

防损简报

磷化铝熏蒸 - 火灾和爆炸

近期，协会处理了数起在散货船货舱中，使用磷化铝片剂熏蒸农产品时发生的火灾和爆炸案件。

使用磷化铝片剂进行熏蒸

磷化铝片剂能够与空气中的水分发生反应，释放磷烷（磷化氢， PH_3 ）。它是一种无色、剧毒的可燃性气体，能杀死货物中的虫害。磷化氢略重于空气，因此它能缓慢地穿透货物渗入到货舱的底部。根据药品的不同成分，这些片剂也有可能释放出氨气或二氧化碳，它们能减少磷化氢/空气混合后起火的可能性。纯净的磷化氢是没有味道的，但当其包含杂质时会带有大蒜味、烂鱼味或是电石的味道，而磷化铝片剂经常含有杂质。片剂充分反应后剩余的残渣含有氧化铝或氢氧化铝，是一种灰色/白色的粉末。这些残灰虽然没有毒性，但在处理时产生的扬尘仍会对人体造成危害。另外也要注意，如果片剂没有充分反应，就仍有释放磷化氢的可能。

磷化铝片剂导致的火灾和爆炸

出现火灾和爆炸等问题，通常是由于磷化铝片剂没有被均匀地洒在货物的表面或表层下所致，由于工作人员的仓促操作，片剂被集中堆叠在几个地方。片剂与空气中和货物中的水分发生反应后，既产生磷化氢，又产生热量。而堆叠的药品发生反应后会造磷化氢局部浓度过高，并带来高温，这可能导致货物起火，同时形成易燃的混合气体（磷化氢与空气）。

货物表面淋上的雨水、从水密性差的舱口进的水、舱壁或货物汗湿，都大大地加快了药品的反应速度，进一步地提高了热量和磷化氢的产出率。在某些情况下，这些热量足以引发一场阴燃的火灾，而这种阴火又足以引燃充满了货舱的易燃混合气体。

在空气中，磷化氢的爆炸下限（LEL）为1.8%，上限（UEL）仍不确定。



药品堆叠产生的大量磷化氢使其周围的空气环境变得更加易燃。当这种易燃的环境形成后，以下这些情况可能会引起火灾：

- 磷化铝片剂中的杂质比如双磷，会使潮湿环境中的磷化氢在室温下自燃。
- 潮湿环境中的纯磷化氢（不含杂质）在38℃时可自燃，片剂反应带来的热量或阴火可能使其燃烧。
- 潮湿环境中的磷化氢（含杂质）在150℃时可自燃，片剂反应带来的热量或阴火可能使其燃烧。
- 阴火产生的无焰燃烧现象或火花，以及有焰燃烧的火苗，也可以使磷化氢在室温下燃烧。
- 货舱中的非本安灯（non-intrinsically light）未关闭。
- 熏蒸人员设置的非本安内循环风扇或风机。

磷化铝片剂在投放后2到4个小时开始反应，之后的48到72小时持续产生磷化氢。熏蒸药品引发的爆炸多发于投药后24小时内，但也有熏蒸开始几天后出现爆炸的情况。

谷物含有过多的水分或是被打湿后就会涨开、结团，以致磷化氢气体不能穿透谷堆、布满货舱，导致其在谷堆上部、以及货物与舱盖之间大量聚集。这种聚集会增加形成易燃的空气环境的可能性。

爆炸的规模取决于可燃气体的数量。在某些情况下，爆炸甚至有足够的力量将舱口或舱盖顶开或炸飞，同时严重损毁舱口夹板、舱口围板和舱盖，进而很有可能带来严重的人员伤亡，并造成船期延误。在货舱内，火焰所到之处一片狼藉，比如货物表面和舱内的钢结构都被熏黑。

磷化铝片剂的错误放置引起爆炸，不仅是因为混合气体（磷化氢与空气）起火，也有可能是由于堆叠的片剂与水反应产生大量的热而发生阴燃造成的。阴燃使农产品热分解，造成可燃气体产物/空气混合物累积，进而被点燃，发生“烟气爆炸”。密闭的货舱内可能尚处于一种缺氧的环境，一旦打开舱盖或通风口通入新鲜空气，就会促成易燃环境的形成，助长火势。





预防措施

船上人员应严格遵从熏蒸工作人员关于在其离船后应如何使用熏蒸剂和如何进行熏蒸的书面指示。

化学品安全技术说明书 (MSDS) 中有关于如何处理药剂和残渣的内容, 该说明书必须留在船上供船员阅读了解。

从该说明书的介绍中可以看到, 如果药剂没有均匀投放、而是被堆在货物表面, 会出现危险。这种危险由于药剂与游离水发生接触变得更加严峻。因此, 磷化铝片剂绝对不能在一处或几处堆放, 而应当均匀地洒在货物的表面或表层下, 这样才能避免过热或是在舱内产生大量可燃气体。药剂被堆放在一起通常是负责熏蒸的工作人员仓促而为, 因此要注意提醒他们有条不紊地进行投药工作, 确保没有堆放的情况发生。



船上应备有气体探测仪, 并附说明书和足够的配件, 以便测量磷化氢的浓度; 也可以准备手持红外测温仪来探测舱内钢结构的过热点。

另外, 船上也应备有至少四套呼吸防护装备。

鉴于磷化氢气体无色不易察觉, 当货舱火灾警报响起时, 发现有烟雾/蒸汽从舱口散出时, 或者发现舱盖、舱口围板或货舱上部主甲板温度比平常高时, 一定要及时调查原因同时应采取必要的预防措施。如果船上装有烟管火灾警报装置, 在熏蒸开始之前应全面评估进行熏蒸操作的风险, 因为该装置会持续地从货舱抽气 (磷化氢), 排放到生活区上层建筑周围。

如果发现可疑情况, 建议尽早向专家求助。如果随意采取行动 (例如擅自打开舱盖), 会使情况恶化。为向专家提供数据以便更好获得专家协助, 在情况允许时, 应使用校准过的气体探测仪来检测问题舱中的氧气、一氧化碳与可燃气体的浓度 (爆炸下限)。



正如前面提到的，磷化铝与游离水接触后反应速度加快，产生更多的热量和磷化氢，在货舱内形成易燃的空气环境。因此，要保持货物表面干燥，不在雨天进行装货；同时要充分考虑到封舱熏蒸过程中舱壁或货物可能会产生汗湿。

应确保船舶适货，确保舱盖、通风口和出入舱口水密，避免进水。还有一种预防措施能减少潮湿空气进入货舱的可能性——用封舱胶布或发泡剂封填舱盖接缝，但全封闭可能使货舱内在气温波动时气压过大或形成真空状态。

如果需要由船员处理药剂残渣，一定要遵循熏蒸工作人员的指示和MSDS手册中处理废料的要求，采取安全措施，穿戴防护设备（包括布手套和防尘面罩）。

另外要注意，如果收集起来的残渣中有未充分反应的残留药剂，仍可能发生自燃。

磷化氢的毒性不可轻视。硫化氢（hydrogensulphide）是另外一种广为人知的有毒气体，为了更直观地了解磷化氢的毒性，在此将两者的“工作场所暴露限值（WEL）”加以比较。

磷化氢的长期暴露限值（8小时加权平均浓度）是0.1ppm /0.14mg/m³，短期暴露限值（15分钟加权平均浓度）是0.2ppm /0.28mg/m³；而硫化氢长期暴露限值是5ppm /7mg/m³，短期暴露限值是10ppm /14mg/m³。

所有需要对货舱进行熏蒸的船舶都应遵循海上安全委员会（MSC）通过的MSC.1/Circ.1264和MSC.1/Circ.1396（修正案）中《适用于货舱熏蒸的船上安全使用杀虫剂的建议》的要求。

如需更多指导和建议，请会员联系协会防损部。

感谢Burgoyne协助完成本通函。