

Izabela Sówka, Maria Skrętowicz, Paweł Zwoździak, Łukasz Guz, Jerzy Zwoździak, Henryk Sobczuk

Zastosowanie wybranych modeli matematycznych do szacowania zasięgu szkodliwego oddziaływania instalacji przemysłu chemicznego w przypadku awarii

Działalność przemysłowa, w tym szczególnie funkcjonowanie chemicznych instalacji przemysłowych, wiąże się z ryzykiem wystąpienia awarii. Ustawa Prawo Ochrony Środowiska nakłada na zakłady przemysłowe obowiązek ochrony środowiska przed poważnymi awariami poprzez zapobieganie zdarzeniom mogącym wywołać awarię [1, 2]. W razie wystąpienia awarii wymagane jest natomiast podjęcie natychmiastowych działań mających na celu minimalizację skutków awarii w odniesieniu do zdrowia i życia ludzi oraz środowiska. Zakłady przemysłowe produkujące lub wykorzystujące w procesie produkcji substancje niebezpieczne, które stwarzają zagrożenie wystąpienia awarii zaliczane są do grupy zakładów o zwiększonym lub o dużym ryzyku [1, 3]. Muszą mieć zatem opracowany system zarządzania ryzykiem wystąpienia poważnej awarii przemysłowej. Proces zarządzania ryzykiem wystąpienia poważnej awarii przemysłowej jest bardzo złożony, a na jego kształt wpływa szereg ściśle ze sobą powiązanych czynników, takich jak ilość substancji niebezpiecznych, technologia i wielkość produkcji, wiek i stan techniczny instalacji oraz spełnienie warunków tzw. najlepszej dostępnej techniki (BAT – best available techniques).

Do opracowania systemu zarządzania ryzykiem niezbędna jest identyfikacja zagrożeń w razie wystąpienia awarii przemysłowej oraz ocena zasięgu szkodliwego oddziaływania substancji niebezpiecznych. W pracy podjęto problem oceny toksycznego oraz zapachowego zasięgu oddziaływania zakładu chemicznego w przypadku wystąpienia awarii elementu instalacji, w którym substancję niebezpieczną stanowi styren. Jest on substancją łatwopalną, stwarzającą duże zagrożenie toksyczne, natomiast w przypadku niekontrolowanego uwolnienia stwarza również zagrożenie zdrowotne. Próg wyczuwalności styrenu wynosi $0,43 \text{ mg/m}^3$, natomiast stężenie (NDS), powyżej którego mogą występować dolegliwości u człowieka wynosi 50 mg/m^3 . Oznacza to, że człowiek może wyczuć potencjalne zagrożenie związane ze styrenem, zanim jego stężenie będzie stanowiło realne zagrożenie jego zdrowia lub życia. Badanie propagacji substancji zapachowej w atmosferze, przy za-

stosowaniu odpowiednich modeli matematycznych, może być istotne w przypadku wystąpienia sytuacji awaryjnej, gdyż gazy emitowane z obiektów przemysłu chemicznego, oprócz oddziaływania zapachowego mogą mieć również oddziaływanie toksyczne. Wrażenia węchowe towarzyszące awarii mogą być więc ostrzeżeniem zarówno dla ludności, jak i służb ratunkowych zakładu przemysłowego, odpowiedzialnych za bezpieczeństwo pracy instalacji.

Charakterystyka obiektu badań

Zakład przemysłu chemicznego, będący obiektem badań, znajduje się na terenie miejscowości o liczbie mieszkańców około 13 tys. leżącej w południowej części Polski. Obszar wokół zakładu jest terenem płaskim. Zakład zajmuje powierzchnię 300 ha i sąsiaduje z osiedlami mieszkaniowymi – od najbliższych zabudowań mieszkalnych analizowana instalacja jest oddalona o około 250 m. Oznacza to, że wystąpienie awarii może spowodować nie tylko nadmierne zanieczyszczenie środowiska, ale też spowodować poważne skutki zdrowotne u mieszkańców. Na podstawie rozporządzenia Ministra Gospodarki [4] badany zakład został zakwalifikowany do grupy zakładów dużego ryzyka.

Podstawowym asortymentem produkcyjnym zakładu (spośród ok. 400 produktów chemicznych) są poliole, środki powierzchniowo czynne, związki fosfoorganiczne oraz chlor i alkalia. Produkty te kierowane są głównie do branż przemysłu tworzyw sztucznych, chemii gospodarczej, przerobu związków chloropochodnych organicznych, garbarskiego, włókienniczego, budowlanego. Niekontrolowane uwolnienie jednej czy kilku substancji w wyniku awarii instalacji (pożar, wybuch, uszkodzenie mechaniczne, itp.) stanowi duże zagrożenie okolicznych obszarów. Może również spowodować reakcje łańcuchowe poprzez interakcje z zewnętrznymi źródłami zagrożeń lub innymi elementami instalacji. Zakład realizuje procedury systemu zarządzania jakością ISO 9001 i systemu zarządzania środowiskiem ISO 14001. Ponadto spełnia wszelkie wymagania systemów REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals) oraz CLP (Classification, Labelling and Packaging).

W niniejszej pracy poddano analizie instalację rokopoli polimerycznych i rokryli. Podstawowymi surowcami stosowanymi w procesie ich produkcji są styren i akrylan etylu. Jest to instalacja uciążliwa zapachowo. Emisja odorów jest wynikiem odpowietrzania pomp próżniowych. Z przeprowadzonych analiz chromatograficznych wynika,

Dr hab. inż. I. Sówka, mgr inż. M. Skrętowicz: Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Ekologii, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, izabela.sowka@pwr.wroc.pl

Dr inż. P. Zwoździak: INSTALBUD, ul. Tadeusza Boya-Żeleńskiego 6A, 35-105 Rzeszów

Mgr inż. Ł. Guz, prof. dr hab. H. Sobczuk: Politechnika Lubelska, Wydział Inżynierii Środowiska, ul. Nadbystrzycka 40B, 20-618 Lublin

Prof. dr hab. inż. J. Zwoździak: Narodowe Centrum Badań Jakości Powietrza, IMGW-PIB, ul. Podleśna 61, 01-673 Warszawa

że w gazach odlotowych dominującym związkiem był styren, dlatego też w dalszych rozważaniach skoncentrowano się na tej substancji [5]. W skład rozpatrywanej instalacji wchodziły budynek produkcyjny, magazyn styrenu i akrylanu etylu oraz magazyn dwunitrylu kwasu azobisizomaleowego. W pracy przeanalizowano sytuację awaryjną, polegającą na uszkodzeniu zbiornika magazynującego styren.

Analizy i narzędzia badawcze

Wykonano obliczenia modelowe w przypadku styrenu, jako substancji chemicznej, zapachowo czynnej. Ilość styrenu, jaka wydostanie się do atmosfery z uszkodzonego w wyniku katastrofy zbiornika (o śr. 3 m i wys. 8,9 m) oszacowano na 48 t. Przy maksymalnym wypełnieniu zbiornika wynoszącym 85%, objętość styrenu wynosi 53,45 m³. Przy założonym czasie trwania awarii zbiornika 1 h emisja styrenu wyniosłaby 13,3 kg/s, natomiast strumień objętości gazów odlotowych – 0,015 m³/s. Wartości te założono jako dane wejściowe do obliczeń modelowych. Następnie obliczono wartość stężenia zapachowego, aby otrzymać parametry wejściowe do obliczeń rozprzestrzeniania się odorów w warunkach przyjętej awarii. Obliczone stężenie styrenu wyniosłoby 898,036 · 10⁶ ou_E/m³. Ponieważ próg wyczuwalności zapachowej styrenu wynosi 0,43 mg/m³, stąd wyznaczone stężenie zapachowe wynosi 2,089 · 10⁹ ou_E/m³, natomiast emisja odorów w założonej sytuacji awaryjnej byłaby równa 31,016 · 10⁶ ou_E/s.

Do obliczeń modelowych wykorzystano formułę Pasquilla oraz model CALPUFF. Gaussowski model smugowy starej generacji, tzw. formuła Pasquilla, został zastosowany ze względu na to, iż w Polsce jest to model referencyjny [6]. Jednak z uwagi na zbyt duże uproszczenia i wynikające z nich błędy, wyniki potraktowano jedynie jako szacunkowe. Jak wykazały badania [7], formuła Pasquilla może być obciążona błędem nawet do 47% w przypadku modelowania substancji chemicznych. Jednym z powodów tak dużego błędu jest bardzo uproszczona formuła meteorologiczna przyjęta w tym modelu. Dane meteorologiczne wprowadzane do modelu, takie jak róża wiatrów czy temperatura powietrza, uśrednione są bowiem do wielolecia. Można jedynie dokonać podziału na sezony letni i zimowy. Jest to tym bardziej niekorzystne w modelowaniu rozprzestrzeniania się odorów, ponieważ to właśnie takie parametry meteorologiczne, jak temperatura czy prędkość i kierunek wiatru mają największy wpływ na ich propagację [8]. Uproszczony jest również model ukształtowania i zagospodarowania terenu [6]. Aerodynamiczny współczynnik szorstkości obszaru modelowania ustalany jest na podstawie wyprowadzenia średniej wartości ze wszystkich rodzajów zagospodarowania terenu i jest stosowany na całym obszarze jednolicie.

Model CALPUFF jest z kolei lagrangeowskim modelem obłoku [10]. Dane meteorologiczne ze stacji naziemnych (prędkość i kierunek wiatru, temperatura powietrza, wilgotność powietrza, wartość ciśnienia atmosferycznego, stopień zachmurzenia oraz wysokość podstawy chmur) wprowadzane są do modelu jako uśrednione do 1 h. Dodatkowo wprowadza się dane meteorologiczne ze stacji aerologicznych z częstotnością co 12 h. Rodzaj zagospodarowania i ukształtowania terenu określony jest w każdym punkcie siatki obliczeniowej, co pozwala na zbudowanie dokładnego modelu terenu. Nie ma również wymagania, jak w przypadku modelu Pasquilla, aby emisja z badanego obiektu była ciągła [6, 9]. Model CALPUFF umożliwia

wprowadzenie wartości emisji w różnym czasie w ciągu doby. Jest to szczególnie ważne w przypadku wystąpienia awarii przemysłowej, będącym zdarzeniem incydentalnym i nieciągłym. W związku z tym jest często stosowanym i odpowiednim modelem do obliczeń dyspersji odorów przy różnych typach źródeł emisji [11–13].

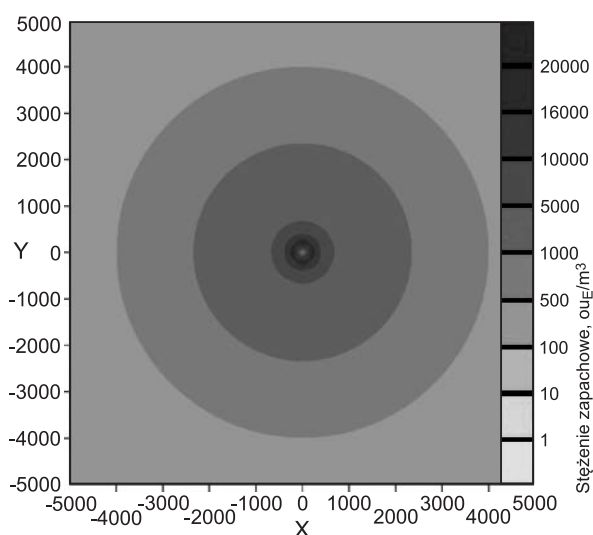
Dyskusja wyników obliczeń modelowych

Obliczenia wykonano za pomocą formuły Pasquilla oraz modelu CALPUFF przy tych samych parametrach emisji styrenu, jako substancji chemicznej oraz jako związku odorotwórczego, przy znajomości jego progu wyczuwalności zapachowej. Wyniki obliczeń przedstawiono na rysunkach 1–4. Wartości stężeń (maksymalnych) uśredniono do 1 h.

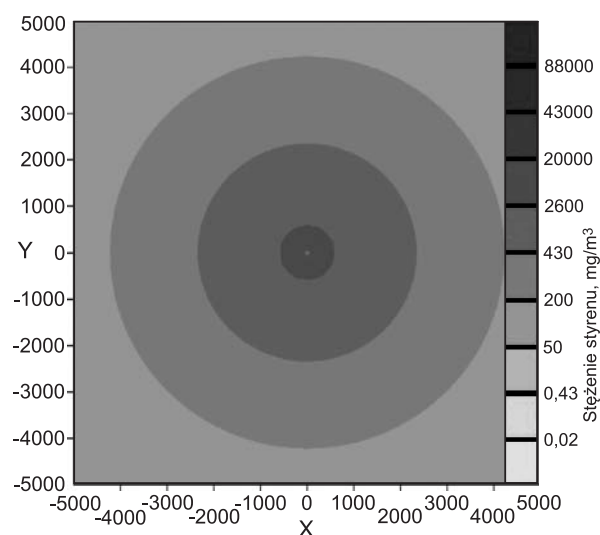
Styren jest substancją o niskim progu wyczuwalności zapachowej. Ma charakterystyczny, intensywny, słodkawy zapach. Jest to związek mający negatywny wpływ na zdrowie człowieka, jest szkodliwy. Według Amerykańskiego Rejestru Substancji Toksycznych i Schorzeń (Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR) styren, który dostanie się do organizmu człowieka drogą oddechową niekorzystnie oddziałuje na jego układ nerwowy [10]. Może także powodować zaburzenia w widzeniu kolorów, zmęczenie, uczucie upojenia alkoholowego, problemy z koncentracją i utrzymaniem równowagi oraz spowolnione reakcje. Działa też drażniąco na oczy i skórę. Na rysunkach 2 i 4 przedziały stężeń styrenu jako substancji chemicznej ustalono w oparciu o próg wyczuwalności 0,43 mg/m³, najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) równe 50 mg/m³, najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSch) – 200 mg/m³, wartość odniesienia uśredniona do 1 h (D1h) – 0,02 g/m³, najniższe stężenie toksyczne dla człowieka przy inhalacji (TCL₀) – 2,6 g/m³, najniższe stężenie śmiertelne dla człowieka przy inhalacji (LCL₀) – 43 g/m³ oraz wielokrotności tych wartości. Przedziały stężeń styrenu jako odorów (rys. 1 i 3) ustalono w oparciu o próg wyczuwalności zapachowej równy 1 ou_E/m³ i jego wielokrotności.

Jak wynika z obliczeń przedstawionych na rysunku 1, stężenia zapachowe styrenu w punktach receptorowych położonych w pobliżu źródła emisji uzyskane przy zastosowaniu modelu Pasquilla były niedoszacowane w porównaniu do wyników otrzymanych przy użyciu modelu CALPUFF (rys. 3). Największa wartość stężenia zapachowego uzyskana przy zastosowaniu modelu referencyjnego wyniosła ok. 20 tys. ou_E/m³, podczas gdy wg modelu CALPUFF aż 205 tys. ou_E/m³. Z porównania wyników obliczeń wynika jednak, że w wybranych punktach receptorowych wartości stężeń obliczone wg modelu Pasquilla były o wiele większe w porównaniu do obliczonych wg modelu CALPUFF. I tak na rysunku 1 stężenia powyżej 1000 ou_E/m³ wystąpiły w odległości do około 2500 m od źródła emisji, podczas gdy wyniki przedstawione na rysunku 3 wskazują, iż takie stężenia nie były przekraczane już w odległości około 500 m od źródła. Podobnie było w przypadku obliczonych stężeń styrenu. Najwyższe stężenie wyznaczone za pomocą formuły Pasquilla wyniosło 88 g/m³. W przypadku modelu CALPUFF odnotowano zbliżoną wartość stężenia maksymalnego – 90 g/m³ (rys. 4).

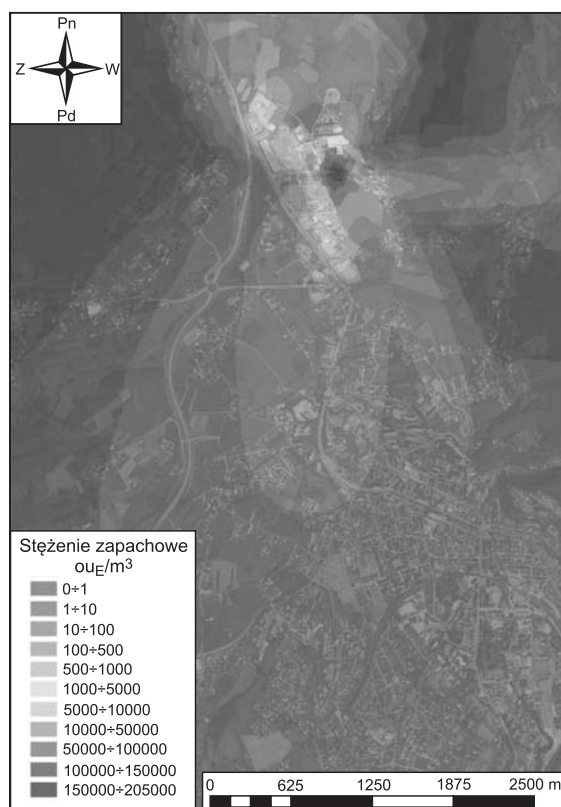
Ze względu na oddziaływanie zakładu na zdrowie mieszkańców istotny jest zasięg i kształt smugi zanieczyszczeń emitowanych podczas awarii. Ze względu na czas uśredniania danych meteorologicznych (w modelu



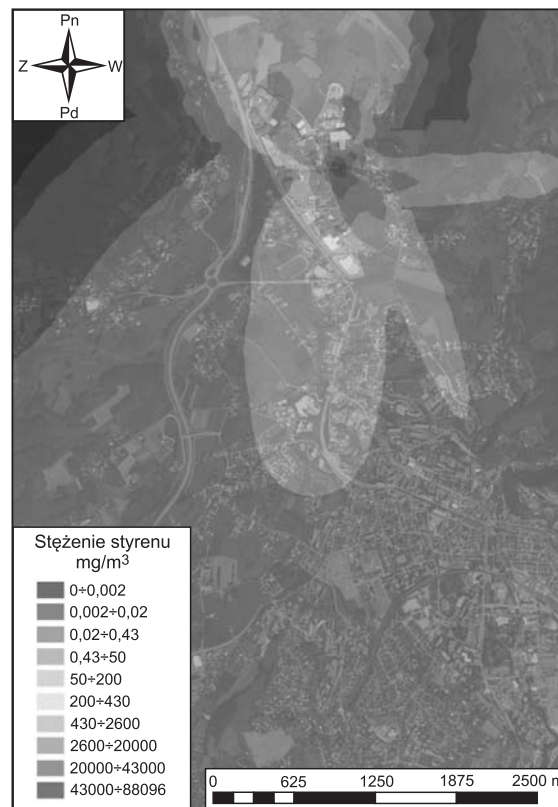
Rys. 1. Wyniki obliczeń rozprzestrzeniania się styrenu jako związku odorotwórczego z zastosowaniem formuły Pasquilla
Fig. 1. Results of propagation calculations for styrene as an odor-emitting compound with the use of Pasquill's formula



Rys. 2. Wyniki obliczeń rozprzestrzeniania się styrenu jako związku chemicznego z zastosowaniem formuły Pasquilla
Fig. 2. Results of propagation calculations for styrene as a chemical compound with the use of Pasquill's formula



Rys. 3. Wyniki obliczeń rozprzestrzeniania się styrenu jako związku odorotwórczego z zastosowaniem modelu CALPUFF
Fig. 3. Results of propagation calculations for styrene as an odor-emitting compound with the use of CALPUFF model



Rys. 4. Wyniki obliczeń rozprzestrzeniania się styrenu jako związku chemicznego z zastosowaniem modelu CALPUFF
Fig. 4. Results of propagation calculations for styrene as a chemical compound with the use of CALPUFF model

CALPUFF do 1 h, wg Pasquilla do wielolecia) kształt izolinii odpowiadających danym wartościom stężeń był zupełnie inny (rys. 1–4). Izolinie uzyskane z obliczeń przy zastosowaniu formuły Pasquilla były niemalże idealnie okrągłe. W rzeczywistości nie jest możliwe, aby stężenia 1-godzinne rozprzestrzeniały się w tak idealny sposób. Bardziej realny rozkład stężeń został wyznaczony za pomocą modelu CALPUFF. Dlatego też podczas dalszej analizy wyników wzięto pod uwagę obliczenia wykonane za pomocą tego modelu.

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że poza terenem zakładu nie powinny wystąpić stężenia styrenu większe od $2,6 \text{ g/m}^3$ (czyli przekraczające TCL_0). Stężenia przekraczające wartość $0,43 \text{ g/m}^3$ (tysięckrotne przekroczenie progu wyczuwalności) mogą wystąpić w odległości nawet do 1 km w kierunku północnym oraz do 0,5 km w kierunku południowym od badanego zakładu. Najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (NDSCh) w razie awarii zbiornika styrenu może być przekroczone nawet w odległości do 1 km na wschód i południe od emitora, gdzie znajdują się osiedla

mieszkańciami. Ponad 2,5 km od emitora w stronę osiedli mieszkaniowych może zostać przetransportowana smuga styrenu o stężeniu przekraczającym 50 mg/m^3 (NDS). Wartość NDS określana jest w przypadku 8 h ekspozycji, natomiast według ATSDR rozpad styrenu w atmosferze następuje po około 2 d [11]. Zatem mieszkańcy pobliskich budynków mogą być narażeni na oddziaływanie styrenu przez dłuższy czas niż 8 h. Najmniejsze stężenie, jakie wyznaczono na południe od badanego zakładu, czyli w miejscu, gdzie znajdują się osiedla mieszkaniowe, wynosiło około 2 mg/m^3 . Zatem na całym obszarze modelowania wartość odniesienia w przypadku styrenu ($D1h=0,02 \text{ mg/m}^3$) może zostać przekroczona stukrotnie. Próg wyczuwalności zapachowej ($1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$) może zostać przekroczony niemalże na całym obszarze modelowania. W wielu miejscach na obszarach zamieszkałych wartość ta mogłaby zostać przekroczona nawet 1000-krotnie.

Podsumowanie

Zagadnienia związane z analizą powstania oraz skutków awarii przemysłowych są bardzo skomplikowane. Składają się na nie czynniki bezpośrednio związane z pracą instalacji czy zarządzaniem ryzykiem w zakładzie przemysłowym, jak również czynniki pochodzące ze środowiska zewnętrznego, otaczającego obszar zakładu. Jeżeli w najbliższym sąsiedztwie zakładu, jak w omówionym przypadku, występują obszary zamieszkałe przez ludzi, należy podjąć działania, które zagwarantują mieszkańcom bezpieczeństwo ich zdrowia i życia.

Obliczenia modelowania rozprzestrzeniania się zanieczyszczeń w sytuacjach awaryjnych, w których emisja ma charakter incydentalny i zarazem gwałtowny przebieg (czas trwania emisji jest krótki, zazwyczaj nie przekracza kilku godzin) powinny odbywać się z wykorzystaniem modeli matematycznych, w których bardzo dobrze rozwinięty jest moduł meteorologiczny oraz w których można wprowadzić emisję zmienną w czasie, trwającą tylko przez pewien czas. Takie warunki spełnia model CALPUFF. W przypadku modelowania rozprzestrzeniania się odorów, dokładne dane meteorologiczne (np. uśrednione do 1 h) są tym bardziej istotne. Występowanie zapachu w terenie ma zazwyczaj charakter chwilowy i zależy głównie od sytuacji meteorologicznej.

Autorzy dziękują Panu dr. inż. Przemysławowi Szczygłowskiemu z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie za pomoc merytoryczną przy wykonywaniu obliczeń z zastosowaniem modelu CALPUFF.

LITERATURA

1. Ustawa z 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska. Dz. U. nr 62, poz. 627.
2. A. MARKOWSKI: Analiza ryzyka w procesie magazynowania i przesyłania skroplonych gazów toksycznych. *Ochrona Środowiska* 1996, vol. 18, nr 3, ss. 11–16.
3. Dyrektywa Rady Unii Europejskiej 96/82/EC dotycząca zarządzania poważnymi awariami przemysłowymi z udziałem substancji niebezpiecznych Seveso II.
4. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 9 kwietnia 2002 r. w sprawie rodzajów i ilości substancji niebezpiecznych, których znajdowanie się w zakładzie decyduje o zaliczeniu go do zakładu o zwiększonym ryzyku albo zakładu o dużym ryzyku wystąpienia poważnej awarii przemysłowej. Dz. U. nr 58, poz. 535.
5. P. ZWOŹDZIAK: Opracowanie modelu zarządzania ryzykiem wynikającym z oddziaływania na środowisko związków uciążliwych zapachowo. Rozprawa doktorska, Politechnika Wroclawska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wrocław 2011 (praca niepublikowana).
6. Rozporządzenie Ministra Środowiska z 26 stycznia 2010 r. w sprawie wartości odniesienia dla niektórych substancji w powietrzu. Dz. U. nr 16, poz. 87.
7. J. ŻELIŃSKI, D. KALETA, J. TELENGA-KOPCZYŃSKA: Porównanie stężeń SF_6 obliczonych gaussowskim modelem smugowym starej generacji z wartościami uzyskanymi w eksperymentach polowych. W: Ochrona powietrza atmosferycznego – wybrane zagadnienia [red. A. MUSIALIK-PIOTROWSKA, J.D. RUTKOWSKI], PZITS Oddział Dolnośląski, Wrocław 2012, ss. 327–336.
8. G. SCHAUBERGER, M. PIRINGER, E. PETZ: Diurnal and annual variation of the sensation distance of odour emitted by livestock buildings calculated by the Austrian odour dispersion model (AODM). *Atmospheric Environment* 2000, Vol. 34, pp. 4839–4851.
9. J. SCIRE, D. STRIMAITIS, R. YAMARTINO: A User's Guide for the CALPUFF Dispersion Model (Version 5). Earth Tech, Inc., Concord 2000.
10. Toxicological Profile for Styrene. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta 2010.
11. L. WANG, D. PARKER, C.B. PARNELL: Comparison of CALPUFF and ISCST3 models for predicting downwind odor and source emission rates. *Atmospheric Environment* 2006, No. 40, pp. 4663–4669.
12. A.M. de MELO, J.M. SANTOS, I. MAVROIDIS: Modelling of odour dispersion around a pig farm building complex using AERMOD and CALPUFF. Comparison with wind tunnel results. *Building and Environment* 2012, No. 56, pp. 8–20.
13. S. SIRONI, L. CAPELLI, P. CENTOLA: Odour impact assessment by means of dynamic olfactometry, dispersion modelling and social participation. *Atmospheric Environment* 2010, No. 44, pp. 354–360.

Sówka, I., Skretowicz, M., Zwoździak, P., Guz, Ł., Zwoździak, J., Sobczuk, H. Application of Selected Mathematical Models to Estimate the Range of Harmful Impact of Chemical Plant Installation in the Failure Scenario. *Ochrona Środowiska* 2013, Vol. 35, No. 2, pp. 73–76.

Abstract: Odor emission from terrain is usually of an incidental character and depends in general on local meteorology. Therefore, for prognosis of propagation of chemical compound emission in the odor generating event of plant failure an appropriate mathematical model should be applied. In this paper, an emergency situation involving styrene storage tank failure was examined. Analysis of styrene propagation was performed using Polish reference model based on

Pasquill's formula and CALPUFF model. The studies have shown that odor concentrations in the vicinity of the plant calculated using the reference model were about 10 times lower than in case of CALPUFF model. Analysis of the results showed that outside the plant boundary styrene concentrations exceeding the value of 0.43 mg/m^3 (1000 times above the threshold) occurred within a distance of up to 1000 m. The reference values for styrene ($D1h=0.02 \text{ mg/m}^3$) and odors ($1 \text{ ou}_E/\text{m}^3$) were shown to be exceeded 100 times within the area of modeling. It was concluded that the increased odor concentration may be an indicator of a possible chemical installation failure or of an uncontrolled harmful chemical substance emission.

Keywords: Odors, styrene, reference model, CALPUFF.