



U. S. 化学安全和危害调查委员会

化学反应，释放氢，爆炸和火灾
AB专业硅胶

沃基根，伊利/事件日期：2019年5月3日/编号2019-03-I-LL

调查报告

出版：2021年9月24日



安全问题：

- 不兼容材料的混合
- 危险分析程序
- 不相容性材料的储存和处理
- 批量设备及通风系统设计
- 气体检测系统
- 应急准备
- 双初始程序程序
- 工艺安全文化
- 解决过程安全问题的安全管理系统
- 反应性危险因素的监管覆盖范围



U. S. 化学安全和危害调查委员会

美国化学安全和危害调查委员会 (CSB) 的任务是
通过独立的调查来保护人员和环境，推动化学安全的变化。

CSB是一个独立的联邦机构，负责书面调查、确定和向公众报告事实、条件、情况，以及任何意外化学物质释放导致死亡、严重伤害或重大财产损失的原因或可能原因。

CSB根据调查和安全研究的数据和分析发布安全建议。CSB提倡这些改变，以防止意外化学释放的可能性或减少后果。

有关CSB和CSB产品的更多信息可在www.csb.gov或通过联系获得：

U. S. 化学安全和危害调查委员会

宾夕法尼亚大街1750号。西北，910套房
华盛顿特区20006
(202) 261-7600

CSB是由1990年的《清洁空气法修正案》创建的，CSB于1998年首次得到资助并开始运作。CSB不是一个执法机构或监管机构。委员会关于任何意外释放或调查的结论、调查结果或建议不得作为证据或用于因该报告中所述任何事项而造成损害的任何诉讼或诉讼。42U.S.C. § 7412(r) (6) (G)。

内容

图.....	4
缩写.....	5
执行摘要.....	6
1 事实信息.....	10
1.1 AB专业硅胶有限责任公司.....	10
111 EM652批量流程说明.....	11
112 硅氢化物反应性.....	13
113 人员.....	13
114 危险分析程序.....	14
115 化学品的储存.....	14
116 批处理设备设计.....	15
117 通风系统设计.....	15
118 气体检测系统.....	16
119 应急准备.....	17
1110 双初始程序程序.....	17
1111 以前的事件.....	18
1112 监管范围.....	19
1.2 事故发生后的化学反应性实验.....	20
1.3 氢特性.....	20
1.4 点火源.....	21
1.5 事件发生时的天气.....	21
1.6 美国硅酮市场.....	21
2 事件描述.....	21
2.1 第一批EM652的生产.....	21
2.2 第二批EM652的开始.....	22
2.3 氢气的点火与爆炸.....	22
3 事件分析.....	23
3.1 不兼容材料的混合.....	24
3.2 危险分析程序.....	26

3.3	不相容性材料的储存和处理.....	27
-----	-------------------	----

331	不相容性材料的共定位.....	27
332	类似的鼓，储存不相容的化学品.....	27
333	关于储存不兼容材料的行业指南.....	28
3.4	批量设备及通风系统设计.....	29
3.5	气体检测系统.....	30
3.6	应急准备.....	30
3.7	双初始程序程序.....	31
3.8	工艺安全文化.....	32
3.9	工艺安全管理体系.....	34
3.10	反应性危险因素的监管覆盖范围.....	37
3101	通过有效的过程安全管理系统来控制危害.....	38
3102	CSB反应性危害研究.....	39
3103	在PSM和RMP法规中覆盖反应性化学危险的必要性.....	43
4	ab专业的事件后行动.....	43
5	结论.....	44
5.1	调查结果.....	44
5.2	原因.....	47
6	建议.....	48
6.1	本报告中复述的以前发布的建议.....	48
611	职业安全与健康管理局 (OSHA).....	48
612	环境保护局 (EPA).....	49
6.2	推荐给AB专业硅胶有限责任公司.....	49
7	该行业的关键教训.....	50
8	参考文献.....	51
	附录a-em652工艺操作.....	53
	附录b：产氢量的计算.....	54
	附录c：化学反应性实验及结果.....	57
	附录d-csb爆炸分析.....	71
	附录e-因果分析（附图）.....	72

轮廓

图1。事故发生前，位于伊利诺斯州沃基根的AB专业生产设施.....	10
图2。AB专业生产大楼。.....	11
图3。生产用建筑布局.....	12
图4。范例AB专业批量罐与搅拌器和盖.....	13
图5。三个类似的AB专业存储桶。从左到右：10%氢氧化钾、XL10和杀虫剂.....	15
图6。乳剂区域和通风系统组件的位置.....	16
图7。摘录自EM652批票警告XL10与酸碱反应警告.....	17
图8。节选自AB专业应急培训.....	17
图9。AB专业的双初始程序在事件发生时生效.....	18
图10。两种类似的化学物质参与了之前差点错过的事件.....	19
图11。XL10、TD6/12混合物和10%氢氧化钾溶液的化学反应性试验照片.....	20
图12。AB专业设施的爆炸后照片.....	23
图13。化学反应工作表的预测硅氧烷和氢氧化钾之间的不相容性.....	27
图14。控制的层次结构，说明了控制的有效性，从最有效到最不有效.....	32
图15。改进工艺安全文化的管理策略示例。.....	33
图16。 <i>CCPS关于基于风险的过程安全指南的封面</i>	34
图17。 <i>CCPS管理化学反应危害的基本实践</i>	36
图18。1980年至2001年在CSB反应危险中检测的事件数据中物质的NFPA不稳定性评级分析.....	40

缩写

ccps	化学工艺安全中心
cfm	立方英尺/分
csb	U. S. 化学安全和危害调查委员会
环境卫生 和安全	环境健康与安全
环境保护 署	U. S. 环境保护署
氢氧化钾	氢氧化钾
低能量激光	爆炸下限
mcmt	甲基环戊二烯基锰三碳基
mnt	mononitrotoluene
裸体	北美产业分类系统
国家防火 协会	国家消防协会
职业安全 与卫生条 例	U. S. 职业安全与健康管理局
公众房产 管理局	工艺危害分析
PSI	过程安全信息
psm	工艺安全管理
QC	质量管理
射频识别	信息请求
rmp	药物风险管理计划书指导制药企业对药物的管理文件
sehsc	北美硅胶环境、健康和安全委员会
SiH	硅烷
svep	严重违反违规者的执行计划
TSR	技术服务请求

执行摘要

2019年5月3日，位于伊利诺斯州沃基根的AB专业硅胶有限责任公司(AB专业)制造设施的运营商正在进行一批操作，包括在生产大楼内的一个储罐中手动添加和混合化学品。在操作过程中，操作员向罐中注入了一种不正确的化学物质，这与添加到罐中的另一种化学物质不相容。不正确的、不相容的化学物质被储存在一个与正确的化学物质相同的鼓中，唯一有区别的标记是鼓上的小标签和束帽。在不相容的化学物质混合后，罐中的内容物发生化学反应，导致一个过程，罐内内容物从罐的顶部开口泡沫和溢出。雾也形成了。CSB确定，这个过程扰乱了生产的氢气，氢气在制造设施的生产大楼内释放。

氢气释放后不久，它点燃，造成大规模爆炸和火灾。爆炸造成4名员工致命受伤[拜伦·比恩、杰弗里·卡明斯、丹尼尔·尼克拉斯、艾伦·史蒂文斯]，摧毁了工厂的生产大楼，并迫使公司停止一些运营，并搬迁其他业务，直到生产大楼得以重建。

沃基根消防部门和周边地区的互助组织对此回应了这一事件。其他调查该事件的机构包括伊利诺斯州环境保护局(IEPA)、环境保护署(EPA)、职业安全与健康管理局(OSHA)和U. S. 化学安全和危害调查委员会(CSB)。

安全问题

CSB的调查评估了以下安全问题：

- **不相容性材料的混合物。**一名AB专业操作员向罐中泵入一种不正确的化学物质，这与添加到罐中的另一种化学物质不相容。这些化学物质反应产生氢气，氢气找到了火源并被点燃，导致爆炸。（第3.1节）
- **危险分析程序。**AB专业公司通过其所谓的技术服务请求(TSRs)来评估拟议的产品生产业务，后者评估了业务和安全风险的组合。AB专业公司的TSR流程没有，也不是旨在评估执行流程操作的危险或建立安全措施以降低风险。（各部分 [3.2](#)）
- **不相容材料的储存和处理。**AB专业公司没有书面程序，要求员工在生产大楼的制造区域分离不相容的化学桶，或在使用后移除成分容器。混合的不相容化学物质储存在类似的55加仑蓝色塑料桶中。类似的鼓的外观可能导致操作员向罐中添加不正确的化学物质。（各部分 [3.3](#)）
- **批量设备及通风系统设计。**由于在EM652批处理中使用的罐有一个开放的舱口型盖，没有排气管将气体引导到一个安全的位置，氢

事故发生期间产生的天然气直接释放到工人所在的生产大楼。通风系统，包括一个空气驱动器——旨在将外部空气引入建筑，并位于进行分批操作的位置附近——可能帮助在生产大楼中分配氢，并将其与空气混合，形成一个巨大的、爆炸性的气体云。（第3.4节）

- **气体检测和报警系统。**AB专业生产大楼没有氢气或可燃气体检测和报警系统来警告员工危险的大气。由于缺乏检测氢气和自动激活警报的系统，导致人员在氢气释放开始到点火时间之间留在生产大楼内。（各部分 [3.5](#)）
- **应急准备。**在事故发生时，工人们意识到，当坦克内容物形成泡沫，溢出油箱，形成了雾。然而，尽管认识到这个过程的不安，工人们并没有意识到不安所造成的直接氢危害。氢是一种无色无气味的气体，不使用额外的技术，如气体探测器，无法区分气体。没有气体探测器和警报，或有效的培训，工人没有意识到疏散的必要性。（各部分 [3.6](#)）
- **双重初始程序程序。**AB专业在2014年开发了一种双重初始程序实践，以防止员工对批处理收取错误的材料，并于2019年实施。5月3日事件的发生表明，AB专业的双重初始程序并没有防止错误的材料被添加到罐中。（各部分 [3.7](#)）
- **工艺安全文化。**在事件发生前的几年里，AB专业公司表现出了弱工艺安全文化的特点，包括缺乏工程控制，以减轻员工接触已知的氢气风险，以及严重依赖程序控制作为主要保障措施等。此外，该公司不要求明显区分不相容的化学品，也不要求在2014年滚筒爆炸后对EM652批处理过程进行彻底的危害分析。（各部分 [3.8](#)）
- **解决过程安全问题的安全管理系统。**AB专业没有处理过程安全的安全管理系统。行业最佳实践出版物为具有已知或潜在反应性化学危害的设施建立过程安全管理系统提供指导。（各部分 [3.9](#)）
- **反应性危险的监管覆盖范围。**虽然AB专业加工化学品能够发生高度危险的化学反应，导致大爆炸和4人死亡，但AB专业设施使用的化学品没有在职业安全与健康管理局 (OSHA) 过程安全管理 (PSM) 标准或环境保护署 (EPA) 风险管理计划 (RMP) 规则中列出。因此，AB专业不需要实施基线流程安全管理系统要素来管理本法规下其流程的安全。（各部分 [3.10](#)）

-

原因

CSB确定，事件的原因是AB专业的操作、政策和实践的缺陷，包括其风险分析程序、用于存储和处理不兼容材料的方法、其双重初始程序程序、工艺安全文化弱点，以及缺乏处理过程安全的的安全管理系统。这些缺陷导致操作人员混合了不相容的化学物质，导致了产生氢气的反应，并在AB专业生产建筑中释放并点燃。

造成事故严重程度的是AB专业公司的批量设备和通风系统设计，缺乏气体检测和报警系统，以及应急准备无效。

建议

本报告中复述的以前发布的建议

致职业安全与健康管理局 (OSHA)

2001-01-H-R1

修订过程安全管理标准 (PSM)，29CFR1910.119，以实现对可能产生灾难性后果的反应性危害的更全面的控制。

- 扩大应用范围，涵盖由工艺特定条件和化学品组合造成的反应性危害。此外，扩大对自反应性化学品的危害的覆盖范围。在扩大PSM的覆盖范围时，请使用客观标准。考虑诸如北美工业分类系统 (NAICS)、反应性危险分类系统（例如，基于反应热或有毒气体演化）、事件历史或灾难性潜力等标准。
- 在编制过程安全信息时，需要充分咨询多种信息来源，以理解和控制潜在的反应性危害。有用的来源包括：
 - 文献调查（例如，布雷瑟里克的反应性化学危害手册、萨克斯的工业材料的危险特性）
 - 由计算机化工具开发的信息（例如，ASTM的CHETAH，[CCPS]的化学反应性工作表）
 - 由雇主产生或从其他来源获得的化学反应性试验数据（例如，差示扫描量热法、热重分析、加速速率量热法）
 - 来自工厂、公司、行业、政府的相关事件报告
 - 化学摘要服务
- 确认工艺危险分析 (Pha) 要素，以明确要求进行反应性危险评估。在修改此要素时，应评估是否需要考虑相关因素，例如：
 - 热量或气体的速率和数量
 - 最高工作温度，以避免分解
 - 反应物、反应混合物、副产品、废物流和产品的热稳定性

- 诸如充电速率、催化剂添加和可能的污染物等变量的影响
- 了解失控反应或有毒气体演化的后果

致环境保护署 (EPA) 2001-01-H-R3

修订《意外释放预防要求》40CFR68，明确涵盖可能严重影响公众的灾难性反应危害，包括自反应化学品、化学品和工艺特定条件组合产生的危害。考虑到本报告向职业安全与健康管理局提出的关于反应性风险覆盖范围的建议。如有必要，请寻求国会权力来修改该规定。

新建议

到AB专业硅胶有限责任公司

根据氢气设备的应用和环境、制造商规范、当前规范、标准和行业良好实践指导，确保氢气检测和报警系统得到正确的安装、维护和配置。该程序必须处理传感器技术的选择、安装、校准、检查、维护、传感器更换、培训和日常操作。

建立一个安全管理系统，解决伊利诺斯州沃基根专业设施的过程安全。包括行业指南出版物中推荐的系统元素，例如，化学过程安全中心 (CCPS) 出版物中推荐的《基于风险的过程安全指南》和《实施过程安全管理指南》。

将CCPS专业公司中推荐的具体要素纳入AB专业公司的运营和活动
管理化学反应性危害的基本实践，包括：

1. 建立一个管理化学反应性危害的系统
2. 收集反应性危害信息
3. 识别化学反应性的危害
4. 化学反应性试验
5. 评估化学反应性风险
6. 确定并实施流程控制和风险管理选项
7. 记录化学反应性风险和管理决策
8. 沟通和培训化学反应性危害
9. 调查化学反应性事件
10. 审查、审计、管理变更，并改进危害管理实践和程序

1 实际信息

本节详细介绍了CSB调查小组收集到的事实。

1.1 AB专业硅胶有限责任公司

AB特种硅胶有限责任公司 (AB特种) 是一家美国制造商和全球分销商，总部设在伊利诺伊州的沃基根（图1）[1]。该公司生产的硅胶产品用于各种应用，包括个人护理、屋顶涂料、化学制造、粘合剂、密封剂和其他涂料。AB专业公司以安迪西尔的名义销售其品牌®[1]。



图1。事故发生前，位于伊利诺斯州沃基根的AB专业生产设施。（信用：谷歌Earth）

1.1.1 EM652批量流程说明

AB专业业务是在一个生产大楼内进行。生产建筑被划分为两个相邻的区域，分别称为“高湾”和“低湾”，以这些结构的物理高度命名（图2）。这些海湾被细分为不同的生产区域，包括事故发生时的“乳剂区域”（图3），并配备了反应堆、储罐、存储容器和其他用于制造各种硅胶产品的设备。

事故发生时，AB专业公司正在生产一种乳化剂^a



图2。AB专业生产大楼。（信用证：带有CSB注释的谷歌地图）

商业品牌为安迪西尔®EM652 (EM652)，^b一种防水剂，位于低湾乳剂区域（图3）。AB专业公司采用批量生产EM652。AB专业公司自2013年开始生产EM652。

由于AB专业公司生产其他乳液，并没有连续生产相同的乳液产品，AB专业公司根据设备可用性使用不同的储罐进行EM652批处理工艺。EM652批次是在用舱口盖松散密封的罐中制造的（图4）。^c在生产过程中打开这些坦克的盖子，进行视觉观察。

^a乳化液是一种非均质混合物或体系，由至少一种以液滴[40]的形式紧密分散的不可混溶液体组成。

^bEM652是一种由甲基氢二甲基硅氧烷共聚物、辛基三乙氧基硅烷和水组成的乳化液。

^cEM652批处理中使用的罐是大气的。

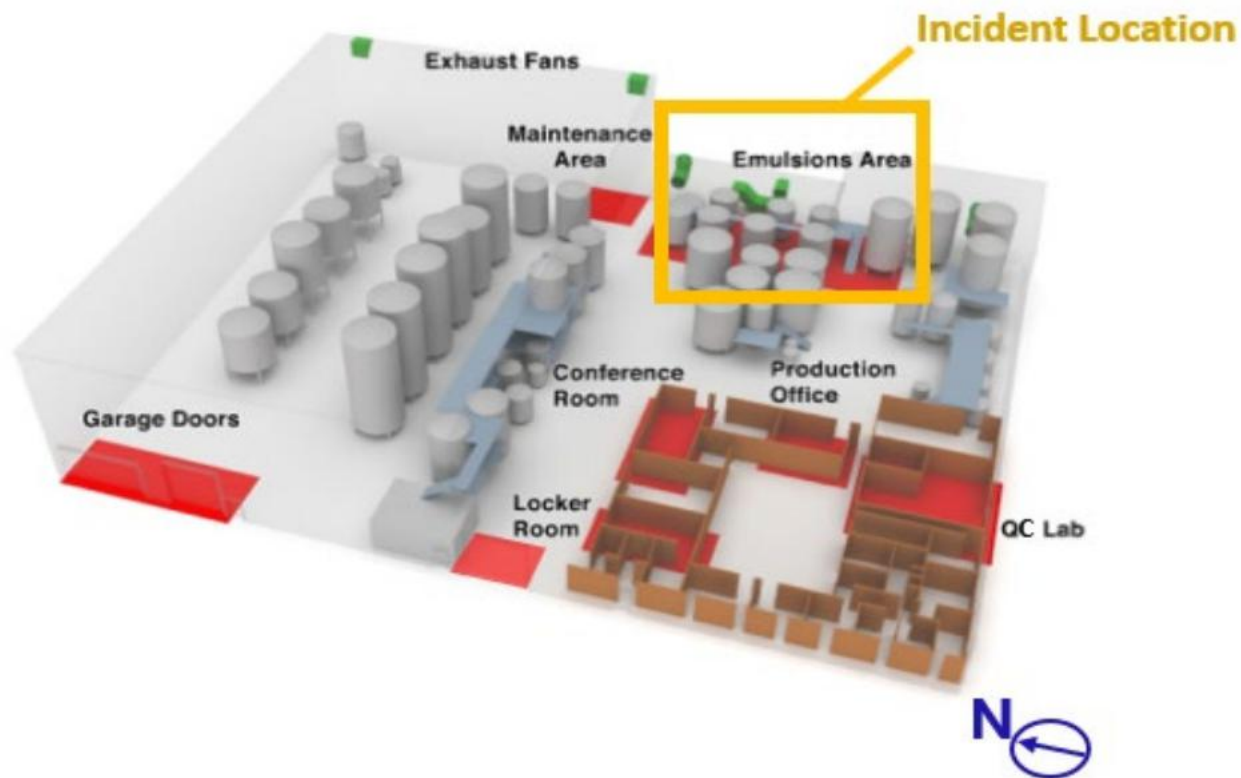


图3。生产建筑布局。（信用：CSB）

对于每个批次，^aAB专业在一个被称为“批票”的表单上指定，顺序操作步骤和批操作所需的化学成分和数量。操作人员将按照批票上指定的顺序和数量添加化学成分，使用自动输入或手动添加。操作人员被要求让同事或主管验证原材料容器上的产品名称、产品代码和批号，然后将批票加入批，作为“双初始程序”程序的一部分。

批票上指定的EM652批量制造的第一步包括混合标记为Andisil的聚合物的多个桶^bXL10 (XL10)^b与一种叫做TD6/12混合的表面活性剂放在一个水箱中（图4）。^c这些步骤之后，随后使用附加工艺设备和操作的化学添加和混合。事件发生后，未发现事件发生时正在使用的批票。

在完成“EM652批制造过程”项目时，AB专业公司要求操作人员向质量控制(QC)部门提供最终产品的样品。然后，QC化学家将在批准包装批次之前进行几次质量测试，以确保产品在规格之内。在

^aAB专业为每个批分配不同的批号。

^bXL10是一种甲基氢五苯氧烷二甲基硅氧烷共聚物，储存在55加仑的蓝色塑料桶中。

^cTD6/12Blend是一种乙氧基化三烷醇(TD)表面活性剂，储存在22000磅的手提袋中。

如果最终EM652产品的pH超出规格，QC化学家将发出书面命令，要求操作员通过添加一种酸（即冰醋酸）或一种碱（即氢氧化钾[氢氧化钾]）来调整最终EM652产品的pH。当产品的pH需要增加时，AB专业公司使用了水中10%氢氧化钾的溶液（10%氢氧化钾）。EM652批票没有列出10%氢氧化钾作为可以添加到最终的EM652产品中进行pH调整的成分。一旦QC化学家确认最终产品在规格范围内，操作人员将产品包装到容器中，以后分配给客户。

1.1.2 硅氢化物反应性

EM652批处理中使用的XL10化学物质是一种含有氢化硅(SiH)键的硅氧烷共聚物。具有SiH键的化合物，包括XL10，容易与其他水碱发生反应。^a这种反应导致了氢气的快速产生。，这是一种可燃气体。^bXL10的AB专业安全数据表指出，“水，……[和]酸性或碱性材料，……当与产品接触时，释放可燃氢气，可在空气中形成爆炸性混合物。”含SiH键的化合物与水基之间的反应细节见附录B。

1.1.3 人员

2019年5月，事件发生时，AB专业公司约有91名员工。AB专业的沃基根工厂生产员工工作三班。第一个班是6点上午二时半。第二班是下午2点到10点半。第三班是晚上10点到六点半事故发生当天上午，有8名员工在第二轮班工作，其中包括轮班主管1、一名QC化学家和6名操作员。事故发生时，第三班的值班主管也在该设施。

本报告描述了操作员1、操作员2、操作员3和轮班主管1的操作。表1显示了事件发生时的工作经验和对这些员工的相关培训。使用EM652批处理过程的操作员还通过EM652批处理票中包含的警告说明了解XL10与酸和碱的反应性（见第1.1.9节）。



图4。范例AB专业批量罐与搅拌器和盖。（学分：AB专业）

^a水基是指在pH大于7的水溶液中解离的化合物（例如，氢氧化钾）。

^b为了使SiH化合物产生氢，需要三种条件，即称为“毒气三角形”。这些条件是存在SiH键、质子供体（或可用的氢源，如水）和催化剂[2, p. 3]。

表1。AB专业员工的经验和培训

员工	有多年的AB专业工作经验	最近的双重初始程序计划培训日期（见第1.1.10节）	最近年度应急培训日期（见1.1.9节）
操作员1	2年	2019年4月17日	2018. 11. 15
操作员2	1.5年	2019年4月17日	2018. 11. 13
操作员3	1年	2019年4月17日	2018. 4. 18
船舶监理1	9年	2019年4月17日	2018. 11. 13

1.1.4 风险分析程序

AB专业公司通过其所谓的技术服务请求 (TSRs) 来评估拟议的产品制造操作。TSR过程的目的是回答“我们能这样做吗？”-通过评估公司现有的应用和化学知识、技术和资本利用，并确定监管要求，以及“我们应该这样做吗？”-通过评估市场和收入预测。TSR程序还要求决策者回答与安全相关的问题，包括“产品危险吗？”以及“适当的工程控制？”

从AB专业提供给CSB的电子表格显示，EM652产品在2014年10月和2018年6月经历了TSR过程。在TSR电子表格上都没有记录任何危险或保障措施。

1.1.5 化学品的储存

AB专业公司没有书面程序，要求员工在乳剂区域分离10%的氢氧化钾和XL10鼓，或在使用后从乳剂区域取出成分容器。一些用于生产EM652的化学成分，包括10%的氢氧化钾和XL10，被储存在类似的55加仑的蓝色塑料桶中（图5）。鼓装有两个喇叭帽，通常是黄色或白色；XL10鼓通常有一个白色和一个黄色的鼓帽，^a而10%的氢氧化钾鼓通常有两个白色的鼓帽。一旦这些鼓盖被移除，鼓看起来几乎一模一样。因此，AB专业公司依靠其操作人员根据贴在鼓一侧的标签来确认鼓的内容，标签使用小文本表示化学名称，如图5所示。

^aXL10黄色的罩盖是为了排气。



图5。三个类似的AB专业存储桶。从左到右：10%氢氧化钾、XL10和杀虫剂。（信用：CSB）

1.1.6 批处理设备设计

AB专业在一些产品的制造过程中使用罐充电和混合原料，包括乳剂。这些罐是大气的，配备了舱口型不密封的盖，通常在整个批处理过程中保持开放。虽然一些用于乳液过程的储罐配备了通风管，以将任何产生的气体转移到建筑物外或工艺通风系统，但大多数储罐没有设计没有这个特性，而且事件当晚发生反应的储罐没有配备通风管。

1.1.7 通风系统设计

低湾和高湾共用一个机械通风系统，由整个建筑的空气移动器和排气扇组成。在生产建筑乳剂区（事故发生的地点），在低湾屋顶上有一个12000立方英尺的主空气输送器(CFM)，以及一个较小的2000CFM的空气输送器。主气机提供了总总量的86%进入生产大楼，可以手动操作。低湾区有四个1500CFM屋顶排气扇，

两个1500CFM壁式排气扇和一个5000CFM车顶排气扇连续运行。此外，在高湾端，有两个排气风扇，总容量约为44,000CFM。这些排气风扇不能连续运行，必须由位于维护区域的开关手动激活。图6显示了生产建筑一侧可见的乳剂区域（黄色箱）、主空气动器（红色箱）和排气风扇（蓝色箱）的位置。



图6。乳剂区域和通风系统组件的位置。（信用证：带有CSB注释的谷歌地图）

1.1.8 气体检测和报警系统

AB专业生产大楼没有氢气或可燃气体检测和报警系统来警告员工危险的大气。AB专业员工告诉CSB，该设施已经在2018年10月左右在低湾安装了两个固定的爆炸下限(LEL)气体探测器系统，以进行试验评估，使用氢、甲烷和硫化氢作为校准气体。这些探测器并不是专门安装来检测EM652过程产生的氢气；相反，它们被安装在低湾的不同区域。AB专业公司正在评估这两种气体探测器，并没有批准正式使用。2019年3月左右，在一次计划的维护活动中，AB专业的员工发现两个气体探测器出现故障；他们的传感器没有响应。AB专业员工得出结论，传感器在生产环境中暴露于硅胶导致了故障。一位AB专业经理估计，这些传感器的生命周期约为“两个月”。另一个人告诉CSB，所安装的“氢气检测系统不能工作，因为没有氢气检测系统可以在硅胶环境中工作。”已发表的文献警告说，催化气体探测器，AB专业正在评估的技术，当暴露于硅胶[3，第38]，[4，p.234]，[5，第14]，从而降低传感器寿命，这在AB专业设施中很普遍存在。AB专业公司没有建立传感器维护计划，没有实施设计变更以防止硅胶接触传感器，在2019年5月3日事故发生时也没有更换传感器。

1.1.9 应急准备

EM652批处理的批票警告XL10与酸和碱反应，可以产生氢（图7）：

NOTE: XL 10 CONTAINS METHYL HYDROGEN UNITS WHICH ARE VERY REACTIVE. IT CAN GENERATE HYDROGEN GAS IN THE PRESENCE OF ACIDS AND BASES. RINSE TANKS BEFORE CHARGING XL 10.

图7。摘录自EM652批票XL10与酸碱反应警告。（学分：AB专业）

AB专业还为员工提供在紧急过程中如何做的培训，每年进行紧急培训并与人员进行批评。如下图8所示的是AB专业应急培训的摘录。

PROCESS EMERGENCY

- Abnormal process situations occurring that could result in excessive equipment pressurization, hazardous material releases, or flammable or toxic vapor releases from the processing area
- If the safety of plant occupants was compromised as a result, a plant wide evacuation must occur and the incident command system activated
- Defensive actions to these situations could include: opening system vent lines, shutting down heating systems, applying cooling, shutting down agitation, shutting down sump drain pumps, opening doors for plant ventilation – these actions should only be taken if safe to do so.

图8。摘自AB专业应急培训。（学分：AB专业）

1.1.10 双初始程序程序

AB专业在2014年开发了双重初始程序实践，以防止员工收取错误的材料，作为AB专业符合FDA化妆品良好制造实践（“GMP”）要求的一部分，“称重和测量原材料”由第二个人检查，持有材料的容器“正确识别”[6]。它于2019年正式实施。双初始过程如图9所示。在执行双初始程序时，为员工指定了初始区域。AB专业二班员工——事件发生时工作的员工——最近接受了双初班的培训

process management system

Double Initial Procedure

Scope: The double initial procedure will make sure that the correct product is being charged when needed. **You should not charge any material that has not been verified by a supervisor/operator.**

This procedure applies to any charging activities into reactors, blend tanks, emulsion tanks, bulk tanks, uprights, and repacks.

1. Verify the material you need and pull it from its location to charge
2. Once material is pulled and ready to charge verify your code (and lot numbers) by comparing the code on the label of the container/bulk tank to the code on the log.
3. Write the full code number and lot numbers on the log.
4. Before charging find a supervisor or another operator to verify steps 1-3.
5. Once verified the supervisor / operator will initial that it is the proper material to charge and the lot numbers and codes are correct.
6. Once you have completed these steps(1-5) **only at this point can you begin charging the material**

NOTE:

- **Do not charge the material and then go get the double initial.**
- **Do not double initial anything that you did not verify yourself before it was charged.**
- **If no one is around at the time then do not charge the material until it has been verified and double initialed first**

图9。AB专业的双初始程序在事件发生时生效。（学分：AB专业）

1.1.11 以前的事件

1.1.11.1 2014EM652爆炸

2014年4月，操作员插入EM652的鼓时，含有EM652的鼓爆炸。操作员因爆炸造成了短期听力损失。AB专业确定，充电管运动产生的静电放电可能点燃了“鼓头空间中存在的爆炸性混合物”，AB专业确定该混合物含有氢气。AB专业得出的结论是，“缺乏全面的风险分析”是导致该事件的原因。

1.1.11.2 2019年无意的混合，差点错过的活动

2019年3月（大约在事件发生前两个月），AB专业公司经历了一场差点错过的事件，涉及到储存在类似的55加仑蓝色金属桶中的两种化学物质。在这种情况下，一名AB专业员工要求两种化学品用于批处理。当鼓到达工艺区域时，员工查看了其中一个鼓上贴上的标签，并确认它是正确的材料。然后，员工将鼓中的材料充电给这批，当鼓空时，他开始将第二个鼓向这批充电。这时，员工看了看第二个鼓上的标签，意识到这不是正确的材料。他立即停止了批处理过程，并通知了管理层。除了纸标签上的打印文本，这两个鼓看起来是一样的（图10）。AB专业将此事件记录为差点失误，使双重初始实践成为书面程序，并重新培训了所有生产员工。该程序要求化学品由两名员工进行验证，这些员工在收取一批化学品之前先首签批票。



图10。两种类似鼓中的化学物质参与了之前差点错过的事件。（学分：AB专业）

1.1.12 监管范围

AB专业运营不受美国环境保护署(EPA)风险管理计划(RMP)规则的规定，^a也没有根据职业安全与健康管理局(OSHA)过程安全管理(PSM)标准制定，^b因为在设施中使用的化学品没有列在

^a40CFR68。

^b29CFR1910.119。

任何一个监管。这些法规要求在处理某些达到或超过门槛的危险化学品的设施中建立过程安全管理系统，以保护工人、公众和环境。

1.2 事故发生后的化学反应性实验

事故发生后，使用事故发生时已知在乳剂区域的化学物质进行了实验反应性试验。附录C描述了测试结果。

在使用各种化学混合物进行的多次实验中，只有一种化学组合导致了大量可燃气体，并产生了与事件当晚观察到的发泡。在该试验中，XL10和TD6/12混合物按EM652批次票上指示的比例混合，然后在混合物中加入10%的氢氧化钾。在大约25秒内，混合物变成白色和泡沫，形成气体，并溢出容器（图11）。所产生的气体也进行了测试并确认为氢，这是基于已知的XL10和氢氧化钾水溶液之间的反应性的预期气体。

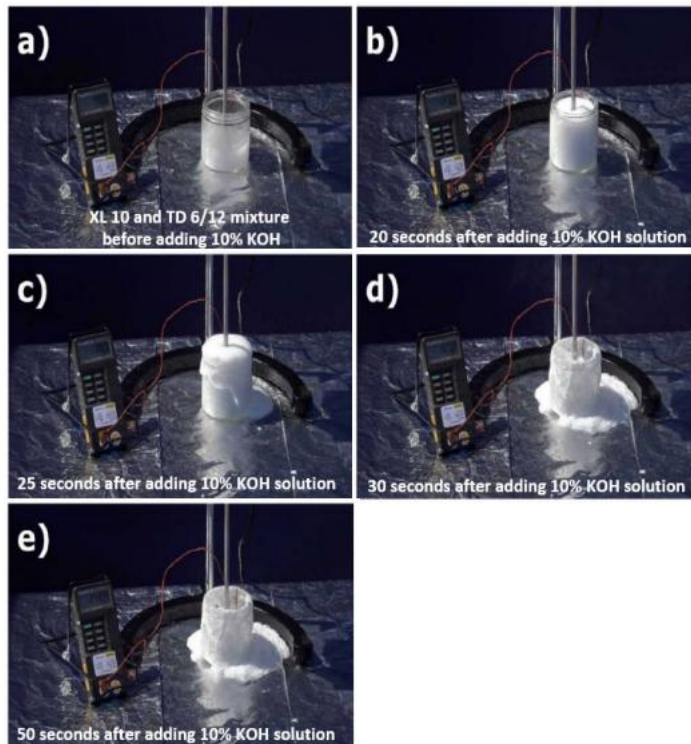


图11年。XL10、TD6/12混合物和10%氢氧化钾溶液的化学反应性试验照片。（信贷起重机）

1.3 氢特性

氢气是无味、无色。它在空气中的浓度在4%的爆炸上限之间。

1.4 点火源

无法确定引发爆炸的具体火源。在生产建筑中存在多个潜在的火源，包括本质上不安全的电气设备、布线和安装方法。其他来源，如投掷或投掷工具的火花、静电放电、重型机械的使用、个人电子设备（手机等），等等，也可能引发了爆炸。有关潜在火源的更多信息，请参见附录D。

1.5 事件发生时的天气

沃基根地区站的数据显示，2019年5月3日晚上8:55，气温为44° 华氏度，每小时7英里的风从东东北方向吹来。露点为36° F，相对湿度为73%。那里大部分是多云的[7]。

1.6 美国硅酮市场

CSB要求美国化学委员会的硅胶环境、健康和安全中心(SEHSC)提供关于美国硅胶化学总生产能力的信息。SEHSC对该请求的回应称，“在2020年，公开的市场数据显示，北美硅类市场的总量约为40万吨。”

2 事件描述

AB专业公司计划从2019年5月2日开始在低湾乳剂地区生产背靠背的两批EM652。

2.1 第一批EM652的生产

2019年5月2日第一班，第一班经营者从生产办公室获得了第一批打印工艺批票，详细说明了两批第一批的操作步骤。第一轮班操作人员随后在生产大楼乳剂区的储罐附近分配了所需的化学成分，包括XL10、TD6/12混合物和其他化学品。EM652批量操作需要使用8个XL10鼓。^a第一个轮班操作员然后进行了批处理操作，但没有发生事故。下午2点，第二班作业人员到达。

在第二和第三轮班期间，操作人员向QC部门交付了两个顺序的产品样品。QC部门发现两种样品的pH都太低了，在这两种情况下都要求操作人员通过添加10%的氢氧化钾来增加EM652产品的pH。操作人员将10%的氢氧化钾带到乳剂区域，并将指定数量的10%的氢氧化钾添加到EM652产品中。

^aEM652批次需要3348磅的XL10，这相当于7个完整的鼓（每个桶包含440磅）和一个部分鼓。

2019年5月3日下午4:30后, QC部门确认EM652产品在要求规格内, 批准包装, 第二轮操作员(操作员1)在下午6:30后进行包装。

CSB确定, 在为第二批EM652做准备时, 操作人员可能将第一批剩余成分的部分容器, 包括XL10、TD6/12混合物和10%KOH, 留在生产大楼的乳剂区域, 用于第二批。

2.2 第二批EM652的开始

2019年5月3日晚, 共有9名员工在AB专业生产大楼工作, 其中4名本报告确定为操作员1、操作员2、操作员3和轮班主管1, 如第1.1.3节所述。^a

在晚上8点之前, 操作员1很可能获得了打印出来的批票^b对于第二批EM652。这批产品还需要使用8个XL10鼓。CSB确定在生产区可能也有两个或三个含有10%氢氧化钾的鼓,^c可能是从以前的EM652分批操作中遗留下来的。因此, 在第二批开始时, 在直接工艺区域有多达11个几乎相同的桶, 其中含有不相容的化学物质(XL10和10%氢氧化钾)。

操作员1然后开始进行批处理。操作员1将EM652工艺的前两种成分XL10和TD6/12混合物充电到罐中。在某个时候, 在完成这些初始过程步骤时, 操作员1也可能错误地识别了XL10第一批处理后残留的10%氢氧化钾鼓(s), 并在罐中添加10%的氢氧化钾。^d

如上文第1.1.2和1.2节所述, 氢氧化钾水溶液与含有SiH键的化合物高度反应, 如XL10。这些化学物质的反应会产生氢气。在XL10、10%氢氧化钾和TD6/12混合物混合后不久, 批罐内容物开始从批罐顶部开口产生泡沫和溢出, 雾也形成并穿过低湾。CSB确定该过程会产生氢气(见附录B、C和D)。

2.3 氢气的点火与爆炸

操作员1开始大喊大叫。移位主管1和操作员2响应地运行到仿真区域。主管和操作员看到朦胧的雾和泡沫从油箱的顶部盖溢出到地板上。轮班主管1和操作员2询问操作员1发生了什么。运营商1表示: “它正在混合XL10和TD6/12”——这是EM652分批制造过程中的前两种成分。当轮班主管1、操作员1和操作员2交谈时, 操作员3说他观察到坦克发出“非常奇怪的声音”, 坦克“喷发”到地板上。操作员2说, 他观察到材料“从水箱里发泡”

^a其他5名(5)员工在事件发生时没有被报告在乳液区域。

^b事件发生后未找到此批处理记录单。

^c根据AB专业的库存系统“SAGE”, 2019年氢氧化钾鼓3日表示在生产区, 1个完整鼓和3个部分鼓。事故后, 完整的10%氢氧化钾鼓显然位于位置, 留下大约两个或三个部分鼓可能在该地区。

^d如附录B所述, 事故后分析表明, 第二批EM652中添加了所需的XL10; 然而, 储罐中TD6/12Blend的添加量尚未确定。

真的烟雾弥漫，朦胧。”操作员2说，他觉得这个区域越来越热了。接受中央安全委员会采访的工作人员并没有意识到在不安期间释放物质是危险的。没有可燃气体探测器或氢气探测器来警告工人们被释放的氢气。工人们没有撤离大楼。

值班主管1指示工人采取行动，使建筑物中的朦胧蒸汽通风。他要求操作员2在更衣室附近打开一扇车库门。值班主管1还告诉操作员3到维修区域，打开风扇的开关。此开关将打开位于高湾的排气风机（图3），其不连续运行。在操作员2能够完全打开车库门之前，在操作员3打开风扇开关之前，在晚上9点35分左右，氢气被点燃，造成大规模爆炸和火灾。

该建筑被爆炸摧毁（图12）。^a碎片从建筑延伸到几百英尺，附近的商业地产也受损。4名AB专业员工（操作员1、轮班主管1、一名单独的轮班主管和一名QC化学家）在爆炸中致命受伤，操作员3名受伤。



3 事件分析

CS委员会认为天气不是事件结果的一个因素。

本节讨论CSB在其调查中确定的以下安全问题：

- 不兼容材料的混合

^a根据本报告，AB专业公司已经重建了经历过爆炸的生产大楼。

- 危险分析程序
- 不相容性材料的储存和处理
- 批量设备及通风系统设计
- 气体检测和报警系统
- 应急准备
- 双初始程序程序
- 工艺安全文化
- 解决过程安全问题的安全管理系统
- 反应性危险因素的监管覆盖范围

图形化的因果分析(Accimap)见附录E。

3.1 不兼容材料的混合

在EM背靠背EM652批操作期间，操作人员可能将第一批剩余的一些化学成分，包括XL10、TD6/12混合和10%KOH，留在低湾乳剂区用于生产第二批。这是在站点上连续运行批次时的正常做法。以了解该事件是否是混合不相容的结果^a材料、实验反应性试验使用事故发生时乳剂区域的化学物质进行，如第1.2节所述。在使用各种化学混合物进行的多次实验中，只有一种化学组合导致了大量可燃气体，并产生了与事件当晚观察到的发泡。在该试验中，XL10和TD6/12混合物按EM652批次票上指示的比例混合，然后在混合物中加入10%的氢氧化钾。在大约25秒内，混合物变成白色和泡沫，形成气体，并溢出容器（图11）。所产生的气体也进行了测试并确认为氢，这是基于已知的XL10和氢氧化钾水溶液之间的反应性的预期气体。

基于该化学反应实验，产生的泡沫的外观与见证观察的一致性，可燃氢气体的产生，化学品与发生前乳剂区域的化学品的一致性，以及计算产生的氢量与通过爆炸建模确定的可能导致观察爆炸损伤的氢量之间的一致性（见附录B和附录D），CSB得出结论：

- 有足够的证据表明，三种化学物质——XL10、TD6/12Blend和10%KOH的组合导致了2019年5月3日AB专业公司的爆炸。
- 操作员1用XL10和TD6/12混合液加入10%氢氧化钾，这些混合液反应产生氢气，随后点燃引起爆炸。

^a不相容的材料是指混合时造成不希望的后果的材料[19，第59页]。

- 批票不包括10%氢氧化钾，10%氢氧化钾不打算在过程中引入批。
- 这一过程产生氢气，尽管二次反应和相关反应产物也是可能的，但不被认为是爆炸的原因。

操作员1在AB专业的生产部门工作了近两年，并有按照批票上的程序制造批产品的经验。在工艺开始后，操作员1也与操作员2沟通，批次罐“混合XL10和TD6/12”——这是EM652工艺的前两种成分。当操作员1试图说明是什么导致了过程混乱时，他并没有说明他已经向操作员2的批次添加了任何其他成分。

CSB的结论是：

- 操作员1是一名经验丰富的操作员，他之前曾在AB专业公司进行过批量操作。
- 由于操作员1在事件中致命受伤，CSB调查小组无法获得他对导致事件发生的事件的描述。然而，根据对幸存人员的采访，CSB调查小组得出结论，操作员1不知道是什么导致了整个过程的混乱。

如第3.2节所述，AB专业没有充分分析过程的危害或实施有效的控制，以防止10%氢氧化钾和XL10的混合。如第3.3节所述，AB专业版允许10%氢氧化钾和XL10相互分期或存储在附近的乳剂区域，并允许它们包含在几乎相同的55加仑蓝色鼓中。如第3.7节所述，AB专业公司的双初始操作程序并没有阻止这一事件。其他部分讨论了与AB专业的安全文化和安全管理系统的额外差距。

CSB的结论是：

- 许多近似的安全差距可能导致或导致引入XL10、TD6/12混合和10%的10%氢氧化钾，包括AB专业存储和处理不兼容材料的方法的缺陷——例如，允许不相容材料存储在几乎相同的蓝色55加仑的桶中，以及AB专业的程序控制失败——包括操作员和主管不遵守公司的双重初始程序。
- 没有足够的证据来确定任何一个公司层面的差距或失败在多大程度上导致了在批处理过程中引入10%的氢氧化钾。相反，这一事件表明存在多个安全差距，所有这些都应该得到纠正，以防止未来的类似事件。

第3.9节详细介绍了CSB向AB专业发布的建议，以纠正导致事件的差距。

3.2 危险分析程序

AB专业公司通过技术服务请求 (TSRs) 来评估拟议的产品制造操作。虽然TSR程序需要评估与项目相关的潜在风险, 但这些风险是业务和安全风险的混合体。安全风险评估的主要目的是确定该设施是否有必要的设备来执行拟议的操作, 或是否需要购买新的设备。

从AB专业提供给CSB的电子表格显示, EM652产品在2014年10月和2018年6月经历了TSR过程。在TSR电子表格上都没有记录任何危险或保障措施。CSB的结论是:

- AB专业公司的技术服务请求流程并没有, 也不是为了评估执行过程操作的危害, 或建立安全措施以降低风险。

如第1. 1. 11. 1节所述, AB专业公司在一份调查报告中得出结论, 其缺乏全面的危害分析是导致2014年鼓式爆炸的原因。CSB的结论是:

- AB专业公司在发现缺乏全面的危害分析导致了其2014年的鼓式爆炸后, 没有采取足够的行动来改进其危害分析计划。
- 尽管已知产品和个别化学成分(s)产生氢的相关危害和可能性, 但AB专业公司没有对EM652批次工艺进行彻底的危害分析。
- 由于缺乏一个有效的危险分析程序, AB专业没有识别与(1)相关的危险存储反应化学品在类似的容器, (2)允许不相容材料存储的实践, (3)通风系统和批量罐设计, (4)缺乏气体检测系统, 或(5)应急准备不足。

化学反应工作表[8]是一个免费的、公开的和常用的行业工具, 以识别已知的化学不相容危害。公司可以使用化学反应性工作表来确定现场使用的任何化学品是否与其他化学品不相容。CSB使用化学反应性工作表来确定它是否可以预测XL10 (一种硅氧烷) 和氢氧化钾之间的不相容性风险。使用输入硅氧烷和氢氧化钾, 化学反应工作表预测这两种化学物质不相容, 如果混合可以产生氢 (图13)。CSB的结论是, 使用化学反应性工作表等公共资源来识别反应性危险是公司收集过程安全信息 (PSI), 用于过程危险分析 (PHAs) 的一种方式, 以识别过程危险, 并建立保障措施来保护其免受这些危险。收集PSI和执行PHAs是过程安全管理系统要素, 在本报告的第3. 9节和第3. 10节中进行了讨论。AB专业没有一个安全管理系统来处理过程安全来确定过程危害或建立安全措施。

<p>Hazard Report For: [reactive group] Siloxanes and POTASSIUM HYDROXIDE, SOLUTION</p> <p>COMPATIBILITY PREDICTION:</p> <p>INCOMPATIBLE - Hazardous reactivity issues are expected</p> <p>HAZARD SUMMARY:</p> <p>Reaction products may be flammable Reaction liberates gaseous products and may cause pressurization</p> <p>POTENTIAL GASES:</p> <p>Hydrogen</p>
--

图13。化学反应工作表的预测硅氧烷和氢氧化钾之间的不相容性。（学分：化学过程安全中心，化学反应性工作表[8]）

CSB还发现，AB专业没有在批票中包括10%的氢氧化钾可以被添加到最终的EM652产品中，用于pH调整。CSB的结论是，所有可以添加到一批的化学品必须在该批票上列出。在亚太地区期间，这种做法将了解反应性危害的个人提供机会，以确定防止危险化学反应的方法。

3.3 不相容性材料的储存和处理

3.3.1 不相容性材料的共定位

在第一批中使用后，操作人员可能会在乳剂区域留下两个或三个10%氢氧化钾的鼓，以便在第二批中使用。这将导致10%的氢氧化钾仍然与不兼容的XL10共同定位，这是在第二批中使用所必需的。AB专业公司没有书面程序，要求员工在乳剂区域分离10%的氢氧化钾和XL10鼓，或在使用后去除剩余的成分容器。CSB的结论是：

- 在第二批开始时，多达11个几乎相同的桶含有不相容化学品的直接工艺区域。
- AB专业公司缺乏程序可能导致10%的氢氧化钾和XL10在第一批使用后仍在乳剂区域，导致这两种化学品在事件发生当晚的混合。

3.3.2 类似的鼓，储存不相容的化学品

一些用于生产EM652的化学成分，包括10%的氢氧化钾和XL10，被储存在类似的55加仑的蓝色塑料桶中（图5）。鼓配备有两个组合帽，通常是黄色或白色；XL10鼓通常有一个白色和一个黄色的鼓帽，和10%的氢氧化钾鼓

。通常有两个白色的鼓盖CSB的结论是，一旦鼓盖被拆除，存储10%氢氧化钾和XL10的鼓看起来几乎完全一样。因此，AB专业公司依靠其操作人员根据贴在鼓一侧的标签来确认鼓的内容，标签使用小文本表示化学名称，如图5所示。

CSB的结论是，XL10和10%氢氧化钾鼓的类似外观可能导致操作员1在EM652批处理中添加了不正确的化学物质。AB专业经历了另一个类似的混合事件，包括储存在相同的桶中，如1.1.11.2节所述。

3.3.3 关于储存不兼容材料的行业指南

CSB的结论是，在依赖操作员收集和混合化学品的批操作中，批处理设施通过使容易处理好工作来减少人为错误的风险，而不容易做错工作，这是至关重要的。各种行业出版物，如化学过程安全中心(CCPS)书籍、行业会议论文和行业协会指导文件，给出了减少反应性和不相容材料混合可能性的实例策略，包括：

- 增加工艺的固有安全性，例如用危险较小的化学品[9]取代不相容的材料
- 将不兼容的材料存储在不同颜色的容器中，[10]，[11]中。这种策略不需要过于繁重。它可能包括向供应商要求不同的包装，或者简单地在收到时在鼓上应用高度可见的区别标记，例如指定的胶带或涂在鼓周周围的油漆颜色
- 将不兼容的材料存储在单独的、专用的、颜色编码的托盘[10]上
- 为活性化学品[10]，[11]指定单独的存储区域
- 实现一个材料条形码系统来验证化学品[12]、[11]
- 在化学品即将充电时，在工艺区域放置化学品，而不是在批处理过程[12]开始时存放所有材料。在AB专业，这可以通过只允许质量控制(QC)部门访问10%的氢氧化钾，并要求QC部门仅向操作组提供调整pH所需的10%的氢氧化钾量来实现^a
- 尽可能使用硬管道，并使用[11]

除了这些反应性危险参考文献外，CSB还确定了另外两份专门与氢键硅化合物相关的行业指导文件，这是该事件中涉及的化学物质类别(XL10是一种具有SiH键的硅氧烷聚合物)。这些指导文件是2016年材料处理指南：氢键硅化合物，由北美硅胶环境、健康和安全委员会(SEHSC)、CES-欧洲硅胶公司的操作安全委员会合作开发

^a在事件发生时，并没有设置AB专业QC部门来执行此功能。

与日本硅胶工业协会的[2]合作，^a以及Dow[13]开发的含聚硅氢化硅的安全处理。这些文件提供了防止SiH化学品与不相容材料混合的指导，包括：

- 使用条形码系统。该指南指出，“一些公司使用条形码系统将材料的身份输入到计算机控制系统中，只有在提供了正确材料的情况下，才允许批处理顺序继续进行。”[2]
- “应该对所有使用SiH硅氧烷进行的过程进行过程危险分析，特别是在放热反应正在进行的地方……。该分析的目的是确定可能发生失控反应或交叉污染的情况，并确定应该实施的程序和工程措施。”[13]

3.4 批量设备及通风系统设计

AB专业公司在生产包括乳剂在内的一些产品的过程中使用大气批量罐来充电和混合原料。这些坦克配备了不密封的舱口式盖，在整个批处理过程中经常保持打开。虽然乳液过程中使用的一些水箱配备了通风管，以转移建筑物外产生的气体或工艺通风系统，但大部分水箱没有设计没有这个特性，而且事件当晚发生反应的水箱没有配备通风管。

CSB的结论是：

- 由于油箱有一个开放的舱口式盖，没有排气管将气体排放到一个安全的位置，事故期间产生的氢气直接排放到工人所在的生产大楼。
- 该通风系统包括一个手动操作的空气移动器，旨在将外部空气引入建筑，并位于制造EM652的位置附近，^b可能帮助在生产建筑中分配氢，并将其与空气混合，形成一个巨大的、爆炸性的气体云。^c
- 另一种通风设计，如局部排气或提取系统，其中建筑通风风扇和通风口可以将危险气体排放到安全位置，在这种情况下可以降低爆炸的严重程度。

^a2013年，SEHSC转型为硅胶环境、健康和安全中心（仍然是SEHSC），这是美国化学委员会的一个部门小组。

^b生产建筑的通风系统描述见第1.1.7节。

^c事故后的爆炸分析确定，火源可能位于低湾建筑的中部，靠近一个包含反应堆的工艺区域。见附录D。

3.5 气体检测和报警系统

AB专业生产大楼没有氢气或可燃气体检测和报警系统来警告员工危险的大气。CSB的结论是：

- 由于缺乏检测氢气和自动激活警报的系统，导致在氢气释放开始和点火时间之间，人员留在生产大楼内，从而导致事件的严重程度。

在AB专业公司使用固定LEL气体探测器的试验评估大约5个月后，发现传感器失败了。AB专业员工得出结论，传感器在生产环境中暴露于硅胶导致了故障。一位AB专业经理估计，这些传感器的生命周期约为“两个月”。另一个人告诉CSB，所安装的“氢气检测系统不能工作，因为没有氢气检测系统可以在硅胶环境中工作。”已发表的文献警告说，催化气体探测器，AB专业正在评估的技术，当暴露于硅胶[3，第38]，[4，4页，[5，第14]，从而降低传感器寿命，这在AB专业设施中是普遍的。到2019年5月3日的事件发生时，AB专业公司还没有更换这些传感器。尽管探测器随着时间的推移出现故障，但对这些传感器的适当维护程序可以确保在事故发生时有可工作的探测器。CSB的结论是：

- 气体检测技术较多，各有优缺点[14，p. 313]，[15]。并不是所有的气体检测技术都适用于所有材料（如氢气、硅胶等）。
- 设施必须沟通计划中的应用程序和操作环境^a与气体探测器制造商一起，以帮助确保正确的传感器技术被选择、正确安装和充分维护。
- AB专业应识别并安装一个氢气检测和报警系统，以及相关的预防性维护计划，这在AB专业独特的生产环境中是有效的。

CSB向AB专业公司发布了一份建议，根据制造商规范、现行规范、标准和行业良好实践指南，开发危险气体检测和报警程序以及相关程序，针对所有可能在工人附近释放的危险气体，包括氢气。该程序必须处理适当的安装、校准、检查、维护、培训和日常操作。确保这些危险气体检测和报警系统始终能正常工作。

3.6 应急准备

在事故发生期间，工人们意识到，当坦克内容物形成泡沫，溢出油箱，形成了雾。然而，尽管认识到这个过程的不安，工人们并没有意识到不安所造成的直接氢危害。氢是一种无色无气味的气体，不使用额外的技术，如气体探测器，无法区分气体。CSB的结论是：

- 没有气体探测器和警报，或有效的培训，工人没有意识到疏散的必要性。

^a需要考虑的建筑条件包括湿度、温度、压力和气体的存在等参数。

- 对于可能经历危险化学反应的化学品，公司需要确保工人有适当的资源，例如通过技术和培训，来识别不良反应的迹象，并作出适当的反应。

3.7 双初始程序程序

AB专业在2019年开发了一个书面的双初始程序流程，以防止员工对批处理流程收取错误的材料费用。CSB的结论是，5月3日事件的发生表明，AB专业公司的双初始程序程序并没有防止错误的材料被添加到储罐中。

CSB无法确定程序失败的具体原因事件的当天，因为操作员执行操作是致命受伤在事件中，和批票使用的事件，也将包括两个员工的首字母如果遵循双初始程序，从未恢复。然而，CSB的结论是：

- 许多安全差距可能导致或导致不相容化学品的混合，包括对操作人员和监督人员对防止已知的灾难性化学反应的指导不足；操作人员和监督人员对现有程序的培训不足或不完整；对XL10生产氢气的培训不足；以及严格遵守所有程序的强化不足。

工业中使用的程序控制，如双初始程序或第二人称[2]交叉排列材料，在控制层次上很低——也就是说，它们比工程控制和保障措施更有可能失败。控制层次结构是一种通过有效的内在安全设计、被动保障措施、主动保障措施和程序保障措施来有效降低风险的方法（图14）。该策略促进了风险管理的分层或分层方法。控制在层次结构中越高，降低风险就越有效。CSB的结论是：

- 在设计在现场实施之前，在设计阶段实施控制层次是确保正确分析工艺危害和有效降低风险的最佳机会。
- 在设计阶段之后，当施工完成和过程运行时，过程安全管理系统元素，如PHAs是应用控制层次以在整个过程中进一步降低风险的重要机会。

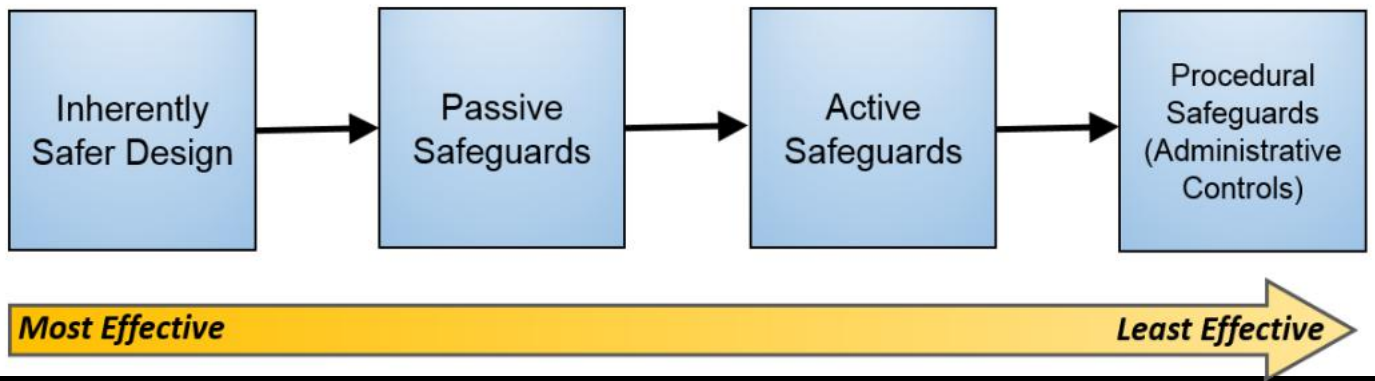


图14。控制的层次结构，说明了控制的有效性，从大多数到最不有效。（信用证：基于CCPS[16]的CSB）

3.8 工艺安全文化

当现有的公司流程、程序或政策差距与一线行动一致时，例如总体安全项目差距如何导致不兼容材料的混合，以及2019年5月3日AB专业事件的后果。为了防止这类过程事件的发生，组织必须发展一种文化，促进有效的安全管理体系。

在过去的十年多年里，化工工艺行业越来越关注工艺安全文化（安全文化）。一个组织的安全文化取决于其书面安全管理程序（如操作程序、书面政策）的质量和组织中个人实施这些程序的质量，从高层管理到操作员。化学过程安全中心已将这两个方面分别标记为操作行为和操作学科，即[17]。

改善组织的流程安全文化从管理开始。经理们可以通过遵循CCPS的操作行为和操作规程——改善行业过程安全中的以下例子（图15），帮助组织实现实现有效的安全管理计划和公司期望的高门槛（即操作规程）[17，第5]。



图15。改进工艺安全文化的管理策略示例。（学分：CCPS操作和操作规程—改善行业过程安全[17，第5页]）。

在事故发生前的几年里，AB专业表现出了弱工艺安全文化的特点。以下弱点导致了5月3日的事件，反映了AB专业系统在管理过程安全方面的严重缺陷：

- 1) AB专业公司没有实施工程控制，在EM652过程中进行，以减轻工人暴露于潜在危险条件下的风险，已知EM652过程中含有混合时可能产生氢的成分；
- 2) AB专业没有在2014年鼓爆炸后对EM652过程进行全面风险分析，发现“缺乏全面的危险分析”，导致事件（见第1.1.11.1和3.2节）；
- 3) 程序控制在控制的层次上较低，但它们是AB专业公司用于防止将错误的化学物质添加到批处理中的主要保护措施。AB专业没有政策要求分析其保障措施的有效性；和
- 4) AB专业不要求不相容的材料单独存储，不需要在使用后从工艺区域去除部分鼓，也不需要明显区分不相容的化学物质。

在其《基于风险的过程安全指南（图16）中，CCPS提供了一个设施可以用来改进其过程安全文化的示例方法。这些包括：

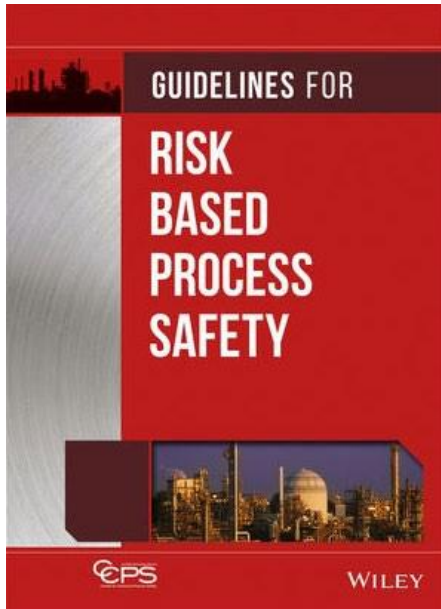


图16。CCPS基于风险的过程安全指南的封面。(信用证: CCPS[18])

- (1) 确立以过程安全为核心价值
- (2) 提供强有力的工艺安全领导能力;
- (3) 建立并执行较高的工艺安全性能标准;
- (4) 保持一种脆弱感;
- (5) 授权个人成功地履行其过程安全职责;
- (6) 坚持专业知识;
- (7) 确保公开和有效的沟通;
- (8) 建立一个可以提问/学习的环境;
- (9) 福斯特相互信任;
- (10) 及时应对过程安全问题和问题;
- (11) 提供对工艺安全]性能的持续监控。39-66]。

CSB的结论是:

- AB专业公司知道EM652工艺和单个成分XL10可以产生氢气。
- 我们可以合理地假设, AB专业公司知道氢气是无色的, 缺乏嗅觉迹象, 在空气中浓度在75%的爆炸上限之间易燃。
- AB专业的工艺安全文化较弱。
- 实施CCPS的《基于风险的过程安全指南》中的过程安全文化指南可以帮助AB专业改善其工艺安全文化。

3.9 解决过程安全问题的安全管理系统

为了防止过程事件, 组织必须建立有效的安全管理系统, 以解决过程安全, 如第1.1节所述。AB专业公司在事件发生时并没有一个过程安全管理系统。CSB的结论是:

- 解决过程安全问题的有效安全管理系统对于防止未来的反应性化学事件至关重要。
- 在伊利诺斯州沃基根AB专业设施的安全将从一个建立的安全管理系统, 解决在伊利诺斯州沃基根专业设施的过程安全。

目前,有一些行业出版物为开发过程安全管理系统来控制过程危险提供了指导。2007年,化学过程安全中心(CCPS)发布了其基于风险的过程安全指南[18],其中详细介绍了有效过程安全管理系统的20个元素,包括:(1)流程安全文化、(2)符合标准、(3)流程安全能力、(4)员工参与、(5)利益相关者外联、(6)流程知识管理、

(7) hazard identification and risk analysis, (8) operating procedures, (9) safe work practices, (10) asset integrity and reliability, (11) contractor management, (12) training and performance assurance, (13) management of change, (14) operational readiness, (15) conduct of operations, (16) emergency management, (17) incident investigation, (18) measurement and metrics, (19) auditing, and (20) management review and continuous improvement.除了这一安全管理系统指南,CCPS还在2003年出版了一本专门关于管理与化学反应性相关的危害的指南书,题为《管理化学反应性危害的基本实践》(图17)。这本书的所述目的如下:

有助于持续减少工作场所涉及不受控制的化学反应的事件的数量和严重程度。这本书的目的是传达管理化学反应性危害的要点

…[和]应该会产生一个持续的管理系统:

1. 致力于在整个设施的整个生命周期内管理化学反应性危害。
2. 识别所有的化学反应性危害。
3. 了解可能导致不控制反应的情况。
4. 在可行的情况下减少危险,从而形成一个天生更安全的设施。
5. 通过设计、建造、操作和维护设施,以控制和控制所有化学反应性危害的方式,防止化学反应性事件。
6. 减轻(减少尽管采取预防措施仍可能发生的事件的严重程度)。[19, p. 3]

CCPS反应性危险管理实践与已建立的过程安全管理系统重叠,包括OSHAPSM标准和CCPS基于风险的过程安全管理系统[18],使这些实践的实施成为许多具有已建立过程安全管理框架的设施中现有过程的一部分。对CCPS反应性危害管理实践的详细介绍如下。每次实践后的括号中列出的是OSHAPSM元素^a以及CCPS基于风险的过程安全要素^b每一种做法都属于:

^aThe OSHA PSM regulation includes 14 elements: (1) employee participation, (2) process safety information, (3) process hazard analysis, (4) operating procedures, (5) training, (6) contractors, (7) pre-startup safety review, (8) mechanical integrity, (9) hot work permit, (10) management of change, (11) incident investigation, (12) emergency planning and response, (13) compliance audits, and (14) 商业秘密参见29CFR1910.119。

^bCCPS开发并推荐了一个所谓的“基于风险的过程安全”管理系统。The system includes 20 elements: (1) process safety culture, (2) compliance with standards, (3) process safety competency, (4) workforce involvement, (5) stakeholder outreach, (6) process knowledge management, (7) hazard identification and risk analysis, (8) operating procedures, (9) safe work practices, (10) asset integrity and reliability, (11) contractor management, (12) training and performance assurance, (13) management of change, (14) operational readiness, (15) conduct of operations, (16) emergency management, (17) incident investigation, (18)

measurement and metrics, (19) auditing, 以及 (20) 管理评审和持续改进。

1. **建立一个管理化学反应性危害的系统。**该实践建立了一种有组织的方法来识别和控制化学反应性危害（OSHA/PSM/CCPS基于风险的工艺安全）。
2. **收集反应性危险信息。**这种做法可以通过收集和访问来源，包括但不限于安全数据表、CCPS化学反应工作表[8]、国家职业安全与健康研究所口袋指南[20]、国家消防协会出版物以及其他关于化学反应危害的内部或公共文件（过程安全信息/过程知识管理）。
3. **识别化学反应性的危害。**该实践涉及使用步骤2中收集的来源来确定设施中使用的化学品的反应性危害（过程危害分析/危害识别和风险分析）。
4. **化学反应性试验。**当无法从其他来源（过程安全信息/过程知识管理）获得反应性数据时，可能需要采取这种做法。
5. **评估化学反应性的风险。**这种做法包括评估化学反应性危害如何导致指定设施中的不良事件（过程风险分析/风险识别和风险分析）。

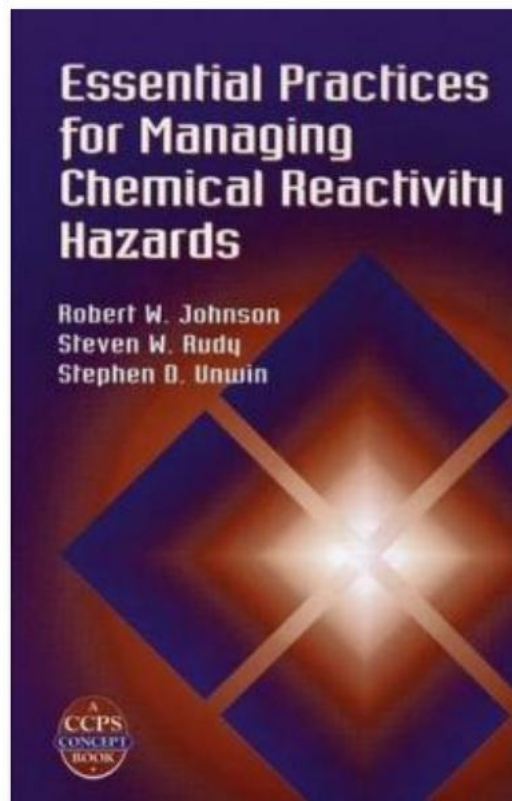


Figure 17 Cover of CCPS Essential

化学再活化危害的管理规程。（信用证：CCPS[19]）

6. **确定流程控制和风险管理选项。**这种做法包括使用固有的更安全的设计以及被动、主动或程序性的保障措施来消除或控制危险。策略可能包括使用危险较小的替代化学品，对过程中使用的化学品使用条形码系统，安装化学检测报警系统，使用通风系统去除危险反应产品，等等（过程危害分析/危害识别和风险分析）。
7. **记录化学反应性风险和管理决策。**本实践包括记录程序、控制和过程设计的技术基础；记录过去的事件、调查结果和纠正措施；保留研究和开发信息；等等（过程安全信息、过程风险分析、操作程序/过程知识管理、危险识别和风险分析）。
8. **沟通和培训化学反应性危害。**这种做法包括定期培训员工和承包商的化学反应性危害。（培训、承包商/培训和绩效保证、风险识别和风险分析）。

9. **调查化学反应性事件。**这种做法包括报告和调查所有涉及或可能涉及化学反应危害的所有事件或差点遗漏，目的是防止未来的类似事件（事件调查/事件调查）。
10. **审查、审计、管理变更，并改进风险管理实践和程序。**这种做法导致了反应性风险管理计划（合规审计、变更管理/审计、变更管理、过程安全能力）的持续改进。

CSB向AB专业公司发布了一份建议，要求在伊利诺斯州沃基根的AB专业设施建立一个过程安全管理系统。包括行业指南出版物中推荐的系统元素，例如化学过程安全中心(CCPs)出版物中的《基于风险的过程安全指南》和《实施过程安全管理指南》。CSB还建议AB专业将CCPS管理化学反应危害基本实践中建议推荐的具体要素纳入操作和活动，包括：

1. 建立一个管理化学反应性危害的系统
2. 收集反应性危害信息
3. 识别化学反应性的危害
4. 化学反应性试验
5. 评估化学反应性风险
6. 确定并实施流程控制和风险管理选项
7. 记录化学反应性风险和管理决策
8. 沟通和培训化学反应性危害
9. 调查化学反应性事件
10. 审查、审计、管理变更，并改进危害管理实践和程序

3.10 反应性危险因素的监管覆盖范围

化学反应可以迅速释放热量、能量和危险的副产品，而不受控制的化学反应——就像在AB专业事件中经历的那样——可以导致重大爆炸、火灾或有毒排放，从而导致死亡、伤害、财产损害和环境的负面影响。

为了管理化学过程安全和帮助防止重大事故，1992年OSHA颁布了PSM标准(29CFR1910.119)，1996年环保署颁布了其风险管理计划(RMP)规则(40CFR68)。这些法规要求化学设施管理过程安全，以保护工人、公众和环境。每一项规定涵盖处理某些化学品的设施；OSHAPSM标准包括使用易燃材料和单独列出的化学品的过程，EPARMP规则根据可燃性和毒性确定所涵盖的物质。

虽然这些法规提高了美国许多化学加工设施的过程安全，但它们包含了一个关键的覆盖差距：这两项标准都没有充分涵盖可能发生危险化学反应的化学品加工设施。值得注意的是，虽然AB专业加工的化学品能够发生高度危险的化学反应，导致大爆炸和4人死亡，但AB专业设施使用的化学品没有被纳入OSHAPSM或EPARMP规定。AB专业不受OSHAPSM或EPARMP法规的涵盖，也不需要实施基线过程安全管理系统要素来管理这些法规下的流程安全。

当没有OSHA标准涉及特定风险时，OSHA可以使用《OSH法案》（称为一般义务条款）第5(a)段（1）来引用雇主。一般关税条款规定：

每个雇主应向其雇员提供就业和不造成或可能对其雇员造成死亡或严重身体伤害的就业场所。

因此，CSB的结论是，在没有针对特定风险的标准的情况下，AB专业仍然负责，为员工创建一个安全的工作场所，并保护他们免受危害。OSHA自己对AB专业进行了检查，发布了多次故意违规行为，提出了约160万美元的罚款，并将该公司列入严重违规者执行计划(SVEP)^a[21]，[22]。在本报告发表时，AB专业已经对引用提出了异议，并仍在SVEP。

3.10.1 通过有效的过程安全管理系统来控制危害

OSHAPSM标准包括14个要素，它们共同构成了一个过程安全管理体系。EPA的RMP规则具有类似于OSHAPSM标准的元素。OSHA指出，“PSM的关键条款是过程危险分析(Pha)——仔细审查可能出现的问题，必须实施哪些保障措施以防止危险化学品的释放”[23]。PSM标准规定，“过程危险分析应由具有工程和过程操作专业知识的团队进行……”雇主应建立一个系统，及时处理小组的调查结果和建议；确保建议及时解决，并将决议形成文件；记录应采取的行动；尽快完成行动；制定书面行动时间表；告知操作、维护和其他执行工作分配的员工，他们可能受到建议或行动的影响。”^b

^a职业安全与卫生管理局的严重违规者执法计划集中资源来检查“那些通过故意、重复或未能减轻违规行为而对其OSH法案义务漠不关心的雇主”。对严重违规者案件的强制执行行动包括强制性的后续检查，提高公司/公司对OSHA执行的认识，在适当情况下达成全公司的协议，加强和解条款，以及联邦法院执行“[42]”。

^b29CFR1910.119(e)。

CSB的结论是：

- AB专业没有进行有效的工艺危害分析。
- 有效的过程危险分析可以确定本报告中讨论的危险，包括（1）混合不兼容化学品的危险，（2）在乳剂区域储存类似的桶，没有配备将危险气体排放到安全位置的（3）批次罐，以及（4）可以在整个生产大楼分散可燃气体的通风系统。过程危害分析还可以确定控制这些危害的纠正措施，并可以确定建立氢气检测和警报系统的必要性。
- AB专业不包括在过程安全法规中要求进行过程危险分析的范围内。

3.10.2 CSB反应性危害研究

2002年，CSB发布了一份名为改善反应性危险管理（称为反应性危险研究）的危险调查报告。在这项研究中，CSB检查了美国化学反应性危险的过程安全性，并分析了1980年至2001年期间发生的167起已知的反应性化学事件。该研究的一些目的是确定反应性化学事件的影响；研究工业、职业安全与健康管理局和环保署如何应对反应性化学危害；并制定减少反应性化学事件的数量和严重程度的建议[24, p. 3]。

CSB反应性危险研究发现，虽然OSHAPSM标准确实涵盖了一些反应性化学物质，但许多其他可能导致灾难性事件的反应性化学物质没有包括在内。PSM标准涵盖了易燃化学品（基于闪点）和在处理特定门槛数量的这些化学品的设施中提供的137种有毒和活性化学品的指定清单。在OSHAPSM标准所涵盖的137种有毒和反应性化学品中，该标准认为只有38种是高反应性的。这38种化学品是由PSM标准从由国家消防协会(NFPA)确定和评级的现有化学品清单中选择的，因为它们的不稳定性等级（以前的反应性等级）为3或4，范围为0到4。CSB发现这种覆盖技术是不够的，因为在反应性危险研究中研究的167起事件中，只有大约10%涉及到NFPA不稳定性评级为3或4的化学物质。然后，CSB检查了PSM标准覆盖范围扩大到也包括NFPA不稳定性评级1和2的影响，但发现这种方法仍然将处理研究的167起事件中涉及的不到一半的化学品（图18）[24, pp. 48-49]。重要的是，氢氧化钾和AB专业的XL10（甲基氢苯氧氢硅氧烷二甲基硅氧烷共聚物），其反应导致2019年5月3日的事件，都没有被OSHAPSM标准覆盖。

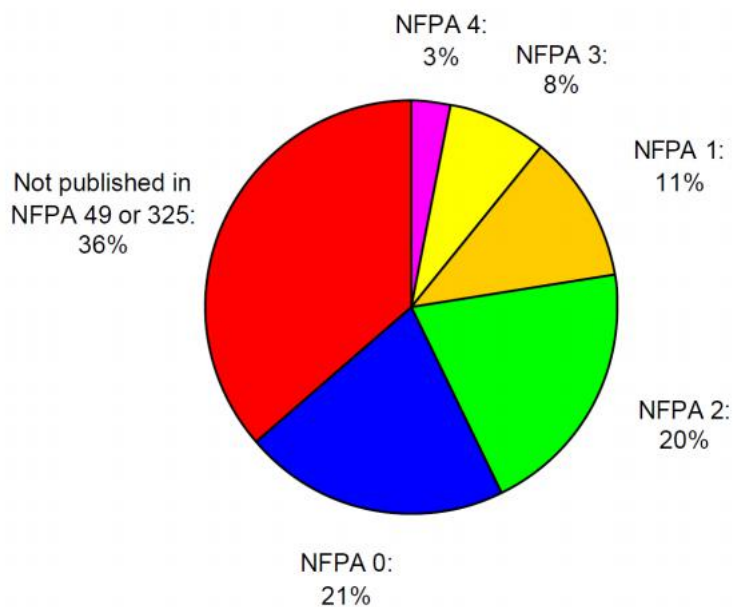


图18。CSB反应危险研究中对1980年至2001年事件数据中物质的NFPA不稳定性评级分析。（信用：CSB[第24页，第48页]）

CSB反应性危险研究对使用NFPA分类系统来确定反应性危险的监管覆盖范围进行了以下批评：

根据OSHAPSM标准，NFPA不稳定性等级在识别反应性危险方面有以下限制：

- 它们最初是为最初的应急响应目的而设计的，而不是为了应用于化学工艺安全。
 - 它们只处理固有的不稳定性，而不是与其他化学物质的反应性（水除外）或非环境条件下的化学行为。
 - NFPA标准49-OSHAPSM列出的高反应性化学品的的基础，仅涵盖325种化学物质，占工业中使用的化学品的比例非常小。
 - OSHAPSM标准列出了137种高度危险的化学品——根据NFPA “3” 或 “4” 的不稳定性评级，其中只有38种被认为是高度反应性的。
 - NFPA评级是由一个部分依赖于主观标准和判断的系统建立的。
- [24, p. 6]

CSB在反应危害研究中得出结论，“[t]他OSHAPSM标准反应风险的覆盖显著差距，因为它是基于有限的个人化学品固有的反应属性，”和“NFPA不稳定性评级不足以作为确定OSHAPSM标准的唯一基础”[24、p. 10]。

CSB还发现了与EPARMP规则之间的显著差距。CSB发现，EPA的RMP规则并没有专门针对反应性化学物质。关于EPA的RMP规则，CSB的反应性危害研究指出：

在制定[EPARMP][涵盖]物质清单时，EPA只考虑了一种化学物质的固有特性，表明暴露会造成严重威胁。对毒性和可燃性采用了明确的标准。然而，由于特定地点的因素和工艺条件的复杂性，EPA无法确定任何固有的特征作为反应性的指标。环保署的结论是，“没有足够的技术信息来制定识别活性物质的标准”。因此，1994年1月的130种化学品清单中不包含由于反应性危害而列出的任何物质。[24, p. 60]

与OSHAPSM标准中的差距类似，AB专业事件中涉及的化学品不包括在EPARMP项目中。CSB在反应性危害研究中得出结论说，“EPARMP在反应性危害的覆盖面方面存在显著差距”[24页，第61页]。

基于这些观察到的困难OSHA和环保署的反应性化学品PSM标准和RMP规则，CSB在反应性危害研究中得出结论，“化学品列表是一个不充分的方法反应性危害的监管范围。”改善反应性危害管理要求监管机构和行业都应对化学品和工艺特定条件的组合造成的危害，而不是只关注单个化学品的固有特性”[24，第10页]（重点补充）。

CSB向OSHA推荐了以下部分内容：

修订过程安全管理标准(PSM)，29CFR1910.119，以实现可能对产生灾难性后果的反应性危害的更全面的控制。扩大应用范围，涵盖由工艺特定条件和化学品组合造成的反应性危害。此外，扩大对自反应性化学品的危害的覆盖范围。在扩大PSM的覆盖范围时，请使用客观标准。考虑诸如北美工业分类系统(NAICS)、反应性风险分类系统（例如，基于反应热或有毒气体演化）、事件历史或灾难性潜力等标准。[24, p. 89]

美国社会安全委员会还向美国环保署发布了一份建议，称：

修订《意外释放预防要求》40CFR68，明确涵盖可能严重影响公众的灾难性反应危害，包括自反应化学品、化学品和工艺特定条件组合产生的危害。[24, p. 91]

职业安全与健康管理局和环境保护署都没有实施这些建议，[25]，活性化学品仍然没有被任何一个监管标准充分涵盖。

3.10.2.1 在反应性危害研究后，由CSB调查的反应性化学事件

在CSB反应危险研究发表后，CSB调查了2002年至2019年期间的另外6起反应过程事件，这些事件涉及的化学品不在OSHAPSM和EPARMP法规的范围内。这些事件的总结如下：

- **第一化学公司反应性爆炸（2002年10月13日）**。蒸汽使蒸馏塔中的单硝基甲苯（MNT）分解和爆炸。爆炸的力量爆炸了塔的上35英尺，导致数吨的碎片飞到一英里外。塔的一块刺穿了大约500英尺外的一个储罐，里面装着超过10万加仑的MNT，引发了一场燃烧了大约3个小时的大火。另一块重达6吨的碎片险些击中邻近炼油厂的一个原油罐。第三个碎片击中了一个装有50万磅有毒无水氨的罐正上方的管架，但罐没有保存。三名工人在[26]身上受伤。MNT不受OSHAPSM或EPARMP的规定所覆盖。
- **T2实验室公司的反应性化学爆炸（2007年12月19日）**。由于甲基冷却损失，在生产甲基环戊二烯锰（MCMT）的分批操作过程中发生了失控的放热反应。反应堆爆炸，反应堆内容物被点燃，造成了相当于1400磅TNT的爆炸。4名员工死亡，设施被摧毁，32人受伤，其中包括4名员工和28名公众。从反应堆上发现了一英里外[27]的碎片。事故中涉及的化学品不包括在OSHAPSM或EPARMP的规定之内。
- **燃气一氧化二氮爆炸（2016年8月28日）**。CSB确定，泵在一氧化二氮转移过程中可能失去启动或干燥，导致温度升高，并可能引发一氧化二氮分解反应，导致爆炸。一名工人被杀，[28]。一氧化二氮都不包括在OSHAPSM或EPARMP的规定之内。
- **MGPI加工公司的天然气泄漏（2016年10月21日）**。在化学输送到加工厂的过程中，硫酸无意中被充电到一个含有次氯酸钠的罐中。这些化学物质反应产生含有氯气和其他化合物的气体云。4名MGPI员工、化学品输送司机和140多名社区成员在接触了有毒气体云[29]后寻求了医疗照顾。不受OSHAPSM或EPARMP法规规定的硫酸和次氯酸钠。虽然氯被这两个法规都覆盖，因为它是一种反应产物，但它没有触发这些法规的覆盖。
- **米德兰资源恢复爆炸事件（2017年5月24日和2017年6月20日）**。当工人们试图从天然气气味器设备中排出未经化学处理的液体时，反应性、不稳定的化学物质会爆炸。两名工人死亡，一名工人严重受伤。爆炸中涉及的化学品不包括在OSHAPSM和EPARMP的规定之内。
- **AB特种化学反应、爆炸、火灾（2019年5月3日）**。本事件是本报告的主题。事故中涉及的化学品不包括在OSHAPSM和EPARMP的规定之内。

3.10.3 在PSM和RMP法规中覆盖反应性化学危险的必要性

化学处理设施中的反应性化学事件继续发生，有时会造成严重后果。CSB的结论是，OSHAPSM和EPARMP法规提高对反应性化学品的覆盖率将有助于防止未来高度危险的化学反应性事件。尽管CSB向职业安全与卫生管理局和环境保护署发布了涵盖反应性危害的建议，并在其他调查报告中一再重复这些建议，但这些建议尚未得到实施；^aOSHA和环境保护署都没有改善PSM或RMP标准，以增加活性化学品的覆盖范围。

说明缺乏管理该设施的充分监管要求，所有在事件后发给AB专业的引用仅与控制火源[31]有关——没有其他相关的监管要求的主题领域，OSHA可以引用。值得注意的是，分别在2013年和2014年，OSHA和环保署都发布了信息请求(RFIs)，要求公众输入PSM和RMP法规的潜在变化，包括扩大对反应性危险[32]、[33]的覆盖要求。OSHA的RFI甚至表示，“OSHA早就意识到有必要更新PSM标准，以解决与反应性化学品相关的危害”，[32]。CSB对rfi做出了回应，强烈鼓励OSHA和环保署扩大他们的法规，以涵盖反应性危害[34]，[35]。然而，这两个机构都没有实施改变反应性危险的措施。

CSB的结论是，OSHAPSM和EPARMP法规都应进行修订，以涵盖可能产生灾难性后果的反应性危害。CSB重申了CSB反应性风险研究向OSHA提出的建议，即修改PSM标准，29CFR1910.119，以实现可能对产生灾难性后果的反应性危害的更全面的控制。CSB还重申了CSB反应危险研究向EPA提出的建议，以修订意外释放预防要求40CFR68，明确涵盖可能严重影响公众的灾难性反应危险，包括由自我反应性化学物质和化学物质和工艺特定条件组合产生的危害。考虑到本报告向职业安全与健康管理局提出的关于反应性风险覆盖范围的建议。如有必要，请寻求国会权力来修改该规定。

4 AB专业的事件后操作

自事件发生后，AB专业公司向CSB沟通说，它已聘请了一名具有反应性安全管理和全面EHS管理经验的全职环境健康和安全(EHS)专业人员，以评估和实施CSB的建议。AB专业公司还利用了一家外部公司进行了某些反应性分析。2021年3月，AB专业获得ISO45001职业健康安全管理体系认证。

^a这些建议在CSB网站[25]上被列为“开放-不可接受的响应/未收到响应”。

5 结论

5.1 调查结果

1. 天气并不是造成这次事件结果的一个因素。
2. 有足够的证据表明，三种化学物质——XL10、TD6/12Blend和10%KOH的组合导致了化学反应，导致2019年5月3日AB专业发生爆炸。
3. 操作员1用XL10和TD6/12混合液加入10%氢氧化钾，这些混合液反应产生氢气，随后点燃引起爆炸。
4. 批票不包括10%氢氧化钾，10%氢氧化钾不打算在过程中引入批。
5. 这一过程产生氢气，尽管二次反应和相关反应产物也是可能的，但不被认为是爆炸的原因。
6. 操作员1是一名经验丰富的操作员，他之前曾在AB专业公司进行过批量操作。
7. 由于操作员1在事件中致命受伤，CSB调查小组无法获得他对导致事件发生的事件的描述。然而，根据对幸存人员的采访，CSB调查小组得出结论，操作员1不知道是什么导致了整个过程的混乱。
8. 许多近似的安全差距可能导致或导致引入XL10、TD6/12混合和爆炸数量的10%氢氧化钾，包括AB专业存储和处理不兼容材料的方法的缺陷——例如允许不相容材料在几乎相同的蓝色55加仑桶中存储，以及AB专业的程序控制失败——包括操作员和主管不遵守公司的双重初始程序。
9. 没有足够的证据来确定任何一个公司层面的差距或失败在多大程度上导致了在批处理过程中引入10%的氢氧化钾。相反，这一事件表明存在多个安全差距，所有这些都应该得到纠正，以防止未来的类似事件。
10. AB专业公司的技术服务请求流程并没有，也不是为了评估执行过程操作的危害，或建立安全措施以降低风险。
11. AB专业公司在发现缺乏全面的危害分析导致了其2014年的鼓式爆炸后，没有采取足够的行动来改进其危害分析计划。
12. 尽管已知产品和个别化学成分(s)产生氢的相关危害和可能性，但AB专业公司没有对EM652批次工艺进行彻底的危害分析。

13. 由于缺乏一个有效的危险分析程序，AB专业没有识别与（1）相关的危险存储反应化学品在类似的容器，（2）允许不相容材料存储的实践，（3）通风系统和批量罐设计，（4）缺乏气体检测系统，或（5）应急准备不足。
14. 利用公共资源，如化学反应工作表来识别反应性危害，是公司收集过程安全信息(PSI)用于过程危险分析(PHAs)，以识别过程危害并建立保障措施，以保护其免受这些危害。收集PSI和执行PHAs是过程安全管理系统要素。
15. 所有可以添加到批次中的化学品必须在批次票单上列出。在亚太地区期间，这种做法将了解反应性危害的个人提供机会，以确定防止危险化学反应的方法。
16. 在第二批开始时，多达11个几乎相同的桶含有不相容化学品的直接工艺区域。
17. AB专业公司缺乏程序可能导致10%的氢氧化钾和XL10在第一批使用后仍在乳剂区域，导致这两种化学品在事件发生当晚的混合。
18. 一旦拆除鼓束盖，存储10%氢氧化钾和XL10的鼓看起来几乎相同。
19. XL10和10%氢氧化钾鼓的类似外观可能导致操作员1在EM652批处理过程中添加了不正确的化学物质。
20. 在依赖操作人员收集和混合化学品的批操作中，批处理设施通过简化做正确的工作，努力做错工作来减少至关重要的风险。
21. 由于油箱有一个开放的舱口式盖，没有排气管将气体排放到一个安全的位置，事故期间产生的氢气直接排放到工人所在的生产大楼。
22. 通风系统，包括一个手动操作空气动机设计引入外部空气建筑和定位EM652附近的位置，可能帮助分配氢生产建筑与空气混合，创建一个大的和爆炸性的气体云。
23. 另一种通风设计，如局部排气或提取系统，其中建筑通风风扇和通风口可以将危险气体排放到安全位置，在这种情况下可以降低爆炸的严重程度。
24. 由于缺乏检测氢气和自动激活警报的系统，导致在氢气释放开始和点火时间之间，人员留在生产大楼内，从而导致事件的严重程度。

25. 气体检测技术较多，各有优缺点。并不是所有的气体检测技术都适用于所有材料（如氢气、硅胶等）。
26. 设施必须与气体探测器制造商沟通计划中的应用和操作环境，以帮助确保正确的传感器技术被选择、正确安装和充分维护。
27. AB专业应识别并安装一个氢气检测和报警系统，以及相关的预防性维护计划，这在AB专业独特的生产环境中是有效的。
28. 没有气体探测器和警报，或有效的培训，工人没有意识到疏散的必要性。
29. 对于可能经历危险化学反应的化学品，公司需要确保工人有适当的资源，例如通过技术和培训，来识别不良反应的迹象，并作出适当的反应。
30. 5月3日事件的发生表明，AB专业的双重初始程序并没有防止错误的材料被添加到罐中。
31. 许多安全差距可能导致或导致不相容化学品的混合，包括对操作人员和监督人员对防止已知的灾难性化学反应的指导不足；操作人员和监督人员对现有程序的培训不足或不完整；对XL10生产氢气的培训不足；以及严格遵守所有程序的强化不足。
32. 在设计在现场实施之前，在设计阶段实施控制层次是确保正确分析工艺危害和有效降低风险的最佳机会。
33. 在设计阶段之后，当施工完成和过程运行时，过程安全管理系统元素，如PHAs是应用控制层次以在整个过程中进一步降低风险的重要机会。
34. AB专业公司知道EM652工艺和单个成分XL10可以产生氢气。
35. 我们可以合理地假设，AB专业公司知道氢气是无色的，缺乏嗅觉迹象，在空气中浓度在75%的爆炸上限之间易燃。
36. AB专业的工艺安全文化较弱。
37. 实施CCPS的《基于风险的过程安全指南》中的过程安全文化指南可以帮助AB专业改善其工艺安全文化。
38. 解决过程安全问题的有效安全管理系统对于防止未来的反应性化学事件至关重要。

39. 在伊利诺斯州沃基根AB专业设施的安全将从一个建立的安全管理系统，解决在伊利诺斯州沃基根专业设施的过程安全。
40. 在缺乏针对特定危害的标准的情况下，AB专业公司仍然负责为其员工创建一个安全的工作场所，并保护他们免受危害。
41. AB专业没有进行有效的工艺危害分析。
42. 有效的过程危险分析可以确定本报告中讨论的危险，包括（1）混合不兼容化学品的危险，（2）在乳剂区域储存类似的桶，没有配备将危险气体排放到安全位置的（3）批次罐，以及（4）可以在整个生产大楼分散可燃气体的通风系统。过程危害分析还可以确定控制这些危害的纠正措施，并可以确定建立氢气检测和警报系统的必要性。
43. AB专业不包括在过程安全法规中要求进行过程危险分析的范围内。
44. OSHA PSM标准在反应性危害的覆盖方面存在显著差距，因为它基于具有固有活性的单个化学物质清单。
45. NFPA不稳定性等级不足以作为确定OSHA PSM标准中反应性危险覆盖范围的唯一基础。
46. EPARMP在反应性危险的覆盖范围方面存在显著差距。
47. 使用化学品清单是对反应性危害的监管方法。改进反应性危害管理要求监管机构和行业都对化学品和工艺特定的条件组合造成的危害，而不是只关注单个化学品的固有特性。
48. OSHA PSM和EPARMP法规提高对活性化学品的覆盖率将有助于防止未来高度危险的化学反应性事件。
49. OSHA PSM和EPARMP法规都应进行修订，以涵盖可能产生灾难性后果的反应性危害。

5.2 原因

CSB确定，事件的原因是AB专业的操作、政策和实践的缺陷，包括其风险分析程序、用于存储和处理不兼容材料的方法、其双重初始程序程序、工艺安全文化弱点，以及缺乏处理过程安全的安全管理系统。这些缺陷导致操作人员混合了不相容的化学物质，导致了产生氢气的反应，并在AB专业生产建筑中释放并点燃。

造成事故严重程度的是AB专业公司的批量设备和通风系统设计，缺乏气体检测和报警系统，以及应急准备无效。

6 建议

为防止未来发生化学事故，并为了推动化学安全改变以保护人类和环境，CSB提出了以下安全建议：

6.1 本报告中复述的以前发布的建议

6.1.1 职业安全与健康管理局 (OSHA)

2001-01-H-R1

修订过程安全管理标准 (PSM)，29CFR1910.119，以实现对可能产生灾难性后果的反应性危害的更全面的控制。

- 扩大应用范围，涵盖由工艺特定条件和化学品组合造成的反应性危害。此外，扩大对自反应性化学品的危害的覆盖范围。在扩大PSM的覆盖范围时，请使用客观标准。考虑诸如北美工业分类系统 (NAICS)、反应性危险分类系统（例如，基于反应热或有毒气体演化）、事件历史或灾难性潜力等标准。
- 在编制过程安全信息时，需要充分咨询多种信息来源，以理解和控制潜在的反应性危害。有用的来源包括：
 - 文献调查（例如，布雷瑟里克的反应性化学危害手册、萨克斯的工业材料的危险特性）
 - 由计算机化工具开发的信息（例如，ASTM的CHETAH，[CCPS]的化学反应性工作表）
 - 由雇主产生或从其他来源获得的化学反应性试验数据（例如，差示扫描量热法、热重分析、加速速率量热法）
 - 来自工厂、公司、行业、政府的相关事件报告
 - 化学摘要服务
- 确认工艺危险分析 (Pha) 要素，以明确要求进行反应性危险评估。在修改此要素时，应评估是否需要考虑相关因素，例如：
 - 热量或气体的速率和数量
 - 最高工作温度，以避免分解
 - 反应物、反应混合物、副产品、废物流和产品的热稳定性

- 诸如充电速率、催化剂添加和可能的污染物等变量的影响
- 了解失控反应或有毒气体演化的后果

6.1.2 环境保护局(EPA)

2001-01-H-R3

修订《意外释放预防要求》40CFR68，明确涵盖可能严重影响公众的灾难性反应危害，包括自反应化学品、化学品和工艺特定条件组合产生的危害。考虑到本报告向职业安全与健康管理局提出的关于反应性风险覆盖范围的建议。如有必要，请寻求国会权力来修改该规定。

6.2 推荐给AB专业硅胶有限责任公司

2019-03-il-r1

根据制造商规范、当前规范、标准和行业良好实践指南，制定危险气体检测和报警程序以及相关程序，用于可能在工人附近释放的所有危险气体，包括氢气。该程序必须处理适当的安装、校准、检查、维护、培训和日常操作。确保这些危险气体检测和报警系统始终能正常工作。

2019-03-il-r2

建立一个安全管理系统，解决伊利诺斯州沃基根专业设施的过程安全。包括行业指南出版物中推荐的系统元素，包括化学过程安全中心(CCPS)出版物中推荐的基于风险的过程安全指南和实施过程安全管理指南。

2019-03-il-r3

将CCPS公司中推荐的具体元素纳入AB专业公司的运营和活
管理化学反应性危害的基本实践，包括：

1. 建立一个管理化学反应性危害的系统
2. 收集反应性危害信息
3. 识别化学反应性的危害
4. 化学反应性试验
5. 评估化学反应性风险
6. 确定并实施流程控制和风险管理选项

7. 记录化学反应性风险和管理决策
8. 沟通和培训化学反应性危害
9. 调查化学反应性事件
10. 审查、审计、管理变更，并改进危害管理实践和程序

7 该行业的关键教训

为了防止未来的化学事故，并为了推动化学安全变化以保护人们和环境，CSB敦促公司回顾这些关键经验教训：

1. 公司应该让手工操作做得对，难做错。这可以通过系统地评估人工操作、识别这些操作错误执行的潜在机会，然后建立有助于减少错误可能性的保障措施和控制措施来实现。
2. 利用化学反应性工作表等公共资源来识别反应性危害是公司收集与材料危害相关的过程安全信息的一种方式。然后，公司必须进行有效的过程危害分析，以确定过程危害，并建立保护措施，以防止这些危害。
3. 处理反应性或不相容化学品的公司应建立方法和保障措施，以防止这些化学品的错误混合。保护措施包括将不相容的材料储存在不同的容器中，将不兼容的材料储存在设施的不同区域，以及使用条形码系统在混合前验证化学品，以及其他做法。
4. 处理有可能产生危险气体的材料的设备应通风到一个安全的位置，远离人员，远离可能限制危险气体的结构。
5. 处理建筑物内危险物质的公司应设计通风系统，使通风排放的位置是从建筑物中清除危险物质，而不是使用允许进入的空气将危险物质分散到整个建筑中的设计。
6. 处理危险物质的公司需要确保配备设施，通过气体探测器和警报等手段检测和提醒员工危险物质的释放，并确保人员接受如何识别和应对危险物质的释放的培训。
7. 双重初始程序不应作为防止不相容材料混合的唯一保护措施。
8. 化学加工设施应评估和加强工艺安全文化，通过遵循行业最佳实践指导，包括化学工艺安全中心发布的指导，以帮助防止灾难性的化学事件。

9. 处理反应性化学品的公司需要建立一个健全的过程安全管理系统，以识别、评估和控制反应性和过程危害。许多关于开发此类系统的行业指导文件已经发布，包括管理化学反应性危害的基本实践、基于风险的过程安全指南和实施过程安全管理的指南，所有这些均来自化学过程安全中心。

8 参考文献

- [1] AB专业硅胶，“关于”，[在线]。可用性：<https://www.andisil.com/#>。[2019年10月24日]。
- [2] 全球硅胶理事会，《材料处理指南：氢键硅化合物》，2016年7月。[在线]。可用的：<https://globalsilicones.org/wp-content/uploads/2020/10/Global-SiH-Manual.pdf>。[已于2021年9月9日通过]。
- [3] 国际电工委员会(IEC)，IEC60079-29-2：爆炸性环境。第29-2部分：气体探测器，伦敦：IEC，2015。
- [4] A. 巴哈多里，石油和化工厂的危险区域分类：降低风险指南，博卡拉顿：泰勒和弗朗西斯集团，2014年。
- [5] 一般监测器，“可燃气体检测的基础”。可用性：<http://s7d9.scene7.com/is/content/minesafetyappliances/Combustible%20Gas%20Detection%20White%20Paper>。[访问2020年6月2日]。
- [6] U.S. 食品和药物管理局，“良好制造规范(GMP)指南的化妆品/检查清单”，[在线]。可用性：<https://www.fda.gov/cosmetics/cosmetics-guidance-documents/good-manufacturing-practice-gmp-指导方针.检查表.清单.化妆品>。[已于2021年1月20日通过]。
- [7] 地下天气，“沃基根，L天气历史”，2019年5月3日。[在线]。可用性：<https://www.wunderground.com/history/daily/us/il/waukegan/KUGN/date/2019-5-3>。[2021年4月29日]。
- [8] 化学过程安全中心(CCPs)， “化学反应性工作表”，2019年7月2日。[在线]。可用：<https://www.aiche.org/ccps/resources/chemical-reactivity-worksheet>。[2020年10月15日]。
- [9] CCPS和美国化学工程师学会(AIChE)，活性材料安全储存和处理指南，霍博肯，新泽西州：威廉&Sons，1995。
- [10] A. Ness和R. 吉布森，罗姆和哈斯，《在小容器中处理化学物质》，美国化学工程师学会2005年春季全国会议，第39届年度损失预防研讨会，亚特兰大，2005年。
- [11] 化学过程安全中心/AIChE，分批反应系统的过程安全指南，纽约：美国化学工程师学会，1999年。
- [12] 塞格曼，B，“在批量收费中解决过程安全挑战”，在AIChE第13届全球过程安全大会，圣安东尼奥，2017年。
- [13] 道康宁，“含聚硅氢化硅的安全处理”，2018年。[在线]。可用的：<https://www.dow.com/content/dam/dcc/documents/en-us/tech-art/24/24-07/24-711-01-safe-handling-of-sih.pdf?iframe=true>。[访问2020年9月10日]。
- [14] D. 诺兰，《石油、天然气、化学及相关设施的消防与爆炸工程原理手册》（第4版），休斯顿：海湾专业出版社，2018年。
- [15] Z. Yunusa, N. 哈米顿, A. Kaiser和Z. Awang, “气体传感器：一个回顾，传感器和传感器”，2014。[在线]。可用性：<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.434.3310&rep=rep1&type=pdf>。[2020年7月8日]。
- [16] CCPS，内在更安全的化学过程：一个生命周期的方法，第二版，纽约，纽约：CCPS，2009。
- [17] 化学过程安全中心/美国化学工程师学会，操作行为和操作学科-为了改善工业行业的工艺安全，新泽西州：约翰·威利父子公司，2011年。
- [18] CCPS，基于风险的过程安全指南，霍博肯，新泽西州：乔恩·威利父子公司，2007年。
- [19] CCPS，管理化学反应性危害的基本实践，纽约：AIChE，2003。
- [20] U.S. 疾病控制与预防中心，国家职业安全与健康研究所(NIOSH)， “NIOSH化学危害口袋指南”，[在线]。可用性：<https://www.cdc.gov/niosh/npg/default.html>。[2020年10月15日]。
- [21] 2019年10月25日，美国劳工部职业安全与健康管理局，美国劳工部在伊利诺斯州工厂爆炸4人死亡后对AB特种硅胶罚款1591176美元。[在线]。可用性：<https://www.osha.gov/news/newsreleases/region5/10252019>。[2021年9月13日]。

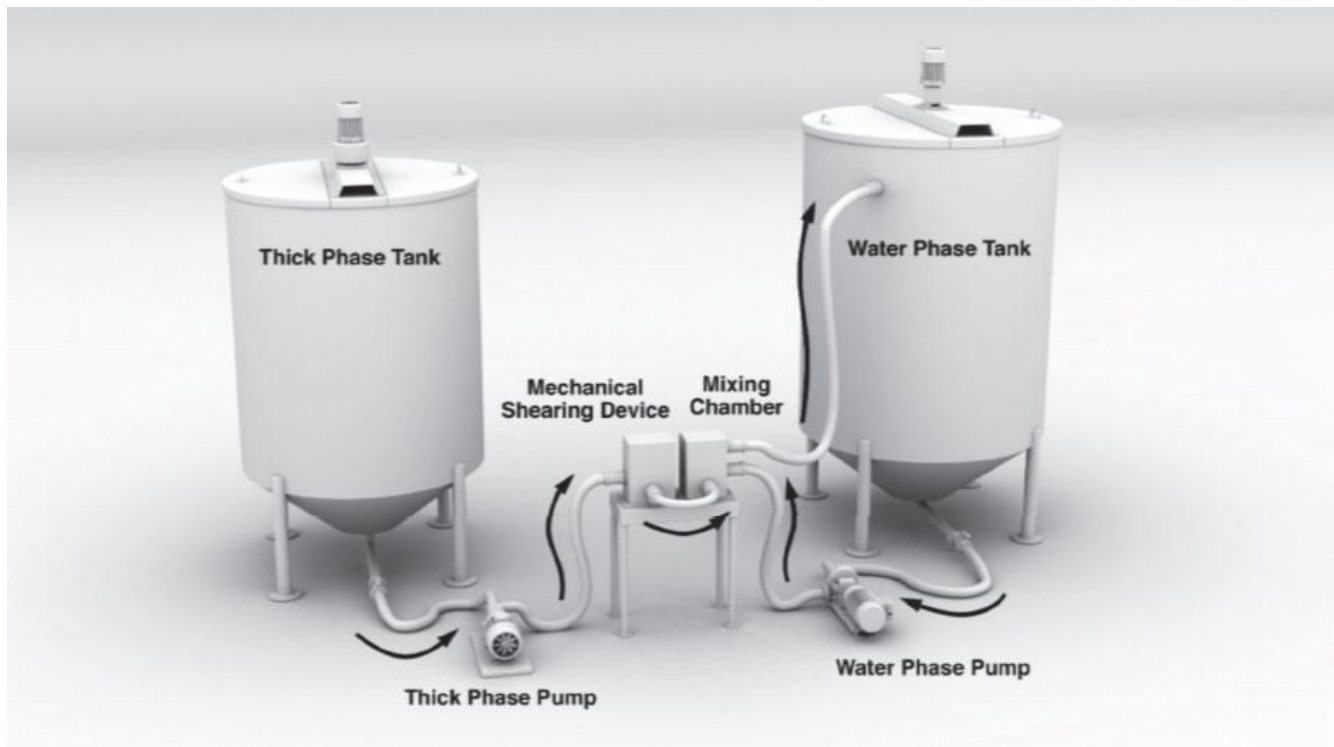
- [22] 美国劳工部职业安全与健康管理局, “引用和通知编号: 1398632”, 2019年10月24日。[在线]。可用性: <https://www.dol.gov/sites/dolgov/files/OPA/newsreleases/2019/10/osh20191849.pdf>. [2021年9月13日]。
- [23] U. S. 职业安全与健康管理局 (OSHA), 《过程安全管理》(信息小册子)。OSHA3132, 2000。[在线]。可用性: <https://www.osha.gov/Publications/osh20191849.pdf>. [访问2024年11月]。
- [24] U. S. 化学安全与危害调查委员会 (CSB), “危害调查: 改进反应性危害管理”。2001年第01月H号报告, “2002年”。[在线]。可用性: <https://www.csb.gov/improving-reactive-hazard-management/>. [2021年2月5日]。
- [25] CSB, “建议: 改善反应性危害管理 (24项建议)”, “在线”。可用性: https://www.csb.gov/recommendations/?F_InvestigationId=3553. [2020年10月23日]。
- [26] CSB, “第一化学公司。‘反应性化学爆炸’”, 2003年10月15日。[在线]。可用性: <https://www.csb.gov/first-chemical-companys-reactive-chemical-explosion/>. [已于2020年10月23日通过]。
- [27] CSB, T2实验室公司。‘反应性化学爆炸’, 2009年9月15日。[在线]。可用性: <https://www.csb.gov/t2-laboratories-inc-reactive-chemical-explosion/>. [已于2020年10月23日通过]。
- [28] CSB, “一氧化二氮爆炸-空气气体 (液化空气)”, 2017年4月20日。[在线]。可用性: <https://www.csb.gov/airgas-facility-lethal-explosion/>. [已于2020年12月2日通过]。
- [29] U. S. 化学安全委员会, “在化学卸载操作中防止无意混合的关键教训”, 2018年1月3日。[在线]。可用性: <https://www.csb.gov/mgpi-processing-inc-toxic-chemical-release/>. [2020年11月13日]。
- [30] CSB, “米德兰资源恢复爆炸”, 2019年12月17日。[在线]。可用的: <https://www.csb.gov/midland-resource-recovery-explosion/>. [已于2020年10月23日通过]。
- [31] OSHA, “引用和处罚通知, 检查号1398632”, 2019年10月24日。[在线]。可用的: <https://www.dol.gov/sites/dolgov/files/OPA/newsreleases/2019/10/osh20191849.pdf>. [2020年11月16日]。
- [32] OSHA, “信息请求 (OSHA-2013-0020)”, 2013年12月9日。[在线]。可用性: <https://www.regulations.gov/document?D=OSHA-2013-0020-0001>. [2020年11月16日]。
- [33] U. S. 环境保护署 (EPA), “信息请求 (文件2014-18037)”, 2014年7月31日。[在线]。可用性: <https://www.federalregister.gov/documents/2014/07/31/2014-18037/accidental-release-prevention-requirements-risk-management-programs-under-the-clean-air-act-section>. [已于2020年11月16日通过]。
- [34] R. Moure-Eraso, CSB对摘要号的信。OSHA-2013-0020, 2014年3月31日。[在线]。可用: https://www.csb.gov/assets/1/6/csb_rficomments1.pdf. [2020年11月16日]。
- [35] R. Moure-Eraso, “CSB对摘要号的回应。EPA-总部-OEM-2014-0328”, 2014年10月29日。[在线]。可用性: https://www.csb.gov/assets/1/6/epa_rfi2.pdf. [2020年11月16日]。
- [36] E. 《硅酮的化学导论》。
- [37] 凝胶, “(25-35%甲基氢硅氧烷)-二甲基硅氧烷共聚物, 三甲基硅氧烷末端, 可降低挥发性, 25-35cSt”, [在线]。可用性: <https://www.gelest.com/product/HMS-301R/>. [访问2020年9月10日]。
- [38] U. S. 化学安全委员会, “董事会命令22: 建议计划”, [在线]。可用: https://www.csb.gov/assets/record/csb_board_order_022_final_20161.pdf.
- [39] U. S. 化学安全委员会 (USCSB), “董事会命令40号: 调查计划”, [在线]。可用性: https://www.csb.gov/assets/record/board_order_040_approved_2_14_17.pdf.
- [40] D. “乳液: 概述”, 通过宏观和微乳液合成, 波士顿, 施普林格, 2003年, 页。1。
- [41] W. Bridges和T. Clark, “LOPA与人类可靠性-人类错误与人类ip1 (更新)”, 美国化学工程师学会, 2011年春季会议, 7届全球过程安全大会, 2011年, 芝加哥。
- [42] 美国劳工部职业安全与健康管理局, “严重违反者执行计划 (SVEP) 指令: CPL02-00-149”, 2010年6月8日。[在线]。可用性: <https://www.osha.gov/enforcement/directives/cpl-02-00-149>. [已于2021年9月13日通过]。

附录A-EM652工艺操作

图A-1是说明用于制造EM652的AB专业设备的工艺示意图。

添加到厚相罐中的第一个原料是XL10。在添加多个XL10鼓后，操作人员启动搅拌器。随后，加入更多的成分并混合到厚相罐中。然后，操作员必须目视观察罐中的材料，以确定该过程是否准备好继续进行下一步。当厚相罐运行时，水被添加到水相罐中。当这个过程在厚相罐中完成时，产品将从液体变成坚硬的硬凝胶。同时，水相罐中的水通过一个混合室循环。

硬凝胶将从厚相罐中被泵送到一个机械剪切装置中。这种材料通过机械剪切装置加工，与水相罐的水进入混合室，在产品中产生正确的一致性，就像牛奶一样。然后将混合室中的材料注入水相罐。当产品处于水阶段时，AB专业员工进行了几次测试，以确保产品质量。这些测试是由一个QA化学家进行的。根据这些分析测试的结果，AB专业员工可能会调整pH，将产品纳入规格。一旦确定产品在规格范围内，操作人员就会被批准进行包装。最终产品打包后，操作员或主管将在验证批票文档的完整性，然后将其移交进行管理处理。

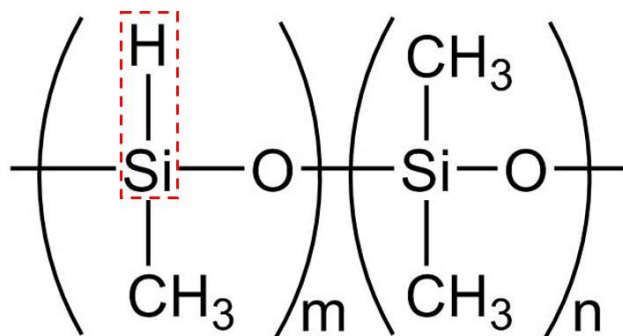


图A-1。EM652批量工艺设备的工艺示意图。（信用：CSB）

附录B：制氢量的计算

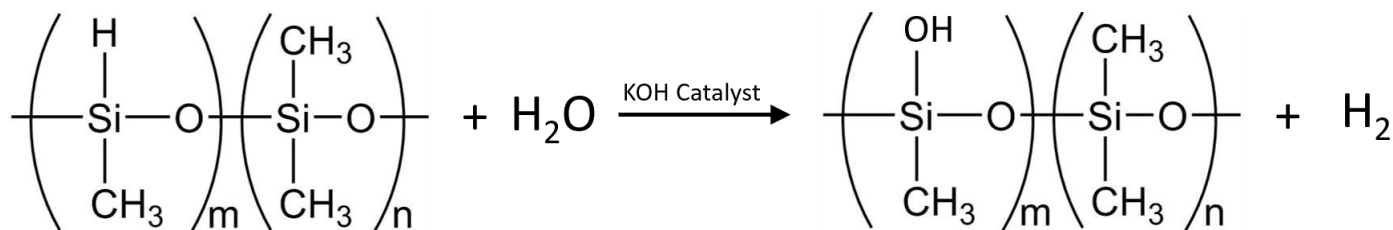
化学反应性试验(附录C)发现，XL10、TD6/12混合物和水中10%氢氧化钾溶液（10%氢氧化钾）产生可燃气体-氢和发泡，这与事件发生当天的目击者观察结果一致。csb委托的爆炸分析(附录D)发现，含有41-42磅氢气的可燃气体云的点火可能产生了在AB专业设施观察到的爆炸损伤。本附录检查了XL10、10%氢氧化钾溶液和TD6/12Blend之间的反应，并计算了事故发生时乳剂区域中这些化学物质的数量可能产生的理论最大氢量。

XL10是一种甲基氢五苯氧烷二甲基硅氧烷共聚物。该分子的结构具有重复的甲基氢苯硅氧烷和二甲基硅氧烷单元，如图B-1所示，突出了氢化硅(SiH)键。共聚物中的SiH键与碱基和水[13]等各种化学物质具有“极端的化学反应性”。



图B-1。甲基氢透苯硅氧烷二甲基硅氧烷共聚物(AB特种硅酮产品，商业上称为XL10)的结构。(学分：Gelest [37]，由CSB进行修改)

AB专业公司使用的氢氧化钾溶液中含有10%的氢氧化钾和90%的水。当水碱10%氢氧化钾与SiH键分子接触时，氢氧化钾催化SiH和水之间的反应，产生氢[36，p. 6]。该反应如图B-2所示。



图B-2。在氢氧化钾催化剂存在下，SiH键分子与水之间的反应。(信用证：CSB，基于Gelest[37]的图片)

理论制氢量计算

本节详细介绍了CSB为确定使用AB专业事件时涉及XL10、10%氢氧化钾溶液和TD6/12Blend的反应可产生的最大氢量而使用的计算量。

定义条件	数量	根源
生产容器中XL10的重量	3,348lb	事故后发现的EM652批票和XL10鼓（一个空，一个部分满）表明，所有所需的XL10都已充电到批处理容器中。
生产容器中TD6/12混合物的重量	4681b	EM652批票和见证声明，说明操作员处于EM652生产的第一步（TD6/12混合充电是第二步）。TD6/12混合手提袋被火灾损坏，无法确认该批产品中使用的数量。
乳剂区10%氢氧化钾溶液的重量	3961b	基于第一批库存和氢氧化钾使用情况的CSB计算
TD6/12混合物中的含水量	10wt% (avg)	TD6/12混合信息表
XL10中的SiH内容	7.55 ———— (avg) 10	AB针对XL10的专业产品信息
摩尔H ₂ 每年生产 摩尔SiH反应	1 ———— 1 2	反应情况如图B-2所示
摩尔H ₂ 每年生产 摩尔水反应	1 ———— 1 2 2	反应情况如图B-2所示
分子量H ₂	2.016	已知
分子量H ₂ O	18.02	已知

测定XL10量可产生的最大氢气量

$$\begin{aligned}
 & 3,348 \quad 453.59 \quad 10 \quad 7.55 \quad 1 \quad 1 \quad 2.016 \\
 & 10 * \frac{453.59}{10} * \frac{7.55}{1,000} * \frac{1}{1} * \frac{1}{1} * \frac{2.016}{1} \\
 & 1 \quad 10 \quad 1,000 \quad 1 \\
 & * \frac{1}{453.59} \\
 & 2 \\
 & =50.961\text{bs H}_2
 \end{aligned}$$

测定含水量所能产生的最大氢气量

批量容器中最大水量的测定

(396

* .90)+(468

6/12 * .10)=403.21b H₂O测定水产生的最大氢量

$$\begin{aligned}
 & 403.2 \quad 453.59 \quad 1 \quad 2.016 \quad 1 \\
 & * \frac{453.59}{18.02} * \frac{1}{1} * \frac{2.016}{1} * \frac{1}{1} \\
 & 2 \quad 2 \quad 1 \quad 1 \quad 2 \quad 453.59 \\
 & 18.02 \quad 2 \quad 2 \quad 2 \\
 & =45.111\text{bs H}_2
 \end{aligned}$$

结论

如上所示，含水量是由氢氧化钾催化的SiH与水反应的生产容器中的限制反应物。容器的含量理论上可以产生大约45磅的氢。这支持了爆炸分析(附录D)，该分析确定了含有约41-42磅氢气的可燃气体云可能导致观察到的爆炸损伤。

附录C-化学反应性实验和 结果

2019年5月3日，EM652通过化学反应实验来帮助确定在生产过程中是否意外添加了一种物质。以下是化学反应性实验的结果。

化学反应性实验

目标

EM652是在2019年5月3日之前制造，没有受事件发生当天观察到的影响（发泡、雾、热等）。[…有一种假设是，2019年5月3日，在生产过程中意外添加了一种物质（或混合），这导致了氢气的快速生成。为了进一步评估这一假设，我们进行了材料反应性试验。根据对ABSS员工的采访、位于[生产]地点的已知材料、照片和无人机镜头、XL10在某些情况下的已知行为以及制造EM652本身的程序，我们得出结论，有三种潜在的试剂可能导致了这一事件：

- 10%氢氧化钾（氢氧化钾）
- 水中85%磷酸（磷酸）
- 冰川乙酸(HAc)

[该公司的]测试的重点是在EM652生产过程的不同阶段引入这三种材料。总之，生产的第一步…EM652包括：

1. 在批量油箱中加入XL10和TD6/12，混合30分钟
2. 混合水、Pe1Alc738和冰醋酸，加入[批次罐，继续混合
3. 加入137硅烷，继续混合

所有的测试都是在小规模内进行的，使用最多100毫升(≈98g)的XL10材料，并根据批次表中的比例相应地调整所有其他试剂的数量。最初的反应性试验包括将XL10与水、磷酸和氢氧化钾混合。进一步的测试包括添加每种材料的数量等于预期添加到批的冰醋酸的数量，以及添加它的步骤（如上列出的步骤1或步骤2中）。^a一旦确定了可能引发暴力反应的试剂，就会进行进一步的测试，以了解添加的必要数量和时间。

^a请注意，这三个步骤并不反映EM652批处理表中的编号步骤。

实验方法

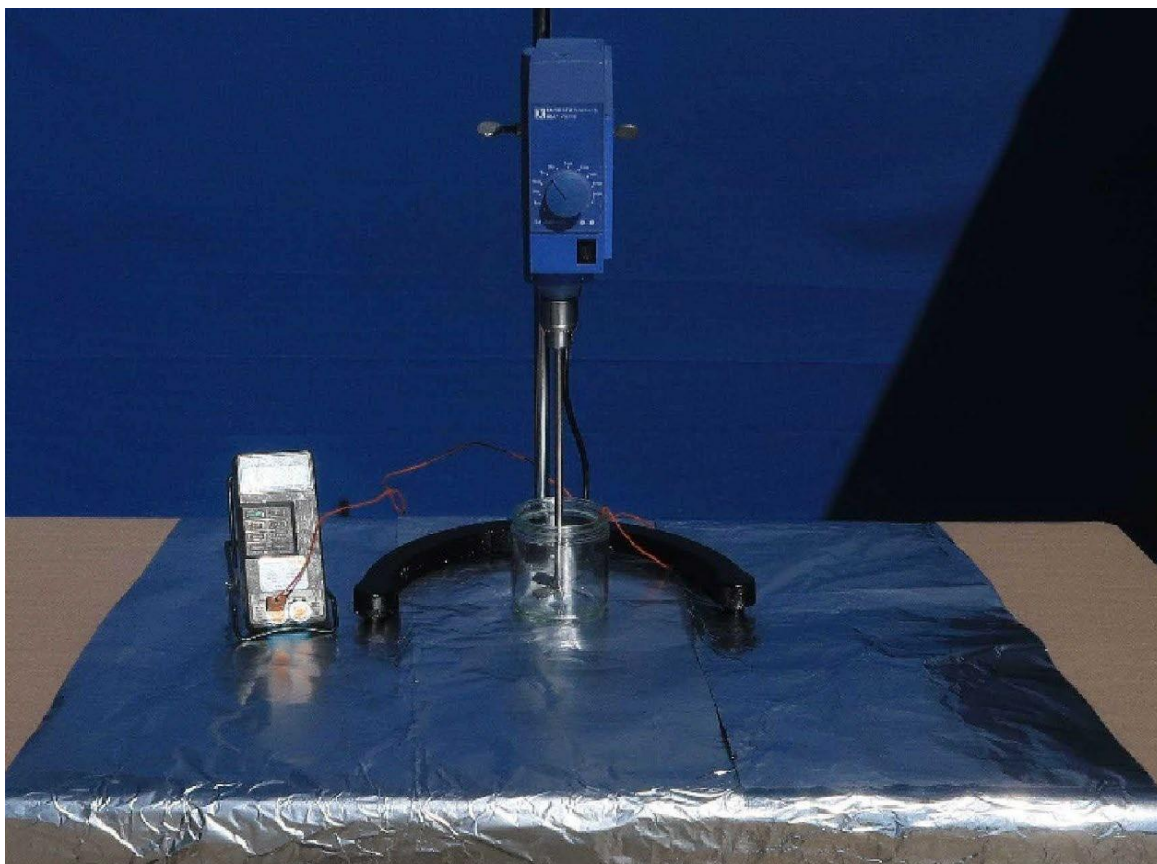
使用了三种独特的实验设置：一个开放的设置(图C1)和一个封闭的系统设置，无论是否使用流量计(分别是图C2和图C3)。测试首先是在开放系统中进行的，以评估暴力反应的可能性。然后，它们在其中一个封闭的系统中运行。使用XL10的初始测试仅在封闭设置中运行。

在开放系统中，使用了一个500毫升的玻璃罐。使用IKA EURO-STPBS1 架空混合器以每分钟800转的速度加入并混合试剂。使用插入到反应混合物中的热电偶来测量温度。这项工作是在户外进行的。

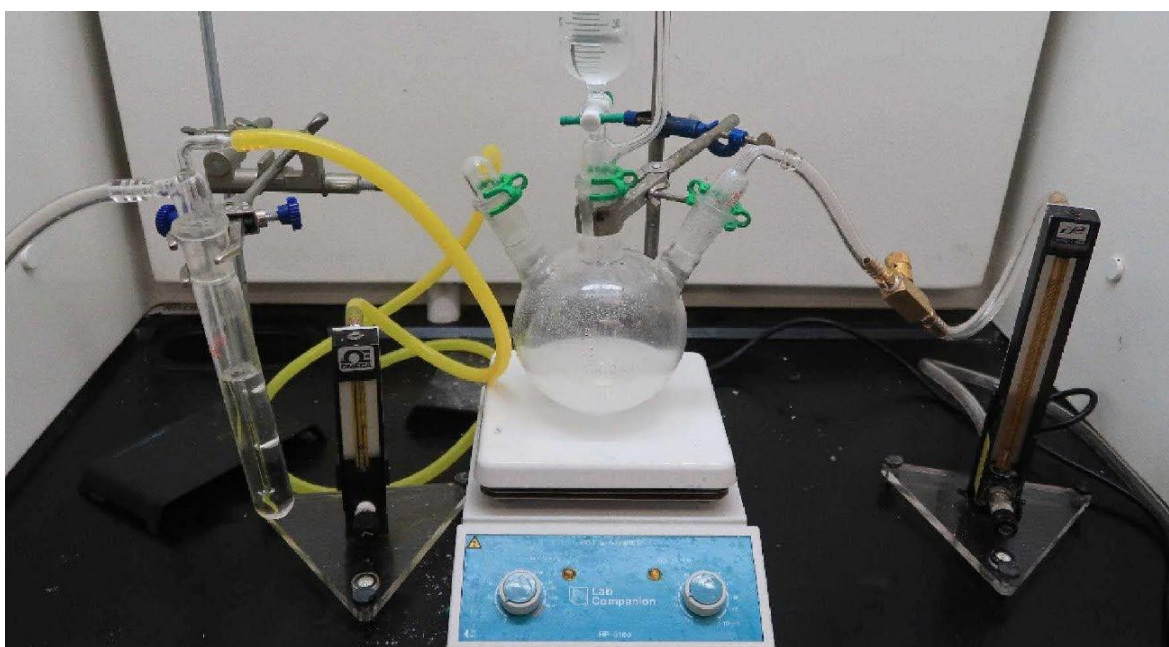
封闭系统设置采用了一个1000毫升，3颈圆底瓶，24/40磨玻璃接头。将XL10和TD6/12混合物直接加入到烧瓶中，该过程后期的所有试剂均通过添加漏斗加入。一些定量测试是在流动氮(N_2)气体下进行的，以在烧瓶内提供惰性气氛。该反应产生的氮气和任何气体都要通过每分钟25至250毫升的流量计(ml/min)^a来表示气体产生的一般速率。从流量计，气体通过液体“起泡器”，以提供气体生成速率的视觉指示。此设置如图C2所示。在非定量的封闭系统设置中，只使用了一个液体的“起泡器”；没有使用流量计和氮气净化器(图C3)。在这两种封闭的系统设置中，使用蛋形磁性搅拌棒以每分钟800转的速度连续搅拌反应混合物。

最初的XL10反应性研究(10%氢氧化钾，85%磷酸，冰乙酸)根据反应材料和相对于XL10的体积(如H3PO4-0.2对应100ml XL10和20ml 85%磷酸)进行标记。随后的实验根据潜在的反应物质和添加的步骤进行标记(例如，TD-HAc对应于引入TD6/12 Blend后添加冰醋酸)。“o”名称表示在开放系统中进行的测试(即o-TD-KOH表示在开放系统中添加TD6/12 Blend后添加10%的氢氧化钾)。

^a使用的流量计是欧米茄FLDA3224C。



图C1。开放式系统实验设置。（信用：起重机）



图C2。闭气系统实验装置-带有氮气和流量计。（信用：起重机）



图C3。封闭的系统实验装置-不含氮气和流量计。（信用：起重机）

进行的测试包括：

- 典型的Andisil®EM652配方，作为控制（封闭设置，无流量）
- 安地西尔®XL10反应性研究（封闭设置，带流量）
 - 100毫升XL10与100毫升水混合
 - 100mlXL10与5、10、20和50ml10%氢氧化钾混合
 - 100mlXL10混合20、50和100ml、85%磷酸
- Andisil®EM652配方，添加意外反应材料（打开和关闭设置，流量）^a
 - 98gXL10与13.4gTD6/12混合物混合30分钟，然后直接注射1.4g10%氢氧化钾、85%磷酸或冰乙酸

^a这些测试要么在观察到显著的气体生成后停止，要么直到添加137个硅烷。在下一步添加之前，这个过程的每个步骤都被允许反应30分钟。

- 98gXL10与13.4gTD6/12混合30分钟，然后注射4.2gPe1A1c738B、26.3g水和1.4g10%氢氧化钾、85%磷酸或冰醋酸混合
- 稀释后的10%氢氧化钾溶液 (pH依赖性)
- 激发反应所需的最低用量为10%的氢氧化钾溶液
- 10%氢氧化钾添加时间安二醇

®EM652配方化学反应试验结果

我们进行了一个小规模的实验，其中遵循了Andisil®EM652批处理片的[第一]部分(即通过添加Andisil®137硅烷)。实验在一个没有氮气流动的封闭系统中进行，如图C3所示。实验结果表明，没有明显的温度升高（除了由于一些热量的混合引起的几度），也没有观察到气体的产生。

安地西尔®XL10反应性研究

XL10和水

当XL10直接与等量的水混合时，观察到的反应很少。所产生的气体流量从未超过所使用的流量计的下限(25ml/min)，并且仅在测试的前大约三分钟内观察到通过气泡计的冒泡非常缓慢。

XL10和磷酸

将XL10与85%磷酸（磷酸）直接混合，可产生少量气体。在每次测试开始时，都没有可观察到的气体产生。气体产生的最终流量见表C-

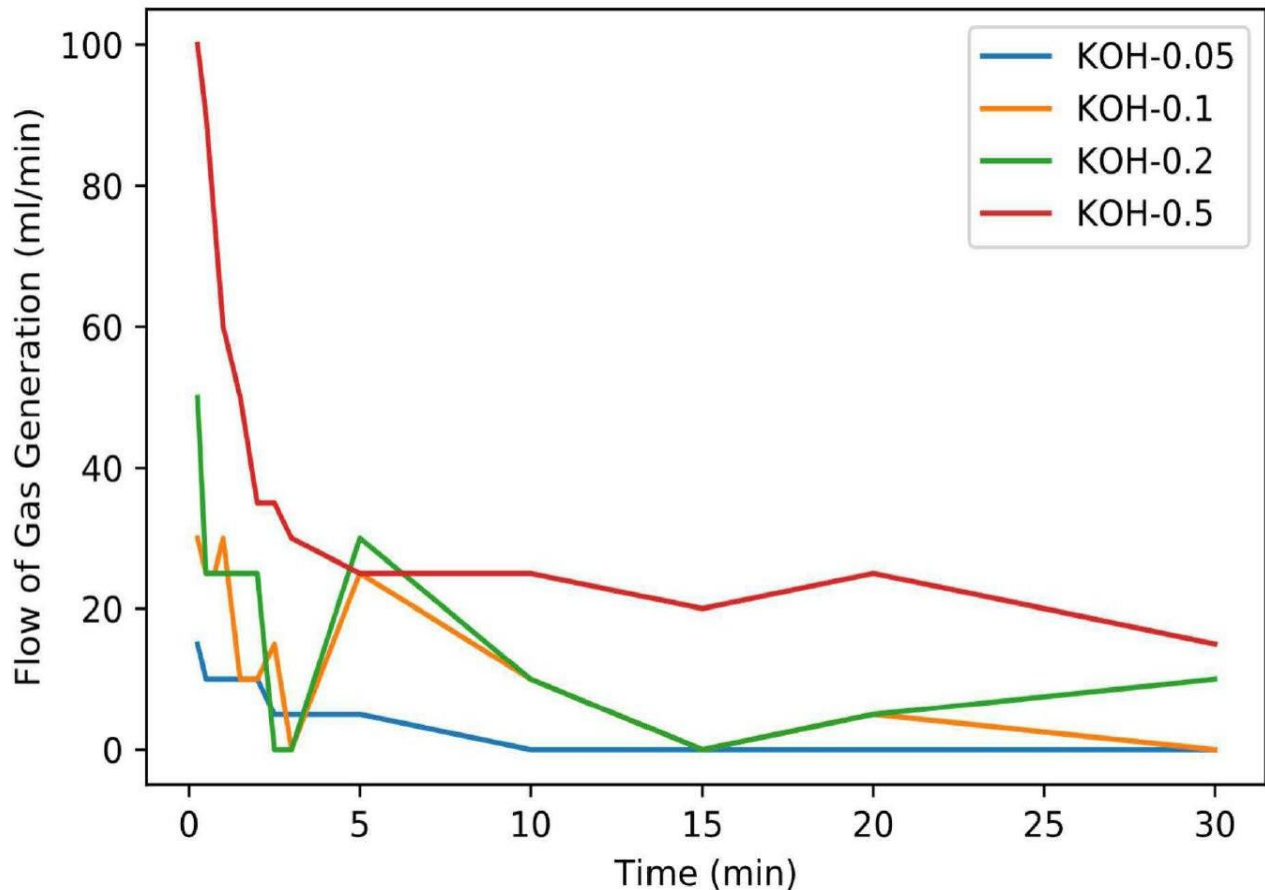
1. 使用XL10总体积的20%（20毫升），磷酸溶液似乎不会引起任何气体的产生。使用50%和100%，气体产生的流量在整个测试过程中逐渐增加，直到达到表C1中的速率。产生的气体流速取决于XL10中磷酸的体积百分比，并随着时间的推移而发展。

表C1. XL10与不同量H混合的最终流量 (ml/min) $_3\text{PO}_4$

XL10的体积	体积85% H_3PO_4	天然气产生的最终流量
100ml	20ml	0ml/min
100ml	50ml	25ml/min
100ml	100ml	50ml/min

XL10和10%氢氧化钾

当XL10与10%的氢氧化钾直接混合时，则有不同的趋势。对于所有10%氢氧化钾与XL10混合的体积，在实验开始时，在加入10%氢氧化钾溶液后不久，气体生成速率最高，并随着时间的推移而减少，如图C4所示。将不同体积的10%氢氧化钾与XL10混合产生的气体流量随时间的变化。（信用：起重机）。当将100ml XL10与50ml 10%氢氧化钾(KOH-0.5)混合时，气体生成量最高，并随着氢氧化钾体积的减少而减小。



图C4。将不同体积的10%氢氧化钾与XL10混合产生的气体流量随时间的变化。（信用：起重机）

EM652添加研究

表C2总结了开放系统中三种潜在反应材料的测试结果。在XL10和TD6/12混合后加入后，只有10%的氢氧化钾产生了可观察到的气体生成反应。在本实验中，XL10和TD6/12[Blend]的比例与EM652批次表上的相同；约7.5比1, 10%氢氧化钾的添加量约相当于48磅。图C5显示了o-TD-KOH在不同点的照片。在加入氢氧化钾前5秒，XL10和TD6/12混合物混合物呈乳白色，测量温度为95.6° F (图C5a)。加入氢氧化钾20秒后(图C5b)，混合物转动

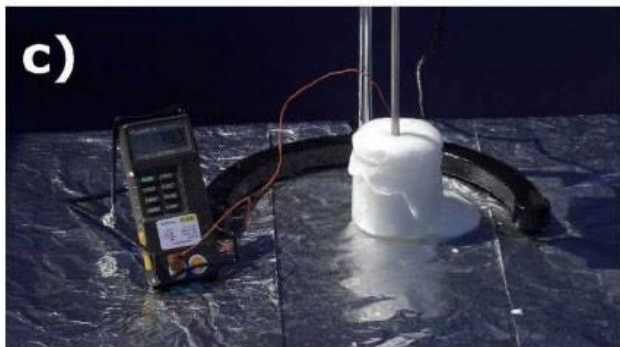
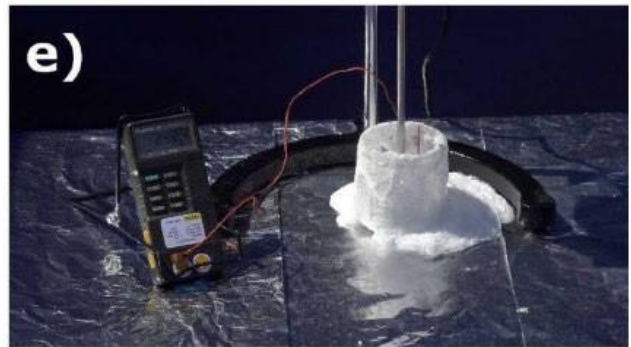
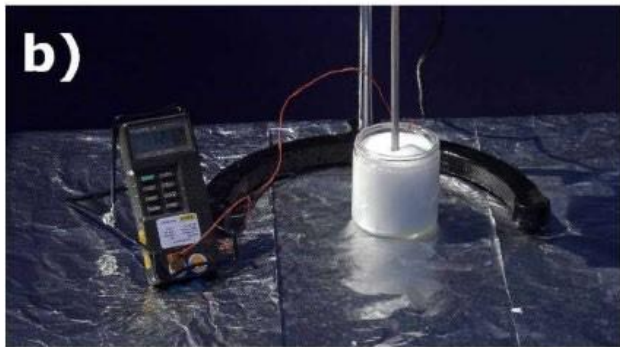
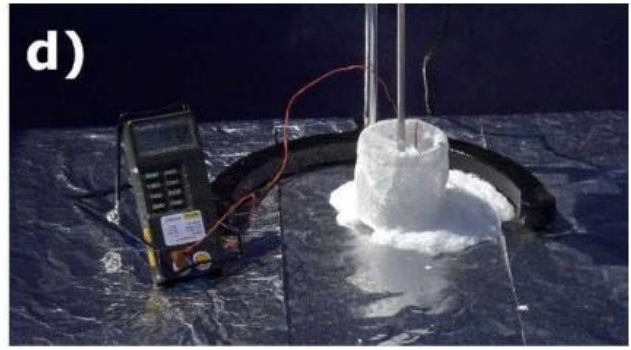
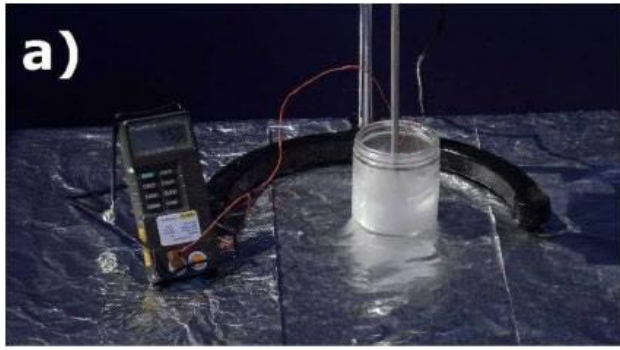
白色和泡沫，温度上升到121.2° 华氏度。可以看到一个巨大的泡沫，就在右边

矢状面。在加入氢氧化钾25秒后(图C5c)，混合物溢出容器，温度进一步升高到138.0° F。五秒钟后(图C5d)，泡沫完全消散，混合物凝固，这似乎是聚硅氧烷种类的快速聚合。测量温度为161.2° 华氏度。加入氢氧化钾50秒后(图C5e)，温度进一步升高到242.4° F。在o-TD-KOHa中也观察到了类似的结果^a关于反应过程的时间和温度。

表C2。在开放实验装置中，在EM652生产过程的不同阶段引入污染物的可观察到的气体产生

试验	代理	可观测气体的生成
o-TD-HAc	XL10、TD6/12混合，醋酸，[Pe1Alc738B+水]，137硅烷	没有
o-PA-HAc	XL10，TD6/12混合物，[Pe1Alc738B+Water+醋酸]，137硅烷	没有
o-TD-H ₃ po ₄	XL10，TD6/12混合物，85%磷酸，[Pe1Alc738B+水]，137硅烷	没有
o-PA-H ₃ po ₄	XL10，TD6/12混合物，[Pe1Alc738B+水+85%磷酸英寸水]，137硅烷	没有
o-TD-KOH	XL10，TD6/12混料，10%氢氧化钾	赞成者
o-TD-KOHa	XL10，TD6/12混料，10%氢氧化钾	赞成者
o-PA-KOH	XL10，TD6/12混合物，[Pe1Alc738B+Water+10%氢氧化钾]，137硅烷	没有
o-PA-KOHa	XL10，TD6/12混合物，[Pe1Alc738B+Water+10%氢氧化钾]，137硅烷	没有

^a注：“a”的名称表示一个重复的实验。



图C5。o-TD-KOH测试a)添加氢氧化钾前5秒和b)20c)25d)30和e)添加氢氧化钾到XL10和TD6/12B1end后50秒的照片。（信用：起重机）

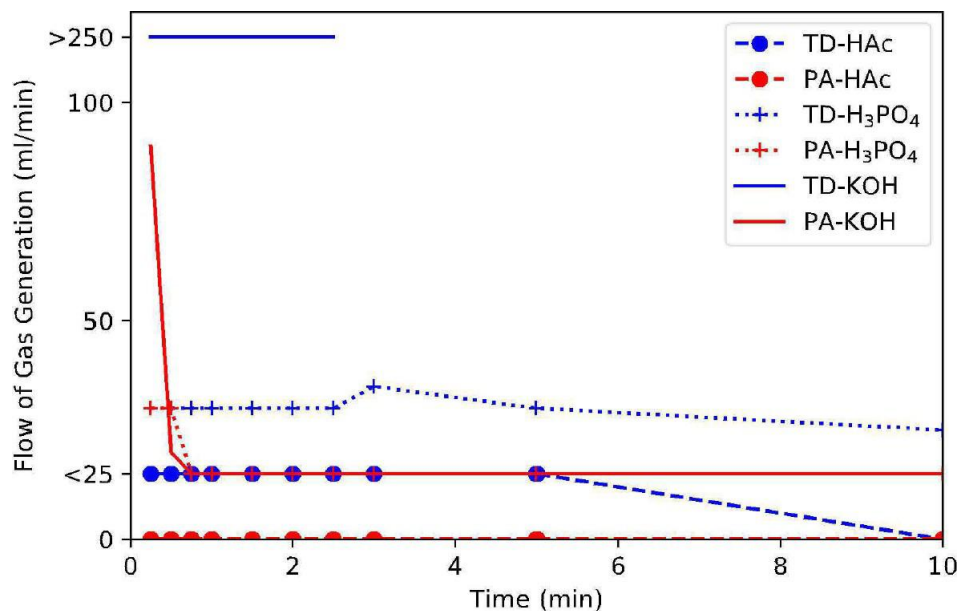
为了测试所产生的气体是否为氢气，在oTD-KOHa测试中收集了钴管测量值。钴管中一种固体物质，该物质选择性地与试图被检测到的气体发生化学反应。固体物质会根据气体的浓度而改变颜色。使用对氢气敏感的检测范围为0.2至2.0体积%的试管。^a在氢气存在的情况下，固体物质从绿色变成绿松绿色。用于此测量的钴管和用于比较的未使用的钴管如图C6所示。沿着管的整个长度可以清楚地看到绿松石色，这意味着在测量点，空气中的氢大于或等于2.0体积%。

^a钴机部件#8101511。



图C6。用于确认o-TD-KOHa试验（以上）和密封、未使用的氢气干燥管（下文）。（信用：起重机）

这些测试在封闭设置中重复这些测试，同时收集流量数据。每次试验前10分钟的气体产生流量如图C7所示。气体生成在TDKOH测试是如此之快，它立即超过了流量计的最大容量，伴随着剧烈的起泡器，和一个明显的加热，证明似乎是瓶的蒸发和凝结水的侧面(图C8)。这种快速的气体和热的产生与在开放实验装置中进行的等效测试相一致。气体的产生速度非常快，以至于在测试开始3分钟前，其中一个接头从烧瓶里冒了出来。



图C7。每次试验在前10分钟内产生的气体流量。（信用：起重机）



图C8。TD-KOH测试前几秒钟接头由于大量气体产生。（信用：起重机）

除TD-KOH外，PA-KOH的初始流量高于其他所有试验，但流量迅速下降到小于25ml/min。观察到一个缓慢的、一致的冒泡，因此可以得出流量大于0ml/min的结论。两种磷酸测试都显示相对缓慢但可测量的气体产生流量，约为30ml/min。TD-H₃PO₄的流量持续存在，但PAH₃PO₄的流量下降。用冰醋酸进行的试验在整个试验期间测量到非常低或没有流量。

通过封闭系统实验，可以观察到两个主要的趋势。产生的气体的相对流量随着潜在反应材料的强度的增加而增加，而随着EM652过程的步骤而减小。冰川醋酸(HAc)产生的氢气比磷酸（磷酸）少，而磷酸产生的气体少于10%的氢氧化钾。磷酸是一种比醋酸更强的酸，这意味着它更容易提供一个氢离子(H⁺)，而且更容易打破硅氢键。10%氢氧化钾是一个碱基(pH高于7)，可见XL10的反应性随着pH的增加而增加。随着pH的增加，反应性的增加也可能解释了为什么在Pe1A1c步骤中加入反应物质，而不是直接在TD6/12[Blend]步骤后产生的气体更少。这种关系通过下文表面活性剂研究部分所述。

表面活性剂研究

TD6/12Blend和Pe1A1c738B均作为表面活性剂，提高了非极性相和极性相的混溶性。因此，预计这两种情况都将导致相似的气体产生水平。然而，如上所述，当在Pe1A1c步骤中加入潜在反应材料(HAc，磷酸，氢氧化钾)时，比在TD6/12[Blend]步骤之后加入材料相比，产生的氢气明显更少。假设是在已经含有x110的水箱中添加Pe1A1c738B和水

和TD6/12[Blend]进一步稀释了10%氢氧化钾对整体pH的影响。因此，溶液碱性，导致产氢速率较慢。

用于反应性测试中的10%氢氧化钾溶液的pH值为13.96。另一方面，测定了Pe1A1c738B、水和10%氢氧化钾混合物的pH值为12.80。为了评价上述假设，即降低溶液的pH会降低产氢反应的速率，将10%的氢氧化钾溶液用水稀释，使其pH从13.96降低到12.80。使用稀释的氢氧化钾溶液，重复o-TD-KOH试验(XL10+TD6/12[Blend]，与稀释的氢氧化钾溶液混合)。这种条件混合约30分钟，没有明显的反应，也没有观察到温度的升高。因此，支持了pH影响产氢反应强度的假说。

至少10%氢氧化钾%引用反应

由于将10%氢氧化钾与XL10和TD6/12混合物混合可以产生快速的放热反应并释放氢气，因此进行了一系列测试，以确定产生该反应所需的10%氢氧化钾的最小量。再次使用EM652批次表中相同比例的XL10和TD6/12[Blend]进行测试，随后减少10%的氢氧化钾添加量。每次试验中10%氢氧化钾的添加量减少了一半，直到不再观察到暴力反应。一旦达到无反应点，就进行最后一次测试，其中10%氢氧化钾的添加量是之前两个测试之间的中间点。这些测试的结果见表C3。

表C3。通过在XL10和TD6/12混合物中加入减少10%氢氧化钾的量，观察到Andisil®XL10的分解时间和最高温度。

增加10%氢氧化钾 (磅，缩放) ^a	快速分解的时间 (分钟：秒)	最大温度 (° F)
48	0:30	242
24	0:55	189
12	1:52	178
6	N/A	100
9	1:45	170

用3348磅XL10和468磅TD6/12[混合]触发强烈的放热反应所需的最低10%氢氧化钾量在6到9磅之间，如表C3所示。这是通过视觉和温度得出的结论。虽然一个完整、稳健的动力学研究超出了范围

^a10%的氢氧化钾量是在第二批EM652和3348磅的XL10和468磅的TD6/12[混合]混合生产过程中必须添加的10%的氢氧化钾量。

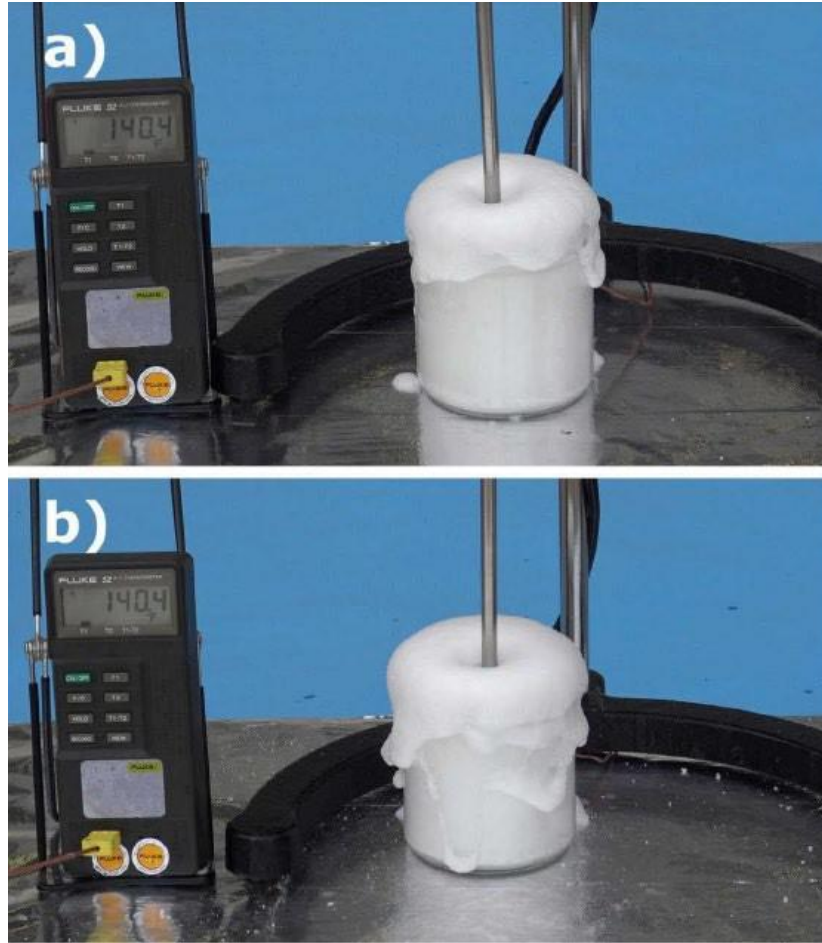
作为本次调查的一部分，所进行的测试确实表明氢氧化钾浓度和反应速率之间存在线性关系。

添加10%氢氧化钾的时间

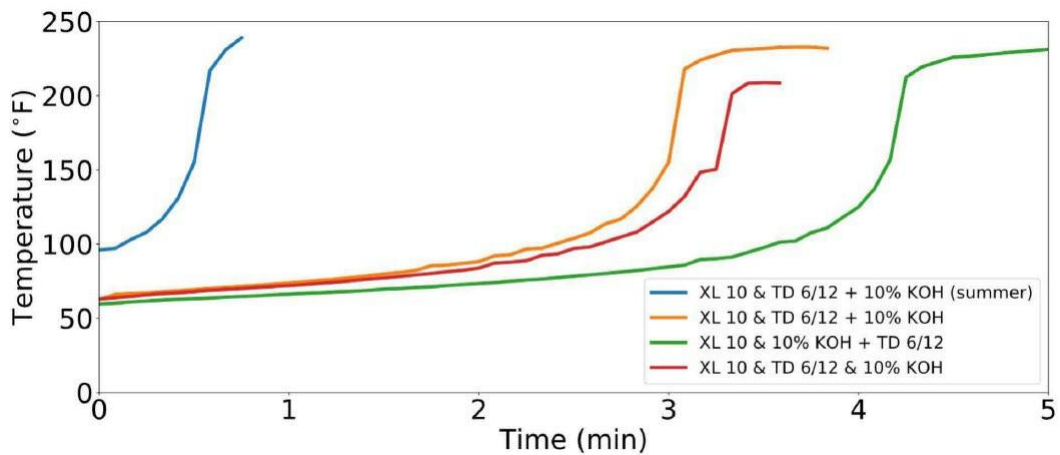
如上所述，当与Andisil®XL10和TD6/12Blend混合时，发现10%的氢氧化钾会引起放热反应，产生热、蒸汽和氢气。我们观察到，它会导致一个发泡的混合物从玻璃罐中溢出(见图C5)。为了评估这三种材料的加入顺序是否对反应有影响，我们还进行了一组开放系统实验。在两个实验中，XL10和TD6/12[Blend]的比例与EM652批次表上的相同；约为7.5比1。10%氢氧化钾的添加量约相当于48磅。

在第一个实验中，将XL10和TD6/12[Blend]混合大约两分钟，然后加入10%的氢氧化钾。在第二个实验中，将XL10和10%的氢氧化钾混合约2分钟，然后加入TD6/12[Blend]。在这两个实验中，混合物开始产生热量，然后产生泡沫，然后溢出玻璃罐(见图C9)。唯一显著的差异是反应开始加速的时间，这是由于实验时环境温度的差异。这组实验是在10月份在户外进行的，当时的环境温度比7月份的第一组实验低约20° 华氏度(11° C)。这导致了反应花费的时间比之前观察到的稍长。结论表明，在添加TD6/12[Blend]前后添加10%的氢氧化钾并不影响反应的性质。

在所有使用XL10、TD6/12[Blend]和10%氢氧化钾的实验中，混合物的温度随着时间的推移而升高。当混合物达到约120° F(49° C)时，反应速率开始显著增加，如图C10所示。蓝线表示在夏季环境温度较高时，将XL10/12和TD6/12的混合物中加入10%氢氧化钾的条件。橙色的线代表了相同的情况，但在秋季环境温度较低时进行。绿色的曲线表示将TD6/12[Blend]添加到XL10和10%氢氧化钾的混合物中。红线表示同时添加的所有三个组件。一旦反应达到大约200~220° F(93~104° C)，温度上升速率开始放慢。这种放慢可以归因于由于XL10的消耗导致的反应完成，泡沫溢出时与热电偶接触的断裂(见图C5d)，要么是两者的结合。



图C9。XL10、TD6/12[Blend]和10%氢氧化钾实验：(a) 10%氢氧化钾加入XL10和TD6/12[混合物]中，(b) TD6/12[混合物]加入XL10和10%氢氧化钾混合物中。（信用：起重机）



图C10。XL10、TD6/12[混合]和10%氢氧化钾实验的温度与时间的关系。（信用：起重机）

来自化学反应性试验的结论

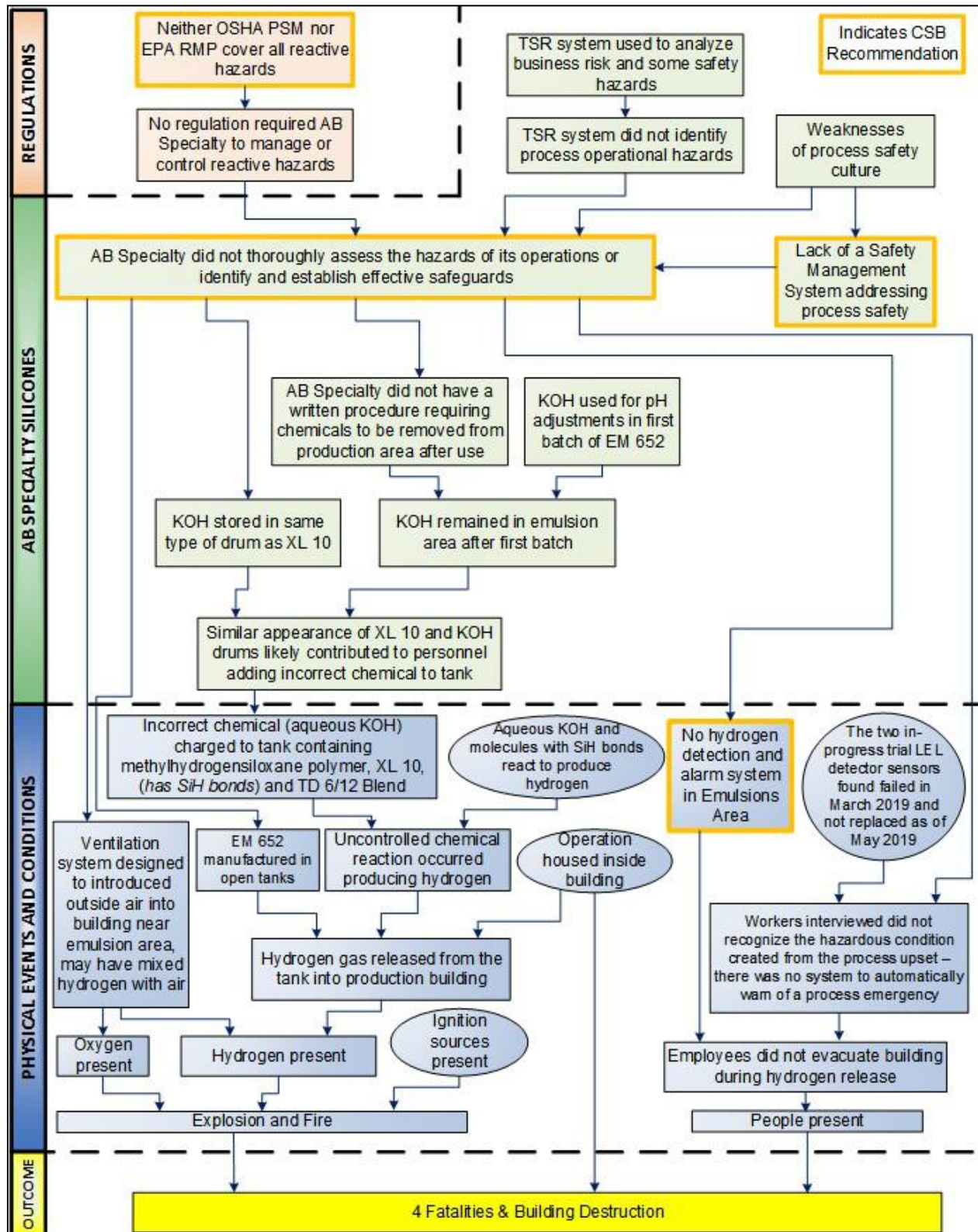
作为本研究的一部分进行的化学反应性试验表明，在EM652生产过程中，10%氢氧化钾是最能在[批罐]中引起剧烈放热反应的反应性材料。它很可能是在添加Pe1A1c738B、水和冰川醋酸之前添加的。如果在TD6/12混合之前或之后添加它，这并不重要。至少需要6到9磅的10%的氢氧化钾来激发反应。

附录D-CSB爆炸分析

参见CSB爆炸分析www.csb.gov在AB专业硅胶调查页面上。

爆炸分析确定，含有约41-42磅氢气的可燃气体云可能会引起观察到的爆炸破坏。

附录E-因果分析 (AcciMap)





U. S. 化学安全与危害调
查
板

美国化学安全与危害调查委员会的成员：

凯瑟琳·a·莱姆斯博
士，董事长兼首席执行
官