

## CHEMICKÝ PRŮMYSL

### EXPLOZE PROPYLENU A POŽÁR PYROLÝZNÍCH PECÍ NA ETHYLENOVÉ JEDNOTCE V LITVÍNOVĚ V ROCE 2015

**TOMÁŠ HERINK, JAN DOSKOČIL**

*Unipetrol RPA, Záluží 1, Litvinov-Záluží 436 70  
Tomas.Herink@unipetrol.cz*

Došlo 1.12.20, přijato 8.1.2021.

**Klíčová slova:** Ethylenová jednotka, exploze, požár, pojistné ventily, chattering

#### Obsah

1. Úvod
2. Ethylenová jednotka
  - 2.1. Pyrolýzní pece
  - 2.2. Dělení produktů pyrolýzy
3. Popis havárie
  - 3.1. Ztráta kondenzace par propylenu
  - 3.2. Požár pyrolýzních pecí
4. Hlavní příčiny vzniku mimořádné události
5. Závěry

#### 1. Úvod

Dne 13. srpna 2015 došlo v průmyslovém areálu Chempark Záluží, jehož vlastníkem je skupina Orlen Unipetrol, k největší průmyslové havárii v České republice za posledních dvacet let. Havárie se stala na Ethylenové jednotce, na úseku dělení propylenu a na úseku pyrolýzních pecí.

Ethylenová jednotka je nejdůležitější petrochemickou výrobnou a produkuje základní suroviny pro následnou výrobu polyethylenu, polypropylenu a dalších polymerů. Ethylenová jednotka s kapacitou 540 kilotun ethylenu za rok byla uvedena do provozu v roce 1980 a byla do této doby provozována bez větších mimořádných událostí. Během havárie nedošlo k vážným zraněním, ani ke škodám na životním prostředí, ovšem rozsahem škod a dobou jejich odstraňování v celkové délce 14 měsíců se tato událost zařadila mezi 10 nejzávažnějších havárií na světě v roce 2015.

#### 2. Ethylenová jednotka

Ethylenová jednotka byla postavena na základě projektu firmy Lummus s kapacitou 453 kt ethylenu ročně a s vysokou flexibilitou z hlediska využívaných surovin. V souvislosti se změnou surovinové základny, tedy náhrady petroleje destilačním zbytkem z hydrokrakování vakuových destilátů se kapacita jednotky snížila asi na 428 kt ethylenu ročně. Postupnou intenzifikací jednotky a odstraněním problematických míst technologie došlo k postupnému navýšení kapacity jednotky na úroveň 485 kt ethylenu v roce 2000 (cit.<sup>1</sup>) a posléze až na současnou na úroveň 540 kt ethylenu v roce 2007. Vyšší kapacita jednotky v rámci dvoustupňové intenzifikace byla dosažena především rekonstrukcí čtyř pyrolýzních pecí, které byly osazeny novým typem reaktorů GK-6 a dále rekonstrukcí vodní pračky a navýšením kapacity demethanizéru.

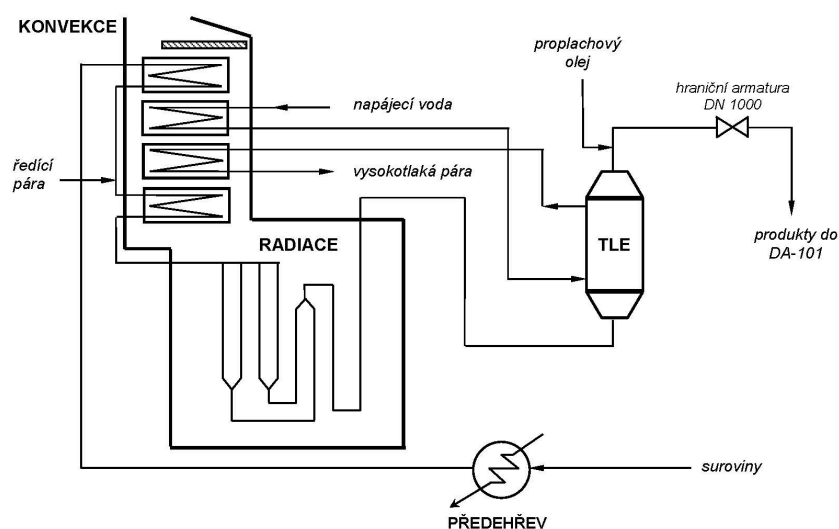
Součástí Ethylenové jednotky je vlastní proces pyrolýzy, teplý a studený díl pro izolaci olefinů, selektivní hydrogenace propadienu a propinu na propylen, technologie pro hydrogenaci pyrolýzního benzínu, extrakce benzenu a proces hydrodealkylace aromátů tzv. PYROTOL pro výrobu benzenu. Ethylenová jednotka je flexibilní z hlediska zpracování různých surovin. Je schopna zpracovávat ethan, propan, zkapalněné rafinérské plyny (LPG), selektivně hydrogenované frakce C<sub>4</sub> i C<sub>5</sub>, primární benzin, petrolej, atmosférický plynový olej (APO) a destilační zbytek z procesu hydrokrakování (HCVD).

##### 2.1. Pyrolýzní pece

Předehřáté suroviny jsou zpracovávány na deseti pyrolýzních pecích označených jako BA-101 až BA-110. Každá pyrolýzní pec se skládá z konvekční a radiační části, systému topného plynu, parního systému tzv. kotlů na odpadní teplo TLE (Transfer Line Exchanger) a vstřikovací kusů pro zástřikovací oleje. Detailní uspořádání je patrné z obr. 1. V konvekční části se předává teplo spalín proudících z radiační části pece surovině, napájecí vodě a vyráběné vysokotlaké páře.

Surovina vstupuje z předehřevu do poslední (ve směru proudění spalín čtvrté) sekce konvekční části pece. Zde se surovina předehřeje a odpaří a po následném smísení s procesní parou se zavádí do první sekce, ze které vstupuje v plynném stavu do radiační části pece. Druhá sekce konvekční části pyrolýzní pece slouží k přehřívání vyrobené vysokotlaké páry, ve třetí sekci je předehřívána napájecí voda.

Radiační část pyrolýzní pece je komora vyzděná žáruvzdornou vyzdívkou a otopěná spodními a bočními hořáky. V radiační komoře je umístěno podle typu pece 4 nebo 6 trubkových reaktorů, tzv. pyrolýzních vlásenek. V době mimořádné události byly pyrolýzní pece vybaveny reaktory SRT I (1 pec), SRT III (5 pecí) a GK-6 (4 pece).



Obr. 1. Konvekční a radiační část pyrolýzní pece SRT III

Pec s reaktory typu SRT I (Short Residence Time) má 4 jednoduché vlásenky o konstantním průměru. Pece s reaktory typu SRT III mají 6 reaktorů, každý s paralelně propojenými trubkami. Surovina vstupuje do radiační části čtyřmi trubkami menšího průměru, které se spojují do dvou trubek středního průměru. Poslední úsek reaktoru tvoří pouze jedna trubka většího průměru. Pece s reaktory typu GK-6 (Gradient Kinetics) mají rovněž 6 reaktorů. Surovina vstupuje do radiační části osmi trubkami menšího průměru, ty se postupně spojují do čtyř trubek středního průměru a dále do dvou a nakonec do jedné trubky většího průměru.

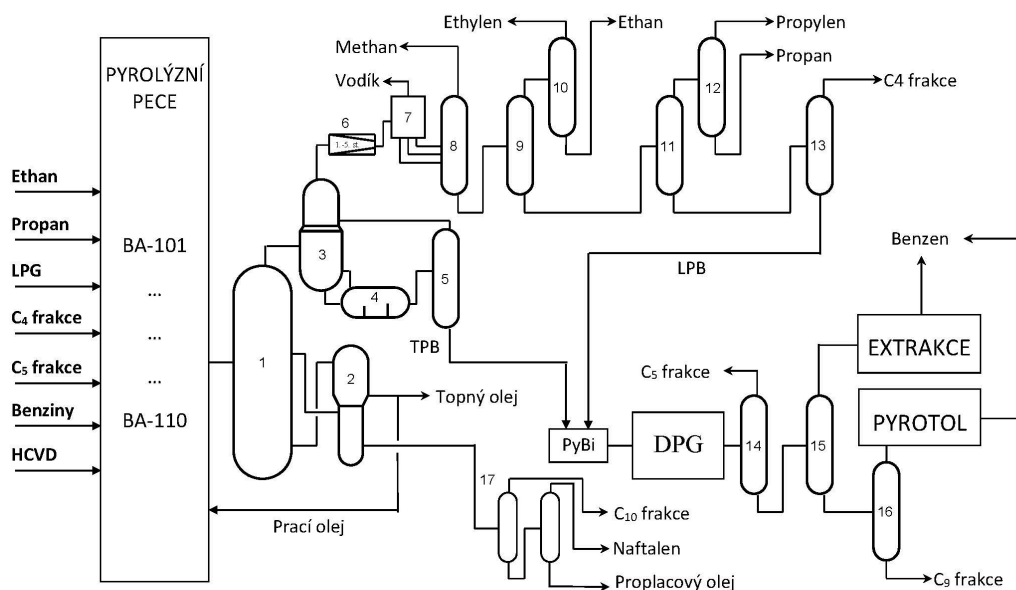
Topení v pyrolýzních pecích je zajištěno bočními a spodními plynovými hořáky. Spodní hořáky zajišťují až 30 % celkového tepelného výkonu pece. Kouřové plyny z pecí jsou odtahovány ventilátory kouřových plynů, přičemž jeden ventilátor odtahuje zplodiny vždy ze dvou pyrolýzních pecí.

Produkty pyrolýzy jsou okamžitě ochlazovány v kotlích na odpadní teplo TLE. V případě kapalných nástřiků nezabezpečí kotle na odpadní teplo dokonalé ochlazení pyroplynu a tvoří pouze primární chladič. Pyroplyn je dále dochlazován vstřikem tzv. pracího oleje. Prací nebo také quenčovný olej je odtahován výkonnými čerpadly GA-102 A/B/R ze spodku olejové pračky (DA-101) a nastříkovan do proudu pyroplynu za kotli na odpadní teplo.

## 2.2. Dělení produktů pyrolýzy

Způsob separace a zpracování produktů pyrolýzy na jednotlivé požadované produkty a frakce je patrný z obr. 2. Ochlazený pyroplyn ze všech 10 pyrolýzních pecí vstupuje do primární kolony [1]. V primární koloně probíhá separace olejových frakcí, které jsou používány jako prací olej, teplosměnné médium, popřípadě jsou odtahovány jako

produkt, tzv. pyrolýzní topný olej (PTO) nebo pyrolýzní plynový olej (PPO). Po separaci olejů je pyroplyn zaváděn do vodní pračky [3], kde je dále ochlazován cirkulující prací vodou na úroveň přibližně 30 °C. Ochlazený pyroplyn zbavený vody a těžkého pyrolýzního benzínu (TPB) v odlučovací prací vody [4] je komprimován pětistupňovým kompresorem [6] na tlak až 3,45 MPa, mezi třetím a čtvrtým stupněm je pyroplyn zbaven kyselých plynů ( $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{S}$ ). Pyroplyn je poté vysušen a vstupuje do soustavy deskových výměníků tzv. hlubokého chlazení [7], kde při teplotě  $-160$  °C kondenzují všechny složky pyrolýzního plynu mimo vodíku. Zkondenzované uhlovodíky jsou zaváděny do demethanizéru [8], ve kterém se jako hlavový produkt odděluje methan. Vodík je používán k hydrogenacím, methan se používá jako palivo. Ze spodku demethanizéru odchází zbylá směs do deethanizéru [9], kde jsou odděleny uhlovodíky  $\text{C}_2$  frakce. Ze směsi acetylen, ethylen a ethan je acetylen odstraněn hydrogenací a směs ethan-ethylen je dělena v ethylenové koloně [10]. Ethan je recyklován zpět do pyrolýzy. Zbylé produkty pyrolýzy jsou zaváděny do depropanizéru [11], kde jsou odděleny  $\text{C}_3$  uhlovodíky. Methylacetylen a propadien jsou ze směsi odstraněny selektivní hydrogenací, a směs propanu a propyleny je destilována na propylenové koloně [12], kde je získáván jako hlavový produkt propylen polymerační kvality, propan je recyklován zpět jako surovina do pyrolýzy. Debutanizér [13], poslední kolona dělicí řady, slouží k oddělení uhlovodíků  $\text{C}_4$  frakce. Lehký pyrolýzní benzin (LPB) je smíchán s těžkým pyrolýzním benzinem (TPB) a vzniklá směs je odváděna k dalšímu zpracování do procesu selektivní hydrogenace (DPG), kde jsou nasyceny zejména dieny a styren. Hydrogenovaná směs je dále rozdělena v depentanizéru [14], dehexanizéru [15] a koloně BTX [16] na  $\text{C}_5$  frakci,  $\text{C}_6$  frakci, BTX frakci a  $\text{C}_9^+$  frakci.  $\text{C}_5$  frakce je využívána jako surovina pro pyrolýzu



Obr. 2. Schéma výroby Ethylenová jednotka; 1 – primární kolona (olejová pračka) pyrolýzního plynu DA-101; 2 – stripovací kolona pyrolýzního oleje DA-102; 3 – prací kolona (vodní pračka) pyrolýzního plynu DA-103; 4 – odlučovač prací vody FA-121; 5 – stripovací kolona těžkého pyrolýzního pyrobenzinu DA-201; 6 – turbokompresor; 7 – coldbox; 8 – demetanizér DA-301; 9 – deetanizér DA-401; 10 – ethylenová kolona DA-402; 11 – depropanizér DA-404; 12 – propylénová kolona DA-406; 13 – debutanizér DA-405; 14 – depentanizér DA-801; 15 – Dehexanizér DA-851; 16 – BTX kolona DA-802; 17 – výroba „naftalenový koncentrát“

nebo složka do autobenzinů, C<sub>6</sub> frakce je zaváděna jako nástřik do jednotky extrakce benzenu a BTX frakce jako surovina do procesu hydrodealkylace na výrobu benzenu. Součástí Ethylenové jednotky je rovněž výroba naftalenového koncentrátu [17], kde je na dvoukolonovém uspořádání produkován naftalen a nehydrogenovaná C<sub>10</sub> frakce pro výrobu uhlovodíkových pryskyřic.

### 3. Popis havárie

Havárie byla řetězcem událostí, které začaly na jednotce vodního hospodářství přerušením dodávky chladicí vody do přívodního potrubí, ze kterého byla napájena mimo jiné také baterie kondenzátorů propylenu z propylenové kolony. Chladicí voda je na Ethylenovou jednotku přiváděna čtyřmi podzemními potrubními řadami. Jednotlivá zařízení jsou připojena k některému z těchto řad pomocí přiváděcích potrubí, přičemž dvojici potrubních řad lze mezi sebou zaměnit. Pro bezpečný provoz stačí zajistit přívod chladicí vody jedním řadem. Baterie kondenzátorů propylenové kolony EA-425 A až D, které za pomoci chladicí vody zajišťují změnu skupenství propylenu z plynného na kapalné, jsou touto vodou zásobovány z řadů III a IV. Potrubní řady mají hraniční armatury umístěné na výstupu z vodárny a před vstupem do přívodního potrubí ke spotřebičům.

Důvodem pro manipulaci s potrubními řadami, která měla za následek přerušení dodávky vody, byla kontrola měřidla průtoku chladicí vody na potrubním řadu IV. Dle

připraveného plánu měl být zprovozněn řad IV a uzavřen řad III. Před zahájením činnosti obsluhy byla vstupní armatura potrubního řadu IV uzavřena, zatímco vstupní i výstupní armatury potrubního řadu III byly otevřeny. Chladicí voda plynule zásobovala přívodní potrubí baterie kondenzátorů propylenové kolony. Při záměně potrubních řadů obsluha vodáren neprovedla manipulaci s armaturami správně, tedy otevřela výstupní hraniční armaturu potrubního řadu IV a uzavřela výstupní hraniční armaturu potrubního řadu III, neotevřela však vstupní hraniční armaturu potrubního řadu IV, kterým proto nemohla téci chladicí voda.

#### 3.1. Ztráta kondenzace par propylenu

Z důvodu přerušení dodávky chladicí vody došlo na úseku dělení plynů na propylenové koloně ke ztrátě kondenzace propylenových par a zvýšení tlaku v koloně. Zjednodušené schéma propylenové kolony s příslušenstvím je znázorněno na obr. 3. V každém ze čtveřice kondenzátorů EA-425 A až D dochází ke kondenzaci par propylenu, které jsou přiváděny z hlavy propylenové kolony do horní části plášťového prostoru výměníku. Výměnou tepla mezi chladicí vodou proudící v trubkách výměníku a propylenovými parami dochází ke zkondenzování propylenu, který ve formě kapaliny opouští plášťový prostor výměníku spodním sběrným potrubím a odchází do zásobníku refluxu FA-407. V případě, že je přerušeno přívod vody do kondenzátoru, nedochází ke kondenzaci propylenových par a plynný propylen přechází do refluxního zá-

sobníku. Zároveň narůstá tlak v celém uzlu propylenové kolony.

Ztráta kondenzace propylenových par zhoršila situaci v celém uzlu propylenové kolony tím, že do refluxního zásobníku FA-407 nenatékal kapalný propylen, který je za normálního provozu čerpán na hlavu propylenové kolony čerpadly GA-406 jako reflux. Obsah refluxního zásobníku FA-407 byl velmi rychle vyprázdněn, čerpadlo refluxu GA-406 muselo být operátory odstaveno a reflux přestal být zaváděn na hlavu propylenové kolony, čímž se prudce zvýšil tlak propyleny v koloně.

Tlak v koloně je možné regulovat regulačním ventilem PC 04-254, jehož výstup je napojen na systém polního hořáku. Otevírací tlak regulačního ventilu tzv. „setpoint“ je nastaven na hodnotu přetlaku 1,82 MPa. Při překročení této hodnoty se ventil automaticky otevírá a odpouští propylenové páry na polní hořák. V momentě dosažení této hodnoty začalo spalování propyleny na polním hořáku. Sedm minut po přerušení dodávky chladicí vody, tedy v 8:22, byla situace stále plně pod kontrolou obslužného personálu.

Operátoři Ethylenové jednotky po přerušení dodávky chladicí vody vyhodnotili situaci na základě informací z řídicího systému a od venkovních operátorů jako vážný problém, který začali řešit ještě před začátkem spalování na polním hořáku. Kromě stabilizace uzlu propylenové kolony bylo sníženo zatížení jednotky odstavením jedné pyrolýzní pece BA-107, a to v čase 8:34.

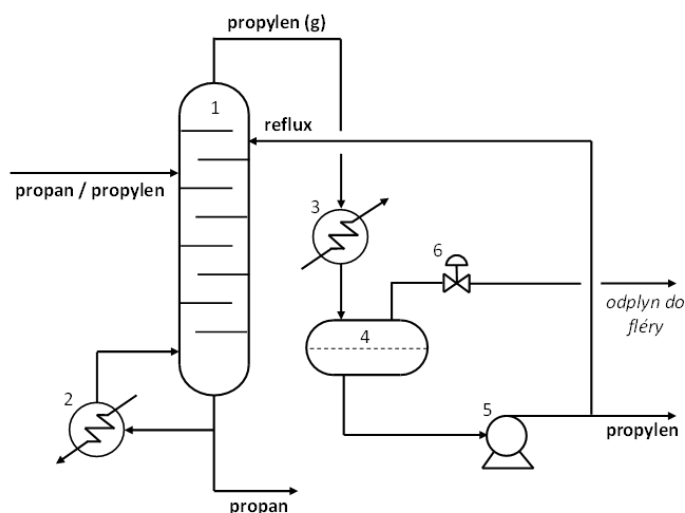
Mezitím tlak v systému propylenové kolony narůstal a v čase 8:40 dosáhl hodnoty otevíracího tlaku pojistných ventilů 1,86 MPa. Pojistné ventily představují autonomní prostředek, který je nezávislý na lidském činiteli nebo na řídicím systému. Otevření a uzavření pojistného ventilu je mechanické pomocí pružiny. Tři ze čtveřice ventilů jsou vždy v provozu, jeden v záloze. Výstup z ventilů je spojen s polním hořákem. Jakmile bylo dosaženo hodnoty oteví-

racího tlaku, minimálně jeden pojistný ventil se otevřel a propylen proudil na polní hořák, kde byl spalován. Situace byla stále pod kontrolou až do 8:44, kdy došlo k masivní vibraci pojistného ventilu PSV 01, a to včetně potrubí propyleny na vstupu i výstupu ventilu. Působením vibrací došlo v 8:47 k uvolnění šroubových spojů a k přerušení spoje mezi vstupní přírubou pojistného ventilu a přírubou spodní blokovací armatury, tzv. „gate valve“, obr. 4.

V mezidobě paneloví operátoři řízení odstavovali některá zařízení. Zatímco byla odstavována pyrolýzní pec BA-106, na obslužné lávce u pojistných ventilů propylenové kolony se snažila čtveřice operátorů odstavit pojistný ventil PSV 01 a odstranit tak zdroj devastujících vibrací. Tuto činnost však museli přerušit a z obslužné lávky uniknout, jakmile bylo zřejmé, že se netěsnost přírubového spoje prudce zhoršuje.

Z uvolněného přírubového spoje začaly pod vysokým tlakem unikat propylenové páry ve formě tzv. „jet stream“, tedy ohraničeného proudu unikajícího plynu, který se šířil přibližně severovýchodním směrem až za potrubní most. S narůstající vzdáleností od místa netěsnosti klesala hybnost unikajícího proudu plynu, který se následně rozptýlil do všech směrů a vznikl mrak.

Koncentraci propyleny, tvar a šíření mraku určoval především vítr, ale i další faktory, jakými byly velká termodynamická nerovnováha atmosféry a nerovnoměrné výškové rozložení teploty způsobené extrémně horkým letním počasím. Část plynu klesla k zemi, část byla unášena větrem, část se šířila po potrubních mostech. V čase 8:47 byl zaznamenán první signál detekce plynu, tedy dosažení 10% dolní meze výbušnosti u jednoho z čidel. Unikající propylen se šířil nad potrubními mosty na západ a jihozápad i do velkých vzdáleností od místa úniku. Odstavení pyrolýzní pece BA-106 bylo prováděno souběžně s vydáním příkazu k evakuaci výroby v 8:45.



Obr. 3. Propylenová kolona; 1 – propylenová kolona DA-406; 2 – vařáky kolony EA-424 A/B; 3 – kondenzátory EA-425 A/B/C/D; 4 – zásobník refluxu FA-407; 5 – čerpadlo refluxu GA-406 A/R; 6 – regulační ventil PC 04-254



Obr. 4. Pojistný ventil propylenové kolony

Unikající propylen se dostal do blízkosti potrubního mostu, na kterém je uloženo i potrubí vysokotlaké páry. V momentě, kdy se plyn dostal k potrubí s povrchovou teplotou vyšší než 500 °C, došlo v 8:57 k jeho vznícení, explozi a propylen unikající z roztrženého přírubového spoje začal hořet tzv. „jet fire“.

V důsledku exploze propylenu došlo ke vzniku tlakové vlny, která způsobila okamžité nouzové odstavení obou kotlů energobloku Ethylenové jednotky z důvodu přetlaku v topeništi. Masivní požár propylenu po výbuchu v místě úniku měl za následek destrukci sousedních potrubí páry, zemního plynu a instrumentačního vzduchu. Přerušením dodávky vysokotlaké a středotlaké páry, zemního plynu a instrumentačního vzduchu došlo okamžitě k nouzovému odstavení celé Ethylenové jednotky. Tím bylo prakticky znemožněno zabezpečení zařízení po odstavení pomocí regulačních a řídicích prvků. To se později projevilo následným požárem pyrolýzních pecí. Sedm provozujících pyrolýzních pecí bylo najednou odstaveno havarijním tlačítkem v čase 8:58.

Působením „jet fire“ z poškozeného přírubového spoje byly vystaveny vysokým teplotám i další potrubní trasy uložené na potrubním mostě, přičemž potrubí DN 500, které přivádí propylen z hlavy propylenové kolony k sousednímu pojistnému ventilu PSV 03, bylo příliš tepelně namáháno a následně roztrženo (obr. 5). Ruptura potrubí DN 500 o velikosti přibližně 600 × 400 mm způsobila masivní únik propylenových par, které v čase 9:02 explodovaly<sup>2</sup>.

V 8:48 pracovníci Ethylenové jednotky přivolali hasičský záchranný sbor. Hasiči dorazili na místo propylenové kolony v 8:53 a po vyhodnocení situace se přemístili dále od místa úniku propylenu. Po výbuchu propylenových par v čase 8:57 hasiči okamžitě zahájili zásah. Vzhledem k rozsahu požáru a jeho eskalaci po roztržení potrubí DN 500 a jakékoli nemožnosti přerušit přívod hořlaviny k místu roztrženého potrubí, bylo nejdůležitějším úkolem hasičů zamezit šíření požáru a ochlazovat zařízení v jeho blízkosti. V čase 9:08 byl vydán velitelem zásahu příkaz



Obr. 5. Roztržené potrubí propylenu DN 500

k evakuaci areálu celé Petrochemie. Požární jednotky chladily místo požáru z několika směrů, přičemž rozmístění jednotek bylo upraveno tak, aby bylo zajištěno chlazení přilehlých tanků BTX frakce. Samotný požár (obr. 6) se podařilo dostat pod kontrolu hasičů přibližně za 30 minut, kdy byly jednotky již rozmístěny a zajišťovaly řízené hoření propylenu unikajícího z pod přírubového spoje a roztrženého potrubí DN 500. Asi o 20 minut později bylo potvrzeno, že vyhlášená evakuace proběhla úspěšně a nedošlo k žádnému zranění ani ztrátě lidského života.

### 3.2. Požár pyrolýzních pecí

Zabezpečovací práce na zařízení Ethylenové jednotky byly zahájeny okamžitě poté, co byl požár na potrubním mostě u propylenové kolony pod kontrolou hasičů. Nejvážnější situace byla na úseku pyrolýzních pecí, které byly v nestabilním stavu, protože byly na potrubním mostě spolu s potrubím propylenu DN 500 poškozené potrubní trasy importu středotlaké páry a vzduchu pro měření a regulaci. Tato média jsou pro řízené chladnutí pyrolýzních pecí nezbytná. Pokud probíhá chladnutí samovolně, může dojít k ruptuře některé z trubek pyrolýzních reaktorů, jak k tomu později došlo u pyrolýzní pece BA-109.

Pyrolýzní reaktory jsou umístěny v podélné ose radiční komory. Surovina se odpařuje a po smísení s vodní parou předeřívá v konvekčních přehřívácích a štěpí se v reaktorech. Produkty se chladí v kotlích na odpadní teplo, ve vstřikovacích kusech se smísí s pracím olejem a přes kompenzátor a hraniční armatury odchází do primární kolony. Hlavní uzávěry surovin, procesní páry a zemního plynu jsou umístěny těsně nad zemí pod potrubním mostem, hlavní uzávěr pracího oleje se spolu s trojicí regulačních ventilů nachází na peci ve výšce 32 metru.

Po stabilizaci situace a pominutí akutního nebezpečí u propylenové kolony se venkovní operátoři, kteří zůstali po evakuaci dobrovolně na Ethylenové jednotce, vrátili zpět mezi zařízení a prováděli kontrolu a zabezpečení jednotlivých pyrolýzních pecí. Asi v 10:15 bylo identifiková-



Obr. 6. Lokalizovaný požár v místě pojistných ventilů propylenové kolony

no podezření na prasklou vlásenku v pyrolýzní peci BA-109, ze které unikal zpětně pyroplyn a hořel. Venkovní operátor byl vyzván, aby se přesunul k ovládacímu panelu hraničních armatur ve výšce 17 metrů na plošině potrubního mostu a uzavřel hraniční armaturu DN 1000 odčlujícím pyrolýzní pec BA-109 od zbytku Ethylenové jednotky (obr. 1). V čase 10:26 začal venkovní operátor hraniční armaturu uzavírat. Mezitím požár uvnitř radiační komory zesílil a v 10:27 zasáhl i spodní konvekční přehřívák. V 10:32 dokončil operátor uzavírání hraniční armatury pyroplynu a sestoupil zpět po schodišti k průhledítku zkontrolovat stav radiační komory. Ověřil tak, že uzavření hraniční armatury zamezilo zpětnému proudění pyroplynu. Zároveň však zjistil, že z prasklé vlásenky vytéká na dno pece hořící prací olej. Požár pece byl obratem ohlášen hasičskému záchrannému sboru v 10:34.

Příčinou úniku pracího oleje z prasklé pyrolýzní vlásenky byla akumulace oleje v celé procesní části pece způsobená uzavřením hraniční armatury v 10:32. Po naplnění procesní části pece začal olej v 10:37 vytékat ven. Za normálních podmínek by se tomuto jevu zabránilo dálkovým uzavřením trojice regulačních ventilů průtoku pracího oleje. Tyto ventily však nebylo možné ovládat, protože přírodní potrubí instrumentačního vzduchu bylo přerušeno výbuchem propylenových par. Standardní uzavření přívodu pracího oleje ruční armaturou umístěnou ve výšce 32 metrů nebylo možné kvůli vzniklému požáru pyrolýzní pece.

Masivní požár, tzv. „pool fire“, pracího oleje se postupně šířil pod pyrolýzní peci BA-107 až BA-110 (obr. 7), přilehlou část potrubního mostu a na plochu před pyrolýzní pec BA-110. V souladu s požadavky na bezpečné odstavení technologie zůstalo v provozu čerpadlo pracího oleje GA-102, které stále dodávalo do systému prací olej jakožto jediné chladicí médium a které nebylo možné dálkově odstavit. Odstavení čerpadla vypínačem z místního panelu bránil hustý černý dým požáru. Dálkové vypnutí čerpadla nebylo možné kvůli evakuaci personálu rozvodny. Vypnutí čerpadla nakonec provedl z místního panelu v 10:57 vedoucí směny, který dobrovolně vstoupil do zadávaného prostoru.



Obr. 7. Infra-červený snímek požáru pyrolýzních pecí

Po vypnutí čerpadla pracího oleje přestal pod pyrolýzní peci přitékat olej a bylo možné požár efektivně hasit. K hašení bylo nutné zajistit velké množství vody, zabránit dalšímu šíření požáru do prostoru pyrolýzní pece BA-106 a umožnit operátorům uzavření zbývajících hraničních armatur na ostatních pyrolýzních pecích. Uhašení požáru v prostoru pyrolýzních pecí trvalo téměř 24 hodin.

#### 4. Hlavní příčiny vzniku mimořádné události

Pro stanovení hlavních příčin každé jednotlivé události v celém řetězci byla provedena podrobná analýza a vyšetřování kombinující analýzu procesních dat z řídicích systémů, slyšení svědků události, přezkoumání původního designu zařízení, technické výpočty i literární rešerše fyzikálních jevů, které byly pozorovány a vedly ke ztrátě integrity tlakového zařízení.

##### *Přerušení dodávky chladicí vody*

Na základě důkazů osob zapojených do popisu manipulací a rovněž na základě zaznamenaných údajů DCS a záznamů z průmyslových kamer bylo zjištěno, že hlavní příčinou přerušení dodávky chladicí vody do části technologie Ethylenové jednotky včetně kondenzátorů propylenové kolony bylo nesprávné nastavení kombinace uzavření a otevření hraničních armatur na III. a IV. řadu chladicí vody, resp. neotevření hraniční armatury na vstupu do potrubního řadu IV. Příčinou tohoto nesprávně provedeného postupu bylo selhání v komunikaci mezi venkovními operátory a panelovými operátory velínu úseku vodního hospodářství.

##### *Výbuch propyleny*

Podrobná analýza všech zaznamenaných dat z DCS, výpovědi očitých svědků a také zkoumání stavu pojistných ventilů vedla k závěru, že přímou příčinou požáru a výbuchu v místě pojistných ventilů propylenové kolony byl uvolněný propylen, který se vzňal na horkém povrchu

potrubí vysokotlaké páry nacházející se přibližně 65 metrů od zdroje úniku propylenu. Přímoú příčinou úniku propylenu byl uvolněný přírubový spoj mezi uzavírací armaturou na vstupu do pojistného ventilu a pojistným ventilem PSV 01 umístěným na potrubním mostě. Hlavní příčinou uvolněného přírubového spoje byly nadměrné a ničivé vibrace primárně vyvolané tzv. „chatteringem“ pojistného ventilu.

Chattering je rychlé cyklické otevírání a zavírání pojistného ventilu, při kterém dochází vlivem silných vertikálních vibrací ke vzniku rázové vlny, v tomto případě v proudu propylenu. Jev zvaný chattering je v technické praxi dobře známý již od 80. let minulého století<sup>3</sup>, nicméně přesné příčiny jeho vzniku a zejména opatření a pravidla pro návrh a instalace pojistných systémů byla rozvíjena v podstatě až od druhé poloviny 90. let minulého století<sup>4,5</sup>. V současné době jsou pravidla pro návrhy a výběr pojistných ventilů jasně formulována ve standardech a normách, např. API 520/521 (cit.<sup>6,7</sup>).

Využitím speciálně vyvinutých modelů bylo zjištěno, že hlavní příčinou nadměrných a ničivých vibrací byla akustická rezonance navozená akustickou stojatou vlnou na výstupu ventilu a přirozenou frekvencí pojistného ventilu. Výpočty potvrdily rezonanci ventilu s přirozenou frekvencí 19,6 Hz s jeho výstupním potrubím během proudění plynu, když se chatteringem vyvolaná rázová vlna volně šířila v potrubí před i za pojistným ventilem všemi směry a v potrubí za pojistným ventilem narazila na stěnu kolmo připojeného potrubí systému polního hořáku a odrazila se zpět. Střetnutí primárních, pojistným ventilem generovaných a odražených sekundárních vln způsobilo vznik silných horizontálních vibrací, tzv. akustické rezonance. Vlivem masivních horizontálních vibrací pak došlo k uvolnění šroubových spojů a ztrátě integrity zařízení.

Prouděním vyvolané akusticko-mechanické vibrace v rozvětvených potrubích jsou často pozorovány v různých průmyslových aplikacích. Problém akusticko-mechanických pulzací potrubí s uzavřenými větvemi nebo překážkami v ropném, plynárenském i energetickém průmyslu je dobře znám a podrobně popsán<sup>8,9</sup>. Mnoho autorů se rovněž věnovalo problematice matematického modelování a identifikace problematických uzlů při návrhu potrubních systémů s cílem vyhnout se tomuto jevu při provozování zařízení<sup>10–14</sup>. Rovněž velmi dobře je popsán mechanismus vlastního uvolnění šroubových spojů vlivem vertikálních vibrací. Poprvé tento jev a mechanismus rotačního a nerotačního uvolňování šroubových spojů popsal ve své práci Junker<sup>15</sup>. V průběhu let bylo provedeno mnoho dalších studií s cílem pochopit a zabránit tomuto jevu uvolnění šroubových spojů rotačním mechanismem<sup>16–19</sup>.

Aby se zabránilo nebo minimalizovalo riziko samovolného uvolnění šroubových spojů, byl implementován systém klínových zajišťovacích podložek poskytujících antivibrační zabezpečení. Bylo prokázáno Junkerovým testem<sup>20</sup>, že podložky klínového zámku zajišťují vysokou spolehlivost při extrémních vibracích nebo dynamickém zatížení.

### Požár pyrolyzních pecí

Na základě podrobné analýzy všech zaznamenaných údajů z DCS, důkazů očitých svědků a sledování stavu zařízení lze usuzovat, že hlavní příčinou požáru pece BA-109 byla prasklina na šesté vlásence na BA-109, která nebyla řádně chlazená procesní párou. Po vzniku praskliny na vlásence následovalo vzplanutí uhlovodíků v radiační části pece, poté vzplanutí uhlovodíků v konvenční sekci a nakonec vzplanutí pracovního oleje v okamžiku, kdy byla pec oddělena od zbytku Ethylenové jednotky hraniční armaturou DN 1000.

Hlavní příčinou nesprávného ochlazování pecí po nouzovém odstavení byla ztráta procesní páry, kdy dva kotle vyrábějící vysokotlakou páru pro Ethylenovou jednotku byly havarijně odstavené a zároveň došlo vlivem masivního požáru na potrubním mostě k poškození potrubí importu středotlaké páry ze záložního zdroje.

## 5. Závěry

Přestože v celém řetězci mimořádné události sehrálo svou roli mnoho faktorů, které vedly k výpadku dodávky chladicí vody, zvýšení tlaku v propylenové koloně, úniku propylenu a jeho vznícení, výbuchu par propylenu a rozvoji požárů ve dvou lokalitách, jednalo se o takové situace, se kterými se měl autonomní uvolňovací systém pojistných ventilů řádně vypořádat. Ztráta chladicí vody je situace, na kterou jsou výrobní celky připraveny a bezpečnostní systémy musí takovou situaci vyřešit. Výpadek dodávky chladicí vody měl standardně vyústit maximálně do uvolnění tlaku odpuštěním par propylenu přes pojistné ventily do flérového systému spojeného s krátkodobým spalováním propylenu. Neočekávané selhání uvolňovacího systému představuje proto hlavní příčinu výbuchu a požáru, který nastal dne 13. srpna 2015 (cit.<sup>21</sup>).

Na místě mimořádné události zasahovalo celkem 499 hasičů ze 42 sborů. Během mimořádné události nedošlo k žádnému zranění ani ztrátě lidského života. Celkové náklady na opravu poškozených zařízení přesáhly více než 4 miliardy korun a ušlý zisk kvůli odstavení Ethylenové jednotky přesáhl devět miliard korun. Rekonstrukce trvala více než 14 měsíců a každý den se na odstranění následků mimořádné události podílelo 900 až 1000 pracovníků, kteří při práci na zprovoznění Ethylenové jednotky odpracovali více než milion hodin.

Služební medaili Hasičského záchranného sboru České republiky za statečnost obdržel pan Karel Tábořík, který uzavřením armatur zamezil přísunu hořlavých látek, a tím zabránil rozšíření požáru na další technologická zařízení Ethylenové jednotky a dále pan Petr Králert, který osobně spustil jeden z hasebních monitorů v místě požáru pyrolyzních pecí. Pan Petr Králert získal také Zlatý záchranný kříž od prezidenta republiky za to, že včas vyhlásil evakuaci zaměstnanců a zajistil včasnou evakuaci více než 3000 zaměstnanců do bezpečí. Oceněno bylo také celé zasahující družstvo ze směny „A“ Hasičského záchranného sboru ve složení: Radek Novotný, Eduard Podešť, Robert Pajer, Tomáš Vyhňálek, Josef Schöpp, Lukáš Eibl,



Jan Jurda, Libor Matějovič, Tomáš Novotný a Josef Kučerka. Toto družstvo zajistilo prvotní nasazení mobilní požární techniky a vodních proudů na ochlazování technologických zařízení ohrožených masivním požárem.

## Seznam zkratk

APO	atmosférický plynový olej
BA	technologické označení pyrolýzní pece
DCS	centrální řídicí systém (Distributed Control System)
DPG	selektivní hydrogenace pyrolýzního benzínu (Drop Pyrolysis Gasoline)
DN	jmenovitá světlost potrubí (Diameter Nominal)
EA	technologické označení tepelného výměníku
FA	technologické označení nádoby
GA	technologické označení čerpadla
GK-6	označení reaktorů s krátkou dobou zdržení (Gradient Kinetics, model 6)
HCVD	destilační zbytek z procesu hydrokrakování
LPG	zkapalněné rafinérské plyny (Liquified Petroleum Gases)
PSV	označení pojistného ventilu (Pressure Safety Valve)
SRT I	označení reaktorů s krátkou dobou zdržení (Short Residence Time, model I)
SRT III	označení reaktorů s krátkou dobou zdržení (Short Residence Time, model III)
TLE	kotel na odpadní teplo (Transfer Line Exchanger)

## LITERATURA

1. Doskočil J., Bělohav Z., Herink T., Zámostný P.: Chem. Listy 97, 1176 (2003).
2. Exploze propylenu, YouTube link: [www.youtube.com/watch?v=0qJqBvIjRyo](https://www.youtube.com/watch?v=0qJqBvIjRyo), autor Jan Pokorný (13.8. 2015), staženo 12. 1. 2021.
3. MacLeod G.: Pressure Vessel Technol. 107, 172 (1985).
4. Chabane S., Plumejault S., Pierrat D., Couzinet A.: 3rd IAHR International Meeting of the Workgroup on Cavitation and Dynamic Problems in Hydraulic Machinery and Systems, October 14–16, Brno, Czech Republic (2009).
5. Smith D., Burgess J., Powers C.: Hydrocarbon Process. 90, 59 (2011).
6. API 520: Sizing, selection and installation of pressure-relieving devices, American Petroleum Institute, API STD 520: Part I, 9. vyd., Part II, 6. vyd. (2014).
7. API 521: Pressure-relieving and Depressuring Systems. American Petroleum Institute, API STD 521 6. vyd. (January 2014).
8. Broerman E. L., Gatewood J. T., O'grady J. T., Troy R. F., Rand C. L., Stroud G. T.: Proc. of the 8th International Pipeline Conference, str. 311–316, Calgary, Canada (2010).
9. Tonon D., Willems J. F. H., Hirschberg A.: J. Sound Vib. 330, 5894 (2011).
10. Allison T., Brun K.: J. Eng. Gas Turbines Power 138, 052401 (2016).
11. Hős C., Champneys A., Paul K., McNeely M.: J. Loss Prev. Process Ind. 31, 70 (2014).
12. Bruggeman J. C., Hirschberg A., Dongen M. E. H., Wijnands A. P. J., Gorter J.: J. Sound Vib. 150, 371 (1991).
13. Orynyak I. V., Dubyk Ya. R., Batura A. S.: Strength Mater. 47, 314 (2015).
14. Vasilyev P., Fromzel L.: Proc. of the 17th Int. Conf. on Structural Mechanics in Reactor Technology (SMiRT-17), Paper # J05-6. Prague, Czech Republic (2003).
15. Junker G.: Trans. Soc. Automot. Eng. 78, 314 (1969).
16. Eccles W., Sherrington I., Arnell R. D.: Proc. - Inst. Mech. Eng., Part C 224, 483 (2010).
17. Yan Chen, Qiang Gao, Zhenqun Guan: Hindawi Shock and Vibration 2017, ID 2038421 (2017).
18. Nishimura N., Murase K., Hattori T., Watanabe T.: Eng. Trans. 61, 151 (2013).
19. Kasei S: Eng. J. Adv. Mechanical Design Systems and Manufacturing 1, 358 (2007).
20. DIN 65151: Dynamic testing of the locking characteristics of fasteners under transverse loading conditions (2002).
21. Root cause analysis of Explosion and Fire at Unipetrol in 2015, originated by Unipetrol (2017), YouTube link: <https://youtu.be/FssYuQCZtEs>, staženo 12. 1. 2021.

**T. Herink and J. Doskočil (Unipetrol RPA, Litvínov-Záluží): Explosion of Propylene and the Fire of Pyrolysis Heaters in the Ethylene Unit in Litvínov in 2015**

In this paper, a serious incident that happened in the Steam Cracker Unit in the Unipetrol Plant on August 13, 2015, is described. The design of the Steam Cracker's pyrolysis heaters, as well as processing and separation of the main products or fractions are explained. Based on the facts and detailed analysis, a chain of incidents and actions is described, starting with the cooling water supply interruption which led to a massive leak of propylene, its ignition, explosion and fire in two locations. The discussion of the root cause is presented, including a brief literary research of the established phenomena, such as the so-called chattering which caused the loss of integrity of the propylene pressure relief system.

Keywords: steam cracking, explosion, fire, pressure relief valves, chattering