

環境保護

永備公司對印度波帕廠異氰酸甲酯外洩 意外事件調查小組報告

——本文譯自 UCC 調查報告 林志森

摘要

波帕 (Bhopal) 廠異氰酸甲酯 (Methyl Isocyanate, MIC) 外洩事件調查小組包括七位工程師和科學家，他們協助波帕廠處理 MIC 事件，包括殘餘 MIC 之安全處置及調查意外事件發生的確切原因。這個小組在印度花了 24 個工作天，其後調查工作又繼續了兩個多月。

在印度，調查小組能夠查閱許多有關事件的報告資料，但卻受到印度中央調查局 (Indian Central Bureau of Investigation) 對晤談永備印度分公司 (Union Carbide India Limited, UCIL) 直接涉及這事件員工之限制。參加檢討會議的對象是波帕廠負責人與 MIC 製造部經理；並非正式約談事件發生時現場目擊者。

調查小組獲得了發生事故之 610 號 MIC 儲存槽殘留物和其他貯槽與其配管線上 MIC 樣品，這些樣品由 UCIL 與 UCC 研究組分析。由於調查小組不被允許到 610 槽及其配管線上做更深入的檢查，因此只好進行多方面實驗。結果 UCC 研究小組成功地由模擬反應實驗，發現其產物與 610 槽取出之殘留物有相同的主要組成。調查小組就各種可能原因進行了試驗，包括那些被視為關係較遠，較不可能的原因，都被大膽地列入肇事的假設。

在 1984 年 12 月 3 日凌晨，由於槽內發生化學反應，所以 610 槽上的安全閥就被打開，此時槽內大概有 90,000 磅的 MIC。調查小組相信安全閥大概打開了二個小時後才關閉，而在這期間有超過 50,000 磅的 MIC 以氣體和液體形態經由安全閥而排放。這個意外是一個超乎經常事件的總結合。調查小組的假設是由於大量的水進入 610 槽，致槽內發生化學反應。經由多次實驗發現在 610 槽內之殘留物是 MIC 在超量的三氯甲烷存在及 Fe 的催化下及相當高溫度條件下與水反應而生成的。這是造成 610 槽發生反應所有可能涉及的因素。由於 MIC 和水之間的反應為放熱反應，致使槽內的溫度昇高，更因 MIC 儲存槽內部溫度上升，所以反應速度更快，相對的溫度也升得更快了。供為 MIC 放熱聚合反應催化劑 Fe 的來源是因高溫而造成之槽壁腐蝕而來的。經由試驗發現要產生與 610 槽之殘留物化學組成相同的物質必須 1,000 到 2,000 磅的水與 MIC 反應，然而這些水的來源並不知道，這份報告討論水可能以何種方式進入槽內。

* 工業局第七組科長

1.0 前言

調查小組報告提供了1984年12月3日發生於波帕廠 MIC 意外事件的詳細情形，以幫助對整個事件的經過更進一步的瞭解。這份報告總共分為五節，分述於後：

2.0「背景」介紹調查小組的編組，調查的過程與方法及調查工作進行時，資料收集所遭遇的限制。

3.0「MIC 製程」幫助讀者了解製程的大概以及與意外有關的設備詳細細節。

4.0「意外事件」對意外事件的描述，殘留物的取樣和性質，肇事后 MIC 現場的善後處理。

5.0「事件化學」介紹槽內殘留物的組成，殘留物形成的化學性質，反覆實驗找出殘留物形成之可能的化學反應。

6.0「事件原因推測」描述調查小組對這件事所下的假設。

2.0 背景

波帕廠 MIC 事件調查小組於1984年12月6日上午10點30分在印度召開第一次會議，小組包括了七名工程師及科學專家，直接進行調查工作，此外並協助 UCIL 與 UCC 的科技人員，調查小組於1984年12月7日下午3點30分在波帕廠開始進行調查工作，一直工作了24天，然後在1985年1月2日起，繼續在美國進行工作，直到完成報告。

調查小組的工作目標是：

- 協助殘留 MIC 之安全處置。
- 調查此意外事件，並確定其可能發生的原因。

第一個任務在1984年12月22日即完成，共計花費15天時間，其後兩個多月皆集中在意外的調查工作。

調查小組分成兩個小隊：

- [1] 製程小隊，負責收集及查看有關紀錄，並從與有關人員晤談中間調查設備和收集資料。他們並獲准查閱許多有關文件。到目前調查小組仍不被允許與 UCIL 直接涉及此事的員工進行晤談。那是由於受到印度中央調查局也正在進行調查此事件的原因。因此這份報告是根據與工廠負責人，MIC 製造部經理，晤談與討論而寫成的。他們在事件發生後到達工廠。經由非正式的晤談直接操作人員，詳細摘錄他們的報告，而各組調查人員也都曾與現場第一目擊者做私下談話，詢問他們，並和他們一起運作肇事後工廠內殘留之 MIC。
- [2] 化學與物理性質小隊，其工作任務是探討這件事之所以發生的物理化學性質，他們進行製程中物流與殘留物的樣品分析來確定其組成，此小隊在印度和 UCIL 研究組共同做實地調查。他們獲得 610 槽內的殘留物，即回到美國和 UCC 研究組實地模擬這反應的試驗，發現與取自 610 槽的殘留物有相同的主要成分。小組同時分析 611、619 MIC 儲存槽，MIC 蒸餾塔之生產線，MIC 輸入其衍生物農藥——「賽文」製造系統之配管，中間槽內殘留物，無論如何，由於印度政府當局的各種限制，使得調查小

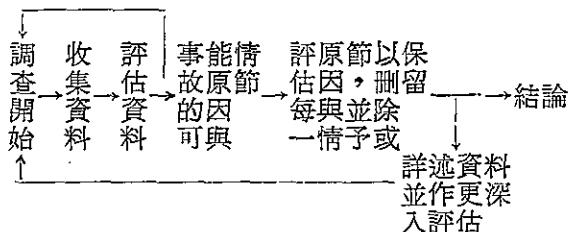
組不能做到：

——打開並檢查 610槽及其配管。

——深入抽樣與分析儲存槽內及其他設備與配管之內容物。

調查小組所用調查方法是經過嚴密的訓練而完成的，小組人員均竭盡所能的進行調查任務。在最初階段，調查小組搜集可能與意外事件較有關的資料，下圖表示大概的調查步驟。

解決問題的步驟



許多的可能性，均被納入需要驗證的項目，包括那些被視為關係較遠，較不可能的因素。對於調查小組有用的情報資料，每一個可能或情節，都須經確切審查，有些可能的因素在某調查項目或階段，已被排除掉了，但在另外項目或階段又出現可能性，仍須重複再調查，那些已獲得確定的資料就轉供專案用。這也是導致調查過程相互間的重覆過濾收集資料的原因。因此，每一肇事的可能性及情節都經嚴密地研究與毫無遺漏的檢查之後再予排除。

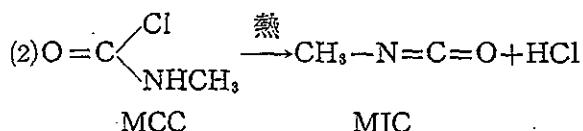
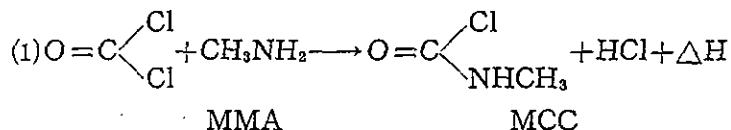
3.0 MIC 製程

這部份包含 MIC 全部製程及相關的四項設施即(1) MIC 蒸餾塔 (MRS) (2)MIC 儲存系統(3)排氣洗滌塔 (VGS) (4)燃燒塔 (flare tower)

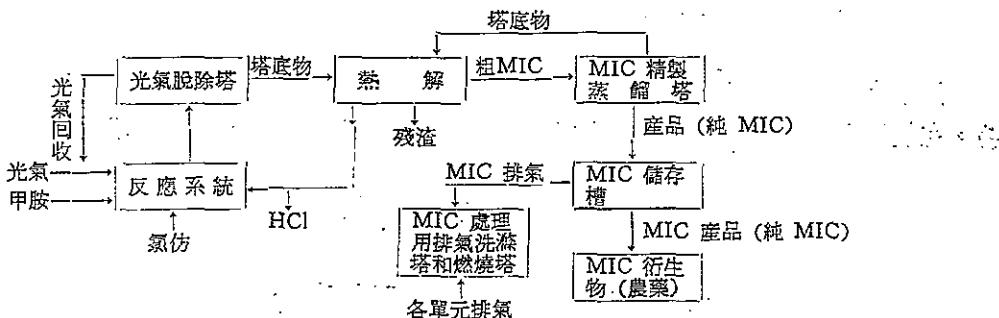
3-1 概要

概要包含部份為(1)製造 MIC 的兩個基本化學反應式(2) MIC 製造流程圖及(3) MIC 製造之敘述

以下是 MIC 製造的化學反應式：



MIC 製造流程圖如下：



MIC 製造過程之敘述：

用來製造 MIC 的原料是甲胺 (MMA) 和光氣 (COCl_2)，光氣是由 Cl_2 和 CO 反應生成，CO 在工廠內以簡易製法自己生產，至於 MMA 與 Cl_2 係購自印度其他工廠並使用槽車運送到工廠後分別儲存於槽內，以備需用，而氯仿 (CHCl_3) 在製程中係被當做溶劑使用。

光氣和甲胺於氣相反應中生成 MCC 和 HCl，使用過量光氣，以確保甲胺完全作用。

光氣和甲胺反應後加入 CHCl_3 ，再進入光氣脫除塔 (phosgene stripping still, PSS) 移去未反應之光氣，並循環回收使用，除去光氣的產物從塔底進入熱分解塔 (pyrolyzer) 中以便分離 MIC 中的氯化氫 (HCl)。

MIC 精製用蒸餾塔之進料是來自熱解塔冷凝器出來的產物，這股進料物流包括大部分 MIC、MCC、 CHCl_3 和一小部份的殘留物，MIC 是在蒸餾塔上端從 CHCl_3 中分離出來的。MCC、 CHCl_3 殘留物和一些 MIC 從塔底流出再迴流到前面的製程。這個蒸餾操作，留待 3-2 節再詳細討論。精製完成的純 MIC 從塔頂取出儲存在由 SS304 建造之不銹鋼儲存槽。MIC 必須從這些儲存槽輸送到 MIC 衍生物 (賽文農藥為主) 合成系統。

整個流程的設備材料，皆是精選過之耐腐蝕性材料，例如 Hastelloy, nickel, Inconel, stainless steel, glass, Teflon, Karbate and Haveg。

3-2 設備說明：

這一節詳述四項主要設備：MRS，MIC 儲存槽，VGS 和燃燒塔。

MIC 蒸餾塔 (MRS)

MRS 是具有 45 片理想板的塔，用於 MIC 生產的最後一步驟，MRS 的功用是從 CHCl_3 ，MCC 和殘留物中分離精製 MIC。

MIC 的精製，其控制 MIC 純度之主要操作重點系溫度、壓力、回流比 (reflux ratio) 及熱輸入量。此塔採用儀器來控制塔內操作的狀況。

溫度與壓力控制是維持 MIC 純度之最重要因素，倘溫度太高將導致 MIC 中之不純物增加。

這個系統採用約20:1的高回流比，如果回流比太低或是高產率都可能產生不純物質。

過量的熱輸入將造成蒸餾塔內超負荷或泛溢現象，如此不純物就會從塔底跑上塔頂而隨同 MIC 進入儲存槽。

MIC 儲存槽

精製後的 MIC 被儲存在三個每個容量為 15,000 加侖之水平儲存槽中的二個，第三個槽被當成緊急時的備用槽，和暫時貯存準備重新處理之不合規格的 MIC。槽內設有一熱交換器，用 30 Ton 冷卻系統使 MIC 溫度保持大約在 0°C。精製的 MIC 經由輸送管線運送到 MIC 衍生物合成系統以備需要。不合規格的 MIC 會被送回二個中的一個儲存系統準備重新處置，必要時 MIC 可經由 VGS 銷毀之。

MIC 儲存槽所使用的儀表包括：

- 溫度指示計 (T I) 及溫度指示警報器 (TIA)
- 壓力指示計 (P I) 及壓力指示控制計 (PIC)
- 液位指示計 (L I) 及液位指示警報器 (LIA)

這些儀器安裝在槽上及控制室中。當需調節時，控制室的警報器會響，並有燈光閃動指示。

儲存槽設計規格如下：

- 容積量：15,000加侖。
- 直徑：8呎。
- 長度：40呎。
- 製材料：SS304不鏽鋼。
- 設計壓力：在 121°C 時完全真空中至 40 psig。
- 水壓試驗：60 psig。
- 防止外部侵蝕的陰極保護。
- 防火堤係提供防止儲槽破裂或洩漏，內容物流失及隔絕外界火源。
- 危險物料貯槽之設計均依照 ASME 規格。
- 為了防漏，製程管線及設備之接縫均須加強，其法蘭接頭處必須能抗 300 psig 以上之強壓，並儘量避免使用螺旋接合。

MIC 儲存槽概略構造如下圖：

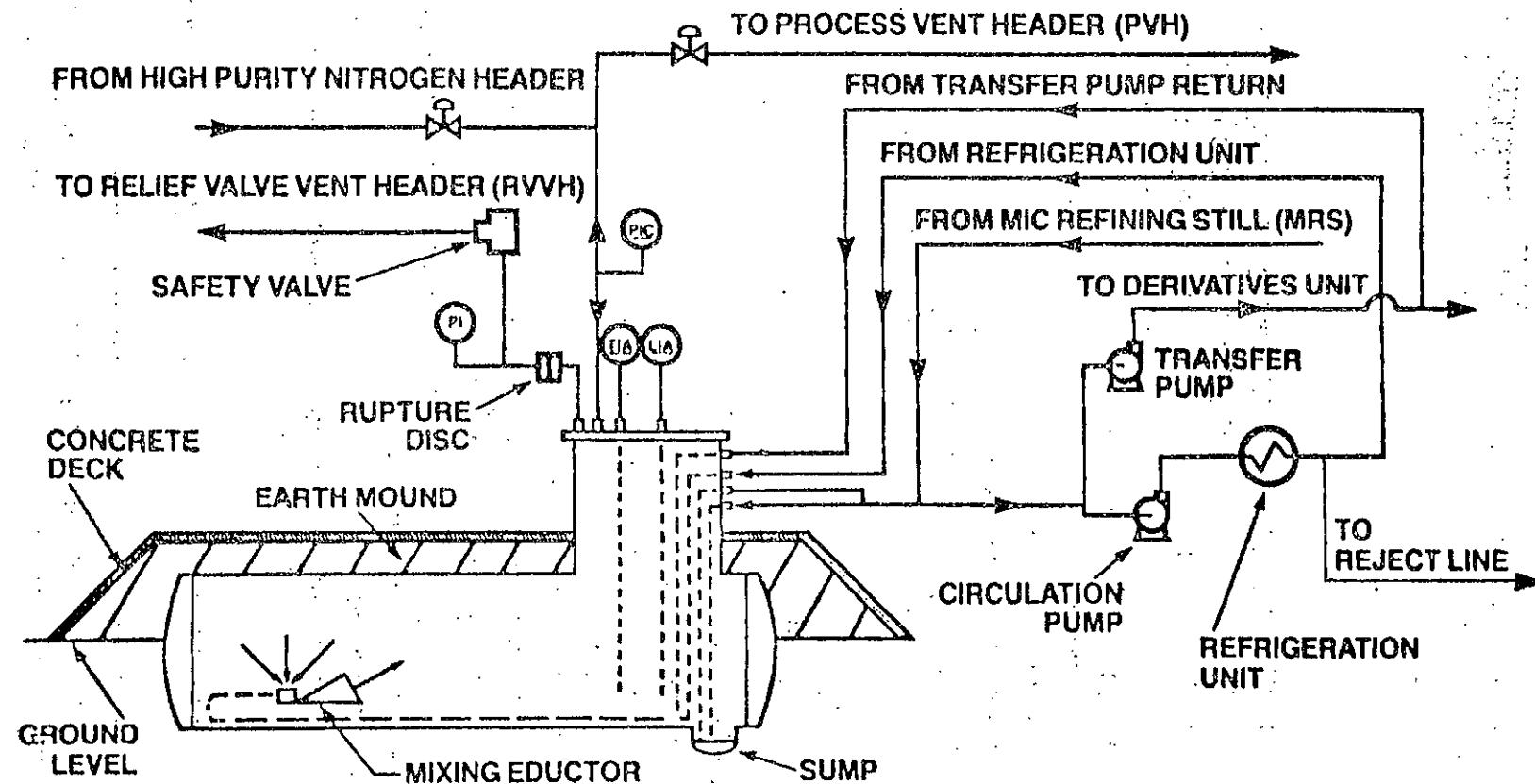
MIC 儲存系統包括了(1)防止污染(2)污染檢測(3)污染處理等規定程序與計畫。

分述如下：

(1)防止污染

- 儲存槽與其連結之製程管線，是專為 MIC 所設這些設備不准接使用其它材質之管線。
- 儲存槽與製程有關之配管，其材料採用 SS304 不鏽鋼並能耐腐蝕。
- 每個槽均設有一破裂盤 (rupture disc) 安裝在安全閥和槽之間的正確位置，以防止任何物質從釋壓閥孔回到槽內，在破裂盤與安全閥之間有一壓力表，用來測定這

MIC STORAGE TANK



PI — PRESSURE INDICATOR

PIC — PRESSURE INDICATOR/CONTROLLER

TIA — TEMPERATURE INDICATOR/ALARM

LIA — LEVEL INDICATOR/ALARM

- 個盤是否完整。
- 氮氣不僅是供作槽內儀表用空氣訊號之惰性氣體，而且是槽內壓力控制和除濕用氣體，氮氣控制器可提高氮氣的純度此外氮氣警報器用以指示低 N₂ 壓力，這個警報器用以警告操作員作矯正工作以防止可能的污染。
 - 附設有分離式圓桶保護裝置的氮氣，回流系統用來減少因壓力損失回流物污染的危險。
 - 用來冷卻儲存槽內 MIC 的冷媒，為無水冷媒，以避免水污染 MIC 的可能性。
 - 設有備用的製程管線與設備，以供接收被污染的 MIC 純化用，在操作之前，要先作特殊的化學試驗，即是鐵 (Fe) 的檢驗，如果發現有鐵的存在，則清洗槽內，並再重新檢驗到沒有鐵存在。
 - 與危險性物質操作有關之生產線或設備，都以盲板確實地隔離，此外開始運作或設備重新啓用，其安全程序須經操作者和維修主管的同意。
 - MIC 設備操作前操作員的初次訓練，包括 UCIL 安全人員，操作員及維修主管，均在西維吉尼亞之 UCC Institutue 工廠訓練，另外波帕廠亦提供操作員和維護員特殊訓練課程。這些課程補充標準工作程序的知識和對工廠操作及保養的了解。
 - 一個預防保養的計畫，確是使儀器和設備可靠運作所必備的。

(2) 污染檢測：

- 分析儲存槽內已純化的 MIC，以發現槽內是否有不純物存在。
- 分析來自 MRS 已純化的 MIC，以確定每天輸入儲存槽的 MIC 皆合於規定。
- 使用循環混合器使槽內組成均勻，以採取具代表性的樣品。
- 儲存槽之液位儀系統，可以發現不正常的液面改變。
- 儲存槽之溫度指示計可發現溫度改變。
- 儲存槽之溫度警報器，在溫度高於設定點時，即發出警報。

(3) 污染處理

- 冷凍系統是用來維持儲存物質在低溫狀態以減低反應速率及由於受污染而引起之反應或分解作用。
- 有一管線專門接受不合規格的受污染物料，不是回到系統中某一儲存槽，暫時存放以供再加工反應就是直接排放到 VGS 系統銷毀。
- 緊急備用槽則用來裝放不合格或受污染物料，等待回流處理，且可容納不正常排放之物質，以供緩衝用。
- 多用途的配管其閥之佈置，及高效率的備用泵，皆能用來處置或移除污染物質。
- 為了保護每一個儲存槽，設有一個設定在 40 psig 之安全釋壓系統與減壓閥。

排氣洗滌塔 (VGS) :

排氣洗滌塔 (VGS) 是一個直徑 5呎 6吋的填充塔，當所有氣體進入後即與循環的 NaOH 水溶液接觸，MIC 設備有二個排氣孔接頭，接到 VGS，這兩個排氣孔接頭是(1)程序排氣主管路接頭 (process vent header, PVH) 也就是 MIC 製造系統廢氣排放口，和

(2) 釋壓閥排氣孔接頭 (relief valve vent header, RVVH)，MIC 設備安全閥排氣即由此排入 VGS。PVH 和 RVVH 與 VGS 及燃燒塔直接連結。可能選其中之一條路線，VGS 的出口可到大氣層，或是通到燃燒塔。

VGS 有幾個功能，第一是處理來自 PVH 的廢氣，第二能夠在適當控制下分解受污染而棄置之 MIC。

VGS 也是控制 MIC 污染的一個完整系統之必要設備，被污染的物質能送到 MIC 流程，VGS 燃燒塔，或者移到備用儲槽等待處理。

VGS 的儀表包括：

- 在控制室內設有鹼流量指示計及警報器，如系統鹼流量太低時，將自動啟動循環泵浦。
- 液體循環泵浦部份開關，可使用手動調整。
- 控制室內的壓力指示計。
- 控制室內的高壓聲音警報器。
- 在 VGS 的局部溫度指示計。
- 在 VGS 的局部液位指示計。

VGS 的操作過程包括：

- 運轉記錄及保持連續的鹼循環流動。
- 每日分析鹼液濃度。
- 由鹼液儲存槽內取 50% 的鹼液加入，以維持鹼的濃度。
- 監視 VGS 鹼液貯槽的溫度，瞭解 VGS 內的反應。
- 每兩小時記錄 VGS 壓力和確認正確的操作狀態。

燃 燒 塔

燃燒塔最初設置的主要目的是燃燒來自 CO 系統之排氣和 MMA 蒸發器之安全閥排出的 MMA。此外也燃燒從 MIC 儲存槽，MRS 和 VGS 排氣孔正常排出的 MIC 氣體。MIC 儲存槽排氣可納入 VGS 或直接到燃燒塔。燃燒塔頂端設有一消焰器 (flame front generotor) 以減少火苗逸出時緩和火光之用。並裝設有擋風板，以備強風來時確保母火續燃點燃。另在排氣線設有防止逆火的水封槽，以防止逆火燃燒。

4-0 意外事件

4-1 描述

對意外事件的敘述；從 1984 年 12 月 2 日星期日，晚上 10 點 20 分，第二次工作班即將結束之際，到 1984 年 12 月 22 日殘留 MIC 全部處理完畢止。最初與工廠負責人和 MIC 生產部經理暗談及非正式約談一些人。因為工廠負責人和 MIC 生產部經理兩人，皆在洩漏事件結束後才到達工廠，因此他們對這意外事件的說明係他們和事件發生時現場操作人員所討論的看法。

在事件發生前，610 號 MIC 儲存槽，據工廠資料記載其存量是 41 公噸，這數量相當 90,400 磅或 11,290 加侖。610 槽中 MIC 的液位將近槽容積的 70%，在最大儲存容量下。此

時液面是在 8呎直徑槽內距離槽頂 2呎 9吋處。據報告指出槽內除了供釋壓用破裂盤與安全閥外，所有閥均被關着的。610槽內的壓力據事後操作員向工廠負責人報告稱，當時 2 psig 而且從12月 1 日第二工作班開始其記錄均為 2 psig。

換班時間是在晚上10點45分，在11點控制室操作員已注意到610槽的壓力升到 10 psig，這個壓力並沒有什麼不正常，因為正常操作的壓力大約在 2 ~ 25 psig 之間。不過新班操作員並不知道前一班操作員觀測 2 psig 之壓力已長達40分鐘，因此對突然上升之壓力並沒有警覺。此時槽內溫度並不知道，因為沒有槽溫記錄。

11點，值班操作員報告，VGS 和製程過濾器附近發現有 MIC 洩漏，且洩漏處在正常操作下是不該有 MIC 出現的。

12月 3 日星期一凌晨12點15分，現場操作員報告 MIC 製程區內有 MIC 洩漏。此時控制室操作人員再檢查槽內的壓力讀數為 30 psig 並且急速上升，一瞬間壓力已超過 55 psig (壓力儀表上最高刻度) 他叫他的主管，並跑出控制室到槽區邊來，聽到從 610號槽發出隆隆的聲音，安全閥也發出尖銳的叫聲，並且感覺熱氣向四面八方擴散。當他跑回控制室途中他聽到整個槽發出類似混凝土爆烈般的聲音。他立刻回到控制室，打開 VGS 開關使它運作。在1984年10月23日，MIC 系統停車，僅有183,000磅MIC 儲存於610，611槽時，VGS 已經從運作狀態改為備用狀態。若要回復正常操作，就必須靠操作人員於警覺到有問題時，迅速開動循環泵浦，將鹼液打入。但是流量計並未顯示鹼液已開始循環。而操作者也沒有去檢查泵浦及確定是否有鹼液流入。在意外之前，燃燒塔剛移除部分設備進行保養工作，以致事故發生當時沒有開動。12點20分，MIC 製造部主管向廠長報告洩漏情形，廠長原在合成區，當其到達 MIC 洩漏地點時大約 12點25分左右，此時發現四週空氣之中已瀰漫大量 MIC 氣體。

12點45分，廠長記錄 MIC 衍生物農藥合成區已暫時停止操作，因當時該區域 MIC 濃度很高。大約 1 點，一個農藥合成廠的操作員，打開毒氣警報器，大約也是這個時間，廠長和 MIC 操作員，發現來自610槽之 MIC 已經從 VGS 煙囪排放到太氣中。於是他們打開固定的消防水栓，將消防水直接噴向 VGS 的煙囪和 MIC 製程區，儘可能將 MIC 的蒸氣給壓下來。事後試驗以兩個消防噴水栓噴水可到達煙囪的頂點，水柱同時也噴到 MIC 槽四周圍堤及釋壓閥到 VGS 之管線以達到冷卻目的。水蒸氣從破裂混凝土壁面流出，顯示 MIC 槽是非常熱的。

大約在 1 點30分到 2 點30分之間，安全閥才被關閉起來，顯示槽內壓力在安全閥設定之 40 psig 以下，這時 MIC 已停止逸出。MIC 槽及其連接之配管，在事件發生過程中都保持原狀不變。由於 12月 3 日中午前槽內已成為負壓狀態，證實槽確已被冷卻過。後來通入 N₂ 使槽內壓力升至 7 psig。

12月 3 日上午 5 點30分，MIC 製造部經理報告。610槽摸上去熱的，其溫度大約是 45~60°C 左右。MIC 製造部主管報告在 12月 3 日上午 6 點 VGS 的鹼液貯槽上的溫度計讀數是 60°C，顯示 MIC 已經和 NaOH 發生反應。這也顯示在意外發生時，鹼液循環系統確已發生作用。但鹼液的濃度在事件一開始即不知道，因為自從10月23日開始就沒有做過濃度分析。至於意外發生時，鹼液循環泵浦的啟動能力，曾經試驗且發現正常運轉。根據上頭的報告事故發生後檢查流量計是暢通無阻的。表示操作正常。

4-2 610槽殘留物

在12月20日利用一根1吋截面的不銹鋼管，從 $1\frac{1}{2}$ 吋熱井孔進入610槽採取6個殘留固體樣品。管長14 ft 8吋一端尖銳可穿過殘留固體到達槽底，被收集於管內之固體，再以一實心棒敲下。610槽底約存有10吋厚的固體物，證據顯示固體物上尚有一層約4吋之壓碎物。10吋厚之固體床，以總體密度(bulk density) 1.5g/cm^3 計算約10,000磅。事實上可能有更多或較少的固體物殘留於槽內，例如槽內10吋厚的固體床上，如有4吋高之壓碎物，則槽內全部固體床實際高度可能達14吋。如果是這種情況則槽內將殘留有21,000磅之固體物。此外，槽內壁也可能附著結晶，因為當熱井由槽移開時，發現其表面附有一層結晶。如果取樣點近槽底中心最低點，則固體物量將少於10,000磅。

4-3 庫存 MIC 的處理

意外之後波帕廠庫存 MIC 的處理，於12月22日已經完全沒有困難了。經其設備及操作程序的安全複檢後，這些庫存 MIC 在監督下被製成加保利(Carbaryl)殺蟲劑。參與這些安全複檢過程的有波帕廠的操作員，印度政府和UCC調查小組。

有45,000磅的MIC存於611槽，(係1984年11月24日使用47,600磅MIC轉製成其衍生農藥所留存)和3,300磅存於圓桶內合乎規格之MIC，而619槽內有2,400磅是不合規格的，該槽通常用作收集必須再處理或再加工之不合規格產品，以最安全途徑使其轉變成加保利，這個途徑的安全性質是由實驗室試驗確認，然後再到廠內做轉換反應。

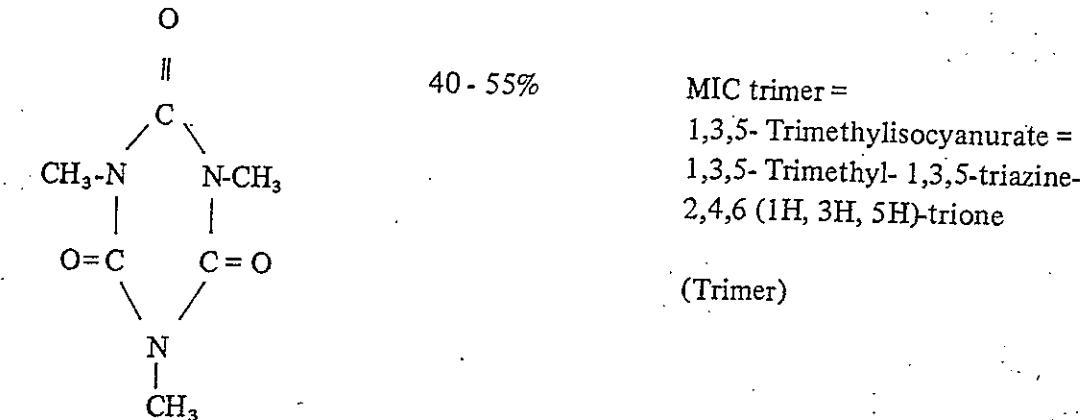
5.0 事件化學

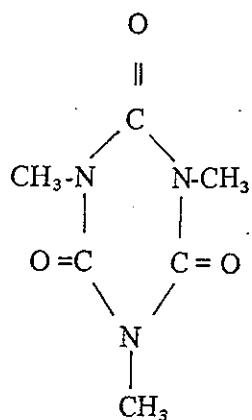
5-1 610槽的殘留物樣品

六個代表性樣品中的兩個得自1984年12月20日的取樣，已如4-2節所述，是給予調查小組作分析用的。這些樣品係印度政府當局所允許提供給調查小組作試驗，及組成分析的唯一樣品，工廠自己保留一份樣品，而三份送給印度政府當局。

5-2 樣品的組成

這兩個樣品均被分成三部份，包括上、中、下以供分析。這六部份表面看來近似的樣品，卻有明顯不同成份組成，且僅有一小部分具重現性。這些重要組成及其所佔比例如下：





13 - 20%

1,3-Dimethylisocyanurate =
1,3-Dimethyl-1,3,5-triazine-
2,4,6 (1H, 3H, 5H)-trione

(DMI)

 $(\text{CH}_3)_3\text{N.HCl}$

3 - 4%

Trimethylamine hydrochloride
(TMA.HCl)

 $(\text{CH}_3)_2\text{NH.HCl}$

2 - 2.5%

Dimethylamine hydrochloride
(DMA.HCl)

 $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{.HCl}$

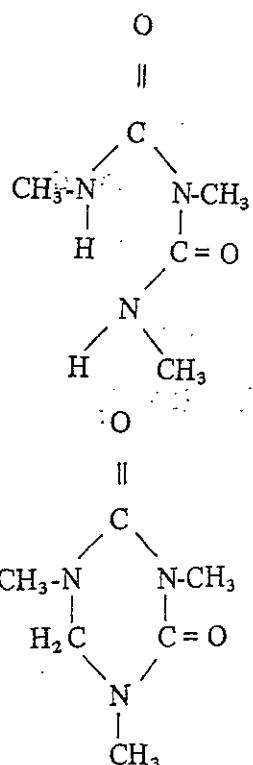
1 - 1.5%

Monomethylamine hydrochloride
(MMA.HCl)

Cl⁻

2-3%

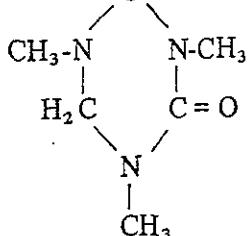
Additional hydrolyzable chloride



4 - 8%

1,3,5-Trimethylbiuret

(TMB)



5 - 7%

Dihydro- 1,3,5-trimethyl-
1,3,5-triazine-2,4-(1H,3H)-dione

(Dione)

	3 - 6%	1,1,3,5-Tetramethylbiuret (TRMB)
	2 - 4%	1,1,3-Trimethylurea (TMU)
	1 - 2%	1,3-Dimethylurea (DMU)
Fe, Cr, Ni	0.18 - 0.26%	Iron, chromium and nickel salts
CH ₃ NCO	0.2 - 1.0%	Methyl isocyanate
CHCl ₃	0.4 - 1.5%	Chloroform
H ₂ O	Up to 2%	Water

這水的分析結果並不能確實反映殘留物的確含有水份，因為有可能這些水樣是從大氣中吸收而來。

前述的分析是應用數種不同的分析方法，調查小組有一高可信度的正確結果。此外UCC的科學家會再做複檢。

調查小組主要任務是：

- 提供化學性質使導出這些組成。
- 重複試驗這些反應，並確認它的組成。
- 由最初進入 610槽的物質來發現線索。

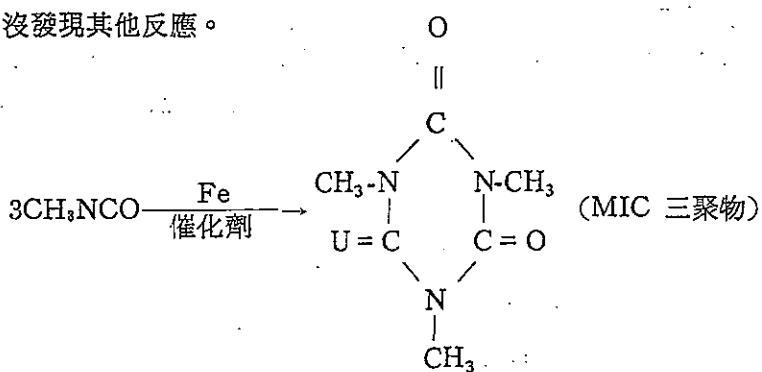
5-3 可能形成此組成的化學

有關殘留物的三個重要發現：

——接近50%的高比例的氯化物存在，顯示槽內必有氯氣或其他合物存在，且在事件發生前或事件發生時被轉變成氯的氫化物。槽內殘留物樣品中所含氯化物大約有87%是氯的氫化物。

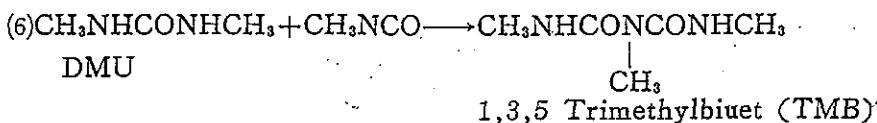
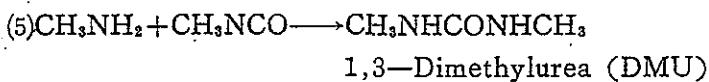
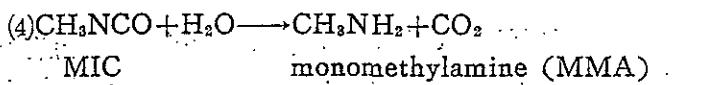
——Fe、Cr 和 Ni 的存在比率大約與 SS304 不鏽鋼中所佔的比例相同。故推測係不鏽鋼腐蝕而產生的，在某種情況下，氯化物腐蝕不鏽鋼是必然的，特別是在有水存在的情況下。槽內大量殘留物曾估計為10,000磅，則這些金屬至少含有大約20磅。

——殘留物中所發現的這些有機混合物，必須用合成化學來解釋。如果鐵催化了 MIC 的三聚合反應 (trimerization)，這唯一重要的產物可預料為 MIC 的三聚合體。儘管大部分的組成是聚合物，它約佔有一半的產物。三聚合反應當然地被發現，但卻沒發現其他反應。



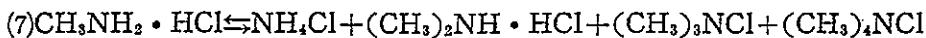
MIC 的直鏈聚合反應是一已知的反應。但無論如何，殘留物中並沒有發現直鏈的聚合物。

如果因水而使 MIC 水解，則其主要產物是一混和的1,3二甲基脲 (1,3dimethylurea) 和1,3,5—三甲基二縮脲 (1,35-trimethylbiuret)，雖然兩者皆有發現，惟僅佔總殘留物的一小部份百分組成。



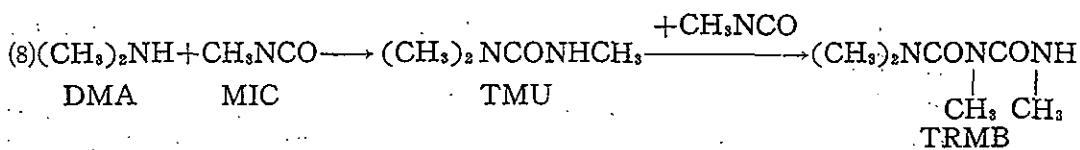
排氣洗滌塔內的 NaOH 溶液是用來促進水與 MIC 的反應的，但事實上殘留物僅含有 0.001 % 以下的Na，顯示 NaOH 並未參與反應。

從文獻 (J. phys. Chem, 69791[1966]) 可知，液態的甲胺鹽酸鹽 (monomethylamine hydrochloride) 在高溫下是與氯化鈉及其他多甲基胺之鹽酸鹽保持一定的平衡狀態，其平衡之改變取決於溫度，說明如下：



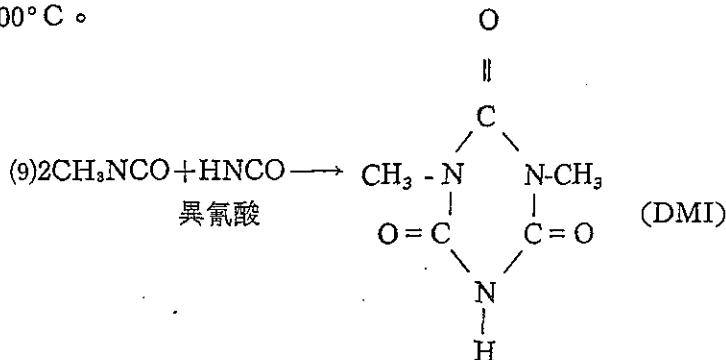
此種平衡反應可以解釋何以 DMA · HCl 和 TMA · HCl 均存在。

其次 DMA 與 MIC 反應能夠形成 TMU 與 TRMB

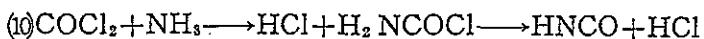


由文獻得知甲基化脲類在溫度升高時，將與胺基取置換作用 (US patent 3,633,614 (1972) and Japanese patent 7207004(1972))。另外在 MMA 與 CO₂ 合成 DMU 過程中，單甲基脲和 TMU 也同時形成 (Japanese patent 7930116 (1979))。由這些參考資料預測在事件發生時之狀態下是可能產 TMU 與 TRMB。

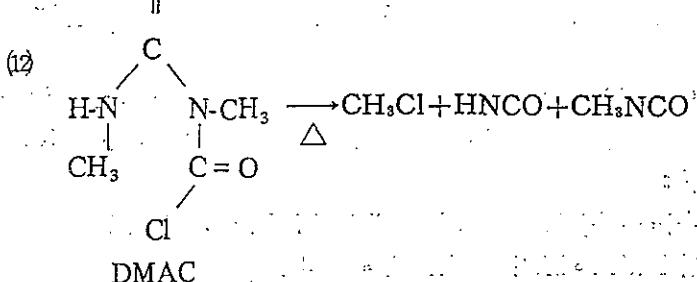
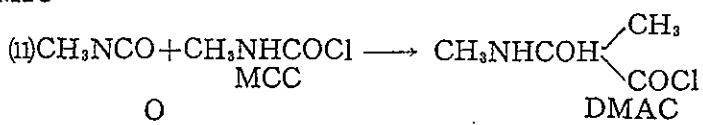
殘留樣品中含量佔第二多量的化合物是 DMI，這些化合物是 MIC 和異氰酸或其鹽類反應而形成的 (J. org. Chem., 35(7)2253(1970)and44(22)3769(1979))。DMI 及其他異氰酸之衍生物可從 MIC 廠製程流中以殘渣形態分離，值得注意的是光氣脫除塔其操作溫度高於100°C。



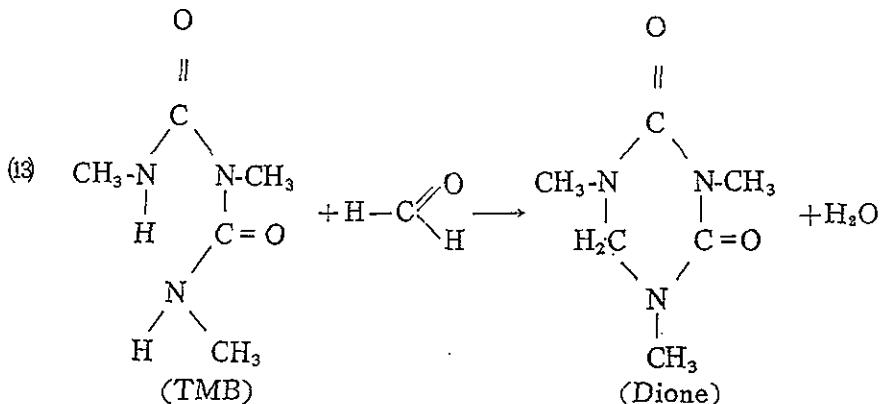
在 MIC 製程中 HNCO 可由光氣與方程式(7)中所產生 NH₄Cl 游離之 NH₃ 反應生成。或由光氣與甲基胺中所含微量 NH₃ 反應形成。



此外，異氰酸亦可在氯仿中由 DMAC (dimethylallopheanyl chloride) 熱分解生成。而 DMAC 可由 MIC 與 MCC (methyl carbamoyl chloride) 反應形成。由方程式(11) DMAC 之組態 (configuration) 可知氯甲烷 (CH₃Cl) 是如何從 DMAC 脫離並產生 HNCO 與 MIC。



而 Dione 可由 TMB 與甲醛或其縮醛反應形成。(Bull Soc. Chim. Fr. 5-6 Pt. 2, 1419 (1975))。



甲醛在事件過程中形成是不安定的，但是我們知道在某特殊條件下氯仿可與水反應形成甲酸和鹽酸 (J, Chem, Soc, 398 (1959) and J, Research, Int, Catalysis, Hokkaido, Univ, 3147(1955))。同時事件中亦可能生成二氯甲烷 (CH_2Cl_2)，而其中間產物有甲醛。氯仿可在多種情況下被還原成二氯甲烷。(METU, J, pure, APPI, Sci 6(3)255(1973), Izv, Akad, Nauk, SSR, Ser, Khim(2)354(1982) and Ind, Eng, Chem, Prod, Res, Rev, 17(3)236 (1978))。二氯甲烷可分解得甲醛有許多證明(J, Chen, Soc, 1326(1958); U, S, patents 1,616,533(1927) and 1,679,673(1927) Japanese, patent 7202608(1972))。

5-4 化學驗證

調查小組決定，為了證實事件發生之化學反應，必須確定殘渣中主要成分生成之反應條件。進行反應試驗之溫度在 $120\text{--}276^\circ\text{C}$ ，其理由有二：避免反應時間太長及預測事件發生時之溫度在此範圍。試驗用設備表面積與體積較 610 槽為大，故經由槽壁之熱損失可能較多。由於反應係在槽內進行，所以反應屬密閉系反應，MIC 蒸氣經由安全閥排出。如前所述，反應物以一定比例混合後始進行反應，故槽內殘渣之組成應係完全反應後之產物。

由於殘渣中有多量氯化物存在及氯仿供作溶劑之事實與及 5-5 節所討論之槽內過量氯仿問題，導致調查小組將模擬反應試驗包括氯仿。實驗發現殘渣中沒有 MIC 與氯仿留存，顯示在高溫及有水存在。氯仿全部被消耗，氯離子的形成，且佔殘渣中主要成份。由於殘渣樣品中有脲類及二縮脲之存在，而脲類與二縮脲是 MIC 與水反應形成，因此研判有水參與反應，所以實驗過程包括水。

因為殘渣中有高組成的金屬，顯示某些反應中有 FeCl_3 加入並供作催化劑。而 FeCl_3 來源可能是因高溫下 SS304 及 SS316 不銹鋼被腐蝕而產生之鐵離子與反應中形成之氯離子結合而成。在超過 200°C 的溫度下，槽內之反應物對 SS304 不銹鋼具有高度腐蝕性。這也說明了何以槽內殘留物中發現多量金屬的原因。

同時，調查小組也查明 MCC、DMAC、光氣及鹽酸中各種不同比例 HCl 存在的原因。據實驗顯示以上四者 HCl 含量，對殘渣組成之影響較水、氯仿及鐵為低。此外，其他活性化學物質加入 MIC 的反應實驗中，以瞭解它們對殘渣組成的影響，這些物質都是廠內存有的，如單甲胺、氯氣、三甲胺、四氯化碳、二氯甲烷及製程殘留物。由這些物質的加入反

應實驗，並未發現具有與水、氯仿與鐵參與反應而得殘渣組成相同之物質。

經由超過 500 次以上實驗，證明 610 槽殘渣主要組成，可由 MIC、氯仿、水及鐵在高溫條件下反應形成。一般說來，此反應溫度必須在 200°C 以上，尤其是形成大量的 DMI 及相當量之 TMU。此外 DMI 數量之多少與氯仿之加入量有關，同時氯仿也影響 dione 和 NH₄Cl 之形成，此外，氯仿亦可與 DMU 和 TMB 反應形成二氯甲烷。

槽中殘渣含有相當比例的 TRMB，惟實驗過程並未發現。研判其原因係實驗過程 MIC 被迅速消耗，因此無過量之 MIC 殘留與 TMU 發生反應。而 610 槽因由安全閥逸出之 MIC 被冷卻而存有足夠 MIC 與 DMU 及 TMU 反應形成 TMB 及 TRMB 此兩種反應在實驗室已被證實。

實驗結果研判意外發生時，有固體與液體伴隨氣體排出。因此推估事件發生時，槽內應有 1,000-2,000 磅的水及 1,500-3,000 磅之氯仿。

5-5 參與反應物質的來源

依目前資料顯示，事件發生是因為大量的水進入 610 槽，並在異常濃度的氯仿存在下與 MIC 發生反應所致。

水：

水的正確來源並不知道，但經實驗證明可能有 1,000-2,000 磅的水被加入 610 槽。這水可能是不小心或故意地經由製程排氣管線、氮氣管線或其他管線直接進入槽內。紀錄顯示，由安全閥到 RVVH 之排放管線中 4 個 MIC 過濾器在事件發生前曾清洗過。依口頭討論表示，清洗管線時，並未將盲板插入。無論如何，水進入 610 槽可能原因为清洗管線的水經雖關閉而洩漏的閥倒流入槽內。

雖然有 N₂ 進入槽內之紀錄，但實際上 610 槽從 11 月 30 日到 12 月 1 日均未被加壓，這可能是排氣閥洩漏或破裂盤未緊密及安全閥洩漏。由口頭討論指出破裂盤在 11 月 30 日試驗時尚是完整的。如果氮氣確有逸漏，則逸漏之路徑很可能就是進入的路徑。

氯仿：

由 1984 年 10 月 18 日至 22 日期間，MIC 蒸餾塔操作紀錄，顯示塔內操作溫度部份時間高於正常溫度。電腦模擬蒸餾塔實驗顯示，在此種超高溫度狀態下，較正常量為高的氯仿會伴隨 MIC 蒸餾出來。

雖然自 10 月 19 日後，均無 610 槽內 MIC 之分析報告，然而紀錄指出 619 號 MIC 備用槽均關閉，因此可以推斷含高濃度氯仿之 MIC 是被放入 610 槽，而非放入空著的 619 備用槽。12 月 16 日分析殘留在 MRS 生產線上之 MIC，發現含有 12%~16% 之氯仿。這顯示最後從 MRS 進到 610 槽之 MIC 產品中含有 0.5% 以上的氯仿，因此使得 610 槽氯仿含量增加。

此外，在 12 月 5 日至 9 日從 MIC 儲存槽至 MIC 衍生物農藥合成系統之生產線上所取樣品，分析含有 2.5%~1.9% 之氯仿。此外 12 月 7 日由 MIC 衍生物農藥合成系統進料槽所取樣品，分析含 1.5%~0.8% 之氯仿。這些均顯示有較正常為高之氯仿產生。另外從 611 及 619 槽所取樣品，分析氯仿含量均較低，如 611 槽僅含 0.3%，619 槽均含 0.6%，所以高氯仿含量的 MIC 判斷應來自 610 槽。

鐵：

如 5—4 節所討論，高溫下，不銹鋼的高腐蝕率是造成槽中殘渣含有鐵金屬的原因。此種腐蝕現象在實驗室中已被證明；當 MIC 含 18% 氯仿及 2~7% 水時在 100°C 下每年腐蝕率為 10~20 密爾 (mil)，而在 200°C 時，年腐蝕率為 1700~3500 密爾。 $(1\text{ mil} = \frac{1}{1000}\text{ 吋})$ 腐蝕率在常溫下相當低，且與氯仿含量有關，實驗指出純 MIC 在 16% 氯仿存在下年腐蝕率為 0.18 密爾，但在 2.5% 氯仿存在下，其年腐蝕率僅 0.04 密爾。此外當 MIC 含有正常量的氯仿 (0.5%) 在室溫下，經 15 天的腐蝕測量，發現未被腐蝕。(腐蝕率可以忽略)

6.0 事件原因推測

調查小組的推斷資料，有幾種假設及說明與已知的事實是相一致的，他們試驗有關的分析或化學數據與實際需要也是一致的。調查過程已於 2.0 節詳細說明過。但事件是無法經由簡單說明而完全描述的，因為調查小組調查過程中，每一階段均有可能遺落些相當重要的資料。但是無論如何，一個最大的可能原因詳如下說明：

雖然實驗過程無法模擬將水從排氣孔接頭納入槽內，但將 1000~2000 磅的水直接經由排氣孔或其他管線進入 MIC 槽，是較有可能的，因為它不需要組合一組關閉而均洩漏的閥。由 5.0 節對事件化學的說明，顯示為了得到與殘渣樣品特殊的相同組成，必須大量的水和較正常為多的氯仿。為了使一開始就產生熱量並加速後續反應，大量的水是必須的。610 槽 MIC 溫度在事件發生前是 15~20°C，而模擬實驗要求 0°C。較低的溫度對反應速率及反應所需時間有影響。冷凍系統是供冷卻 MIC 儲存槽用，但自 1984 年 6 月即未使用。

由於水和 MIC 起反應，產生 CO₂ 而導致槽內壓力增加，另方面由於放熱反應，使得槽內溫度上升。相信 12 月 2 日晚上 11 點操作員檢查 610 槽壓力為 10psi，較正常偏高就是這種現象。由於儲存槽溫度未再設定，故此種溫度上升，槽之高溫警報器並未顯示。5.5 節所討論的氮氣逸出路徑，亦可供 CO₂ 及 MIC 蒸氣流入 VGS。因為 VGS 在事件發生前並無運作，可解釋何以當晚 11 點 MIC 系統洩漏時未予處理。雖事件發生稍早，無法以 N₂ 加壓槽，但此時由於高速的 CO₂ 排放，槽內壓力乃增加。

由物料轉換資料得知當晚 11 點約有 2,300 磅 MIC 進入 MIC 衍生物農藥合成系統。如 5.5 節所述，這些 MIC 是來自 610 槽。由於係發生在水進入 610 槽以後，所以這些物料必然含有水，但這些水可能因與 MIC 起反應而被消耗掉。此外，也有可能轉換之物料，本身即不含水，此乃因該物料（指 MIC）卸出口在 610 槽底部。MIC 由生產線進入 610 槽底最後一次是 10 月 22 日，這些 MIC 約含 12%~16% 氯仿，其密度比水大，由於水從槽頂進入，且自 10 月 19 日後，槽內物質均未經混合攪動，所以水無法到達槽底部。

由於 MIC 與水之反應為放熱反應，而導致 610 槽溫度上升，加上異常含量的氯仿存在，使得腐蝕率增加。不銹鋼腐蝕所生成的鐵，剛好供為 MIC 三聚化放熱反應之催化劑。當溫度上升，將促使反應加快，及水、鐵與 MIC 之反應更激烈。當溫度與壓力急速增加後，破裂盤爆裂，且安全閥在壓力達到 40psig 時被衝開。由殘渣化學組成研判有 1000~2000 磅的水及 1500~3000 磅的氯仿參與反應。依照計算縱然沒有氯仿存在，只要有 2000 磅以上的水

存在，亦可造成意外事故。

總共有多少物料衝出 610槽並無法精確計算。然而，依反應熱估測，約有 40%反應中的 MIC 逸出，及殘留之 60%氣化。依照這個計算，槽內應有 36,000磅的固體而非預測的 10,000磅。合理的解釋是離開安全閥的固體物較少，其可能原因是由於反應中泡沫形成，減少液體或固體伴隨氣體排出。

當槽內壓力到達 40psig 時，破裂盤即破裂，安全閥也被打開，此時估計 MIC 氣體即開始以 10,000lb/hr 之速率排放。安全閥打開時間多久並不知道，但是依可靠資料判斷約 2 小時。欲在 2 小時內將大量槽內物質排出，推測槽內平均壓力應在 180psig。在此種情況下，槽內物料將以 40,000lb/hr 速率排放，其中包括 29,000lb/hr 之氣體及 11,000lb/hr 之固、液混合物。估計尚有 54,000磅未反應之 MIC 與 26,000磅已反應之產物留存在 610槽。如 5-4 節所討論，此時槽內最高溫度可能超過 200°C。

欲知在何種壓力與溫度下，金屬開始產生，較佳的方法為檢查與測量。依檢測結果判斷 610槽約於 100psig 開始永久變形。在 200psig 以上鐵開始生成，直到 300psig 以上槽仍然完整無缺，因此精確之爆裂壓力無法知道。

反應發生的順序無法藉由樣品組成分析來精確模擬出來。然依 5.0 節討論，大多數的證據顯示，當大量的水進入含有較正常為多的氯仿的 610槽時，化學反應即開始發生。