光市经信局、寿光市安监局、潍坊市经信委、潍坊市安监局等部门督促企业开展安全隐患排查不到位，未及时查处事故发生单位安全责任制不落实、现场安全管理缺失、员工安全意识淡薄、安全素质低等隐患，督促指导有关职能部门落实安全生产监管责任不到位。

四、事故启示及防范措施建议

引发这起中毒事故的原因是多方面的，但最根本的是没有意识到氟化氢泄漏导致人员中毒的危险。氟化氢有毒，具有强烈的刺激和腐蚀作用（最高容许浓度 MAC 为 $2\text{mg}/\text{m}^3$ ，立即危及生命或健康的浓度 IDLH 为 30ppm），溶于水生成氢氟酸并放出热量，能腐蚀玻璃以及其他含硅的物质。2013年10月18日，山东省广饶县润恒化工有限公司曾因操作人员在氟化釜处于带压的状态下使用管钳对已关闭到位的截止阀进行压盖紧固作业，截止阀压盖螺纹失稳滑丝，导致含有氟化氢的物料喷出，造成3人中毒死亡。

为深刻吸取事故教训，有效防范类似事故重复发生，提出如下措施建议：

1.加强安全培训，提升本质安全生产水平。各有关化工企业要建立针对有毒有害作业场所的安全管理制度和安全操作规程，完善全体从业人员安全教育培训体系，加强从业人员的安全教育培训，使从业人员了解相关危险化学品可能存在的场所及物化特性，熟练掌握应急处置知识，提高安全防范意识和自救互救能力。要制定、完善泄漏中毒事故应急预

案，定期开展有针对性的救援演练，切实提高泄漏中毒事故应急救援能力。

2.突出重点环节，加强工艺安全管理。企业要严格按照国家安全监管总局发布的首批及第二批重点监管的危险化工工艺安全控制要求、重点监控参数及推荐的控制方案要求，对照本企业采用的危险化工工艺及其特点，确定重点监控的工艺参数，装备和完善自动控制系统，设置温度、压力、流量、液位及可燃、有毒气体浓度等工艺指标的超限报警，生产装置的安全联锁停车；涉及硝化、氧化、磺化、氯化、氟化、重氮化、加氢反应等危险工艺的化工生产装置，要在实现自动化控制的基础上装备紧急停车系统（ESD）或安全仪表系统（SIS），完善应急救援设施和安全措施，防止事故的发生。

3.落实变更程序，加强变更管理。应按照《国家安全监管总局关于加强化工过程安全管理的指导意见》（安监总管三〔2013〕88号）要求，建立变更管理制度，明确变更范围，落实变更管理程序，对变更风险进行分析，并针对风险提出控制措施。同时，做好连带变更工作，及时修订变更所涉及的操作规程等，将变更相关信息及时传递到所涉及的有关人员。

4.政府各有关部门应按照管行业必须管安全的要求，加强对本行业企业安全生产督导检查，督促企业开展安全生产隐患排查治理工作，及时消除事故隐患，确保安全生产。