

美国杜邦公司化工厂甲硫醇泄漏中毒事故

11月15日大约4时，杜邦公司美国德克萨斯州 La Porte 化工厂甲硫醇储存容器的1只阀门破裂，导致甲硫醇持续泄漏约2小时，造成4名工人死亡和1人受伤。

一、公司简介及事故经过

杜邦公司美国德克萨斯州 La Porte 化工厂与休斯敦城区相距约42公里，占地约3.2平方公里，拥有员工320人。La Porte 化工厂拥有1套33.5万吨/年醋酸乙烯酯单体装置，主要生产杀虫剂（农药）、含氟化学品以及聚乙烯醇树脂，也生产醋酸和硫酸等化工产品。事故发生时，该厂储存有大约12.2万磅（约55.3吨）甲硫醇。

11月15日大约4时，杜邦公司美国德克萨斯州 La Porte 化工厂1幢封闭构筑物内的甲硫醇储存容器上的1只阀门突然破裂，导致甲硫醇泄漏。4名工人在试图制止泄漏时，因吸入高浓度甲硫醇而死亡，泄漏还导致1名工人轻度中毒。据后来配备个人防护装备的首批应急处置人员称，“发现有员工不是应急响应人员，可能已经死亡”。11月15日大约6时，破裂阀门被更换，持续约2小时的泄漏被制止。事故发生的当天上午，La Porte 市地区刮西南风，甲硫醇扩散到周边半径40英里（约64公里）的地区，导致休斯顿地区充满了有毒异味，但并未影响公众安全。

二、甲硫醇危险特性及操作注意事项

1.甲硫醇的理化特性及用途

甲硫醇为极易燃无色气体，有令人不愉快的气味，空气中仅含有0.0016 ppm甲硫醇时，便可闻到异味，沸点以下为水样液体。分子量48.108，熔点为-123.1℃，沸点为5.95℃，相对密度（空气=1）1.66，相对密度（水=1）为0.9，爆炸极限范围3.9%-21.8%。溶于水，易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。易燃，其蒸气与空气可形成爆炸性混合物，遇热源、明火、氧化剂有燃烧爆炸的危险。与水、水蒸气、酸类反应产生有毒和易燃的气体。与氧化剂接触猛烈反应。

甲硫醇是一种重要的有机中间体，主要用于合成材料、农药、医药等，如天然气添加剂、保护农产品蛋白质的合成剂、杀虫剂扑草净等。也可用于生产甲烷磺酰氯、甲硫基丙醇等中间体。尤其是用于合成蛋氨酸，近几年，随着国内饲料添加剂行业的发展和崛起，刺激了甲硫醇的生产发展。

2.甲硫醇的健康危害

甲硫醇有毒，能刺激眼睛、呼吸道和中枢神经引起麻醉。吸入后引起咳嗽、胸闷、气喘，可引起眼睛刺痛、复视，导致肺水肿和肝、肾功能损害。中枢神经系统损害表现有头痛、头晕、恶心、步态蹒跚及不同程度的麻醉作用。高浓度吸入可引起呼吸麻痹导致神智不清甚至死亡。大鼠吸入 LC50: 675ppm/4h,长期接触甲硫醇的最低可见有害效应浓度（LOAEC）为 57ppm（0.118 mg/L）。人暴露其中不得超过 15 分钟；而人暴露在甲硫醇浓度为几百 ppm 时，1 分钟内便会昏迷、死亡。

甲硫醇的时间加权平均容许浓度（即人体可以承受每天 8 小时，每周 5 天的连续工作，而不产生任何集体损伤的平均容许接触浓度，PC-TWA）为 1 mg/m³，阈值-时间加权平均值（即人体可以承受每天 8 小时，每周 5 天的连续工作，而不产生任何机体的损伤的极限浓度，TLV-TWA）为 0.5ppm，美国职业安全卫生管理署（OSHA）职业接触限值最高允许浓度（PEL-C）：10ppm(20mg/m³)，时间加权平均容许浓度（即人体可以承受每天 8 小时，每周 5 天的连续工作而不产生任何集体损伤的平均容许接触浓度，PEL-TWA）：0.5ppm(1mg/m³)，美国国家职业安全卫生研究所（NIOSH）立即威胁生命和健康浓度（IDLH）：150ppm。

3.甲硫醇的操作注意事项

密闭操作，全面通风。操作人员必须经过专门培训，严格遵守操作规程。建议操作人员佩戴过滤式防毒面具（全面罩）或自给式呼吸器，穿防静电工作服，戴防化学品手套。远离火种、热源，工作场所严禁吸烟。使用防爆型的通风系统和设备。防止气体泄漏到工作场所空气中。避免与氧化剂、酸类、卤素接触。尤其要注意避免与水接触。在传送过程中，钢瓶和容器必须接地和跨接，防止产生静电。搬运时轻装轻卸，防止钢瓶及附件破损。配备相应品种和数量的消防器材及泄漏应急处理设备。

泄漏后，迅速撤离泄漏污染区人员至上风处，并立即隔离 150 米，严格限制出入。切断火源。建议应急处理人员戴自给正压式呼吸器，穿防静电工作服。尽可能切断泄漏源。用工业覆盖层或吸附/吸收剂盖住泄漏点附近的下水道等地方，防止气体进入。合理通风，加速扩散。如有可能，将漏出气用排风机送至空旷地方或装设适当喷头烧掉。漏气容器要妥善处理，修复、检验后再用。

如有人吸入，迅速将吸入者移离现场至空气新鲜处。保持呼吸道通畅。如呼吸困难，给输氧。呼吸、心跳停止，立即进行心肺复苏术。就医。

4.甲硫醇的分类情况

甲硫醇被收录于《危险化学品名录》（2002年版），归类为易燃气体。甲硫醇属于危险货物，其主危险为2.3类（有毒气体），次危险为2.1类（易燃气体）。欧盟CLP法规对甲硫醇的分类为：易燃气体，类别1；急性毒性-吸入，类别3；对水环境危害类别-急性危害，类别1；对水环境危害类别-慢性危害，类别1。

附件：

甲硫醇泄漏风险控制技术

（摘录自中国安全生产科学技术 2010 年第 6 卷第 3 期）

随着对甲硫醇需求的增加，甲硫醇产量和储存规模随之剧增。甲硫醇易燃、易爆、气味恶臭，在生产、储存、运输等方面存在较大风险，大量泄漏可能造成严重人员伤亡和财产损失。国内外不乏甲硫醇、乙硫醇泄漏中毒的案例。

如何采取有效的风险控制技术，降低甲硫醇泄漏的风险程度，是建设单位、设计单位和安全技术服务机构的一项重要任务。通过对甲硫醇大量泄漏风险的研究，利用其物质属性的规律，采用减少储量、密闭低温储存、应急联动控制、设置喷淋、氧化、催化无害化焚烧等应急控制技术，可有效降低与减弱甲硫醇泄漏事故的风险影响程度。

一、甲硫醇装置布置风险控制技术

1.储存量控制

甲硫醇生产、储存过程中，在满足工艺连续生产需要的前提下，尽量减少甲硫醇的中间储存量。其中间储量可控制在0.5~1小时生产用量范围内，以降低风险程度。

2.总平面布置控制

在新建、扩建、改建蛋氨酸一甲硫醇项目时，对甲硫醇中间储罐应尽量与其它生产设备分开布置，尽量远离生产作业区、办公区，避免在事故状态下对其他生产设施和工序造成风险影响。甲硫醇储罐区与其他产品、原料储罐应分区布

置，这样可有效避免在事故状态下相互之间的影响，同时也避免引发二次事故或次生灾害。

3. 储罐布置控制

为了有效控制甲硫醇大量外泄，甲硫醇储罐宜布置于密闭空间内。密闭储罐间根据储存量大小设置，确保可以密闭控制甲硫醇气体泄漏的空间。储罐间的门、窗、通风孔均应设有泄漏事故状态下可以自动关闭的装置，以备在事故状态下起到密闭和承压的功能和作用。储罐间顶部应设有泄爆面，以备在爆炸事故状态下起到泄压作用。储罐间地面向内要设置一定的坡度。

4. 储罐区通风设置

为加强储罐区的日常通风，防止甲硫醇聚积，密闭储罐区内设置常开通风装置。由于甲硫醇属重气，故通风装置采用低位吸风、高位排风的方式。同时，为防止甲硫醇逸散，储罐间的进风口设置在上部，下部不设进风口，开设的门窗日常应保持密闭。同时，储罐间的进风口应设置事故状态下可以自行关闭的装置。

5. 防爆电气及静电接地系统

甲硫醇储罐区存在易燃、易爆的风险，控制易燃、易爆的主要措施，是杜绝点火源，储罐区除禁止其他明火源外，电气火花、静电火花是区域内应予高度重视的隐患之一，选配防爆电气、做好防静电接地，是有效防止因电气火花导致储罐区燃爆的重要措施。

二、甲硫醇泄漏风险控制技术

1. 喷淋吸收处理

甲硫醇为硫醇类有机化合物，在液相中显示一定的酸性，易氧化。可使用氢氧化钠直接中和吸收法和次氯酸钠氧化处理法。

(1) 碱液喷淋吸收处理：可采用 20%~40% 氢氧化钠溶液直接中和吸收处理。甲硫醇气体的吸收效果与氢氧化钠溶液的用量及浓度成正比关系，接触反应时间会随着氢氧化钠浓度的增加而缩短。

(2) 次氯酸钠喷淋氧化处理：次氯酸钠氧化处理法的原理是利用碱性条件下次氯酸钠的强氧化性，将甲硫醇氧化成甲基磺酸钠。该方法的接触反应时间较长，甲硫醇的吸收率较高。可用串联釜或串联填料吸收塔加以吸收。

(3) 喷淋吸收系统组成及原理：甲硫醇泄漏喷淋吸收处理系统一般由密闭储罐间、泄漏吸收间、地下管沟、负压抽风装置、喷淋吸收塔、碱液箱等组成。

(4) 废水回收综合处理

在甲硫醇泄漏风险事故处置后，特别是采用碱液和次氯酸钠喷淋处置技术，会有大量甲硫醇钠溶液，这些废水可集中处理。中和吸收法虽然使用方便，成本低，如遇甲硫醇大量泄漏或生产工艺中产生大量的甲硫醇碱性废液，如不处理遇酸又重新产生甲硫醇气体，因此，必须对甲硫醇钠溶液进行综合利用。

2. 无害化焚烧处理

(1) 直接焚烧处理：在密闭空间储罐区顶部，除设有泄爆面外，在事故状态下可将有毒、可燃气体，通过罐区顶部放散管进行无害化焚烧排放，无害化焚烧直接燃烧的温度一般在 600-1000℃。在一般事故状态下，如要启动该项功能，需要大量的其它燃料，同时必须是大量易燃气体泄漏，而气体的易燃程度达到燃烧要求，一般可用天然气或其他易燃气体起引燃或助燃作用。目前在石化行业得到应用。

(2) 尾气回收焚烧炉：焚烧处理系统也可利用尾气锅炉，但必须保证尾气锅炉能够满足事故状态下泄漏出甲硫醇焚烧的需要。

3. 安全自动控制

甲硫醇储存区一般属于重大危险源，风险较大，因此，在全厂自动控制大系统中，应单设储存区小系统，在一般事故状态下，可通过自动控制小系统进行有效处理，小系统与大系统链接应考虑程序、事故等级优先的原则设定。

4. 温度自动控制

由于甲硫醇沸点较低，在常温下为气态，储罐区温度偏低时，甲硫醇储存及储罐压力有直接关系，在工厂生产系统中一般都是将硫化氢气体与甲醇反应后，将气体送入中间储罐。保持储罐区及密闭空间较低温度，有利于甲硫醇储存安全

和增加存量，低温储存一般可采用 2~3 级串联深冷冷却工艺实现，有效降低甲硫醇储罐区温度，是防止事故发生的重要方法之一。

5. 密闭空间温度自动控制

由于甲硫醇在常温下以气态方式存在，储存区密闭空间内温度不宜过高，最好应低于常温，可有效避免甲硫醇气体溢出。在密闭空间中设置感温探头，采用模块集成技术和计算机应用技术与其他联动控制技术相结合，将密闭空间的温度控制在有效范围内，使其储存环境适合甲硫醇固有属性的存放条件，储罐区温控系统是必要的风险控制措施之一。

6. 压力自动控制

除温度对压力有直接影响外，存量输入、过载、超压也是甲硫醇储罐压力增高的主要原因。在储罐上设置工作压力表，设置正常工作压力参数，使之具有超压报警或启动联动系统控制存量输入或增加存量输出功能。

7. 抽、送风自动控制

在储罐区首先设置灵敏有效的气压表，应用模块集成、探测、传输和计算机运用技术，有效地将密闭空间抽排风系统进行组合与链接，始终保持密闭空间处于负压状态，进风量始终小于出风量。特别是在事故状态下，可有效关闭进风口，使其储罐区密闭空间真正处于密闭状态，抽风系统才可以将泄漏的甲硫醇气体送入无害化焚烧系统或喷淋系统进行应急处理。

8. 异常监测报警

在罐区内设置监测报警系统，通过探测和传输技术，管理系统在第一时间准确反映储罐区异常情况，以便做出处置决策。