

文章编号:1004-4736(2008)01-0041-03

合成氨企业环境风险评价的探讨 ——以湖北某公司 SCGP 法合成氨工艺为例

何磊¹, 鲍先立², 汤亚飞^{1*}

(1. 武汉工程大学环境与城市建设学院, 湖北 武汉 430074; 2. 赤壁市环境监测站, 湖北 赤壁 437300)

摘要:根据化学品的毒性和燃爆特性、设施规模和操作条件,按《固有危险度评价取值表》对某企业合成氨生产设施危险度进行分级和评价,选择液氨作为毒性物质、甲醇作火灾燃爆物质进行模式预测及后果评价。结果表明,事故风险值大于当前国内化工、石化行业可接受风险水平,针对该项目提出了风险防范措施。

关键词:环境风险评价;风险值;事故概率;合成氨

中图分类号:X 820.4

文献标识码:A

环境风险通常是指由人类活动引起的、能对人类社会及其生存发展的基础——环境产生破坏、损失及至毁灭性作用等不良后果的事件发生概率。环境风险评价是指对人类的各种开发行为所引发的危害对人体健康、社会经济发展、生态系统等所造成的风险可能带来的损失进行评估,并据此进行管理和决策的过程。

湖北某公司合成氨分厂采用 Shell 公司的 SCGP 煤气化技术,生产过程中涉及危险化学品种类较多、使用量大,潜在事故风险概率高。根据国家环境保护局《关于加强环境影响评价管理防范环境风险的通知》(环发[2005]152号)及湖北省环境保护局《省环保局关于开展全省重点化工企业环境风险评价工作的通知》(鄂环发[2006]18号)的要求,笔者对该厂进行了环境风险评价工作。在此工作的基础上,本文主要对合成氨企业环境风险评价方法进行探讨,提出合成氨企业环境污染突发事件的防范与应急措施,为合成氨企业环境风险管理提供理论与实际依据。

1 评价方法

环境风险评价应包含风险识别、源项分析、预测与后果评价4个方面。

1.1 风险识别

环境风险识别一般可分为三个部分:1)化学品风险识别;2)生产工艺和设施风险识别;3)重大危险源识别。

1.1.1 化学品风险识别 对于项目中涉及的化学品(含化工原辅料、中间产品、最终产品及“三

废”),需进行物质危险性判定。物质危险性包括物质的毒性和火灾、爆炸危险性。

按《剧毒化学品目录》(2002年版)对化学品进行急性毒性分级,名录中无规定的按《化学品安全标签编写规定》(GB15258-1999)判定。按各化学品的闪点、爆炸极限、火灾危险性等物化特性,对照《危险化学品名录》(2002版),对化学品进行化学燃爆特性的分类。由此确定一氧化碳、甲烷、甲醇为本项目主要的易燃品,液氨为本项目的主要毒害化学品。

1.1.2 生产工艺和设施风险识别 化工生产过程都在高温高压条件下进行,加上介质的特殊化学特性,大都具有易燃、易爆、毒性等危险,事故的多发性和严重性是化学工业独有的特点,因此对于化工生产过程设施风险识别显得非常重要。

在实施评价时,可按《固有危险度评价取值表》中规定的物质、容量、温度、压力操作、管道长度和阀门数量等参数进行赋值和计算,求出危险单元的固有危险度,确定危险等级:高度危险(I级)、中度危险(II级)、低度危险(III级)。

合成氨厂的高度危险设备评定结果如表1。

1.1.3 重大危险源识别 从固有危险度属I级(高度危险)的单元中进一步分析判断,筛选出重大危险源。重大危险源的识别是依据《建设项目环境风险评价技术导则》(HJ/T169-2004)附录A《重大危险源辨识》中有关危险物质的定义和危险物质在生产场所和贮存场所临界量来进行筛选。公司合成氨生产场所液氨储罐液氨存在量320t,甲醇储罐甲醇存在量250t,储存量大于临界量,属

收稿日期:2007-10-18

作者简介:何磊(1983-),男,安徽安庆人,硕士研究生。研究方向:环境污染控制与管理。*通讯联系人

汤亚飞,男,博士,教授,硕士生导师。研究方向:环境工程。

重大危险源,风险评价等级为一级,采用模式预测 进行定量评价.

表 1 合成氨厂设备危险度评定结果

Table 1 The result of equipment risk assessment in synthetic ammonia plant

序号	设备名称	介质分值	容量分值	温度分值	压力分值	操作分值	总分	等级	危险物质
1	油汽化炉	10	0	10	2	5	27	I	重油、H ₂ 、CO
2	液氨球罐	10	10	0	2	2	24	I	NH ₃
3	合成塔	10	0	5	5	5	22	I	H ₂ 、CH ₄ 、NH ₃
4	生活用煤气柜	10	10	0	0	2	22	I	CH ₄ 、H ₂
5	甲醇储罐	10	10	0	0	2	22	I	
6	高压机	10	0	0	5	2	17	I	H ₂
7	循环机	10	0	0	5	2	17	I	H ₂ 、CH ₄ 、NH ₃
8	中变炉	10	0	2	2	2	16	I	H ₂ 、CO
9	低变炉	10	0	2	2	2	16	I	H ₂ 、CO
10	甲烷化炉	10	0	2	2	2	16	I	H ₂
11	冰机液氨储罐	10	2	0	2	2	16	I	NH ₃

1.2 源项分析

任何一个系统,存在各种潜在事故危险.为了评估系统风险的可接受程度,在风险评价中筛选出系统中具有一定发生概率,其后果又是灾难性的事故,且风险值为最大的事故即最大可信灾害事故,作为评价对象.

通过同类项目事故统计分析可知,本项目实施后最大可信事故包括两类,即:贮罐区发生的火灾爆炸事故和贮罐区泄漏事故.由风险识别可知,公司存在于贮罐区系统中易燃易爆及有毒化学品主要为甲醇、液氨,而液氨贮罐为压力容器.结合项目实际,选择液氨作为毒性物质进行风险评价,选择甲醇作火灾燃爆物质进行评价.

1.2.1 最大可信事故概率 根据石家骏的统计结果^[1],自 1980 年至 1998 年,随着我国对压力容器安全的重视和管理力度的加大,压力容器事故率逐渐下降,至 1998 年压力容器爆炸事故率为 4.4×10^{-5} . 根据英国联合国技术委员会(AOTC)工程检验机构调查使用年限在 30 年以内,符合英国 BS1500 和 BS1515 等压力容器规范的一级压力容器 1967~1972 年间在用 105 400 台压力容器发生损伤事故的频率为 1.17×10^{-3} ,故发生泄漏的事故应小于 1.17×10^{-3} 次/年·台.

应用事故树方法对甲醇罐区的事故风险概率进行分析,经计算甲醇罐爆炸事故的概率为 8.7×10^{-5} 次/罐·年.

该合成氨分厂共有液氨球罐 1 只,甲醇贮罐区区域内共有贮罐 1 座,各项最大可信事故概率见表 2.

表 2 最大可信事故概率

Table 2 Maximum credible accident probability

序号	最大可信事故类别	最大可信事故概率
1	甲醇贮罐爆炸	8.7×10^{-5}
2	液氨贮罐爆炸	1.76×10^{-4}
3	液氨贮罐泄漏的事故	4.68×10^{-3}

1.2.2 最大可信事故源项 按照《建设项目环境风险评价技术导则》(HJ/T 169 2004)附录中推荐的液体模式对毒性物质泄漏与蒸发量进行计算,得出毒性物质泄漏最大可信事故源项见表 3. 甲醇储罐最大储罐储量为 450 t. 液池半径 26 m,暴露时间 40 s,热辐射系数取 0.35(保守值).

表 3 液氨环境风险预测最大可能事故源强

Table 3 The maximum possible accident source quantity of liquid ammonia environmental risk prediction

事故类型	泄漏		释放到大气		
	速率 /kg·s ⁻¹	持续时间/min	释放总量/t	速率 /kg·s ⁻¹	释放高度/m
12 mm 园孔 泄漏	3.47	30	6.2	3.47	3
65 mm 园孔 泄漏	101.77	30	183.2	101.77	3
400 m ³ 储罐 突爆		瞬间	260		7

1.3 风险预测

1.3.1 毒性物质泄漏风险预测 采用导则中推荐的多烟团公式模式对毒性物质泄漏事故源进行预测.得出不同时刻半致死浓度和短期允许接触浓度范围.在此基础上确定半致死浓度范围内的最大影响人群数量.

1.3.2 燃爆事故风险预测 根据前述危险源识别出的重大燃爆危险源,进行池火灾影响预测^[2],得出热辐射影响计算结果如表 4.

表 4 热辐射影响计算结果

Table 4 The results of thermal radiation effects

储量 /t	火焰高 度/m	火球持续 时间/s	死亡半 径/m	二度烧伤 半径/m	一度烧伤 半径/m	财产损失 半径/m
450	15.3	40	17.1	20.4	28.3	不存在

1.3.3 风险评价 根据导则中规定,环境风险是指突发性事故对环境(或健康)的危害程度,用风险值 R 表征,其定义为事故发生概率与事故造成的环境(或健康)后果的乘积^[4],由于目前毒理学研究资料的局限性,在实际应用中,可用简化分析

法,用 LC(50)浓度来求毒性影响^[3,5],即:

风险值 $R(\text{死亡/年}) = P(A) \times P(B) \times 0.5 \times N$
式中: $P(A)$ ——事故概率,由统计资料获得.

$P(B)$ ——特定气象条件出现的概率即相关
风向年出现的频率.

N 浓度超过污染物半致死浓度区域中的
人数.

风险可接受分析采用最大可信事故风险值
 R_{\max} 与同行业可接受风险水平 R_L 比较:

$R_{\max} \leq R_L$ 认为环境风险水平是可以接受的.

$R_{\max} > R_L$ 需要进一步采取环境风险防范措施,
以达到可接受水平. 否则不可接受.

2 评价结论

根据当地近 5 年的气象资料统计,评价过程

表 5 D 类稳定度下液氨贮罐泄漏(12 mm 圆孔泄漏)事故风险值一览表

Table 5 Risk value of leakage in the liquid ammonia equipment at Class D stability

风向	N	NE	E	SE	S	SW	W	NW
小风	2.06	0.58	0.36	0.92	1.03	0.39	0.35	0.97
有风	1.57	0.37	0.18	0.62	0.61	0.22	0.16	0.53
静风	4.39							
事故概率	4.68×10^{-3}							
最大影响人数	50	50	50	50	50	50	50	50
静风	160	200	200	200	100	100	120	150
小风	110	160	160	60	60	80	80	90
有风	5.13×10^{-3}	5.13×10^{-3}	5.13×10^{-3}	5.13×10^{-3}	5.13×10^{-3}	5.13×10^{-3}	5.13×10^{-3}	5.13×10^{-3}
静风	7.71×10^{-3}	2.71×10^{-3}	1.68×10^{-3}	4.31×10^{-3}	2.41×10^{-3}	9.13×10^{-4}	9.83×10^{-4}	3.40×10^{-3}
小风	4.04×10^{-3}	1.39×10^{-3}	6.74×10^{-4}	8.70×10^{-4}	8.56×10^{-4}	4.12×10^{-4}	3.00×10^{-4}	1.12×10^{-3}
有风								

3 风险防范措施及应急预案

可以采取如下措施以降低环境风险:

a. 降低事故发生概率. 近年来,氨设施发生事故及造成的危害列于榜首^[1],统计资料表明同行业氨气设施发生事故的率明显高于“化工设备和生产装置风险事故概率一般在 1×10^{-5} 次/a”. 因此,企业加强生产过程、生产设备、生产人员的管理,提高业务素质 and 风险防范意识,以减少事故发生的概率.

b. 减小事故污染物排放量. 措施之一是提高事故处理反应能力,减少事故排放时间;其二是进一步完善液氨储罐区的喷淋系统,事故发生后污染物的扩散量可减少 70% 左右,减小下风向半致死浓度影响范围,降低事故风险值.

c. 厂区应设有事故池. 一旦甲醇、液氨等发生火灾或泄漏,吸收或消防产生废水直接排放会造成二次污染事故. 必须首先汇入应急反应池,待处理达标后方可排放. 应急反应池容量不得小于消防用水量,否则化学品随消防用水泄入水体,将

中预测该地区全年出现最高频率的大气稳定度 D 级(占 43%),风速选取代表性的静风(0.5 m/s)、小风(1.5 m/s)和年平均风速(2.5 m/s)下(设定液氨持续泄漏 30 min),液氨贮罐爆炸、泄漏事故的风险值. 在事故发生 30 min 内 LC50(半致死浓度)范围内的最大影响人群数量预测结果汇总于表 5. 因篇幅有限,这里只列出 12 mm 圆孔泄漏情况下的结果.

由表 5 可知,在静风、小风及有风条件下,液氨贮罐爆炸、泄漏的事故最大可信事故风险 R_{\max} 均明显大于当前国内化工、石化行业可接受风险水平 $R_{(L)} = 8.33 \times 10^{-5}$ ^[3]. 由此可知事故风险值是
不可接受的,必须采取措施以降低环境风险.

造成重大环境污染事故.

企业必须在平时拟定应急预案,以应对可能发生的有毒化学品事故,一旦发生事故,即可以在有充分准备的情况下,对事故进行紧急处理. 化学工业风险事故的应急计划包括应急状态分类、应急计划区和事故等级水平、应急防护、应急医学处理等.

参考文献:

[1] 石家骏. 1979 年以来锅炉压力容器压力管道重大事故简介[J]. 中国锅炉压力容器安全, 2000, 16(2): 30-31.
[2] 彭理通. 石油化工工业环境风险评价探讨[J]. 能源与环境. 1998, 19(S2): 48-51.
[3] 胡二邦. 环境风险评价实用技术和方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000, 188, 244-247.
[4] HJ/T169-2004, 建设项目环境风险评价技术导则[S].
[5] 国家环保局. 化工、石化及医药行业建设项目环境影响评价[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003. 349-359.

$V_{0.98}W_{0.02}O_{2-x}N_y$ thin films synthesized by microwave plasma

CHEN Jin-min, HUANG Zhi-liang, LIU Yu, WANG Sheng-gao

(Hubei Province Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials,
Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: According to the character of VO_2 which will take phase transition temperature under certain temperature near 68°C , $V_{0.98}W_{0.02}O_{2-x}N_y$ thin films synthesized by microwave plasma enhanced route using V_2O_5 and W_2O_3 as molecular precursors through coating film in glass slice. The components of yielded samples are characterized by XRD, phase transition temperature of yielded samples are measured by home-made instrument. The results show that the samples were $V_{0.98}W_{0.02}O_{2-x}N_y$ and phase transition temperature of $V_{0.98}W_{0.02}O_{2-x}N_y$ thin films can fall in effect by nitrogen doping; the lowest phase transition temperature can fall to 35°C .

Key words: microwave plasma; nitrogen doped $V_{0.98}W_{0.02}O_{2-x}N_y$; phase transition temperature; thin film

本文编辑:萧 宁



(上接第 43 页)

Discussion of the environmental risk assess on synthetic ammonia plant

HE Lei¹, BAO Xian-li², TANG Ya-fei¹

(1. Department of Environment Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. Chibi Environmental Monitoring Station, Chibi 437300, China)

Abstract: Based on toxicity and explosive properties of chemicals as well as scale of facilities and operating conditions, this paper classified and evaluated the risk of production facilities in a synthetic ammonia plant according to the value table of inherent danger degree evaluation. Liquid ammonia and methanol respectively regarded as toxicity and explosive material in fire were chosen to do the model prediction and result evaluation. The result indicated that accident risk value was higher than the one acceptable to the current domestic chemical industry and petrochemical industry. The measures against the risk were brought forward according to this project.

Key words: environment risk access; risk value; accidents probability; synthetic ammonia plant

本文编辑:萧 宁