

1. Analiza wybuchów występujących w przemyśle.

Wprowadzenie:

Badania literaturowe wskazują, że wśród awarii i katastrof, które miały miejsce w okresie ostatnich 30 lat na świecie, na instalacjach chemicznych, awarie i katastrofy w rafineriach i przemyśle chemicznym zajmują pierwsze miejsce [1-5]¹. Przyczyny rozszczelnienia się instalacji i zbiorników mogą być różne. Z analizy wynika, że częstotliwość awarii w przemyśle ropy naftowej wynosi $6,9 \times 10^4$ na zbiornikach w ciągu roku. Podane wartości odnoszą się do badań wykonywanych na 20.000 zbiornikach z różnymi typami paliw o łącznym czasie obserwacji 3×10^5 zbiorniko-lat. Z wyników analizy przyczyn awarii wynika, że 29% awarii powstało w wyniku błędów w nadzorze i konserwacji, 24% awarii spowodowanych zostało zjawiskiem zmęczenia materiałów konstrukcyjnych a 14% korozją. Do przyczyn awarii instalacji i zbiorników należą również - zbyt duże obciążenie masą instalacji czy zbiornika („przeładowanie”), niewłaściwy dobór typu materiału konstrukcyjnego, błędy kontrolne lub też rozerwanie instalacji, zbiornika, czy wyciek przez nieszczelność powstałą jako skutek pożaru czy wybuchu generowanego w środowisku pożarowym „fireball”, bleve, wyrzutu, wykpienia, deflagracji itp.

Termodynamika spalania /wybuchu/ mieszanin wieloskładnikowych powstałych w wyniku przerobu ropy naftowej jest skomplikowana. Np. podczas destylacji w warunkach $p = 1\text{bar}$, w temp. 100°C ropa traci 10% swojej objętości, a w $t = 275^\circ\text{C}$ - 45% objętości. Utajone ciepło parowania poszczególnych frakcji ropy, wraz ze wzrostem temperatury sukcesywnie zmniejsza się od 400 kJ/kg dla lekkich frakcji, do 100 kJ/kg dla ciężkich frakcji. W czasie pożaru paliw ropopochodnych powstaje średnio kilkaset substancji o zróżnicowanych właściwościach palnych, wybuchowych i toksycznych.

Temperatury zapłonu większości paliw ropopochodnych z powodu ich niskich wartości (lekkie frakcje) są poniżej 0°C , a wyższych frakcji temperatury zapłonu zależą od składu jakościowo-ilościowego frakcji. Temperatury samozapłonu mieszczą się w granicach $260\text{--}420^\circ\text{C}$. Oznacza to, że temperatury inicjacji reakcji spalania paliw ropopochodnych uzasadniają ogólnie znaną informację o dużej szybkości tworzenia się zagrożeń pożarowych, w niskoenergetycznym środowisku. Granice wybuchowości pochodnych ropy są wąskie ($0,7\% \approx 9\%$) w porównaniu z innymi palnymi substancjami jednorodnymi lub mieszaninami paliw. Fakt ten, poza poznawczym aspektem, ma duże znaczenie praktyczne. W bezpośredniej atmosferze, otaczającej miejsce wycieku (wypływu) awaryjnego paliwa, zagrożenia wybuchowe nie występują, ze względu na znaczne przekroczenia stężeń paliw równych ich górnym granicom wybuchowości.

Badania przeprowadzone przez [6], wykazały, że kinetyka generacji ciepła w czasie spalania benzyn, ropy czy oleju opałowego nawet w ekspozycjach cieplnych symulujących I fazę pożaru osiąga wartość przekraczającą 1200 kW/m^2 /benzyna/, 900 kW/m^2 /ropa naftowa/, 600 kW/m^2 /olej opałowy/. Przy maksymalnych szybkościach i ilościach wydzielanego ciepła, obciążenia cieplne środowiska pożarowego powstałego jest bardzo duże.

Analiza powstania i rozprzestrzeniania się wybuchów można przeprowadzać w różny sposób, wykorzystując różne metody badań. O ile wybuchy spowodowane awaryjnym uwolnieniem się paliwa jednorodnego daje się opisać stosunkowo dokładne jakościowo-ilościowo o tyle uwolnienie się mieszanin wieloskładnikowych jest bardziej skomplikowane szczególnie przy nieznanym dokładnie składzie uwalnianej mieszaniny.

2. Analiza przebiegu wybuchu

2.1 Na terenie objętym awarią /oddział zrzutów technologicznych – słoów/ znajdowały się trzy zbiorniki zawierające olej (ZM1), frakcje lekkie (ZM2), frakcje ciężkie (ZM3), /Rys. 1./



Fot. 3. Zniszczenie rurociągu T-128 wskutek wzrostu ciśnienia wewnątrz rurociągu /paliwo lekkie/

Zagrożenie pożarowo-wybuchowe na omawianym terenie było bardzo duże z wielu powodów, ale przede wszystkim:

1. przez zrzucanie różnych mediów w ilościach nie zawsze ściśle kontrolowanych
2. w rurociągach poszczególne słoje transportowane były w podwyższonych temperaturach, np.: w T-66 $\approx 50^{\circ}\text{C}$, znacznie wyższych od ich temperatur zapłonu, podwyższonych ciśnieniach $p = 200\text{kP}$, co w długim okresie czasu wywierało niewątpliwie niekorzystny wpływ na materiał konstrukcyjny rurociągów i połączenia spawane.
3. na stosunkowo niewielkiej powierzchni ($F \approx 3500\text{ m}^2 = F_{\text{muldy}} + F_{\text{zbiorników}} + F_{\text{tacy awaryjnej}}$) w dniu awarii było bardzo duże obciążenie masą palną, a fakt, że dwa zbiorniki nie były praktycznie napełnione, stwarzały dodatkowe zagrożenie wybuchem wewnętrznym i dużą podatność na przemieszczenie się i deformację zbiorników pod wpływem oddziaływania fali ciśnienia

3. Obliczenie parametrów wybuchu.

Ze względu na brak danych charakteryzujących układ jakościowo-ilościowy paliw w rurociągach, do oceny przebiegu zdarzenia wykorzystano metodę tzw. substytutu termodynamicznego, w której odnosi się całą charakterystykę wybuchu do substancji o ściśle określonym składzie [8].

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

W praktyce stosuje się trzy metody wyboru substytutu termodynamicznego:

- metoda porównania właściwości mieszaniny i określonego czystego składnika (pary),
- metoda doboru w charakterze wzorca mieszaniny o ściśle określonym składzie jakościowo — ilościowym, jednorodnej substancji ciekłej dla paliw o wyższym ciężarze cząsteczkowym
- wybór w charakterze substytutu frakcji najbliższych składników.

W ekspertyzie wykorzystano w obliczeniach skutków pożaru i wybuchu w charakterze substytutu termodynamicznego analizowanych frakcji słoików n-butan i n-heksan. Jeśli założyć, że w uwolnionej mieszaninie o składzie $C_2 \div C_6$, składniki były w stężeniach równoważnikowych, to dobrym substytutem takiej mieszaniny jest n-butan. Gęstość względna n-butanu w stosunku do powietrza jest równa 2, a gęstość względna mieszaniny $C_2 \div C_6$ - 1,9. Dolna granica wybuchowości butanu jest równa 2,26 % obj., dolna granica wybuchowości mieszaniny 2,36%.

Dla frakcji $C_7 \div C_9$ dobrym substytutem termodynamicznym jest n-heksan. Gęstość względna n-heksanu w stosunku do powietrza jest równa 3,0, a mieszaniny $C_7 \div C_9$, w której składniki mieszaniny są w stężeniach równoważnikowych 3,4. Dolna granica wybuchowości n-heksanu równa się 1,2 % obj., a mieszaniny $C_7 \div C_9$ - 1,6%.

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

Przyjęte założenia do obliczeń:

- powstały wybuch jest wybuchem deflagracyjnym,
- chmura spala się dyfuzyjnie /z niewielkim wzrostem ciśnienia/ - „flash fire”,
- uwolniona z rurociągu mieszanina ulega dyspersji w dwóch typach otoczenia:
 - I) w którym znajdują się na drodze dyspersji chmury przeszkody, przede wszystkim pionowe /„otoczenie z przeszkodami” - tzn. instalacje, zbiorniki, obwałowania, rurociągi na estakadach, itp.,
 - II) dyspersja chmury par zachodzi w przestrzeni otwartej, bez przeszkód
- utworzona chmura tworzy półkolistą strefę wybuchu,
- skład poszczególnych mieszanin odpowiada składom stechiometrycznym,
- mieszanina wybuchowa zlokalizowana jest:
 - a) w terenie zabudowanym, w przestrzeni tacy awaryjnej i między zbiornikami ZM3 i ZM2 a muldą, w której zlokalizowany jest rurociąg T-66 - „omywa jak gdyby dolną część zbiorników ZM2 i ZM3”,
 - b) na terenie otwartym, mieszanina palna pokrywa mniej lub bardziej powierzchnię objętą awarią (F około 5000 m^2), tzn. powierzchnię: mulda - skrzyżowanie EF, przestrzeń poza skrzyżowaniem, przestrzeń wokół autocystern czekających na załadowanie asfaltu. Chmura ta rozciąga się zgodnie z kierunkiem wiatru [SE], na NW.

Powierzchnia autocystern równa jest 162 m^2 ($18\text{m} \times 3\text{m} \times 3,5\text{m}$) o objętości około 567 m^3 . Powierzchnia muldy przyjęta w obliczeniach 460 m^2 (46m - odległość od miejsca uszkodzenia rurociągu T-66 do skrzyżowania 5-6/EF \times 10m - szerokość muldy). Niezabudowana /otwarta/ powierzchnia awarii około 1500 m^2 .

Obliczono parametry wybuchu, tzn. maksymalne ciśnienia wybuchu i czasu trwania nadciśnienia, przy uwzględnieniu ww. założeń 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 nw. faktach:

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

Na podstawie dokumentacji procesowej, uwzględniono możliwe w danych warunkach ilości wycieków awaryjnych:

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

4. Wyniki obliczeń

W tabelach 1-4 podano wyniki parametrów wybuchu uwolnionych awaryjnie słołów.

Tabela 1. Parametry wybuchu uwolnionych słoów w funkcji odległości od miejsca wycieku słoju, przy założeniu, że substytutem termodynamicznym wieloskładnikowej mieszaniny uwolnionej awaryjnie słoów 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 | 16.000 |
| 48 | 0,08 | 0,09 | 16.600 |
| 68 | 0,06 | 0,09 | 16.000 |
| 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 |

Tabela 2. Parametry wybuchu uwolnionych słoów w funkcji odległości od miejsca wycieku słoju, przy założeniu, że substytutem termodynamicznym wieloskładnikowej mieszaniny uwolnionej awaryjnie słoów 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 |

Tabela 3. Parametry wybuchu uwolnionych slopów w funkcji odległości od miejsca wycieku słoju, przy założeniu, że substytutem termodynamicznym wieloskładnikowej mieszanki uwolnionej awaryjnie slopów 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 |

Tabela 4. Parametry wybuchu uwolnionych slopów w funkcji odległości od miejsca wycieku słoju, przy założeniu, że substytutem termodynamicznym wieloskładnikowej mieszanki uwolnionej awaryjnie slopów 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 48 68 100 | 0,002 | 1,20 | 152,791 |
| Wyciek 20.000 kg | | | |
| 10 30 48 68 100 | 0,019 0,018 0,008 0,008 0,008 | 1,58 | 305,582 |

5. Analiza otrzymanych wyników parametrów wybuchu wyznaczonych metodą Berga [9].

W oparciu o uzyskane wyniki obliczeń sformułować można następujące wnioski:

- wielkość tworzących się nadciśnień w czasie zaistniałego wybuchu chmury powstałej z odparowanych słoików zależy od:

typu otoczenia, w którym miał miejsce wybuch; uzyskane maksymalne wzrosty 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} - 0,019 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 deflagacyjnego w zależności od lokalizacji wybuchu chmury. W terenie zabudowanym /„z przeszkodami”/, na drodze rozprzestrzeniania się chmury, ilość wydzielonej energii spalania jest znacznie niższa w porównaniu z ilością energii wydzielonej podczas spalania się chmury, na terenie otwartym, z niewielkim tylko wzrostem ciśnienia /0,001 bar/.

6. 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 [10].

Tabela 5. Zbiorcze zestawienie wyników obliczeń zasięgu wybuchu chmury /substytut termodynamiczny „n-heksan”/

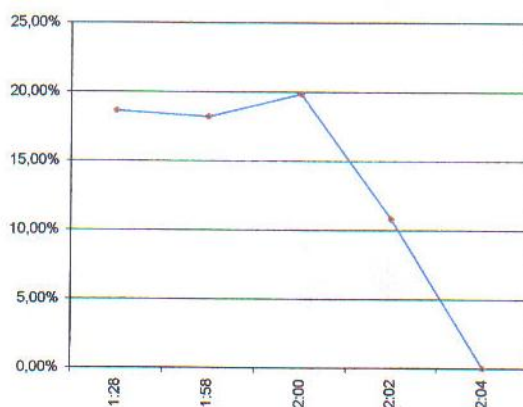
| Typ przestrzeni | Energia spalania [MJ] | Wyciek [kg] | Zasięg wybuchu [m] |
|--------------------------------|-----------------------|-------------|--------------------|
| zabudowana /z przeszkodami/ | 7.500 | 6.000 | 42,03 |
| | 12.495 | 10.000 | 49,83 |
| | 24.990 | 20.000 | 62,79 |
| otwarta /bez przeszkód/ | 91.720 | 6.000 | 96,84 |
| | 152.791 | 10.000 | 114,79 |
| | 305.582 | 20.000 | 144,63 |

Tabela 6. Zbiorcze zestawienie wyników obliczeń zasięgu wybuchu chmury /substytut termodynamiczny „n-butan”/

| Typ przestrzeni | Energia spalania [MJ] | Wyciek [kg] | Zasięg wybuchu [m] |
|--------------------------------|-----------------------|-------------|--------------------|
| zabudowana /z przeszkodami/ | 10.000 | 6.000 | 46,26 |
| | 16.600 | 10.000 | 54,78 |
| | 23.320 | 20.000 | 61,35 |
| otwarta /bez przeszkód/ | 122.186 | 6.000 | 106,55 |
| | 203.728 | 10.000 | 126,35 |
| | 407.456 | 20.000 | 159,19 |

7. Powstanie wybuchu i jego rozwój.

Przypuszczalnie wyciek slopów, tzn. wieloskładnikowej mieszaniny węglowodorów o różnym składzie cząsteczkowym i gęstości, miał miejsce w dłuższym okresie czasu - z tym, że początkowo był to niewielki wyciek przez istniejącą małą nieszczelność na spawie rurociągu magistralnego T-66. Minimalna nieszczelność mogła powstać w wyniku wielu przyczyn, np.: zmniejszenia wytrzymałości ścian rurociągu wskutek korozji i zmiany przewodnictwa cieplnego ścian, co mogło spowodować, że nawet przy zachowaniu parametrów procesowych szczególnie ciśnienia (nie zakładając nawet niekontrolowanego jego wzrostu) oraz lokalnego wzrostu temperatury (ponad 50°C) mógł nastąpić niewielki wyciek. Wyciekająca, niewielka masa slopów mogła w dłuższym czasie, wsiąkać /być absorbowana/ przez otulinę termoizolacji, jeśli w ogóle była. Na dokumentacji fotograficznej wykonanej po awarii, część rurociągów nie jest pokryta termoizolacją, natomiast w czasie wizji na terenie awarii, bardzo dużo rurociągów miało izolację. Taki stan, niewielkiego wycieku, mógł być „nierejestrowalny” przez aparaturę kontrolno-pomiarową. Natomiast, przy chwilowym wzroście ciśnienia i zbyt dużym obciążeniem rurociągu masą palną, nieszczelność powiększała się sukcesywnie i zwiększała się ilość wyciekającego slopów. Część slopów w zależności od ich składu opadała na betonowe dno muldy, adsorbując się na powierzchni betonu, natomiast najlżejsze frakcje, 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: procesy napełnienia i pobierania slopów ze zbiorników, ZM3, ZM2, ZM1 co powodowało zmianę wysokości cieczy z zbiornikach. W nocy, w czasie, której nastąpiła awaria na podstawie zapisów cieczy w zbiornikach, po godz. 22⁰⁰ do 1⁵⁸, nastąpił znaczny spadek poziomu cieczy w zbiornikach, mimo, że ZM3 był wyłączony z eksploatacji /Rys. 2./.



Rys. 2. Zmiany poziomu i temperatury w zbiorniku ZM-3 bezpośrednio przed wybuchem

W omawianej sytuacji, taka wielkość wycieku z pewnością spowodowana była znacznie większym rozszczelnieniem rurociągu T-66. Literatura przedmiotu podaje [11, 12], 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 zaliczają się sropy transportowane przez rurociągi magistralne, rurociągi slopowe istniejące na terenie awarii.

Powstanie dużego rozszczelnienia rurociągu T-66 /Fot.2/ przypuszczalnie mogło nastąpić, w wyniku chwilowego zrzutu większej ilości slopów do rurociągów bądź też przez zrzut slopów o wyższym ciśnieniu niż ciśnienie robocze rurociągu (200 kP) lub slopów o temperaturze wyższej o temp. roboczej rurociągu (+50°C).

Na podstawie obliczonej masy slopów, która mogła wydostać się na zewnątrz instalacji w czasie 01⁰⁰-01⁵⁸, można przyjąć, że masa ta znacznie przekraczała masę 100 kg slopów i przy uwzględnieniu warunków procesowych (t = +50°C) i temperaturze powietrza około godz. 2⁰⁰ w czasie

awarii (-2,7°C), najlżejsze frakcje uwolnionych słołów, natychmiast przeszły w stan lotny, tworząc chmurę par paliwa zawieszoną w powietrzu. W czasie awarii wiatr wiał z 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 otaczającą atmosferę, 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. Źródło zapłonu chmury zlokalizowane było w pobliżu autocysterny, pierwszej oznaczonej na Rys. 1. jako numer 1, tzn. zapłon chmury nastąpił od tzw. punktowego źródła zapłonu, typu płomień palącej się zapałki, tłący się papieros lub od iskry powstałej w niesprawnej instalacji elektrycznej samochodu. Gęstość przemieszczającej się chmury, była zróżnicowana. W części niez mieszanej z powietrzem /środkowa część chmury/ była ponad 3 krotnie cięższa od powietrza. Na obrzeżach, po wymieszaniu z powietrzem zmieniała się od 1,5 - 2,0 w zależności od stopnia dyspersji. Taka zmiana gęstości powodowała różny rozkład stężeń lotnego słołu 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 od rzuconej niezgaszonej zapałki czy też niezgaszonego papierosa.

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

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° - 300°C (najniższe temperatury samozapłonu najlżejszych frakcji). Również inne typy wyładowań iskrowych, rozrzutów spawalniczych, iskier mechanicznych w podanych warunkach technologicznych i czasu zdarzenia nie występowały.

Wyniki obliczeń tzn. maksymalnych ciśnień wybuchów i czasu trwania fali nadciśnienia w funkcji odległości od miejsca wycieku wskazuje, 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 terenu awarii, 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 spadło poniżej dolnej granicy wybuchowości. 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 rurami, 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. W nocy, w której miała miejsce awaria warunki atmosferyczne były bardzo spokojne (określenie klasyfikacyjne) 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 oddziaływującymi na ruch chmury i turbulencję.

Dane obliczeniowe wskazują, że na terenie otwartym bez przeszkód, maksymalna wielkość powstałego nadciśnienia w wyniku spalania się chmury była bardzo mała równa 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 przekształcała się w energię fali wybuchowej, reszta wydzielita się w czasie powstałego w tych warunkach pożaru. Na potwierdzenie tej konstatacji można podać szereg okoliczności:

- zniszczenia autocystern powstały przede wszystkim w wyniku pożaru;
- stojąca tuż za skrzyżowaniem EF/5-6 tablica informacyjna pozostała nienaruszona (tylko lekko okopcona);
- w czasie awaryjnego zdarzenia zamknęły się samorzutnie drzwi, budynku leżącego w odległości $\approx 120\text{m}$ od zbiorników a więc ruch drzwi spowodowany był lekkim podmuchem, a więc bardzo niskim nadciśnieniem powstałym na terenie położonym w pobliżu terenu objętego awarią;

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 doznałoby poważnych obrażeń (zranień). Natomiast w analizowanych okolicznościach tylko jeden kierowca (nr 1), stojący w przejściu, gdzie znaleziono jego buty, czyli na drodze obok autocysterny nr 1, doznał bardzo poważnych obrażeń **termicznych**, a nie powstałych w wyniku oddziaływania fali wybuchowej. Drugi kierowca zdążył się ewakuować.

Obliczone zakresy energii spalania powstałej na otwartej przestrzeni wskazują 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 (rzędu $\approx 150\text{ kW/m}^2$). W nocy w czasie awarii była gęsta mgła, co powodowało że strumień ten ulegał szybkiemu osłabieniu. Z chwilą rozprzestrzeniania się spalającej chmury na muldę, co trwało ułamki sekund, sposób zabudowy terenu „mulda – tace awaryjne – zbiorniki ZM-1, ZM-2, ZM-3 – betonowe fundamenty zbiorników”, teren zmienił się z otwartego na ograniczony/półograniczony. 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 typ powstałych zjawisk – wybuchów 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. 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).

8. Analiza powstania wybuchu na terenie objętym awarią i skutków wybuchu.

W oparciu o 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, oddziałująca najsilniej na najmniej wypełniony zbiornik manipulacyjny ZM3, powodując jego deformację (wgniecenie), przechył zbiornika i wyciek około 53 m³ słoów na zewnątrz do tacy awaryjnej. Stan napełnienia obu zbiorników był mały i wynosił w ZM3 ≈ 18% a w ZM2 ≈ 26% całkowitej pojemności zbiorników. Zagrożenie wybuchem par było, więc bardzo duże. Oba zbiorniki ZM2 i ZM3 były to stalowe zbiorniki cylindryczne z dachem stałym, wykonane ze stali St 3S. W warunkach cieplnych, które powstają na początku I fazy pożaru, już w temperaturach około 200°C, między stalą konstrukcyjną płaszczu zbiornika a niejednorodną stalą spawu, tworzą się naprężenia termiczne powodujące powstawanie nieszczelności i w konsekwencji wyciek paliwa na zewnątrz. W warunkach ciepłno-przepływowych powstałych wokół zbiornika ZM3, temperatura spalania mogła osiągnąć 1300° - 1500°C. Na Rys. 2 dokładnie widać wyraźne wzniesienie poziomu cieczy w czasie 1⁵⁸-2⁰⁴. Pik powstały na wykresie poziomu cieczy w zbiorniku ZM3, wskazujący na wzrost poziomu cieczy o godz. 2⁰⁰, 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.

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



Fot. 4. Deformacje zbiornika ZM3 po awarii z jego widocznym przemieszczeniem.



Fot. 5. Deformacje zbiornika ZM3 wraz z widocznym oderwaniem od fundamentu wskutek wybuchów

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 nadziemne 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 mieszkanką niepalną w tych warunkach. Dostęp 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 część do stężeń palnych (tzn. w zakresie wybuchowości składników mieszaniny). Ekspansja mieszaniny miała miejsce w terenie ograniczonym, szczególnie w przestrzeni między zbiornikowej ZM3 i ZM2. Ten typ przestrzeni powodował silną turbulencję jej przepływu, wykładniczy wzrost szybkości spalania i w konsekwencji drugi silny wybuch, który zniszczył całkowicie zbiorniki ZM3 i ZM2, odrywając je od betonowego fundamentu i przerzucając poza murek otaczający teren zbiorników.



Fot. 6. Deformacje zbiornika ZM2; oderwanie od fundamentu wraz z widocznym przemieszczenie zbiornika poza betonowy murek

Czas między pierwszym a drugim wybuchem (wg świadków około kilkudziesięciu sekund między 2^{03} a 2^{04}) był czasem tworzenia się mieszaniny wybuchowej. Zbiornik ZM1 z olejem płuczającym, napełniony był praktycznie w 65%. Powstały w tych warunkach spalenie strumień ciepła promieniowania ($\approx 150 \text{ kW/m}^2$) i znacznie mniejsze nadciśnienia w przestrzeni między zbiornikiem ZM2 a ZM1 spowodował znacznie mniejsze uszkodzenie zbiornika ZM1 i powstanie pożaru.



Fot. 7. Deformacje zbiornika ZM1

Powstaje pytanie, czy zaistniałe zdarzenia w nocy z 14/15 listopada 2003 r. mogły być spowodowane przypadkowym, niekontrolowanym zrzutem np. mieszaniny propanu-butanu, a więc bardzo lekkich frakcji. Na podstawie opinii wizualnej świadków pożaru, powstały słup ognia, nie spalał się jako kula ognista. Gdyby w wyniku zaistniałych zdarzeń uwolniła się dwuskładnikowa mieszanina propan-butana, nad powierzchnią spalania powstałaby spalająca się kula ognista (fireball), unosząca się samorzutnie do góry, której czas trwania byłby określony czasem spalania całej masy propanu-butanu w chmurze. Zjawisko generacji kuli ognistej w warunkach pożarowych ma miejsce nawet przy stosunkowo małej masie $C_3H_8 - C_4H_{10}$ uwolnionej z instalacji, ale czystej dwuskładnikowej mieszaniny. Wieloskładnikowa mieszanina węglowodorów, nie daje tego typu zjawiska podczas spalania. Oznacza to, że w rurociągu magistralnym T-66 i w rurociągach stopowych i w konsekwencji w zbiornikach manipulacyjnych ZM3 i ZM2, były stopy o przypadkowych, niekontrolowanych pod względem jakościowo-ilościowych składnikach.

Piśmiennictwo.

1. T. Kapias, R.F. Griffiths i in. : Proceedings of the 9th (Int.) Conference on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. Vol. 3, Hiszpania, 1998, 987-996;
2. R.H Withers, F.P. Less: Journal of Hazardous Materials, 1985, 12,231-282;
3. Raport Angielskiej Inspekcji Pracy (HSE), Fire Prevention, 1997,305, 12, 14-15;
4. J.H. Burgoyne i in.: "Petroleum products: some fundamental aspects", 2000, Wyd. A.J.P.;
5. Koseki i in.: Fire Technology, 1991,2, 54;
6. Projekt badawczy (Grant Nr OT00C02723) KBN „Ocena zagrożeń środowiskowych powstałych podczas pożarów paliw ropopochodnych jako jeden z elementów obrony cywilnej ludności”. 2002-2004, Kierownik projektu - M. Pofit-Szczepańska, SGSP;
7. M. Pofit-Szczepańska, M. Sobolewski, A. Mizerski, J. Chodorowski: Ekspertyza wybuchu „Ustalenie przyczyn zaistniałego w czasie awarii wybuchu i jego przebieg”, SGSP, Warszawa 2004;
8. D. Johnson, J. Marx, J. of Haz. Mat., 2003,11, 51;
9. Van den Berg, J. of Haz Mat, 1985,12, 1;
10. M. Pofit-Szczepańska, W. Piórczyński, „Obliczanie parametrów wybuchów i pożarów w czasie awarii i katastrof”, SGSP, 1998 r.;
11. Guidelines from evaluating the characteristics of vapour cloud explosions, flash fire and bleve, AIChE, Nowy York, 1994r.;
12. Guideline of Chemical Process Quantitative Risk Analysis, CCPs and AIChE, Nowy York, 1989 r.;