

氯甲烷泄露大气环境风险评价

莫欣岳¹, 李欢², 付鹏¹, 潘峰¹, 张镭^{1*}

(1. 兰州大学大气科学学院, 甘肃兰州 730000; 2. 兰州大学信息科学与工程学院, 甘肃兰州 730000)

摘要 以西北某6万t/a丁基橡胶项目为例, 从风险源识别、评价标准比选、预测模式选取等方面, 对氯甲烷相关项目的环境风险进行评价。该类项目的最大可信事故为氯甲烷管线泄露及氯甲烷燃烧或爆炸产生的光气扩散, 评价标准选择 AEGLs 并用 LC₅₀ 做对比, 预测模式选用 SLAB 重质气体模式。预测结果表明: LC₅₀ 标准的计算结果存在适用局限性, 边界外 9 528 m 范围内需进行风险防控。

关键词 丁基橡胶项目; 氯甲烷; 环境风险评价

中图分类号 S181.3; X511 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)28-0062-03

Risk Assessment of Atmospheric Environment of Methane Chloride Leakage

MO Xin-yue¹, LI Huan², FU Peng¹, ZHANG Lei^{1*} et al (1. College of Atmospheric Science, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000; 2. College of Information Science and Engineering, Lanzhou University, Lanzhou, Gansu 730000)

Abstract With 60 thousand t/a butyl rubber project in the northwest as an example, key points of environmental risk assessment of related methane chloride project was discussed from the aspects of risk source identification, evaluation standard comparison, prediction model selection and so on. The maximum credible accident of the project was phosgene diffusion caused by pipeline leakage, burning or explosion of chloromethane. The standard of AEGLs was chosen and LC₅₀ was regarded as comparison. The SLAB heavy gas model was used to predict the results which showed that the application of LC₅₀ standard calculation results were limited and the scope of the risk prevention and control of this project was 9 528 m.

Key words Butyl rubber project; Methane chloride; Environmental risk assessment

环境风险评价是对项目建设和运行期间发生的可预测突发性事故(一般不包括人为破坏及自然灾害)引起的易燃易爆、有毒有害物质泄漏或生成新的有毒有害物质, 所造成的对人体健康和环境产生的影响和损害进行评估, 提出有针对性的防范、应急措施, 使建设项目的环境风险事故率、损失和影响达到可接受水平, 保证周边公众的生命和财产安全^[1]。

氯甲烷别名甲基氯, 为无色易液化的气体, 是有机合成的重要材料, 普遍应用于我国化工行业, 主要用于生产甲基硅烷、甲基纤维素等, 在异丁橡胶生产中用作溶剂^[2]。氯甲烷易燃易爆, 毒性属低毒类, 但其加热或遇火焰生成的光气属剧毒物质, 因此一旦发生爆炸或毒气泄漏事故, 将严重危害人体生命健康和环境安全。然而, 目前对氯甲烷项目进行环境风险评价时, 往往忽略次生污染物光气的危害, 且国内关于氯甲烷泄露风险的研究较少^[3]。笔者根据《建设项目环境风险评价技术导则》(HJ/T 169—2004)^[1]的要求, 以西北某6万t/a丁基橡胶项目为例, 从风险评价标准比选、预测模式选取等方面, 对氯甲烷泄露大气环境进行了风险评价, 以期今后涉及氯甲烷化工项目环境风险评价工作提供参考与借鉴。

1 项目概况

西北某6万t/a丁基橡胶拟建项目采用国内普遍使用的淤浆法进行丁基橡胶的生产。厂区主要由工艺装置区、储运设施区、公用工程及辅助设施区、生产管理区4个功能分区组成, 采用原料主要为 MTBE、异戊二烯、氯甲烷和三氯化铝;

产品为丁基橡胶。

2 环境风险识别

2.1 生产物质风险识别 根据《建设项目环境风险评价技术导则》(HJ/T 169—2004)、《职业性接触毒物危害程度分级》(GBZ 230—2010)和《危险化学品安全技术全书》等^[4-5], 确定项目生产过程中原、辅材料, 产品相关的危险物质为异丁烯、乙烯、丙烯、一氧化碳、异戊二烯、氯甲烷、氢氧化钠、三氯化铝、甲醇、MTBE。物质风险性识别见表1。

2.2 重大危险源辨识 根据《危险化学品重大危险源识别》(GB 18218—2009), 依据处理危险化学品种类的多少, 可将单元内危险化学品的数量区分为以下两种情况^[6]: 若单元内的危险化学品为单一品种, 则该危险化学品的数量即为单元内危险化学品的总量, 若等于或超过相应的临界量, 则定为重大危险源; 若单元内的危险化学品为多种, 则按照式(1)计算, 若满足式(1), 则定为重大危险源。

$$\frac{q_1}{Q_1} + \frac{q_2}{Q_2} + \dots + \frac{q_n}{Q_n} \geq 1 \quad (1)$$

式中, q_1, q_2, \dots, q_n 为每种危险化学品实际存储量, t; Q_1, Q_2, \dots, Q_n 为与各危险化学品相对应的临界量, t。

将项目生产过程中涉及主要风险事故装置进行分区, 即生产装置区和综合罐区。通过重大危险源辨识, 确定储罐区氯甲烷为重大危险源。

2.3 最大可信事故 根据《建设项目环境风险评价技术导则》(HJ/T 169—2004)的要求, 环境风险评价关注的是事故状态下项目对周边环境造成的突发影响, 原则上只对最大可信事故进行评价^[1]。最大可信事故是在所有预测的概率不为零的事故中, 对环境(或健康)危害最严重的重大事故^[7]。

氯甲烷储罐所在的储罐区为主要危险区域, 其主要危险特征为氯甲烷储罐的输送管线泄露挥发进入大气环境, 造成大气环境风险事故^[8-9]; 若氯甲烷发生火灾或爆炸事故, 伴

基金项目 国家重大科学研究计划项目(2012CB955302); 国家自然科学基金项目(41475008)。

作者简介 莫欣岳(1991-), 男, 甘肃兰州人, 博士研究生, 研究方向: 环境管理、大气物理学与大气环境、应用气象学。*通讯作者, 教授, 博士, 博士生导师, 从事大气物理学与大气环境研究。

收稿日期 2016-09-09

生光气会对大气环境和人体健康造成严重危害。该研究中 环境风险评价的源项数据均来自拟建项目^[10-12]。

表 1 物质风险识别

Table 1 Material risk identification

序号 Code	物质名称 Material name	相态 Phase state	危险性类别 Risk category	火灾危险性分类 Classification of fire hazards	毒物分级 Poison clas- sification
1	异丁烯	气	2.1 类易燃气体	甲	IV
2	乙烯	气		甲	IV
3	丙烯	气		甲	IV
4	一氧化碳	气		乙	II
5	异戊二烯	液	3.1 类低闪点易燃液体	甲 B	IV
6	氯甲烷	气	2.3 类有毒气体	甲	III
7	氢氧化钠	固	8.2 类碱性腐蚀品	—	IV
8	三氯化铝	固	8.1 类酸性腐蚀品	—	III
9	甲醇	液	3.2 类中闪点易燃液体	甲 B	III
10	MTBE	液		甲 B	III
11	光气	气	2.3 类有毒气体	—	II

3 后果计算

3.1 风险评价标准比较

3.1.1 我国常用的评价标准^[11]。LC₅₀(致死中浓度):毒性物质使受试生物死亡 50% 所需的浓度。IDLH(立即威胁生命和健康浓度):空气污染物在有害环境中达到某种危险水平(如导致死亡、对健康造成永久的损伤、使人立即丧失逃生的能力)的浓度(表 2)。

3.1.2 国外常用的评价标准。AEGLs(急性暴露指导水平):美国国家咨询委员会与国家研究委员会(NRC)针对国家、地方政府以及个人企业处理包括泄漏灾难性暴露等紧急

情况所制订的急性暴露标准。分为 3 级:AEGLs-1,若超过该值,一般或敏感人群表现为明显不适、愤怒等症状,影响可控,是短暂、可逆的暴露;AEGLs-2,若超过该值,表现为不可逆的长期、严重的不良健康影响或使逃生能力受损;AEGLs-3,若超过该值,导致死亡。ERPG(紧急响应计划指南):美国工业卫生协会(AIHA)所制订的标准。即在紧急情况下,人们持续暴露在有毒环境中 1~24 h,并完成指定任务所能接受的气体、蒸汽或烟雾的浓度。此外,还包括 TEEL(暂定应急暴露限值)和 AETL(急性暴露限值)(表 2)。

表 2 各风险评价标准比较^[13-15]

Table 2 Comparison of risk evaluation standards

名称 Name	确定依据 Determination basis	适用条件 Application condition	暴露时间 Exposure duration	标准分级 Standards grading	优缺点 Advantages and disadvantages
LC ₅₀	大鼠及小鼠试验	一般公众	2~4 h	1 级	对人的影响缺乏科学依据
IDLH	试验及调查数据	企业工人	即刻	1 级	对企业工作制订不完全适用
AEGLs	试验及调查数据推导确定、专家评议	一般公众(包括婴儿、儿童和其他易受影响的人群)	10、30 min 和 1、4、8 h	3 级	数据可靠,分级控制
ERPGs	试验及调查数据推导确定、专家评议	一般公众(不包括老人、患者及儿童等易受影响的人群)	1 h	3 级	数据可靠,分级控制

3.2 模式选取 针对危险化学品扩散的模拟,常用的模式有高斯模式(包括烟团和烟羽模式)、BM 模式、箱体模式及 SLAB 重质气体模式等。选择适用的模式时根据扩散气体的性质,将其分为重质气体和中等浮力气体,区分方法如下:①扩散气体密度如果大于周围环境空气密度,即为重质气体;②采用理查德森数 RI 进行判定^[16-17]。

根据《建设项目环境风险评价技术导则》(HJ/T 169—2004)^[1],中等浮力气体使用高斯模式(包括烟团和烟羽模式),重质气体则采用 SLAB 重质气体模式进行模拟。

3.3 典型事故研究

3.3.1 气象条件的确定。丁基橡胶项目位于西北某市,笔者收集了该市 2012~2014 年气象数据进行分析,得出该区

域平均风速为 1.29 m/s,主要风向为东北—西南。

对于环境风险预测考虑最不利气象条件,笔者通过对 2012~2014 年该市气象数据统计分析,夏季以 D 稳定度为主,春季、秋季、冬季和年平均以 E+F 稳定度为主,由于 F 稳定度的出现频率较高且污染扩散能力最差,因此模式选取的大气稳定度为 F。综合考虑区域的地形特征及人口分布,选取东北风,平均温度 9.3 °C,笔者在预测时选取的气象条件为 D 类、F 类稳定度、静风及小风进行预测。

3.3.2 源强的确定。项目罐区共有 3 个氯甲烷压力球罐,容积均为 400 m³。计算泄漏量主要包括泄漏口尺寸的确定、泄露速率和泄漏量的计算等工作。通常储罐的阀门和接头易出现泄漏,可按照管道直径的 20% 或管道全部断裂来确定

裂口尺寸。笔者按照管线全部断裂确定最大可信事故的泄露参数^[18],根据《危险化学品重大危险源识别》(GB 18218—2009)^[4]并结合项目主要工艺设备参数及物料驻留量和危险类型,通过液体泄露速率计算公式得到氯甲烷的排放源强,即氯甲烷的泄漏量为 16.79 kg/s。

同时考虑到在储罐中氯甲烷为加压液化状态,液体泄露后会发生闪蒸,经闪蒸液体分数计算公式^[19]得氯甲烷闪蒸系数 $Fv=0.216 (>0.2)$,氯甲烷全部蒸发。

氯甲烷泄露后若发生火灾爆炸事故,以 50% 的化学转化率计算,可得氯甲烷转化为光气的量为 8.4 kg/s。通常化工装置内安装有自动报警系统,有效缩短了泄露事故的反应时间。该研究假定氯甲烷管线泄露 15 min 后遇火花产生光气,20 min 后泄漏源被切断光气不再生成,因此光气的释放时间为 5 min。

3.3.3 模式及参数的选取。由于氯甲烷蒸气密度为 0.92 t/m³^[20],泄露的光气密度为 1.37 t/m³,均大于空气密度,为重质气体,因此采用三捷环境工程咨询(杭州)有限公司开发的 BREEZE Incident Analyst 风险预测软件中 SLAB 模型进行模拟。

3.3.4 风险评价标准的选取。通过文献查询和资料分析得到氯甲烷和光气的健康评价标准^[21](表 3)。

IDLH 仅针对企业厂区工作人员制订,不完全适用;LC₅₀ 对人体健康影响缺乏科学依据;AEGLs 数据通过试验得到并不断改进,目前得到广泛认可。由于风险评价中重点考虑急性效应,因此,该研究选取 AEGLs-2 和 AEGLs-3 作为风险

评价标准,并用 LC₅₀ 作为对比。

表 3 氯甲烷和光气风险评价标准值及其来源

Table 3 Methyl chloride and phosgene risk assessment standard value and its sources

指标 Index	氯甲烷 Methyl chloride mg/m ³	光气 Phosgene mg/m ³	标准来源 Standard source
LC ₅₀	5 300	1 400	《危险化学品安全技术安全 技术》(化学工业出版社, 2008)
IDLH	21 000	8	《呼吸防护用品的选择使用 与维护》(GB/T 18664— 2002)
AEGLs-1	NR	NR	Acute Exposure Guideline Lev- els
AEGLs-2	2 310	1.32	
AEGLs-3	7 980	3.31	

注:氯甲烷的 LC₅₀ 为小鼠吸入 4.0 h 半致死浓度;光气的 LC₅₀ 为小鼠吸入 0.5 h 半致死浓度;NR 表示未检出。

Note:LC₅₀ of methyl chloride was median lethal concentration for 4 h; LC₅₀ of phosgene was median lethal concentration for 0.5 h; NR indicated not detected.

3.3.5 预测结果与分析。

3.3.5.1 氯甲烷预测结果。预测氯甲烷排放持续 15 min,事故发生后 5~120 min 各类浓度对应最远距离。由表 4 可知,氯甲烷发生泄漏后,在 F 类稳定性、1.5 m/s 风速条件下,风险源下风方向达到 LC₅₀、AEGLs-2、AEGLs-3 浓度限值对应的距离分别为 1 011、1 554、806 m。

表 4 事故状态下氯甲烷泄露预测结果

Table 4 Prediction results of methyl chloride leakage in the accident

大气稳定度 Atmospheric stability	风速 Wind speed m/s	LC ₅₀ 最远距离 LC ₅₀ maximum distance//m	AEGLs-2 最远距离 AEGLs-2 maximum distance//m	AEGLs-3 最远距离 AEGLs-3 maximum distance//m
D	0.5	584	797	511
	1.5	538	980	393
F	0.5	960	1 404	757
	1.5	1 011	1 554	806

3.3.5.2 光气预测结果。当氯甲烷储罐管线在泄露时段发生火灾或爆炸,由于化学反应变化产生光气,其排放源强为 8.4 kg/s,排放面源面积为 500 m²,遇火花后生成光气,在泄

露 20 min 内处置完毕不再生成光气。预测事故发生后 5~120 min 的光气各类浓度所对应的最远距离。

表 5 伴生光气事故后果预测结果

Table 5 Accident prediction consequences associated with phosgene

大气稳定度 Atmospheric stability	风速 Wind speed m/s	LC ₅₀ 最远距离 LC ₅₀ maximum distance//m	AEGLs-2 最远距离 AEGLs-2 maximum distance//m	AEGLs-3 最远距离 AEGLs-3 maximum distance//m
D	0.5	110	1 482	1 088
	1.5	414	7 643	5 413
F	0.5	167	1 965	1 445
	1.5	1 104	9 528	7 896

由表 5 可知,项目储罐管路出现故障,氯甲烷泄漏并发生火灾爆炸产生光气,在气象条件为 F 类稳定性、1.5 m/s 风速情况下,风险源下风方向达到 LC₅₀、AEGLs-2、AEGLs-3

浓度限值对应的距离分别为 1 104、9 528、7 896 m。

3.3.5.3 结果分析。该研究按照拟建项目最大可信事故开
(下转第 67 页)

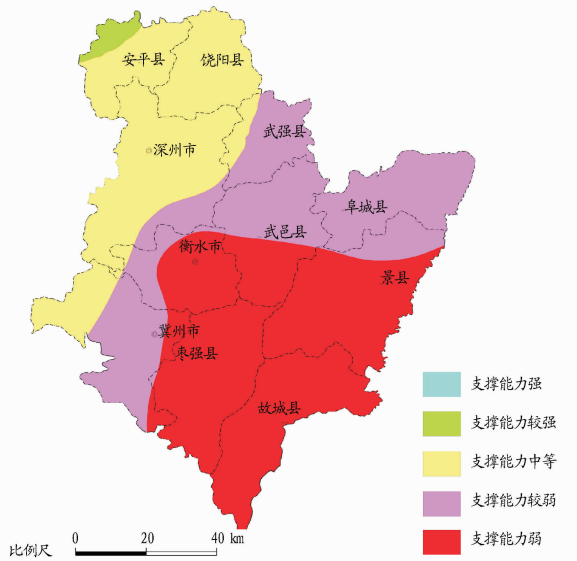


图2 衡水地区地下水对地质环境支撑能力评价

Fig.2 Evaluation of supporting capacity of groundwater on geological environment in Hengshui region

相关的国家或行业标准和前人研究成果,将地下水对生态环境支撑能力评价的综合指数划分为5级,其划分标准见表2。

3 评价结果

根据层次分析的基本理论和方法,结合衡水市的实际情况,对衡水地区进行了地下水对生态环境支撑能力评价,评价结果见图2。从图2可以看出,由于衡水地区深层地下水严重超采,出现了区域性的深层地下水降落漏斗,特别是冀枣衡漏斗和德州景县漏斗,使得该地区地面沉降、咸淡水界面下移严重,大部分区域地下水对地质环境支撑能力处于中等到弱的级别,从西北向东南支撑能力越来越弱。该评价结果可作为该地区合理开发深层地下水资源、防治地质环境进一步恶化的依据。

参考文献

- [1] 张兆吉, 费宇红, 陈宗宇, 等. 华北平原地下水可持续利用调查评价[M]. 北京: 地质出版社, 2009.
- [2] 许广明, 刘立军, 费宇红, 等. 华北平原地下水调蓄研究[J]. 资源科学, 2009(3): 375-381.
- [3] 张宗沈, 沈照理, 薛禹群, 等. 华北平原地下水环境演化[M]. 北京: 地质出版社, 2000.
- [4] 陈望和. 河北地下水[M]. 北京: 地震出版社, 1999.

(上接第64页)

展预测分析,由于氯甲烷储罐管线泄露预测结果中 LC_{50} 预测影响范围介于 $AEGLs-3$ 和 $AEGLs-2$,考虑到 LC_{50} 存在一定局限性,且超过 $AEGLs-2$ 表现为导致持久不良健康影响或逃生能力受损,而超过 $AEGLs-3$ 则表现为直接造成生命健康影响或死亡。综合以上分析,采用在 $AEGL-2$ 标准下计算所得的1554 m作为氯甲烷泄露事故风险影响范围。

该项目泄露的氯甲烷发生火灾或爆炸后产生光气事故预测结果表明, LC_{50} 预测结果影响范围远小于 $AEGLs$ 标准下的影响范围,且 LC_{50} 存在一定局限性,因此建议实际工作中采用 $AEGLs-2$ 标准计算所得的9528 m作为伴生光气事故风险影响范围。事实上,由于光气毒性显著,各类光气健康允许浓度较低,同时考虑到模式的预测精度和应急措施的可行性,推荐《常用危险化学品应急速查手册》中的经验值,若发生火灾爆炸产生光气,隔离距离不少于1.6 km^[13]。

4 结论

该研究以丁基橡胶项目为例,通过风险源识别、评价标准比选、预测模式选取等方面对氯甲烷泄露及伴生光气进行污染预测,包括将丁基橡胶装置氯甲烷储罐管线泄露和泄露氯甲烷发生火灾或爆炸产生的伴生光气扩散作为最大可信事件进行预测;通过比选确定 $AEGLs-2$ 和 $AEGLs-3$ 限值作为评价标准,并用 LC_{50} 做对比;氯甲烷和伴生光气为重质气体,采用SLAB重质气体模型进行预测。预测结果表明,氯甲烷泄露事故的影响范围: $AEGLs-2$ 为1554 m, $AEGLs-3$ 为806 m, LC_{50} 为1011 m;伴生光气的影响范围: $AEGLs-2$ 为9528 m, $AEGLs-3$ 为7896 m, LC_{50} 为1104 m。采用 LC_{50} 标准计算结果偏小,存在适用局限性。因此,建议采用伴生光气的影响范围9528 m对环境风险防范区域进行敏感点的应

急防控。

参考文献

- [1] 国家环保总局环境工程评估中心. 建设项目环境风险评价技术导则: HJ/T 169—2004[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004.
- [2] 张鑫. 我国甲烷氯化物行业现状及发展趋势[J]. 中国农药, 2011(7): 21-28.
- [3] 魏颖, 汪健, 梁依玲, 等. 氯甲烷泄露事故的环境风险影响与应急防范[J]. 环境工程, 2015, 33(8): 132-135.
- [4] 广东省职业病防治院, 中国疾病预防控制中心职业卫生与中毒控制所, 武汉科技大学. 职业性接触毒物危害程度分级: GBZ 230—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.
- [5] 周国泰. 危险化学品安全技术全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [6] 中国安全生产科学研究院, 中石化青岛安全工程研究所. 危险化学品重大危险源辨识: GB 18218—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- [7] 阮关心. 区域环境风险评价中最大可信事故的确定[J]. 能源与环境, 2012(3): 88-89.
- [8] 刘毅, 刘龙, 李王锋, 等. 石化园区规划大气环境风险模拟方法与案例[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2015, 55(1): 80-86.
- [9] 杨艳霞. 不利气象条件的确定方法在大气环境风险评价事故后果预测中的应用[D]. 兰州: 兰州大学, 2014.
- [10] 宁勇, 陈健, 唐颖. 光气化生产装置中光气的职业病危害防护措施介绍[J]. 上海预防医学, 2016, 28(3): 191-193.
- [11] 宋慧杰. 光气生产装置光气泄露危险预测与预防对策研究[D]. 北京: 首都经济贸易大学, 2012.
- [12] 徐泽林. 基于风险的石油化工园区安全规划研究[J]. 引文版: 工程技术, 2016(8): 206.
- [13] 陈郁, 杨凤林, 宋国宝, 等. 化工企业突发大气环境风险评价标准的探讨[J]. 环境科学学报, 2012, 32(9): 2310-2318.
- [14] 马卫东. 兰州市西固化工园区大气环境风险研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2014.
- [15] 刘佳亮. 工业园区危险化学品扩散数值模拟及应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2010.
- [16] 苑丹丹, 李世刚, 黄义聪, 等. 石油化工气体泄漏扩散模型研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2013, 34(2): 21-26.
- [17] 李冰晶, 全纪龙, 潘峰, 等. 高斯烟团模型在石化类项目大气环境风险评价中的应用[J]. 环境工程, 2013, 31(3): 139-143.
- [18] 胡二邦. 环境风险评价使用技术、方法和案例[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2009.
- [19] 刘诗飞, 詹子忠. 重大危险源辨识及危害后果分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [20] 陈冠荣. 化工百科全书[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [21] 张海峰. 常用危险化学品应急速查手册[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006.