

prof. dr hab. **Melania POFIT - SZCZEPAŃSKA**

WYKORZYSTANIE METODY TZW. SUBSTYTUTU TERMODYNAMICZNEGO /TS/ DO ILOŚCIOWEGO SZACOWANIA SKUTKÓW POŻARÓW I WYBUCHÓW MIESZANIN WIELOSKŁADNIKOWYCH

Streszczenie

W ustalaniu przyczyny powstawania i rozwoju pożarów i wybuchów, podczas wycieków z instalacji chemicznych, mieszanin wieloskładnikowych o nieznanym składzie ilościowym, istnieje problem w szacowaniu skutków pożarów i wybuchu. W artykule opisano metodę Johnsona zwaną metodą substytutu termodynamicznego, umożliwiającą ilościowe szacowanie skutków niebezpiecznych zjawisk, wykorzystującą własności palno-wybuchowe jednego ze składników mieszaniny.

Summary

"Use of the method of thermodynamic substitute /TS/ to quantitative assessment of the fires and an explosions results during a spill of the multicomponent mixture"

This paper studies some problems in assessment of the consequences of the fire and an explosion during the multicomponent mixture unknown composition release.

Wprowadzenie

Istotną częścią raportów bezpieczeństwa [1] jest część analityczna, w której analizuje się zagrożenie pożarowo – wybuchowe i toksyczne, jak również skutki wycieków, różnych niebezpiecznych substancji do atmosfery. Jeśli uwolniona awaryjnie substancja ma określony skład chemiczny i znane są parametry procesowe, obliczenie skutków emisji nie jest trudne. W piśmiennictwie naukowym i naukowo-technicznym znaleźć można opis procedur obliczeń parametrów wybuchu czy emisji toksyn [2-4].

Natomiast jednym z najbardziej skomplikowanych problemów w ocenie skutków pożaru i wybuchu jest określenie składu jakościowo – ilościowego w warunkach awaryjnego wycieku mieszaniny wieloskładnikowej, o nieznanym składzie, która wybuchła lub spala się w wysokoenergetycznym środowisku pożaru. Jeśli nie jest znany dokładny skład mieszaniny uwalnianej w czasie awarii np. słoików (zrzutów technologicznych mieszanin cieczy i gazów), to w praktyce, do oceny skutków pożarów i wybuchów, wykorzystuje się metodę tzw. substytutu termodynamicznego, która określa całą charakterystykę wybuchu mieszaniny wieloskładnikowej do jednej substancji o ściśle określonym składzie [5-6].

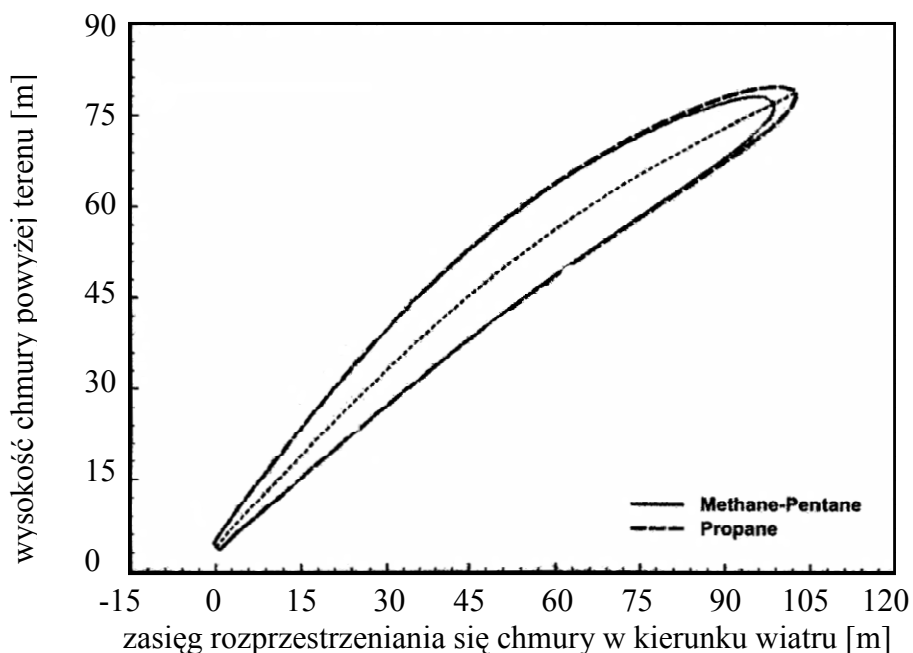
Celem artykułu jest opis metody umożliwiającej szacowanie skutków pożarów i wybuchu podczas emisji mieszaniny niebezpiecznych substancji o nieznanym składzie ilościowym, powstałej w wyniku nieszczelności (pęknięcia) np. rurociągu czy innego elementu instalacji oraz opis zachowania się mieszaniny par po emisji, przy pomocy tzw. substytutu termodynamicznego.

Metoda substytutu termodynamicznego.

W celu przybliżenia opisu metody, rozpatrzmy przykładowo sposób postępowania przy rozwiązywaniu analizowanego problemu opisanego przez W. Johnsona [5]. W czasie awarii zbiornika zostały wyemitowane:

- mieszanina węglowodorów $C_1 - C_5$ /metan – -pentan/, a w innej awarii:
- czysty propan (C_3).

W obu wypadkach awaria zbiornika nastąpiła przy: $p = 3$ bary, $t = 65^{\circ}C$. Emisja obu paliw nastąpiła przez otwór o średnicy 15 cm, zlokalizowany w bocznej ścianie zbiornika. Strumień gazów uwalniał się w obu przypadkach pod kątem 45° w stosunku do terenu. Szybkość emisji była względnie stała, ponieważ w dużym zbiorniku zarówno ciśnienie jak i temperatura zmienia się wolno w czasie. Wyniki obliczeń Johnsona [5] uzyskane na podstawie opracowanego modelu dyspersji uwolnionych gazów $C_1 - C_5$ i C_3 przedstawiono na rysunku 1 w postaci kształtu powstałych chmur. Graniczne wartości stężeń obu typów gazów w chmurze (mieszaniny i jednorodnego gazu) były równe ich dolnym granicom zapalności.



Ryc. 1. Dyspersja gazów w atmosferze, w wyniku ich emisji w czasie awarii zbiornika; graniczne stężenia gazów w chmurach są równe dolnej granicy zapalności (DGZ).

W tabeli 1 podano otrzymane przez Johnsona [5] wyniki obliczeń zasięgu rozprzestrzeniania się chmury uwolnionych gazów, przy wykorzystaniu propanu jako substytutu termodynamicznego mieszaniny „metan - pentan”.

Tab. 1.

Wyniki obliczeń szybkości emisji i zasięgu chmur.

Wyznaczona wielkość	Mieszanina metan-pentan	Propan
Szybkość parowania [kg/s].	15,8	15,7
Odległość od miejsca emisji do miejsca w którym stężenie gazu w chmurze jest równe DGZ [m].	30	30
Wysokość powyżej terenu, na której stężenie gazu w chmurze jest równe DGZ [m].	30	30

Dane przedstawione w postaci graficznej (rys. 1.) jak i tabelarycznej (tab. 1.) wskazują, że wykorzystanie propanu jako substytutu termodynamicznego mieszaniny „metan-pentan” świadczy, iż przyjęty model zachowania się obu substancji: mieszaniny i składnika jednorodnego, daje dużą zgodność wyznaczonych danych ilościowych i jest możliwy do wykorzystania w szacowaniu skutków pożarów i wybuchów.

Wykorzystanie metody TS do analizy przebiegu pożaru i wybuchu, powstałych w warunkach rzeczywistych na instalacji słołów, na terenie rafinerii w Polsce.

Krótki ogólny opis zdarzenia, będącego przedmiotem analizy.

W warunkach nocnych późnej jesieni, na stacji nalewaków, trzy autocysterny czekały na załadowanie asfaltu (rys. 2.) Autocysterny znajdowały się w odległości kilkudziesięciu metrów od muldy, z rozmieszczonymi w niej na różnej wysokości, rurociągami magistralnymi i słołowymi. Obok muldy zlokalizowane były trzy zbiorniki stalowe (z dachami stałymi) o różnym stopniu napełnienia (najmniejszym zbiornik 3, największym zbiornik 1) paliwami ciężkimi i lekkimi. W wyniku nieszczelności jednego z rurociągów w muldzie, oznaczonego T-66 (fot. 1.), niewielki początkowo wyciek paliwa (słolu) o nieznanym składzie jakościowo-ilościowym, utworzył po kilkunastu godzinach chmurę, przemieszczającą się w kierunku zaparkowanych autocystern. W wyniku zapalenia się chmury powstał pożar (godz. 1⁵⁵ w nocy). Pałaca się chmura, cofnęła się w kierunku

zbiorników, powodując powstanie w terenie zabudowanym (rurociągami i zbiornikami) wybuchu niszczącego instalację i zbiorniki zlokalizowane na obszarze rozprzestrzeniania się chmury (fot. 1-8.).

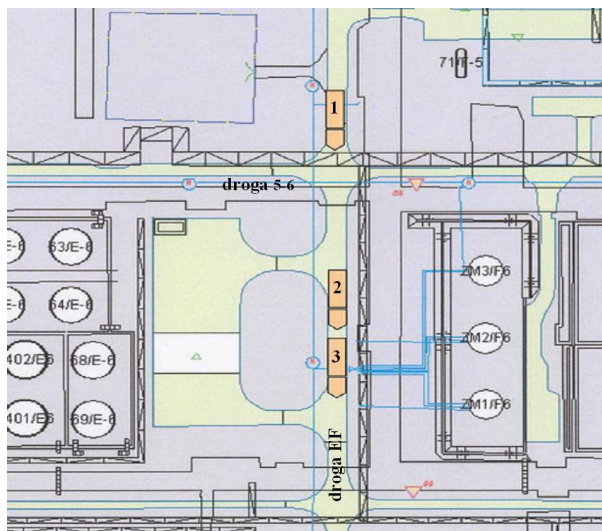
W celu obliczenia skutków pożaru i wybuchu na instalacji słoów w wyniku ich awaryjnego uwolnienia, wykorzystano metodę TS, tzn. przybliżeń składu i charakterystyk fizykochemicznych mieszanin wieloskładnikowych, przez wybór składnika jednorodnego, tzw. substytutu termodynamicznego o tej samej lub zbliżonej gęstości względnej i podobnej charakterystyce wybuchowości, co mieszanina wieloskładnikowa.

W praktyce stosuje się trzy metody wyboru substytutu termodynamicznego:

- metodę porównania właściwości mieszaniny i określonego czystego składnika (pary),
- metodą doboru w charakterze wzorca mieszaniny o ściśle określonym składzie jakościowo-ilościowym, jednorodnej substancji ciekłej dla paliw o wyższym ciężarze cząsteczkowym,
- wybór w charakterze substytutu uwolnionej frakcji jednorodnej substancji gazowej dla paliw o małym ciężarze cząsteczkowym.

W obliczeniach skutków pożaru i wybuchu jako substytutu termodynamicznego analizowanych frakcji słoów wykorzystano n-butan i n-heksan. Jeśli założyć, że w uwolnionej mieszaninie (gazowej) słoów o składzie $C_1 \div C_5$ składniki były w stężeniach równoważnikowych, to dobrym substytutem takiej mieszaniny jest n-butan (gaz). Gęstość względna n-butanu w stosunku do powietrza jest równa 2, a gęstość względna mieszaniny $C_1 \div C_5$ – 1,9. Dolna granica zapalności butanu jest równa 2,26 % obj., dolna granica wybuchowości mieszaniny 2,36 %. Dla frakcji $C_6 \div C_9$ (heksan – nonan) (ciecz) dobrym substytutem termodynamicznym jest n-heksan. Gęstość względna n-heksanu w stosunku do powietrza jest równa 3,0, a mieszaniny $C_6 \div C_9$, w której składniki są w stężeniach równoważnikowych 3,4. Dolna granica wybuchowości n-heksanu równa się 1,2 % obj., a mieszaniny $C_6 \div C_9$ – 1,6 % obj.

Wybór substytutu termodynamicznego będącego czystym, jednorodnym składnikiem jest wyborem uproszczonej metody. W metodzie tej zakłada się, że substytut jest bądź w stanie lotnym bądź ciekłym, podczas gdy wieloskładnikowa mieszanina jest układem ciecz – para, gdzie zależności równowagowe ciecz – para wpływają bardzo istotnie na obliczane skutki pożarów i wybuchów.



Oznaczenia na planie:

ZM1, ZM2, ZM3 –
zbiorniki z paliwami,

1, 2, 3 – autocysterny
czekające na załadunek
asfaltu,

5-6, EF – drogi
wewnątrzzakładowe

Ryc. 2. Plan zagospodarowania terenu.

Obliczenie parametrów wybuchu chmury, powstałej z uwolnionych słopów.

Do obliczenia parametrów wybuchu chmury wykorzystano metodę Berga [11]. Metoda Berga oparta jest na założeniu, że główną przyczyną wybuchów jest powstanie mieszaniny palnej, w której ma miejsce silna turbulencja, spowodowana bądź przeszkodami istniejącymi na drodze rozprzestrzeniania się chmury na otwartej przestrzeni, bądź też spalaniem kinetycznym tej mieszaniny w ograniczonej przestrzeni. Stąd też wybuch chmur par na otwartej przestrzeni modelowany jest jako liczne „podwybuchy” mające miejsce wewnątrz chmury.

Obliczenia przeprowadzono wariantowo przyjmując jako substytut termodynamiczny dla słopów ciekłych - n-heksan, a dla słopów gazowych - n-butan.

Przyjęte w obliczeniach założenia:

- chmura spala się dyfuzyjnie (z niewielkim wzrostem ciśnienia) czyli ma miejsce powstanie zjawiska tzw. flash fire,
- powstały wybuch jest wybuchem deflagacyjnym,
- uwolniona awaryjnie z rurociągu mieszanina ulega dyspersji w dwóch typach otoczenia:
 - a. w otoczeniu, w którym na drodze dyspersji chmury znajdują się pionowe przeszkody tzn. instalacje, zbiorniki, obwałowania, rurociągi na estakadach itp. (jest to tzw. „otoczenie z przeszkodami”),
 - b. w otoczeniu, w którym dyspersja chmury zachodzi w przestrzeni otwartej, bez przeszkód,

- utworzona chmura tworzy półkolistą strefę wybuchu,
- skład poszczególnych mieszanin zakłada, że składniki w mieszaninie są w stężeniach równoważnikowych.

W warunkach rzeczywistych w terenie zabudowanym mieszanina zlokalizowana była w przestrzeni tacy awaryjnej i między zbiornikami ZM3 i ZM2 a muldą, w której znajdował się rurociąg T – 66 (fot. 1.). Na terenie otwartym mieszanina palna pokrywała powierzchnię objęta awarią (około 5000 m²), tzn. powierzchnię: mulda – skrzyżowanie EF z 5-6, przestrzeń poza skrzyżowaniem, przestrzeń wokół autocystern czekających na załadowanie asfaltu. Chmura ta rozciągała się zgodnie z kierunkiem wiatru, SE na NW (rys. 2.). Powierzchnia autocystern równa jest 162 m² (18m x 3m x 3,5m), objętość około 567 m³. Powierzchnia muldy przyjęta w obliczeniach była równa 460 m² (46m – odległość od miejsca uszkodzenia rurociągu T-66 do skrzyżowania 5-6 z EF/ szerokość muldy – 10m). Niezabudowana (otwarta) powierzchnia awarii była równa około 1500m². W tabelach 2-6 podano wyniki obliczeń parametrów wybuchu, tzn. maksymalnych ciśnień wybuchu i czasu trwania nadciśnienia, przy uwzględnieniu ww. założeń. Parametry wybuchu liczone w różnych odległościach od przypuszczalnego miejsca wycieku (rurociąg T-66).

Przyjęte odległości: 10 m, 30 m, 48 m, 68 m, i 100 m znajdują uzasadnienie w niżej wymienionych lokalizacjach:

- 10m – najbliższa odległość od miejsca wycieku do tacy awaryjnej,
- 30m – odległość od miejsca rozszczelnienia rurociągu T-66 do zbiornika ZM3,
- 48m – odległość od miejsca rozszczelnienia rurociągu T-66 do skrzyżowania dróg EF/5-6,
- 68m – odległość od miejsca rozszczelnienia rurociągu T-66 do przypuszczalnego miejsca zapłonu chmury,
- 100m – odległość od miejsca rozszczelnienia rurociągu T-66 do punktu oddalonego około 30m poza skrzyżowanie EF/5-6 – od autocysterny nr 1.

Na podstawie dokumentacji zakładowej uwzględniono możliwe w analizowanych warunkach ilości wycieków awaryjnych:

- 6.000 kg,
- 10.000 kg oraz,
- 20.000 kg.

W tabelach 2-6 podano wyniki obliczeń parametrów wybuchu uwolnionych awaryjnie słoików.

Tab. 2.

Parametry wybuchu uwolnionych słoów w funkcji odległości od miejsca wycieku słoju, przy założeniu, że substytutem termodynamicznym uwolnionych awaryjnie słoów wieloskładnikowej mieszaniny jest n-butan (teren awarii z przeszkodami – zabudowany).

Rzeczywista odległość od miejsca wycieku [m]	Powstałe nadciśnienie [bar]	Czas trwania nadciśnienia [s]	Energia spalania podczas „wybuchu” [MJ]
wyciek 6 000 kg			
10	0,20	0,12	10,000
30	0,18	0,13	10,000
48	0,12	0,13	10,000
68	0,08	0,13	10,000
100	0,06	0,13	10,000
wyciek 10 000 kg			
10	0,17	0,11	16,600
30	0,10	0,10	16,600
48	0,08	0,09	16,600
68	0,06	0,09	16,600
100	0,04	0,09	16,600
wyciek 20 000 kg			
10	0,19	0,13	23,320
30	0,19	0,12	23,320
48	0,12	0,11	23,320
68	0,02	0,11	23,320
100	0,01	0,10	23,320

Tab. 3.

Parametry wybuchu uwolnionych słoów w funkcji odległości od miejsca wycieku słoju, przy założeniu, że substytutem termodynamicznym uwolnionych awaryjnie słoów wieloskładnikowej mieszaniny jest n-heksan (teren awarii z przeszkodami – zabudowany).

Rzeczywista odległość od miejsca wycieku [m]	Powstałe nadciśnienie [bar]	Czas trwania nadciśnienia [s]	Energia spalania podczas „wybuchu” [MJ]
wyciek 6 000 kg			
10	0,20	0,11	7,500
30	0,17	0,07	7,500
48	0,15	0,07	7,500
68	0,07	0,07	7,500
100	0,04	0,07	7,500
wyciek 10 000 kg			
10	0,20	0,13	12,495
30	0,18	0,09	12,495
48	0,12	0,08	12,495
68	0,05	0,08	12,495
100	0,03	0,07	12,495
wyciek 20 000 kg			
10	0,23	0,17	24,990

30	0,18	0,15	24,990
48	0,12	0,12	24,990
68	0,09	0,11	24,990
100	0,03	0,10	24,990

Tab. 4.

Parametry wybuchu uwolnionych słoów w funkcji odległości od miejsca wycieku słoju, przy założeniu, że substytutem termodynamicznym uwolnionych awaryjnie słoów wieloskładnikowej mieszaniny jest n-butan (teren otwarty – niezabudowany).

Rzeczywista odległość od miejsca wycieku [m]	Powstałe nadciśnienie [bar]	Czas trwania nadciśnienia [s]	Energia spalania podczas „wybuchu” [MJ]
wyciek 6 000 kg			
10 30 48 68 100	0,001	0,94	122,186
wyciek 10 000 kg			
10 30 48 68 100	0,001	1,11	203,728
wyciek 20 000 kg			
10 30 48 68 100	0,001	1,40	407,456

Tab. 5.

Parametry wybuchu uwolnionych słoów w funkcji odległości od miejsca wycieku słoju, przy założeniu, że substytutem termodynamicznym uwolnionych awaryjnie słoów wieloskładnikowej mieszaniny jest n-heksan (teren otwarty – bez przeszkód).

Rzeczywista odległość od miejsca wycieku [m]	Powstałe nadciśnienie [bar]	Czas trwania nadciśnienia [s]	Energia spalania podczas „wybuchu” [MJ]
wyciek 6 000 kg			
10 30 48 68 100	0,0015	0,96	91,720
wyciek 10 000 kg			
10 30	0,002	1,20	152,791

48			
68			
100			
wyciek 20 000 kg			
10	0,019		
30	0,018		
48	0,008	1,58	305,582
68	0,008		
100	0,008		

Analiza otrzymanych wyników parametrów wybuchu wyznaczonych metodą Berga [17]

W oparciu o uzyskane wyniki obliczeń sformułować można następujące wnioski:

- wielkość tworzących się nadciśnień w czasie wybuchu chmury powstałej z odparowanych słopów zależy od typu otoczenia, w którym miał miejsce wybuch; uzyskane maksymalne przyrosty nadciśnień p_{max} w tych samych odległościach od miejsca wycieku w przestrzeni między zbiornikami i zbiornikami a muldą, są dwa rzędy wyższe (0,2 bar) od maksymalnego ciśnienia tworzącego się na otwartej przestrzeni (0,001 bar) - z wyjątkiem $p_{max} = 0,0019$ bar, otrzymanego podczas wybuchu chmury utworzonej z wycieku 20 ton mieszaniny wieloskładnikowej, przy wykorzystaniu jako substytutu termodynamicznego n-heksanu.
- czas trwania pozytywnej „fazy wybuchu – nadciśnienia” w terenie zabudowanym, osiągał w tej samej odległości od miejsca wycieku znacznie krótsze wartości w porównaniu do czasów trwania fali wybuchowej rozprzestrzeniającej się na otwartej przestrzeni,
- zwraca uwagę znaczne zróżnicowanie ilości energii spalania powstałej w warunkach zaobserwowanego w czasie awarii wybuchu w zależności od lokalizacji wybuchu chmury; w terenie zabudowanym, na drodze rozprzestrzeniania się chmury, ilość wydzielonej energii spalania jest znacznie niższa w porównaniu z ilością energii wydzielonej podczas spalania się chmury w terenie otwartym (niewielki tylko wzrost ciśnienia - 0,001 bar).

Obliczenie zasięgu wybuchu chmury par, powstałej z awaryjnego wycieku wieloskładnikowej mieszaniny.

W obliczeniach uwzględniono energię spalania chmury w czasie wycieku oraz ciśnienie początkowe. Analityczne zależności wykorzystane w obliczeniach podano w [7-11,17].

Zbiorcze zestawienie wyników obliczeń zasięgu wybuchu chmury podano w tabeli 6 i 7.

Tab. 6.

Zbiorcze zestawienie wyników obliczeń zasięgu wybuchu chmury (substytut termodynamiczny n-heksan).

Wyciek [kg]	Energia spalania [MJ]	Typ przestrzeni	Zasięg wybuchu [m]
6,000	7,500	zabudowa /z przeszkodami/	42,03
10,000	12,495		49,83
20,000	24,990		62,79
6,000	91,720	otwarta /bez przeszkód/	96,84
10,000	152,791		114,79
20,000	305,582		144,63

Tab. 7.

Zbiorcze zestawienie wyników obliczeń zasięgu wybuchu chmury (substytut termodynamiczny n-butan).

Wyciek [kg]	Energia spalania [MJ]	Typ przestrzeni	Zasięg wybuchu [m]
6,000	10,000	zabudowa /z przeszkodami/	46,26
10,000	16,600		54,78
20,000	23,320		61,35
6,000	122,186	otwarta /bez przeszkód/	106,55
10,000	203,728		126,35
20,000	407,456		159,19

Przebieg analizowanego pożaru i wybuchu

W oparciu o przeprowadzone obliczenia parametrów pożaru i wybuchu tzn. gęstości mocy strumieni ciepła, powstałych w czasie spalania na terenie awarii i terenach otaczających oraz maksymalnych ciśnień wybuchu i czasu trwania fali nadciśnienia (pozytywnej fali wybuchu) w funkcji odległości od miejsca wycieku, przy uwzględnieniu dokumentacji technicznej instalacji można przyjąć następującą przyczynę i przebieg zdarzenia.

Przypuszczalnie wyciek slopów, tzn. wieloskładnikowej mieszaniny węglowodorów o różnym składzie cząsteczkowym i różnej gęstości, miał miejsce w dłuższym okresie czasu – z tym, że początkowo był to niewielki wyciek przez istniejącą małą nieszczelność na rurociągu magistralnym T-66 (fot. 1.). Minimalna szczelina mogła powstać w wyniku wielu przyczyn, np. zmniejszenia wytrzymałości ścian rurociągu wskutek korozji, zmniejszenia przewodnictwa cieplnego ścian i zmniejszenia wytrzymałości ścian, co mogło spowodować, że nawet przy zachowaniu parametrów procesowych, szczególnie wielkości ciśnienia oraz lokalnego wzrostu temperatury ponad 50⁰C, mógł nastąpić mały wyciek. Wyciekająca, niewielka masa slopów mogła w dłuższym czasie, wsiąkać (być adsorbowana) przez otulinę

termoizolacji. Na dokumentacji fotograficznej wykonanej po awarii, część rurociągów nie jest pokryta termoizolacją, natomiast w czasie wizji na terenie awarii część rurociągów było osłonięte izolacją. Taki stan, niewielkiego wycieku, mógł być „nierejestrowalny” przez aparaturę kontrolno pomiarową. Natomiast, przy większym wzroście ciśnienia i zbyt dużym, w stosunku do założonych technologicznie ilości, obciążeniu rurociągu masą palną, nieszczelność powiększała się sukcesywnie i zwiększała się ilość wyciekającego słoju. Część słoju w zależności od ich składu opadała na betonowe dno muldy, adsorbując się na powierzchni betonu, natomiast frakcje lekkie ze względu na niskie temperatury wrzenia (poniżej zera), natychmiast przechodziły w stan lotny. Taki stan, mógł trwać przez dłuższy okres i być niezauważony ze względu na częstą eksploatację rurociągu T-66 tzn. procesy napełniania i pobierania słoju ze zbiorników ZM3, ZM2, ZM1.

Literatura przedmiotu podaje [3], że powstanie chmury par z rozlewiska lub ze strumienia cieczy, wydobywającego się pod ciśnieniem z rurociągu jest możliwe, jeśli wycieknie minimum 100 kg paliwa o średniej reaktywności, a do takich paliw zaliczały się zrzuty technologiczne powstające przy przerobieniu ropy naftowej transportowane przez rurociągi magistralne i rurociągi słoju istniejące na terenie awarii. Powstanie dużego rozszczelnienia rurociągu T-66 i T-115 (fot. 1, 2) przypuszczalnie nastąpiło, w wyniku chwilowego zrzutu większej ilości słoju np. przez nieprawidłowo ustawione zawory na rurociągach, bądź też przez zrzut słoju o wyższym ciśnieniu niż ciśnienie robocze rurociągu (200kp) lub też słoju o temperaturze wyższej niż temperatura robocza rurociągu (50°C).

Na podstawie obliczonej masy słoju, która mogła wydostać się na zewnątrz instalacji w czasie 01⁰⁰ – 01⁵⁸, można przyjąć, że znacznie przekraczała masę 100 kg. Przy uwzględnieniu warunków procesowych ($t = 50^{\circ}\text{C}$) i temperaturze powietrza ($- 2,7^{\circ}\text{C}$) około godz. 1⁵⁸ w nocy w dniu, w którym miał miejsce pożar i wybuch, najłżejsze frakcje uwolnionych słoju, natychmiast przeszły w stan lotny, tworząc chmurę par paliwa zawieszoną w powietrzu. W tym czasie wiatr wiał w kierunku płd.-wsch. [SE] tzn. od strony muldy w kierunku skrzyżowania oznaczonego na planie sytuacyjnym (rys. 1) skrzyżowaniem EF z drogą 5-6. Powstała z wycieku niespalająca się jeszcze chmura, ulegając dyssypacji w otaczającej atmosferze, przemieszczała się w kierunku zgodnym z ruchem wiatru, tzn. w kierunku płn.-zach. [NW]. W rejonie skrzyżowania ustawione były trzy autocysterny oczekujące na załadunek asfaltu. Przypuszczalne źródło zapłonu chmury zlokalizowane było w pobliżu autocysterny pierwszej oznaczonej na rys. 1. nr 1, tzn. zapłon chmury nastąpił od tzw. punktowego zapłonu, typu płomień palącej się zapalniczki lub też warstwy tłącej się

tytoniu papierosa. Gęstość przemieszczającej się chmury, była zróżnicowana. W części nie zmieszanej z powietrzem (środkowa część chmury) była ponad 3-krotnie cięższa od powietrza. Na obrzeżach, po wymieszaniu z powietrzem zmieniła się od 1,5 – 2,0 w zależności od stopnia dyspersji par w powietrzu. Taka zmiana gęstości powodowała różny rozkład stężeń lotnego słoju zawartego w chmurze w funkcji wysokości od powierzchni terenu i w konsekwencji zmianę kształtu przemieszczającej się chmury.

Z chwilą dotarcia do skrzyżowania EF/5-6, część chmury ścieliła się wzdłuż powierzchni terenu. Były, więc korzystne warunki do zapłonu chmury od rzuconej niezgaszonej zapalniczki czy też niezgaszonego papierosa.

W chwili zapłonu istniały dwie możliwości rozwoju sytuacji: mogło nastąpić spalanie się chmury z minimalnym wzrostem ciśnienia – tzw. „flash fire” (normatywne określenie obowiązujące w Unii Europejskiej) albo wybuch deflagacyjny, w czasie którego powstałe ciśnienie byłoby wielokrotnie (nawet o trzy rzędy) większe. Powstanie jednej czy drugiej ww. sytuacji uwarunkowane jest m.in. typem otoczenia (ukształtowania i zabudowania terenu) otaczającego chmurę. Najprościej mówiąc na terenie otwartym, nie zabudowanym (rozprzestrzeniania się chmury bez przeszkód) szybkość spalania się chmury nie zmieniła się w czasie i chmura spalała się kinetycznie, jednak z minimalnym wzrostem ciśnienia. Natomiast w terenie „zabudowanym” instalacjami, zbiornikami a w szczególności pionowymi przegrodami (rurociągami na estakadach), szybkość spalania znacznie zwiększała się w wyniku turbulencji mieszaniny, co powodowało w konsekwencji wybuchu chmury, generując nawet o trzy rzędy wyższe ciśnienie wybuchu w porównaniu z niewielkim wzrostem ciśnienia, obserwowanym podczas spalania się chmury w terenie otwartym (tab. 2-5).

Jak wyglądała sytuacja na analizowanym terenie? W odległości $\approx 68 \div 70$ m od miejsca wycieku stała autocysterna oznaczona na planie sytuacyjnym nr 1. W tej odległości nastąpił zapłon chmury. Inne typy inicjacji zapalenia chmury poprzez samozapłon, samozapalenie lub inną formę zapłonu, wykluczono z oczywistych powodów:

- przed spalaniem brak było na terenie awarii warunków do samorzutnego wzrostu temperatury do około 260 – 300⁰C (najniższe temperatury samozapłonu najbliższych frakcji),
- paliwa będące węglowodorami nasyconymi nie ulegają w ogóle samozapaleniu
- inne typy wyładowań iskrowych, rozrzutów spawalniczych, iskier mechanicznych w podanych warunkach technologicznych i czasu zdarzenia nie występowały.

Podane w tabelach 2-7 wyniki obliczeń tzn. maksymalnych ciśnień wybuchów i czasu trwania fali nadciśnienia w funkcji odległości od miejsca wycieku wskazują, że po zapłonie chmury na terenie awarii powstały dwa zróżnicowane obszary energetyczne, warunkujące typ zaistniałych zdarzeń i ich skutków po zapaleniu się chmury. Autocysterny stały na terenie otwartym (półotwartym). Na podstawie wizualnej obserwacji po zdarzeniach widać było wyraźnie, że chmura rozprzestrzeniła się kilkanaście metrów poza pozycję zajmowaną przez autocysternę nr 1. Maksymalny zasięg rozprzestrzeniania się chmury określony był odległością, w której stężenie składników palnych w chmurze spadało poniżej dolnej granicy zapalności. Przesuwając się poza skrzyżowanie i nie znajdując na dalszym odcinku drogi „źródła zasilania”, tzn. paliwa, spalająca się chmura cofnęła się bardzo szybko do muldy i terenu ograniczonego rurociągami, zbiornikami i fundamentami betonowymi zbiorników i estakadami. Sytuacja zmiany kierunku rozprzestrzeniania spalającej się chmury zdarza się często w dynamicznym środowisku pożarowym, ze względu na zmniejszoną gęstość spalającej się chmury w stosunku do gęstości otaczającego zimnego powietrza, zmianę szybkości przepływu i działające w tych warunkach na chmurę siły wyporu. Trzeba zaznaczyć, że w chwili omawianego zdarzenia warunki atmosferyczne były bardzo spokojne (F klasa stabilności atmosferycznej Pasquill’a), szybkość wiatru 2 m/s, mgła. Warunki te powodowały, że kierunek wiatru miał zdecydowanie mniejsze znaczenie w powstałym środowisku pożarowym w porównaniu z siłami wyporu oddziałującymi na ruch chmury i turbulencję.

Dane zawarte w tabelach 2-7 wskazują, że na terenie otwartym bez przeszkód, maksymalna wielkość powstałego nadciśnienia w wyniku spalania się chmury była bardzo mała - 0,001 bar, przy maksymalnym czasie trwania fali nadciśnienia równym 0,17 s, natomiast obliczone energie spalania chmury przy tak niewielkiejwyżce ciśnienia są ogromne od 91,720 MJ do 407,456 MJ. Oznacza to że na terenie otwartym, tylko minimalna ilość energii przekształciła się w energię fali wybuchowej. Reszta energii wydzieliła się w czasie powstałego w tych warunkach pożaru. Na potwierdzenie tej konstatacji można podać szereg okoliczności:

- stojąca tuż za skrzyżowaniem EF/5-6 tablica informacyjna pozostała nienaruszona (tylko lekko okopcona),
- w otaczającym teren budynku w czasie awaryjnego zdarzenia zamknęły się samorzutnie drzwi, a więc ruch drzwi spowodowany był lekkim podmuchem, tzn. bardzo niskim nadciśnieniem powstałym na terenie otwartym,

- gdyby w tym obszarze nastąpił „klasyczny wybuch deflagacyjny” z większym nadciśnieniem, np.: 0,1 bar, autocysterny natychmiast zostałyby przewrócone, a kierowcy zarówno autocysterny nr 1 i nr 2 doznaliby obrażeń; natomiast w analizowanych okolicznościach tylko jeden kierowca (nr 1), stojąc na drodze obok autocysterny nr 1, doznał bardzo poważnych obrażeń termicznych, powstałych nie w wyniku oddziaływania fali wybuchowej, a strumienia ciepła promieniowania; drugi kierowca zdążył się ewakuować.

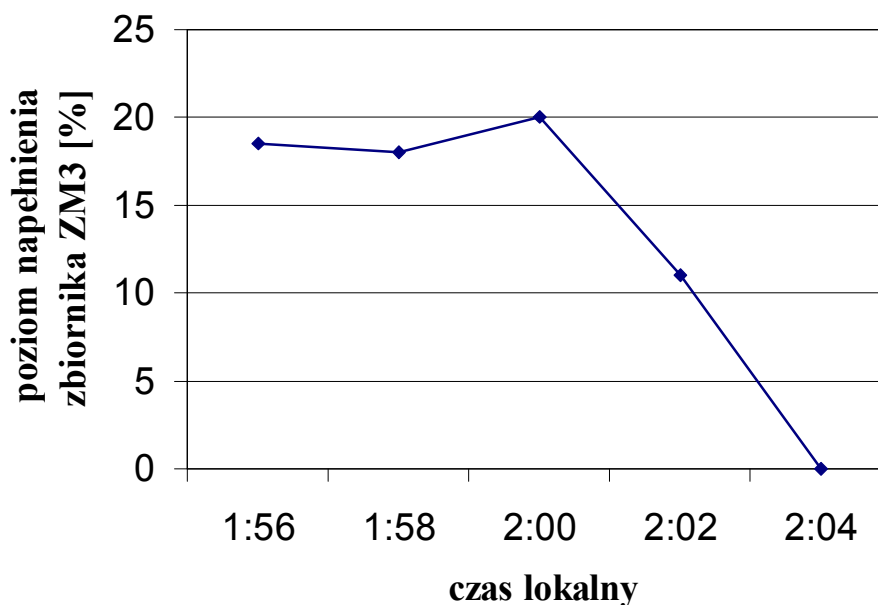
Zamieszczone w tabelach 2-7 i podane wyżej zakresy energii spalania powstałej na otwartej przestrzeni wskazują jednoznacznie, że w wyniku braku turbulencji w przepływie chmury, tzn. braku przeszkód na drodze rozprzestrzeniania się chmury, zagrożenie stwarzane na tym obszarze wynikało przede wszystkim z powstałego w wyniku pożaru strumienia ciepła promieniowania. Przeprowadzone obliczenia wykazały że maksymalna gęstość mocy strumienia ciepła promieniowania osiągała bardzo wysoką wartość równą 150kW/m^2 . W warunkach atmosferycznych istniejących w chwili zdarzenia (noc) była silna mgła, co powodowało, że strumień ten ulegał bardzo szybkiemu osłabieniu. Tym niemniej nawet osłabiony pod względem gęstości mocy strumień ciepła, zapewniał ciągłość spalania na dużej powierzchni (aż do chwili rozpoczęcia akcji gaśniczej). Z chwilą rozprzestrzeniania spalającej się chmury na muldę, co trwało ułamki sekund, i uwzględniając sposób zabudowy terenu „mulda – tace awaryjne – zbiorniki ZM-1, ZM-2 i ZM-3 – betonowe fundamenty zbiorników” zmieniły się warunki transportu strumienia ciepła z terenu otwartego na ograniczony. Górna część muldy stanowiła nierówną powierzchnię, ze zmienną wysokością ułożenia poszczególnych rurociągów. Ta zróżnicowana wysokość lokalizacji poszczególnych elementów zabudowy tej części terenu objętego awarią, miała istotny wpływ nie tylko na szybkość dyssypacji par awaryjnie uwolnionej wieloskładnikowej mieszaniny w otaczającym powietrzu i w konsekwencji na szybkość generacji palnego obszaru chmury, ale przede wszystkim na szybkość spalania. Turbulencja w tym ograniczonym obszarze awarii miała najistotniejszy wpływ na wybuch w tym obszarze. W tych warunkach otoczenia prawie cała zawartość paliwa w chmurze została wykorzystana na generację fali wybuchowej, a w znacznie mniejszym stopniu na energię spalania. Dane zawarte w tabelach 2-7 wskazują, że średnia wielkość energii spalania, wydzielonej w czasie wybuchu na terenie otwartym była 12-krotnie większa od energii spalania wydzielonej w czasie wybuchu deflagacyjnego w terenie ograniczonym (z przeszkodami).

W celu analizy przyczyn powstania wybuchów na terenie objętym awarią, podczas których zniszczone zostały zbiorniki ZM2, ZM3 i teren otaczający tace awaryjne, bardzo

dokładnie przeanalizowano zmiany poziomu cieczy w zbiornikach ZM3 i ZM2, na podstawie wskazań mierników poziomu cieczy zainstalowanych ww. zbiornikach przed wybuchem (od godz. 22⁰⁰ do 2⁰⁰ w nocy). W oparciu o zmianę poziomu cieczy w zbiornikach ZM3 i ZM2 stwierdzono, że w czasie wypadków zbiornik ZM3 był eksploatowany, a zbiornik ZM2 nie. Po pierwszym wybuchu, wskutek trwającego już około 2 minut pożaru, na dużej przestrzeni istniejącej nad powierzchnią spalania powstało bardzo zróżnicowane termicznie środowisko w ograniczonej przestrzeni: „mulda – obwałowanie tac awaryjnych – zbiorniki – rurociągi naziemne na estakadach”. Stanowiły one „przegrody” na drodze rozprzestrzeniania się chmury stanowiącej mieszaninę palnej pary lotnej, produktów rozkładu termicznego, produktów spalania i powietrza. Ze względu na wąskie granice wybuchowości słołów i niskie górne granice wybuchowości ($\approx 6-7\%$), duża część mieszaniny była mieszaniną niepalną w tych warunkach. Dopływ powietrza do mieszaniny był zatem istotnym warunkiem generacji chmury palnej. W podanych wyżej temperaturach spalania, gęstość mieszaniny powstałej w wyniku pierwszego wybuchu, była czterokrotnie niższa ($0,3 \text{ kg/m}^3$) w porównaniu z gęstością zimnego powietrza ($1,25 \text{ kg/m}^3$). Ta różnica powodowała wciąganie powietrza do mieszaniny na zasadzie wyporu, rozcieńczając jej gęstość do stężeń palnych (tzn. w zakresie zapalności składników mieszaniny). Ekspansja mieszaniny miała miejsce w terenie ograniczonym, szczególnie w przestrzeni międzyzbiornikowej ZM3 i ZM2. Ten typ przestrzeni powodował silną turbulencję jej przepływu, wykładniczy wzrost szybkości spalania i w konsekwencji czas między pierwszym, a drugim wybuchem (wg świadków około kilkudziesięciu sekund między 2⁰³ a 2⁰⁴) był czasem tworzenia się mieszaniny wybuchowej. Zbiornik ZM1 z olejem płuczającym, napełniony był praktycznie w 65%. Powstały w tych warunkach spalania strumień ciepła promieniowania ($\approx 150 \text{ kW/m}^2$) i znacznie mniejsze nadciśnienia w przestrzeni między zbiornikiem ZM2 a ZM1 spowodowały znacznie mniejsze uszkodzenie zbiornika ZM1 i powstanie pożaru. Odległość między zbiornikami ZM2 i ZM3 wynosiła 13m. W oparciu o posiadane dane technologiczne i analizę przebiegu pożaru poprzedzającego wybuch, można przyjąć następującą sekwencję zdarzeń: „pożar – wybuch – skutki”, których łączny czas trwał około 3-4 minut, do chwili podjęcia akcji gaśniczej.

W momencie wybuchu chmury par nad muldą (około godz. 2⁰⁰ - pierwszy wybuch), powstała fala nadciśnienia, oddziaływująca najsilniej na najmniej wypełniony zbiornik manipulacyjny ZM3, powodując jego deformację (wgniecenie), przechył zbiornika i wyciek około 53 m^3 słołów na zewnątrz do tacy awaryjnej (fot. 6-8). Stan napełnienia obu zbiorników ZM3 i ZM2 był mały i wyniósł w ZM3 $\approx 18\%$ a w ZM2 $\approx 26\%$ całkowitej

pojemności zbiorników. Zagrożenie wybuchem par było, więc bardzo duże. Oba zbiorniki ZM2 i ZM3 były stalowymi zbiornikami cylindrycznymi z dachem stałym, wykonanymi ze stali ST 3S. W warunkach cieplnych które powstają na początku I fazy pożaru, już w temperaturach około 200°C , między stałą konstrukcyjną płaszczą zbiornika, a niejednorodną stałą spawu, tworzą się naprężenia termiczne powodujące powstawanie nieszczelności i w konsekwencji wyciek paliwa na zewnątrz. W warunkach ciepło - przepływowych powstałych wokół zbiornika ZM3, temperatura spalania mogła osiągnąć $1300^{\circ} - 1500^{\circ}\text{C}$. Na rys. 3 (wykonanym na podstawie rzeczywistych pomiarów) dokładnie widać wyraźnie wahnięcia poziomu cieczy w czasie $1^{58} - 2^{04}$. Pik powstały na wykresie poziomu cieczy w zbiorniku ZM3, wskazujący na wzrost poziomu cieczy o godz. 2^{00} , wskazuje nie na rzeczywisty wzrost poziomu cieczy w tym czasie w zbiorniku ZM3, lecz na zarejestrowany przez miernik poziomu cieczy, umieszczony na dachu zbiornika wzrost spowodowany przechyłem zbiornika ZM3, w wyniku deformacji.



Ryc. 3. Zmiany poziomu cieczy w zbiorniku ZM3 bezpośrednio przed wybuchem.

Deformacja zbiornika ZM3 mogła nastąpić w tych warunkach, bo powstałe maksymalnie nadciśnienie 0,2 bar było wystarczające do spowodowania takiej deformacji.

Wnioski:

Ryzyko powstania dużych zagrożeń przemysłowych jest silnie powiązane z przebiegiem produkcji, zarówno w fazie samego przebiegu procesu technologicznego jak i magazynowania oraz transportu. Aby zminimalizować ryzyko powstania pożaru, oraz wybuchu czy awarii emisji substancji toksycznych, kraje należące do Unii Europejskiej

wprowadziły regulacje prawne , z których najistotniejsze w analizie zagrożeń są tzw. Dyrektywy Seveso, obowiązujące również w Polsce.

Zgodnie z ww. wymaganiami, różne zakłady przemysłowe, mają opracowane raporty bezpieczeństwa oraz plany operacyjno – ratownicze weryfikowane przez właściwe merytorycznie służby straży pożarnych. W obu dokumentach zawarta jest charakterystyka fizyko-chemiczna, pożarowo-wybuchowa i toksyczna materiałów niebezpiecznych, które występują na terenie danego zakładu, identyfikacja źródeł zagrożenia i przypuszczalne scenariusze możliwych do powstania wypadków jak również ilościowa ocena tych zagrożeń dla ludzi i mienia. Jak podano powyżej, do obliczenia skutków mogących powstać zagrożeń w postaci pożaru czy wybuchu, potrzebne są przede wszystkim różne dane wejściowe. W przypadku braku tych danych istnieją różne sposoby umożliwiające szacowanie skutków zaistniałych, niebezpiecznych zdarzeń. Podany w artykule przykład obliczeń ilustruje jedną z metod szacowania zagrożeń, powstałych w wyniku awaryjnej emisji wieloskładnikowej mieszaniny o nieznanym składzie jakościowo-ilościowym na instalacji przerobu ropy naftowej. W obliczeniach wykorzystano metodę tzw. substytutu termodynamicznego. W analizowanym przebiegu wypadku opisanego w artykule, który miały miejsce w rzeczywistości w jednej z rafinerii w Polsce, jako substytuty różnych związków tworzących sropy, tzn. mieszaniny zrzutów technologicznych wykorzystano n-butan (dla gazów) i n-heksan (dla cieczy) i w oparciu o nie obliczono podstawowe parametry wybuchu i pożaru. Metoda substytutu termodynamicznego jest metodą, którą coraz częściej wykorzystuje się do szacowania skutków niebezpiecznych awarii przemysłowych.



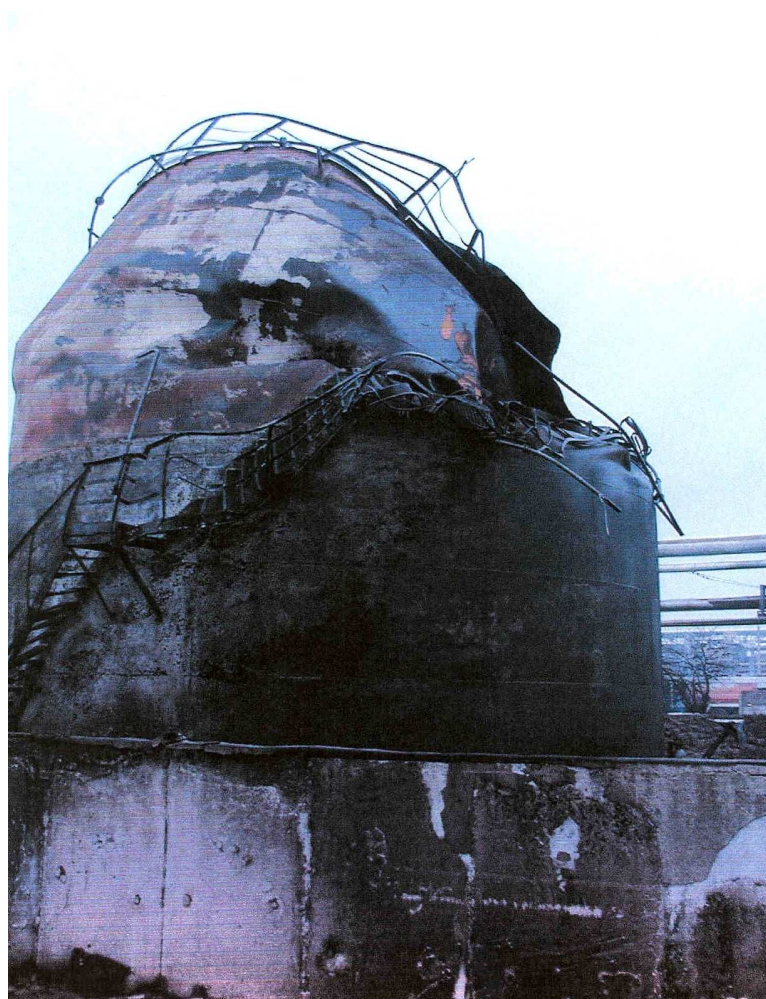
Fot. 1. Pęknięcie rurociągu T-66.



Fot. 2. Zniszczenie rurociągu T-115 wskutek wzrostu ciśnienia wewnątrz rurociągu.



Fot. 3. Widok muldy po awarii.



Fot. 4. Deformacja zbiornika ZM1.



Fot. 5. Deformacja zbiornika ZM2, widoczne oderwanie od fundamentów i przemieszczenie na zewnątrz ściany betonowej.



Fot. 6. Deformacja zbiornika ZM3 po wybuchu z wyraźnym przemieszczeniem od fundamentów.



Fot. 7. Deformacja zbiornika ZM3.



Fot. 8. Zbiorniki ZM1, ZM2 i ZM3 po wybuchu.

Literatura

1. Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Polityki Społecznej w sprawie wymagań, jakim powinien odpowiadać raporty o bezpieczeństwie zakładu o dużym ryzyku. Dz. U. 104, poz. 970, 2003.
2. Kontrola Głównych Zagrożeń Przemysłowych. Poradnik. Międzynarodowa Organizacja Pracy, Genewa 1993.
3. Guidelines for Chemical Process Quantitative Risk Analysis, CCPS. New York, 1989.

4. Guidelines for Use of Vapor Cloud Dispersion Models, Second Ed., CCPS, New York, 1996.
5. D.W. Johnson, J.D. Marx: Journal of Haz. Mat. 104 (2003), 51.
6. E. Bruynnson, M. Andries: Journal Applied Fire Science, 5, 1995-1996,285
7. CCPS. Data compilation tables of properties of pure compounds. New York, 1985.
8. B.J. Wiekema: Journal of Haz. Mat.,1984, 8, 195.
9. B. J. Wiekema: Vapor Cloud explosion, in methods for calculation of the physical effects of dangerous materials: liquids and gases, The Yellow Book.
10. Guidelines for evaluating the characteristics of vapor cloud explosions, flash fires and bleve's, CCPS, New York, 1994.
11. Van den Berg: Journal of Haz. Mat. 1985, 121.
12. M. Pofit-Szczepańska, W Piórczyński: Obliczanie parametrów wybuchu i pożarów w czasie katastrof i awarii, SGSP, Warszawa, 1998.
13. Prawo Ochrony Środowiska, Dz. U. 62, poz. 627, 2001, zmiany Dz. U 190, poz. 1865, 2003.
14. Rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie rodzajów i ilości substancji niebezpiecznych, których znajdowanie się w zakładzie decydujące o zaliczeniu go do zakładu o zwiększonym ryzyku albo o dużym ryzyku wystąpienia awarii przemysłowej, Dz. U. 58, poz. 539, 2002.
15. Rozporządzenie ministra Gospodarki i polityki Społecznej w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać plany operacyjno-ratownicze, Dz. U. 131, poz. 1219, 2003.
16. M. Pofit-Szczepańska: „Some problems in an assessment of fire and an explosion during the multi-component mixture unknown composition fire lease „Prism Seminar”
17. Tatranskie Matliare Slowacja, 27-28.05.2004. – Materiały Konferencyjne, M. Pofit-Szczepańska, J. Chodorowski, A. Mizerski, M. Sobolewski: Ekspertyza dotycząca przyczyn pożaru i wybuchu w awarii, SGSP, 2004.