

## CSB 经典案例分析—Synthron 公司失控化学反应及蒸汽云爆炸事故

唐彬 天津市居安企业管理咨询有限公司

网站：[www.justsafety.com.cn](http://www.justsafety.com.cn)

电话：13802084672

邮箱：tangbin@justsafety.com.cn

### 摘要

本文结合美国化学品安全与危害调查委员会（CSB）对 Synthron 公司发生的失控化学反应及蒸汽云爆炸事故的调查，详细介绍了失控化学反应及蒸汽云爆炸的背景、过程与后果，并从过程安全管理和技术角度综合分析、总结导致事故的各方面原因，分享 CSB 调查组为预防类似事故发生提出的建议措施。

**关键词：**失控反应、人孔、应急响应、美国化学品安全与危害调查委员会(CSB)

## 1. 概述

2006 年 1 月 31 日，位于北卡罗莱纳州摩根顿市的 Synthron 公司 LLC 工厂发生一起失控化学反应及蒸汽云爆炸事故，造成 1 名员工死亡，14 名员工受伤（2 人重伤）。

该工厂通过在 1,500 加仑的反应器中聚合丙烯酸单体生产各种粉末涂料和油漆添加剂。事故当时，该公司收到一份订单，其订购量略高于正常配方所能生产的量。厂长按照比例加大配方用量以获得订单所需的聚合物，并将所需的所有其他单体添加到反应器的初始原料中，造成反应堆反应后能量释放速度提高了一倍以上，进而超过反应堆冷凝器的冷却能力，进而导致反应失控。

反应堆压力迅速上升，溶剂蒸汽从反应堆的人孔排出，在建筑内部形成易燃的蒸汽云，遇到点火源发生火灾爆炸，造成火灾人员伤亡、厂区设备建筑损害严重。



**图 1 事故现场**

生产部门在事故发生的前一天开始准备了 6,080 磅的丙烯酸聚合物批料，比通常单批生产的原料多出约 12%。工厂负责人确定好所需的溶剂、单体和引发剂的量，然后，日班操作工人将所有的溶剂混合，并用其中的一部分制备引发剂溶液，余下的加入到 1500 加仑的反应器。第二班操作员根据书面说明，将一部分单体添加到反应器中，其余部分保留以备后用。

1 月 31 日上午，日班操作人员向反应器夹套内添加了蒸汽，以将反应器温度加热到指定的温度后，然后将蒸汽关掉。最后一步，由高级操作工，将引发剂溶液泵入到反应器中开始反应。他通过冷凝器观察镜看到冷凝溶剂流入，并对反应速率进行监测。尽管在刚开始时，反应没有达到他预期的剧烈，但冷凝溶剂流量随之增加也在正常范围之内。几分钟后，他听到一声嘶嘶巨响，并看到蒸汽从反应器的人孔排放出来，刺激性气体将他驱逐出建筑物，另外三名员工也撤离出大楼。之后，该名操作员带上呼吸器重新进入楼内，以向反应器夹套提供紧急冷却水，但他在完全撤离的 30 秒内，装置就发生了爆炸。爆炸的冲击波导致撤离聚集在门口的所有员工都有受伤，其中一人需要用直升机运往医院治疗。另外现场拖车的管理人员也受到轻伤。

爆炸发生时，维修主管在楼层较低的实验室附近，爆炸造成其身体大面积烧伤，被直升机运送到一家的区域烧伤中心接受治疗，五天后医治无效死亡。

爆炸造成附件社区的建筑物受损严重，其中两座教堂和一处住所遭到损坏，离爆炸现场三分之一英里外的玻璃都被震碎，两名在现场开车的司机受到轻伤。

美国环境保护署（EPA）根据 CERCLA 的规定，对事故现场进行了修复，并将受损严重的

建筑物夷为平地。

摩根顿市公共安全部在事故发生后迅速做出响应，要求伯克县和附近市政部门提供援助，厂内的员工和公共安全部门官员协助受伤的员工接受治疗。爆炸产生了浓烈的大火浓烟，当地居民被要求就地避免几个小时，火灾在隔天被熄灭。

## 2. 事故背景

### 2.1 Synthron 公司

自 1972 年以来，Protex 国际公司一直拥有 Synthron 公司的控股权，Protex 公司的总裁也是 Synthron 公司的总裁。而 Protex 公司总部设在法国巴黎是一家年销售额超过 1 亿美元的私营企业，业务范围遍及欧洲、亚洲和南北美洲，除了 Synthron 公司的工厂以外，Protex 公司在马赛诸塞州、新泽西州和佛罗里达州有与化工相关的业务。

Synthron 公司在美工厂位于北卡罗莱纳州的摩根顿市，距夏洛特西北约 70 英里。该工厂有包括副总裁在内共有 17 名员工，副总裁负责日常运营，2004 年的销售额约 300 万美元。

爆炸事故发生后，该公司 LLC 工厂根据破产法的第七章规定申请破产。

### 2.2 工艺反应

Synthron 公司生产的丙烯酸聚合物，主要是粉末涂料和油漆行业的添加剂。该聚合物是通过丙烯酸单体在各种易燃溶剂中通过自由基聚合反应制得的。Synthron 公司通过将其许多液体产品吸附到二氧化硅上，将其转化为自由流动的粉末。

事故发生当天生产的产品-Modarez MFP-BH 是一种液态丙烯酸聚合物。它是使用丙烯酸单体生产所得的。该批次将满足一家主要的多元化学品制造商的订单。

聚合反应是在 1500 加仑的反应器（M1）中进行，最大工作压力为 75psig，位于仓库附近的生产区域。

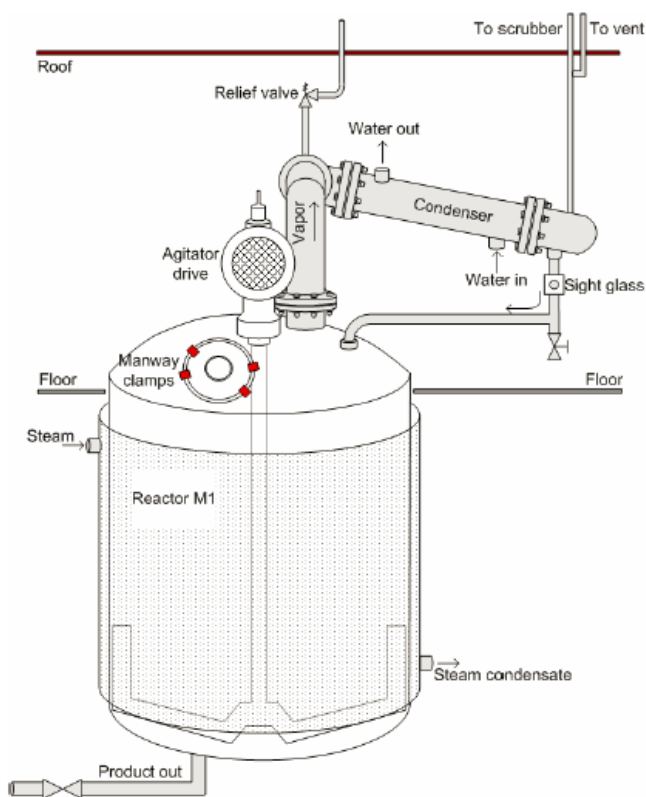


图 2 M1 反应器

在正常的操作顺序中，操作员先将溶剂和单体的混合物加入到反应器中，然后将整齐注入到反应器的夹套中，将物料加热到指定的温度，然后再关掉蒸汽，将引发剂溶液通过计量加入到反应器中，聚合反应开始。

聚合反应放出的热量使溶剂和单体混合物沸腾，热蒸汽进入塔顶的水冷式换热器冷凝，冷凝液从换热器底部返回到反应器中。在正常工况下，反应器的压力非常接近大气压，在紧急情况下，可以手动将水引至反应器的外套，以提高冷却效果。

一个完整的生产周期还需要经过以下步骤：将完成的液态聚合物汽提除去溶剂，然后经过冷却、包装到桶中供客户使用。

### 3. 事故分析

CSB 经过调查发现，以下是可能造成事故的主要原因：

- 缺乏风险识别

- 工艺安全信息成档记录不佳
- 产品配方变更的无效控制
- 缺乏防止或减轻反应失控影响的保护措施
- 人孔的螺栓固定不当
- 操作人员的培训不足
- 应急计划演练不足以及公司对工艺安全监管不够

### 3.1 风险识别

进行化学反应工艺操作时，该公司要高度了解所涉及其涉及的风险。Synthron 公司的工艺流程涉及聚合反应，但未能确定与此类化学反应相关的危害。

诸如“过程工艺保护措施缺失 (Mannan, 2005)”、“Bretherick 的化学反应危害 (Urban, 2000)”等文献中都对工业化学反应描述了适当的控制手段，包括根据温度、降温能力、过量单体或引发剂积聚的可能性来判断加热速率，如果无法控制这些关键参数，就会导致严重的反应波动，包括反应的失控等。

工厂的管理人员可以通过询问“可能发生什么问题”来识别由于混合不当、配方变更、过多或过少的加热、混合的缺失等带来的风险，这些问题的答案可防止反应发生异常或减轻事故后果。

Synthron 公司显然没有发现其工艺涉及到的反应性化学操作的风险点，没有进行正式的危险评估（也可称作工艺风险分析，PHA），另外，该公司的运营和操作人员的工作时间都不到一年，一些人甚至都不到一年，缺乏聚合物生产经验。再者，该公司的培训计划不正式，没有将反应性反应危险培训包含在内，包括厂长在内的人员无法识别出由于配方变更造成的风险，或对最开始的失控反应做出合理的响应。

此外，Synthron 公司的工作人员没有化工或其他专业的工程师，也没有雇用第三方来评估与现场反应性操作相关的风险。



## 3.2 工艺安全信息和培训的缺失

尽管聚合反应是 Synthron 公司产品的核心工艺，但关于其的安全信息很少。该公司优化了产品配方以满足客户要求。然而，没有关注反应特征和使用量热法，就无法建立关于工艺设备性能要求和安全操作限制。

在扩大生产新产品时，之前的 Synthron 公司经理会通过经验来估算首批次的量。然后，他逐渐增加批次的量，直到冷凝水回流管线的观察镜显示冷凝器接近溢出或接近其他参数的限值（如反应器压力）。根据历史经验，通过简单的实验就可以放大批次用量，但因为没有冷凝器的冷却能力记录，无法通过可用的仪器来确定冷凝器的冷却负荷，所以，无法获取反应器安全运行所需的信息，如果操作不慎就会导致反应失控甚至产生灾难性后果。

根据 CSB 的访谈记录，Synthron 公司的员工和经理对上述危害知之甚少，他们没有接受过关于聚合反应操作所需的安全培训，对其安全性、产品配方、批次大小或反应条件变化的敏感性也不了解。

## 3.3 批次配方的变化

由于新客户订购的 MFP-BH 比标准批次的量要多 12%，为避免运行两次批次所需的时间和投入，在规划原料投入时，Synthron 公司的经理对配方进行了变更，造成反应器 M1 中的反应释放的热量增加，反应失控的可能性也增加了。但是这些变更没有得到有效地审查，没有辨识出其中的危险。Synthron 公司：

- 装入反应器的单体总量增加了 12%，正常沸点温度（NBPT）为 147 摄氏度（297 华氏度）的多出来的单体被装入反应器中；
- 正常沸点温度（NBPT）为 81 摄氏度（178 华氏度）的脂肪族溶剂的量减少了 12%；
- 正常沸点温度（NBPT）为 111 摄氏度（234 华氏度）的芳烃溶剂的量增加了 6%。

MFP-BH 产品的生产分两个阶段，首先将丙烯酸单体和溶剂等初始原料装入反应器 M1 中，加热，然后迅速加入引发剂引发反应，第二阶段，将其他的单体和引发剂再一起在后续的时间陆续加入到反应器中，但不幸的是，操作主管几乎同时将所有的量一并加入其中。

根据配料表，本应将基本等量的芳烃族和脂肪族溶剂加入到反应器中，但由于没有存储足够

的沸点较低的脂肪族溶剂，就决定用沸点较高的芳烃族替代。以上这些配方的变化：

- 使反应器中的单体总量增加了 45%，单体浓度增加了 27%
- 混合物的沸点温度降低了 5 摄氏度（9 华氏度）。

以上这些变化都会造成反应器的放热速率提高，工厂的化学工程师在进行审查时，预计将溶剂混合物的沸点提高了 1 摄氏度（1.8 华氏度）。但是，他们没有意识到单体量和浓度的增加对混合物沸点、反应速率或总放热速率的潜在影响。

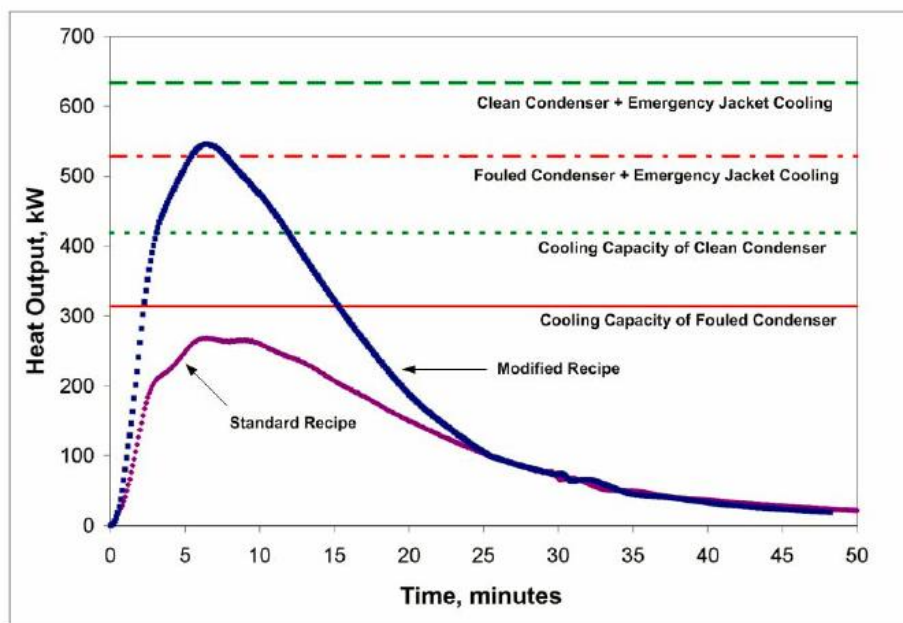


图 3 标准（下部）和改进（上部）配方的反应量热曲线

综合作用下，变更后的配方的最大输出热量是标准配方的 2.3 倍，如图 3 展示的是事故早期的模拟反应的反应量热法分析结果。

对比两条曲线可以发现，一旦加热曲线超过冷凝器的冷却曲线，反应就失控。

### 3.4 化学工艺保护措施

Synthron 公司主要依靠操作规程来防止化学反应失控，此次事故发生在上述的第二阶段加料过程中。操作规程对于化工安全至关重要，但也是其中最不可靠的保护形式（CCPS，2004 年）。

具有潜在严重后果的故障，例如失控反应，应具有多个独立的保护措施。可以预防或减轻此次事故，但在 Synthron 公司内未采用的保护措施，包括：

- 压力高报警，在事故发生时尽早告知操作员发生的问题；
- 反应器夹套的自动紧急冷却水；
- 引发剂的自动关断阀；
- 自动或远程控制，停注溶液以终止聚合反应；
- 自动或远程控制，将反应器排空或置于安全位置。

好的做法是用结构化方法（如“保护层分析”（CCPS，2001 年）），以审查反应器保护措施是否充足。这样的审查可以帮助防止失控反应的发生，或者迅速、可靠地检测和控制住失控反应。

### 3.5 人孔的螺栓固定实例

每个生产批次结束后，操作工都会打开反应器的人孔以清理反应器内部。该设备的常用做法就是关闭人孔后，然后用制造商指定用的 4 个螺栓固定。由于该反应器是在接近大气压的条件下运行的，因此工人们认为 4 个螺栓就够了，但没有意识到其中存在的风险。

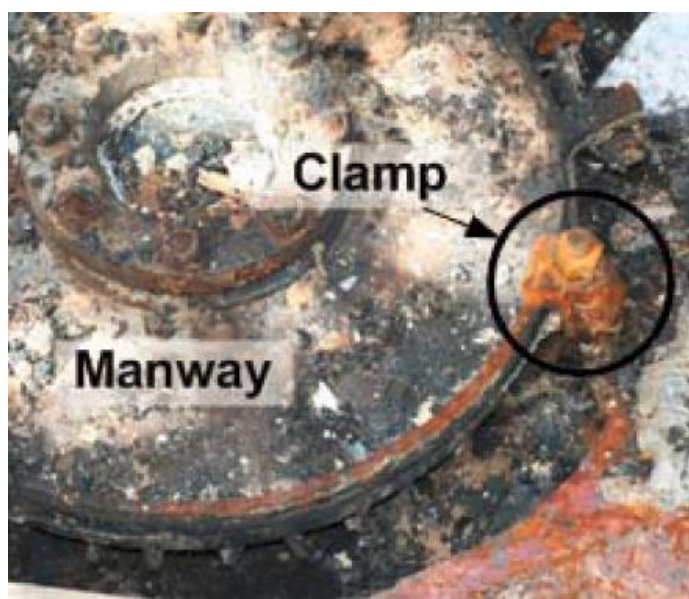


图 4 四个螺栓之一的人孔螺栓



CSB 的调查人员经过计算发现，如果只安装 4 个螺栓，但反应器内的压力达到 23psig 时，人孔处就开始有易燃溶剂整齐泄漏出来，这个压力远低于反应器的最大允许工作压力（安全阀起跳设定值）75psig。在图 5 中，蒸汽泄漏的路径清晰可见。



图 5 人孔垫圈处显示的蒸汽泄漏路径

### 3.6 工艺设备结垢

Synthron 公司没有建立 M1 冷凝器维保的规程。M1 冷凝器是一个反应器安全运行必备的斜式管壳热交换器。在冷凝器中，溶剂蒸汽在管程内流动，并通过壳程的冷却水进行冷却和冷凝。事故后，在对冷凝器冷却水侧的检查发现，冷凝器内结垢严重，致使冷凝器的容量至少降低了 25%。

冷凝器的设计是将管程永久性地固定在冷凝器两侧的板上，使得检查和清理变得很困难。此外，该公司没有系统监测和控制水垢的程序和手段。CSB 没有发现事故涉及的冷凝器有进行过检查或清洁的证据，公司的员工也缺乏对结垢风险后果相关的知识和经验。

干净的冷凝器结合自动夹套冷却，是有可能防止失控反应和随后爆炸的发生。



图 6 M1 反应器冷凝器水侧的积垢情况

### 3.7 应急撤离规程和培训

有效的应急疏散撤离计划对于最大程度地减少化学紧急情况中的伤害和死亡至关重要。

在此事故中，没有任何生产人员撤离到安全位置。爆炸发生时，包括经理和总监在内的六名员工聚集在高层建筑的门口外，而第七名员工则在较低层的实验室内。事故造成处于实验室的员工死亡，而门口外的所有雇员受伤，其中两人重伤。

### 3.8 公司安全监管

Synthron 公司是 Protex 国际的子公司，但其母公司对其提供的安全监管或支持非常有限。在开展质量控制测试和产品开发时，Synthron 公司在危害辨识规程、设备和人员培训等方面工作不到位。

但是 Protex 公司在其欧洲的工厂是有能力开展详细的反应鉴定工作，包括反应量热法。而 CCPS 的良好实践可以确保小型工厂的反应安全计划得到充足的资源支持。但对于 Synthron 公司却没有得到 Protex 公司的支持。

2005 年的夏天和秋天，Synthron 公司为在 Morganton 工厂招聘了工厂经理、总监等关键管理人员，其中的两个人还拥有化工学位，但都没有聚合工业经验，也没有接受母公司对其进

行的过程安全规程和能力培训，因此也没有意识到反应的危害。

CCPS(1995)强调，人员发生变更时，必须确保接受过程安全的专业培训。Protex 公司没有对 Synthron 进行安全计划审查，未开展必要的培训。

### 3.9 规章制度分析

Synthron 公司未按照美国职业安全与健康管理局（OSHA）的 PSM 法规规定的 PSM 管理系统（29 CFR 910.119）。1996 年，北卡罗莱纳州（NC-OSH）对该工厂进行了检查，未引用 PSM 的规定。此次爆炸事故后，NC-OSH 引用了 PSM 规定，Synthron 公司对此表示质疑。

按照 OSHA PSM 的规定，发生爆炸的易燃液体的阈值为 10,000 磅，但此次事故发生时，反应器中只有 4,500 磅的原料，远低于阈值，但还是发生了灾难性的事故。因此，据此经验，尽管化学反应量小于 PSM 可燃原料的阈值，但仍需要考虑并预防潜在的灾难性事故的发生。

## 4. CSB 对反应类事故的分析

CSB 在 2002 年的一份报告“反应性事故危害管理的改进”中提到反应性事故在美国是一个十分严重的问题，管理系统和法规都可以协助控制反应性危害。该报告对反应性事故、偶发因素和预防措施进行了研究，并概括了预防反应性事故所需的筛选、危害识别、危害评估、操作规程和培训。

该报告记录了从 1980 年 1 月至 2001 年 6 月发生在美国的 167 起严重的反应性事故，共造成 108 人死亡，数百人受伤，产生了重大公共安全影响。其中，70%的反应性事故发生在化学品制造行业，这里面有 35%是由于反应失控造成，42%的反应性事故会导致火灾和爆炸，另有 37%会排放有毒物质。而且，根据 CSB 的监视，反应性事故还在继续发生。

另外，超过 50%的事故涉及现有的 OSHA PSM (29 CFR 1910.119) or EPA 风险管理计划。CSB 建议通过这些法规更好地考虑反应性事故危害。

## 5. 经验教训

## 5.1 反应性危害的识别与控制

- 辨识和表征反应性危害；
- 系统地评估可能出现问题的地方，包括物料误加、冷却失效、仪表故障等等；
- 针对一定的故障场景，对适当的防护措施进行实施、记录和维护，为了确保反应过程的安全性，可能需要多个独立的防护措施；

## 5.2 变更控制

化学品生产商和其他反应性操作的生产商应对批次配方的更改进行控制，包括关键的操作条件，如：

- 反应器进料的数量、比例和顺序；
- 反应温度；
- 引发剂或单体积聚的条件；
- 可能抑制单体或稳定剂失活的条件。

## 5.3 工艺设备的维护能力

具有反应性化学操作的制造商应：

- 记录工艺设备的性能要求，例如 Synthron 公司的反应器冷凝器；
- 定期检查和维修工艺设备，包括热交换器的水侧，以维持适当的安全裕度。

## 5.4 人员危害和规程的培训

生产商应确保工人的培训包括：

- 反应性化学工艺的特性，包括过程安全的裕度；
- 操作规程，包括注意事项和警告，偏差、后果、以及对控制或减轻影响的响应；

## 5.5 人员危害和规程的培训

生产商应准备包括：

- 应急计划的有效实施；
- 对员工进行计划培训；
- 安装可以在整个工厂内都可以听到或看到的撤离警报系统；
- 定期进行演习，以确保在紧急状态下迅速撤离到安全 W 地点；
- 与当地应急组织计划委员会协调其应急计划。