

甲醇罐区的火灾危险性分析及防控

张龙龙

神华巴彦淖尔能源有限责任公司

[摘要] 甲醇(CH₃OH)是一种重要的基础化工原料,也是一种清洁的液体燃料。它有着广泛的应用,对国民经济的发展有着重要的价值。甲醇工业的发展已有近百年的历史,尤其是本世纪以来。同时,甲醇也是一种危险化学品,易燃易爆,易挥发,有毒有害,有麻醉作用。因此,防止甲醇罐区泄漏,杜绝火灾,对保证企业安全生产,保障人民生命财产安全具有重要意义。

[关键词] 大型甲醇储罐;火灾;消防;大尺度实体火试验;设计

【DOI】 10.12252/j.issn.2096-6288.2021.12.120

一、甲醇罐区的组成和作用

以某企业50万吨/年甲醇装置为例,配套的甲醇罐区由中间罐区、成品罐区和装车站台组成。中间罐区的组成和作用:中间罐区设置有两台1500立方米的粗甲醇贮罐、两台1000立方米的精甲醇计量贮罐和一台1500立方米的杂醇油贮罐。当甲醇精馏工序生产不正常或停车时,中间罐区的粗甲醇贮罐可接收这期间甲醇合成工序生产的粗甲醇,缓冲甲醇合成工序和甲醇精馏工序之间出现的这种暂时性不协调,精馏工序生产正常后,中间罐区的粗甲醇再经粗甲醇泵升压后送往精馏工序。精馏工序生产的精甲醇产品和杂醇油等进入中间罐区进行暂时贮存。成品罐区的组成和作用:成品罐区设置有三台容积为10000立方米的精甲醇贮罐。作用是调节甲醇生产与销售之间出现的不平衡,当甲醇外销遇到问题时,可以确保贮存前面工序生产的15天左右的精甲醇。装车站台由五台装车泵、鹤管、火车定量装车控制系统、汽车定量装车控制系统和相应管道组成,装车站台的作用是完成甲醇的计量销售。

二、甲醇储罐区火灾爆炸危险性

1. 储罐区的高易燃性。甲醇的闪点为11.11℃,根据中国国家标准GB50160—2008《石油化工企业设计防火规范》、GB12268—2005《危险货物物品名表》,甲醇属中闪点(-18~23℃)甲类火灾危险性的易燃液体。甲醇的沸点为64.7℃,蒸气的最小点火能为0.215mJ,罐区中常见的潜在点火源,如机械火星、烟囱火灾、电器火花和静电放电等的温度及能量都大大超过甲醇的最小引燃能量,极易引发储罐区发生火灾。

2. 储罐区的易爆性。由于甲醇具有较强的挥发性,在甲醇罐区通常都存在一定量的甲醇蒸气。当罐区内甲醇蒸气与空气混合达到甲醇的爆炸浓度范围6.0%~36.5%时,遇火源即会发生爆炸。甲醇的饱和蒸气压为13.33 kPa(21.2℃),温度愈高,蒸气压愈高,挥发性越强,特别是当甲醇储罐出现泄漏,或储罐区内的管道破裂导致甲醇外泄时,大量的甲醇蒸气与空气很快会达到爆炸浓度范围,由于甲醇的引爆能量小,罐区内外绝大多数的潜在引爆源都能引发储罐

区的甲醇蒸气发生爆炸。

3. 甲醇储罐受热膨胀。甲醇和其他大多数液体一样,具有受热膨胀性,若储罐内甲醇装料过满,当体系受热,甲醇的体积增加,密度变小的同时会使蒸气压升高,当超过容器的承受能力时(对密闭容器而言),储罐易破裂,如气温骤变,储罐呼吸阀由于某种原因来不及开启或开启不够,易造成储罐破坏。对于没有泄压装置的罐区地上管道,物料输送后不及时放空,当温度升高时,也可能发生胀裂事故,导致管道泄漏。另外,在火灾现场附近的甲醇储罐受到热辐射的高温作用,如不及时冷却,也可能因膨胀破裂,增大火灾的危险性。

4. 储罐区火灾具有扩散性。甲醇常温下为液体,具有较强的流动性,同时由于甲醇蒸气的密度比空气密度略大,能在较低处扩散,有风时会随风飘散,即使无风时,也能沿着地面向外扩散,并易积聚在地势低洼地带,如遇静电、明火,即会着火回燃。在甲醇储存过程中,如发生溢流、泄漏等现象,特别是甲醇储罐出现破裂,着火的甲醇物料会很快向四周扩散,形成大面积燃烧。

5. 储罐区火灾具有复燃性、复爆性。甲醇储罐火灾被扑灭后,如果不能有效对储罐进行冷却或处理流淌出的甲醇,火场的高温会继续引起甲醇的蒸发,储罐区很快会再形成在爆炸极限范围内的甲醇蒸气,遇到高温或残留的余火,会引起复燃复爆。

三、甲醇储罐火灾扑救技术分析

当前,甲醇储罐一般采用拱顶储罐或内浮顶储罐,且都配置了固定式泡沫灭火系统。甲醇储罐发生火灾时往往伴随着罐内气相空间的爆炸,爆炸可将罐顶掀开,使浮盘倾斜或击沉,破坏罐壁上的固定式灭火系统,罐内易形成全面积火灾。因此,甲醇储罐的灭火首先采用固定式泡沫灭火系统,当固定式消防系统瘫痪时,以移动式消防力量为主进行灭火。然而,历次醇类储罐火灾扑救表明,无论是固定式灭火系统还是移动式灭火装备都难以快速控制储罐火灾,其灭火难度主要体现在如下几方面。

1. 燃烧面积大,泡沫流动距离有限。对于上万立方米

的大型甲醇储罐，储罐直径数十米，从泡沫发生器喷射出的泡沫在着火液面上的流动距离很有限，由于甲醇属于水溶性介质，且火焰热辐射强，泡沫层在甲醇液面上存在一定程度的消泡，已形成的泡沫层也因高温而部分破裂，其难以覆盖整个着火液面，无法实现完全灭火，泡沫层破裂处即发生复燃。

2. 泡沫炮喷射的泡沫难以在液面上形成泡沫层。当采用泡沫炮灭火时，泡沫炮在火场的占位受储罐热辐射、罐顶开口位置、风向等因素的影响，往往难以准确地将泡沫喷射到罐内罐壁上进行缓和施加，而是通过罐顶的开口直接喷入罐内液面上，这造成泡沫射流剧烈冲击液面，造成液面的剧烈搅动，使得泡沫射流落地点及其周围的液面始终无法形成泡沫层，甚至整个液面上无法形成局部覆盖的泡沫层。曾参与醇类储罐灭火试验研究，采用泡沫枪向燃烧盘内燃烧的甲醇表面喷射泡沫，以模拟泡沫炮向储罐内喷射泡沫的状态，按照标准规范给出的供给强度喷射，始终无法在液面上形成完整的泡沫层，泡沫射流落地点处液面搅动剧烈，无法实现灭火，由于罐壁温度很高，与罐壁交界处的泡沫层无法封闭交界处的液面。

3. 热辐射很高，对泡沫的破坏性极强。随着甲醇燃烧面积的增大，火焰温度明显升高，热辐射增强，造成罐壁温度很高，喷出的泡沫在达到液面前即开始快速挥发、破裂，而参与覆盖液面的泡沫量很低，这是造成灭火困难的主要原因之一。另外，甲醇储罐燃烧时，浓烟极少，因此，火焰的热辐射不受烟层的阻挡，其直接作用于泡沫流和罐壁，这是醇类储罐火灾与油品储罐火灾最大的区别。国外大尺度醇类燃烧试验表明：醇类燃烧的辐射热明显高于相同尺度的油品燃烧的辐射热，其主要原因是醇类燃烧时无浓烟覆盖，热辐射加速了液面的蒸气挥发，燃烧速度加快，火焰对周围热辐射随着增强，造成灭火难度增加。

4. 泡沫灭火剂灭火能力有限。当前，国内外针对醇类储罐灭火主要采用抗溶性泡沫灭火剂，这些泡沫灭火剂均采用公认的检测标准进行检测。由于这些检测标准设计的灭火条件与储罐真实火灾的状态差别巨大，即使泡沫灭火剂能通过这些标准的检测认证，也未必具有足够的灭火能力。主要原因是：①目前检测标准中设计的燃烧层厚度很低，最大的也不超过10 cm，这与储罐内介质数米的厚度差别甚远，燃烧层厚度的减少意味着泡沫灭火剂稀释作用灭火的可能性增大，这降低了泡沫灭火剂依靠覆盖灭火的难度；②预燃时间过小，一般的检测标准中，燃料的预燃时间往往不超过3 min，有的甚至不足1 min，这与储罐火灾往往燃烧数小时相差很大。预燃时间的缩短意味着热辐射对液面及罐壁的升温影响程度减少，从而燃烧速度降低，灭火难度减少。通过这些检

测标准筛选出的泡沫灭火剂难以真正满足储罐灭火的要求。

四、甲醇罐区的火灾防控对策

燃烧的三要素是可燃物、助燃剂和着火源或达到自燃温度的高温。因此对于甲醇罐区来说，避免甲醇接触空气，杜绝火源或高温是防止火灾事故发生的根本手段，因此该装置从以下几个方面进行防控：

1. 优化设计，确保设备本身的安全，做到设备、管线无甲醇泄漏。（1）储罐。甲醇储罐的型式很多，按结构可分为固定顶储罐和浮顶储罐两种，由于内浮顶罐经济性好，应用广泛，可减少介质的挥发损耗，外部的拱顶又可以防止雨水、积雪及灰尘等进入罐内，保证罐内介质清洁，因此得以广泛应用。甲醇易挥发、有爆炸危险，属于危险化学品，本装置中三台10000m³的精甲醇储罐采用的浮顶罐，其余罐采用的拱顶罐，同时都加有氮封保护，在罐顶设有喷淋降温装置。（2）机泵、管道与阀门。甲醇泵全部配套本质安全型防爆电机，甲醇输送管道全部采用无缝钢管，管道之间用法兰连接，同时管道采取架空和沿地面敷设两种方式，有效避免了采用管沟敷设所造成的物料积聚。储罐进出口主管道都设双重阀门，同时进出罐区的主管道都设有隔断阀，确保紧急情况下能及时有效切断管路。（3）装车鹤管。鹤管主要由立柱、内臂锁紧、接口、旋转接头、内臂、外臂、垂管、密封帽、弹簧缸平衡系统、导静电系统等部件组成。企业对鹤管每一个部件的结构、作用、维护保养、故障处理措施等都进行了详细说明和要求，每一个部件的装配都以保障安全作为首要要求。（4）其他公用安全设施。为了防漏防火，罐区设有围堰、泡沫灭火装置、灭火器、消防水系统、氮气隔离和可燃有毒气体监报警设施。

2. 安全管理到位，杜绝火源。企业制定了科学规范的操作规程，要求作业人员必须严格按照操作规程进行操作。所有岗位操作人员必须培训，经考核合格后持证上岗。同时，企业制定了严格的安全管理措施，规范员工行为，如严禁吸烟、严禁携带火种进入罐区，严禁穿化纤衣服、穿带钉鞋等，运送物料的机动车辆要求必须配备完好的阻火器，杜绝一切火源。

总之，当前的设计缺少相关试验数据和事故信息的支持，考虑到此类大尺度试验的高难度和高成本，建议联合开展大尺度甲醇储罐的燃烧与灭火试验研究，获取大尺度甲醇储罐燃烧特性数据和灭火数据，为大型甲醇储罐的消防系统设计提供数据依据，同时开发新型抗溶性泡沫灭火剂或其他灭火剂，以实现快速有效灭火。

参考文献

[1]徐才华, 蒋元力. 甲醇罐区的火灾危险性分析及防控[J]. 化工管理, 2013(24): 57-58.