

化肥企业安全生产  
技术学习交流会材料

印度博帕尔市农药厂毒气泄漏重大事故  
及其影响

上海化工研究院

吴昌信 供稿

化工部化肥司机动安全处  
化工部上海化工研究院情报室

编印

一九八五年十月

TC086

# 目 录

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 一、概述 .....                 | 1  |
| 二、甲基异氰酸酯 (MIC) 的物化性质 ..... | 2  |
| 三、事故经过 .....               | 8  |
| 四、事故原因分析 .....             | 13 |
| 五、事故的教训 .....              | 15 |
| 六、博帕尔事故造成的影响 .....         | 24 |

## 印度博帕尔市农药厂毒气泄漏重大事故及其影响

### 一、概况

一九八四年十二月三日半夜，印度中央邦首府博帕尔（Bhopal）市的一家农药厂泄漏了大量剧毒物——甲基异氰酸酯（MIC），造成了震惊世界的大惨案。发生事故的该农药厂位于印度中央邦首府博帕尔市郊（新德里以南750公里，（见图一）），是美国联合碳化物公司在印度独家经营的一家工厂，有固定资产2.5亿卢比（合2200万美元）。该厂建于一九六九年，全厂雇佣642名工人和163名技术、管理人员，主要以甲基异氰酸酯为原料生产西维西，涕灭威等农药，生产能力为年产5000吨。由于产品滞销，每年实际生产只有2000吨左右，每年要停产3~6个月。事故发生的短短几天中使2500多人丧生（但至今仍有人因中毒，医治无效而死亡。每月相继有人死去。据最近报道，5月份又死去10人，6月份死了26人，估计死亡总人数已接近3000人）。还有4000多人（其中有的得了癌症）濒于死亡的边缘，近20万人受到不同程度的毒害，其中5万人有可能双目失明，有许多人的大脑、呼吸系统受到严重损伤，估计有10万人将终身致残。另外，大批牲畜死亡，空气、水源也都受到严重污染。人们的心灵受到严重创伤。由此所造成的损失将是难以估量的。



图 一

博帕尔市在印度中部

## 二、甲基异氰酸酯的物化性质

化学名称：甲基异氰酸酯；

英文名称：Methyl Isocyanate, 简称MIC

分子结构式： $\text{CH}_3-\text{N}=\text{C}=\text{O}$

分子式： $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}$

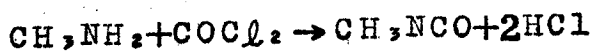
分子量：57.04

产品规格：含量 $\geq 99\%$

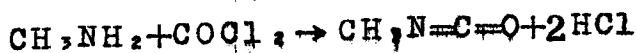
游离氯 $< 0.1\%$

含三聚物 $\leq 0.5\%$

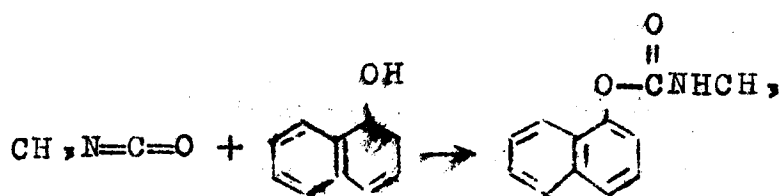
甲基异氰酸酯是由光气和一甲胺作用生成的。反应式为：



甲基异氰酸酯是制备氨基甲酸酯类杀虫剂和硫代氨基甲酸酯类农药的重要中间体，也可用于制备杂环衍生物和聚酯物（属3类易燃物，6类有毒，有刺激性物质）。如用来生产西维西农药：

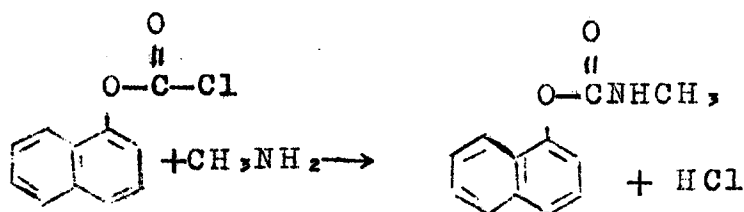
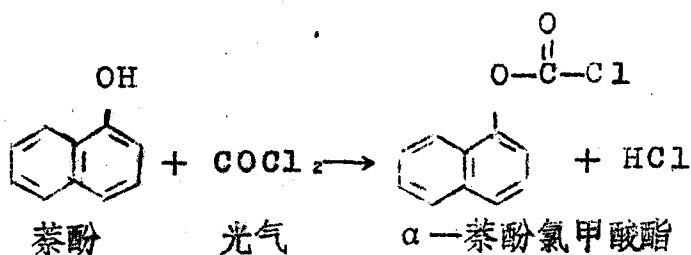


甲胺      光气      甲基异氰酸酯



N-甲基氨基甲酸-α-萘酯 (西维西)

亦可不用甲基异氰酸酯为原料制造:



N-甲基氨基甲酸-α-萘酯 (西维西)

### 1. 物理性质

甲基异氰酸酯是无色强催泪性、易挥发、易燃的液体,是极其危险的化学品之一。主要物理性能数据如下:

表观比重 (20/20℃): 0.9599

△比重/△t 10-40℃: 0.00147/度℃

沸点 (760mmHg): 39.1℃

(300mmHg): 16.7℃

(10mmHg) ;  $-40^{\circ}\text{C}$

$\Delta \text{bp} / \Delta \text{pat}$  (750~770mmHg) :  $0.035^{\circ}\text{C} / \text{mmHg}$

蒸汽压 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) : 348mmHg

水中溶解度: 约 6.7% (wt), 伴有反应。

自燃温度:  $535^{\circ}\text{C}$ 。

在空气中的爆炸极限: 5.3—26.0%,

在氢气中的爆炸极限: 5.1~50.0%。

(甲基异氰酸酯中充入氢气可降低爆炸极限, 如含 47% N, 则混合物不会爆炸。加入 10% 的  $\text{CCl}_4$ , 可显著改变其爆炸极限。超出爆炸极限, 发生燃烧; 在低含量混合气燃烧时发生兰紫色火焰, 而高含量混合气燃烧时发生黄橙色火焰)。

容积易挥发度 (丁酸丁酯) (%) : 100

水在 M I C 中溶解度 ( $20^{\circ}\text{C}$ ) : 约 1.2% (重量)

临界压力: 55 大气压

临界温度:  $218^{\circ}\text{C}$

粘度 ( $0^{\circ}\text{C}$ ) : 0.35 CP

( $20^{\circ}\text{C}$ ) : 0.25 CP

冰点 :  $<-80^{\circ}\text{C}$

蒸发热 (1 大气压) : 223 Btu/lb

燃烧热 ( $25^{\circ}\text{C}$ ) : 8041 Btu/lb

升杯闪点:  $-7^{\circ}\text{C}$

折光率  $N_D^{27}$  : 1.363

## 2 化学性质

它是一种很活泼的物质。在催化的条件下, M I C 将生成结晶

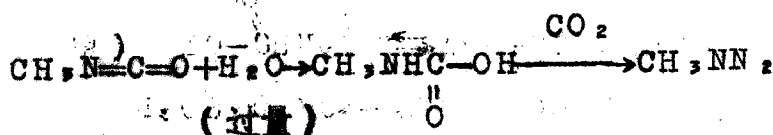
的三聚体和 高分子量的树脂。遇碱会引起快速的三聚反应。遇氯化铁、氯化锡、氯化铜，几小时后则可引起快速聚合；氢氧化钙也可引起缓慢三聚作用。某些弱碱如叔胺类，可使MIC生成树脂物，甚至很少量就足以引起反应。铁、铜、锡、锌等不能同MIC接触，它们会催化引起很危险的快速三聚作用，时间是几小时到几天。所以MIC必须在304和316N1不锈钢或搪玻璃的设备中操作和贮存。三聚作用放出的热能会导致激烈的爆炸。如果MIC沾染了水，会同水反应放出热（每磅水和MIC反应可放热3700Btu）和二氧化碳。若贮槽里的MIC带进了水，因反应激烈，贮槽压力将很快升高，它的主要化学反应如下。

A. 与-OH基化合物反应：

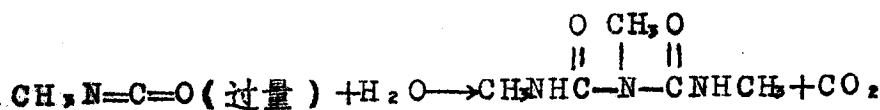


(N-甲基氨基甲酸酯)

与水反应：



1.3-二甲基脲

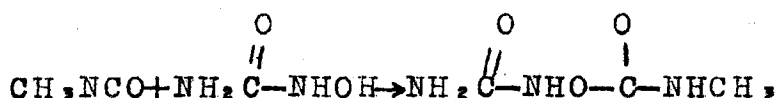


1.3.5-三甲基二脲

MIC与水反应生成甲胺和CO<sub>2</sub>，甲胺与MIC或其它反应

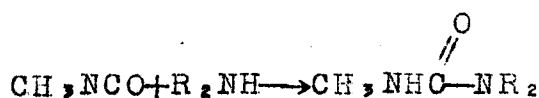
生成物生成 1.3-二甲基脲 (过量水) 或 1.3.5——三甲基二脲 (过量 MIC)。在微量酸或碱存在下可加速反应。在室温中, MIC—水反应起始缓慢, 但因反应要放热, 会加速反应速度并使温度很快上升到沸点。反应中, 每磅 MIC 可产生 585 磅英热单位的热量。

B. 同烯醇、肟、NH<sub>2</sub>OH 也可生成 N-甲基氨基甲酸酯



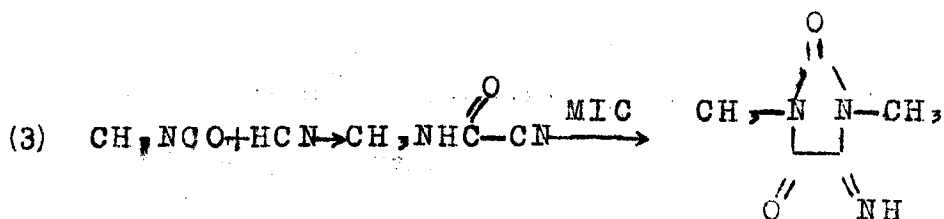
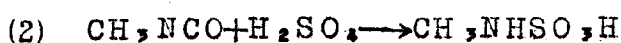
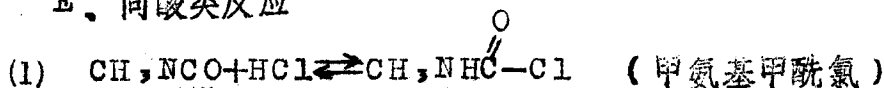
C. 与—SH 基化合物反应可生产硫代氨基甲酸酯类。

D. 与—NH 基化合物反应



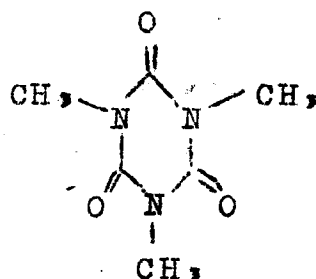
在无催化剂和环境温度情况下与 NH<sub>3</sub>、伯、仲胺反应也很快。

E. 同酸类反应



F. 在催化剂作用下, 纯的 MIC 可自身发生加聚反应生成环状三聚物, 如三甲基异氰酸酯或树脂单体:





三甲基异氰酸酯

三聚化反应时，每磅MIC约释出540 Btu热量，相当于每克分子三聚物约54千卡热量。某些物质可促进反应，如强碱(NaOH)，甲氧基钠(CN<sub>2</sub>.O.Na)，三苯胺[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>As]，三乙胺[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N]，金属氯化物及其他。而完成三聚反应的时间(采用不同催化剂)，可以从10分钟(甲氧基钠)到几小时(氯化铁)，甚至四星期之久(4-二甲氨基吡啶)。

### 3. 生理毒性

TLV 0.02 ppm (吸入，皮肤接触)

根据美国ACGIH(1975)及美国OSHA CFR 29§1000

田鼠吸入致死量：2 ppm

大鼠经口LD<sub>50</sub>：71 mg/kg

大鼠吸入LD<sub>50</sub>：5 ppm (4小时)

小鼠经口LD<sub>50</sub>：120 mg/kg

小鼠最低致死浓度：37 mg/m<sup>3</sup>·hr

兔经皮LD<sub>50</sub>：220 mg/kg

豚鼠吸入最低致死浓度：37 mg/m<sup>3</sup>·hr

由于MIC是剧毒物质，所以生产厂规定空气中的含量不得高于1 ppm (取样分析灵敏度达0.02 ppm)。因为它有高蒸汽压，

很易被吸入，中毒，引起肺部纤维化，堵塞小的支气管，产生肺水肿，以窒息而死。此外，毒气还会引起胸痛，肚子痛，发烧，失眠，食欲不振，大便带血，咳嗽，头晕，呼吸困难等症状。口服和接触毒性差别很小，皮肤接触能够引起灼伤；眼睛接触会引起严重眼伤，其毒性高于光气5倍，破坏眼球的角膜，使角膜溃烂和结疤，最后失明。当人和动物吸入甲基异氰酸酯后它取代血红蛋白中的铁，使血红蛋白失去了与氧结合的能力，血液就不能从肺部取得氧气以供应全身，身体缺氧造成细胞死亡。甲基异氰酸酯还会破坏细胞分子结构，使血细胞分裂，有致癌作用。除此之外，它还对肝、肾和中枢神经有严重的损伤作用，使患者终生达纯。毒气还能杀死孕妇腹中的胎儿。

对MIC中毒者的救护很重要，应及时、正确地护理受害者：

- (1) 眼睛——如果MIC接触到眼睛，至少要冲洗15分钟，立即找药救护，危害严重的可以加快处理。
- (2) 皮肤——如果MIC接触到皮肤，用大量肥皂和水彻底清洗，立即找药医治和救护。
- (3) 呼吸——若呼吸了MIC蒸气，除去所有沾染的衣服因沾污物可能继续放出MIC蒸气。把病人移到新鲜空气处。如果需要的话，管理者可口对口地进行人工呼吸，並立即找药。
- (4) 吞食——若吞食MIC，喝一品脱水，随之由某种食物诱其呕吐，呕吐后，再喝一品脱水，吃一些救护药品。

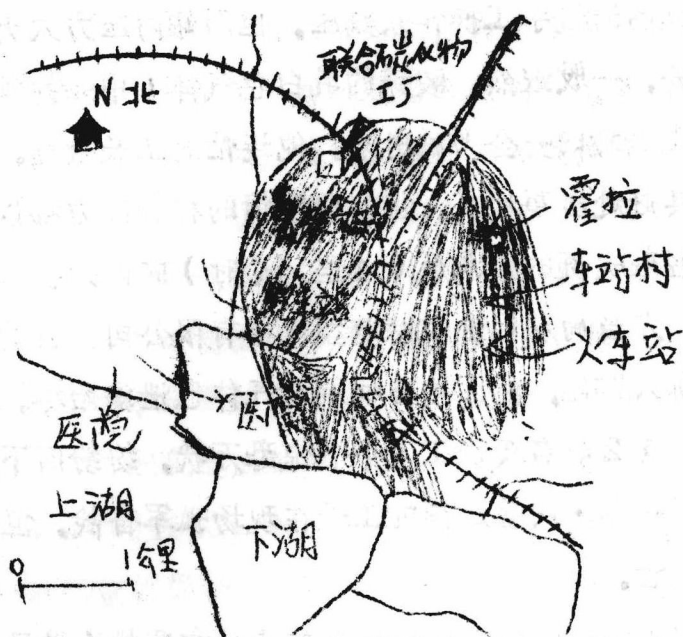
### 三、事故经过

十二月二日夜十一点，一名维修保养工发现一只贮有45吨甲基异氰酸酯的贮罐的温度达38℃，压力表指数很快从5磅上升到

55磅。他先试图通过手工操作来减压，但因罐内压力太大未能成功。零点56分，一股浓烈、酸辣的乳白色气体（甲基异氰酸酯气体）从一个出现裂缝的安全阀漏出来。他连忙向工长报告。四名工人头戴防毒面具赶赴出事地点。但排除险情的种种努力都以失败告终。毒气顺着轻轻吹拂的西北风（4里/小时）向四处扩散开去。

1小时以后，地方当局从巴哈拉特重型电器有限公司派去的技术员成功地封闭了那只贮罐。然而45吨剧毒气体已泄漏殆尽。消息传开，厂内大哗，120名夜班工人个个惊恐万状，纷纷四下逃命，只剩下一名叫萨基尔·阿赫迈德的工长在现场孤军奋战，但他很快便昏倒在地而死亡。

毒雾首先向毗邻的两个小镇——贾拉卡什和霍拉（贫民居住区）扩散（参见图二），数百人在睡梦中死亡。随后，毒气迅速蔓延至博帕尔市的火车站。站台上缩成一团，无家可归的人和候车的旅客一会儿就死了10多人，其余200多人也处于深度昏迷状态。毒气通过庙宇、商店、笼罩了方圆25英里的市区，并继续悄然无声地扩散，空气中的MIC浓度超过规定浓度的1000倍。



图二 逸散的毒气笼罩博帕尔市

事故发生后，有的人以为发生了一场热核战争，有的人以为遭到强烈地震的袭击，有的人还以为是世界末日的来临。当毒气渗漏的消息传开后，博帕尔市70万人中有20多万人不知所措地在茫茫夜色中满街乱跑。咳嗽声、呕吐声、呼喊声、哭叫声连成一片。成百上千因毒气而双目失明的市民，在黑暗中用颤抖的双手想摸索出一条求生之路。也有不少人在逃跑途中双目失明，一头栽倒在路旁再也爬不起来。老人、妇女、儿童和盲人被绝望而疯狂的人群撞倒后践踏致死的为数甚多。火车站内外横尸遍地，这个全市唯一的交通枢纽瘫痪了整整20个小时，以致众多幸存者无法及时避难他乡。不少拥有私人小汽车的富户匆忙打点细软，举家外逃。但由于

许多开车者双目失明而酿成许多起车毁人亡的交通事故。

十二月四日凌晨，博帕尔市好象遭到中子弹袭击一样，一座座房屋完好无损，但到处是人和牲畜的尸体，好端端的城市，变成了一座恐怖之城。

人们发现，市内的一条街通上，至少有200人死亡，半数以上是儿童，其中身体瘦小、发育不良的最易成为受难者。很多死者是在当局下令砸开居民的屋门后才发现的。毒气侵入时人们正在酣睡。他们在梦里离开了人世。有些人发觉有古怪的臭气侵入，便把门窗关得紧紧的，以为这样可以抵御那种让人难受的气体，结果住房变成了毒气室，数以百计的人就这样死去。另外，大约有三千多头牲畜和难以计数的鸡、狗、鸟挺着肿胀的肚子，横尸路旁。人和动物的尸体堵塞了街道路段。军队不得不出动吊车来清除积尸。在火葬场上，尸体成堆一起焚化，这是违反印度教习俗的，可是找不到足够的木头也只好如此。女人们一边哭喊、一边叫骂。

眼睛受伤的患者，第一个到医院的时间是三日一点十五分，在5分钟内就来了1000人。二点三十分病人增加到4000多人，在一周左右的时间内大约有15万人到医院接受了治疗。在此期间死亡人数直线上升，三日晚上为400多人，四日增加到600多人，五日已达1000多人，一周后死亡人数达2500人，还有1000多人危在旦夕，3000多人病入膏肓。据新华社新德里一月二日报导，一周后每天平均有5人死亡，大部分死者都是因为肺部积满液体，导致相当于溺毙的死亡，另外一部分人则死于心脏病。

毒气泄漏事故发生后，中央邦首席部长辛格立即下令关闭了这

家工厂，并派警察予以接管。印度总理拉吉夫·甘地中断了他在卡纳塔克邦的竞选活动，赶到博帕尔灾区慰问。除了表示哀悼与震惊之外，从总理救济金中拨款400万美元作为紧急救援费用，政府宣布四日为全国哀悼日，全国下半旗。为受难者致哀13天。并派遣10名医药专家赶往出事地点。下令全国停止所有以甲基异氰酸酯为原料的农药生产。美国联合碳化物公司也命令它设在世界各地的工厂停止生产这种气体，并派专家进行调查。印度一位律师已向印度最高法院最高审判长提出要求，指定一个调查委员会检查各跨国公司对于印度安全造成威胁的所有行为。

为避免再次发生甲基异氰酸酯毒气泄漏事故，印度中央邦政府于十二月十二日作出决定，要采取措施使博帕尔市农药厂现存的甲基异氰酸酯得以安全利用，并宣布这一工作从十二月十六日开始。尽管政府一再宣布，在处理过程中是没有危险的，但仍有约25万人在惊恐中逃离了博帕尔市。

处理工作从十六日上午正式开始。根据工厂记录，原估计工厂除泄漏掉的甲基异氰酸酯外，还有大约16吨液态甲基异氰酸酯。但在处理过程中，科学家们发现实际贮存量远远超过这一数字，竟达25吨之多。原计划4~5天即可处理完毕，结果处理了七天，直到十二月二十二日才处理完毕。在处理过程中，采取了特种保安措施。印度空军派出了三架各装有1200加仑水的米格-8型直升飞机，轮流在工厂上空60米高处向工厂内喷洒水雾，以防再次出现毒气扩散。

到十二月二十三日，外逃的居民才陆续返回家园。为逃难搭起的10个帐篷也随之拆除。中央邦政府首席部长辛格要求博帕尔市

居民恢复正常生活，商店开始营业。

#### 四、事故原因分析

在事故发生的最初几天内，对博帕尔农药厂毒气为何会泄漏的直接原因，纷说不一，大多为推测分析：

1. 贮存MIC罐中有光气，以阻止MIC发生聚合反应，在罐内先发生化学反应的是水和光气。水和光气反应生成强腐蚀性氯离子，此氯离子和不锈钢罐反应释放出金属腐蚀产物（主要为铁离子）和大量的热（联碳公司发言人指出，特制的不锈钢壁不可能和氯离子反应）。这些热导致氯离子和异氰酸甲酯作用，放出更多的热，再加上金属反应释放出的氯化物离子，导致了罐中剧烈反应的开始。

剧烈反应使异氰酸甲酯聚合，形成一种塑性物质（泄漏气体中已有1.5吨聚合），并放出大量的热，使罐内液体温度升高，异氰酸甲酯气化，压力升高，从破裂的安全阀泄漏出来。

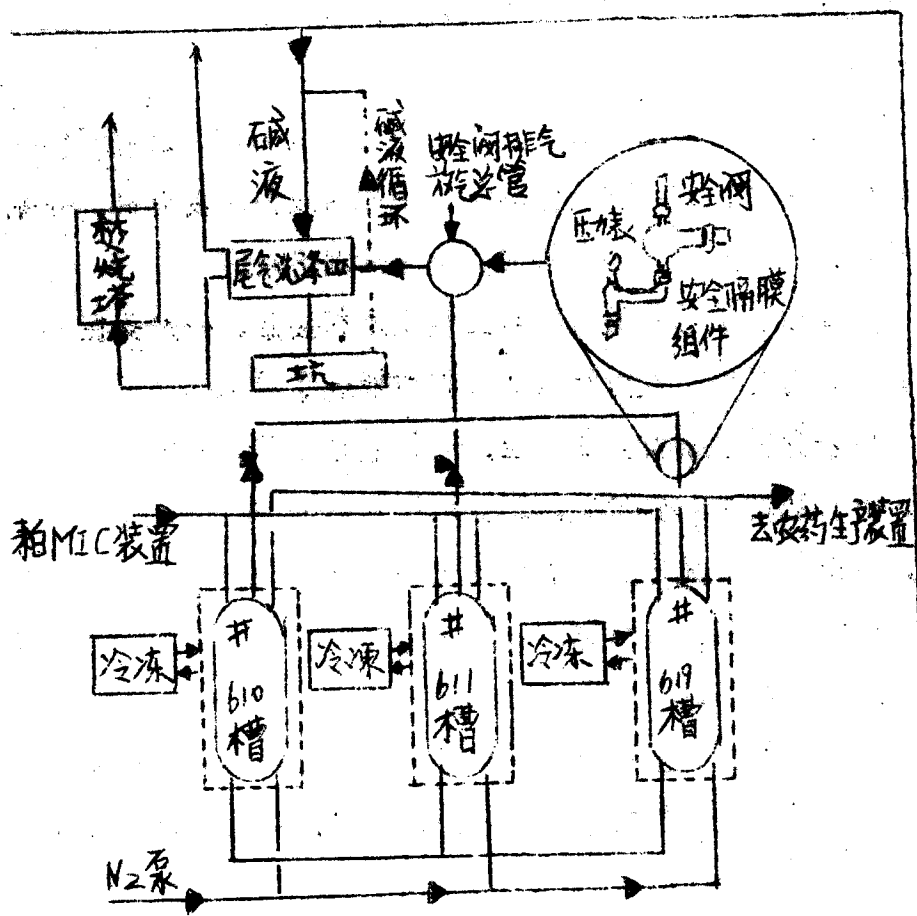
2. 为了阻止甲基异氰酸酯与空气或水相接触，一般要在贮罐中通入氮气。有可能氮气内混入了杂质而带进了贮罐。

3. 甲基异氰酸酯发生了反应，因为它已在贮罐中放置了很长的时间，有可能造成杂质聚集。工业级甲基异氰酸酯的纯度为99%，其中不可避免地会含有少量能触发反应的分子混入。因此贮罐底部的淤渣应当定期清除。否则甲基异氰酸在罐中长期存放就有可能引起激烈反应。

4. 事故期间，安全装置失灵，冷冻装置关闭着，无法使MIC冷却，否则可减缓罐内的化学反应，降低温度，以便迅速抢救并阻止事故进一步扩大。

5. 直至最近，从地下挖出贮罐，并通过对事故现场，贮罐、管道、阀门等进行检查证实：在连接贮槽和安全阀排气集管的排气管处有水存在，并发现在排气集管处有氢氧化物堆积；用核磁共振光谱分析亦表明，在泄漏毒气的罐中至少有5种杂质，其中有水和碱液。由此得出一种倾向性意见，认为是因水和碱液进入罐内，造成放热反应，压力升高，冲破安全阀，最终导致配管破裂，漏尽大量MIC。事故的隅根是# 610贮槽。

一连串的事故均是由# 610贮槽引起（参见图三）。



图三、博帕尔农药厂事故局部流程图示



事后调查表明，11月30日起<sup>#</sup>610槽仪表显示的读数不正常，压力偏低，一般正常压力应为20磅/英寸<sup>2</sup>，但<sup>#</sup>610槽压力表显示的压力读数才2磅/英寸<sup>2</sup>。同时，亦没有人去检查<sup>#</sup>610槽安全隔膜的状况，安全阀处压力表没有与报警系统和控制室相连，只能由人来监控。12月2日，有人企图用泵送氮气来提高<sup>#</sup>610槽的压力，但压力仍未上升，以后又试图从<sup>#</sup>610槽向西维西农药生产工段送料，但没有成功，只得改由从<sup>#</sup>610槽送料。

亦就在企图提高<sup>#</sup>610槽压力时，进一步加剧了槽内的恶劣气氛，使安全隔膜破裂，气体通过安全阀，于氮气逸入到安全阀排气总管，以致压力表显示不出压力；这时水和碱液和气体趁机进入<sup>#</sup>610槽内（事故发生的前两小时，一名工人用水冲洗过一根与贮罐相连，但没有和罐内完全密封的管道；同时，有人往洗涤塔加碱液，洗涤塔与贮槽相连，有可能使碱液进入贮槽）。导致槽内发生剧烈放热反应，温度上升到38℃，压力上升达到355磅/英寸<sup>2</sup>，最终冲破安全阀，管道，逃出大量MIC有毒物质。

## 五、事故的教训

### 1. 公害输出与安全标准的降低

评论认为，博帕尔事故的发生有其必然性，一是发达国家有意利用发展中国家不太严格的安全规定，在发展中国家建立西方难以接受的带有危险性的工厂；二是由于发展中国家迫切希望实现工业化，急于引进国外投资，常常被迫降低安全标准。印度从美国联合碳化物公司引进的博帕尔农药厂就是典型例子。印度为急于解决全国粮食短缺问题，需发展化肥和农药的生产，为此，由美国联合碳