

污染防治技術

廠內改善

危險物儲槽取樣作業之潛在靜電危險

蔡世豪*

一、前　　言

二種物質互相接觸後分離時因電子之轉移會產生靜電，而其互相摩擦係接觸分離之連續現象，亦同樣會產生靜電，此時互相接觸之物質，其中之一或兩者之固有電阻較大時就造成該等物質之帶電現象。並且隨著兩物質之繼續接觸分離而增大此電荷，於某種情況下會放電產生火花，引燃附近的引火性物質爆炸，造成災害。經過精煉之石油產品大多具有 $10^{13}\Omega\text{cm}$ 程度之較高固有電阻，可匹敵高絕緣性高分子物質之固有電阻，具有相當大之靜電災害危險。根據美國防火協會發表之資料顯示，1960年至1969年因靜電引起之油罐車火災案件有 116 件，發生於航空有關者 33 件，共計 149 件之多。而 1971 年發生於日本之同類事故也有 17 件之多，不過最具有代表性之靜電災害，可首推 1969 年代之超級原油輪清洗油艙時所產生靜電而引起之爆炸事故。即 1969 年 12 月 12 日荷蘭之 20 萬噸級原油輪 MARPRESS 號，同年 12 月 29 日挪威之 21 萬噸級原油輪 KONG HAKONT 號。同一天英國之 20 萬噸原油輪 MACTR 號，均空船在非洲西海岸航海中，因清洗油艙產生靜電而引起爆炸事故，其中 MACTR 號沉沒，其餘均大破。中油公司亦曾發生使用塑膠軟管裝卸油料而引起靜電火災，在甲苯儲槽取樣時引起靜電火災，以及 TA 槽加裝出口閥噴漏 TA 粉產生靜電引起爆炸等事故。

近來隨著石油煉製技術之發展，經精煉之石油產品的純度頗有改善，以致其導電率亦同時下降，變成非常容易帶電狀態，更增加其帶電荷起因之火災爆炸危險。尤其在油槽取樣時之此種危險性被認為比較大，萬一發生事故極可能造成慘重災害，誠值得加以研討防止事故之發生。

二、石油產品之帶電經過及油槽帶電情況

油料具有濕潤管壁之性質，流動時因油料與管壁之連續接觸分離作用會產生靜電，形成油料帶負電荷，管壁帶正電荷之狀態。不過依據文獻之記載，固有電阻在 $10^8\Omega\text{cm}$ 以下之油料因絕緣性較低具有導電性不致於發生帶電現象，而固有電阻 $10^9\Omega\text{cm}$ 以上者流動時，因產生之靜電會顯有帶電現象，尤其固有電阻在 $10^{12}\Omega\text{cm}$ 以上者，此種帶電狀況特別顯著。石油產品除了比重較大之柴油，燃料油等固有電阻在 $10^8\Omega\text{cm}$ 以下者，不必考慮靜電之帶電問題以外，其他經過精煉之石油產品，其固有電阻如表一所示其值頗高，均須考慮靜電危險。

* 中油公司高雄煉油廠專案工程師

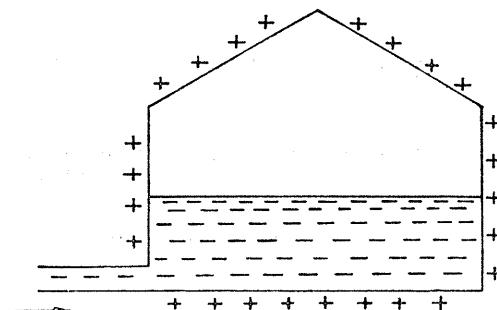
問題，尤其 BTX 類之固有電阻均偏高，靜電危險特別大。

表一 石油產品之固有電阻

種類	固有電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	種類	固有電阻 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
汽 油	2.5×10^{13}	石 油 腦	7.3×10^{14}
煤 油	1.3×10^{11}	甲 苯	2.5×10^{13}
環 己 烷	2.1×10^{14}	二 甲 苯	2.8×10^{13}
苯	1.6×10^{13}	石 油 醚	2.7×10^{13}

石油產品在管線內部流動產生靜電之帶電情況，於流過管閥及其他管件時會顯著增加，尤其經過泵浦及過濾器時最為厲害，此時管壁之帶電情況大致與流體相同，唯管壁帶電之正電荷因管線處於接地狀態容易釋放於地面消失，但流動中之石油產品，因本身的固有電阻比較大，帶電不易消失，其電荷隨著油料與管壁接觸面積之增大而增加。

帶電荷之油料流入油槽時會分離同一數值之正電荷於油槽壁板，如圖一所示。



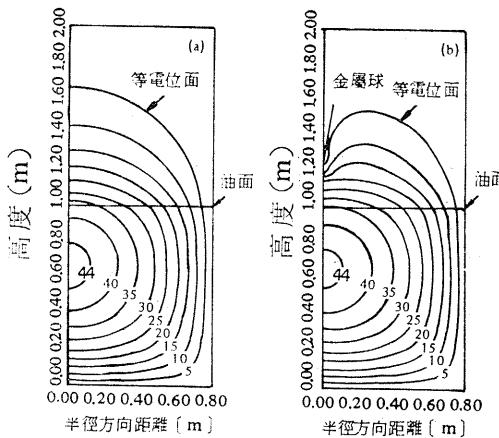
圖一

而油料本身仍帶負電荷，於此情況下之油槽及管線因處於接地狀態，儲槽壁板之正電荷會釋放至地面而消失，但油料所帶來之負電荷因油料本身的電阻大依然會滯留於油料中，由此得知，油槽在進料時，進料油會帶進電荷，故進料完成後的儲槽，其內部存油積留的電荷量非常大，尤其進料含水份油料時，此情況更加厲害。跟著油料流入儲槽之電荷可看作一種電流而稱為「流動電流」流動電流雖然為 $10^{-6} \sim 10^{-5} \text{ A}$ 程度之微小電流，但流入積存於儲槽就會變成極大電位之電流，例如進料時之流動電流為 10^{-6} A 儲槽中心至地面之放電電阻為 $10^{10} \Omega$ 時，進料完成後槽內油料之電位可達到 $10,000 \text{ V}$ 之大油料靜電電荷之增加速度，大約與流速之1.75次方形成正比例，故油槽之進料速度太快就會多產生靜電而引起危險。

進料油進入儲槽之靜電電荷及儲槽內作業（量油及取樣作業等）所產生靜電電荷會滯留於油料中及油料表面，此時槽內無突起物時之靜電電位分布狀態，經實驗結果如圖二之 a，其最高電位在油槽中心線上，而愈接近儲槽壁板之電位愈低，儲槽存油70%時之油面電位最高，而槽內之最高靜電電位在稍高油料深度一半部位，如油料之電荷密度在 10^{-5} C/m^3 時，

此部位之電位可到達 64,400V 之大。

由儲槽中心頂部放下先端 25m/m 直徑球面之直徑 20m/m 金屬棒時，槽內之靜電電位分布如圖二之 b，如將 b 圖與 a 圖對照就可明瞭球面之電界強度比其他任何部份大，而此情況於球面愈接近油面愈顯著增大。此時如將金屬棒放下至儲槽底形成支柱，槽內之等電位面（均一靜電界面）就以支柱為中心形成環狀，油料中之最高電位雖然會下降若干，但電界就集中於支柱附近，增加支柱附近之電界強度。



圖二 儲存帶電油料油槽之電位分布

三、取樣時可能發生之靜氣氣中放電

儲存帶電危險物儲槽之內部必有電界面之存在，由此儲槽量油口放下取樣瓶時，究竟於何部份會發生靜電放電現象，因其情況異於一般之導電金屬相互間之放電係屬於分布於油面電荷之氣中放電，目前尚未被瞭解之問題頗多，故下列之放電現象係屬於推測而已。

(一) 使用導電性吊繩取樣瓶時

將導電性吊繩之取樣瓶放下儲槽內部時，油槽內部之等電位面類似圖二之 b 狀態，而以取樣瓶取代金屬球面之狀態，推測，取樣瓶底周圍之等電位面之電位密度會增大，加強其電界強度，於此情況下，取樣瓶愈接近油面或瓶底尖端部份之彎曲半徑愈小，瓶底周圍之電界強度愈強，故儲槽內之靜電界電位強大時，取樣瓶底部周圍之電界強度就超過空氣之絕緣破壞電界強度（約 300KV/m ）而放電，此時如油面上之油氣濃度在爆炸範圍以內，且放電火花之熱能大於該濃度油氣之最小著火熱能者，就可引燃油氣爆炸。依據文獻之記載，取樣瓶與油面間之直接放電引起之碳氫化合物氣體着火爆炸，被推測油面電位在 $30,000\text{V}$ 左右就會發生。

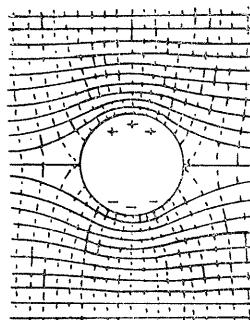
(二) 使用絕緣性吊繩取樣瓶時

以往在油槽進行取樣作業發生之靜電災害事故，其絕大部份發生於使用絕緣性吊繩取樣

瓶進行之作業，其原因如前述尚未被澈底瞭解，如以能夠推想之靜電放電狀況加以分析，大致可以得其結論如下列：

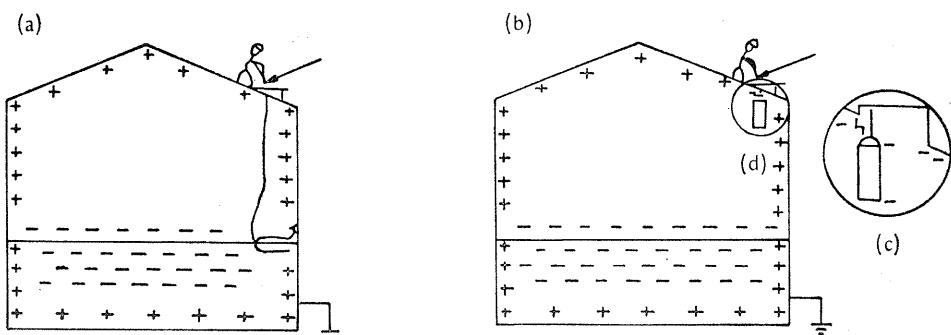
- 1.絕緣性吊繩與其他物體摩擦帶電之電荷，向油槽構造物或人體等接地物放電。
- 2.取樣瓶因儲槽內電界（等電位面）之分離電荷或靜電之感應帶電向儲槽構造物或油面放電。

等電位面中存在被絕緣之金屬球時，靜電感應引起之分極狀態如圖三，由此得知，由於金屬球之存在電界會失去其均一性，同時電力線集中於球面上之電界方向顯出電荷，將被絕緣之取樣瓶放下於存在電荷油槽內空間時，亦會發生同一現象，此時，因電界或取樣瓶之形狀不單純狀況比較複雜，但取樣瓶之長度較長，所以分極作用也較強乃不難想像。



圖三 平等電界中有金屬球之感應靜電分布

圖四之(a)及(b)係取樣作業中因分極作用產生於取樣瓶之電荷可能向往儲槽構造物放電之情況，但取樣瓶接近油面時，亦有可能向往油面放電。



圖四 使用絕緣性吊繩取樣瓶時可能發生之放電火花情況

- 3.浮於帶電油料上面之帶電取樣瓶，如圖四之(a)向往儲槽構造物放電時之火災爆炸危險性特別大。因為此時取樣瓶之放電電荷並不限於本身之電荷，而其附近油面電荷必同時經取樣瓶放電，故放電電荷特別大，決非油面與其上部絕緣物向之放電可相比較。
- 4.吊起取樣瓶內部之帶電油料，其電荷可能經取樣瓶表面向往接地狀態之儲槽構造物或人體放電，此時之放電電荷量係依照取樣瓶之大小及帶電油料之電荷密度而定。
- 5.穿用化學纖維衣服作業因摩擦等頗容易產生靜電，此時之作業人員，如穿用絕緣性膠鞋等被絕緣狀態就會帶電，而接近量油口等進入火災危險範圍之接地構造物時，人體

上之靜電電荷可能放電引起爆炸事故，人體之帶電因附近帶電物體之感應靜電也會發生，特須注意。取樣人員應避免穿用化學纖維衣服，並須穿用靜電安全鞋，積極防止人體帶電方可。從事作業以前用空手觸摸接地金屬，雖然可有效釋放身體上之靜電電荷，但作業中產生之靜電依然會構成人體帶電，同時塗於槽頂平臺之高絕緣油漆等塗料亦可能抵消靜電安全效果均須注意。

以上為取樣作業可能發生之靜電放電部位及若干因素，但上述放電現象不一定由單一因素所引起，而多項因素同在而引起者居多，當然此時之放電能也不是一定會引起可燃性氣體爆炸。通常帶同一程度電荷之導電體或絕緣體之一次放電，前者幾乎會放出全部之電荷危險性比較大，因此所有的導電體均應接地。

四、儲槽內爆炸混合氣體之形成原因

進料後靜置之儲槽，其內部油氣的濃度容易被誤認，均在超過爆炸範圍上限，其實此時儲槽內部之油氣濃度與氣溫有重大關係，如氣溫下降造成油氣體積縮小，儲槽之通氣孔就吸入空氣與油氣混合，形成爆炸範圍內之爆炸性混合氣體，可由靜電放電能引火爆炸。儲存於密閉容器之危險物，其液面上空間可形成爆炸性混合氣體之溫度範圍稱為「爆炸危險溫度範圍」。主要石油產品之爆炸危險溫度範圍如表二所示。

出料中或出料後之儲槽內部油氣部份，因操作中液面之下降，油槽通氣孔會吸入空氣與油氣混合形成爆炸性混合氣體，而打開量油口蓋進行取樣作業時，因油氣比重大於大於空氣，難免部份空氣侵入於槽內量油口附近形成爆炸性混合氣體，此等情況之發生與爆炸危險溫度無關，須加注意。

表二 密閉容器內可燃性液體之爆炸危險溫度範圍 (北川徹三)

No.	可燃性氣體	沸點 (°C)	爆炸危險溫度範圍 (°C)	
			上閃點	下閃點
1	氯乙烯 (Viny Chloride)	-13.9	-44	-78
2	戊烷 (Pentane)	36.1	-23	-49
3	異戊間二烯 (Isoprene)	34.1	-22	-54
4	異戊烷 (Isopentane)	28	-21	-51
5	氧化丙烯 (Propylene oxide)	35	-3	-37
6	正己烷 (Normal hexane)	68.8	5	-26
7	氫化氰 (Hydrogen cyanide)	25.7	5	-18
8	丙酮 (Acetone)	56.3	5	-18
9	乙醛 (Acetaldehyde)	20.0	7	-39
10	苯 (Benzene)	80.1	14	-11
11	環己烷 (Cyclohexane)	80.8	15	-17

12	乙酸甲酯 (Methyl acetate)	56.3	15	-10
13	二乙醚 (Diethyl ether)	34.5	16	-45
14	乙酸乙酯 (Ethyl acetate)	76.8	21	-4
15	二硫化碳 (Carbon disulfide)	46.3	23	-30
16	異丙醚 (Isopropyl ether)	68.5	25	-28
17	乙酸乙烯酯 (Vinyl acetate)	72	25	-8
18	JP-4		27	-12
19	乙酸異丙酯 (Isopropyl acetate)	89.4	27	6
20	庚 烷 (Heptane)	98.4	27	-4
21	乙 脂 (Aceto nitrile)	81.6		6
22	丙烯腈 (Acrylonitrile)	77.7	29	-5
23	異丙醇 (Isopropyl alcohol)	82.4	38	12
24	甲苯 (Toluene)	110.8	38	4
25	乙酸丙酯 (Propyl acetate)	101.6	40	14
26	乙 醇 (Ethyl alcohol)	78.3	42	13
27	甲 醇 (Methanol)	64.7	43	11
28	丙烯酸甲酯 (Methyl acrylate)	80	43	-3
29	異丁烯酸甲酯 (Methyl methacrylate)	100.3	46	8
30	辛 烷 (Octane)	125.7	49	13
31	丙 醇 (Propyl alcohol)	82.4	53	15
32	苯乙烷 (Ethyl benzene)	136.2		15
33	乙酸異丁酯 (Isobutyl acetate)	118		18
34	戊 醇 (Amyl alcohol)	102		19
35	吡啶 (Pyridine)	115.5	54	20
36	氯 苯 (Chlorobenzene)	132	57	32
37	二噁烷 (Dioxane)	101.4	58	12
38	烯丙醇 (Allyl alcohol)	96.9	59	21
39	乙酸丁酯 (Butyl acetate)	126.3	59	22
40	m—二甲苯 (m-Xylene)	139	61	25
41	異丁醇 (Isobutyl alcohol)	108		28
42	正丁醇 (n-butyl alcohol)	117.5	65	29
43	苯乙烯 (Styrene)	145.8	70	31
44	乙 酸 (Acetic acid)	117.8	70	40

五、取樣作業之安全對策

發生於取樣作業之靜電現象，帶電過程，放電狀況等非常複雜，不但未被徹底瞭解的問題不少，且實際作業場所的狀況不一，環境也時時刻刻變化等，以現代技術要把握可能之著火性放電之大小或利用測定資料作有效的評估極為困難，故以安全立場而言，須盡可能避免登上儲槽頂進行取樣，宜設法改用Tap Sampling（參照 JIS K2420 規定）等其他方法取樣，萬不得已須使用取樣瓶由槽頂取樣時，須充分認識前述潛在危險，並考慮現場情況，小心進行。

一般的燃燒爆炸三要素為：(1)可燃性物質的存在，(2)空氣或氧的存在(3)著火熱源的存在。此三要素如以取樣作業之危險性加以研討，應可將其改寫為(a)爆炸範圍內油氣之存在(b)靜電之產生滯留(c)着火能以上的靜電氣中放電，因此消除後者中之任一項，就可達到取樣作業時之靜電災害防止目的。其具體安全對策如下列：

- (一) 消除 a 要素的方法，可控制油料溫度或使用氮氣換氣改變，維持槽內油氣濃度在爆炸範圍之外，以達到目的。
- (二) 消除 b 要素須限制作業速度（油料之進料流速及取樣瓶之吊下、吊上速度），儲槽及其管線等全部導電體實施接地、油料流動或攪拌後靜置充分時間後才開始取樣作業，除去油料中之分離水，禁止使用絕緣性吊繩之取樣瓶，防止人體帶電（禁止穿用化學纖維衣服、橡皮手套、穿用靜電安全鞋、觸摸設置之接地放電設備等）等，係一般採用之安全對策。
- (三) 消除 C 要素的方法，須嚴格限制槽內構造物不可有突起部份之存在（可防止電界集中形成放電電極）量油口下部連接槽底的多孔 Gauge Well 在其內部進行取樣作業，儲槽之頂板與底板之間裝設鋼絲索或支柱連結（目的在減少槽內空間部份之帶電電位，須注意裝設之此等設備不接觸取樣作業時的取樣瓶）槽內導電體（浮於油面上者）實施完善之接地等，以達到目的。

使用金屬製取樣瓶時，通常使用之吊繩有一端接地之夾銅線棉紗繩及磷銅鏈條二種，但以金屬取樣瓶須確實接地觀點而言，鏈條在使用中可能發生導電性連接之瞬間中斷，產生火花造成危險不宜採用，目前日本有 JIS K2251, JIS K2832 之取樣作業，有關標準似值得參考引用。

六、災害事例

- (一) 一萬公秉苯油槽取樣作業中發生爆炸火災事故。

1. 地點：日本橫濱某煉油廠。
2. 日期：1972年元月 8 日 15時 25分。
3. 損失：日幣 1 億 2,000 萬元，重傷 1 人治療 8 個月，輕傷 1 人治療 3 個星期。
4. 氣象：晴天、北風 4.7m/s、氣溫 9.6°C、溫度 46%。
5. 油槽概要：D32m × H14.5m 之錐頂油槽，量油口直徑 8 吋者二，通氣孔直徑 6 吋

者四，進出料管線12吋者各一。

6. 出事前之狀況：元月 7 日存料 9,998 公秉，元月 8 日 10 時至 10 時 40 分出料 38 公秉，11 時 20 分至 14 時 20 分經 110 公尺長之管線收料 251 公秉，此時之進料速度為 1.28m/s ，出事時的存量為 10,216 公秉。
7. 事故經過：元月 8 日 15 時 15 分作業人員 A 與 B 同往泵房領取，存放取樣用具之鐵皮罐赴油槽，登上槽頂平臺，二人空手觸摸捲於欄杆之接地銅線設備（靜電排放設備）後，打開 8 吋之量油口蓋，由 B 員使用量油尺進行量油 3 次，確認油面深度 12.7 公尺後收回量油尺，所費時間約 5 分鐘，然後由 A 員進行取樣作業，使用之取樣瓶為鍍鉻黃銅製品，下部 10 公分部份附有鉛皮加重，吊繩為直徑 0.7 公分之長度 17 公尺棉紗繩。A 員打開取樣之軟木塞後，將其吊放至油面取油，吊出量油口倒入試料瓶搖動 2 至 3 次洗瓶後，將油料由量油口倒入油槽，然後進行第一次取樣作業。此時以瓶口開放狀態進行，取樣倒入試料瓶後，殘餘的油料亦由量油口倒入油槽，再進行第二次油面下，中層部份之取樣作業。A 員將取樣瓶之軟木塞回裝後，使用吊繩吊下取樣瓶於油槽內部進行作業。此時 B 員於距離量油口約 50 公分處，從鐵皮罐取出溫度計，準備進行油面下，中層部份之測溫作業，經過不到 1 分鐘突然聽到強烈燃燒聲音，量油口噴出約 1 公尺高火焰，此時 B 員看到 A 員在打褶口之著火即大聲叫「蓋上口蓋」，同時 A 員以腳操作蓋上量油口後，立即發生爆炸。元月 12 日經醫師同意與 A 員談話一分多鐘得知，吊上取樣瓶時著火，此時想拿取樣瓶，但並未碰到取樣瓶。B 員因爆炸撞及欄杆倒下，瞬間失神而恢復時看不到 A 員，由於油槽頂周圍已著火，無意識中跑向槽頂中心後，認為停留在該處只有死路一條，而決心衝出火焰，再跑向平臺自力經槽梯跑下地面。A 員因槽頂飛起時，是否跑下槽梯時墜落地面已不清楚，以臉部先着地狀態，倒在距離槽頂 15 公尺之地面管線附近，受傷 2 人均由附近包商利用工作車急送辦公廳轉救護車送往醫院住院醫治。
8. 事故調查經過：A 員及 B 員當時之服裝均使用廠方發給之棉製工作衣褲，黃色安全帽，一般安全鞋，私物之內衣褲亦為棉製品，且帶手錶，皮帶亦有金屬部份，A 員使用橡皮手套，B 員使用棉紗手套。
- 油槽經緩慢頂排水清洗後，檢查發現掉落於量油口正下方槽底之取樣瓶附有一端燒損之 6.7 公尺吊繩，瓶口堵緊軟木塞，手把兩側頗有變形，量油尺掉落在槽底南邊人孔附近，形成木柄部份燒損，鋼皮尺完全捲好之狀態。
9. 原因判斷：事故時之油槽溫度，因測溫前發爆炸已無法查明，唯當天 15 時氣象臺發表之氣溫為 9.6°C ，故推測槽內油料溫度不太可能超過 14°C ，由於苯之爆炸危險溫度範圍在 $-11 \sim 14^{\circ}\text{C}$ （參照表二），認為出事時，油槽內空間部份之苯蒸氣濃度在爆炸範圍內，已構成有火花就可引火爆炸之危險狀態。
- 事後發現之取樣瓶，其瓶口堵緊軟木塞。此情況認為爆炸壓力將軟木塞壓緊所致，故爆炸時取樣瓶口應處於被軟木塞堵止之狀態。由此推測產生火花原因為(1)放下取樣瓶至油面附近時，兩者之間發生靜電放電。(2)於油面下操作吊繩無法拔離取樣瓶口之軟木塞，然後吊上空取樣瓶於油面上之空間部份時，取樣瓶與油槽構造物之間發生靜電放電。前者為着火源時，除了油面有相當大的靜電電荷向往取樣瓶放電以

外，並無可能發生，但發生爆炸以前已使用金屬量油尺量油 3 次，且使用同一取樣瓶取油清洗試料瓶均無任何異狀，故認為非前者原因而引起此次事故。

使用事故的取樣瓶於被絕緣的盛裝苯 53 加侖桶內油料中進行上下運動，然後急速吊出油面之實驗結果產生於各部份之靜電情況如下列：

於油料中上、下運動 10 次時，取樣瓶帶正電荷 250 V，油料中帶負電荷 300 V，取樣作業人員帶負電荷 10 V。

於油料中上、下運動 5 次時，取樣瓶帶正電荷 30 V，油料中帶負電荷 100 V，取樣作業人員帶負電荷 20 V。事後測定取樣瓶使用吊繩之電阻為 $10^2 \Omega$ 而苯之電阻為 $10^{14} \text{cm}\Omega$ 故認為取樣時，將取樣瓶放至油面下 6 公尺處操作吊繩多次，無法拔開取樣瓶口之軟木塞後吊起取樣瓶至量油口時，取樣瓶於油料中多次運動帶來之靜電電荷，向往量油口邊之尖角放電為產生火花，引燃上述情況形成之爆炸性混合氣體為事故之原因。

- 資料來源：1. 日本損害保險協會編「儲槽之防火防爆指針」。
2. 北川徹三著「化學安全工學」。
3. 日本安全工學協會期刊 Vol.9 No.6, Vol.11 No.5, Vol.18 No.5, Vol.20 No.6.