

prof. dr hab. **Melania POFIT - SZCZEPAŃSKA**
kpt. mgr inż. **Małgorzata MAJDER - ŁOPATKA**
kpt. mgr inż. **Zdzisław SALAMONOWICZ**

ANALIZA TWORZENIA SIĘ ZAGROŻEŃ POŻAROWO- WYBUCHOWYCH NA INSTALACJACH PRZEROBU ROPY NAFTOWEJ, W WYNIKU SAMOZAPALENIA SIĘ PIROSIARCZKÓW /cz 1/

Streszczenie

W artykule opisano mechanizm tworzenia się i samonagrzewania (samozapalenia) pirosiarczków w instalacjach przerobu ropy naftowej. Zanalizowano własności pożarowe i wybuchowe siarczków organicznych i nieorganicznych i ich wpływ na powstanie pożaru.

Summary

In the context of the relationship between the selfignition of pyrosulfides and the fire in the petroleum installation, the fire scientific problems are discussed. Some comments are made about the mechanism of the generation of the layers of pyrosulfides in the installation and the differences to spontaneous ignition between organic and inorganic sulfides.

1. Wprowadzenie w temat pracy

Jest faktem znanym i opisanym w literaturze przedmiotu [1,2,3], że ropa naftowa zawiera różne typy siarki lub jej związki w postaci tzw. siarki aktywnej jak i nieaktywnej. Przez siarkę aktywną rozumie się siarkę lub jej związki, które reagują z metalami. Najczęściej zjawisko występowania siarki aktywnej ma miejsce w procesach przerobu ropy naftowej, w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym. Ropa naftowa może zawierać od 0,5% nawet do powyżej 5% siarki w postaci związków. Związki te tworzą osady korozyjne na powierzchniach stali węglowej, w wyniku tzw. korozji siarczkowej /kwaśnej/. Najczęściej powstaje ona na wymiennikach ciepła, kolumnach destylacyjnych, zbiornikach, na przyłączach rurociągów do aparatury, na rurociągach transportujących paliwo - w czasie

termicznego krakingu, reformingu i innych instalacjach rafineryjnych, w procesach technologicznych, gdzie ma miejsce ogrzewanie mediów, powyżej $t=250^{\circ}\text{C}$ [4].

Osady korozyjne powstałe w instalacjach w wyniku korozji siarczkowej, generują bardzo niebezpieczne procesy samonagrzewania się tych osadów, które w pewnych warunkach mogą doprowadzić do pożarów i wybuchów par paliw ropopochodnych. Osady korozyjne w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym powstające w wyniku oddziaływania tzw. siarki aktywnej na powierzchnię stali węglowych, na ogół zawierają siarkę wolną /elementarną/ i siarkowodór, niskocząsteczkowe tioalkohole, merkaptany i inne związki, najczęściej siarczany żelaza. Siarka aktywna oddziałuje na aparaturę w różny sposób zależnie m.in.: od temperatury, w której prowadzi się dany proces, szybkości wytrącania się wewnątrz instalacji i reagowania z powierzchniami stalowymi.

Bardzo wczesne, bo już w latach 20 XX w. rozpoznanie negatywnego oddziaływania siarki i jej związków na własności paliw, wynikało z tworzenia się w czasie przerobu ropy, związków o własnościach piroforycznych tzn. posiadających zdolność samorzutnego samonagrzewania się w środowisku utleniającym. Badanie zdolności do samonagrzewania się piroforycznych osadów siarczkowych, tworzących się w wyniku przerobu ropy naftowej, jest przedmiotem badań wielu placówek naukowo-badawczych. Kuo i Colman [5] opracowali, jako pierwsi matematyczny model osadzania się fazy stałej na porowatym medium i wpływ tworzącego się osadu na szybkość przepływu paliwa. W modelu założono, że siarka elementarna, jako składnik ropy, wytrąca się z roztworu, jako wynik zmniejszania się ciśnienia w instalacji /zbiorniku/. Wyniki ich badań pokazały, że szybkie osadzanie się siarki na wewnętrznej powierzchni aparatury, zachodzi szczególnie w miejscach, występowania obniżonego ciśnienia. Hayne [6] zanalizował wyniki eksploatacji więcej niż 100 różnych instalacji produkcyjnych przerobu ropy, zwracając uwagę na szybkość osadzania się siarki i tworzenia się osadów korozyjnych. Stwierdził wpływ temperatury na szybkość tworzenia się osadów. Im wyższa temperatura produkcji, tym szybkość powstawania siarczków była większa. Hayne [6] w swoich badaniach potwierdził, że dużą rolę w procesie tworzenia się siarczków odgrywa zawartość siarkowodoru H_2S w ropie. Zawartość H_2S w ropie w jego eksperymentach zmieniała się od 0,5% a w osadach siarczkowych nawet do 54%. Ali Awadly i inni [7] badali dystrybucję różnych typów siarki, w destylatach z ropy naftowej, pochodzącej z Arabii Saudyjskiej. Biorąc pod uwagę szybkość tworzenia się siarczków, w instalacjach istotnym wnioskiem z ich badań było stwierdzenie, że osady siarczkowe zawierały od 50 do 64% całkowitej zawartości siarki w ropie. Dodatkowo stwierdzili, że ropy pochodzące ze Środkowego i Bliskiego Wschodu zawierają średnio od 1-3% siarki elementarnej. Ali Awadly

i inni [7] przeprowadzili eksperymenty mające na celu wyjaśnienie sposobu osadzania się siarki na powierzchniach stalowych. Przepuszczając przez rurociąg ropę z różnymi szybkościami, w różnych okresach czasu, stwierdzili zmniejszanie się szybkości przepływu a paliw, z powodu osadzania się siarki podczas początkowego okresu przepływu a następnie w drugiej fazie przepływu stałą szybkość osadzania się siarki na powierzchniach aparatury.

Badane mechanizmu tworzenia się osadów siarczkowych na wewnętrznych powierzchniach aparatury i instalacji przerobu ropy naftowej badali Zettler i inni [2], Zhao [8], Demidow [9], Abdurakimow i inni [10].

O ile mechanizm tworzenia się siarczkowych warstw korozyjnych na instalacjach chemicznych został już teoretycznie rozpracowany, o tyle proces samonagrzewania się siarczków żelaza, prowadzący do ich samozapalenia, do chwili obecnej nie jest jednoznacznie poznany i opisany. W literaturze przedmiotu analizowane są różne przypadki związane z pożarami i wybuchami w rafineriach, których przyczyną było samozapalenie się osadów siarczkowych i w ich następstwie zapalenia się paliw.

Wszystkie opisane w literaturze przypadki pożarów instalacji lub aparatury powstałe w wyniku samonagrzewania się siarczków miały miejsce, podczas wstrzymania produkcji /wyłączenia/, kiedy aparatura, rurociągi były otwarte w celach remontowych dla kontroli ich stanu i konserwacji.

Dopływ powietrza do resztek paliw znajdujących się w przygotowanej do konserwacji instalacji /zbiorników/ powodował szybkie utlenianie się istniejących osadów siarczkowych, ich rozżarzenie się lub tworzenie płomieniowych źródeł ciepła powodujących zapłon par lub gazów paliw.

2. Mechanizm samozapalenia się siarczków

2.1. Sorpcja tlenu na siarczkach żelaza

Sorpcja tlenu jest głównym procesem rozpoczynającym utlenianie się siarczków i generację efektów egzotermicznych. O ile sorpcja tlenu na różnych powierzchniach materiałów stałych jest przede wszystkim funkcją temperatury środowiska, w którym ma miejsce wyżej wymieniony proces oraz stopnia rozwinięcia powierzchni międzyfazowej, „ciało stałe - gaz”, o tyle w przypadku siarczków żelaza, najistotniejszym czynnikiem wpływającym na szybkość sorpcji tlenu na siarczkach i ich zdolności do samonagrzewania się, jest obecność wilgoci w powietrzu. W powietrzu całkowicie suchym i przy małym zwilgoceniu samych siarczków, sorpcja tlenu na powierzchni siarczków, w ogóle nie ma miejsca. W bardzo wilgotnym powietrzu, w temperaturze pokojowej, siarczki żelaza ulegają hydratacji a następnie w wyniku jej zaistnienia, następuje rozpuszczenie tworzących się

produktów utleniania siarczków. Produkty utleniania, głównie Fe_3O_4 tworzą warstwę izolacyjną na powierzchni siarczków, uniemożliwiającą przenikanie tlenu i pary wodnej z powietrza do siarczku. Oznacza to, że na szybkość sorpcji tlenu przez siarczki w temperaturze pokojowej, wpływa zarówno stopień pasywności siarczku, dostęp tlenu jak i zawartość wilgoci w powietrzu.

Eksperymenty przeprowadzone przez zespół Okuniew [1], Fiałko [12] pokazały, że przy małych stężeniach pary wodnej w powietrzu, ma miejsce bądź spowolnienie sorpcji tlenu na powierzchni siarczków, w wyniku wykorzystania części pary na hydratację produktów utleniania lub też wysychanie siarczków zazwyczaj w podwyższonych temperaturach. Przy wyższej zawartości pary wodnej w powietrzu szybkość sorpcji tlenu wzrasta.

Szybkość sorpcji tlenu na powierzchniach siarczków nie jest stała nawet w stałej temperaturze i stałym stężeniu tlenu w powietrzu. Fakt ten potwierdzony został przez wyniki badań eksperymentalnych [Wiesiełowski i inni 1964]. Większość uzyskanych danych doświadczalnych wskazuje, że początkowa szybkość sorpcji tlenu z powietrza maleje w czasie a następnie osiąga wartość stałą. Zakładając, że czas badań szybkości sorpcji na siarczkach wynosił 100 godzin /ten okres jest najczęściej wykorzystywany w badaniach eksperymentalnych szybkości sorpcji tlenu z powietrza np.: na siarczkach przez różnych badaczy/, uzyskuje się stałą szybkość sorpcji z dobrą powtarzalnością wyników eksperymentalnych.

Zmiana szybkości sorpcji tlenu na siarczkach żelaza, wynika również ze zmiany stanu powierzchni siarczków w czasie utleniania. Warstwy stykające się z powietrzem jak wspomniano, tworzą na powierzchni warstwę tlenku, podczas gdy głębiej położone są w stanie nieutlenionym. Dyfuzję tlenu z powietrza do głębiej położonych warstw przyspiesza szybkość hydratacji, powstałych na powierzchni tlenków. Jednak szybkość hydratacji jest znacznie mniejsza w porównaniu z szybkością utleniania.

Niekiedy w badaniach eksperymentalnych, obserwowano bardziej złożony mechanizm, zmiany szybkości sorpcji tlenu [14]. Po początkowym okresie wzrostu a następnie pewnej stabilizacji tej szybkości, obserwuje się jej znaczny wzrost, utrzymujący się w dłuższym okresie czasu. Ten wtórny wzrost szybkości sorpcji może osiągnąć wartość dwukrotnie większą od pierwotnie obserwowanej sorpcji tlenu na siarczkach a następnie stabilizuje się na wysokim poziomie. Jak zanalizowano zmiana ta spowodowana jest przyspieszeniem szybkości hydratacji produktów utleniania, w wyniku zmiany składu tworzącej się cienkiej pianki tzw. filmu na powierzchni siarczku, szczególnie pirytu, tzn.: siarko-siarczku żelaza FeS_2 . W ten sposób na kinetykę sorpcji tlenu, nakłada się kinetyka hydratacji i kinetyka rozpuszczenia produktów utleniania na reagującej powierzchni. Jest to

teoretycznie proces bardzo skomplikowany.

Szybkość sorpcji tlenu na siarczku żelaza jest również funkcją temperatury. Eksperymentalne badania [14] pokazały, że w temperaturze 0°C, szybkość sorpcji tlenu przez siarczki jest równa „zero”, z powodu bardzo małej szybkości hydratacji produktów utleniania. Badania prowadzone przez różne ośrodki badawcze, mające na celu wyjaśnienie mechanizmu kinetyki sorpcji tlenu przez siarczki żelaza [15, 16, 17, 18] umożliwiły sformułowanie następujących wniosków:

1. Podczas utleniania siarczków tlenem z powietrza, powstają stałe produkty utleniania; z pirytu głównie hematyt Fe_2O_3 a w fazie gazowej SO_2 /który ulega dalszemu utlenieniu/.
2. Im większa powierzchnia właściwa zetknięcia się siarczku z powietrzem, tym szybkość sorpcji wzrasta.
3. Na szybkość sorpcji tlenu ma wpływ ciężar właściwy siarczku. Im mniejszy ciężar właściwy $/3,8\text{g}/\text{cm}^3/$, tym szybkość sorpcji wzrasta, w porównaniu do siarczków o wyższym ciężarze właściwym $/5,0\text{g}/\text{cm}^3/$.
4. Ze wszystkich badanych siarczków $/\text{FeS}, \text{FeS}_2, \text{Fe}_{1-x}\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3/$, największą zdolność sorpcyjną tlenu, posiadał piryt FeS_2 .

2.2. Podstawy teoretyczne procesu samozapalenia się pirosiarczków /dane podstawowe/

Proces samozapalenia materiałów stałych, jest procesem złożonym, zależnym od procesów chemicznych, zachodzących w danym materiale jak i też od warunków fizycznych, w których znajduje się materiał. Samozapalenie jest zawsze poprzedzone samonagrzewaniem, którego szybkość opisać można bilansem cieplnym między ilością ciepła akumulowanego w materiale a ilością ciepła traconego (odprowadzanego z materiału do otoczenia).

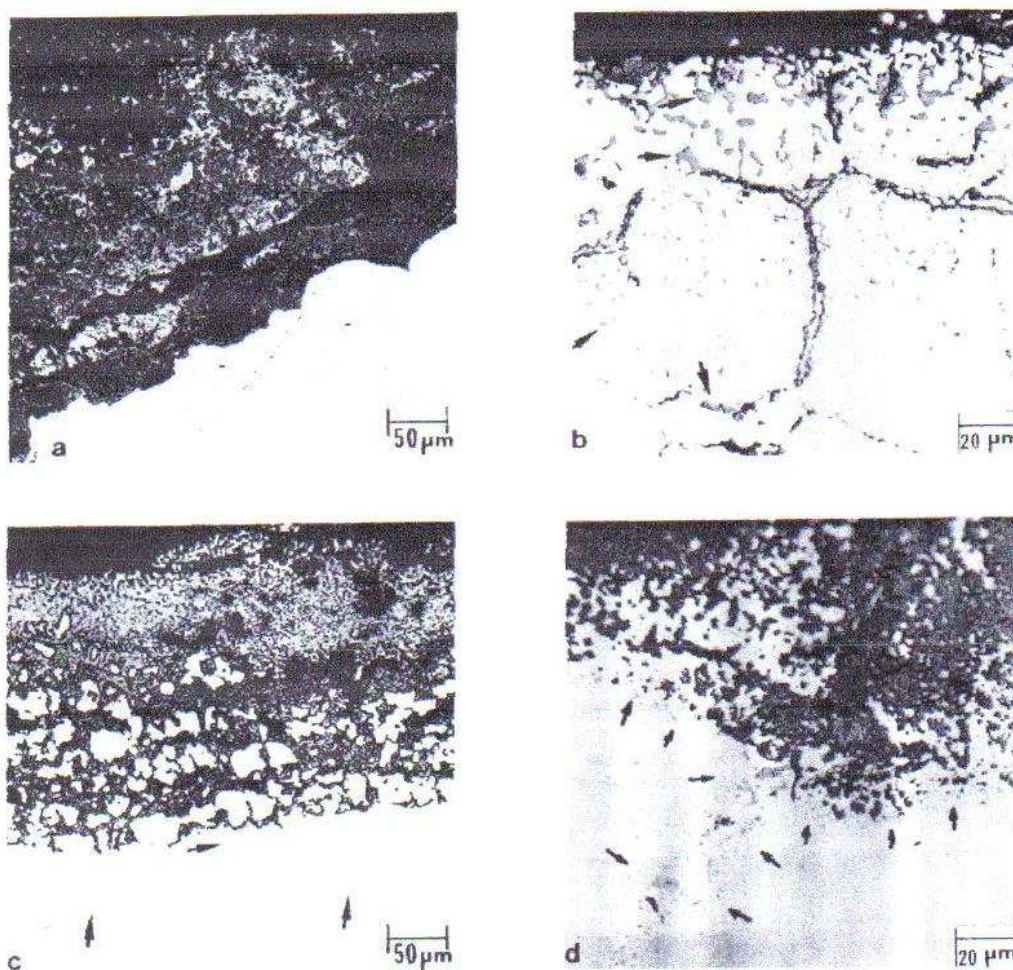
Oznacza to, że o procesie samonagrzewania decydują warunki wymiany ciepła. Jeśli ilość ciepła w materiale przewyższy ilość ciepła odprowadzanego z materiału do otoczenia, powstają warunki do samonagrzewania materiału. Chemiczne przemiany materiałowe, np.: rozkład termiczny, utlenianie, sorpcja tlenu, itp., są jednymi z czynników, które powodują zamianę energii chemicznej w energię cieplną. Ilościowe określenie czynników wpływających na samonagrzewanie się substancji, opiera się na wykorzystaniu prawa zachowania energii, które w opisie jakościowym procesu samonagrzewania ma formę bilansu cieplnego:

Generacja ciepła = ogrzewanie się materiału /siarczku/ + odprowadzenie ciepła przez

powietrze + strata ciepła z materiału do otoczenia na drodze przewodnictwa cieplnego + inna postać strat ciepła.

Straty ciepła - ujemna strona bilansu cieplnego = siarczek tracić ciepło bądź w wyniku jego odprowadzenia do otoczenia na drodze przewodnictwa cieplnego bądź też, co często ma miejsce, w wyniku odparowania wilgoci.

Na fot. 1-4 przedstawiono wyniki badań mikrostruktury siarczkowych warstw korozyjnych mikroskopem elektronowym (powiększenie 1×1500) [19].



Ryc. 1. Fotografie z mikroskopu elektronowego różnego typu siarczków żelaza, tworzących się na stalach technicznych.

Strzałki wskazują fazy tworzenia się siarczków na wewnętrznych powierzchniach instalacji. Widać wyraźną zmianę struktury siarczków w czasie.

Mechanizm samonagrzewania się siarczków i zdolność samozapalenia się materiałów palnych od siarczków był i jest przedmiotem badań wielu badacz [20, 21, 22, 23].

Ogólnie proces samonagrzewania się siarczków składa się z następujących faz:

- sorpcja tlenu przez siarczek,
- utlenianie się siarczków,
- samonagrzewanie się siarczków,
- samozapalenie.

Mechanizm tworzenia się siarczków żelaza w temperaturze normalnej w obecności powietrza przypuszczalnie zachodzi w następujący sposób [24]:

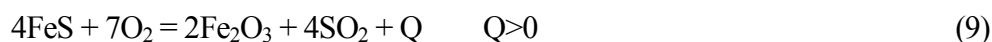
W instalacjach chemicznych często ma miejsce kondensacja pary na wewnętrznych powierzchniach instalacji. Powstała warstewka wody składa się z cienkiej pianki z jonami żelaza. Jony te z wodą tworzą zasadę żelaza (Fe^{+2}) wg. reakcji:



Powstały $\text{Fe}(\text{OH})_2$ szybko utlenia się w powietrzu do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ i reagując z siarkowodorem tworzy siarczki żelaza:



Jeśli powstały siarczek żelaza (Fe^{+2}) zetknie się z powietrzem, np.: w wyniku awarii, następuje szybkie utlenienie FeS :



Tworzenie się w czasie reakcji (9) białej mgły jest spowodowane tworzeniem się dwutlenku siarki (SO_2) i jego kondensacją w atmosferze.

Na szybkość tworzenia się piroforycznych osadów siarczkowych mają wpływ różne czynniki:

1. szybkość przepływu ropy

2. początkowe stężenie siarki w ropie
3. spoistość siarczkowej warstwy, wpływająca na jej przepuszczalność i szybkość osadzania się wolnej siarki na powierzchniach instalacji.

Wpływ szybkości przepływu ropy na szybkość tworzenia się piroforycznych osadów siarczkowych badali Shield [25] i inni. W badaniach stosowano cztery szybkości przepływu ropy: 0,5, 1,0, 1,5 i 2,0 cm³/min oraz dwa typy ropy zawierającej 0,78% i 1,76% siarki.

Analiza wyników wskazuje, że przy wyższych szybkościach przepływu ropy, powyżej 1 cm³/min, nie tylko następuje wzrost grubości tworzącego się osadu siarczków, ale również wzrasta ich szybkość tworzenia się w porównaniu z niższymi szybkościami. Również wzrost stężenia siarki i większa przepuszczalność warstwy, powoduje wzrost szybkości tworzenia się osadów piroforycznych i wzrost szybkości ich utlenienia.

3. Właściwości fizykochemiczne i pożarowe pirosiarczków tworzących się w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym.

Zagrożenie pożarowe i wybuchowe stwarzane przez pirosiarczki w praktyce przemysłowej, w przeważającej ilości analizowanych wypadków, wynikają z dwóch przyczyn:

1. Zagrożeń występujących w instalacjach przerobu ropy naftowej i jej magazynowania.
2. Zagrożeń powstałych w wyniku samozapalenia się wybuchów pyłów węgla niskoenergetycznych, w których zasadniczą rolę tworzenia się tego typu zagrożeń grają siarczki żelaza.

Istnieje jednak zasadnicza różnica w przebiegu ww. zagrożeń. W instalacjach przerobu ropy naftowej zagrożenie stwarzane przez pirosiarczki wynika przede wszystkim z ich roli, jaką spełniają, jako samorzutnie tworzące się inicjatory zapalenia par przerabianych paliw. Drugorzędną sprawą, w analizie tych zagrożeń pożarowych jest fakt, że w pewnych warunkach, przykładowo w postaci odpadów poremontowych z instalacji, wymienników ciepła, itp., stać się mogą nie tylko źródłem ciepła, ale i długotrwale spalającym się materiałem palnym.

Natomiast w przemyśle węglowym zarówno zagrożenia pożarowe jak i przede wszystkim wybuchowe pyłami węglowymi wynikają z faktu spalania się i wybuchu samego pyłu węglowego. Oznacza to, że siarczki żelaza w pyłe węglowym „pełnią funkcje” przede wszystkim źródła ciepła dla pyłu węglowego jako i materiału palnego. Ponieważ problem samozapalenia się pyłów węglowych jest rozpracowany już od przeszło stu lat, najczęściej zagadnienia samozapalenia się i samonagrzewania się siarczków odnosi się do mechanizmu samonagrzewania się siarczków żelaza istniejących w węglu lub, innych rudach [26, 27, 28, 29, 30]. Zgodnie z U.S. Bureau of

Mines [30], niezależnie od warunków, w których powstają lub występują siarczki, własności piroforyczne siarczków są wewnętrzną, autonomiczną własnością każdego siarczku metalu.

W ropie naftowej zawsze występują zarówno zanieczyszczenia metaliczne jak i niemetaliczne. Z pierwszych najczęściej są to metale: magnez, bar, arsen, miedź, żelazo, aluminium, nikiel, cynk, wanad, z niemetalicznych: siarka, chlor. Różnica we właściwościach ropy, które w konsekwencji wpływają na jej zdolności korozyjne i pośrednio na tworzenie się warstw korozyjnych i ich zdolność do samonagrzewania wynika z wielu powodów. Najistotniejszym jest ilościowy stosunek poszczególnych zanieczyszczeń w ropie i typ podłoża, na którym one osadzają się, z którymi wchodzi w reakcje tworząc siarczki różnego typu, mające zdolność do wysokoenergetycznej termooksydacji. Wskutek różnego typu procesów naturalnych, mających miejsce w procesie powstawania ropy, w ropie występują zarówno zanieczyszczenia organiczne /w większości palne/ jak i nieorganiczne /metale i niemetale/. Podstawowe własności fizykochemiczne i pożarowe organicznych zanieczyszczeń ropy podano w tabeli 1.

Tabela 1

Własności fizykochemiczne i pożarowe różnych organicznych związków siarki występujących w ropie (National Fire Codes Vol. I, 2003, NFPA, Boston, USA; Fire and Technology: Chemistry and Combustion, NFPA, Chicago 1999, Aldrich „Informacje o substancjach chemicznych”, Wyd. Sigma-Aldrich Sp.z.o.o, Poznań, 2000, „Manual of Hazardous Chemical Reactions” NFPA, Boston, 1968).

Nazwa związku	Temp. zapłonu [°C]	Temp. samozapłonu [°C]	Temp. wrzenia [°C]	Granice wybuchowości [%]		Gęstość względem powietrza	Rozpuszczalność w wodzie
				DGW	GGW		
TIOLE							
Merkaptan metylu CH ₃ SH	-20	+115	+44	3,9	21,8	U	rozpuszcza się
Merkaptan etylu C ₂ H ₅ SH	-5	+165	+65	4,1	19,2	2,1	rozpuszcza się
Merkaptan propylu C ₃ H ₇ SH	+6	+205	+105	7,3	17,8	2,5	nie rozpuszcza się
Merkaptan butylu C ₄ H ₉ SH	+18	+240	+129	12,1	16,3	3,0	nie rozpuszcza się
SIARCZKI ORGANICZNE							
Siarczek dwumetylowy (CH ₃) ₂ S	-22	+205	-60	2,2	19,7	2,1	nie rozpuszcza się
Siarczek dwuetylowy (C ₂ H ₅) ₂ S	-13	+310	-	2,8	17,3	2,9	nie rozpuszcza się
Siarczek dwupropylowy (C ₂ H ₇) ₂ S	-3	+326	-	2,9	17,6	3,3	nie rozpuszcza się
ZWIĄZKI TIOFENU							
Tiofen C ₄ H ₄ S	-9	+395	+84	-	-	2,9	nie rozpuszcza się
Benzotiofen C ₆ H ₅ C ₄ H ₃ S	-1	+405	-	-	-	-	-
DWUSIARCZKI							
Dwusiarczek węgla CS ₂	-30	+105	+46	1,3	44,0	2,2	nie rozpuszcza się
Dwusiarczek propylu	-17	+90	-	-	-	-	nie rozpuszcza się
Dwusiarczek butylu	-23	+95	-	-	-	-	nie rozpuszcza się
Siarkowodór	-	+240	-	4,3	45,0	1,2	rozpuszcza się

Podane w tablicy 1 typy połączeń organicznych, istniejących w ropie są to typowe zanieczyszczenia w ropie, występujące nawet w lekkich ropach naftowych. Stężenie poszczególnych związków zależy od wielu czynników, wśród których zawartość siarki w ropie gra główną rolę. Cozzari i inni podają, że gdyby przyjąć, że w danej ropie naftowej całkowita zawartość siarki wynosi 1323 $\mu\text{g/g}$ ropy, to łączna ilość siarki w tworzącym się piroforycznym osadzie siarczkowym przekracza 30% 1145 $\mu\text{g/g}$ merkaptanów, 292,8 ng/g siarczków i 39,2 $\mu\text{g/g}$ dwusiarczków/.

Badania [31] potwierdziły wcześniejsze doniesienia, że siarczki metali, tworzą wszystkie zanieczyszczenia metaliczne zawarte w ropie, z tym, że zagrożenie związkami piroforycznymi powstaje tylko ze związków siarki z metalami nierozpuszczalnymi w wodzie.

Najczęściej ze względu na typ podłoża, na którym osadza się i wchodzi w reakcję siarka i siarkowodor powstają siarczki żelaza typu FeS /siarczek żelaza(Fe^{+2}), FeS_2 /piryt-siarkosiarczek żelaza/ oraz Fe_{1-x}S gdzie $x=0,0-0,07$ tzn. siarczki o zmiennym stosunku siarki do żelaza tzw. pirotyty.

Inne typy siarczków, które mogą występować w warstwach osadowych to: Na_2S , K_2S , Sb_2S_5 , As_2S_3 , MoS_2 , SnS .

Z tym, że w powstawaniu zagrożeń piroforycznych wewnątrz aparatury i instalacji spełniają one rolę drugorzędą w stosunku do siarczków żelaza. Natomiast jak podaje Chervin i inni [32], źle składowane odpady po remontach mają zdolność do samonagrzewania się poszczególnych siarczków metali, określoną czasami indukcji, wskazuje, że o szybkości samonagrzewania się i samozapalenia decyduje:

- typ siarczku,
- typ metalu tworzącego siarczki,
- porowatość warstwy siarczku,
- zdolności absorpcyjne siarczku.

Najbardziej niebezpieczne pożarowo, są seskwisiarczki o ogólnym wzorze Me_2S_3 (gdzie Me-metal ciężki). Wszystkie seskwisiarczki metali występujące w ropie tworzące się w siarczkowym osadzie, mają zdolność do samonagrzewania się i samozapalenia, ze względu na ich bardzo niskie temperatury samozapłonu rzędu 70-80°C i krótkie czasy indukcji. Seskwisiarczki mają okres indukcji $\approx 5\text{s}$. Również seskwisiarczek molibdenu Mo_2S_3 samozapala się po krótkim kilkusekundowym czasie indukcji. Natomiast Mo_2S_3 dwusiarczek molibdenu, nie ma tak silnych własności samonagrzewających się. Początkowa wartość temperatury, w której zaczyna się samorzutny proces samonagrzewania MoS_2 jest równa \approx

200°C.

W tej temperaturze egzotermiczność reakcji powoduje już samorzutny wzrost temperatury tego dwusiarczku do 350°C, rozpoczynając proces żarzenia się powierzchni. Silne własności piroforyczne ma seskwisiarczek wanadu V_2S_3 , który samozapala się w temp. 0°C. Wanad występujący w ropie naftowej i w siarczkowych osadach piroforycznych spełnia istotną rolę w mechanizmie samozapalenia par paliw. Jak wyjaśniono wcześniej, zaproponowany przez Dunin'a i Mintz'a [33] mechanizm samozapalenia się siarczków polega m.in.: na odparowaniu siarki z siarczku, spalanie się płomieniowe siarki, tworzenie się dwutlenku siarki $/SO_2/$. Dalsze badania], potwierdzone przez Amyotte'a i innych [34], pokazały, że wanad jest promotorem przejścia SO_2 do SO_3 . W czasie przemian prowadzących do tworzenia się siarczków i zmiany środowiska z redukującego na utleniające, siarczek wanadu przyspiesza samonagrzewanie siarczków żelaza, ponieważ ciepło reakcji utleniania SO_2 do SO_3 wynosi 99 kJ/mol reagującego SO_2 .

Również bardzo niebezpieczne pożarowe są dwusiarczki. Najbardziej niebezpieczny piryt FeS_2 swoje zdolności do samozapalenia „zawdzięcza” strukturze molekularnej. W FeS_2 siarko-siarczku żelaza jeden atom siarki $/S/$ nie jest związany chemicznie z żelazem, ale ma postać tzw. siarki koloidalnej o dużej zdolności absorpcyjnej tlenu z powietrza, co w wyniku daje efekt egzo- i wzrost temperatury do wartości, w której zaczyna się emisja światła z jego powierzchni lub spalanie płomieniowe siarki. Badania wykazały, że skład tworzących się w procesie przerobu ropy siarczków żelaza jest zmienny i nie są one jednorodnymi strukturalnie siarczkami żelaza. Przykładowo stwierdził on, że w składzie pirytu $/FeS_2/$ są następujące pierwiastki: Fe-46%, S-48%, $Ti \ll 10ppm$, $Cd \ll 10ppm$, $Hg \ll 5ppm$, $As \ll 3ppm$.

Wyniki wskazują jednak na brak wpływu ww. zanieczyszczeń pirytu na jego zdolności do samozapalenia.

Siarczki sodu $/Na_2S/$, potasu $/K_2S/$ są rozpuszczalne w wodzie. Jako wymywalne nie występują w osadach siarczkowych tworzących się wewnątrz aparatury i instalacji.

Obserwacje w warunkach przemysłowych pokazały jednocześnie, że raz zapalony siarczek, spala się aż do całkowitego spalania.

Z badań Essengigh'a [35], wynika że piroforyczne osady siarczkowe mają następujące temperatury samozapłonu: FeS_2 /piryt/ 350-365°C, FeS /siarczek żelaza/ 520-530°C, $Fe_{1-x}S$ /pirotyty/ 550-560°C. Piryty mają również najkrótsze czasy indukcji i największą szybkość spalania.

Zdolność do wybuchu mają tylko siarczki żelaza w stanie rozdrobnionym, czyli pyły siarczków. W warunkach pracy instalacji czy aparatury jest jednak mało prawdopodobne, aby powstało wewnątrz instalacji zagrożenie wybuchem pyłu siarczkowego. Chociaż literatura opisuje

następujące zdarzenie: w czasie remontu jednego z wymienników ciepła zdejmowano mechanicznie osad korozyjny, z wewnętrznej powierzchni wymiennika ciepła. Jeden z robotników, nieostrożnie rzucił część wymiennika na asfalt, co spowodowało, że osad uległ prawie całkowitemu zniszczeniu /pokruszeniu/, a powstały pył osadu zmieszany z powietrzem uległ wybuchowi [12].

Podobny wypadek zaobserwował Dunn [15]. Zsyntetyzował on siarczki żelaza o różnym stosunku Fe : S, rozdrobnił i stwierdził, że w obecności punktowych bodźców energetycznych ulegają one wybuchowi w mieszaninie z powietrzem. Podane w literaturze dane dotyczące wybuchów pyłu siarczków żelaza otrzymane z piroforycznych warstw siarczkowych urządzeń i instalacji są bardzo rozbieżne. I tak w raporcie końcowym „Technical Working Group for Sulphur” Unii Europejskiej [1999] podano, że dla frakcji pyłu FeS₂ o średnicy cząsteczki pyłu mniejszej niż 180 μm, dolna granica wybuchowości /DGW/ jest równa 200 g/m³, przy czym efekt energetyczny wybuchu jest mały i wynosi 20% energii uwalnianej podczas wybuchu pyłu węglowego o tym samym stopniu dyspersji i tej samej wilgotności.

Natomiast w pracy Mintz'a [30] podano, że DGW jest znacznie wyższa i wynosi 1500 g/m³.

W publikacji nie podano ani stopnia dyspersji ani wilgotności pyłu. Szybkość narastania ciśnienia w czasie wybuchu pyłu siarczków żelaza jest zmienna: od 20 bar/s do 78 bar/s, przy $p_{\max} = 2-3$ bar/s (Bureau of Mines USA).

Trzeba jednak podkreślić, że wybuchy pyłów siarczków żelaza, to nie jest fundamentalna własność pyłów siarczkowych, ale praktyczna informacja, umożliwiająca przeprowadzenie analizy porównawczej parametrów wybuchowości w stosunku do parametrów wybuchowości innych mieszanin pyłowo-powietrznych lub mieszanin homogenicznych.

Analizując podane wyżej wartości można stwierdzić, że skutki ewentualnych wybuchów pyłów siarczków metali w porównaniu z wybuchami innych pyłów nie są groźne. Tym nie mniej warto w tym miejscu zwrócić uwagę, że elementy budynku /np.: ściana o grubości 32 cm, z pełnej cegły/ ulega całkowitemu zniszczeniu przy nadciśnieniu rzędu $p=0,35-04$ bar. Zresztą zagrożenie wybuchem, które może powstać i powstaje w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym w wyniku osadzania się piroforycznych warstw siarczkowych wynika nie z wybuchów pirosiarczków, ale z możliwości wybuchów par paliw w obecności źródeł ciepła takich jak żarzące się lub spalające się płomieniowo siarczki metali, szczególnie siarczki żelaza (Fe⁺²).

Literatura

1. J. R. Divine i inni: Corrosion of carbon steel in oxidizing solutions, Proc. (Int) Corrosion Forum, 1981.
2. H. U. Zettler i inni, Modification of carbon steel surfaces to reduce corrosion fouling in oil and gas industry, Petroleum Science and Technology, 2003, 3-4, 681.
3. M. B. Kemani i inni: The impact of corrosion an oil and gas industry, Baharain, SPE Middle East Oil Show, 1981.
4. S. Bernhardsson: "Resistance of stainless steels laboratory data vs practical experience, Proc. (Int) Corrosion Forum 1986.
5. C. Kuo i P. Colman; Theoretical study of fluid flow accompanied by solid precipitation in porous media, AIChE Journal, 1966, 12, 995.
6. J. Hayne; Sulfur deposition in sour gas, Journal of World Oil, 1983, 08, 35.
7. Ali - Awadly i inni; Experimental and numerical modelling of sulphur plugging. (Int). Petroleum Conference, Abu - Dhabi, Proc. of Conference 1998.
8. Q. Zhao; Chemical Engineering Science 1997, 52-32, 21.
9. J. Demidow; Osnovy garienija wieszczestw, Wyd. MW. N. 1951, Moskwa.
10. J. M. Abdurakimow i inni: Procesy garienija, 1984, Moskwa, Wyd. Wyższa Inżynierska Szkoła Pożarnicza.
11. O. Okuniew, Ł. Popowkina; „Ob usłowiach realizacji rozlicznych reżimów pri okisleni sulfidow, Irudy, 1957, 2, Świerdłowsk.
12. M. Fiałko i inni: „Wpływ oddzielnych faktorów na warunki wosplamienienija i skorost okislenia sulfidow, Trudy, 1958, 4, Świerdłowsk.
13. W. Wiesielowski i inni; Samowozgarianije promyszliennych materiałow, Wyd. Nauka, 1964, Moskwa.
14. W. Wiesielowski i inni; Niskotemperaturnoje okislenije sulfidow, Zbornik „Rudnicznaja Aerologia, 1962, Moskwa.
15. J. Dunn, J. Thermal Analysis, 1991, 37, 1329.
16. J. Barin i inni; „Advances in sulphide smelting", Proc. (Int). Symp., 1983, Vol. 1, 257.
17. N. F. Themelis i inni; Principles of sulphide smelting, Proc. (Int). Symp. 1983.
18. V. Kim "Studies on the rate phenomena in particulate flash reaction system: "Oxidation of metal sulphides", 1987, Columbia University.

19. M. Schulte i inni; Oxidation of Metals, 1999, 51, 112.
20. C. Schmitt, Pyrophoric Materials Handbook, Towson State University, 1996.
21. Department of Energy U S "Primer on Spontaneous Heating and Pyrophoricity", Waszyngton 1994.
22. M. Sobdey 2002; Pyrophoric Iron Fires (www.cheresources.com).
23. H. Rothwell, Corrosion Science, 1989, 29, 1231.
24. P. Li; Fire Safety Journal, 2005, 40, 331.
25. A. Shedin i inni; Petroleum Science and Technology, 2002, 5-6, 507.
26. D. Zhang, Corrosion Science, Protection Technology, 2000, 12, 341.
27. D. Zhang, Combustion Flame, 1993, 475.
28. R. Soundarajan i inni; J. of Hazardous Materials, 1996, 51, 225.
29. C. Saba i inni; J. Chem. Eng. 1995, 73, 211.
30. K. Mintz. i inni; Sulphide dust explosion research in Canada. Proc. of the 23rd (Int) Conference on Safety, US Bureau of Mines, Waszyngton, 1989, 888.
31. S. Lee i inni; Fuel Processing Technology, 200y, 64, 141.
32. S. Chervin i inni; J. Hazardous Materials, 2006, 3, 45.
33. G. Dunn i inni; Thermochemica Acta, 1999, 5, 115.
34. P. Amyotte i inni; J. of Hazardous Materials, 2003, A97, 1.
35. R. Essermigh; Combustion Flame, 1989, 77, 3.
36. Praca naukowo-badawcza "Badanie własności fizykochemicznych i zagrożenia stworzonego przez pirosiarczki, powstające w procesach rafineryjnych i petrochemicznych" M. Pofit-Szczepańska (kierownik pracy), J. Chodorowski, H. Majder-Łapatka, SGSP 2006r.