

氟化氢泄漏事故的环境风险评价及风险管控措施研究

李占强 刘波涛 王树臣 (中国船舶重工集团公司第七一八研究所, 河北 邯郸 056000)

摘要: 根据氟化氢的特性, 识别了氟化氢储罐泄露的环境风险。首先分析了氟化氢泄露扩散的过程和事故后果模拟, 确定了氟化氢储存使用的危险点; 然后举例预测分析了泄露事故对周围环境和风险保护目标的环境影响, 计算出了氟化氢泄露事故具体的影响范围和影响时间, 并针对性的提出了环境风险防范措施。可为氟化氢生产和使用企业的环境风险管理提供参考。

关键词: 氟化氢; 泄漏; 环境风险; 毒性终点浓度

氟化工曾在我国“十二五”规划中单列一个专项规划, 被誉为黄金产业。随着我国氟化工工业的发展, 氟化工已成为国家战略新兴产业的重要组成部分, 同时也是发展新能源等其他新兴产业和提升传统产业所需的配套材料。作为氟化工重要基础原料的氟化氢(HF), 被广泛应用于各种氟制冷剂、无机氟化物、有机氟化物、含氟新材料生产等领域。据统计, 2010年我国的氟化氢能力达到了144.4万t, 2014年我国的氟化氢生产能力达到165.2万t, 年均增长约3.31%; 2018年我国氟化氢生产线有103条(不包括甘肃白银自用), 产能达到192.1万t, 实际生产158.8万t。伴随着氟化工的快速发展, 氟化氢环境风险问题成为生产、使用氟化氢企业的日益重视的环境问题。本文以某化工企业氟化氢储罐为例, 采用《建设项目环境风险评价技术导则》(HJ169-2018)推荐的技术方法, 通过对氟化氢储罐泄露事故进行环境风险识别、预测和分析, 确定氟化氢事故的影响程度、影响范围、影响时间, 并针对预测结果提出了适宜的应急措施。

1 氟化氢环境风险识别

无水氟化氢(HF)常态下为液态, 接触空气即生白色烟雾, 具有特殊刺激臭味, 相对密度0.99, 熔点-83.1℃, 沸点19.5℃, 蒸汽密度1.27(34℃)(空气=1), 吸湿性非常强, 可与水任意比例互溶, 有强烈的腐蚀性和毒性。

表1 氟化氢(HF)的健康危害及毒性分级

化学式	HF
侵入途径	吸入
危害	健康危害: 对呼吸道粘膜及皮肤有强烈的刺激和腐蚀作用。急性中毒: 吸入较高浓度氟化氢, 可引起眼及呼吸道粘膜刺激症状, 严重者可发生支气管炎、肺炎或肺水肿, 甚至发生反射性窒息。眼接触局部剧烈疼痛, 重者角膜损伤, 甚至发生穿孔。氢氟酸皮肤灼伤初期皮肤潮红、干燥。创面苍白, 坏死, 继而呈紫黑色或灰黑色。深部灼伤或处理不当时, 可形成难以愈合的深溃疡, 损及骨膜和骨质。本品灼伤疼痛剧烈。慢性影响: 眼和上呼吸道刺激症状, 或有鼻衄, 嗅觉减退。可有牙齿酸蚀症。骨骼X线异常与工业性氟病少见。

急性毒性	LC50: 1276ppm (大鼠吸入, 1h); 342ppm (小鼠吸入, 1h)
------	--

2 评价指标体系

为了准确评价物质泄露的环境影响, 《建设项目环境风险评价技术导则》(HJ169-2018)引入了毒性终点浓度概念, 定义为人员短期暴露可能会导致出现健康影响或死亡的大气污染浓度, 用于判断周边环境风险影响程度。氟化氢毒性终点浓度及具体说明见表2。

表2 危险物质大气毒性终点浓度值选取一览表

物质	项目	浓度 (mg/m ³)	含义
氟化氢	毒性终点浓度-1	36	当大气中氟化氢浓度低于该限值, 绝大多数人员暴露1h不会对生命造成威胁。
	毒性终点浓度-2	20	当大气中氟化氢浓度低于该限值, 暴露1h不会对人体造成不可逆的伤害。

3 危险源辨识

查阅《建设项目环境风险评价技术导则》(HJ/T169-2018)附录B, 氟化氢临界量为1t。该企业氟化氢存储量为160t。假定该企业只有氟化氢一种危险物质, 计算其危险物质数量与临界量比值(Q), 可到到Q=160。依据《建设项目环境风险评价技术导则》(HJ/T169-2018)规定, 判定项目Q≥100, 危险物质数量与临界量比值判定为最高等级。

根据《危险化学品重大危险源辨识》(GB18218-2018)有关规定, 氟化氢临界量为1t, 该企业氟化氢存储量为160t, 构成了重大危险源。

4 环境风险预测与评价

4.1 事故源项分析

通常情况下, 氟化氢在常温下加压压缩、液化储存, 一旦泄漏到空气中会在常压下迅速膨胀, 大量气化, 并扩散到周围空间。假定事故情况为压力阀造成泄漏事故, 泄露孔径为10mm, 频率为 $1.0 \times 10^{-4}/a$, 泄露事故发生后, 氟化氢车间碱液喷淋装置启动, 配套的碱液喷淋塔装置启动, 同时, 监控人员通知现场管理人员在10min内切断泄露源。根据氟化物的物化性质可知, 其沸点为19.5℃、蒸汽压53.32kPa(2.5℃), 氟化氢储存为常温, 温度不高于30℃, 当液体泄漏时以质量蒸发为主, 热量蒸发和闪蒸蒸发可忽略不计。假定泄露后, 形成半径

8m 的液池。液池质量蒸发量可下式估算：

$$Q_1 = \alpha \times p \times M / (R \times T_0) \times u^{(2-n)/(2+n)} \times r^{(4+n)/(2+n)}$$

式中： Q_1 —质量蒸发速度，kg/s； α ， n —大气稳定度系数，0.25， 4.685×10^{-3} ； p —液体表面蒸汽压，53.32kPa； R —气体常数，J/mol·K； T_0 —环境温度，K； u —风速，3.3m/s； r —液池半径，8.0m。经计算，氟化氢质量蒸发量为 0.98kg/s。

4.2 预测结果与评价

4.2.1 预测模型选择

假定使用氟化氢企业位于平原地区，区域地形平坦，氟化氢泄露后形成液池，通过质量蒸发形式扩散。根据《建设项目环境风险评价技术导则》（HJ/T169-2018），氟化氢储罐泄露预测适用于 AFTOX 模型。AFTOX 模型可模拟连续排放或瞬时排放，液体或气体，地面源或高架源，点源或者面源的指定位置浓度、下风向最大浓度及其位置等。

4.2.2 气象参数选择

根据《建设项目环境风险评价技术导则》（HJ169-2018）要求，一级评价需选取最不利气象条件及事故发生地的最常见气象条件分别进行后果预测。其中最不利气象条件为 F 类稳定度，1.5m/s 风速，温度 25℃，相对湿度 50%；最常见气象条件由当地近 3 年内至少连续 1 年气象观测资料统计分析得出，气象观测数据统计见表 3。

表 3 近 3 年连续 1 年气象观测资料
稳定度出现频率及平均风速

稳定度	A	B	B-C	C	C-D	D	D-E	E	F
平均速度 (m/s)	1.43	1.99	3.70	3.36	5.35	3.43	-	2.01	1.46
出现频率 (%)	0.38	12.92	6.24	9.36	2.01	19.79	-	15.49	33.80

4.2.3 预测结果

4.2.3.1 最不利气象条件下氟化氢储罐泄露事故

最不利气象条件为 F 稳定度，1.5m/s，湿度 50% 时，预测结果见表 4。

表 4 下风向不同距离处有毒有害物质最大浓度
(F 稳定度，1.5m/s，湿度 50%)

下风向距离 / (m)	出现时间 / (s)	最大落地浓度 / (mg/m ³)	下风向距离 / (m)	出现时间 / (s)	最大落地浓度 / (mg/m ³)
10	30	0	1100	900	0.22
50	30	0	1200	900	0.23
100	30	0	1300	900	0.19
150	30	0	1400	900	0.14
200	30	0	1500	900	0.092
250	30	0	1600	900	0.057
300	30	0	1700	900	0.034
350	30	0	1800	900	0.02
400	30	0	1900	900	
450	30	0	2000	900	0.012
500	30	0	2500	30	0
600	30	0	3000	30	0
700	630	0.001	3500	30	0

800	810	0.013	4000	30	0
900	840	0.066	4500	30	0
1000	870	0.15	5000	30	0

最不利气象条件下，氟化氢储罐泄露事故发生后最大落地浓度为 0.23mg/m³，出现距离为事故源下风向 900m，出现时间为事故 900s，未出现毒性终点浓度 -1 和毒性终点浓度 -2。

4.2.3.2 最常见气象条件下氟化氢泄露事故

最常见气象条件为 F 稳定度，1.46m/s，湿度 61% 时，预测结果见表 5。

表 5 下风向不同距离处有毒有害物质最大浓度
(F 稳定度，1.46m/s，湿度 61%)

下风向距离 / (m)	出现时间 / (s)	最大落地浓度 / (mg/m ³)	下风向距离 / (m)	出现时间 / (s)	最大落地浓度 / (mg/m ³)
10	30	0	1100	900	0.21
50	30	0	1200	900	0.22
100	30	0	1300	900	0.18
150	30	0	1400	900	0.12
200	30	0	1500	900	0.08
250	30	0	1600	900	0.049
300	30	0	1700	900	0.028
350	30	0	1800	900	0.016
400	30	0	1900	900	0.009
450	30	0	2000	900	0.005
500	30	0	2500	30	0
600	30	0	3000	30	0
700	630	0.001	3500	30	0
800	810	0.013	4000	30	0
900	840	0.068	4500	30	0
1000	870	0.15	5000	30	0

最常见气象条件下，氟化氢储罐泄露事故发生后最大落地浓度为 0.23mg/m³，出现距离为事故源下风向 900m，出现时间为事故 900s，未出现毒性终点浓度 -1 和毒性终点浓度 -2。

5 氟化氢泄露的环境风险防范措施建议

①氟化氢储存场所，配套建设事故废气处理塔，发生泄露后可以有效处理逸散的含氟化氢废气；②氟化氢储存事故水池、存放场所混凝土表面覆盖抗氢氟酸的材料；③氟化氢储存场所配置足够比例的泄露报警装置；④储罐区围堰有效容积不小于 1 个储罐最大储量；⑤车间内设防护面具、氧气呼吸器、防护手套、防护眼镜、防护工作服等；⑥定期检查储罐安全阀、温度计、压力表，确保相关安全设施处于正常状态；⑦制定严格的安全管理制度，相关技术管理人员严格执行；⑧针对氟化氢储罐事故类别，编制环境污染应急预案，并定期演练。

参考文献：

- [1] 涂东怀，杜筱笛，郑长征. 工业生产无水氟化氢的研究 [J]. 浙江化工, 2019, 16(2): 22-25.
- [2] 张晓瑜，兰涛，武征. 无水氟化氢泄露环境风险评价 [J]. 有机氟化工, 2013(3): 239-241.

作者简介：

李占强 (1983-)，男，硕士，从事环境影响评价工作。