



Chlorine Poisoning Risk Management Based on ALOHA Simulation

Minyan Li¹, Jianchao Wang¹, Qian Zhang¹, Deyin Huang^{1,*}

¹ Institute of Occupational Health, Tianjin Bohai Chemical Industry Group Co. Ltd, Tianjin 300051, China

*Corresponding author. Email: huang_deyin@126.com

ABSTRACT

In this paper, based on the investigation report of a liquid chlorine leakage accident during filling operation, ALOHA software was used to simulate the indoor and outdoor chlorine gas diffusion in different accident scenarios, and the emergency evacuation area was divided according to the different toxicity levels. A four-step method for risk assessment was used to identify the occupational hazards of liquid chlorine leakage in the process of liquid chlorine filling. The dose-response model of acute chlorine poisoning was selected to characterize the individual risks of different exposure concentrations and exposure durations. Different measures were taken to manage the risks depending on whether they were tolerable. It was verified that according to the accident investigation report information, the chlorine gas diffusion simulated by ALOHA were basically consistent with the actual casualties of personnel in the two surrounding companies. The concentration of chlorine gas in buildings with low ventilation rate was much lower than that outdoors. The risk for individual exposed to 235mg/m³ chlorine for less than 10 minutes, to 136mg/m³ chlorine for less than 30 minutes, or to 96mg/m³ chlorine for less than 60 minutes is tolerable. Risk management strategies vary depending on whether the risk is tolerable. The diffusion simulation results based on ALOHA have guiding significance for selecting the locations of crowded places in plant area, chemical industrial park and surrounding enterprises. In case of accident leakage, people in the downwind area to which poison gas has spread should first evacuate to the vertical wind direction and then escape to the upwind direction. If there is no respiratory protection, they should close the doors and windows and wait for rescue.

Keywords: ALOHA, liquid chlorine leaks, incident simulation, risk assessment, risk management, emergency strategies.

基于 ALOHA 模拟的氯气中毒风险管理

李敏嫣¹, 王建超¹, 张倩¹, 黄德寅^{1,*}

¹ 天津渤海化工集团有限责任公司劳动卫生研究所, 天津 300051

*黄德寅. 电子邮箱: huang_deyin@126.com

摘要

本文利用某液氯充装泄漏事故调查报告, 基于 ALOHA 软件模拟不同事故场景下室内外的氯气扩散情况, 根据毒性水平划分应急疏散区域。基于风险评估的四步法, 辨识液氯充装过程液氯泄漏的职业病危害, 选择氯气急性中毒致死的剂量-反应模型, 表征不同暴露浓度、暴露时长的个人风险, 评估其是否可容许, 并根据不同的风险水平进行管理。经验证, 根据事故调查报告信息基于 ALOHA 模拟的氯气扩散情况与周边两家公司人员的实际伤亡情况基本相符; 换气速率较低的建筑物内氯气浓度远低于室外; 235mg/m³ 氯气暴露低于 10min, 136mg/m³ 氯气暴露低于 30min, 96mg/m³ 氯气暴露低于 60min, 为可容许的风险。根据风险是否可容许采取不同的风险管理对策。基于 ALOHA 的扩散模拟结果, 对厂区、化工园区和周边企业内人员密集场所的设置具有指导意义。发生事故泄漏时, 对处于毒气已经扩散到的下风向区域内的人员应该先向垂直风向的方向撤离后再往上风向逃生, 不具备呼吸防护条件时, 可以关紧门窗在封闭的室内进行躲避并等待救援。

关键字: ALOHA 软件, 液氯泄漏, 事故模拟, 风险评估, 风险管理, 应急策略

1. 引言

针对化学品泄漏事故, 美国环保局 (Environmental Protection Agency, EPA) 推荐用危险气体区域定位软件 (Areal Locations of Hazardous Atmospheres, ALOHA) 模拟化学紧急事件的扩散区域, ALOHA 广泛用于化学紧急事件的应急计划和响应^[1]。它允许输入真实的或可能的化学物质泄漏信息, 生成估计的各种类型的危害区域。软件中采用的数学模型包括高斯模型和重气模型, 适用于事故场景下化学毒物扩散浓度的模拟。

本文利用芜湖发生的液氯充装泄漏事故调查报告验证 ALOHA 模拟结果。旨在根据不同的液氯充装泄漏事故场景模拟扩散区域, 提出应急疏散和应急救援的指导性建议, 提出了室内避难的可行性, 为厂区及周边人员密集场所的设置和间隔距离提供参考依据。旨在结合定量风险评估结果及其可容许性, 提出风险管理控制措施等。

2. 液氯泄漏事故扩散模拟

2.1 危害辨识

表 1 液氯毒性评价指标^[5-7]

AEGL-1 (10min)	AEGL-2 (10min)	AEGL-3 (10min)	AEGL-1 (30min)	AEGL-2 (30min)	AEGL-3 (30min)	ERPG-1	ERPG-2	ERPG-3	IDLH
1.4	8.0	142	1.4	8.0	80	2.8	8.5	57	28

注 1: 上述指标均已按照公式 (3) 换算为 31 °C、一个标准大气压下氯气的质量浓度 (mg/m³)。

注 2: **AEGL-1** 空气中毒物的浓度高于这个水平时, 包括易感个体在内的普通人群会产生明显的不适、刺激或某些无症状的非感觉影响, 而这些影响并不会使人丧失能力且是短暂的, 在暴露停止时是可逆的; **AEGL-2** 空气中毒物的浓度高于这个水平时, 包括易感个体在内的普通人群会出现不可逆的或其它严重的、长时间的不良健康效应, 或削弱其逃生能力; **AEGL-3** 空气中毒物的浓度高于这个水平时, 包括易感个体在内的普通人群会出现威胁生命的健康影响或死亡。括号内的时间表示不同暴露时长。

注 3: **ERPG-1** 规定了一个空气中最大毒物浓度, 在低于此浓度的毒物环境中暴露 1 h, 对所有人员都不会产生不利影响, 或只产生轻微的、短暂的、可恢复的影响, 并且察觉不到明显的异味; **ERPG-2** 规定了一个空气中最大毒物浓度, 在低于此浓度的毒物环境中暴露 1 h, 对所有人员都不会产生不可恢复的严重健康危害或影响人员逃生行动的症状; **ERPG-3** 规定了一个空气中最大毒物浓度, 在低于此浓度的毒物环境中暴露 1 h, 不会威胁到人的生命安全。

注 4: **IDLH** 值是指健康的劳动者暴露于毒物不会引起永久或不可恢复的健康威胁的空气中浓度的最高值。

2.1.1 资料收集

对职业暴露于化学有害物质可能导致急性中毒的危害辨识应通过工程分析, 辨识可能发生事故的环节和可能发生泄漏造成急性中毒的化学毒物, 收集现场调查资料、化学毒物特性的资料、模拟泄漏扩散所需搜集的参数和信息。其中, 化学毒性特性的资料包括: 毒理学信息、理化性质、急性中毒评价指标、位置和时间参数、气象和地形参数、事故参数等。

在液氯生产、使用、充装等过程如果发生事故泄漏, 可能发生氯气急性中毒, 主要暴露途径为呼吸道吸入。

采用 ALOHA 软件进行化学毒物急性中毒事故的暴露分析, 预测空气中化学毒物的浓度。确定泄漏毒气影响区域, 并根据急性中毒的判断标准确定相应的应急等级。可使用急性暴露指导水平 (Acute Exposure Guideline Levels, AEGLs)、紧急响应计划指南 (Emergency Response Planning Guidelines, ERPGs)、直接致害浓度 (Immediately Dangerous To Life or Health, IDLH) 作为急性中毒指标。

氯气的常见急性中毒指标见下表。

2.1.2 事故信息

2020 年 8 月 29 日 17 时 28 分许, 芜湖某化工公司液氯工段在对液氯槽车充装液氯过程中, 发生液氯泄漏。泄漏部位为液氯充装万向节液相管道连接

处, 管径为 DN50/50, 材质为 16Mn, 配套 2 个流体装卸用紧急脱离装置 (拉断阀)。

17 时 28 分 13 秒, 液氯充装万向节破裂发生液氯泄漏, 并向充装区南面扩散。现场操作人员立即向上风口处疏散。

泄漏发生后, 现场有毒气体报警仪报警, 17 时 28 分 45 秒, 液氯充装远程控制阀成功关闭。

17 时 30 分左右下风向公司 1 员工发现该化工公司有烟雾, 立即通知在厂内的人员撤离。共计 12 人留院治疗。17 时 38 分下风向公司 2 员工发现泄漏, 立即组织人员撤离。共计 7 人住院治疗。

通过地图测距可知, 泄漏事故发生地点距离下风向的公司 1 距离约为 135m, 距离公司 2 距离约为 410m。事故时风向偏西风到西北风, 周边两家公司位于下风向或侧风向上, 受到泄漏扩散的氯气影响较大。

2.1.3 模拟泄漏事故场景

充装万向节断裂处向外发生 20%管径泄漏^[4], 假定泄漏量主要发生在远程控制阀关闭前的 32s 之内, 计算泄漏量并按照瞬时泄漏考虑。液氯充装管径 50 mm, 流速假设约 1.1m/s, 密度约为 1370kg/m³。即泄漏量为 0.0028m³。

表 2 液氯泄漏扩散危害区域模拟结果

模拟泄漏事故场景			下风向最大扩散距离 km									
风速 (m/s)	泄漏时间 (min)	泄漏蒸发量(kg)	ERPG-3	ERPG-2	ERPG-1	AEGL-3 (10min)	AEGL-2 (10min)	AEGL-1 (10min)	AEGL-3 (30min)	AEGL-2 (30min)	AEGL-1 (30min)	IDLH
1	1	178	0.74	1.5	2.3	0.53	1.6	3.0	0.66	1.6	3.0	0.96
	5	890	1.3	2.8	4.1	0.90	2.9	5.2	1.1	2.9	5.2	1.7
	10	1780	1.6	3.5	5.2	1.0	3.6	6.6	1.4	3.6	6.6	2.2
2	1	178	0.96	1.9	2.8	0.68	1.9	3.5	0.85	1.9	3.5	1.2
	5	890	1.4	3.1	4.7	0.88	3.2	6.0	1.2	3.2	6.0	1.9
	10	1780	1.4	3.7	5.7	0.88	3.8	7.4	1.2	3.8	7.4	2.1
4	1	178	1.1	2.3	3.4	0.75	2.4	4.3	0.98	2.4	4.3	1.5
	5	890	1.3	3.4	5.5	0.78	3.5	7.2	1.1	3.5	7.2	1.8
	10	1780	1.3	3.4	6.0	0.78	3.6	8.3	1.1	3.6	8.3	1.8
6	1	178	1.2	2.7	4.0	0.80	2.8	5.2	1.1	2.8	5.2	1.7
	5	890	1.3	3.6	6.2	0.82	3.7	8.4	1.1	3.7	8.4	1.9
	10	1780	1.3	3.6	6.4	0.82	3.8	9.1	1.1	3.8	9.1	1.9

根据此次液氯泄漏事故信息, 在风速 1.3m/s 时结合 ALOHA 模拟的下风向液氯泄漏危害区域见图 1。红色区域、橙色区域、黄色区域分别为 AEGL-3 (10 min)、AEGL-2 (10min)、AEGL-1 (10min) 的影响区域范围。虚线为风向置信线, 将 95% 的时间内预计蒸气云将继续存在的区域包围起来, 风速越低, 风向变化越大, 因此随着风速的减小, 风向置信线变得更远。

模拟泄漏事故发生时的气象条件: 环境温度为 31 °C, 1 标准大气压, 风速和湿度取 17 时、18 时的均值 1.3 m/s 和 61 %, 风速测量点高度 10 m, 假定云层覆盖度 3, 大气稳定度 B, 逆温层不存在。地表粗糙度城市。

下风向两家公司人员在泄漏开始后的 2-10min 之内开始撤离, 基本不存在暴露 30-60min 的可能, 而 ERPG 主要考虑 60min 暴露情况, 对该次事故考虑用 AEGL (10min) 模拟应急扩散区域。

2.2 基于 ALOHA 模拟的暴露评估

为了研究毒物的扩散范围, ALOHA 考虑的 10m 高处最小风速为 1m/s。按照管径最大 100%泄漏估算, 泄漏速率约为 178 kg/min。用 ALOHA 模拟在不同风速下液氯泄漏扩散危害区域的范围 (除风速条件外, 其他条件如地形、气象等均与本事故案例相同)。

表 2 结果可以看到, 由于风速影响大气稳定度, 同样的泄漏情况影响的区域范围, 并不是随风速增加而变大。例如泄漏持续 5min 的 AEGL-3 (10min) 影响范围在 1 m/s~6 m/s 不同风速下分别为 0.90km、0.88km、0.78km、0.82km、0.70km 等。

考虑此次液氯泄漏事故案例为 20%管径破裂的情况，按照实际泄漏时间 32s 模拟不同风速（范围在 1 m/s~2.1 m/s）的氯气扩散范围，见表 3。

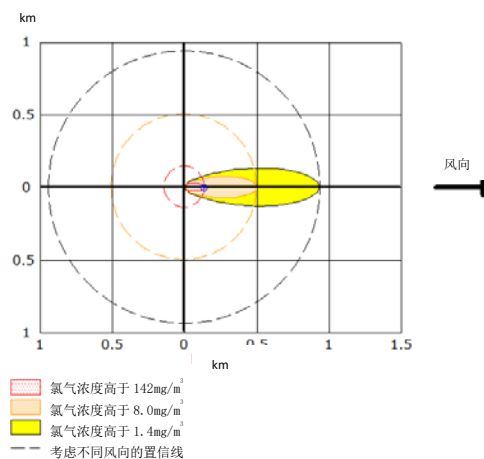
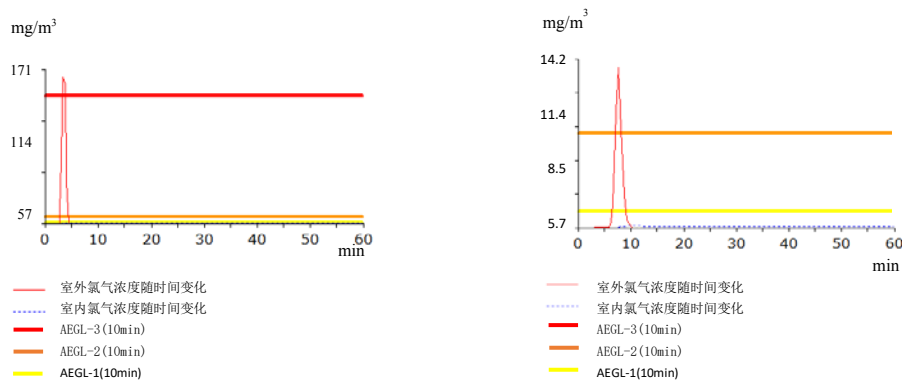


图 1 液氯泄漏危害区域

表 3 液氯泄漏扩散危害区域模拟结果

模拟泄漏事故场景			下风向最大扩散距离 (m)			
泄漏时间 (s)	泄漏蒸发量 (kg)	风速 (m/s)	AEGL-3 (10min)	AEGL-2 (10min)	AEGL-1 (10min)	IDLH
32	3.9	1	96	493	912	300
		1.3	143	503	937	302
		2.1	144	588	1100	334



a) 下风向 135m

b) 下风向 410m 处

图 2 不同点位室内外氯气浓度变化情况及与 AEGL 关系

图 2a) 显示，下风向 135m 处最大室外浓度为 162mg/m³，室内浓度为 1.29mg/m³；图 2b) 显示，下风向 410m 处最大室外浓度为 13.4mg/m³，室内浓度为 0.167mg/m³。其中，室内浓度均由 ALOHA 按照换气次数 0.5 次/小时估算。

表 4 下风向 135m 处建筑不同室内换气次数的最大氯气浓度 (室外最大浓度 162mg/m³)

室内换气次数 (次/小时)	室内最大氯气浓度 (mg/m ³)
0.5	1.29
1	2.56
2	5.03
5	12.1
10	22.3

针对本次事故泄漏，下风向 135m 处的最大浓度出现在泄漏发生后的 3-4min 内，此时间段内室内外可以达到 AEGL-3 (10min) 的浓度，达到 AEGL-2 (10min) 的浓度约在泄漏发生后的 2-5min 左右。

下风向 410m 处室外的最大浓度出现在泄漏发生后的 7-8min 内，此时间段内可以达到 AEGL-2 (10min) 的浓度。

实际两家公司人员分别在 2min 和 10min 开始疏散撤离，发生了 AEGL-2 对应的“不可逆的或其它严重的、长时间的不良健康效应”，与事故实际情况基本相符。验证了 ALOHA 模拟的扩散结果基本准确。

3. 急性中毒风险评估

3.1 剂量-反应模型

在评价急性中毒事故的风险时，可基于概率变量 Y 计算对应的急性中毒致死概率 $P^{[2]}$ ：

$$P = 0.5 \times \left[1 + \frac{Y-5}{|Y-5|} \operatorname{erf} \left(\frac{|Y-5|}{\sqrt{2}} \right) \right] \quad (1)$$

式中：

P ——急性中毒致死概率；

erf ——误差函数；

Y ——概率变量，与接触毒物浓度及接触时间的关系如下：

$$Y = A + B \ln(c^n t) \quad (2)$$

式中：

A, B, n ——取决于毒物性质的常数值，不同的毒物有不同的取值，氯气的毒性参数分别为-8.29、0.92、2^[3]；

c ——毒物百万分比体积浓度，其与理想气体质量浓度 c' (mg/m^3) 的换算关系见公式 (3)；

t ——接触毒物的时间 (min)。

$$c' = \frac{M}{22.4} \times c \times \frac{273}{T} \quad (3)$$

式中：

M ——毒物的摩尔质量 (g/mol)；

T ——环境的热力学温度 (K)。

3.2 急性中毒风险表征

将不同暴露浓度和暴露时长代入剂量-反应评价确定的模型，计算急性中毒致死的个人风险。

计算不同氯气暴露浓度不同暴露时长的急性中毒致死概率，即为急性中毒致死的个人风险，见下表。

表 5 不同氯气暴露情况下急性中毒致死的个人风险

暴露时间	百万分比体积浓度 (25℃, 1个标准大气压)	质量浓度 mg/m^3	Y	个人风险 (致死概率)
10min	25	72	-0.25	7.65×10^{-8}
	50	145	1.03	3.54×10^{-5}
	75	217	1.77	6.25×10^{-4}
	81*	235	1.91	1.00×10^{-3}
30min	100	290	2.30	3.49×10^{-3}
	25	72	0.76	1.13×10^{-5}
	47*	136	1.92	1.05×10^{-3}
	50	145	2.04	1.52×10^{-3}
	75	217	2.78	1.33×10^{-2}
	100	290	3.31	4.58×10^{-2}

60min	25	72	1.40	1.59×10^{-4}
	33*	96	1.91	1.00×10^{-3}
	50	145	2.67	1.00×10^{-2}
	75	217	3.42	5.72×10^{-2}
	100	290	3.95	1.47×10^{-1}

注 1：*为对应 10^{-3} 可容许风险倒推的氯气浓度。

注 2：致死概率加粗的为与 1.0×10^{-3} 比较，属于不可容许的风险。

将化学毒物急性中毒事故致死的可容许个人风险水平设为 1.0×10^{-3} ，结合表 5 可以看出，在 $235 \text{mg}/\text{m}^3$ 浓度下氯气暴露低于 10min， $134 \text{mg}/\text{m}^3$ 浓度氯气暴露低于 30min， $94 \text{mg}/\text{m}^3$ 浓度氯气暴露低于 60min，均为可容许的风险。

如果事故无法在短时间内控制，现场氯气浓度很高或人员无法及时疏散撤离，存在长时间高暴露的可能（例如，暴露于表 5 中 $235 \text{mg}/\text{m}^3$ 浓度的氯气 10min 以上），则风险即为不可容许的。

4. 风险管理

4.1 风险管理对策

针对不同的急性中毒事故风险水平，选择采取不同的风险管理对策：

——如果是不可容许的风险，用人单位应采取减少化学毒物的生产/使用/储存/运输量的措施来降低风险；

——如果是可容许的风险，用人单位应采取综合措施，尽可能控制并降低化学毒物急性中毒事故风险。包括工程控制措施、劳动组织管理措施、个体防护措施、职业卫生管理措施、应急救援措施等。

4.2 应急策略

化学物质事故泄漏的应急疏散策略应包括：

——依据可能发生事故场景，模拟不同毒物、不同事故规模和场景下的扩散情况；以 AEGL-2 或 ER PG-2 对应的阈值为基准，根据毒性水平划分疏散区域；针对不同区域内的人员，分别制定相应的应急预案。

——以 IDLH 对应的阈值为基准，确定相应的呼吸防护区域范围。按 GB/T 18664 等标准规范的规定，参照超过 IDLH 浓度的范围，为在此区域内的劳动者选择合适的辅助逃生型呼吸防护用品，为进入此区域的应急人员、抢修人员等配备合适的呼吸防护用品；

——完善化学毒物泄漏突发事件时厂区内及邻近企业周围人员疏散方案和紧急医疗救治方案。

在可能发生化学品泄漏导致急性中毒的装置内设置风向标，并注意 IDLH 浓度范围内的周边企业、公路设施等至少也应有可以观察的风向标。对周边单位的人员开展联合应急演练，相邻或相近企业之间有应急通讯和联系方式，确保能够接收到事故报

警信息, 确保配备足够的逃生防护用品并能够正确使用, 在事故时安全撤离。

泄漏发生现场的人员除采取相应措施外, 应该向上风向撤离。上风向逃生的原则最适用于无风天气和位于上风方向的逃生者, 也可以运用于处于侧风方向的逃生者。而对于毒气已经扩散到的下风向区域内的人员应该先向垂直风向的方向撤离后再往上风向逃生。

ALOHA 的模拟结果对于厂区、化工园区和周边企业内人员密集场所的设置等也有指导意义。例如, 可以结合模拟结果, 在设置办公楼的位置时考虑风向及其与装置区的安全防护距离。

此外, ALOHA 的模拟结果可以作为比较基准, 在事故调查分析过程中用于应急效果的定量分析评估, 这一方面有待结合更多的实际案例进行研究, 以制定出合理可行的应急效果评判标准。

在芜湖氯气中毒的事故模拟中可以分析得知, 事故发生后如果不具备逃生用的呼吸防护用品, 但能够即时收到警报, 确认了泄漏量不大且已得到控制的情况下, 可以选择立即撤离所处建筑设施。但当室外浓度已经达到不宜逃生的浓度时, 由于室内的氯气浓度远低于室外, 可以关闭建筑物通风设施和门窗, 必要时用胶布封闭缝隙^[8], 并在室内等待, 直到室外氯气浓度低于 AEGL-2 或有救援时再离开。由此也可以看出, 应急通讯设备和及时共享信息在应急疏散中的重要性。

综合以上结论, 化工园区预防急性中毒的风险管理应以风险评估结果作为基础, 应急管理应以事故模拟作为基础。事故发生前, 模拟并划分应急区域, 设置安全防护距离, 针对各区域做好应急预案和演练, 配备相应级别的应急物资。而事故发生后, 应尽可能详细地收集事故信息并进行分析, 形成事故报告, 现实事故的模拟对于事故经验的总结具有重要意义, 有利于对照自查和持续改进。

致谢

本研究得到了中央引导地方科技发展专项(19ZYPTYS00010)的资助。

参考文献

- [1] NOAA Technical Memorandum NOS OR&R 43.A LOHA® (AREAL LOCATIONS OF HAZARDOUS ATMOSPHERES) 5.4.4 TECHNICAL DOCUMENTATION[M]. Seattle, Washington, November 2013.
- [2] (美) 克劳尔 (Crowl, D.A.), (美) 卢瓦尔 (Louvar, J.F.) 著; 蒋军成译. 化工过程安全理论及应用 第 2 版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [3] Center for Chemical Process Safety (CCPS). Guidelines for Consequence Analysis of Chemical Releases [M]. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1999.
- [4] 刘茂编著. 事故风险分析理论与方法[M]. 北京: 北京大学出版社, 2011.
- [5] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Final AEGLs (188) [DB/OL]. (2012-06-27) [2022-07-07]. <https://www.epa.gov/aegl/access-acute-exposure-guideline-levels-aegls-values#chemicals>.
- [6] The American International Health Alliance (AIHA). 2016 ERPG/WEEL Handbook[M], 2016.
- [7] Centers for Disease Control and Prevention (CDC). Chemical Listing and Documentation of Revised IDLH Values [EB/OL]. (2019-10-08) [2022-07-07]. <http://www.cdc.gov/niosh/idlh/intridl4.html>.
- [8] TNO. Methods for the Determination of Possible Damage to People and Objects Resulting From Releases of Hazardous Materials (The Green Book) [M]. V oorburg, The Netherlands: The Netherlands Organization of Applied Scientific Research, 1992.

Open Access This chapter is licensed under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>), which permits any noncommercial use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license and indicate if changes were made.

The images or other third party material in this chapter are included in the chapter's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the chapter's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder.

