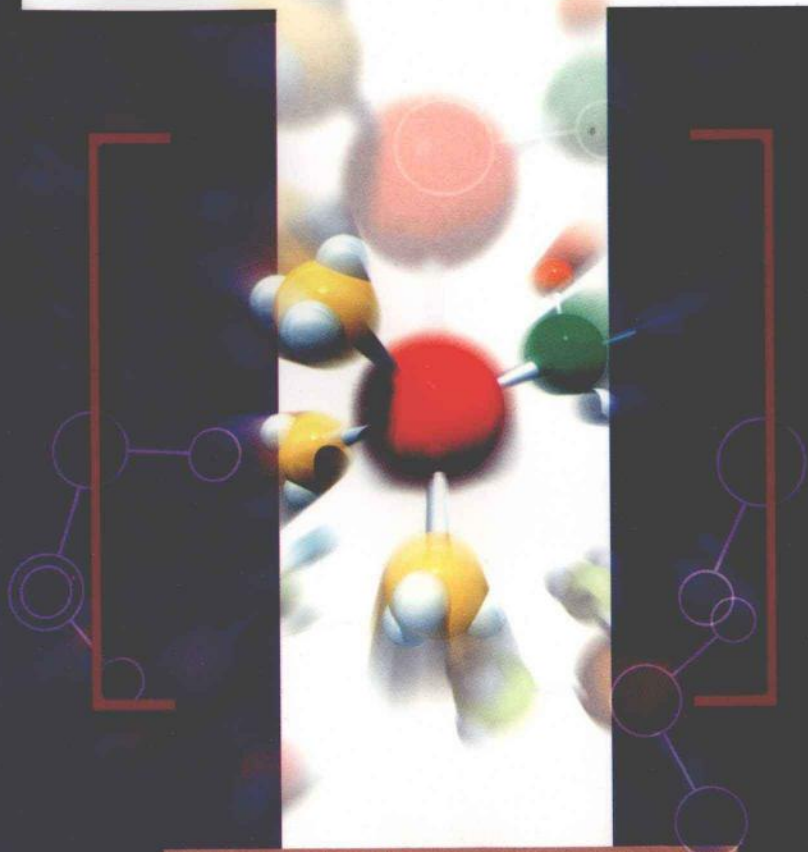


张一先 编著

化学事故风险分析

——不确定性及其在城市燃气
供应系统中的应用



中国建筑工业出版社

化学事故风险分析

——不确定性及其在城市燃气供应系统中的应用

张一先 编著

中国建筑工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

化学事故风险分析: 不确定性及其在城市燃气供应系统中的应用/张一先编著. —北京: 中国建筑工业出版社, 2002

ISBN 7-112-05022-7

I. 化… II. 张… III. ①化学物质-危害-工伤事故-风险分析②城市-燃气-供应-风险分析
IV. TU996.9

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 011218 号

化学事故风险分析

——不确定性及其在城市燃气供应系统中的应用

张一先 编著

*

中国建筑工业出版社出版、发行 (北京西郊百万庄)

新华书店经销

北京市兴顺印刷厂印刷

*

开本: 850×1168 毫米 1/32 印张: 7 $\frac{1}{2}$ 字数: 212 千字

2002 年 4 月第一版 2002 年 4 月第一次印刷

印数: 1—1000 册 定价: 18.00 元

ISBN7-112-05022-7

TU·4475 (10549)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

本社网址: <http://www.china-abp.com.cn>

网上书店: <http://www.china-building.com.cn>

本书介绍了化学事故风险分析的方法及其不确定性的研究方法。详细讨论和分析了化学事故分析的物质泄漏、火灾爆炸、气体扩散和毒害模式及其不确定性的具体表现。结合城市燃气供应系统泄漏爆炸事故，实例研究了不确定性的事故风险分析方法。

全书共分六章。可供化工、环保、消防、安全和职业卫生等领域工作的人员使用。也可作为高等工业院校环境工程和安全工程专业教师和学生的教学参考书。

前 言

为了有效辨识、控制和管理重大火灾、爆炸和毒气泄漏等城市灾害性事故，应当对城市易燃易爆、有毒有害化学危险源进行风险评价。风险分析是风险评价的重要组成部分。对事故发生的频度和后果的定量分析是识别、理解和估计风险的必要过程。在灾害性化学事故定量风险分析过程中，涉及大量的不确定性因素，影响了风险分析和评价结果的可信度和精确性。因此，研究和讨论不确定性因素在风险分析中的量化、合成的理论方法，不仅具有理论价值，而且具有现实意义。

本书介绍了化学事故风险分析的数学方法和定量的事故树方法。详细分析了物质泄漏、火灾爆炸、气体扩散和毒害模式及其不确定性的具体表现。结合城市燃气供应系统泄漏爆炸事故、实例研究了不确定性事故风险分析方法。

本书作为建设部科技项目“城市燃气供应系统泄漏爆炸事故不确定性方法研究”成果的内容之一，得到了苏州科技学院的出版资助。陈荣昭先生审阅了本书的数学部分。裴玉仁先生对本书提出了许多宝贵的意见。在此一并表示感谢。

2001年11月14日

目 录

第 1 章 绪 论	(1)
1.1 常用危险化学品的分类和特点	(1)
1.2 化学事故的原因和特点	(3)
1.3 化学事故定量风险评价	(10)
1.4 定量风险评价与不确定性	(13)
第 2 章 统计试验法	(21)
2.1 概率的基本概念	(21)
2.2 统计推断	(28)
2.3 统计试验法	(37)
2.4 随机数的产生	(41)
2.5 随机变量的抽样	(43)
2.6 随机数检验	(48)
2.7 马尔可夫随机过程	(50)
第 3 章 模糊数学和灰色系统理论	(56)
3.1 普通集合	(56)
3.2 模糊集合	(58)
3.3 模糊集合的运算	(60)
3.4 模糊集合与普通集合的相互转换	(62)
3.5 隶属函数的确定	(64)
3.6 模糊模式识别方法	(69)
3.7 灰色系统基本概念	(73)
3.8 灰色关联分析	(74)
3.9 灰色系统建模	(79)
3.10 灰色预测	(88)
第 4 章 化学事故后果分析和不确定性	(90)
4.1 物质泄漏估算模式	(90)

4.1.1	气体泄漏模式	(90)
4.1.2	气体泄漏量估算方程及不确定性	(102)
4.1.3	液体泄漏模式	(105)
4.1.4	两相泄漏模式	(107)
4.2	火灾爆炸模式	(115)
4.2.1	燃烧爆炸基本原理	(115)
4.2.2	沸腾液体扩展蒸气爆炸 (BLEVE) 模型	(126)
4.2.3	蒸气云爆炸模型	(128)
4.2.4	物理爆炸模型	(131)
4.2.5	池火模型	(137)
4.2.6	喷射火模型	(138)
4.2.7	突发火模型	(139)
4.3	气体扩散与毒害模型	(140)
4.3.1	喷射扩散模型	(141)
4.3.2	一维重气云扩散模型	(142)
4.3.3	中密度云团扩散模式	(147)
4.3.4	羽烟扩散模型	(151)
4.3.5	毒性负荷模型	(154)
第 5 章	事故树分析	(160)
5.1	事故树名词术语和符号 (GB4888—85)	(161)
5.2	事故树分析步骤	(164)
5.3	布尔代数	(166)
5.4	最小割集和最小路 (径) 集	(172)
5.5	基本事件发生概率	(178)
5.6	顶上事件发生概率的计算	(182)
5.7	重要度分析	(188)
第 6 章	在城市燃气供应系统中的应用	(194)
6.1	燃气泄漏爆炸事故及其不确定性	(194)
6.2	城市液化石油气 (LPG) 生产过程不确定性事故树 分析	(197)

6.3	液化石油气储槽两次爆炸事故的不确定性 影响分析	(209)
6.4	燃气管网安全评价及其不确定性	(218)
6.5	模糊集方法分析液化气(丙烷)两相泄漏爆炸事故 不确定性	(226)
6.6	管道煤气泄漏扩散模式的不确定性问题	(227)
6.7	气体瞬时排放的化学事故危害区与危害期的 估算	(230)
附 录	(233)
参考文献	(239)

第1章 绪 论

1.1 常用危险化学品的分类和特点

为规范化学品安全使用，我国制定了一系列化学品安全国家标准。其中《常用危险化学品的分类及标志》(GB13690—92)，《危险化学品安全技术说明书编写规定》(GB16483—2000)，《危险化学品安全标签编写规定》(GB15258—1999)。《常用危险化学品的分类及标志》作为国家标准将危险化学品按其主要的危险特性分为下列各类：爆炸品、压缩气体和液化气体、易燃液体和易燃固体、自燃物品和遇湿易燃物品、氧化剂和有机过氧化物、毒害品、放射性物品、腐蚀品。本书简单说明前面六类危险化学品的特点。

1. 爆炸物品

凡是受到高温、摩擦、撞击或受某些物质的激发而能在瞬间发生化学反应，并可在很短的时间以机械功形式放出大量能量的物质称为爆炸性物质。爆炸反应一般在 10s 左右完成，其反应热一般在 2930 ~ 6280kJ/kg (700 ~ 1500kcal/kg)，1kg 爆炸物一般生成 700 ~ 1000L 气体。此类物品包括点火器件（如导火索）、起爆器材（如雷管）、炸药及爆炸性药品等。

2. 压缩气体和液化气体

此类物质包括剧毒气体和可燃气体两类，这里主要讨论后一类。凡是遇火、受热、或与氧化剂接触能着火、爆炸的气体均称为可燃气体。点火浓度下限小于 10% 的气体列为一级可燃气体，如氢气、甲烷、乙烯、天然气等。点火浓度下限大于等于 10% 的气体列为二级可燃气体，如氨气、一氧化碳等。可燃气体常会引起爆炸，其中多数气体具有带电性，部分气体具有毒性或腐蚀

性。

3. 易燃液体和易燃固体

易燃液体和易燃固体也可各自分为两类。

凡是遇火、受热或与氧化剂接触而发生燃烧或爆炸的液体称为易燃液体。闪点小于或等于 28℃ 的为一级易燃液体，如汽油、酒精、丙酮、苯等；闪点大于 28℃ 而且小于或等于 45℃ 的为二级易燃液体，如煤油、松节油/醋酸等。闪点大于 45℃ 的为液体通常称可燃液体，一般不将其列入危险物品，如丁醇柴油、乙二醇、苯胺等。

凡是遇火、受热、撞击、摩擦或接触氧化剂而着火燃烧的固体物质为易燃固体，根据物质的熔点、燃点和闪点又将其分为一级和二级易燃固体及可燃固体。那些燃点低、燃速快并能发出剧毒气体的为一级易燃固体，如红磷、二硝基甲苯、闪光粉等。燃烧速度比一级物品慢些、燃烧毒性小些的为二级易燃固体，如镁粉、铝粉、硫磺、生松香等。在生产和存储中，一级易燃固体划为甲级火灾危险，二级易燃固体划为乙级火灾危险，可燃固体划为丙级火灾危险。

4. 自燃物品和遇湿燃烧物品

自燃物品和遇湿燃烧物品也可各自分为两类。

凡是不要明火作用，由于本身受空气氧化或外界的温度、湿度影响而发热，以至达到自燃点而发生燃烧的物品列为自燃物品。此类物品也分为两类。能在空气中发生剧烈气化、自燃点很低的物品称一级自燃物品，如黄磷、硝化纤维。一般因含油质而可燃的物品称为二级自燃物品，如油纸、油布等。

凡是遇水或潮湿空气而能分解产生可燃气体、放出热量从而引起燃烧或爆炸的物品称为遇水燃烧物品。其中锂、钠、钾等金属及其氢化物等称一级遇水燃烧物品；石灰氮、保险粉、锌粉等列为二级遇水燃烧物品。在生产和存储中，所有遇水燃烧物品都归为甲级危险物质。

5. 氧化剂和有机过氧化物

凡是具有较强的氧化性能，分解温度在 500℃以下，遇到潮湿、强热、摩擦、撞击，或与易燃物、还原剂等接触便能发生分解，并引起燃烧或爆炸的物质称为氧化剂。此类物品通常分为一级无机氧化剂（如硝酸钾、高锰酸钾）、二级无机氧化剂（如亚硝酸钠、重铬酸钠）、一级有机氧化剂（如过氧化苯甲酰、过氧化二叔丁醇）、二级有机氧化剂（如过醋酸、过氧化环己酮）。

6. 毒害品

凡是少量进入人、畜机体内或接触皮肤后能与机体组织发生作用，破坏正常生理功能，引起机体暂时或永久病理变态，甚至死亡的物质，称为毒害物质。按化学结构可分为有机毒物和无机毒物，按毒性大小又可分为极毒品和有毒品，根据“危险货物运输规则”的规定，凡是口服或由皮肤接触毒物时，生物试验半数致死剂量 LD₅₀ 在 50mg/kg 以下，人体吸入气体毒害品，半数致死浓度 LC₅₀ 在 2mg/L 以下，能造成死亡者都属于剧毒品。除剧毒品以外的毒害物质属于有毒品。可分无机剧毒品、无机有毒品、有机剧毒品和有机有毒品。

1.2 化学事故的原因和特点

一、事故的一般特性

事故是指人们在进行有目的的活动过程中，突然发生违反人们意愿的意外事件，并可能使有目的的活动发生暂时性或永久性中止，同时造成人员伤亡或财产损失。

事故有自然事故和人为事故之分。自然事故或灾害是指由不可抗拒的自然因素造成的事故，如地震、洪水、旱灾、山崩、滑坡、龙卷风等引起的事故。这类事故在目前条件下还不能做到完全防止，只能通过研究预测预报技术，尽量减轻灾害所造成的破坏和损失。是防灾学研究的内容。人为事故是指直接或间接由人为因素而造成的事故，这类事故既然是人为因素引起的就一定能够预防。据美国 20 世纪 50 年代统计，在 75000 件伤亡事故中，

天灾只占2%，98%是人为造成的，也就是说，98%的事故是可以预防的。化学事故同样可以预防，是安全工程学研究的对象。事故之所以可以预防是因为它和其他事物一样，具有一定的特性和规律，只要我们掌握了这些特性和规律，并能合理应用，事先采取有效措施加以控制，就可以预防和减少事故的发生及其造成的损失。一般来说事故具有以下特点：

(1) 因果性

因果性是说一切事故的发生都是由于存在的各种危险因素和基本原因相互作用的结果。生产中的人身伤害事故是由物和环境的不安全条件、人的不安全行为、管理缺陷以及对突发的意外事件处理不当等原因所引起的，绝对不会无缘无故发生。事故的因果性是事故必然性的反映，若生产中存在着危险因素，则迟早必然发生事故。

在生产活动中，促成事故发生的因素往往很多，这些因素有的和事故有着直接联系，有的则有间接联系。也就是说因果关系具有继承性，即原因是多层次的，第一阶段的结果可能又是下一阶段的原因，许多原因相互作用，最后导致事故发生，因此不要把事故原因归结于某一点。

事故的原因都是客观存在的，除了有的由于受科学技术发展水平的限制，暂时分析不清楚外；绝大多数是可以认识的。只要竭尽全力把这些原因事先都识别出来（包括直接原因和间接原因），并加以控制和消除，就可以预防事故发生。

(2) 偶然性和不确定性

事故具有偶然性和不确定性，是说事故的发生是随机的。何时何地发生事故，事故的后果如何是由随机因素决定的。偶然性寓于必然性之中。事故的随机性表明它服从统计规律，因而可用数理统计方法或模糊数学方法进行分析预测，找出事故发生、发展的规律，从而为预防事故提供依据。

(3) 潜伏性

事故的潜伏性是说事故在尚未发生或还未造成后果之时，是

不会显现出来的，好像一切都处在“正常”和“平静”状态。但是生产中的危险因素是客观存在的，只要这些危险因素未被消除，事故总会发生的，只不过时间早晚而已。事故的这一特征要求人们消除盲目性和麻痹思想，常备不懈，居安思危，在任何时候任何情况下都要把安全放在第一位来考虑。在事故发生之前充分辨识潜在危险因素，进行风险分析和预测，事先采取措施进行控制，最大限度地防止危险因素转化为事故。

二、易燃易爆化学事故的原因和特点

国家经贸委安全生产监督局详细分析了近年来发生的几十起特大、重大化学燃爆事故实例后，找到了合理的具有代表性的化学燃爆事故原因。

1. 直接原因

(1) 液化石油气球罐排污阀法兰密封局部失效，液化石油气大量泄漏，蔓延后遇火花爆炸；

(2) 在试制煤炭助燃剂的配料过程中，由于对主要原料的化学性质不了解，采用非防爆均匀搅拌的方式操作，引发爆炸；

(3) 违章指挥无证焊工在不具备安全动火的条件下焊接，引起炸药爆炸；

(4) 产品的主要成分和某些原料均属甲类易燃易爆物质，生产中遇明火爆炸；

(5) 化学危险品仓库强氧化剂和强还原剂混存、接触，发生激烈氧化还原反应，形成热积累，导致燃烧，再导致爆炸品爆炸；

(6) 硝酸泄漏造成硝化系统硝酸含量增高和硝化物最低凝固点前移，导致剧烈反应；因设备问题造成反应不均匀、局部过热，使硝化物分解燃烧；因处置方法不对，火势蔓延引起爆炸。

2. 管理原因

(1) 泄漏问题：未增设有效紧急止漏的装置（不复杂）；未在易漏地点增设液化石油气浓度报警装置。

(2) 试制试剂问题：提供技术和组织指挥试制者不了解工艺

流程、原料化学性质、计量、掺入工序；厂生产部门未提建议，疏于管理；领导未对组织试制者认真考查，未向上级和主管部门申报方案，组织论证；总厂负责部门未予督查，总厂领导对所属企业生产情况不明。

(3) 违章电焊问题：在不具备保证安全的条件下，厂领导签发动火证，拒绝派送未取得合格证的焊工参加技术培训。

(4) 易燃易爆物质遇明火爆炸问题；工艺设计不完善，生产设备选型不妥，厂房的设计、施工弊端多，降低防爆标准，人员随便出入生产场所，职工随便吸烟。

(5) 化学危险品仓库爆炸问题：严重混存各类化学品，违反审批的关于危险品存放种类的规定。

(6) 硝化物分解燃烧引起爆炸问题：设备老化，工艺落后，异常情况发生时不易控制和处理，硝化机分离器没有自动放料装置。

(7) 某些共性问题：对职工操作技能、安全生产的教育和培训不够，安全管理制度不健全，巡查制度不落实。

3. 领导的严重违法问题（化学危险品仓库爆炸事故）为获得经营化学危险品的许可，弄虚作假，把不符合安全规定的仓库说成是符合安全规定的危险物品仓库，骗得许可证。

4. 有关部门的责任

(1) 甲类易燃易爆物品遇明火爆炸事故：

开发区的建设中不重视安全生产，在立项审批中把关不严。

(2) 化学危险品仓库爆炸事故：

地方执法部门（公安局）为下属公司（占有股份）化学危险品经营开方便之门，解决营业执照、登记注册、经营许可证，凡进入该地区的化学危险品，一律存放在下属公司。地方政府对不符合条件的公司未经严格审查就予以批准申办。

近年来，我国乃至世界上发生的多起恶性火灾事故大多与石化产品的生产和储存有关。山东青岛的黄岛油库火灾、南京金陵石化公司火灾、北京东方化工厂油罐区火灾等不仅对本企业造成

严重损失，而且对相关企业产生很大影响。一些大型油轮火灾除造成严重的人员和财产损失外，还常对生态环境造成严重危害。

石化行业所使用的原料、生产过程的中间产物和最终产物大多是易燃易爆品。石化行业的火灾爆炸特点主要体现在以下几方面：

1. 火灾发展迅速

这是因石化产品的热值高、易汽化、易着火的性质决定的。一旦物品的某一局部着火，火区会迅速扩展到整个可燃物表面，火灾的初期增长阶段很短。这些物品的燃烧强度大，火焰温度高，能够对周围的设备和建筑造成恶性破坏。

2. 容易形成爆炸性火灾

当可燃、易燃的气体或液体从容器中泄漏出来后，便会在其周围与空气形成可燃混合气；若储存石化产品的容器封闭不严导致外界空气进入，也会在容器中形成可燃混合气。当混合气达到爆炸极限时，一遇点火源就可发生爆炸。另外，石化产品的设备和容器还会出现超压性爆炸，一方面与设备质量和长期使用有关，另一方面还常与外界出现的高温、高压有关。例如发生火灾后极易引起相关设备的爆炸，反过来爆炸又能促使火灾的进一步发展。

3. 经常出现大面积流淌火灾

这是易燃液体和某些热塑性塑料火灾的一种特征。液体的流动性好，热塑性塑料受热融化后也可以发生流动。它们能够沿着壁面或地面流出，甚至从一些通常注意不到的槽沟、缝隙中穿过。而它们流到哪里，就把火区带到哪里，从而容易形成大面积和多火点的燃烧。

4. 灭火难度大

这是石化产品上述火灾特点的直接结果。由于火势发展迅速。燃烧面积大，热辐射强，燃烧往往产生大量浓烟和某些有毒产物，且存在爆炸危险，因此灭火人员和设备难以迅速接近火场并控制火势。扑救石化火灾时，除了应采取合理战术迅速扑灭已

燃烧的区域外，还应紧密结合现场情况采取有针对性的防备措施，如优先保护未燃的容器使之不再被引燃，切断可燃物的供应，使用合适的灭火剂以避免对某些设备造成不良影响而引发新事故等。

5. 容易发生火灾复燃

火灾被扑灭后的现场温度往往还比较高，有些地方甚至还有局部高温源。而燃油等化工产品容易汽化，灭火不彻底或控制不好，常会引起火灾复燃，其强度往往迅速恢复到原先的水平。由于在前期灭火中，灭火器材和力量已经严重消耗，再次扑灭这种火灾的困难通常更大。

三、有毒化学品突发事件的特点

化学工业的发展，对人类社会的消费品生产、人体健康、新型材料和粮食生产等，带来了巨大效益。但与此同时，有毒化学品的使用、排放和事故，对人类的生存又产生了日益严重的威胁。值得人们重视的是：近十几年来，由于化学工业生产规模的扩大，大型存储容器和巨型油轮的使用，突发性化学事故明显增加，对人类安全提出了新的挑战。它比以往由工业排放引起的环境污染更难以控制，危害性更加严重，化学突发事件不仅对在场人员造成伤亡，且对环境造成污染，危及生态。

由于工业发展产生了 20 世纪 50 和 60 年代的世界闻名的八大公害事件。这些由工业排放引起的环境污染问题，已逐渐被人们所认识、重视，并经过努力基本得到了解决和减缓。近十几年来，又发生了一系列影响范围更大、危害更严重的污染公害事件。这些事件都与有毒化学品突发性事故泄漏密切相关。

据西方资料统计，到 1987 年为止的 25 年间，从 95 个国家登记的化学事故中得到如下基本情况：

突发性化学事故最多的国家，依次是美国（924）、英国（438）、加拿大（84）、德国（83）、法国（62）和印度（40）；

突发性化学事故中常见的化学品，依次是液化石油气（264）、汽油（188）、氨（168）、煤油（156）、氯（156）和原油

(117);

突发事故的来源，依次是运输（649）、工艺过程（627）、贮存（437）和搬运（182）；

突发事故的基本原因，依次是机械故障（598）、碰撞事故（470）、人为因素（399）及外部因素，如地震、雷击（283）；

实发事故中最常见的物质形态，是液体（945）、液化气（496）、气体（371）及固体（162）。

以上数字表明这类突发事故多在工业发达的国家发生。其中，美国最为突出，且未找到有效的解决办法。运输过程的泄漏是事故发生的最主要的原因。突发事故造成的污染比一般工业污染严重得多。如1971年美国密西西比州和阿肯色州交界处，一输送管道破裂，泄漏液氨约700t。当时正值酷热季节，带出的液氨立即形成气云随风扩散，覆盖面积达4000公顷。该地区居民被迫全部撤离，现场周围4.3公顷范围内见不到任何深色的植物，666公顷内，树木受到中等损伤，35个湖泊中的鱼全部死亡。

随着科学技术和工艺水平的发展，在设备设计制造等方面的缺陷与事故隐患日益减少，而运行管理、人员素质等，却成为发生事故的突出因素；又因工业规模的扩大，储存、运输量增多，一旦发生事故，必造成严重的危害，且偶然因素的增加，使管理控制的难度更大。有毒化学品污染已成为当今重大的环境问题之一。

化学突发泄漏事故的发生，多是由于设备超过某种极限或偶然因素所致。往往又与爆炸、火灾相互引发，因而具有突然性，且发展迅猛，使有毒化学品大量外泄。或多点诱发，从点源发展到面源，扩散到大气中随气象、地形条件传播扩散。如果没有警报预告、伤员救护、疏散撤离等应急措施，其危害比战场上的化学攻击还要严重。1984年印度博帕尔30t甲基异氰酸酯泄漏事故中，死亡人数达6000到20000人，约20万人中毒，受害面积达40万km²，数千头牲畜被毒死。