

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 2/
ZABEZPIECZENIE INSTALACJI PRZEROBU ROPY
NAFTOWEJ PRZED ZAGROŻENIAMI WYNIKAJĄCYMI
Z OBECNOŚCI PIROSIARCZKÓW.**

Streszczenie

Analiza tworzenia się zagrożeń pożarowo-wybuchowych na instalacjach przerobu ropy naftowej, w wyniku samozapalenia się pirosiarczków. /cz.2. ochrona instalacji/.

W drugiej części artykułu omówiono sposoby usuwania siarczkowych warstw piroforycznych z instalacji przerobu ropy naftowej, zwracając szczególną uwagę na chemiczne metody czyszczenia. Podano różne przykłady mieszanin czyszczących i mechanizm ich działania, sposoby użycia oraz wady i zalety poszczególnych środków.

Summary

Analysis of the generation fire hazard in the petroleum industry as a result of the spontaneous heating of pyrosulfides. Part.2. Protection of petroleum installation.

Methods for cleaning of the installation from pyrosulfides layers: mechanical and chemical are summarized in this paper. Particular attention is paid to the type of cleaning mixture.

Pirosiarczki w instalacjach rafineryjnych i petrochemicznych nie stwarzają zagrożenia przy normalnym ruchu instalacji. Jednak w przypadku gdy konieczne jest otwarcie aparatów potencjalne zagrożenie powstania pożaru jest znaczące.

Dane zawarte w literaturze wskazują, że zdecydowana większość pożarów na instalacjach przerobu ropy naftowej ma miejsce w czasie przygotowania aparatury do konserwacji i remontów.

Pożar w aparaturze /w której zalegają pirosiarczki/ może wystąpić w wyniku:

1. samozapłonu par paliwa od żarzących się warstw piroforycznych,
2. samozapalenia osadów piroforycznych wewnątrz kolumny, kiedy zetkną się one z powietrzem,
3. wzrostu temperatury wewnątrz kolumny, powyżej temperatury samozapłonu osadu.

Zabezpieczenie przeciwpożarowe instalacji rafineryjnych i petrochemicznych, w których mogą powstawać pirosiarczki jest problemem złożonym. Wynika on z dużej ilości stosowanych procesów technologicznych, a co się z tym wiąże z różnymi warunkami powstawania osadów i ich różną lokalizacją. Nie wydaje się, więc możliwe sprecyzowanie jednolitych zabezpieczeń które by całkowicie wyeliminowały możliwość samonagrzewania się siarczków i w konsekwencji ich samozapalenie. Potwierdzeniem powyższego sformułowania jest fakt, że w chwili obecnej brak jest na świecie i w Unii Europejskiej /na co wskazują badania literatury/ przepisów prawnych /ustawodawstwa przedmiotowego/ które w sposób jednoznaczny formułowałyby zalecenia dotyczące bezpieczeństwa pożarowego, ze względu na możliwość wystąpienia zjawiska samozapalenia korozyjnych osadów siarczkowych w węzłach technologicznych różnych instalacji.

Podstawowym zaleceniem profilaktycznym w operacjach związanych z pirosiarczkami jest „nie dopuścić do dopływu powietrza do warstwy pirosiarczków”.

Ponieważ w trakcie remontów i konserwacji zalecenie takie jest praktycznie trudno wykonalne, dlatego prace te należy wykonywać w taki sposób by zminimalizować prawdopodobieństwo powstania pożaru, wskutek samozapalenia pirosiarczków lub też w chwili jego powstania minimalizować skutki przez ograniczenie powierzchni spalania.

W celu zapobiegania powstania niebezpiecznych zdarzeń /pożar, wybuch/ w instalacji należy opracować szczegółowy plan wykonania konserwacji /remontu/, w którym podane będą:

1. procedury zatrzymania instalacji,
2. sposoby /sposób/ czyszczenia aparatury z osadów,
3. właściwa dla danej instalacji procedura otwierania instalacji i w następstwie przenikania do wnętrza powietrza.

1. Sposoby usuwania siarczkowych warstw piroforycznych.

Aktualnie na świecie stosowane są dwie podstawowe metody usuwania piroforycznych osadów siarczkowych, tworzących się na instalacjach i aparaturze w przemyśle rafineryjnym i petrochemicznym:

1. Metody mechaniczne.
2. Metody chemiczne.

Ad. 1. Metody mechaniczne polegają na usuwaniu osadów siarczkowych przy pomocy zwartych prądów

wody podawanych pod ciśnieniem lub też podawania pary wodnej. Czasami /choć rzadko/ stosuje się też, w przypadku osadzania się osadu w postaci zwartej, twardego kamienia, specjalne proszki, które rozkładają się wybuchowo, usuwając lub krusząc osad.

Zastosowanie metod mechanicznych obok niewątpliwych zalet /niski koszt/ ma bardzo istotne wady. Wymaga częściowego lub całkowitego demontażu instalacji. Tym nie mniej metody te są stosowane.

Ad. 2. Metody chemiczne polegają na rozpuszczaniu bądź utlenianiu osadów piroforycznych. Proces ten realizowany jest za pomocą rozpuszczalników, będących kwasami lub mieszaninami kwasów z aldehydami, lub utleniaczy przemysłowych typu: nadmanganian potasu / KMnO_4 /, nadtlenek wodoru / H_2O_2 /, podchloryn sodu / NaOCl / itd.

1.1 Usuwanie siarczków żelaza za pomocą utleniaczy.

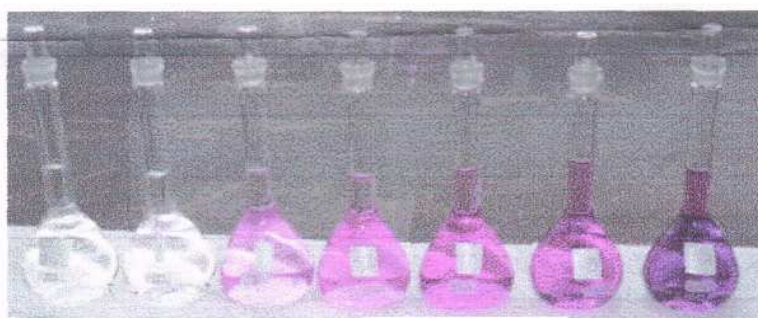
Metoda ta polega na chemicznym przekształceniu, w wyniku reakcji utlenienia siarczków w związki nie posiadające właściwości piroforycznych.

Poniżej podano różne utleniacze wykorzystywane w celu usunięcia osadów siarczków.

Nadmanganian potasu jest związkiem często wykorzystywanym do przekształcenia siarczków żelaza w tlenki zgodnie z reakcją:



Roztwór czystego KMnO_4 ma barwę purpurową.



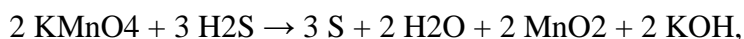
Przedstawiona powyżej fotografia obrazuje zabarwienie roztworu w zależności od zawartości nadmanganianu /0.5 -100 ppm/.

W wyniku zachodzącej reakcji redox, tworzy się brunatny osad MnO_2 , który powoduje zmianę barwy roztworu na brązową. Zmiana barwy jest wskaźnikiem przebiegu reakcji. Dlatego w czasie usuwania siarczków co pewien czas należy pobierać próbki i sprawdzać

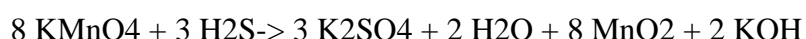
kolor odcieków. Jeżeli kolor roztworu jest nadal brązowy, należy w dalszym ciągu podawać roztwór KMnO_4 . Wskazówką końca czyszczenia jest purpurowa barwa roztworu.

Nadmanganianu potasu reaguje także z siarkowodorem, zgodnie z reakcjami.

W środowisku kwaśnym:



w łagodnie zasadowym /pH ~ 7,5/



Nadmanganian potasu, używany do przekształcenia siarczków żelaza, ze względu na silne właściwości utleniające i możliwość rozkładu w temperaturze $> 150^\circ\text{C}$ powinien być podawany z zimną wodą w stężeniu nie przekraczającym 3 %.

Podchloryn sodu /środek wybielający/ występuje w postaci żółtawej klarownej cieczy, do nabycia jest w szerokim zakresie stężeń 15 - 35%/. Ograniczenie stosowania w/w środka wynika z faktu, że w czasie reakcji/rozkładu wydziela toksyczny gaz /chlor/. Ponadto NaOCl powoduje obniżenie pH roztworu, co z technologicznego punktu widzenia jest niekorzystne.

Nadtlenek wodoru jest przejrzystą, bezwoną cieczą. Dostarczany jest w stężeniach 35-70 % wag. Nadtlenek jest silnym utleniaczem, w wyniku rozkładu wydziela tlen. Reakcja przebiega z dużym efektem egzo. Gwałtowny rozkład w naczyniu nie posiadającym otwartych upustów może doprowadzić nawet do rozerwania zbiornika, tzn. powstania wybuchu fizycznego.

Z podanych powyżej utleniaczy najlepsze właściwości utleniające w stosunku do siarczków żelaza posiada nadmanganian potasu. Opublikowane w literaturze badania /polegające na określeniu właściwości piroforycznych jednakowych próbek FeS przed i po działaniu utleniaczy/ wskazują, że KMnO_4 najlepiej usuwa osady piroforyczne(tab1).

Tabela .1.

Skuteczność usuwania siarczków żelaza przez utleniacze.

	Utleniacz					
	KMnO ₄		H ₂ O ₂		NaOCl	
Czas kontaktu utleniacza z osadem [min]	5	15	5	15	5	15
% rozpuszczonego FeS	78	84	68	73	65	74

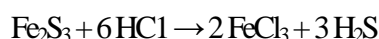
W procesie usuwania osadów piroforycznych z instalacji przerobu ropy naftowej największe zastosowanie /spośród nieorganicznych utleniaczy/ znalazł nadmanganian potasu. Firmy zajmujące się przemysłowym usuwaniem siarczków bazują przede wszystkim na wodnych roztworach tego związku. Na przykład firma Carus Chemical używa środka - CAIROX, firma CESCO solutions – CESCO Hydrotreat 2042. Oba środki to 0,1 – 2 % roztwory KMnO₄.

2. Czyszczenie powierzchni z osadzonych pirosiarczków przy pomocy kwasów.

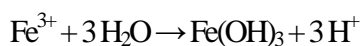
Metoda ta polega na przekształceniu trudno rozpuszczalnych w wodzie siarczków żelaza (iloczyn rozpuszczalności FeS w temp. 25°C wynosi 5,0-10") na związki łatwo wymywalne z instalacji.

Ten sposób usuwania wymaga wprowadzenia / wpompowania określonego kwasu do instalacji. Operacja ma na celu rozpuszczenie siarczków. Niestety podczas czyszczenia uwalnia się siarkowodór, co obniża wartość metody.

Opis sposobu czyszczenia instalacji z osadów piroforycznych za pomocą kwasu. W tej metodzie najczęściej stosuje się rozcieńczony kwas solny.



W wyniku oddziaływania kwasu solnego na osad siarczkowy, tworzy się chlorek żelaza III (FeCl₃), który jest substancją rozpuszczalną w wodzie (rozpuszczalność w wodzie 91,9 g/ 100g wody). Chlorek żelaza (III) w roztworach wodnych ulega hydrolizie



dzięki czemu roztwory te mają odczyn kwaśny. Z zakwaszonych roztworów wydzielą się żółty sześćciodowodowy FeCl₃·6H₂O. Utworzenie się jasnożółtego osadu jest wskaźnikiem, że siarczki zostały usunięte.

Metoda czyszczenia przy pomocy kwasów jest efektywna i niedroga, jednakże wydzielający się H₂S stwarza problemy korozyjne.

W celu ograniczenia korozyjnego oddziaływania H₂S do kwasów dodaje się:

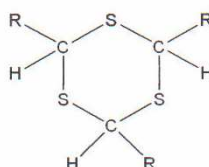
- inhibitory korozji,
- supresanty tzn. środki tłumiące wydzielanie się siarkowodoru,
- środki chemiczne, które bądź przekształcają H₂S w związek niekorozyjny lub też powodują rozpuszczenie siarkowodoru w roztworze.

3.Zastosowanie mieszaniny kwas + aldehyd.

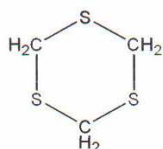
Mieszanina kwas + aldehyd działa na osady zgodnie z następującym chemizmem procesów W środowisku kwaśnym, w reakcji siarkowodoru z aldehydami otrzymuje się:



W zależności od typu rodnika R, produktami reakcji mogą być bądź liniowe bądź cykliczne polisiarczki. W reakcji gdzie substratem jest aldehyd o małej masie cząsteczkowej, najczęściej powstają cykliczne siarczki typu:

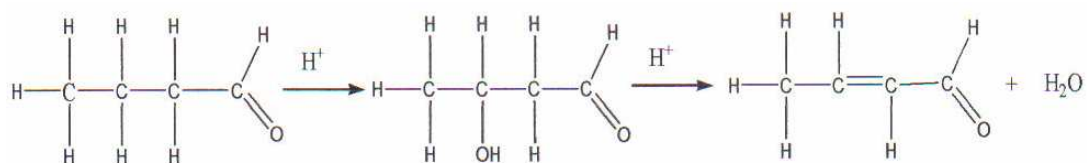


Jeśli w reakcji, substratem jest formaldehyd (HCHO), głównym produktem reakcji rozpuszczania siarczków w kwasie zawierającym odpowiednią ilość wodoru jest związek trytan (trójfenylometan) będący białym krystalicznym proszkiem o budowie strukturalnej:



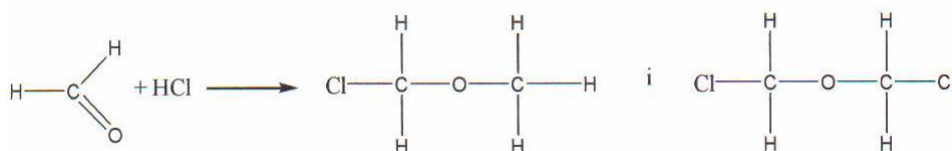
Obok trytanu w reakcji powstają również małe ilości niecyklicznych polisiarczków.

Skład produktów powstałych w reakcji z innymi aldehydami do chwili obecnej nie jest dokładnie poznany. Te aldehydy, które mają tzw. α wodor np. butanal mogą przekształcić się w aldol, zgodnie z reakcją:



eliminując wodę i tworząc grupy olefinowe, które następnie w wyniku polimeryzacji dają smoły.

Zastosowanie kwasu solnego (HCl) w mieszaninie z formaldehydami (HCHO) powoduje powstawanie w fazie gazowej eterów chlorometylowych, zgodnie z reakcją:



Etery chlorometylowe mają własności rakotwórcze. W atmosferze, najwyższe dopuszczalne stężenie nie może przekraczać 1 ppm.

Przeprowadzone eksperymenty laboratoryjne symulujące operacje chemicznego czyszczenia instalacji z pirosiarczków wykazały, że stężenia obu eterów chlorometylowych przy wykorzystaniu mieszaniny kwasu solnego i formaldehydu były znacznie wyższe. Wykorzystanie w procesie czyszczenia kwasu solnego nie jest, zatem zalecane.

W Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej szerokie zastosowanie w usuwaniu osadów siarczkowych w przemyśle chemicznym znalazła metoda, czyszczenia kolumn destylacyjnych, wymienników ciepła, rurociągów i zbiorników, wykorzystująca mieszaninę kwasu siarkowego (H₂SO₄), formaldehydu (HCHO) i inhibitora korozji.

Handlowa metoda wykorzystująca w/w mieszaninę nosi nazwę DSSR (akronim nazwy: Dowell

Sulfide Scale Remove). Posiada tą zaletę, że w czasie czyszczenia nie wydziela się siarkowodór. Środek DSSR podawany jest do instalacji w postaci podgrzanego do temperatury 65°C roztworu. Przeprowadzone badania mające na celu porównanie zdolności do usuwania siarczków różnych mieszanin kwas + aldehyd pokazały, że użycie mieszaniny kwas siarkowy, formaldehyd i inhibitor korozji jest metodą skuteczną.

4. Czyszczenie z użyciem środków chelatujących.

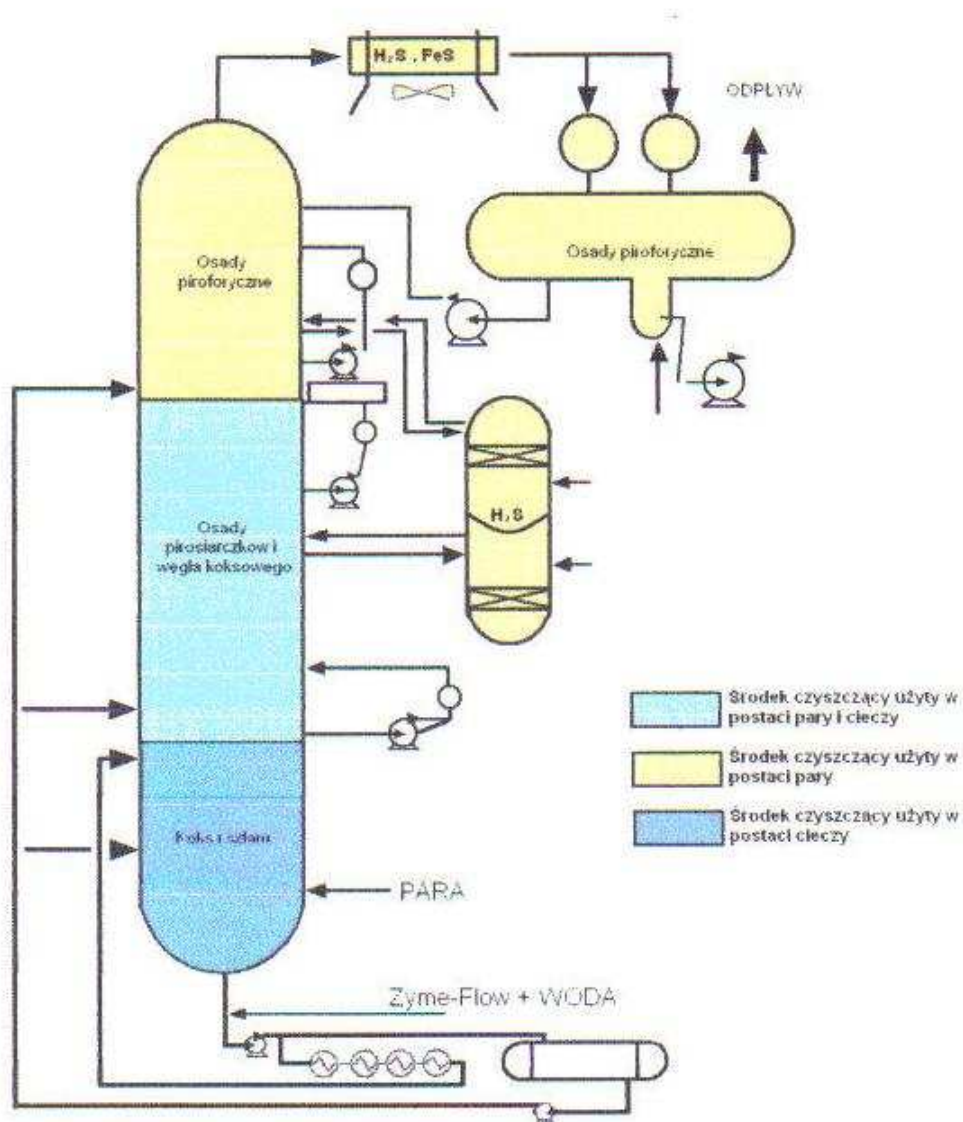
W metodzie tej w celu rozpuszczenia osadów pirosiarczków wprowadza się do kolumn specjalne roztwory chelatujące o wysokim pH. Jest to metoda droga, ale bardzo bezpieczna, bo podczas jej stosowania nie wydziela się siarkowodór.

W opisanych powyżej metodach osady piroforyczne siarczków są usuwane z instalacji bez konieczności jej demontażu. Jednak wszystkie opisane środki stosuje się w postaci ciekłej. W celu zapewnienia kontaktu z osadem siarczkowym często konieczne jest, zatem całkowite wypełnienie części instalacji. Wiąże się to z zużyciem dużej ilości wody, a także powstaniem dużej ilości ścieków. Aktualnie na świecie rozwijają się nowe technologie czyszczenia osadów piroforycznych.

Nowe chemiczne środki czyszczące muszą spełniać następujące warunki:

- muszą być bezpieczne pożarowo, wybuchowo i nie stwarzać zagrożenia toksycznego,
- nie powinny zużywać zbyt dużej ilości wody,
- powinny dawać minimalną ilość odpadów,
- powinny zmniejszać do minimum zanieczyszczenie wody
- powinny nie dawać w czasie ich stosowania nieprzyjemnych zapachów i być same bezzapachowe.

Przykładem takiego typu środków są Zyme-Flow i Zyme-Ox produkowane przez United Laboratories International LLC. Dokładny skład chemiczny tych środków nie jest znany. Wiadomo jednak, że są to mieszaniny kilku komponentów dobranych tak by jak najefektywniej usunąć zanieczyszczenia. Komponentami, które odpowiadają za utlenienie siarczków są tlenki organiczne i nadtlenki mineralne. Środek Zyme-Flow może być używany w postaci pary i jako ciecz (rys.2), dzięki temu ma możliwość dotarcia do różnych miejsc wyposażenia danej instalacji.



Ryc.1. Metoda aplikacji środka chemicznego

Wykorzystywane do usuwania osadów piroforycznych środki chemiczne posiadają zarówno korzyści jak i wady.

W tabeli 2 przedstawiono krótki przegląd różnych środków chemicznych, zestawiono dane odnośnie ich sposobu użycia, możliwych zagrożeń, ograniczeń w zastosowaniu i korzyści.

Krótkie streszczenie/wykaz utleniaczy przemysłowych stosowanych do usuwania siarczkowych osadów piroforycznych. Sposób użycia, ograniczenia, korzyści:

Utleniacz	KMnO ₄	NaOCl	Zyme-Flow	Zyme-Ox	H ₂ O ₂
Czy są możliwe silne reakcje egzo	TAK	TAK	NIE	NIE	TAK
Czy możliwe jest wydzielanie niebezpiecznego gazu	TAK	TAK	NIE	NIE	TAK
Czy pozostaje osad niebezpieczny	TAK	TAK	NIE	NIE	NIE
Czy jest bezpieczny w reakcji z węglowodorami lekkimi	NIE	NIE	TAK	TAK	NTE
Czy stosuje się w postaci ciekłej	TAK	TAK	TAK	TAK	TAK
Czy stosuje się w postaci pary	NIE	NIE	TAK	NIE	NIE
Czy są ograniczenia wpH	TAK	TAK	TAK	NIE	NIE
Czy tworzy niebezpieczny szlam	TAK	TAK	NIE	NIE	NIE
Czy ma zdolność do penetracji powierzchni urządzeń i instalacji	umiarkowaną	umiarkowaną	bardzo silną	bardzo dobrą	słabą
Czy wymaga zastosowania wtórnych zabezpieczeń	TAK	NIE	NTE	NIE	NIE
Czy jest korozyjny	NIE	NIE	NIE	NIE	TAK
Czy bezpieczny w stosowaniu /w obchodzenia/	NIE	TAK	TAK	TAK	NIE

Dobór najodpowiedniejszego dla danej instalacji przerobu ropy naftowej środka usuwającego pirosiarczki jest sprawą indywidualną. Powinien być poprzedzony badaniami mającymi na celu: określenie maksymalnej skuteczności oraz ograniczenie kosztów.

Koszt użycia danej metody usuwania zależy od:

- ceny środka,
- kosztów aplikacji,
- ryzyka wystąpienia wybuchu, pożaru, toksycznych gazów, reakcji egzotermicznych, zatrucia katalizatora,
- kosztów magazynowania, przekształcania odpadów.

Należy wziąć pod uwagę, że zastosowane podczas procesu usuwania parametry takie jak dawka, temperatura środka czyszczącego nie powinny powodować zagrożenia pożarowego i wybuchowego.

Literatura :

1. Clirbrd L. Bali; „An improved solvent for iron sulphide deposits" (Int). Corrosion Forum, 1984.
2. J. Molenda, Technologia chemiczna, WSzIP, 1997.
3. M. Roberts, William J. Rogers, M. Sam Mannan, Scott W. Ostrowski, Prevention and suppression of metal packing fires. Journal of Hazardous Materials, 104 (2003).
4. P.A. Vella, Improved Cleaning Method Safely Removes Pyrophoric Iron Sulfide. Oil & Gas Journal, (Feb 1997).
5. Vella and Jessica L. Nickerson, Hazardous material decontamination with potassium permanganate for refinery turnarounds. Corrosion, 321 (1998).
6. Pyrophoric Fires and Column Shutdown, Refineries Quarterly Safety Bulletin, (April-June 1997).
7. <http://www.cheresources.com/ironfires3.shtml>
8. <http://www.cescosolutions.com/bulk-chem.html>
9. <http://www.caruschem.com>
10. S. Ron Rials, Refinery cleaning overview, Corrosion, 1(1984).