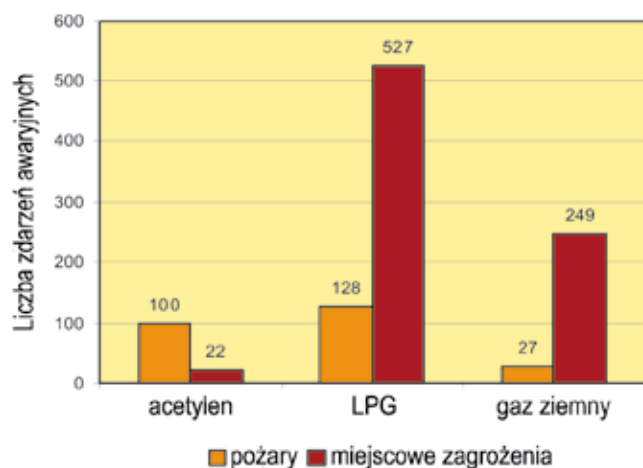


Zdarzenia niebezpieczne, w których ma miejsce emisja, rozkład lub zapłon acetyleny, mogą występować m.in. w przemyśle produkcji tworzyw sztucznych, w przemyśle spawalniczym, chemicznym oraz analitycznym. Zagrożenia związane z eksploatacją butli acetylenowych wynikają najczęściej z zaniedbywania zasad bezpieczeństwa oraz niedostosowania stanowisk pracy do określonych wymagań. Niejednokrotnie zdarza się, że ochrona przed zagrożeniami pożarowo-wybuchowymi nie jest konsekwentnie realizowana.

Analiza pożarów i wybuchów w przemyśle wykazuje, że wypadki z udziałem butli acetylenowych charakteryzują się dużą nieprzewidywalnością i niepowtarzalnością. Na szczęście zdarzenia te nie występują często, ale być może dlatego wiedza dotycząca zagrożeń, jakie mogą powstać w wyniku narażenia butli z acetylenem na oddziaływanie warunków pożaru, powinna być systematycznie utrwalana. Zdarzenia niebezpieczne, w których medium palne stanowi acetylen, mogą zaskakiwać służby ratownicze, czego następstwem są tragiczne skutki. Na wykresie przedstawiono zestawienie porównawcze liczby zdarzeń z udziałem acetyleny, LPG oraz gazu ziemnego w latach 2000-2010.

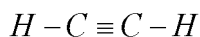


↑ Liczba zdarzeń awaryjnych z udziałem acetyleny, LPG oraz gazu ziemnego w Polsce w latach 2000-2010

Źródło: baza danych SWD

### Właściwości i budowa fizykochemiczna

Aby zrozumieć zagrożenia, z jakimi możemy mieć do czynienia podczas zdarzeń awaryjnych z udziałem butli acetylenowych, należy zapoznać się z właściwościami samego gazu. Acetylen (etyń) jest organicznym związkiem chemicznym o wzorze strukturalnym:



Budowa cząsteczki acetyleny ma charakter liniowy, a wiązania pomiędzy atomami usytuowane są wobec siebie pod kątem 180°. Szczególnym elementem jej struktury jest potrójne wiązanie pomiędzy atomami węgla (wiązanie typu  $\sigma$  oraz dwa

# Acetylen

## – niebezpieczeństwo ukryte w butli

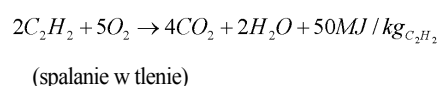
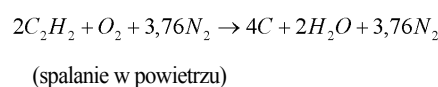
MARZENA PÓŁKA, ZDZISŁAW SALAMONOWICZ,  
MACIEJ SKULICH

Procesom technologicznym związanym ze stosowaniem, magazynowaniem i wytwarzaniem acetyleny często towarzyszą zjawiska niosące tragiczne skutki: utratę życia, zdrowia czy znaczne straty materialne.

nietrwałe wiązania typu  $\pi$ ). W normalnych warunkach acetylen jest gazem bezbarwnym o słodkim smaku i nieprzyjemnym zapachu przypominającym

czosnek, pochodzącym od zawartych w nim zanieczyszczeń w postaci: siarkowodoru, fosforowodoru, amoniaku i powietrza. Łączna ilość zanieczyszczeń nie przekracza zazwyczaj 2 proc. objętościowych. Czysty acetylen nazywany jest narylenem i jest bezwonny. Budowa chemiczna acetyleny decyduje o jego właściwościach. Etyń to gaz lżejszy od powietrza, a jego masa molowa wynosi 26,04 g/mol, więc po uwol-

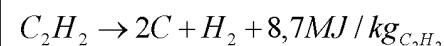
nieniu się do otoczenia będzie miał tendencję do unoszenia się, a w zamkniętym pomieszczeniu do gromadzenia się pod sufitem. Właściwością, dzięki której acetylen znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle, jest jego palność. Wartość temperatury płomienia mieszaniny acetyleny z czystym tlenem może w odpowiednich warunkach przekraczać nawet 3000°C. W otoczeniu powietrza etyń spala się niecałkowicie i niezupełnie, tworząc ciemny, kopczący płomień. Przebieg reakcji utleniania acetyleny charakteryzują poniższe równania [3, 10, 13]:



Acetylen w porównaniu z innymi powszechnie stosowanymi paliwami charakteryzuje się naj-

szerszym zakresem wybuchowości (od 2,4 proc. do 83 proc. objętościowych w powietrzu). Oznacza to, że praktycznie każda mieszanina acetyleny z powietrzem lub tlenem, szczególnie w pomieszczeniu zamkniętym, może wybuchnąć pod wpływem bodźca zapłonu lub spalać się gwałtownie. Porównanie wybranych właściwości fizykochemicznych acetyleny z właściwościami LPG oraz gazu ziemnego przedstawia tabela na str. 28.

Acetylen jest związkiem bardzo niestabilnym i reaktywnym, ponieważ każda stosunkowo mała porcja energii może doprowadzić (w odpowiednich warunkach ciśnienia i temperatury) do pęknięcia wiązania potrójnego oraz zainicjowania egzotermicznej reakcji rozkładu gazu:



W temperaturze powyżej 400°C rozkład acetyleny może zostać zapoczątkowany bez udziału inicjatora. Pod wpływem oddziaływania bodźca (np. w postaci iskry, małego płomienia lub uderzenia mechanicznego – wstrząsu) przy ciśnieniu atmosferycznym rozkład acetyleny może nastąpić już w temperaturze 180-190°C. Po sprężeniu gazu do ciśnienia 0,15 MPa reakcja jego rozkładu może nastąpić w temperaturze otoczenia. Nie oznacza to, że każda butla z acetylenem, w której gaz ten częściowo występuje w postaci sprężonej (maksymalnie do 1,9 MPa), wybuchnie [5, 6].

### Magazynowanie acetyleny

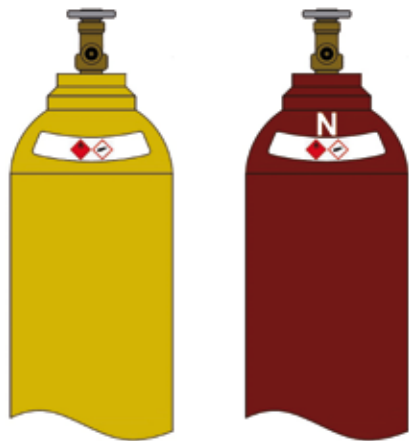
Ze względu na swoje szczególne właściwości i zagrożenia, jakie może powodować acetylen, gaz ten magazynowany jest w specjalnych butlach (znakowanych kolorem kasztanowym lub żółtym, według starych standardów), wyposażonych we właściwe systemy zabezpieczeń, ►

Nazwa	Acetylen	LPG	Gaz ziemny
wzór sumaryczny	$C_2H_2$	$C_3H_8/C_4H_{10}$	w większości $CH_4$
masa molowa	26,04 g/mol	51,11 g/mol	16-22 g/mol
temperatura wrzenia	-75°C	-42/0,5°C	-161°C (CH <sub>4</sub> )
temperatura topnienia	-82°C	-187/-135°C	-183°C (CH <sub>4</sub> )
temperatura krytyczna	36°C	53°C	-82,6°C (CH <sub>4</sub> )
temperatura samozapłonu	305°C	287°C	480-630°C
granice wybuchowości (w powietrzu)	2,4-83% obj.	1,9-9,6% obj.	4,4-14,8% obj.
ciepło spalania (20°C, 1013,25 hPa) w tlenie	50 MJ/kg	54 MJ/kg	54 MJ/kg
minimalna energia zapłonu	0,11 mJ	0,26 mJ	0,28 mJ
rozpuszczalność w wodzie (20°C, 1013,25 hPa)	1185 mg/dm <sup>3</sup>	slabo	35 mg/dm <sup>3</sup>
rozpuszczalność w acetonie (20°C, 1013,25 hPa)	25920 mg/dm <sup>3</sup>	-	slabo
gęstość (20°C, 1013,25 hPa)	1,08 kg/m <sup>3</sup>	2,11 kg/m <sup>3</sup>	0,727-1,082 kg/m <sup>3</sup>
gęstość względem powietrza	0,907	2	05-0,7

#### ↑ Wybrane właściwości fizykochemiczne acetyleny, LPG i gazu ziemnego

Źródło: opracowanie własne na podstawie: [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15]

których zadaniem jest stworzenie odpowiednich warunków bezpieczeństwa podczas ich eksploatacji (rys. poniżej).



#### ↑ Oznakowanie barwne butli acetylenowych

Źródło: opracowanie własne na podstawie: PN-EN 1089-3:2011 oraz www.airliquide.com.pl, grudzień 2011



#### ↑ Oznaczenia wybite w górnej części płaszcza

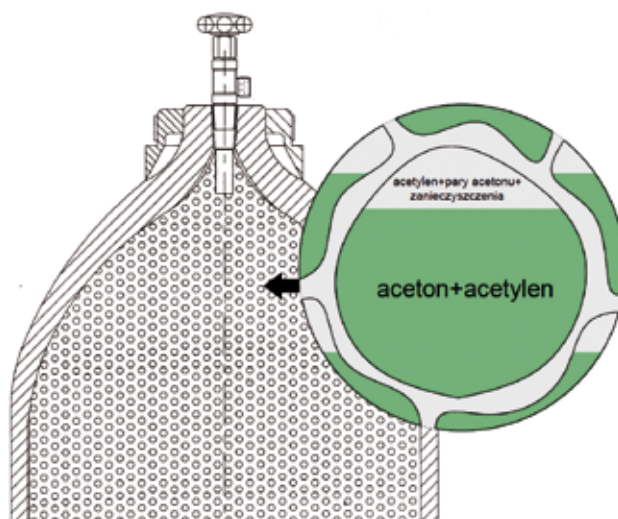
Źródło: opracowanie własne

Aby bezpiecznie zmagazynować jak największą ilość acetyleny, gaz ten przechowuje się w butlach najczęściej w postaci rozpuszczonej.



#### ↑ Przekrój butli acetylenowej wypełnionej masą porowatą typu UL1

Źródło: opracowanie własne na podstawie dokumentów technicznych Zakładu Legalizacji „Jan Bubak” w Radostowicach



Acetylen dzięki swojej szczególnej strukturze słabo rozpuszcza się w wodzie i innych rozpuszczalnikach o budowie polarnej. Najbardziej rozpowszechnionym rozpuszczalnikiem dla acetyleny jest aceton  $C_3H_6O$  (w mniejszym stopniu stosuje się także dimetyloformamid, tzw. DMF  $C_3H_7NO$ ). W temperaturze 20°C oraz przy ciśnieniu 1013,25 hPa rozpuszczalność acetyleny w wodzie wynosi ok. 1185 mg/dm<sup>3</sup>. W takich samych warunkach ciśnienia i temperatury jego rozpuszczalność w acetonie jest prawie 22 razy większa i wynosi ok. 25920 mg/dm<sup>3</sup>. Rozpuszczalnik pełni funkcję ochronną, polegającą na opóźnieniu rozwoju reakcji rozkładu i transportu ciepła pomiędzy acetylenem w stanie wolnym i w stanie rozpuszczonym (ilustracje powyżej).

Drugą formę zabezpieczenia przed wybuchem stanowi wypełnienie butli w całej objętości monolityczną masą porowatą w postaci jedno- lub wieloskładnikowego materiału umożliwiającego absorpcję roztworu acetonu z acetylenem. Zadaniem masy porowatej jest ograniczenie rozprzestrzeniania się ciepła powstałego w wyniku rozkładu etynu do kolejnych objętości gazu znajdującego się w porach, a tym samym zatrzymanie rozwoju egzotermicznej tej reakcji. Porowatość masy w butli acetylenowej to stosunek objętości rozpuszczalnika, którym można napelnić butlę wypełnioną masą, do pojemności wodnej płaszcza butli. Zwykle zawiera się ona w przedziale 80-93%. Oznacza to, że objętość właściwa masy porowatej stanowi od 7 proc. do 20 proc. pojemności wodnej butli, a pozostałą część zajmuje objętość porów. Masa porowata

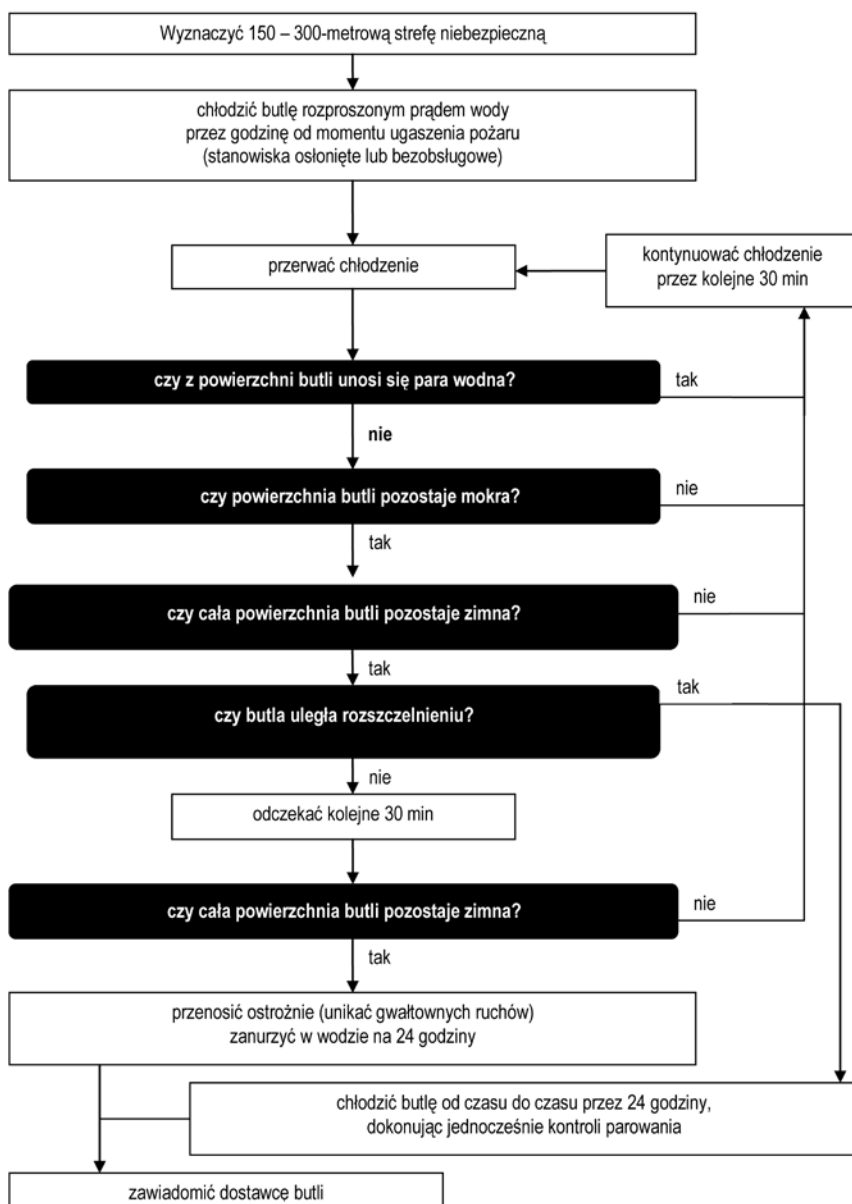
#### ↑ Poglądowy przekrój butli acetylenowej

Źródło: opracowanie własne na podstawie dokumentów technicznych Zakładu Legalizacji „Jan Bubak” w Radostowicach

zawiera tysiące porów, których średnice wynoszą od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Każdy por należy traktować jako osobną objętość, która wypełniona jest roztworem acetonu z acetylenem oraz zawiera pewną ilość fazy gazowej w postaci par acetonu, nierozpuszczonego acetyleny oraz zanieczyszczeń. Roztwór acetonu z acetylenem stanowi 74-78 proc. pojemności butli [3, 4, 7, 8, 16].

#### Zagrożenia

Objętość fazy gazowej nazwana jest przestrzenią bezpieczeństwa i pełni funkcję ochronną w przypadku narażenia butli na działanie zwiększonej temperatury, która może zainicjować reakcję rozkładu acetyleny, a także powoduje rozszerzanie się acetonu. Uznaje się, że przy wartościach temperatury powyżej 65°C przestrzeń bezpieczeństwa w porach zanika, a wewnątrz butli panuje ciśnienie hydrostatyczne. W takim przypadku obniżenie temperatury butli poprzez schłodzenie spowoduje spadek ciśnienia w jej wnętrzu. Jeżeli wewnątrz butli zapoczątkowana została reakcja rozkładu acetyleny, to wybuch może nastąpić nawet po usunięciu butli ze strefy oddziaływania termicznego i jej schłodzeniu! Problem tkwi w tym, że nie ma jednoznacznego sposobu na stwierdzenie



nie, czy rozkład gazu nastąpił, czy nie, dlatego podczas tego typu zdarzeń należy postępować niezwykle ostrożnie. Należy także pamiętać, że jeśli butla z acetylenem narażona została na oddziaływanie pożaru lub zwiększonej temperatury, każda próba jej przemieszczania może zainicjować w środku egzotermiczną reakcję! Jeżeli butla w wyniku zdarzenia rozszczelniła się (w niewielkim stopniu) i zapoczątkowana została reakcja rozkładu, ryzyko wybuchu rośnie, ponieważ transport ciepła do cząstek gazu, które nie uległy rozkładowi, a tym samym dalszy wzrost ciśnienia, zostanie przyspieszony na skutek ruchu gazu oraz jego uwalniania przez powstałą nieszczelność.

### Postępowanie podczas zdarzeń

Zdarzenia z udziałem butli acetylenowych narażonych na działanie pożaru niosą ze sobą niebezpieczeństwo, którego skutki ciężko jest przewidzieć. Dlatego podczas działań ratowniczych należy zachowywać się niezwykle

### ↑ Postępowanie ratownicze podczas zdarzeń z udziałem butli acetylenowych

Źródło: opracowanie własne na podstawie: [1, 2, 3]

ostrożnie oraz stosować wszelkie dostępne środki bezpieczeństwa. Postępowanie ratownicze w sytuacjach awaryjnych z udziałem butli acetylenowych uzależnione jest od rodzaju danego zdarzenia.

W sytuacji, kiedy gaz ulatnia się z butli bez powstania pożaru, należy jak najszybciej, jeżeli jest to możliwe, ostrożnie zakręcić butlę – tak, aby nie spowodować zapłonu zgromadzonej mieszaniny wybuchowej.

Jeśli gaz wydobywa się z butli przez zawór i spala się, należy zwrócić uwagę na to, czy płomień powoduje nagrzewanie się płaszcza butli. Jeśli butla jest zimna i jeśli jest to możliwe, należy zamknąć zawór i przetransportować ją w bezpieczne miejsce.

Kiedy butla narażona jest na działanie pożaru lub innego źródła ciepła lub jeśli nie wiadomo,

czy była poddana działaniu strumienia ciepła o dużym natężeniu, należy przeprowadzić ewakuację ludzi z obszaru o promieniu od 150 do 300 m. Zasięg obszaru ewakuacji uwarunkowany jest miejscem występowania butli zagrożonych wybuchem. Gdy butle zlokalizowane są na zewnątrz pomieszczeń, promień strefy niebezpiecznej powinien wynosić 300 m. Ratownicy nie powinni zbliżać się do butli ani jej ruszać. Należy przez minimum godzinę chłodzić butlę prądem wody zza zasłony lub wykorzystując stanowiska bezobsługowe. Chłodzenie należy przerwać po godzinie i obserwować, czy z powierzchni butli unosi się para wodna i czy powierzchnia butli pozostaje mokra. Jeśli para wodna unosi się, a powierzchnia nie pozostaje mokra, należy chłodzić butlę przez kolejne pół godziny, po czym ponownie dokonać kontroli. Chłodzi się ją aż do skutku. Jeśli butla pozostaje mokra, należy sprawdzić, czy na całej powierzchni pozostaje zimna i czy w wyniku pożaru nie wystąpił wyciek, następnie odczekać pół godziny i dokonać kontroli jeszcze raz. Jeśli butla pozostaje zimna i nie ma wycieku gazu, należy zanurzyć ją na 24 godz. w zbiorniku z wodą. W przeciwnym wypadku należy od czasu do czasu ochładzać butlę przez 24 godz., dokonując jednocześnie kontroli parowania. Rysunek po lewej przedstawia schemat postępowania ratowniczego w przypadku butli narażonych na oddziaływanie pożaru. ■

### Literatura

- [1] Jones B., *Acetylene cylinders – a swedish approach*, „Fire Engineers Journals”, nr 1, 1996.
- [2] Jones B., *Home office procedure for dealing with acetylene cylinders in fire*, „Fire Research and Management”, nr 4, 1999.
- [3] Michalik T., *Acetylen – etyn – narcylen*, „W akcji”, s. 14-17, luty 2011.
- [4] Price John W.H., *An acetylene cylinder explosion: a most probable cause analysis*, „Engineering Failure Analysis”, s. 705-715, czerwiec 2005.
- [5] Shipp M., Bird S., *Acetylene gas – its use and transportation: phase 1 report*, sierpień 2006.
- [6] Thiery P., *Fire proofing – chemistry, technology and applications*, Elsevier Publishing, England, Essex 1970.
- [7] PN-C 84905: 1998 Gazy techniczne – acetylen rozpuszczony.
- [8] PN-CR 14473: 2002 Butle do gazów – masy porowate stosowane w butlach do acetyleny.
- [9] www.bp.com, listopad 2011.
- [10] www.ciop.pl, grudzień 2011.
- [11] www.lotos.pl, grudzień 2011.
- [12] www.linde-gaz.pl, grudzień 2011.
- [13] www.messergroup.pl, listopad 2011.
- [14] www.oringaz.pl, listopad 2012.
- [15] www.pgning.pl, styczeń 2012.
- [16] Dokumenty techniczne Zakładu Legalizacji „Jan Bubak” w Radostowicach.

Bryg. prof. nadzw. dr hab. Marzena Półka jest adiunktem w Zakładzie Spalania i Teorii Pożarów w SGSP, st. kpt. dr inż. Zdzisław Salamonowicz jest kierownikiem Zakładu Ratownictwa Chemicznego i Ekologicznego w SGSP, mł. kpt. Maciej Skulich pracuje w KM PSP w Piotrkowie Trybunalskim