

# 石油暨石化產業科技學術合作

## 八十八年度期中報告

### 製程安全評估技術之開發(II)—子計畫三：高壓液化氣儲槽火災爆炸控制策略之研究

計畫編號：NSC 88-CPC-E-032-015

執行期間：88年4月1日至88年12月31日

委託單位：中國石油股份有限公司

計畫主持人：陳錫仁

共同主持人：韓光榮

執行單位：淡江大學化工研究所

中華民國 88 年 8 月 31 日

## 一、計畫目標

高壓液化氣如液化石油氣、氨、乙烯、環氧乙烷、氯化氫等都是化學工業利用價值甚高的產品。然而，高壓液化氣一直也是許多化學災害的來源，其中一種稱之為 UVCE 係外洩之可燃性氣體隨大氣擴散經點燃後引起「蒸氣雲爆炸」；另外一種稱之為「液體沸騰氣體膨脹爆炸」(BLEVE)，係指液體溫度大於大氣壓沸點溫度時，突然從封閉容器中釋放出來的一種物理現象。由於壓力突然釋放而使部分的液體氣化產生具爆炸性的蒸氣雲。大部分的 BLEVE 與可燃性液體有關，且大部分的 BLEVE 一旦被周圍的火源點燃常形成火球。

高壓液化氣儲槽受火災侵襲時的安全評估 需要完整的熱質傳之程序分析才能正確預測槽體的溫度或壓力，並從模擬的數據中歸納出 BLEVE 之形成。此計畫之目的主要有兩個：首先建立高壓液化氣儲槽火災爆炸之熱/壓力效應之數學模式；此外，由於 BLEVE 現象引發之熱輻射風險分析亦一併提出。其次探討控制對策，包括撒水冷卻、安全距離、壓力釋放裝置、防火堤等等，以確保高壓液化氣槽區之安全。

## 二、研究方法及步驟

液化石油氣(LPG)是一種利用價值甚高的產品，主要成分為丙烷、丁烯等。除了廣泛當成燃料外也常常當作製造石化基本原料(乙烯、丙烯等)的裂解進料。

在 20°C 丙烷液化的壓力約 8 kg/cm<sup>2</sup>、丁烷約有 2~3 kg/cm<sup>2</sup> 的蒸氣壓。比起其他燃料液化石油氣的發熱量相當高(約 20,000~30,000 kcal/Nm<sup>3</sup>)、輸送及儲存簡便，燃燒後硫等公害成分極少。

著火濃度上、下限：丙烷之著火濃度下限(Low Flammability Limit, 簡稱 LFL)與著火濃度上限(Upper Flammability Limit, 簡稱 UFL)分別為 2.1%及 9.5%，丁烷之著火濃度界限為 1.6%至 8.4%，均屬「可燃性氣體」，丙烷與丁烷之物質安全資料表(MSDS)可由網際網路 <http://192.192.46.66//> 取得，LPG 本身之物質安全資料表可由中油公司取得。

閃火點：液態燃料必須吸收熱能揮發成氣體後，才會著火燃燒。閃火點(Flash Point)是決定液態物質危害性的重要物理特性之一。氣態燃料的著火濃度範圍，也會受到惰性氣體的加入而改變，由於惰性氣體的存在會降低燃料與空氣接觸及混合的程度，因而抑止燃燒反應的發生，惰性氣體的加入比例越高，著火濃度範圍越窄。

一立方米的液化石油氣可揮發成 245 至 275 立方米的蒸氣，液化石油氣熱值很高，是甲烷的 2.5 至 3 倍，因此液化石油氣很小的儲存體積即有很高的儲存能量。也因此液化石油氣的製造與儲運過程需格外的謹慎小心，現有「高壓氣體勞工安全規則」雖有安全上各種規定及基準，然有些技術並不完整且無強制性。此外，國內因地狹人稠而導致場內製造區與儲槽區佈置緊密及安全距離鋪普遍不足的現況，如何訂定一個適用於國內特殊情況的標準，可說是相當重要的課題。

由於國內的液化石油氣在工業及家庭中已被廣泛的使用，因此液化石油氣灌裝場的安全設施，必須格外的重視以防發生嚴重的事故。以下是發生於民國 87 年 2 月 27 日，高雄林園北誼興業液化石油氣灌裝場槽車氣爆案，此事故造成 4 人死亡 44 人輕重傷，以下是北誼興業事故的分析圖例：

在工廠裡，一輛液化石油氣之氣槽車正將液化石油氣由

球槽中灌裝於槽車內(如圖 1)。

- 一、在此操作過程中，車內司機突然將槽車開走，因而將管線扯斷發生外洩，液化石油氣之蒸氣並漫延至槽車(圖 2)。
- 二、外洩之液化石油氣接觸到燃源，而引火燃燒(圖 3)。
- 三、槽車內的液體被槽外的火燄加熱，使得槽車內蒸氣壓增加。而後槽內之壓力安全閥打開，液化石油氣由安全閥外洩(圖 4)。
- 四、由安全閥放出來的氣體亦被點燃(圖 5)。
- 五、槽體由於受到加熱壓力上升的影響，結構繼續減弱，而後造成槽車材質的破裂。這將使得液態 LPG 快速降壓，大量的蒸氣被釋放出來並迅速引燃(圖 6)。
- 六、由燃燒中的氣體所產生的力量引起槽車進一步的破裂，然後槽車整個爆破並斷成兩截(圖 7)。

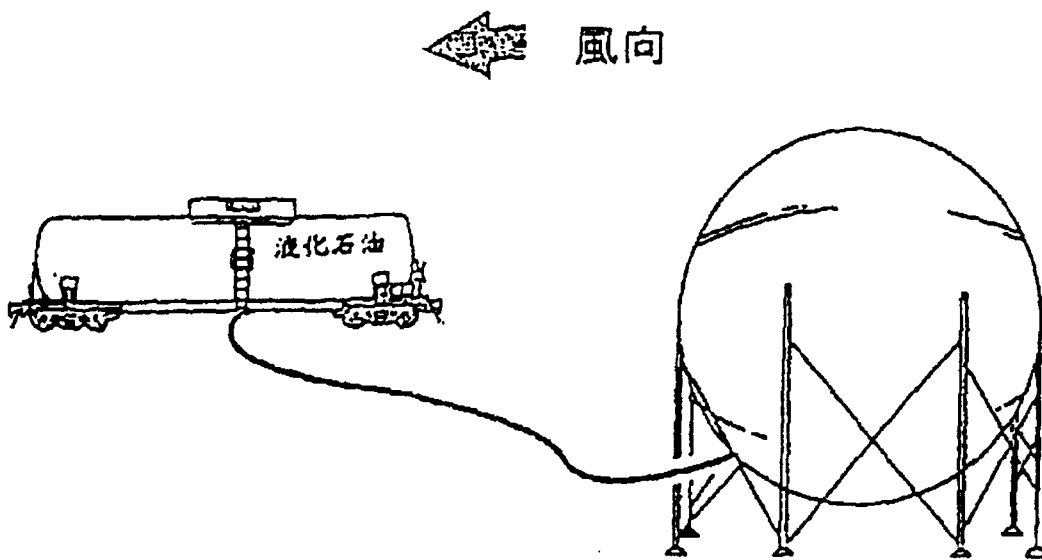


圖 1 在工廠裡，一輛液化石油氣之氣槽車正將液化石油氣由球槽中灌裝於槽車內

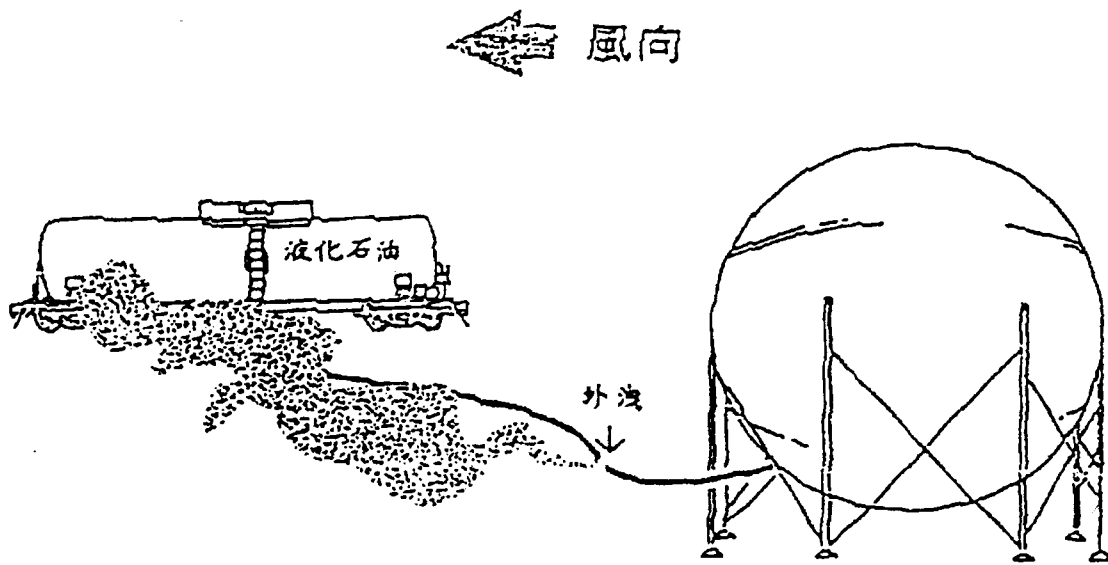


圖 2 在此操作過程中，車內司機突然將槽車開走，因而將管線扯斷發生外洩，液化石油氣之蒸氣並蔓延至槽車

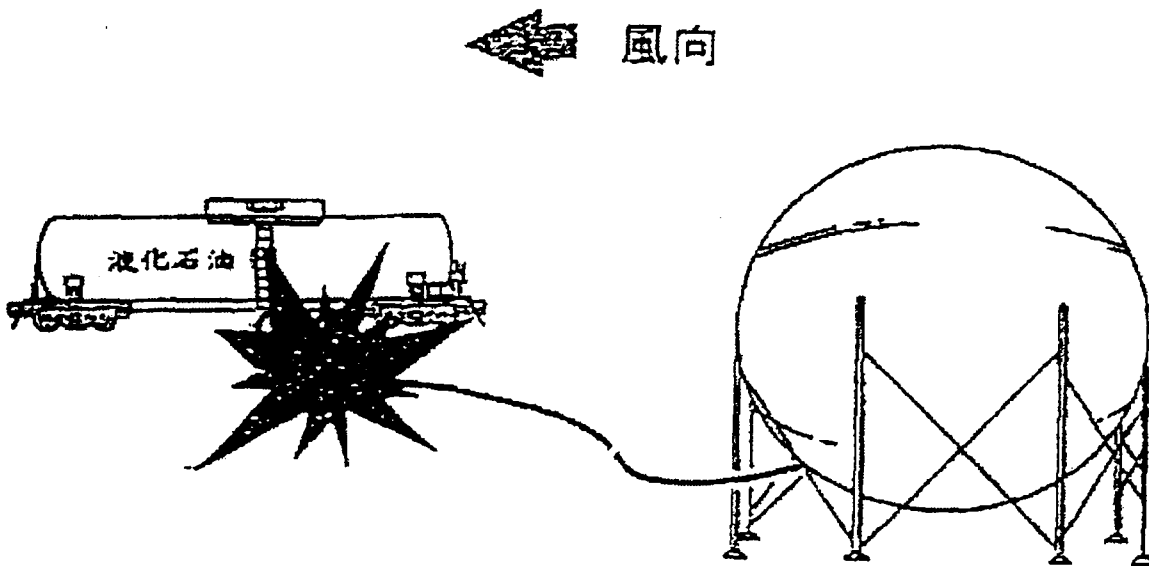


圖 3 外洩之液化石油液化石油氣接觸到燃源，引火燃燒

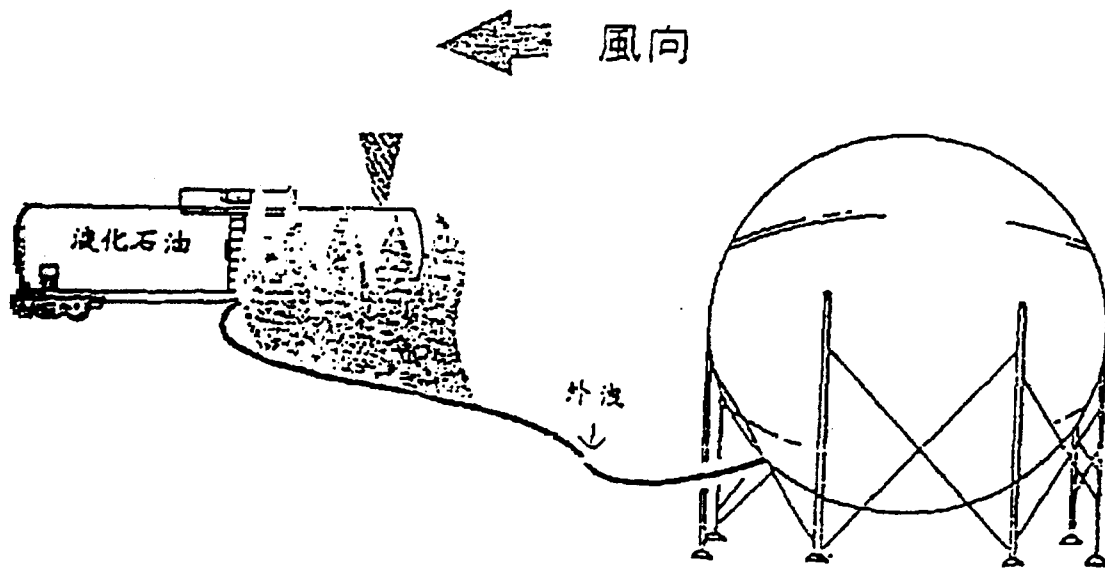


圖 4 槽車內的液體被槽外的火焰加熱，使得槽車內蒸氣壓增加。而後槽內之壓力安全閥打開，LPG 由安全閥外洩

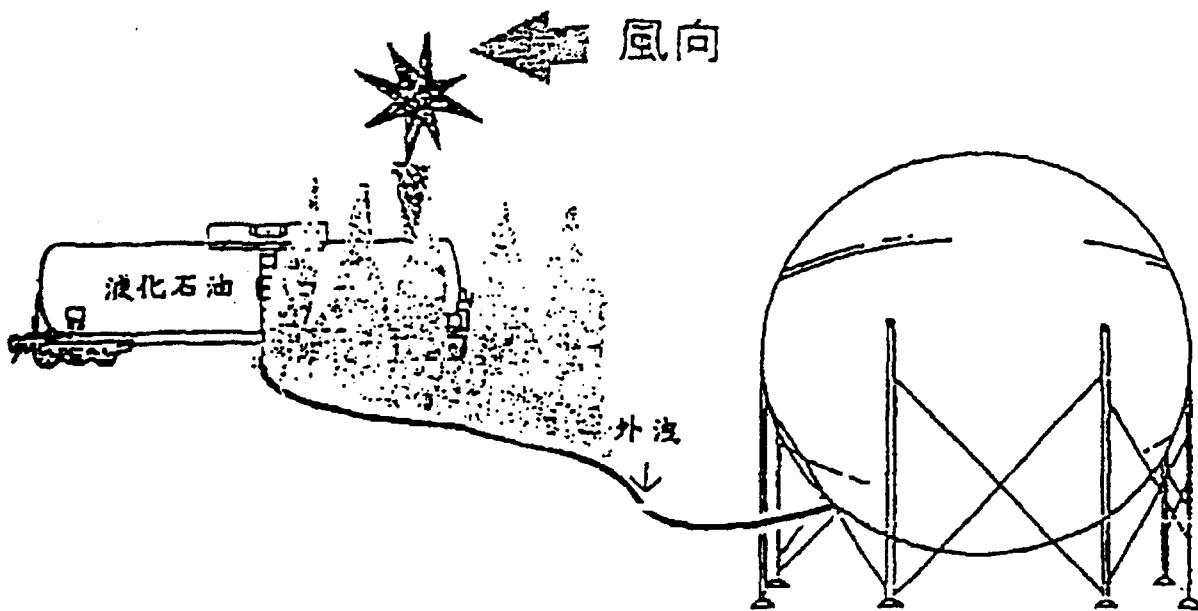


圖 5 由安全閥放出來的氣體亦被點燃

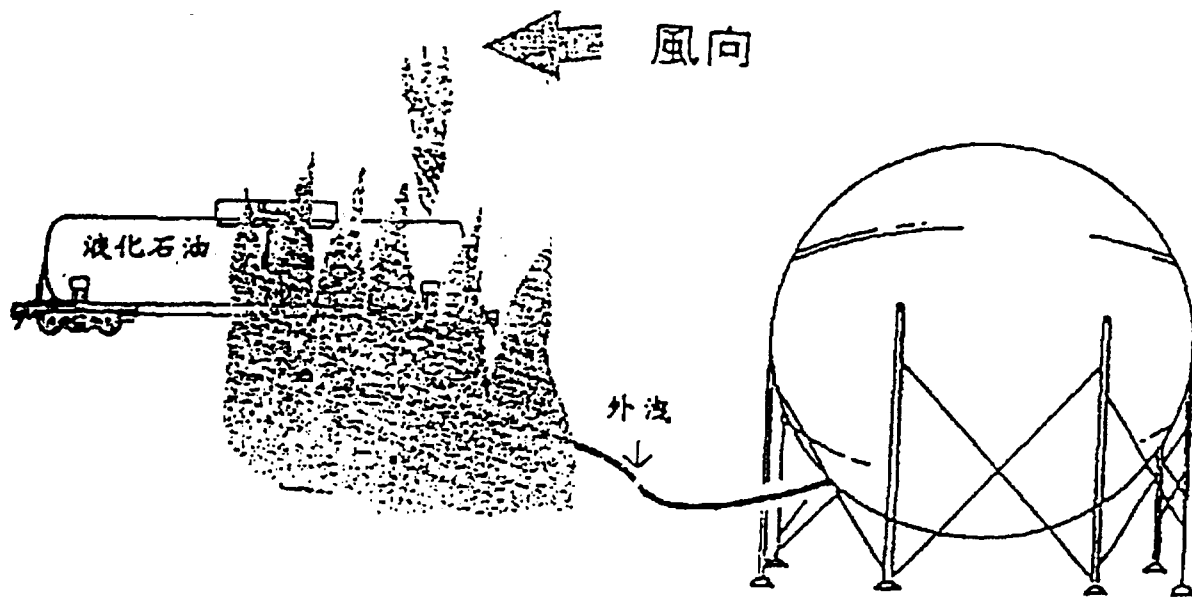


圖 6 槽內由於受到加熱壓力上升的影響，結構繼續減弱，而後造成槽車材質的破裂。這將使得液態 LPG 快速降壓，大量的蒸氣被釋放出來並迅速引燃

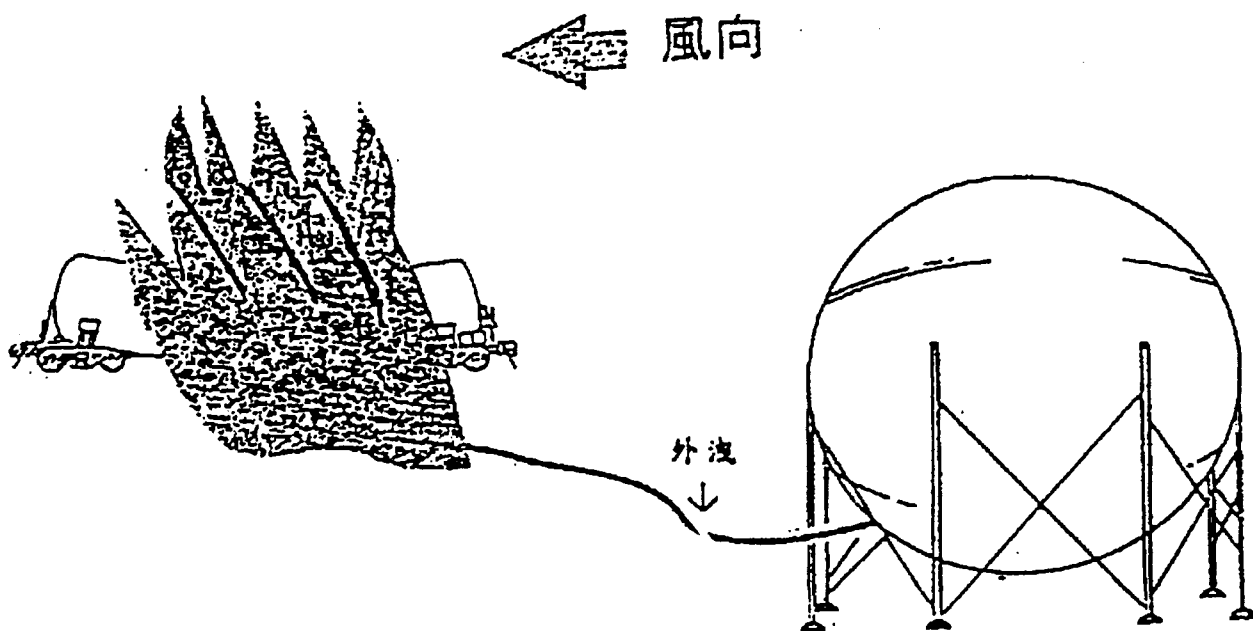


圖 7 由燃燒中的氣體所產生的力量引起槽車內近一步的破裂，然後槽車整個爆炸並斷成兩節

事故發生後依據北誼興業公開聲明之第六點，「本公司及其前身輔導會液供處等從事氣槽車灌裝作業不下一千萬次，從未發生災害，作業流程均比照勞工局備案之工作守則(包括作業及監視人員到位、在場值勤，按規定放置前後輪檔，以及消防設施及應變措施等)，此次意外絕非本公司員工作業疏忽所造成。除客戶所顧司機自己之過失外，是否氣槽車本身亦不符合法定安全裝置而造成爆炸，本公司將立即研討追究以杜絕將來可能發生之任何意外。」。此事件顯然由於灌裝場本身管理不善，於灌裝與卸收時司機必須於休息室等待，且鑰匙必須交由守衛保管，程序雖稍煩雜，但能降低重大災害的發生。

理論上計算 1 公斤的丙烷引爆有 10.1 公斤的 TNT 當量，而一公斤的丁烷引爆有 9.91 公斤的 TNT 當量。所以每一公斤 LPG 引爆約有相當於十公斤 TNT 的能量。據美國 Garrison 報告「三十年石油/石化製造業百大災害」指出約有 30% 竟與液化石油氣相關。BLEVE 一詞濫觴於解釋因過壓而造成化學反應槽破裂的災害。BLEVE 亦定義為所儲存之液體溫度大於大氣壓下之沸點造成容器嚴重的破裂。許多容器損害的形式屬於這一種類，LPG 儲槽的破裂是 BLEVE 中的一種，因發生重大災害而廣受注意。大部分的 BLEVE 常被周圍的火源點燃形成火球，火球的大小為容器體積、容器填充程度、氣體組成與槽內氣體的溫度和壓力的函數，半徑 50 公尺的火球是常見的。因為最初火球形成時，大部分的液體並未氣化與燃燒，然而在儲槽體破裂口附近持續幾分鐘激烈的燃燒結果造成猛烈的爆炸進而危害臨近的儲槽，伴隨爆炸所形成的碎片可散落至數百公尺之遙並危害臨近的社區。1926~1986 年全世界著名 BLEVE 案例可參見文獻，其中最著名的為 1984 年在墨西哥的 Mexico City 發生的 LPG 儲槽爆炸事件，此事故造成了超過 500 人死亡與 7000 人受傷，Pietersen



詳細描述整個意外事件的經過。Birk 與 Cunningham 做了一連串有關 BLEVE 現象的實驗。Birk 做了大小體積不同儲槽在明火下的試驗。幾種廣為人知的儲槽 BLEVE 防護措施包括明火的預防、槽壁之灑水冷卻、保溫材料的使用及適當的壓力釋放裝置。幾位研究人員提出了 LPG 儲槽之熱效應數學模式，但模擬的理念未盡相同。由於商業機密 Ramskill 在他的團併參數(lumped-parameter)模式省略了最重要的微分方程式，Beynon 等則採用分配參數(distributed-parameter)模式。本研究期中報告主要提出球形 LPG 儲槽 BLEVE 之熱效應模式的模擬。此外，我們亦估計 BLEVE 所引發的熱輻射致死區域，可做為評估 LPG 儲槽安全性的參考。

一般而言，高壓液化氣儲槽有兩種幾何形狀：球形儲槽與臥式儲槽，可依功能、容積等而有不同的用途。本研究針對球型槽(參考圖 8)作安全評估。假設球槽遭受太陽熱輻射與火燄之包圍，則其中有四個溫度節點需要計算，分別為受熱槽壁與蒸氣及受熱槽壁與液體接觸部份、槽內蒸氣及液體空間四個部份。

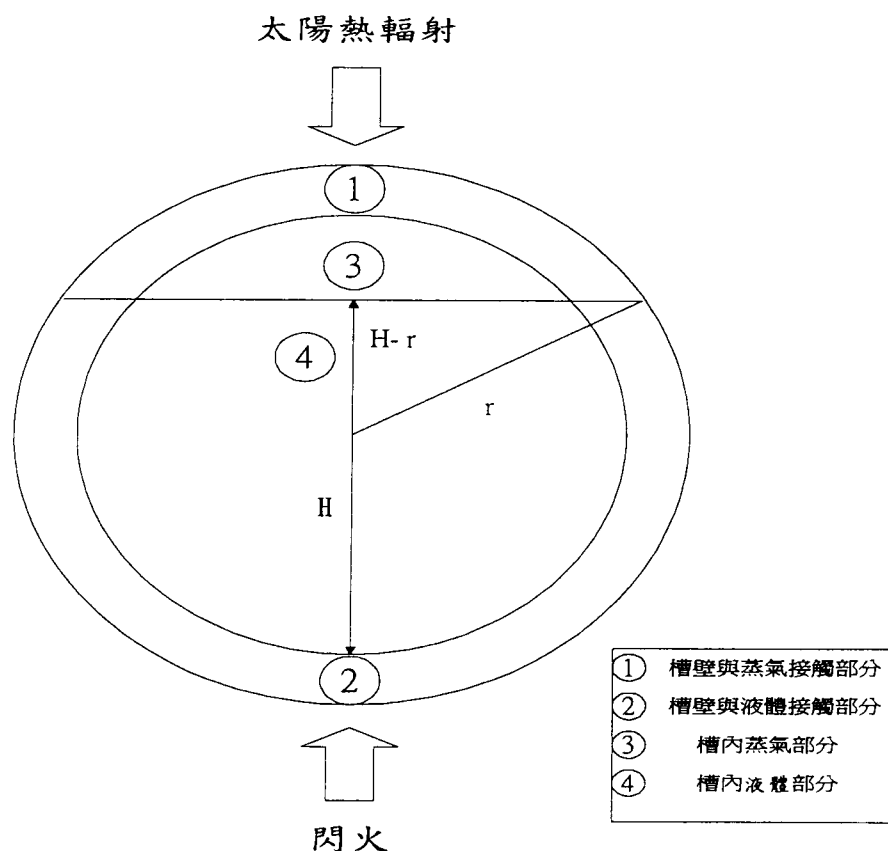


圖 8 球型槽各節點受熱之示意圖

基於以下兩個假設：(1)各節點溫度均勻分佈，(2)槽內各部份接受均勻之熱輻射。整個系統可以幾個偶合的微分方程式描述之，藉由各節點與流體間之能量平衡可得：

$$\begin{aligned}
 (\text{熱能累積率}) &= (\text{熱能流入率}) - (\text{熱能流出率}) + (\text{熱能產生率}) \\
 \rho_w V_1 C_{pw} \frac{dT_1}{d\tau} &= h_{1a} A_1 (T_a - T_1) - h_{13} A_1 (T_1 - T_3) - h_{12} A_{12} (T_1 - T_2) \\
 &\quad + Q_s A_1 + Q_E A_1
 \end{aligned} \tag{1}$$

$$\rho_w V_2 C_{pw} \frac{dT_2}{d\tau} = h_{2a} A_2 (T_a - T_2) - h_{24} A_2 (T_2 - T_4) - h_{12} A_{12} (T_2 - T_1) + Q_s A_2 + Q_E A_2 \quad (2)$$

$$\rho_g V_g C_{pg} \frac{dT_3}{d\tau} = h_{13} A_1 (T_1 - T_3) - h_{34} A_{34} (T_3 - T_4) \quad (3)$$

$$\rho_l V_l C_{pl} \frac{dT_4}{d\tau} = h_{24} A_2 (T_2 - T_4) - h_{34} A_{34} (T_4 - T_3) \quad (4)$$

式中 T 表示溫度， $\tau$  為時間， $\rho$  為密度，A、V 分別為面積及體積， $C_p$  是熱容值，h 為熱傳係數，其下標  $l$ 、 $g$  分別表示液態及氣態液化石油氣，(1~4) 為四個節點之區域。

式1至2中之 $Q_E$ 為閃火發生時，外界輸入的熱源； $Q_s$ 則是太陽所產生的熱輻射，太陽熱輻射 $Q_s$ 可利用Raphael所推導出的式子：

$$Q_s = 1.111(1 - 0.0071C_l^2)(\sin \phi_s - 0.1) \quad (5)$$

其中太陽能常數是  $1.111 \text{ kW/m}^2$ ， $C_l$  是一個無因次係數，它代表天候，雲量多寡的指標（0 表示完全沒有雲的遮蔽，10 表示完全為雲遮蔽）， $\phi_s$  則表示太陽光線的入射角，以水平入射為 0 度基準，此式應用必須符合  $\sin \phi_s$  值大於 0.1，若是小於 0.1 時，太陽熱輻射可以假設其值為 0。

受熱氣體熱傳面積與受熱液體熱傳面積，分別可證明是：

$$A_1 = 2\pi r(2r - H) \quad (6)$$

與

$$A_2 = 2\pi rH \quad (7)$$

其中  $A_1 + A_2 = 4\pi r^2$ 。氣體與液體的槽壁接觸面積  $A_{12}$  可寫成：

$$A_{12} = 2\pi \sqrt{2rH - H^2} t \quad (8)$$

沸騰熱傳面積  $A_{34}$  可寫成：

$$A_{34} = \pi(2rH - H^2) \quad (9)$$

槽體內液體體積與液位高度的關係可證實如下：

$$V_\ell = \pi(rH^2 - \frac{1}{3}H^3) \quad (10)$$

其中液位高度  $H$  為已知，槽內液體體積  $V_\ell$  即可算出，其它：

$$V_1 = 2\pi r(2r - H)t, \quad V_2 = 2\pi rHt, \quad V_g = \frac{4}{3}\pi r^3 - V_\ell。$$

自然對流熱傳係數  $h_{1a}$  與  $h_{2a}$  可用：

$$Nu = 2 + 0.43(GrPr)^{1/4} \quad (11)$$

槽內流體與槽壁的熱傳係數  $h_{13}$  與  $h_{24}$  可依據公式：

$$Nu = \frac{hH}{k} = C(Ra)^n \quad (12)$$

其中， $Ra = GrPr = \frac{g\beta\Delta TD^3}{\alpha\nu}$ ， $Gr = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)D^3}{\nu^2}$ ， $Nu$  為 Nusselt 數， $Ra$

為 Rayleigh 數， $Gr$  為 Grashof 數， $D$  為儲槽之直徑， $\alpha$  為熱擴散係數， $\beta$  為體膨脹係數， $\nu$  為動黏度， $C$ 、 $n$  為常數，隨幾何形狀的不同各有不同的數值。各區槽壁間之熱傳係數如圖9

槽壁有效熱傳係數  $h_{12}$  可用：

$$h = \frac{k_w}{\Delta x} \quad (13)$$

$$\text{其中 } \Delta x = (k_w t)^{1/2} \left( \frac{1}{(h_{1a} + h_{13})^{1/2}} + \frac{1}{(h_{2a} + h_{24})^{1/2}} \right)。$$

最後，沸騰熱傳係數  $h_{34}$  可用：

$$Nu = 0.304 \frac{Ja^2}{C_{nb}^3 Pr_L^m} \quad (14)$$

式中 
$$Ja = \frac{C_p \ell (T_w - T_{sat})}{h_{fg}}$$

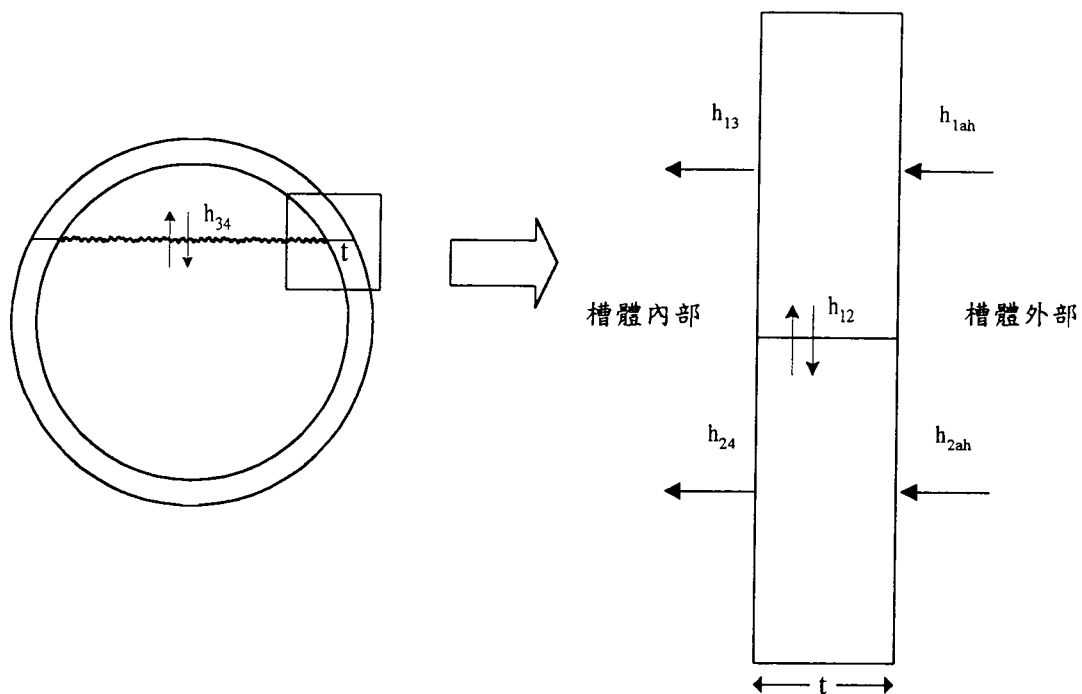


圖 9 槽壁有效熱傳係數之計算