

A BITUMENFELDOLGOZÁS SORÁN TÖRTÉNT TARTÁLYROBBANÁSOK ÉS TÚZESETEK VIZSGÁLATA – II. RÉSZ

THE REVISION OF TANK EXPLOSIONS AND FIRES THAT EVOLVED DURING THE PROCESSING OF BITUMEN - PART II.

TÓTH András

(ORCID:0000-0002-7365-6620)

andras.toth@katved.gov.hu

Absztrakt

A cikksorozat második részében a bitumenfeldolgozás során előforduló káresemények, ipari balesetek további jellemzőit vizsgálom. A szénhidrogének bemutatásával kezdem a sort és a készbitument tároló merevfallú tartályok elemzésével, a robbanásuk szimulációjával folytatom. Az események jobb megértése érdekében a tartályrobbanások alapvető kémiai reakcióját elemezem több szempontból. A megelőzés lehetőségeit felvázolva végső célom a fejlesztési irány meghatározása és kijelölése; nem csak a bitumenfeldolgozás, hanem a teljes szénhidrogén-feldolgozási spektrum tekintetében. Az okok, tanulságok feltárását követően az eredmények megismertetése, átültetése a napi üzemeltetésbe, technológiai utasításokba nagymértékben megnöveli egy üzem biztonságos működését, működtetését.

Kulcsszavak: ipari baleset, üzemeltetés, fejlesztés, katasztrófavédelem

Abstract

In the second part of this series of articles I am going to examine the further characteristics of harmful events and industrial accidents that happened during processing bitumen. I am going to begin with the demonstration of hydrocarbons and continue with the analysis of rigid-walled tanks containing finished bitumen and the simulation of their explosion. To understand the incidences better I am analysing the basic chemical reactions of tank explosions from different viewpoints. Adumbrating the possibilities of prevention my main goal is the definition and designation of the direction of development; not only in respect of bitumen processing but on the whole spectrum of hydrocarbon processing. Following exploration of causes and solutions acquainting them, applying them in the daily operation and technological instructions greatly improves the safe operation and actuation of a plant.

Keywords: industrial accident, operation, innovation, disaster management

A kézirat benyújtásának dátuma (Date of the submission): 2019. 01. 24.

A kézirat elfogadásának dátuma (Date of the acceptance): 2019.02.26.

BEVEZETÉS

A szénhidrogén-feldolgozók a katasztrófavédelem többéves tapasztalata alapján az egyik legveszélyesebb üzemek közé tartoznak hazánkban, biztonságosabbá tételük fontos kutatási téma.

A szakirodalom szerint többek között a legnagyobb problémát a piroforos jelenségek okozzák, negatív irányba befolyásolva a bitumenek feldolgozását és tárolását.

Mind nemzeti és nemzetközi szinten eddig a hatékony oltásra koncentráltunk, de véleményem szerint a megelőzés a leghatékonyabb biztonságnövelő tényező.

Pár gondolattal összefoglalom a cikksorozat és az előző cikk tartalmát: célul tűztem ki a bitumen feldolgozás és tárolás biztonságosabbá tételét a katasztrófavédelem eszközeivel és szempontjai alapján. A szénhidrogén-feldolgozás során alkalmazott szabályzók és biztonsági tervek csak a veszélyes ipari tevékenységgel és az annak során előforduló káresetekkel számolnak. Ezt a feltevést a szakirodalom is megerősíti, ugyanakkor több esetben előfordult, hogy a veszélyes ipari üzemen belül, a nem veszélyes ipari tevékenység során következett be a káresemény.

Részcelom a piroforos¹ jelenségek létrejöttét megakadályozó eljárások kidolgozása, a biztonságos üzemeltetés kialakítása és az oxigénkiszorítás (inertizálás) modernizálása; egy nagyfokú biztonságot nyújtó rendszer kialakításával, bevezetésével.

További részcelom egy online műveleti térkép elkészítésével bizonyítani, hogy – a kistérség, a szűkebb és tágabb régió hazai és külföldi veszélyes üzemait, gyárait tömörítő adatbázis létrehozásával – javítható-e a döntéstámogatás.

A cikksorozat első részében a tartályrobbanások tudományos vizsgálatával foglalkozó magyar szakértők egyetértenek abban, hogy a robbanás fő oka az, hogy a 3-5 térfogatszázaléknál több levegő jutott a tartályokba, amely kedvezett a koksz (piroforos anyag) létrejöttének, ami a betárolás során a közel kétszáz fokos hőmérsékleten felizzott és az éghető szénhidrogén gázokat, gőzöket levegő jelenlétében meggyújtotta.

Az Egyesült Királyságban és az Amerikai Egyesült Államokban végzett vizsgálatok eltérnek egymástól: a britek csak próbálják megérteni a tartályrobbanásokat különféle okokra visszavezetve, míg az USA-ban komoly kísérletek folynak a tartály belsejében végbemenő folyamatok megértésével, vizsgálatával, szimulációjával és megelőzésével kapcsolatban.

Katasztrófavédelmi szempontból elemeztem az esemény kríziskommunikációját és megállapítottam, hogy nem valósult meg az egységes kommunikáció, mivel a katasztrófavédelem, a Helyi Védelmi Bizottság és a MOL külön-külön, más-más időpontban és nem egy helyen, egymást kiegészítve tartott tájékoztatót, – engedve a médiumok nyomásának – de szerencsére a lakosságtájékoztatás nem szenvedett hiányt, csak más-más szemszögből fontos hírt kaptak az egységes tájékoztatás helyett.

A bitumenfeldolgozás nem veszélytelen művelet, ahogyan azt a cikksorozat első részében igazoltam. A katasztrófavédelmi szakemberek részére fontos feladatnak tartom a technológiai folyamatok megismerését, így az ellenőrizhetetlenné váló folyamatok esetén az üzem szakembereivel közösen a tudás birtokában meg tudják akadályozni a nagyobb károk kialakulását.

A cikksorozat második részének célja: a leírt részkövetkeztetések további vizsgálata, a szénhidrogének bemutatása, fajtáik, jellemzésük. A bitumenfeldolgozás során történt káresetek további boncolgatása az égésemélet és a kémia segítségével, a vegyi reakciók felírása, levezetése.

Elemezem a bitumenfeldolgozás során a piroforos jelenségek kialakulásának lehetséges módjait, az ellenük történő fizikai és kémiai védekezés, semlegesítés lehetőségeit, kitérek a merevtetés tárolótartályokra és a bennük létrejövő gázrobbanás modellezését mutatom be.

¹ Levegőn, levegővel érintkezve spontán meggyulladó, parázsló, izzó, önmelegedő anyag.

A SZÉNHIIDROGÉNEK VIZSGÁLATA

A legegyszerűbb szerves vegyületek, a szénhidrogének csak szénből és hidrogénből épülnek fel. Közülük azokat a szénhidrogéneket, amelyekben a szénatomok egyszeres kötéssel kapcsolódnak egymáshoz, telített szénhidrogéneknek nevezzük. Mivel a telített szénhidrogének nyílt szénláncúak és gyűrűs szerkezetűek egyaránt lehetnek, ezért két csoportjukat különböztetjük meg, mégpedig az alkánokat és a cikloalkánokat.

A telítetlen szénhidrogénekben a szénatomok nemcsak egyszeres, hanem kettős és hármas kötésekkel is kapcsolódhatnak egymáshoz. A szén–szén kettős kötést tartalmazó vegyületek – annak megfelelően, hogy nyílt láncúak vagy gyűrűsek – lehetnek alkének, más néven olefinek vagy cikloalkének, a hármas kötést tartalmazó nyílt láncú telítetlen szénhidrogéneket pedig alkinoknak, illetve acetilén-szénhidrogéneknek nevezzük. A telítetlen gyűrűs szénhidrogének különleges képviselői az aromás vegyületek, amelyek legfontosabb képviselője a benzol. [1]

Szénhidrogén kitermelés terén a kőolaj és a földgáz bányászata említendő. A nyersanyag elsődleges feldolgozása még a bányászati területén történik. A kitermelt és importált szénhidrogén feldolgozása során további feldolgozásra váró intermediereket, üzem- és kenőanyagokat; valamint a feldolgozás melléktermékeit (például: bitumen) állítják elő.

Az anyagok többsége fokozottan tűz- és robbanásveszélyes, súlyos ipari balesetet, katasztrófát, illetve környezeti katasztrófát okozhat. A szénhidrogén kitermelés és feldolgozás során a következő veszélyhelyzetek alakulhatnak ki:

- kőolaj és földgáz kitermelése, valamint kutatófúrások közben bekövetkező váratlan kitörések miatt keletkező veszélyeztetés és környezeti kár;
- kitermelt nyersolaj és földgáz bányászati területén való készletezése, vagy elsődleges feldolgozása során keletkező tűz vagy robbanás, környezeti kár;
- importált és kitermelt nyersolaj feldolgozása – kőolaj-finomítás, szekunder termékek (PB gáz) gyártása – majd készletezése során bekövetkező tűz, robbanás, vagy környezeti kár;
- termékelosztási (gáztöltőállomások) tárolási és logisztikai (termékvezetékek) tevékenység végzése alatt keletkező tűz és robbanás, illetve környezet károsítás. [2]

A telített szénhidrogének standard állapotban – a szénatomszámtól függően – gáz-, folyékony vagy szilárd halmazállapotúak.

A legkisebb C1-C4 szénatomszámú szénhidrogének normál állapotban színtelenek, szagtalanok, gáz-halmazállapotúak. Közülük a metán a földgáz fő alkotórésze, fontos energiahordozó és vegyipari alapanyag. A propán és a bután elegyével töltött PB-gázpalackokat ott használják energiaellátásra, ahol nincs vezetékes gáz.

A nagyobb szénatomszámú C5-C19 telített szénhidrogének tiszta normál állapotban színtelen folyadékok. Szaguk jellegzetes, a szénatomszámtól függő. A kőolajból desztillációval különítik el közel azonos szénatomszámú molekulákból álló keverékeiket. A legnagyobb szénatomszámú C31-C50 a kőolajgyártás melléktermékeként gyártott bitumen. [3]

A bitumen viszkoelasztikus tulajdonságú, szénhidrogénekből felépülő, nagy molekulájú szerves anyag. Alifás és aromás szénhidrogénekből áll, emellett oxigén, kén és nitrogén fordul elő benne.

A kőolaj-feldolgozó ipar ma már szinte mindenütt 3 000 – 4 000 méter mélységből felhozott olajokat dolgoz fel. Ezeknek az olajoknak 90%-a feldolgozható üzemenyaggá, 10%-a képezi a bitumenek alapját.

A bitumen viszkozitása, fizikai tulajdonságai a hőmérséklet függvényében folytonosan változnak, reverzibilis jelleggel. Alacsony hőmérsékleten *elasztikus*, közepes hőmérsékleten *elasztikus-plasztikus*, magas hőmérsékleten pedig *viszkózus newtoni folyadékként* viselkedik.

A bitumennek 140–180 °C között kicsi a viszkozitása. Ha a hőmérséklet csökken, akkor a viszkozitás radikálisan nő. Azok a bitumenek a jó minőségű bitumenek, amelyek tulajdonságaikat a hőmérséklet függvényében kevésbé változtatják. [4]

A BITUMENTÁROLÓ TARTÁLYOK ELEMZÉSE

A kutatásaim alapján a merevtetős tartályokat általában olyan „fekete/sötét-”, nehézttermékek tárolására használják, mint a fűtőolaj, a vákuum desztillátum, vagy a bitumen. A tárolótartálynak rögzített (fix) teteje van, ami a legáltalánosabb – és legegyszerűbb – megoldás.

Az alulról bordákkal erősített tartálytető mereven hozzá van erősítve a tartályköpenyhez, rendszerint hegesztéssel. A tető közel sík vagy kupola formájú lehet. E tartályok esetében a legnagyobb veszélyforrást az jelenti, hogy a tárolt folyadék felszíne felett éghető folyadékgőz - levegő keverék alakul ki, mely elegy – az éghetőségi határkoncentrációk között – tűz- és robbanásveszélyt eredményez.

A robbanásveszélyes gőz térfogata a folyadékszint és a tető közötti távolságtól függ, alacsony folyadékszint esetén a tartály névleges térfogatát is megközelítheti. A robbanóképes elegy detonációja elrepítheti vagy megrongálhatja a tetőt, ami kiterjedt, nyílt felületű vagy megszott, illetve árnyékolt felületű tartálytűz kialakulásához vezet. Az elrepülő tető további veszélyt jelent, hiszen nagyobb távolságokra eljutva megrongálhatja a felfogóteret határoló szerkezetet, a környező technológiai berendezéseket, tartályokat, vezetékeket, valamint veszélyezteti a közelben tartózkodókat is.

A folyékony szénhidrogének nagymennyiségű tárolására szolgáló állóhengeres, atmoszférikus acéltartályokat érintő tüzeset-típusokat vizsgálva megállapítható, hogy a legfontosabb és a beavatkozás lehetőségére is meghatározó tényező a tárolóedény (elsősorban a tetőszerkezetének) és a felfogótér kialakítása.

A merevtetős tartályok tüztípusainál felületi és pontszerű (lokális) lángolásokról beszélhetünk. A felületi tűz lehetősége akkor adott, ha egy robbanás következtében megsérül vagy leszakad a tető. Ha a tető részben vagy teljesen felhasad, kialakulhat a teljes felületű tartálytűz, és a beavatkozók feladata „csupán” a kész oltóhab tűzfelületre juttatása. A legkézenfekvőbb megoldásnak a beépített habfolyatók alkalmazása tűnik. E beépített berendezések és részegységek azonban rendkívül sérülékenyek, a detonáció gyakran – a tetővel együtt – a szerelvények sérülését és deformációját is okozza.

Takart felületű tartálytűzről akkor beszélhetünk, amikor a tárolt anyag a tartály valamely megsérült szerkezete – általában a tartálytető, a tartálypalást, vagy annak egy része - alatt, annak takarásában lángol. Ebben az esetben komoly kihívást jelent az oltóhab tűzfelületre juttatása, a teljes felület habtakarásának kialakítása, hiszen a hab belövését akadályozza a takaró hatású szerkezet. [5]

A tetősarokgyűrűnek nem szabad túl erősnek lennie az amerikai szabvány szerint, mert ellenkező esetben robbanás alkalmával nem roppan össze és nem a tető repül, hanem az egész tartály. Az amerikai szabvány primitív szilárdságtani megközelítése mélységes bölcsességet tartalmaz: bonyolultabb szilárdságtani megközelítés nagyságrendekkel több bizonytalanság forrása lehetne, mint például a 3 mm sarokvarrat egyedüli alkalmazása.

A 3 mm tető-köpeny-sarokgyűrű varrat önmagában való alkalmazása a magyar tartály-tervezői elmélet és -gyakorlat tévedése. A magyar szabványnak ezt a nem kellően pontos megfogalmazását a tartálytervezés során kiragadni és egyedülállóan alkalmazni tervezői felelőtlenség. Amennyiben nem megbízható nemzetközi előírásoknak megfelelően méretezett tetőt alkalmaz a tervező, logikusnak, és szabvány szerint elvárhatónak látszik egyéb megbízható méretezést megkövetelni tőle a páratéri robbanás esetére. [6]

A magas hőmérsékletű fémfelület mellett a tűzveszélyes folyadék a forráspontja feletti hőmérsékleten – folyamatosan forrásban – van, gőznyomása meghaladja a környezeti nyomást; így az intenzív gőzképződés megakadályozza a habtakaró zárását és folyamatosan táplálja a

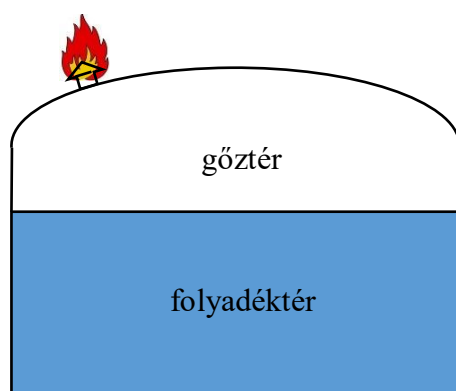
lángokat. A jelenség a teljes felület eredményes eloltását számottevően késleltetheti, megnöveli a teljes oltóanyagigényt.

A merevtetős tartályok tetején légzőszerelvények – nyomás/vákuum P/V) szellőzők – találhatóak, mely nyílások akkor nyitnak, amikor a tartály ürítés vagy töltés alatt áll. A legtöbb, ilyen tartályon előforduló tüzeset pontszerű tűz, azon belül is a légzőszerelvény tüze. (1. ábra)

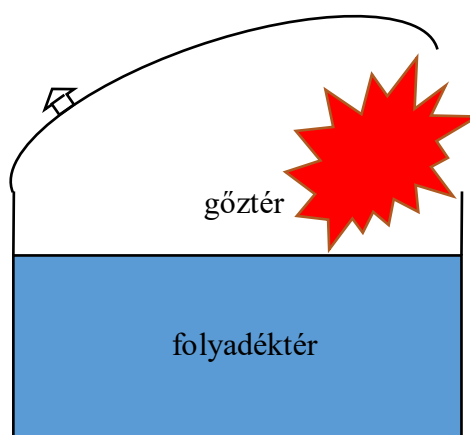
Előfordul, hogy a belső gőztér-robbanás a túl erős szerkezeti kialakítás következtében „csupán” néhány kisebb nyílást szakít a tetőn. Ezeket a formájukból adódóan „halszájaknak” nevezik. A kialakult nyílások elhelyezkedésétől, méretétől, a tárolt folyadék jellemzőitől és a felszín elhelyezkedésétől függően – a szellőzők tüzeihez hasonlóan – többnyire külső tűzoltás szükséges. (2. ábra)

A szellőzők és a „halszájak” tüzei általában elolthatók vízköd alkalmazásával, inertgáz tartályba juttatásával a levegő kiszorítása érdekében, vagy – a tűz és a tetőre vezető feljáró elhelyezkedésétől függően – oltópor alkalmazásával. [5]

vízzáras szellőző



1. ábra A szellőző tüze (saját szerkesztés)



2. ábra A gőztér robbanása (saját szerkesztés)

Vizsgálataim szerint, az Atlanti óceánon túl – az Egyesült Államokban – az elmúlt évtizedekben látványos következményekkel számos atmoszférikus tartályrobbanás történt, melyek tipikusan magukban foglalják a különböző bitumen termékeket és gyúlékony anyagokat. (benzin, gázolaj, alkoholok)

A tartályrobbanások okai: villámcsapás, forró eszközökkel történő munkavégzés, hegesztés, szikra, kémiai reakció, kémiai gyulladás, túl nagy aláfűtés, hevítés.

A felsorolások közül a leggyakoribb előidéző a villámcsapás és az ember által okozott hibák, amelyek több mint 60% -át jelentik az összes előidéző közül.

Több esetben jelentős károkat eredményezett a környező létesítményekben és lakóépületekben a keletkező túlnyomás vagy a túlnyomás hatása; pl. törött ablakok vagy a merevtetős tartály – könnyített varrata miatt – kiszakadt darabja, elrepült teteje.

Az adatokból úgy tűnik, hogy a villám okozza a legpusztítóbb baleseteket: 80 villámcsapás gerjesztette balesetet regisztráltak, ami egy tucat tartályt érintett közvetlenül. [7]

ROBBANÁS MEREVTETŐS TÁROLÓTARTÁLYOKBAN

Összehasonlítottam az analitikai módszerek által készített feltételezéseket a CFD² modellezéssel és számos paramétert megvizsgáltam, amelynek hatása lehet a tartályrobbanás értékelésére.

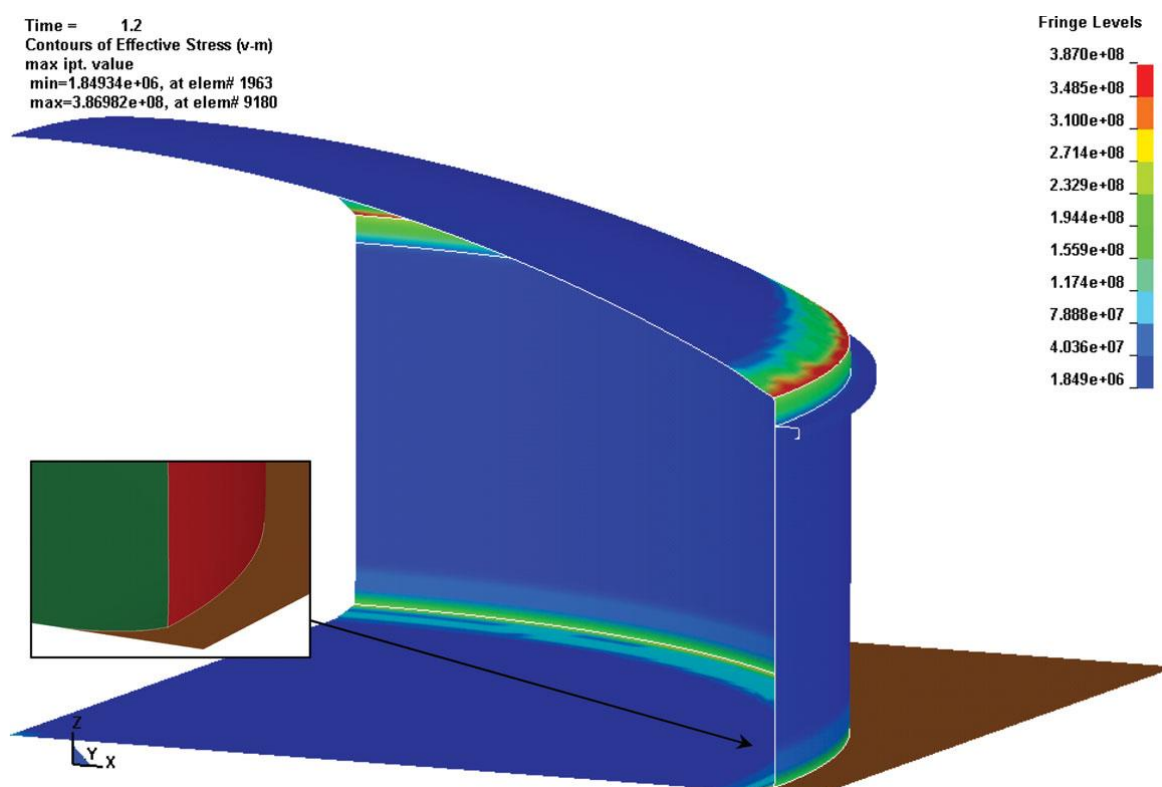
² Computational Fluid Dynamics; numerikus áramlástani modellek, matematikai modellek egy alcsoportjának, de akár külön tudományterületnek is vehetők melyek numerikus metódusokat és algoritmusokat használnak.

A FLACS-al³ elvégzett égési folyamat szimulációk kimutatták, hogy csupán a gázok egy kis töredéke növeli a nyomást a tartály felrobbanása közben, mert a merevtető gyorsan felhasad és kiengedi a nyomást (a legtöbb gáz elég, miután eléri a robbanási nyomást, ezért az energia tűzgolyókká/hősugárzássá alakul át, nem pedig nyomássá).

A vizsgált esetekben a modellezés során többek között megfigyelhetjük, hogy a robbanási nyomás reális értéke 1,5-szerese a meghibásodáskor mért nyomásnak.

Azt is lehet igazolni, hogy az analitikai módszerek feltételezései néhány esetben vitathatók:

- Az LS-DYNA⁴ szimulációk kimutatták, hogy az atmoszférikus nyomású tartályok az esetek kis hányadában szenvedtek maradandó károsodást (a figyelembe vett okokból)
- FLACS és LS-DYNA szimulációk bizonyítják (1. kép), hogy az energia csupán töredéke veszik el a tető kilövellése (1-8%) és a tartály deformálódása miatt (kevesebb mint 1%); ezek a szimulációk azt is kimutatták, hogy a Brode⁵ energia kicsit kisebb, mint a robbanás által felszabaduló energia. [8]

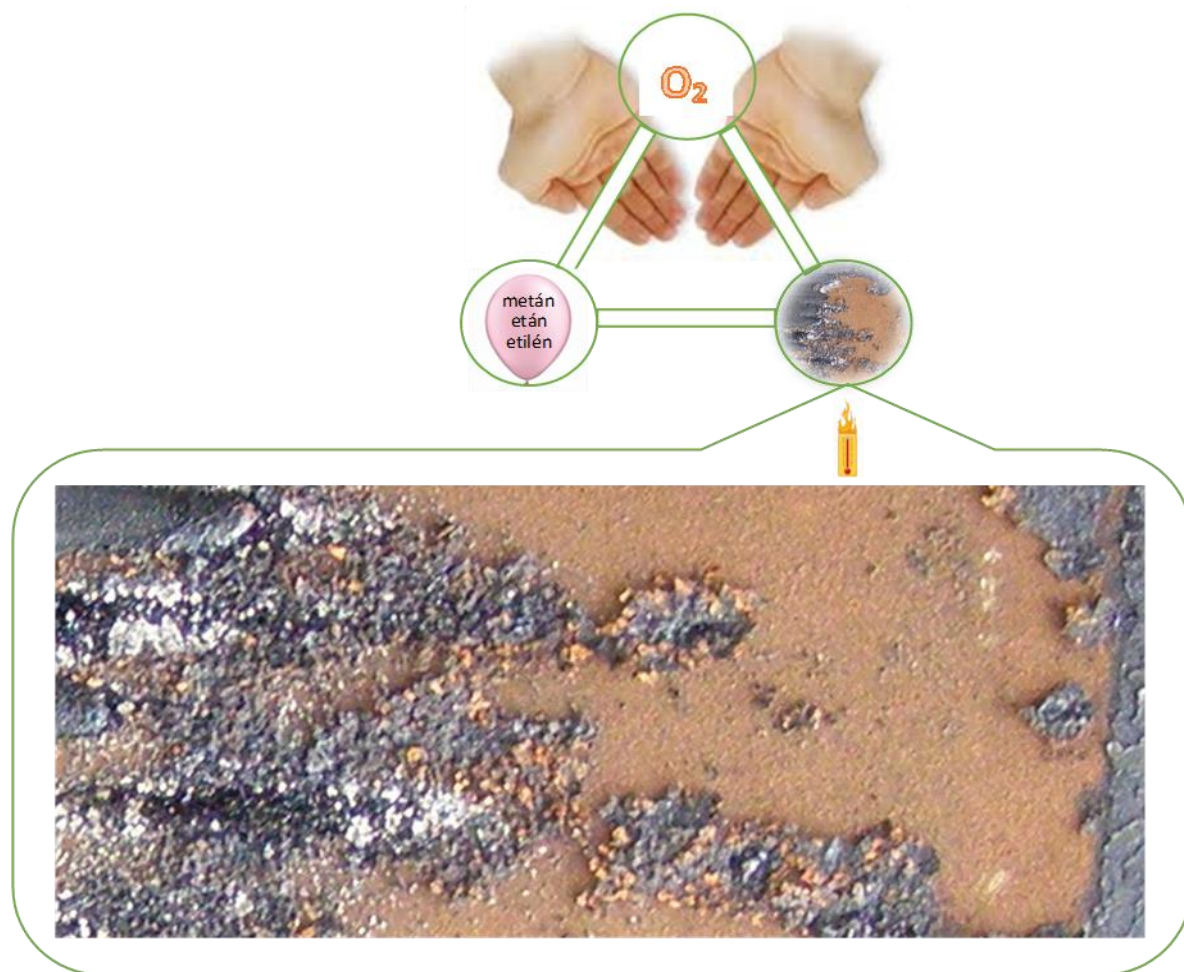


1. kép Az LS DYNA szoftverrel készült szimuláció egy kompakt tartályrobbanás eloszlását mutatja [8]

³ FLACS ipari szabvány a CFD robbanás modellezésére ez az egyik legjobb jóváhagyott eszköz gyúlékony és mérgező gázok modellezésére a műszaki biztonsági tekintetben.

⁴ LS-DYNA egy általános célú véges elemes összetett valós problémák modellezésére képes program. Az autópárhuzamban, űrrepülés, építőipar, katonai, a gyártás és a biomérnöki iparágakban alkalmazzák.

⁵ Brode kiszámította egy gömb alakú robbanási lökéshullám nagyságát, ami körülbelül 30% energiát emészt fel.



3. ábra A robbanáshoz vezető ok. /A 2012. május 20-i robbanást követően a bitumentároló tartály belsejében a szerző által készített fénykép alapján/ (saját szerkesztés)

Fő szabály szerint ahhoz, hogy robbanás keletkezzen a tartályban, három tényezőnek (tűzháromszög) kell egy időben, egy helyen lennie:

- éghető anyag (szénhidrogén gáz)
- oxigén (levegő)
- gyulladási hőmérséklet,
- gyújtóforrás (piroforos vas)

Minden olyan vas piroforosnak tekinthető, melynek fajlagos felülete kb. $3 \text{ m}^2/\text{g}$ értéknél nagyobb, azaz nagyon finom por. A vas-oxidból (rozsdá) vas-szulfid keletkezik oxigénmentes légkörben, ha a hidrogén-szulfid gáz jelen van (vagy a hidrogén-szulfid (H_2S) koncentráció több mint az oxigén).

Az egyes piroforos vas-szulfid kristályok rendkívül finom eloszlásúak, ez pedig hatalmas felület-térfogat arányt eredményez. Tovább folytatva a reakciót, amikor a vas-szulfid kristály ezt követően levegővel érintkezik, oxidálódik, visszaalakul vas-oxiddá, és szabad kén vagy kén-dioxid-gáz képződik. Ez a reakció a vas-szulfid és az oxigén között jelentős mennyiségű hőtermeléssel jár.

Tény, hogy sok esetben hő szabadul fel és az egyes részecskék izzó vas-szulfiddá alakulnak. A piroforos exoterm oxidációs izzás belobbantja a gyúlékony szénhidrogén-levegő keveréket.

A kőolajfinomítók esetében jellemző a vas-szulfid okozta öngyulladás, akár a nyílt téren, vagy a berendezések belsejében. Amikor ez bekövetkezik, például finomító oszlopokban, tartályokban és maradék szénhidrogéneket tartalmazó hőcserélőkben – levegő jelenléte esetén – az eredmény romboló hatású lehet.

Piroforos vas okozta tüzesetek leggyakrabban a leállások, illetve ellenőrzés vagy karbantartás során keletkeznek, amíg a készülék és a csővezetékek nyitva vannak. A kénes nyers olajat vagy bitument tároló tartályokban a piroforos vas által kiváltott reakciók sem ritkák. (3. ábra)

AZ ALAPVETŐ KÉMIAI REAKCIÓK VIZSGÁLATA

A vas-szulfid az egyik leggyakrabban megtalálható anyag a kőolajfinomítóknál a desztillációs oszlopokban, nyomástartó edényekben, tartályokban stb. A vas és a (szén)acél reagál a hidrogén-szulfiddal, melynek következtében egy rozsdakéreg jön létre a fém felületén.

A rozsdán vagy korrózióan a hidrogén-szulfid jelenlétében az alábbi módon képződik:



Még nagyobb a valószínűsége, ezen reakció létrejöttének, abban az esetben, amikor az anyag, nyersanyag kéntartalma magas.

Ez a piroforos vas-szulfid szunnyad, megbújik a berendezésben, ám ha a berendezést leállítják, és felnyitják a rendszert, a piroforos vas-szulfid levegővel érintkezik, amely lehetővé teszi az exoterm folyamat gyors oxidációját a szulfidok, oxidok⁶ jelenlétében. Az oxidációs szulfid anion⁷ által az oxigén a levegőben hatalmas mennyiségű hőt szabadít fel.



A hőmennyiség elegendő lehet ahhoz, hogy a vasra lerakódott rozsdá felizzon. A hő általában gyorsan elvész, ha nincs további forrása, vagyis nincs éghető anyag, ami táplálja az égést. A fehér füst SO_2 ⁸ gáz - ami gyakran jár együtt a piroforos tüzekkel - többször összetévesztik a gőzzel. [9]

A vas, a rozsdá önmagában nem kap lángra, ám amennyiben van egy éghető anyag jelen (például a maradék olaj, szénhidrogén gázok), akkor a keletkezett hő megfelelő az éghető anyag begyűjtéséhez.

A BITUMENFELDOLGOZÁS SORÁN A PIROFOROS VESZÉLYEK ELHÁRÍTÁSA

A Piroforos vas ártalmatlanítására a FQE Chemicals [10] kifejlesztett egy víz alapú terméket abból a célból, hogy megelőzzék a reakciót a vas-szulfid lerakódásoknál. A feladatot nem hagyományos módon hajtják végre: egyszerűen megakadályozzák az oxidációt. A termék neve FQE Piroforos.

A piroforos vas magas hőmérsékleten a hő hatására oxidálódik. Sok esetben a kezelő személy teljes nyugalommal eltávolítja a vas-szulfidot a berendezésből. A vas-szulfid valójában egy védőréteg, amely gátolja a fém további korrózióját.

Az FQE Piroforos termék megelőzi a veszélyes vas-szulfid oxidációt és lecsökkenti a potenciális veszélylehetőségeket a gyorstűzet vagy robbanást a szénhidrogén feldolgozó berendezéseknél. A kifejlesztett anyag nem veszélyes, nem savas jellegű, biztonságosan és hatékonyan lehet vele a piroforos vas lerakódásokat eltávolítani.

⁶ Valamely vegyi elemnek az oxigénnel alkotott vegyülete.

⁷ Negatív elektronos töltésű részecske, benne az elektronok száma nagyobb, mint a protonoké. Semleges atomból elektron felvételével képződik, azaz elektron többlet lép fel.

⁸ Kén-dioxid

A módszer magában foglalja a cég saját fejlesztésű, megelőzésére szolgáló kémiai oxidációs folyamatát, ami gátolja a szulfid kialakulásának reakcióját. A termék szinte azonnal reagál a piroforos vas-szulfidokkal. Az FQE Piroforos termék kémiaileg kompatibilis a többi gáztalanító vegyipari termékkel, valamint reaktív, tehát nem lép reakcióba velük. Ennek eredményeként tudjuk elvégezni a gőz fázisú munkát, és a gáztalanítást. Az FQE Piroforos terméket két órával a gőzölés vége előtt kell alkalmazni, hogy teljesen megszüntesse a vas oxidációját.

Létezik egy másik módszer a megelőzésre: oxidáló vegyszerek (például a szulfid-oxid) vegyi átalakítása oxidációval. A kálium-permanganát (KMnO_4) jó választás az oxidánsok⁹ közül, mivel képes oxidálni a piroforos szulfidot, de használata mégis biztonságos és könnyen alkalmazható. 1% - 4% -os koncentrációban jó megoldásnak ígérkezik, ártalmatlan, ha az emberi bőrfelülettel érintkezik.

Amikor a piroforos vas-szulfid az egyesülés végén megsemmisül, mangán válik ki. [11] Nitrogéngázos környezetben, amely 2 - 4 térfogat% oxigént tartalmaz, ezek a szulfidok hatástalaníthatók mackinawittel¹⁰, (FeS) pirittel¹¹, (FeS₂) és greigittel¹², (Fe₃S₄). A mackinawit lassan elkezdi oxidálódni és goethit¹³ FeO(OH) keletkezik, ami nem annyira reakcióképes.

A pirit és a greigit a piroforos szulfidos keveréket véglegesen szétválasztja, nem szikrázik már a levegővel érintkezve. A hatástalanítás közben ezek nem oxidálódnak, vázszerkezetű alakká változnak át, amelynek kisebb az érintkezési felülete és kevésbé reakcióképes. [12]

Kémiai semlegesítés (üres tartály esetén)

1. A leghatékonyabb módszer a berendezés kinyitását megelőző, kálium-permanganát oldattal való kémiai semlegesítés; (1% -os oldat keringetése, a színváltozás ellenőrzése)
2. Az üledék és a berendezés belsejének nedvesen tartása addig, amíg a piroforos anyag eltávolításra kerül egy olyan helyre, ahol meg tud száradni;
3. Állandó szellőzés fenntartása több oxigén biztosítása céljából, amely nélkülözhetetlen a reakció befejezéséhez, és megelőzi a piroforos anyag kialakulását.

A belső piroforos jelenségek elkerülése

1. A kénvegyületeket tartalmazó alkatrészek cseréjével;
2. Nitrogén vagy más inertgáz használata az oxigén „távoltartásához”;
3. A potenciálisan könnyen gyulladó anyagok eltávolításával és a gyulladásveszély kialakulásának megelőzésével, ellenőrzésével.

A Két feldolgozott bitumenes anyag összehasonlítása

Összehasonlítottam a két feldolgozott bitumént a gudront¹⁴ és az RHC nevű bitumenes anyagot. A Zalai Finomítóban a robbanást megelőzően a százhalombattai finomítóból származó, atmoszférikus- és vákuumdesztillációs üzemekben lejátszódó elválasztási műveletek végén kapott „maradék” gudront dolgozták fel.

A Százhalombattai Finomítóban használt technológia 1997-ben létesült és a „maradék-feldolgozás komplex megvalósítása” elnevezésű projekt részeként üzemel.

⁹ Oxidáló-anyag, oxidálószer: olyan kémiai anyag, amely oxigénnel történő egyesülést (égést) hoz létre.

¹⁰ Vas-nikkel-szulfid ásvány.

¹¹ Magas kén tartalmú vas-szulfid ásvány.

¹² Vas-szulfid ásvány.

¹³ Bársonyvasérc vagy tűzvasérc, vashidroxid ásvány.

¹⁴ Lepárlási maradék, bitumen, amelyet úgy állítanak elő, hogy az ásványolajból nemcsak a fehérruhát, hanem a könnyebb olajpárlatokat desztillációval eltávolítják.

A Pozsonyi Finomító EFPA [13] projekten belül épített egységei 1999-ben lettek üzembe helyezve, a maradék hidrokrakk RHC¹⁵ (LC-Finer) gyártórész 2000 évtől üzemel. [14]

Az RHC

A pozsonyi finomítóban fluid katalitikus krakkolás¹⁶ játszódik le alacsony nyomáson és hőmérsékleten. A megfelelő katalizátorok¹⁷ miatt 95-ös oktánszámú benzin, illetve különböző gázok keletkeznek.

A krakkolás egyik mellékterméke a kén-hidrogén gáz, amelynek elégetéséből sárgaként nyernek ki és adnak el ipari felhasználásra. A másik melléktermék az RHC, amely egy aszfalt-szerű anyag. Ebből további gázolajat és benzint állítanak elő. Az anyag minősége miatt itt már nagy hőmérsékletre és hatékonyabb katalizátorra van szükség.

A hőmérséklet szabályozása kritikus ebben a folyamatban, ugyanis túl alacsony hőmérsékleten megfagy a bitumen, túl magas hőmérsékleten pedig begyulladhat.

Az üzemben külön hidrogén gyártására szakosodott egység van. Erre azért van szükség, mert a hidrogén rendkívül robbanékony anyag, nehézkes a szállítása, ugyanakkor a krakkoláshoz és tisztító folyamatokhoz elengedhetetlen. [15]

KÖVETKEZTETÉSEK

A cikksorozat második részében bemutattam a bitumenfeldolgozás során történt káresetek okait az égésmélet és a kémia segítségével. Vizsgáltam a piroforos jelenségek kialakulásának lehetséges módozatait, az ellenük történő fizikai és kémiai védekezés, semlegesítés lehetőségeit, kitértem a tárolótartályokra és a robbanásuk modellezést jártam körül.

Megfogalmaztam a célkitűzéseket, hova szeretnék eljutni a rendelkezésemre álló adatok és szakirodalmak tematikus értékelésével, valamint az alkalmazott módszerek segítségével, hogy saját kutatási következtetéseket vonjak le és eredményre leljek.

Vizsgáltam a piroforos jelenségek kialakulásának lehetséges módozatait, az ellenük történő fizikai és kémiai védekezés, semlegesítés lehetőségeit, kitértem a tárolótartályokra és a robbanásuk modellezését jártam körül. A tanulmány készítése során kapott adatokból megállapítottam, hogy a tartályrobbanások hátterében a piroforos anyag és a levegő, vagyis az oxigén áll. Az oxigén molekula két szabad gyöke egyesülni szeretne bármivel, bármi áron.

A korábbi cikkhez visszakanyarodva most vált érthetővé, hogy az első tartályrobbanásnál a keverőegység cseréje idején bejutott levegő felerősítette a piroforos folyamatok kialakulását, majd a megfelelő hőmérséklet és oxigénkoncentráció létrejöttkor robbanást idézett elő.

A két anyag összehasonlítása, valamint a két finomítóban használt kőolajfinomítási eljárás vizsgálata során megállapítottam, hogy a Pozsonyi finomítóból származó végtermék az RHC a hidrokrakkolási eljárás következtében több kénvegyületet tartalmaz.

Úgy ítélem meg, hogy a tartályok belső felületén nagyobb valószínűséggel és nagyobb felületű korróziós rozsdák keletkeznek, a bitumenből kipárolgó gáz/gőz formájú hidrogén-szulfid miatt. A vas és a (szén)acél reagál a hidrogén-szulfiddal, s ezen reakció következtében egy rozsdakéreg jön létre a fém felületén.

A piroforos anyag a rozsdán, korrózió a hidrogén-szulfid jelenlétében az alábbi módon képződik: Fe_2O_3 (rozsdák) + $3\text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{FeS} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{S}$

¹⁵ Melléktermék, egy bitumenszerű anyag.

¹⁶ Fluidágyas katalitikus krakkolásnak nevezzük, az eljárás során a gőzök által fluidizált állapotban tartott, finom eloszlású katalizátor jelenlétében krakkolják a lepárlási maradékokat és a nehéz párlatokat.

¹⁷ Olyan anyag, ami egy vegyi folyamat sebességét megváltoztatni képes, de a művelet végén változatlan formában kerül ki belőle.

Még nagyobb a valószínűsége annak, hogy ez a reakció létrejön, amikor a nyersanyag, anyag kéntartalma magas - mint jelen esetben a Pozsonyi finomítóból származó RHC-nak.

A cikksorozat következő részében arra keresem a magyarázatot, hogy az oxigénkiszorítás alkalmazása milyen hatással van a piroforos jelenségek kialakulására, hogyan előzhető meg a bitumenfeldolgozás káresetei, van-e lehetőség a fejlesztésre, tovább fejlődésre.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] ANTUS S., MÁTYUS P.: *Szerveskémia II. A szénhidrogének*; http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop425/2011_0001_519_42574_2/ch01.html (letöltve: 2018.03.01.)
- [2] BOGNÁR B., BONNYAI T., GÖRÖG K., KÁTAI-URBÁN L., VASS Gy.: *Létfonosságú Rendszerek és Létesítmények Védelme*; Kézikönyv a katasztrófavédelmi feladatok ellátására, NKE Katasztrófavédelmi Intézet, Budapest, 2015. ISBN 978-615-5057-49-6
- [3] A telített szénhidrogének tulajdonságai, a kőolajparlatok. <http://tudasbazis.sulinet.hu/hu/termeszettudomanyok/kemia/szerves-kemia/a-telített-szenhidrogenek-tulajdonsagai/a-koolajparlatok> (letöltve: 2018.03.04.)
- [4] KISGYÖRGY L.: *Utak*; Typotex 2014 ISBN 978-963-279-753-3 http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0023_Utak/html/section-0177.html (letöltve: 2018.03.06.)
- [5] PIMPER L.: *Tűzveszélyes-folyadék tároló tartályok és jellemző tűztípusaik*; <http://www.vedelem.hu/letoltes/anyagok/542-tuzveszelyes-folyadek-tarolo-tartalyok-es-jellemzo-tuztipusaik.pdf> (letöltve: 2018.03.09.)
- [6] KOCKA S.: *Állóhengeres tartályok robbanás elleni védelme*; <http://www.sprinkler-1.hu/hu/publikaciok/publikaciok.php?pub=3> (letöltve: 2018.03.10.)
- [7] TAVEAU J.: *Explosion of Fixed Roof Atmospheric Storage Tanks, Part 1: Background and Review of Case Histories*; https://www.researchgate.net/publication/260344887_Explosion_of_Fixed_Roof_Atmospheric_Storage_Tanks_Part_1_Background_and_Review_of_Case_Histories (letöltve: 2018.03.17.)
- [8] TAVEAU J., MORAS B.: *Explosion of Fixed Roof Atmospheric Storage Tanks: Part 3: Gas Explosion and Structural Response Simulations*; Process Safety Progress American Institute of Chemical Engineers Volume 31, Issue 3. 199–326.
- [9] SAHDEV M.: *Pyrophoric Iron Fires in Safety and Pressure Relief*; (elektronikus kiadvány) <http://www.cheresources.com/content/articles/safety/pyrophoric-iron-fires?pg=1> (letöltve: 2018.03.21.)
- [10] FQE Chemicals; <https://fqechemicals.com/> (letöltve: 2018.04.09.)
- [11] CIMINI J.: *Pyrophoric Iron Fires*; <https://www.scribd.com/document/236857191/Pyrophoric-Iron-Fires> (letöltve: 2018.03.29.)
- [12] WALKER R., STEELE D. A., MORGAN T. B. D.: *Deactivation of Pyrophoric Iron Sulfides*; <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ie960575y> (letöltve: 2018.04.09.)
- [13] Datastream Systems, Inc: *Environmental Fuel Project Apollo*; <http://www.hydrocarbononline.com/doc/datastream-completes-project-at-slovnaft-refi-0001> (letöltve: 2018.04.10)
- [14] ŠVATRÁK M., DÁNIEL Z.: *A Pozsonyi Apollo finomító története*; <https://anzdoc.com/a-pozsonyi-apollo-finomito-trtenete.html> (letöltve: 2018.04.11.)
- [15] CSIBA G.: *Slovnaft Olajfinomító És Gázturbinás Egység Üzemlátogatás 2016.04.26.* ftp://ftp.energia.bme.hu/pub/Energetikai%20aktualitasok/2015-16-02/13/Slovnaft_beszamolo.pdf (letöltve: 2018.04.12.)