

Jacek MICHALSKI

MIESZANINA PROPAN-BUTAN – CHARAKTERYSTYKA WYTWARZANIA, PRZEWOZU, MAGAZYNOWANIA I WPROWADZENIA DO OBROTU

Przedstawiono dla mieszaniny skroplonych węglowodorów gazowych propan-butan jej właściwości fizyczne i chemiczne, klasyfikację, magazynowanie, zagrożenia i skażenia dla ludzi i środowiska. Scharakteryzowano wytwarzanie, technologię transportu i metody zapewnienia bezpieczeństwa oraz najważniejsze akty prawne dotyczące mieszanina propan-butan.

WSTĘP

Skroplony propan, butan i mieszanina propan-butan, zakwalifikowane są do materiałów niebezpiecznych gazów i par cieczy, zgodnie z przepisami konstrukcji dla przeciwybuchowych urządzeń European Committee for Electrotechnical Standardization (CENELEC), International Electrotechnical Commission (IEC), National Electrical Code (NEC 505) w najniższej grupie wybuchowości II A [7]. Gaz skroplony LPG (Liquefied Petroleum Gas) jest zaklasyfikowana, jako stwarzający zagrożenie i niebezpieczny, zgodnie z rozporządzeniem Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) [47]: stwarza zagrożenie wybuchu lub pożar, głównie na skutek uwolnienia mieszaniny propan-butan i jednoczesnego wystąpienia bodźca energetycznego, który powoduje zapłon. Zapłon lub wybuch mogą spowodować otwarty płomień, gorące powierzchnie, iskry mechaniczne, elektryczność statyczna, wyładowania atmosferyczna i inne źródła zapłonu. W środowisku pożaru wydzielają się toksyczne gazy i dymy zawierające tlenek węgla [38]. Zagrożenia dla człowieka i środowiska wynikają z właściwości fizycznych i chemicznych mieszaniny B, co wymusza stosowanie odpowiednich działań w tym oznaczeń niebezpieczeństwa: gaz łatwopalny (kategoria zagrożenia 1), skrajnie łatwopalny gaz H220, gaz pod ciśnieniem (gaz skroplony) - ogrzanie grozi wybuchem H280, chronić przed dziećmi P102 (P - zwroty wskazujące środki ostrożności - Precautionary statements), przechowywać z dala od źródeł ciepła, gorących powierzchni, źródeł iskrzenia, otwartego ognia i innych źródeł zapłonu, nie palić P210, przedsięwziąć środki ostrożności zapobiegające statycznemu rozładowaniu P243, w przypadku plonięcia wyciekającego gazu, nie gasić, jeżeli nie można bezpiecznie zahamować wycieku P377, wyeliminować wszystkie źródła zapłonu, jeżeli jest to bezpieczne P381, chronić przed światłem słonecznym P410, przechowywać w dobrze wentylowanym miejscu P403 [47, 51].

1 ANALIZA LITERATURY – MIESZANINA PROPAN-BUTAN

1.1 Charakterystyka mieszaniny propan-butan

Mieszanina propan-butanu uzyskiwana jest, jako produkt uboczny przy rafinacji ropy naftowej i ze złóż gazu ziemnego, zwykle na początku uruchamiania nowego odwiertu. Gaz ziemny jest substancją wieloskładnikową o zmiennym składzie. Jest to złożona gazowa mieszanina węglowodorów składająca się głównie z metanu, zawierająca na ogół także etan, propan i w znacznie mniejszych stężeniach wyższe węglowodory (poszczególne grupy C5, C6, C7,

C8 itd. <0,1% obj.) oraz niektóre gazy niepalne takie jak azot, ditlenek węgla i ewentualnie hel [23]. Zawartość benzenu jest śladowa, maksymalnie 0,0012% obj. Może zawierać inne zanieczyszczenia w śladowych ilościach (rtęć, siarkowodór). Mieszanina gazu propan-butan jest substancją wieloskładnikową otrzymywaną w procesie uzdatniania gazu ziemnego w instalacji separacji niskotemperaturowej. Głównym składnikiem produktu jest propan i butan należący do grupy węglowodorów nasyconych. Składa się z węglowodorów o liczbie atomów węgla głównie w zakresie od C3 do C7, wrzących w zakresie temp. od ok. -40°C do 80°C. Zawiera 30-84% m/m nasyconych węglowodorów C4 – butanu i izobutanu oraz 15-60% m/m propanu. Zawiera także niewielkie ilości metanu ($\leq 0,1\%$), etanu ($\leq 4,5\%$) oraz wyższych węglowodorów. Stężenie pentanu wynosi $\leq 2\%$. z kolei zawartość każdego z wyższych węglowodorów jest $< 0,1\%$. Zawartość siarki całkowitej $\leq 0,01\%$, siarkowodoru $< 0,0001\%$. Prawie nie zawiera buta-1,3-dieniu, $< 0,1\%$. Składnik ten, znany jako rakotwórczy oraz mutageny, występuje w ilościach (stężeniach) nie powodujących zakwalifikowania LPG, jako rakotwórczego czy mutagennego. Zawartość propanu jest nie mniejsza niż 18-55% oraz zawartość butanu minimum 45%.

Zagrożenie mieszaniną gazu propan-butan wynika z faktu, iż jest ona skrajnie łatwo palna i słabo drażniącym gazem. Tworzy mieszaniny palne i wybuchowe z powietrzem. LPG sam, nie jest wybuchowy. Reaguje na silne utleniające (chloran potasu $KClO_3$ lub chloran (V) potasu i sole kwasu chlorowego $HClO_4$ (VII) oraz fluorowce), tworząc mieszaniny wybuchowe z powietrzem. Mieszanina propan-butan jest cięższa od powietrza i gromadzi się dolnych partiach pomieszczeń i w zagłębieniach terenu, przy powierzchni ziemi. Oznacza to zarazem, że produkt nie może być składowany poniżej poziomu gruntu. Zbiorniki narażone na działanie ognia lub wysokiej temperatury mogą eksplodować. Niebezpieczeństwo dla ludzi wynika głównie z: oparzeń, urazów mechanicznych, działania niskiej i wysokiej temperatury, działania cieczy pod ciśnieniem, uduszenia oraz zatrucia inhalacyjnego. Rozprężający się gwałtownie gaz powoduje znaczne obniżenie temperatury i może spowodować termiczne uszkodzenie skóry i oczu. Krajowe wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w zależności od czasu narażenia w ciągu zmiany roboczej wynoszą: propan; $NDS=1800 \text{ mg/m}^3$, $NDSCh$ brak oraz butan; $NDS=1900 \text{ mg/m}^3$, $NDSCh=3000 \text{ mg/m}^3$ [20]. Oznaczenie propanu i butanu na stanowiskach pracy dokonuje się metodą chromatografii gazowej [38].

1.2 Zastosowanie gazu skroplonego LPG

Propan-butan stosowany jest głównie, jako paliwo: silnikowe - autogaz, w samochodach z silnikami dostosowanymi do tego paliwa

oraz do zasilania urządzeń grzewczych w budynkach mieszkalnych, obiektach handlowych, w systemach kogeneracji (skojarzonego wytwarzania energii elektrycznej i użytkowego ciepła w elektrociepłowni za pomocą silników tłokowych lub turbinowych) jak również jest to paliwo stosowane w procesach produkcyjnych materiałów budowlanych i procesach technologicznych dekarских, instalacyjnych, obróbki i cięcia metali i innych jest także gazem nośny do kosmetyków w aerozolu. Współczesne samochodowe instalacje LPG, jeśli tylko zostały prawidłowo dobrane do samochodu i poprawnie zamontowane, najczęściej nie sprawiają żadnych kłopotów i nie występuje jedna z 18 usterek samochodów [1]. Stwierdzenie, że zanieczyszczenie środowiska przez zasilane LPG pojazdy jest

elektryczną w wykonaniu przeciwwybuchowym. Butle na gaz płynny muszą mieć aktualne badania UDT (Urząd Dozoru Technicznego) oraz cysterny transportowe dopuszczenia TDT (Transportowy Dozór Techniczny). Każdorazowo opakowanie należy chronić przed narzaniem. Podczas magazynowania, załadunku i wyładunku oraz manipulowania należy zapewnić skuteczną wentylację, unikać wdychania par, kontaktu skroplonego gazu z oczami lub skórą.

W roku 2016 Polska Organizacja Gazu Płynnego odnotowała wzrost konsumpcji mieszaniny skroplonych węglowodorów gazowych LPG, do 2355 tys. ton, co oznacza wzrost w stosunku do roku 2015 o 4,9% [44]. Jednocześnie zmniejszyła się o blisko o połowę liczba koncesjonariuszy w zakresie koncesji na wytwarzanie paliw ciekłych (WPC) oraz koncesji na obrót paliwami ciekłymi z zagranicą (OPZ) [14, 44]. Wymagana jest także koncesja na magazynowanie lub przeladunek paliw ciekłych (MPC), obrót paliwami ciekłymi (OPC) oraz przesył paliw ciekłych (PPC) [8]. Głównym źródłem zaopatrzenia mieszaniny gazu propan-butan jest import, zwłaszcza z Rosji, wynosił bowiem 1198 tys. ton. Produkcja krajowa LPG osiągnęła poziom 440 tys. ton. Eksport gazu płynnego LPG z Polski w 2016 r. to 280 tys. ton, głównie do Republiki Czeskiej, Niemiec, Słowacji, Węgier, Serbii, Austrii i innych państw. Import mieszaniny gazu propan-butan realizowany jest przewozem kolejowym. Z kolei eksport, prawie 70%, przewozem drogowym oraz 30% drogą kolejową. Struktura segmentowa rynku LPG w Polsce w 2016 r. zawierała: 76% autogaz, 12,1% butle oraz 11,9% zbiorniki. Łączna sprzedaż autogazu w 2016 r., osiągnęła wartość 1790 tys. ton (wzrost o 5,9% w porównaniu do roku 2015). Odnotowano dalszy spadek sprzedaży gazu w butlach przy równoczesnym wzroście sprzedaży gazu do zbiorników.

Tab. 1. Wybrane oznaczenia LPG oraz właściwości propanu i butanu

Treść	Preparat	
	Butan C4	Propan C3
Temperatura wrzenia	- 0,5 °C	- 42,07 °C
Prężność par w temperaturze 200 °C	0,21 MPa	0,83 MPa
Temperatura topnienia (1013 hPa)	- 138,3 °C	- 187,7 °C
Temperatura krytyczna	152,0 °C	96,7 °C
Lepkość w temperaturze 150 °C; 1013 hPa)	0,0084 mPa s	0,0080 mPa s
Gęstość cieczy (1013 hPa)	0,60 g/cm ³ , w temp. -0,5 °C	0,58 g/cm ³ w temp. -42,05 °C
Rozpuszczalność w wodzie	Nie	6% objętości w 17,8 °C, 1013 hPa
Rozpuszczalność w innych rozpuszczalnikach	Alkohol etylowy, eter etylowy	
Gęstość gazu względem powietrza w temperaturze 150 °C; 1013 hPa	2,08	1,55
Granice wybuchowości	DGW - 1,9 % objętości, GGW - 8,5 % objętości	DGW - 2,1% objętości, GGW - 9,5 % objętości
Klasa temperaturowa	T2	
Grupa wybuchowości	IIA	
Temperatura samozapłonu	405 °C	470 °C
Stężenie substancji w preparacie LPG	18 ÷ 55 % wagowy	< 45 % wagowy
Numer CAS	270-704-2	
Numer WE (EINECS)	68476-85-7	
Numer indeksowy	649-202-00-6	
NOTY mające zastosowanie	K	
Symbol literowy znaków ostrzegawczych	F+	
Numery zwrotów ostrzegawczych (R)	12, R12 Produkt skrajnie łatwopalny	
Oficjalna nazwa przewozowa LPG	Mieszanina skroplonych węglowodorów gazowych, I.N.O. (mieszanka B)	
Pojazd typu	EX/II, umowa ADR	
Klasa / Kod klasyfikacyjny	2 / 2F	
Nalepka ostrzegawcza	nr 2.1	
Numer rozpoznawczy zagrożenia	23	

drastycznie większe niż byłoby w przypadku, gdyby były one zasilane benzyną [46], nie jest szeroko potwierdzone w literaturze. Duże znaczenie w popularności mieszaniny propan-butan ma zwłaszcza wciąż rosnąca liczba samochodów z instalacją gazową - także montowana przez producentów, zwiększające ceny baryłki ropy, spadająca wartość złota. Cena PLG to około 1,89-2,14 zł/l.

1.3 Magazynowanie, wprowadzanie do obrotu gazu płynnego

Magazynowanie mieszaniny gazu propan-butan dokonuje się wyłącznie w atestowanych opakowaniach, właściwie oznakowanych jak: butle, zbiorniki, cysterny kolejowe i autocysterny, zbiorniki przenośne, aparatura procesowa, terminale, zbiorniki kriogenne, rurociągi i inne. Magazyn gazu propan-butan powinien być ognioodporny, z odpowiednią wentylacją naturalną i mechaniczną i instalacją

1.4 Właściwości fizyczne i chemiczne mieszaniny propan-butan

Właściwości fizykochemiczne mieszaniny propan-butan są określone w zależności od jej zastosowania, jako gaz skroplony C3-C4 - podstawowy surowiec do dalszej przeróbki chemicznej, również jako gaz opałowy dla gospodarstw domowych, przemysłu i turystyce [35] oraz jako paliwo LPG (skroplony gaz węglowodorowy - autogaz) do pojazdów samochodowych - wymagania i metody badań paliwa silnikowego będącego w sprzedaży i dystrybucji, tablica 1, [4, 15, 16, 34].

Rozporządzenie Ministra Energii [15] oraz poprzednio rozporządzenie Ministra Gospodarki [16] wprowadziły wymagania jakościowe dla gazu skroplonego LPG. Paliwo autogaz, ma mieć aktualnie następujące właściwości jakościowe: liczba oktanowa motorowa, MON 89,0 (bez zmian), całkowita zawartość dienów (łącznie z 1,3-butadienem), maksimum 0,5 % mola (bez zmian), siarkowódor brak (bez zmian), całkowita zawartość siarki (po wprowadzeniu substancji zapachowej), maksimum 50 mg/kg (bez zmian), badanie działania korodującego na płytce miedzianej (1 h w temperaturze 40 °C), ocena klasa 1 (bez zmian), pozostałość po odparowaniu maksimum 60 mg/kg (było maksimum 100 mg/kg), względna prężność par w temperaturze 40°C maksimum 1550 kPa (bez zmian), minimalna temperatura, w której względna prężność par jest nie mniejsza niż 150 kPa, maksimum -5°C, dla okresu zimowego, od 1.12 do 31.03 (było maksimum -10°C od 1.11 do 31.03) oraz maksimum +10°C dla okresu letniego od 1.04 do 30.11 (bez zmian, od 1.04 do 31.10), zawartość wody nie wykryto (było, brak wody w 0°C), zapach nieprzyjemny i wyczuwalny w powietrzu przy zawartości odpowiadającej 20% dolnej granicy wybuchowości (bez zmian).

LPG w temperaturze pokojowej przy normalnym ciśnieniu ma postać gazu, który jest nawaniany i ma zapach wyczuwalny i nieprzyjemny. Ulega on skropleniu w temperaturze pokojowej, gdy ciśnienie wynosi od 0,2 do 0,4 MPa. Do butli, zbiorników jest pom-

powany przy ciśnieniu rzędu 0,6-1,0 MPa (zawór bezpieczeństwa, zabezpiecza zbiornik przed wzrostem ciśnienia ponad wartość 2,5 MPa). Opakowania te napełnia się zwykle do 80-85% objętości, aby uniknąć ich rozerwania przez rozszerzanie się cieczy przy zmianie temperatury. Zapewnia to wielozawór, poprzez odcięciu dopływu LPG z dystrybutora, po osiągnięciu przez gaz poziomu odpowiadającego 80% pojemności geometrycznej zbiornika pojazdu. Dolna granica palności wynosi 1,9% objętości dla butanu i 2,1% objętości dla propanu. Z kolei górna granica wybuchowości to 8,5% objętości dla butanu i 9,5% objętości dla propanu [23, 24]. Prężności par mają wartości: 0,21 MPa w temperaturze 20 °C (butan) oraz 0,83 MPa w temperaturze 20 °C (propan). Gęstość par to około 549 kg/m³ w temperaturze 15,6 °C oraz gęstość par względem powietrza, > 2. Temperatura zapłonu 95 °C (propan) oraz 60 °C (butan). Z kolei temperatura samozapłonu wynosi 365°C (butan) oraz 470°C (propan). W temperaturze 17,8 °C rozpuszcza się 6% objętości butanu w wodzie.

1.5 Transportowanie, oznakowanie, identyfikacja zagrożeń, narażenie, bezpieczeństwo i higiena pracy

Przewozy drogowe materiałów niebezpiecznych winny spełniać odpowiednie wymagania zawarte w trzech głównych aktach prawnych: ustawa prawo o ruchu drogowym [10, 11, 32, 33], ustawa o przewozie materiałów niebezpiecznych [17, 18, 21, 22], umowa ADR część 9 i inne [3, 18, 19, 31, 45, 46, 47, 48, 50].

Drogowy przewozu towarów i ładunków niebezpiecznych realizowany jest na podstawie międzynarodowej konwencji, umowy ADR (L' Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par Route). W jej załączniku B określone są wymagania dotyczące konstrukcji i dopuszczenia pojazdów w tym m.in. przyczep, cystern, kontenerów i kontenerów-cystern, dodatkowe wyposażenie jednostek transportowych, wymagania w stosunku do załogi pojazdu, wymagania dotyczące osób uczestniczących w przewozie, dokumentacja wymagana przy przewozie oraz wymagania nadzorowania pojazdów oraz ograniczenia przejazdu przez tunele. Do transportu materiałów niebezpiecznych stosowane mogą być wszystkie pojazdy mechaniczne lub zespoły pojazdów, z jednym wykluczeniem dotyczącym motocykli. Zespół pojazdów może natomiast składać się tylko z jednej naczepy lub przyczepy. Umowa ADR wymaga, aby wszystkie pojazdy samochodowe przekraczające dopuszczalną masę całkowitą wynoszącą 12 ton (w Polsce 3,5 ton [10]), były wyposażone w specjalne ograniczniki prędkości. Pojazdy z takimi ogranicznikami nie mogłyby przekroczyć prędkości 90 km/h. Czyli pojazdy typu EX/II (do przewozu materiałów i przedmiotów wybuchowych, klasy 1, poddawane corocznym badaniom technicznym) zarejestrowane po 31 marca 2018 roku mają wymogi umowy ADR - instalacja za tylną ścianą kabiny, stosowanie bezpieczników, połączenia elektryczne, ABS i zwalniacz. Z kolei od 1 lipca 2017 roku, całkowita pojemność zbiorników transportowanego LPG, lub butli dla jednostki transportowej, nie może przekroczyć 2250 litrów. Ograniczenie wynika z limitu energii równoważnej dla pojazdu, wynoszącemu 54000 MJ oraz zawartości energii 24 MJ w jednym litrze LPG. Każdy pojazd do przewożenia materiałów i towarów niebezpiecznych powinien być wyposażony (zgodnie z umową ADR, rozdziały 1.6.5.6, 8.1.4, 8.1.5) w odpowiedni sprzęt awaryjny oraz wymaganą liczbę i rodzaj gaśnic przeciwpożarowych. Część tego wyposażenia jest stała i niezmienna niezależnie od przewożonego towaru - jest to sprzęt podstawowy, a część jest uzależniona od podstawowych właściwości fizycznych i chemicznych materiałów. Do podstawowego wyposażenia należy [52]: co najmniej jeden klin do podkładania pod koła, dwa stojące znaki ostrzegawcze do oznakowanie miejsca awarii, latarka, kamizelka ostrzegawcza lub ubranie ostrzegawcze. W pojeździe powin-

ny się znajdować odpowiednie dokumenty podczas przewozu materiałów niebezpiecznych oraz instrukcje pisemne dla kierowcy: instrukcje wypadkowe dla kierowcy i dotyczące każdego przewożonego materiału [6, 27, 29].

Bezpieczeństwo i higieny pracy przy magazynowaniu, napełnianiu i rozprowadzaniu gazów płynnych są określone w Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 6 września 1999 r. [7]. Butla napełniana gazem płynnym o pojemności powyżej 5 kg wymaga trwałego oznakowania, obejmującego całą jej powierzchnię, wskazującego przedsiębiorcę odpowiedzialnego za jej stan techniczny (rys. 1). Ma także nakrętkę zaślepiającą lub kapturek ochronny na króćcu przyłączeniowym oraz osłonę zaworu lub kołpak ochronny [9]. Informacje dotyczące transportu mieszaniny skroplonych węglowodorów gazowych mają: nalepki ostrzegawcze nr 2.1, nalepkę RID nr 13, tablice pomarańczowe ostrzegawcze, numer rozpoznawczy towaru UN 1965, czynnik gorący - ciepło konwekcyjne (kod literowy: B1, B2, B3), numer rozpoznawczy zagrożenia 23 (rys. 2).

Pojazdy samochodowe są oznakowane: pomarańczowe tablice ostrzegawcze (bez numerów rozpoznawczych) - dotyczy przewozu powyżej 333 kg netto gazu w sztukach przesyłki oraz autocysterny: pomarańczowe tablice ostrzegawcze z numerami rozpoznawczymi niebezpieczeństwa i materiału 23/1965, nalepki ostrzegawcze nr 2.1. Cysterny mają pomarańczowe tablice ostrzegawcze z numerami rozpoznawczymi 23/1965, nalepki ostrzegawcze 2.1 i nr 13. Na tablicy 23/1965 ADR znajdują się dwa oznaczenia w formie liczbowej: numer rozpoznawczy niebezpieczeństwa 23 (dwie lub trzy cyfry w liczniku), numer rozpoznawczy materiału 1965, cztery cyfry (w mianowniku).



Rys. 1. Pojazd i produkt charakterystyki: a) samochód dostawczy do przewozu butli z mieszaniną B, b) rampa do magazynowania butli gazowych mieszaniny propan-butan w przedsiębiorstwie handlu obwoźnego



Rys. 2. Znakowanie produktu i pojazdu przewożącego mieszaninę propan-butan: stosowane piktogramy: GHS02 (aktualny od 2011 r) oraz GHS04 (niebezpieczeństwo H220, skrajnie łatwopalny gaz). Naklejki ostrzegawcze nr 2.1 (umieszczenie z 4 stron pojazdu). Nalepka RID nr 13 (gaz skrajnie łatwopalny, umieszczenie z 4 stron pojazdu). Tablica pomarańczowa ostrzegawcza (występuje z lewej i prawej strony pojazdu z tyłu), tablica informująca ADR oznaczająca przewóz towarów niebezpiecznych ADR 23/1965 - LPG, gaz palny (z przodu i tyłu, wymiar standardowy 40x30 cm)

Należy stosować odpowiednią odzież ochronną w wykonaniu antyelektrostatycznym, rękawice ochronne izolowane termicznie w razie potrzeby okulary ochronne oraz przestrzegać podstawowych zasad higieny. Nie wolno spożywać posiłków, pić napojów oraz palić tytoniu podczas pracy z produktem. Utrzymywać stężenia składników niebezpiecznych w powietrzu poniżej dopuszczalnych poziomów narażenia zawodowego i stężeń wybuchowych. Koniecznym jest wyeliminowanie źródła zapłonu: nie palić, nie używać narzędzi iskrzących i odzieży z tkanin podatnych na elektryzację, stosować urządzenia w wykonaniu przeciwwybuchowym. Urządzenia zabezpieczyć przed możliwością wyładowań elektryczności statycznej (uziemiać, mostkować).

1.6 Postępowanie w przypadku niezamierzonego uwolnienia do środowiska

Indywidualne środki ostrożności polegają na usunięciu źródła zapłonu, ugasić ogień, wyłączyć urządzenia mogące spowodować iskrzenie, wprowadzić zakaz palenia, zapewnić odpowiednią wentylację, jeżeli to możliwe zlikwidować wyciek - zamknąć dopływ gazu, uszczelnić [23, 24]. Usunąć z terenu wycieku osoby postronne i nieupoważnione oraz zwierzęta, umieścić je w bezpiecznym, dobrze wentylowanym miejscu. Oznakować teren tablicami ostrzegawczymi. Do prac związanych z likwidacją skutków awarii skierować osoby przeszkolone i wyposażone w środki ochrony indywidualnej. Nie wdychać gazu ani produktów rozkładu termicznego. Unikać bezpośredniego kontaktu z uwolnionym produktem. Sprzęt ochronny dla strażaków to ubrania bojowe z odpowiednim obuwiem (antystatycznym) oraz zastosowanie powietrznych aparatów izolacyjnych, okularów ochronnych oraz rękawic. W przypadku konieczności podejścia w strefę zapłonu należy zapewnić ubranie ognioodporne lub żaroodporne. Ze względu na możliwość uduszenia i oparzeń ratowników winno się zapewnić możliwość szybkiego kontaktu z lekarzem.

1.7 Modele oceny ryzyka w drogowym transporcie mieszaniny propan-butan

Wszystkie metody oceny ryzyka można podzielić na dwie grupy: metody jakościowe i ilościowe [28]. Metody jakościowe to: zagrożeń i zdolności operacyjnych (Hazard and Operability Studies - HAZOP) [39], analizy z zastosowaniem list kontrolnych (Check List - CHL), bezpieczeństwa procesu (Process Safety Analysis - PSA), co jeśli (what if), niezawodności ludzkiej (Human Reliability Analysis - HRA). Metody ilościowe z kolei to: analiza drzewa niezdatno-

ści/błędu (Fault Tree Analysis - FTA) [40], analiza drzewa zdarzeń/wydarzeń/niezawodności (Event Tree Analysis - ETA) [41], przyczyn i skutków – stanowiąca kombinację metod FTA i ETA (Cause and Consequence Analysis - CCA), probabilistyczna ocena bezpieczeństwa (Probabilistic Safety Assessment - PSA) [42], eksperckie, przyczyn i skutków (Failure Mode and Effects Analysis - FMEA) [43] oraz symulacyjne. Do analizy ryzyka wykorzystuje się często rachunek prawdopodobieństwa i statystykę matematyczną. Analizy ryzyka transportu materiału niebezpiecznego wymaga dostępu do wiarygodnych danych [5] w przypadku ich fragmentaryczności lub braku stosuje się metody pośrednie [26]. Intensywny rozwój i dostępność technik obliczeniowych spowodowały powstanie wielu programów komputerowych, które wspomagają analizę ryzyka [30]. Opracowano także uniwersalną metodę wyboru optymalnej trasy przewozu dla minimalizacji ryzyka przewozu materiałów niebezpiecznych, z możliwością jego rozdzielenia na straty ludzkie, ekologiczne i finansowe [2]. Model uwzględnia wpływ czynnika ludzkiego na prawdopodobieństwo wystąpienia wypadku oraz uwzględnia proces narastania zmęczenia kierowcy w czasie wykonywania zadania przewozowego [5, 25, 26, 30]. Ponadto zawiera kategoryzację strat, uwzględniającą wielkość strat w zależności od skali zdarzenia.

Dla każdego systemu Człowiek-Technika-Otoczenie (C-T-O), w którym zdarzenia mogą prowadzić do dużych strat, przeprowadzane analizy ryzyka są zwykle bardziej szczegółowe [6, 21, 22, 27, 29, 31, 32, 33, 36, 45]. Stosuje się modele zagrożeń oparte na metodach (technikach) drzew: metodzie drzewa niezdatności, metodzie drzewa zdarzeń oraz metody probabilistyczne [49]. Modele drzew są metodami graficznymi, skojarzonymi zwykle z odpowiednimi opisami matematycznymi. Drzewo niezdatności jest to sposób przedstawiania kombinacji zdarzeń niepożądanych, jako przyczyn rozpatrywanego zdarzenia niepożądanego. Z kolei metoda drzewa zdarzeń jest stosowana w analizach ryzyka, do szczegółowego opisu (modelowania) zagrożenia, które może być wywołane zajęciem określonego zdarzenia. W celu zbudowania modelu zagrożenia przy użyciu tej metody odwzorowuje się dające się przewidzieć scenariusze (sekwencje) przebiegu zdarzeń wtórnych, które mogą wystąpić po tym zdarzeniu, i przedstawia graficznie w postaci drzewa zdarzeń. Czyli, drzewo niezawodności/zdarzeń jest to graficzne przedstawienie chronologicznego ciągu zdarzeń, istotnych ze względu na funkcjonowanie obiektu, występujących po wybranym zdarzeniu, inicjującym ten ciąg. Metody probabilistyczne oparte są na probabilistycznych modelach ryzyka - modelach zagrożeń. Metody probabilistyczne nadają się zwłaszcza w analizie ryzyka o charakterze porównawczym, z zastosowaniem miary ryzyka.

Miary ryzyka służą do szacowania, porównywania, a przede wszystkim analizowania poziomu ryzyka. Miarą ryzyka zawierającą najwięcej informacji o ryzyku jest wielkość $\Lambda(c, t)$ uwzględniająca w sposób jawny losowość strat i ich rozmiar [49]. Miarą $\Lambda(c, t)$, czyli prawdopodobieństwo pojawienia się strat $C(t)$ nie mniejszych niż c w okresie t funkcjonowania rozważanego systemu C-T-O, co zapisujemy $\Lambda(c, t) = P\{C(t) \geq c\}$. W celu bardziej szczegółowego przeanalizowania zmian poziomu ryzyka w czasie (zmiennosc poziomu ryzyka utraty zdrowia w stopniu co najmniej c w ciągu czasu t) stosuje się wielkość, $h(c, t)$, czyli prawdopodobieństwo zajścia (doznania) strat o rozmiarze co najmniej c w dostatecznie małej jednostce czasu następującej po chwili t . Jest to pochodną po czasie miary $\Lambda(c, t)$, czyli $h(t) = \frac{d\Lambda(c, t)}{dt}$. Odpowiednikiem statystycznym (estymatorem) miary $\Lambda(c, t)$ jest wielkość określona przy użyciu wyrażenia $\Lambda(c, t) = \frac{n(c, t)}{N}$, gdzie $n(c, t)$ jest liczbą zdarzeń

niepożądanych, jakie zaszły w okresie t w populacji lub w próbie statystycznej rozważanych systemów o liczebności N i wywołały (jednorazowo) straty nie mniejsze niż c . Miary $\Lambda(c, t)$ można go przedstawić w postaci wyrażenia $\Lambda(c, t) = Q(t) \cdot Z(t)$, gdzie $Q(t)$ jest prawdopodobieństwem (lub odpowiednią częstością) zajścia zdarzenia niepożądanego A , a wielkość $Z(c)$ prawdopodobieństwem tego, że zajście zdarzenia A spowoduje straty nie mniejsze niż c . Rozmiar strat c spowodowanych zajściem zdarzenia A to straty indywidualnych, gdy analizowane jest ryzyko indywidualne, lub strat zbiorowych, gdy analizowane jest ryzyko zbiorowe. Zagrożenie, wielkość $Z(c)$, jest jedną z miar zagrożenia, powstałego w wyniku zajścia zdarzenia niepożądanego $A(1)$ - zdarzenie o numerze 1, $A(2)$ - zdarzenie o numerze 2.

PODSUMOWANIE

Przedmioty wybuchowe i niebezpieczne stwarzają duże ryzyko utraty życia lub zdrowia dla ludzi. Wytwarzanie i obrót mieszaniny propan-butan jest uregulowane prawem energetycznym [12] i pakietem paliwowym [13]. Jego właściwości określają normy [34, 35] oraz rozporządzenie ministra energii [15]. Dokumenty te określają zasady kształtowania polityki energetycznej państwa, tworzenie warunków do zrównoważonego rozwoju kraju w tym działalności przedsiębiorstw energetycznych, rozwoju konkurencji, przeciwdziałania negatywnym skutkom naturalnych monopolii, uwzględniają wymogów bezpieczeństwa, ochrony środowiska, a także określa organy właściwe w sprawach gospodarki paliwami i energią [12, 51]. Przeladunek paliw ciekłych w tym LPG stał się przedmiotem działalności podlegającej koncesji, wprowadzono obowiązek złożenia zabezpieczenia majątkowego należności do budżetu państwa w związku z działalnością prowadzoną na podstawie koncesji na wytwarzanie paliw ciekłych oraz koncesji na obrót paliwami ciekłymi z zagranicą, wprowadzono 5 dniowy termin rozliczeń podatkowych z tytułu nabycia wewnątrzspółnotowego paliw płynnych.

Charakterystyka wytwarzania mieszaniny propan-butan jej właściwości fizykochemiczne, zastosowanie, transport, przewóz, oznakowanie, identyfikacja zagrożeń, narażenie, bezpieczeństwo i higiena pracy magazynowanie, wprowadzenia do obrotu, postępowanie w przypadku niezamierzonego uwolnienia do środowiska, modelowania ryzyka w transporcie ma bardzo bogatą literaturę monograficzną, liczne uregulowania prawne i normy techniczne.

BIBLIOGRAFIA

1. Ambroziak J., *18 usterek samochodów z LPG*, Magazyn Auto, Porady motoryzacyjne, Eksploatacja samochodu (Serwis informacyjny Interii dla magazynów „Moto” i „Automoto”).
2. Bęczkowska S., Grabarek I., Choromański W., *Modele oceny ryzyka w drogowym transporcie towarów niebezpiecznych*, Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej, z. 96, 77-86, Transport, Warszawa 2013.
3. Bomba J., *Transport ładunków niebezpiecznych*, [W:] D. Marciniak-Neider, J. Neider (praca zbiorowa po redakcją): *Podręcznik spedytora, Tom 2*, Polska Izba Spedycji i Logistyki, Gdynia 2011.
4. Błaszkiwicz Z., *Normalizacja LPG i C3-C4, Nafta-Gaz, Rok 67 LXVII, 11, 837-844*, 2011.
5. Borysiewicz M., Potemski S., *Praktyczne algorytmy oceny ryzyka dla człowieka i środowiska od szlaków transportu towarów niebezpiecznych*, Instytut Energii Atomowej 2001, Otwock – Świerk.
6. Dorobek S., Kowalewska A., *BHP przy przewozach materiałów niebezpiecznych*, Autobusy – Bezpieczeństwo i ekologia, 6, 146-155, 2016.
7. Dz.U. 1999 nr 75 poz. 846, *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 6 września 1999 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy magazynowaniu, napełnianiu i rozprowadzaniu gazów płynnych*.
8. Dz.U. 2017 poz. 1043, *Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 16 maja 2017 r. w sprawie wzoru informacji o rodzajach i lokalizacji infrastruktury paliw ciekłych wykorzystywanej do prowadzonej działalności*.
9. Dz.U. 2000 nr 29 poz. 366, *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 7 kwietnia 2000 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy przy magazynowaniu, napełnianiu i rozprowadzaniu gazów płynnych*.
10. Dz.U. 2012 Poz. 1137, *Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 30 sierpnia 2012 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy – Prawo o ruchu drogowym*.
11. Dz.U. 2017 Poz. 1926, *Ustawa z dnia 15 września 2017 r. o zmianie ustawy – Prawo o ruchu drogowym oraz niektórych innych ustaw*.
12. Dz.U. 2017 poz. 220, *Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 20 stycznia 2017 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy - Prawo energetyczne. Ustawa z dnia 10 kwietnia 1997 r. Prawo energetyczne*.
13. Dz.U. 2016 poz. 1052, *Ustawa z dnia 7 lipca 2016 r. o zmianie ustawy o podatku od towarów i usług oraz niektórych innych ustaw*.
14. Dz.U. 2017 poz. 1011, *Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 15 maja 2017 r. w sprawie wzoru sprawozdania o rodzajach oraz ilości wytworzonych, przywiezionych i wywiezionych paliw ciekłych, a także ich przeznaczeniu*.
15. Dz.U. 2016 Poz. 540, *Rozporządzenie Ministra Energii z dnia 14 kwietnia 2016 r. w sprawie wymagań jakościowych dla gazu skroplonego (LPG)*.
16. Dz.U. 2006 Nr 251, Poz. 1851, *Rozporządzenie ministra gospodarki z dnia 28 grudnia 2006 r. w sprawie wymagań jakościowych dla gazu skroplonego (LPG), (nie aktualne)*.
17. Dz.U. 2018 poz. 169, *Obwieszczenie Marszałka Sejmu Rzeczypospolitej Polskiej z dnia 24 listopada 2017 r. w sprawie ogłoszenia jednolitego tekstu ustawy o przewozie towarów niebezpiecznych*.
18. Dz.U. 2011 nr 227 poz. 1367, *Ustawa z dnia 19 sierpnia 2011 r. o przewozie towarów niebezpiecznych*.
19. Dz.U. poz. 815, *Oświadczenie Rządowe z dnia 28 maja 2013 r. w sprawie wejścia w życie zmian do załączników A i B Umowy europejskiej dotyczącej międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych (ADR), sporządzonej w Genewie dnia 30 września 1957 r. Załącznik do oświadczenia rządowego z dnia 28 maja 2013 r. (poz. 815) – Zrestrukturyzowana Umowa ADR obowiązująca od dnia 1 stycznia 2013 r. Umowa europejska dotycząca międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych Tom I. Tom II*.
20. Dz.U. 2014 poz. 817, *Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 6 czerwca 2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy*.
21. Grzegorzczyk K, Buchcar R., *Przewóz drogowy towarów niebezpiecznych ADR 2017-2019*, Wydawnictwo: Buch-Car, Błonie 2016.
22. Janczak A., *ADR w spedycji i magazynie – Składowanie i przewóz materiałów niebezpiecznych vademecum BHP*, Dom Wydawniczy Zacharek, Warszawa 2010.

23. Karta charakterystyki - Mieszanina gazu propan-butan, PGNiG, wersja 1.2, 2015.
24. Karta charakterystyki niebezpiecznego preparatu, Propan-Butan. Dragongaz Sp. z o. o., Wrocław.
25. Krystek R. (red.), *Zintegrowany system bezpieczeństwa transportu: praca zbiorowa T.1, Diagnoza bezpieczeństwa transportu w Polsce*, WKiŁ, Warszawa 2009.
26. Krystek R. (red.), *Zintegrowany system bezpieczeństwa transportu: praca zbiorowa T.2, Uwarunkowania rozwoju integracji systemów bezpieczeństwa transportu*, WKiŁ, Warszawa 2009.
27. Kizyn M., *Poradnik przechowywania substancji niebezpiecznych zgodnie z wytycznymi unijnymi REACH i CLP*, Instytut Logistyki i Magazynowania, Warszawa 2011.
28. Kwaśniowski S., Kulczyk J., Kierzkowski A., Józwiak Z., *Ładunki niebezpieczne w transporcie towarów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014.
29. Mężyk A., *Przewozy ładunków niebezpiecznych na obszarach miejskich*, Autobusy - Logistyka, 12, 1637-1642, 2016.
30. Młyńczak M., *Analiza ryzyka w transporcie i przemyśle*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1997.
31. Nepelski M., *Zarządzanie w sytuacjach kryzysowych*, Wydawnictwo Wyższej Szkoły Policji w Szczytnie, Szczytno 2016.
32. Obolewicz A., *Wypadki z udziałem towarów niebezpiecznych w transporcie drogowym*, Opakowanie 10, 14-15, 2008.
33. Pająk M., Madej M., Ozimina D., Milewski K., *Wypadki w transporcie drogowym towarów niebezpiecznych – analiza zdarzeń z lat 2010-2015*, Autobusy 10, 85-91, 2016.
34. PN-EN 589+A1:2012 - wersja polska, *Paliwa do pojazdów samochodowych - LPG - Wymagania i metody badań*.
35. PN-C-96008:1998 - wersja polska, *Przetwory naftowe - Gazy węglowodorowe - Gazy skroplone C3-C4*.
36. PN-IEC 300-3-9, *Analiza ryzyka w systemach technicznych (nieobowiązująca)*.
37. PN-I-13335-1:1999 - wersja polska, *Technika informatyczna - Wytyczne do zarządzania bezpieczeństwem systemów informatycznych - Pojęcia i modele bezpieczeństwa systemów informatycznych*.
38. PN-Z-04008-7:2002/Az1:2004 - wersja polska, *Ochrona czystości powietrza - Pobieranie próbek - Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników*.
39. PN-EN 61882:2016-07 - wersja angielska: *Badania zagrożeń i zdolności do działania (badania HAZOP) - Przewodnik zastosowań, Hazard and operability studies (HAZOP studies) - Application guide*.
40. PN-EN 61025:2007E, *Analiza drzewa niezdatności (FTA), Fault tree analysis (FTA)*.
41. PN-EN 62502:2011E, *Techniki analizy niezawodności - Analiza drzewa zdarzeń (ETA), Analysis techniques for dependability - Event tree analysis (ETA)*.
42. PN-EN 31010:2010E, *Zarządzanie ryzykiem - Techniki oceny ryzyka, Risk management - Risk assessment techniques*.
43. PN-EN 60812:2009P, *Techniki analizy nieuszkodzalności systemów - Procedura analizy rodzajów i skutków uszkodzeń (FMEA)*.
44. Polska Organizacja Gazu Płynnego, *Raport roczny 2016*, Warszawa 2017.
45. Pusty T., *Przewóz towarów niebezpiecznych – poradnik kierowcy*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności WKiŁ, Warszawa 2009.
46. Radzimirski S., *Czy LPG jest ekologiczne?*, Interia Motoryzacja, 2006.
47. *Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006*.
48. Sadowski J., *Bezpieczeństwo transportu drogowego ładunków niebezpiecznych*, Logistyka, 3, 2415-2422, 2011.
49. Szopa T., *Niezawodność i bezpieczeństwo*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2016.
50. Świderek N., *Kurs ADR 2015- 2017*, Wydanie 4, E-kierowca, Szczecin, 2015.
51. Dz.U. 2001 Nr 62 poz. 627 Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. *Prawo ochrony środowiska*.
52. *Warunki techniczne pojazdów do przewozu materiałów niebezpiecznych, Wymagania dotyczące pojazdów do przewozu materiałów niebezpiecznych*, CIOP – PIB, Warszawa.

Propane butane gas - characteristics of production, transport, storage and marketing

For mixture of propane-butane as liquefied petroleum gas are presented its physical and chemical properties, classification, storage, contamination and hazards for humans and the environment. Manufacturing, transport technology and handling safety methods as well as the most important legal acts regarding propane-butane mixture have been characterized.

Autorzy:

dr hab. inż. **Jacek Michalski**, prof. PRZ – Politechnika Rzeszowska, im. I. Łukasiewicza, Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa, 35-959 Rzeszów, Al Powstańców Warszawy 8, adres e-mail: jmichals@prz.eu.pl

JEL: L95 DOI: 10.24136/atest.2018.056

Data zgłoszenia: 2018.05.21 Data akceptacji: 2018.06.15