

**APROXIMACION AL ESTUDIO DEL RIESGO
DEL BLEVE Y SUS EFECTOS EN LOS
GENERADORES MARINOS DE VAPOR Y LOS
TANQUES DE CARGA DE LOS BUQUES LNG-
LPG. APLICACION COMPARATIVA DE LAS
NORMAS QUE LO REGULAN Y PREVIENEN.**

Autor: German de Melo Rodriguez
Director: Emilio Eguia López

Barcelona, mayo de 1994

2.- Estado actual de los conocimientos.

2.1.-Explosión de vapores que se expanden al hervir un líquido (BLEVE-Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion-).

Como se ha indicado en la introducción, el fenómeno BLEVE se puede producir tanto en un gas licuado como en un líquido, que se encuentre a una temperatura superior a la que debería de estar si estuviese a una presión inferior a la que le corresponde en su curva de saturación.

Lo anterior se puede ver de acuerdo a la figura 1 en la que se tiene el diagrama P-T, representada la curva de saturación de un determinado producto, en las condiciones de saturación definidas en el punto A, estando el producto en estas condiciones y mediante diversas maneras, se logra disminuir bruscamente su presión, sin que, debido a la velocidad de disminución de la misma, varíe sensiblemente la temperatura del producto, hasta un punto A', en este punto el líquido se encontrará en estado de "sobrecalentado" -a la temperatura T_1

- puesto que la presión que le correspondería en el nuevo estado de equilibrio sería la del punto A" y por lo tanto la temperatura de saturación T_2 . A todos los productos, -en su mayoría gases licuados- cuando están en unas determinadas condiciones se les llaman "sobrecalentados" y están en equilibrio metaestable, el cual puede romperse por la actuación mínima de

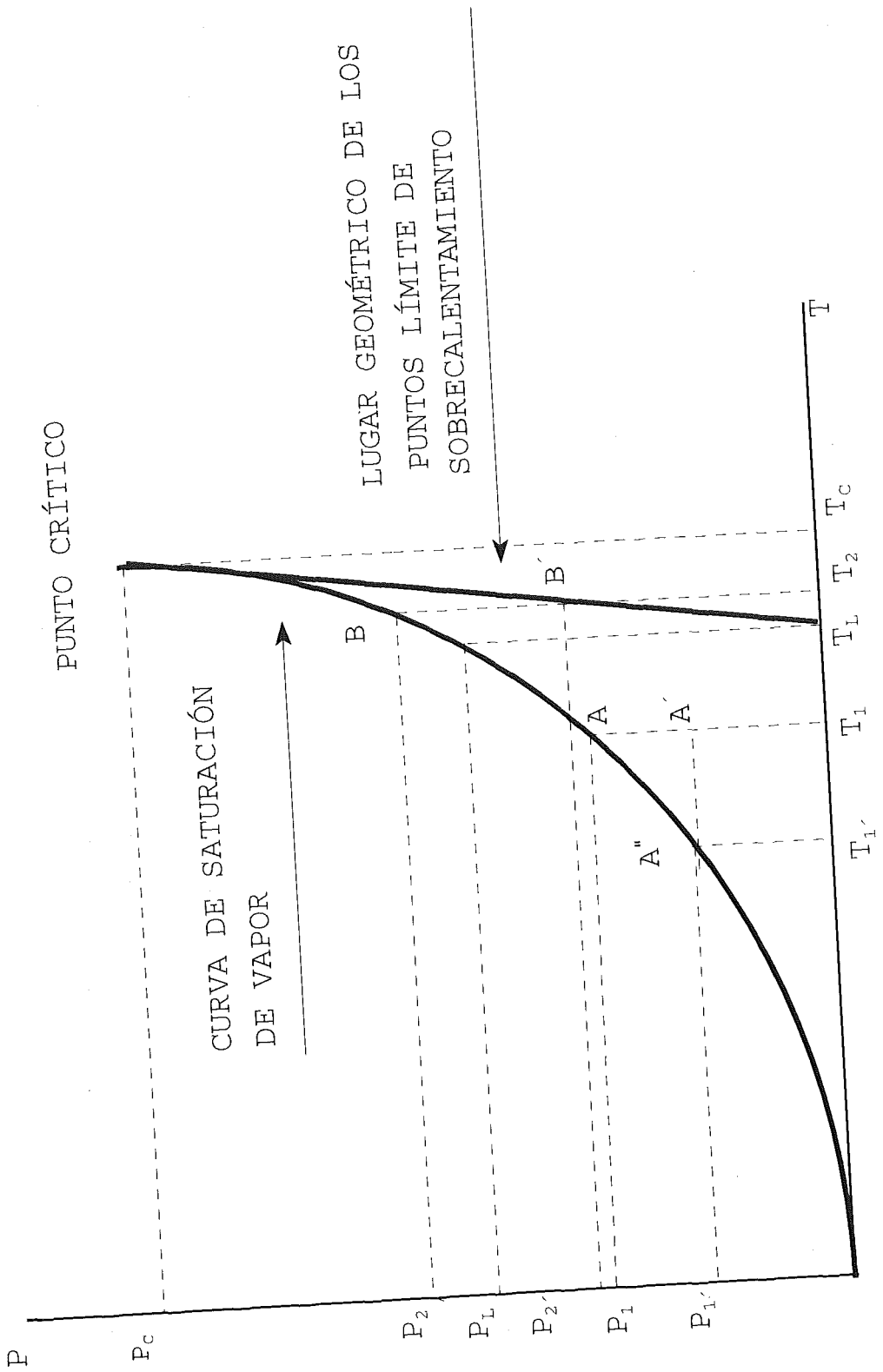


FIGURA 1

una perturbación. La inestabilidad en los líquidos "sobrecalentados" se puede caracterizar por la diferencia entre la temperatura real del líquido en el estado en que se encuentre y la temperatura teórica de ebullición del líquido a la mínima presión. Para el caso supuesto de la figura 1, el paso desde la presión A a la A', y la diferencia de temperatura es $(T_1 - T_1')$.

De forma experimental, el sobrecalentamiento del líquido se puede lograr de varias formas, calentando -a presión constante- el producto por encima de su punto de ebullición sin que éste se transforme en vapor, o bien por disminución de la presión -a temperatura constante-.

No obstante, y en lo que se refiere al objeto de este trabajo, la forma en que, en caso de accidente de los recipientes que contienen el producto, se da en la realidad, es cuando se produce una caída brusca de la presión. Por lo tanto, una expansión isentrópica del fluido. Es decir, una bajada de presión desde el punto A hasta el A', o a cualquier otro punto como puede ser el B', que coincide con la **línea límite de sobrecalentamiento - Superheat Limit Locus** - a partir de la cual como veremos más adelante, se puede producir la nucleación espontánea y por lo tanto la BLEVE.

En estas circunstancias, el gran aumento de la presión instantánea generada haría estallar el tanque o recipiente, o

completaría su rotura si el descenso de la presión se hubiese iniciado como consecuencia de una fisura de importancia.

Cuando esto ocurre en la realidad, el líquido ocluido en las zonas cóncavas de los trozos en los que se ha dividido el recipiente, se está evaporando a gran velocidad y actúa como un motor de propulsión a chorro, con muy bajo rendimiento pero capaz de impulsar trozos grandes, de varias toneladas en ocasiones, a distancias superiores a los quinientos metros.

2.2.- Condiciones necesarias para que se produzca el "BLEVE"

2.2.1.- Líquidos sobrecalentados y gases licuados.

Que un líquido se encuentre en estado de sobrecalentamiento no es una mera curiosidad de laboratorio o un estado termodinámico, sino que se produce con gran frecuencia, pudiendo producir accidentes importantes.

Que un líquido o un gas licuado en general, esté sobrecalentado, es decir, que se encuentre a una temperatura superior a la que le correspondería a la presión atmosférica normal -no es suficiente que se encuentre a tres o cuatro grados por encima- es una cosa bastante corriente. En general, la mayoría de los gases licuados (LNG, LPG, Amoníaco, Nitrógeno, etc.) se encuentran en estas condiciones.

Existen también otros líquidos sobrecalentados, es decir, que se encuentran a una temperatura muy por encima de la de ebullición a la presión atmosférica normal, como es el caso de las calderas y generadores de vapor de agua u otro fluido, o bien de recipientes que contienen a estos líquidos, por las causas que sean, entran en contacto con fuentes importantes de calor. Es bastante corriente el caso de líquidos sobrecalentados como consecuencia de incendios que se producen en las proximidades de sus envases, los cuales se ven involucrados.

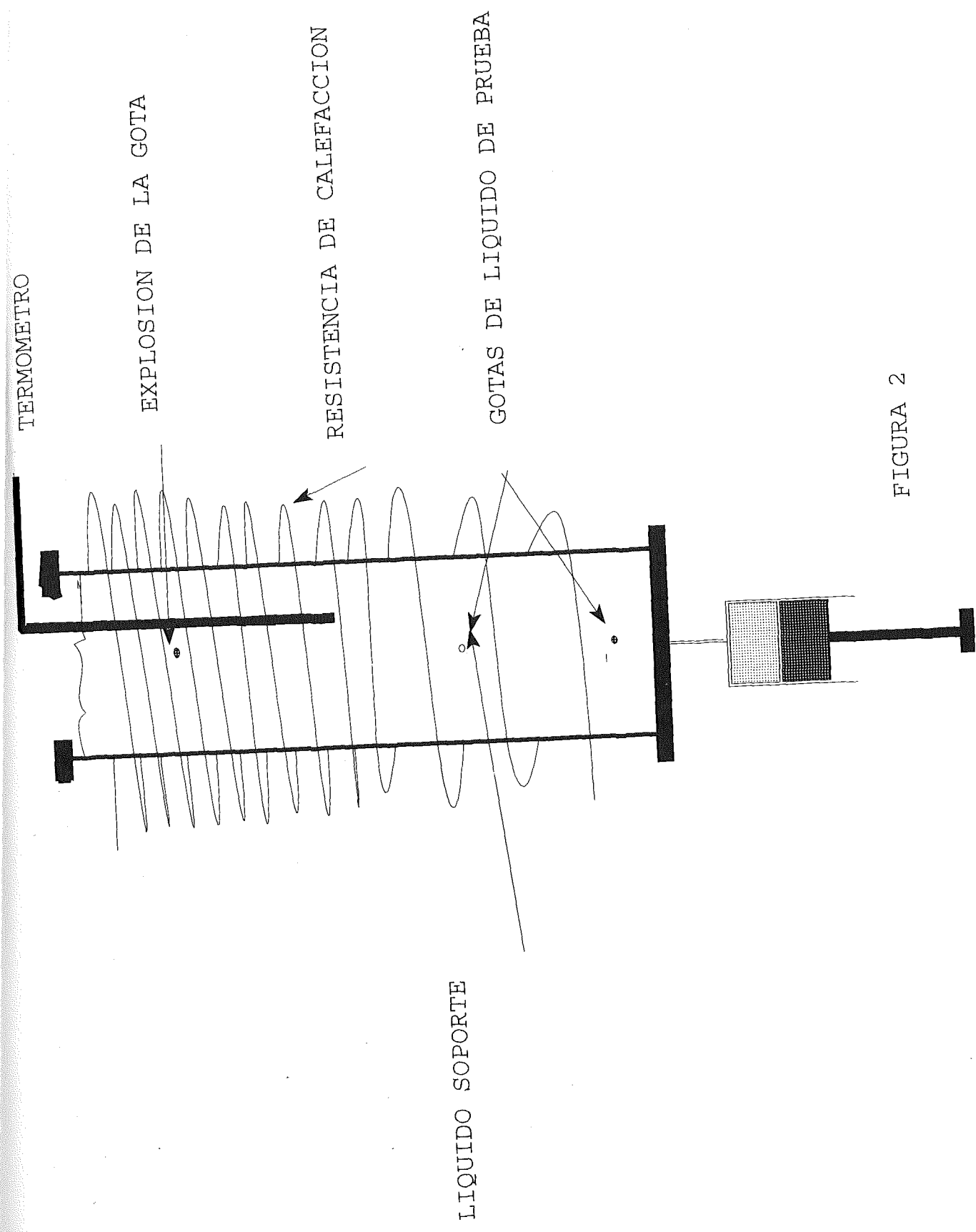
Al objeto de saber que es un líquido sobrecalentado, es decir, un líquido que sin cambiar de estado, se encuentra a una temperatura superior a la de ebullición, se puede ilustrar a través de un simple experimento realizado por MOORE y WAKESHIMA y TAKATA (1950), un tubo delgado y alto (figura 2), lleno con una columna líquida, es calentado -a través de una resistencia eléctrica- de tal forma que la parte alta de la columna esté más caliente que la parte baja. Debido a que el líquido más caliente es menos denso, no hay corriente de convección, encontrándose el líquido en estado de reposo. Varios sensores de temperatura a distintas profundidades nos sirven como comprobadores de las condiciones anteriores.

Una vez en las condiciones anteriores, se introduce una gota de un fluido no miscible con el fluido de la columna líquida, inyectada por el fondo de la misma, a través de un inyector. Su densidad debe de ser menor que la de la columna líquida, y de esta forma se elevará. También en el punto de inyección la temperatura del líquido debe de ser inferior a la de ebullición del fluido prueba, y la gota del fluido prueba debe ser menor de 1 mm de diámetro, así que, la gota subirá lentamente a las regiones más calientes, la transmisión de calor es lo suficientemente rápida como para considerar que no existe ninguna diferencia de temperatura entre la gota y la columna de líquido.

Como la gota se mueve hacia arriba, alcanzará el nivel donde

la temperatura es la de ebullición del líquido prueba. Aún alcanzada la temperatura de ebullición del fluido prueba, ninguna fase de vapor se observa en la gota, continuando subiendo a regiones aún más calientes. Si por cualquier medio, se pudiera aligerar a la gota, por ejemplo, por medio de un campo acústico (Apfel 1971), se vería que la gota está en un aparente estado de estabilidad, pero a una temperatura por encima de la de ebullición: esto es, sobrecalentada. La gota puede ser mantenida en este inusual estado por un período de tiempo indefinido. Si ahora se permite que la gota continúe su camino ascendente, alcanzaría un nivel donde la temperatura es tan alta que la gota explotaría. Este punto de temperatura es sorpresivamente reproducible, para el mismo fluido prueba, en diferentes columnas de fluido, siendo la máxima temperatura obtenida por diferentes investigadores rara vez diferente en más de 1 o 2 grados centígrados.

Como ejemplos, se puede considerar una gota líquida de n-pentano elevándose en un tubo que contiene ácido sulfúrico. La presión es de una atmósfera -no se tiene en cuenta los efectos hidrostáticos de la columna de agua-. La temperatura de ebullición del n-pentano, es de 36 °C a la presión de una atmósfera. WAKESHIMA y TAKATA (1958), SKRIPOV, con KUKUDSHKIN (1961) y con ERMARKOV (1963, 1964), Y BLANDER, HENGSTENBERG, y KATZ (1971), todos informaron de que pudieron calentar la gota de líquido n-pentano hasta la temperatura de (146-147 °C) antes



de que explotase. Además este líquido fue sobrecalentado por encima de los 100 °C. Es importante indicar que para mantener n-pentano en estado sobrecalentado, la gota de líquido estaba sumergida en otro líquido. Tampoco existió ninguna interfase líquido vapor, y el líquido no estaba en contacto con ninguna superficie.

Con respecto al agua, THEFETHEN (1957), describe como gotas de agua pueden ser sobrecalentadas en aceite mineral, y la temperatura más alta obtenida para una gota de agua sobrecalentada es de 279,5 °C (Apfel 1972).

Para entender que los líquidos pueden ser sobrecalentados, es necesario considerar más cuidadosamente que es lo que sucede cuando un líquido, a su temperatura de ebullición, forma burbujas de vapor. Cuando hervimos agua en un recipiente de cristal, la ebullición es irregular, con períodos de reposo, seguida por rápidos, algunas veces violenta, actividad.

Cuando un líquido es calentado ligeramente por encima de su temperatura de ebullición, la formación de la fase de vapor es esperada. Sin embargo un detallado análisis cinético muestra que la probabilidad de la formación de una burbuja de vapor es baja, siendo la razón que muy pocas burbujas son inestables y rompen rápidamente. Los líquidos han de ser altamente sobrecalentados para que se forme algún vapor en su interior. En la ebullición

normal la formación de burbujas es el resultado de la formación sobre las paredes del recipiente o sobre otras superficies sólidas, como pueden ser partículas de polvo en suspensión en el líquido. Estas superficies en escala microscópica, tienen concavidades en las que contienen gases atrapados o absorbidos, ello ofrece una interfase donde líquido y vapor están en contacto. La vaporización puede entonces tener lugar y las burbujas de vapor crecerán lo suficiente para separarse de la pared del recipiente. Cuando lo hace deja un resto de vapor para comenzar el ciclo de nuevo.

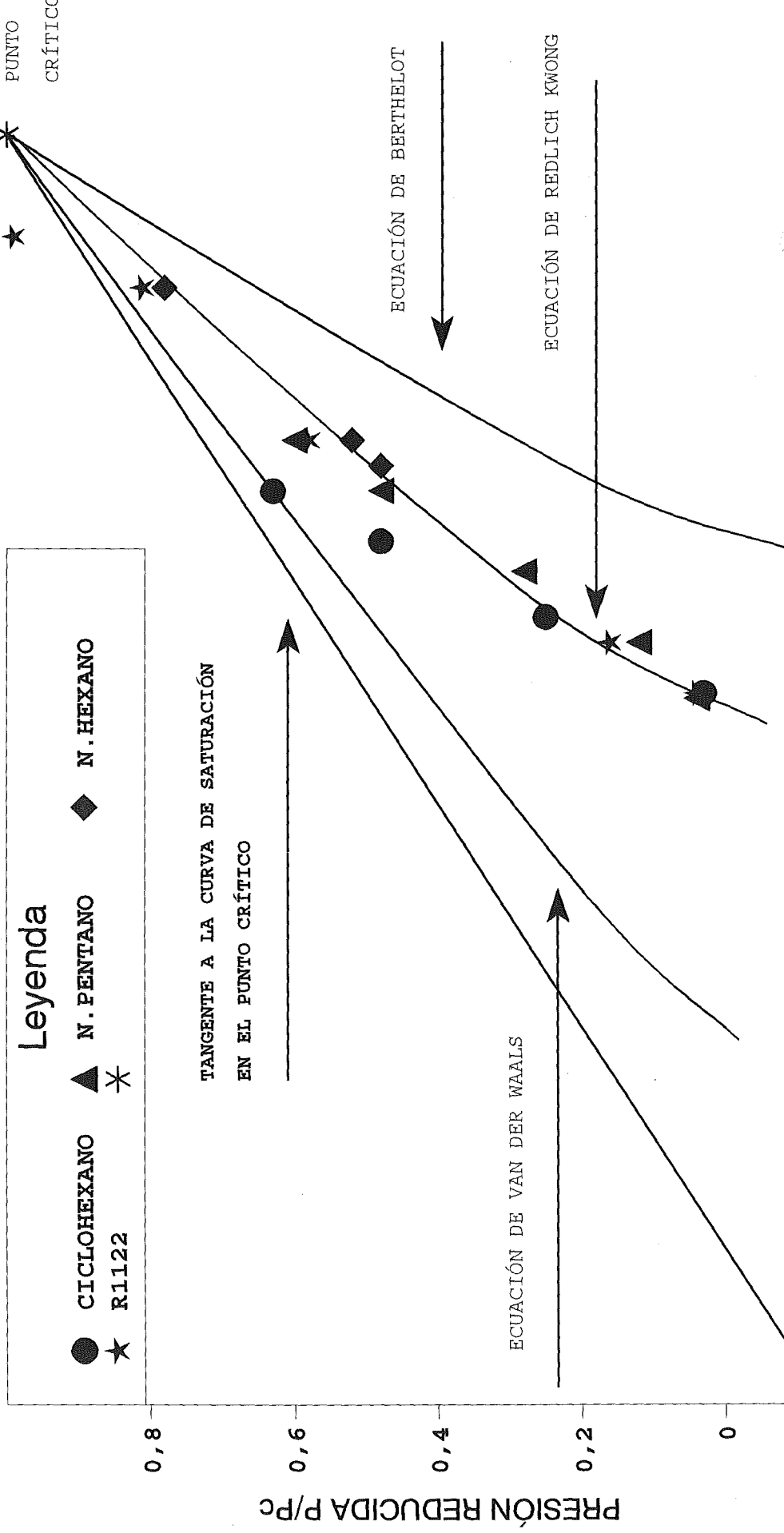
Ahora se puede apreciar la adecuación de la columna de burbujas para el estudio de los líquidos sobrecalentados: las gotas del líquido prueba están completamente sumergidas en el líquido caliente, la interfase es microscópicamente suave, y no hay superficies conducentes a la formación de las burbujas de vapor.

Existe una jerarquía de superficies de los recipientes que contienen a los líquidos sobrecalentados: las superficies muy rugosas previenen de cualquier sobrecalentamiento significativo, mientras las fronteras líquidas son superficies de pobre nucleación facilitando el sobrecalentamiento. Los Metales en general tienen un comportamiento similar al de las superficies rugosas. En recipientes de cristal, es posible obtener ligeros sobrecalentamientos. En estudios de líquidos sobrecalentados

(Wismer, 1922) y (Kenrick, 1924), se pudo contener en delgados capilares, líquidos altamente sobrecalentados por cortos períodos de tiempo sin que se produjese la ebullición de los mismos. La máxima temperatura obtenida en estos ensayos, con violenta vaporización después de que el capilar era introducido en el baño caliente, o cuando el líquido caliente en un capilar era despresurizado a la presión atmosférica. Estas temperaturas son algo menores que las obtenidas por medio de la columna de burbujas.

La temperatura máxima alcanzable, a una presión absoluta P , para un líquido sobrecalentado se llama, generalmente, límite de sobrecalentamiento, y se designa como T_{s1} . Con los datos obtenidos por medio de la columna de burbujas a varias presiones, se ha obtenido una interesante correlación. T_{s1}/T_c es una función de P/P_c (T_c es la temperatura crítica y P_c es la presión crítica). A las relaciones anteriores se les denominan coordenadas reducidas de temperatura y presión respectivamente (Este concepto fue propuesto por Van Der Waals y se conoce con el nombre de los estados correspondientes, la cual es aproximada). Se dice que dos o más gases se hallarán en estados correspondientes, cuando sus coordenadas reducidas tienen el mismo valor. Con datos experimentales, podemos ver en la figura 3, las coordenadas reducidas para el Diclorodifluormetano, n-pentano, n-heptano. En ella podemos observar que la temperatura reducida sube con la presión reducida.

PUNTOS LÍMITE DE SOBREALENTAMIENTO OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE



Leyenda

- CICLOHEXANO
- ▲ N. PENTANO
- ◆ N. HEXANO
- ★ R1122
- * PUNTO CRÍTICO

TANGENTE A LA CURVA DE SATURACIÓN EN EL PUNTO CRÍTICO

ECUACIÓN DE VAN DER WAALS

ECUACIÓN DE BERTHELOT

ECUACIÓN DE REDLICH KWONG

0,8
0,6
0,4
0,2
0
-0,2

0,75 0,79166667 0,83333333 0,875 0,91666667 0,95833333 1

TEMPERATURA REDUCIDA T/Tc

FIGURA 3

En resumen podemos decir que un líquido está sobrecalentado, cuando su temperatura es superior a la que le correspondería si se hallara en equilibrio con su tensión de vapor. Es por tanto un estado metaestable; es decir, un equilibrio inestable que puede romperse por la actuación de mínimas perturbaciones.

2.2.2.- Descenso brusco de la presión.

Otra condición de carácter necesario para que se produzca el fenómeno BLEVE, es que la presión del fluido confinado en el tanque o recipiente, descienda de forma instantánea o súbita.

Este descenso súbito de la presión puede ser originado o producido, por razones diversas, como pueden ser: fisuras o grietas en las paredes del recipiente, liberación de forma no controlada a través de elementos de seguridad del propio recipiente - Válvulas de seguridad y discos de ruptura - del fluido confinado y que produzca este descenso brusco de la presión, y que en determinadas condiciones puede ser el desencadenante de una explosión tipo BLEVE.

Las fisuras y grietas pueden ser producidas por razones de **tipo mecánico** - defectos en origen de los materiales, fatiga de los materiales, impactos sobre la chapa del recipiente, colisión de un tanque a presión en su transporte, varada del buque que transporta el tanque a presión afectando a este, etc.,-

En general, los líquidos inflamables se suelen transportar y almacenar a la presión atmosférica normal de tal forma que, aunque se produjese la rotura del recipiente por las causas antes mencionadas, no se produciría en este caso, el fenómeno BLEVE. Sólo, que caso de producirse la rotura del tanque, el fluido

inflamable transportado y fugado al exterior tendrá la única posibilidad de incendiarse, si para ello se diesen condiciones, pero nunca una explosión BLEVE.

Otra causa que puede provocar la rotura del tanque, es el debido a la **acción térmica** o calentamiento excesivo de las chapas del recipiente, que provocan como es bien sabido, una disminución de la resistencia mecánica del metal y que esta disminución aumenta con la temperatura a la que se somete a la chapa, pudiéndose llegar a un valor que sea inferior a la resistencia mínima necesaria, para soportar la presión interior a la que está sometida el recipiente - que debido al calentamiento del fluido a través de la chapa, habrá aumentado también - produciéndose las fisuras y grietas que permitirán el descenso súbito de la presión, e iniciará la posibilidad de un BLEVE.

Como ejemplo, diremos que los aceros utilizados generalmente para recipientes que contienen LPG, pueden romperse (agrietándose) a presiones de unas 14 a 20 Kg/cm², por el sólo hecho de calentar la chapa a una temperatura de entre 650 y 700 °C, puesto que la resistencia mecánica de estos aceros, se reduce a dichas temperaturas, aproximadamente un 30 % de la que poseen a la temperatura ambiente. En la figura 4, se tiene los datos de un acero bajo en carbono utilizado para recipientes LPG, estas curvas varían cuantitativamente en el caso de otros aceros, pero el efecto de pérdida de resistencia con el aumento de

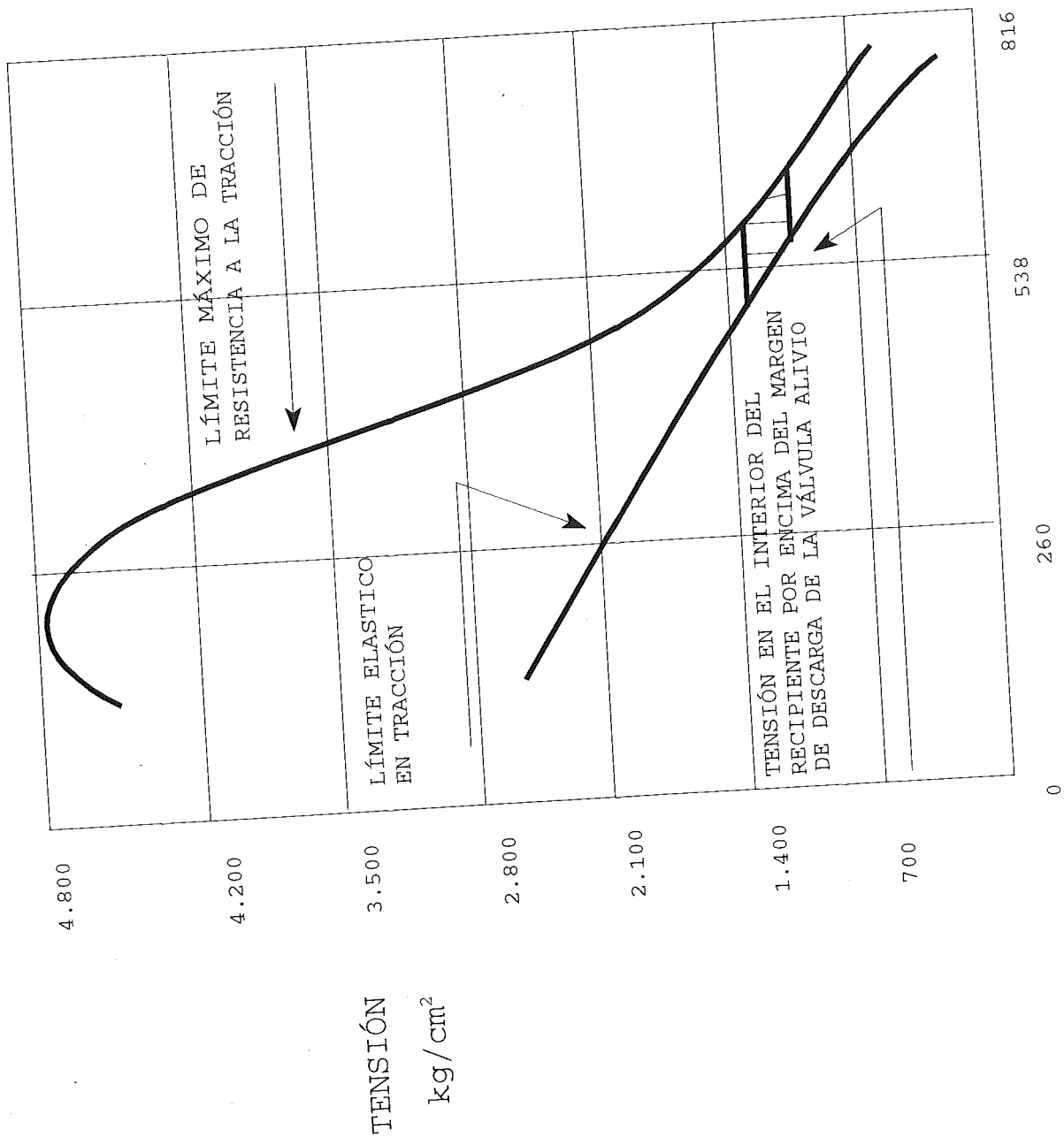


FIGURA 4

temperaturas es válido para todos los metales comunes, y las temperaturas críticas están muy por debajo de las que se alcanzan en caso de incendios reales.

Por lo mencionado anteriormente, se observa que el calor sobre la chapa del recipiente, tiene un doble efecto, y que es 1° debilitar la resistencia mecánica del recipiente, y 2° aumentar la presión interna, produciendo un doble peligro y aumentando considerablemente la posibilidad de la BLEVE.

Y, como anteriormente se ha dicho, en el almacenamiento de líquidos inflamables, si un foco de calor procedente de un incendio, incide sobre las chapas de los recipientes que los contienen, y además estos son herméticos, aumentaría en ellos la presión como consecuencia del calor transmitido al líquido, además del aumento de temperatura que se producirá en la chapa y que será mayor en la zona del recipiente que no hay líquido - zona de vapor - lo que debilitará aún más la resistencia de las chapas lo que aumenta la posibilidad de la producción de una BLEVE.

Una prueba muy bien instrumentada por (C. Anderson, W. Townsend, J. Zook, G. Cowgill, The Effects of a Fire Environment on a Rail Tank Car Filled with LPG (FRAORED 75-31, U.S. Department of Transportation, Washington, D.C., 1974)), fue realizada para comprobar los efectos del calor sobre la chapa del tanque, sobre

un recipiente de propano de capacidad de 127.186 litros, sobre un vagón de ferrocarril, y cargado al 98% aproximadamente, fue expuesto a la acción de las llamas de un incendio de queroseno, produciéndose la explosión de BLEVE a los 24,5 min. La presión y la temperatura fueron medidas durante la prueba y están indicadas en la tabla 1 (La

válvula de seguridad abre entre los dos y cuatro minutos). Al principio de la prueba la presión subió por encima de la presión de vapor prevista, y en aproximadamente 8 minutos alcanzó la presión esperada de acuerdo con la figura 5. El fallo del tanque se produce cuando la temperatura del líquido contenido está por encima del

Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Presión (atm)
0	21	7.5
4	32	16.0
8	52	18.1
10	60	19.1
12	66	20.4
14	67	21.5
16	69	22.1
18	70	22.5
20	69	22.5
22	69	22.1
24	69	21.8
24.5	Explosión	

valor crítico de 53 °C. Por lo que algún autor (Robert Reid, 1979), sugiere en esta experiencia, que lo que sucedió es que el líquido alcanzó la temperatura límite de sobrecalentamiento, cuando la presión interna estaba cerca de las 16,5 bar, y por tanto la explosión ocurrió. -Si observamos en la figura 5 una línea vertical a los 69 °C, interseca la línea límite de sobrecalentamiento a los 16, 5 bar.

CURVAS DE SATURACIÓN Y DE SOBREAQUENTAMIENTO PARA PROPANO

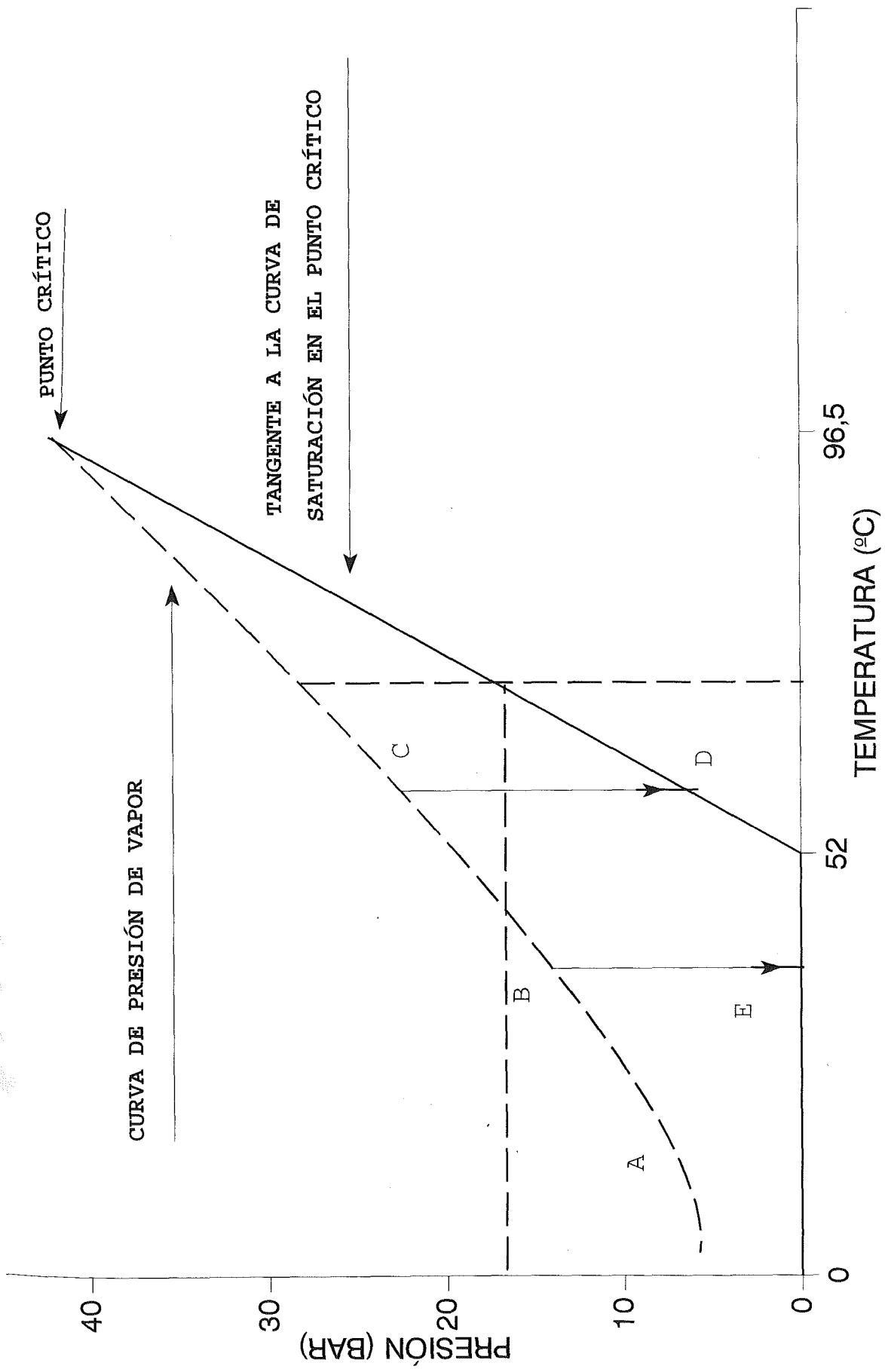


FIGURA 5

2.2.2.1.- Influencia de las válvulas de alivio o de seguridad y de los discos de ruptura en los BLEVES.

Siguiendo con los descensos bruscos o súbitos de la presión, las válvulas de alivio o de seguridad, tienen desafortunadamente un comportamiento que para el caso de que el tanque o recipiente, estén sometidos a la acción térmica del fuego, no podrán evitar la posibilidad de que se produzca el BLEVE. Si como se ha explicado anteriormente, las chapas del tanque o recipiente que contiene el fluido, está sometida - por las razones que sean - a la intensidad de un foco calorífico, la temperatura de estas irán subiendo, y consecuentemente la presión del fluido contenido, parte del cual se ha vaporizado como consecuencia del calor recibido a través de las chapas. Debido al aumento de la presión, las válvulas de seguridad abrirán y descargarán a la atmósfera a través de los orificios de venteo parte del vapor producido por la ebullición del líquido, con lo que se atenuará el incremento de la presión en el interior del recipiente, por lo que las posibilidades de que se produzca un BLEVE aún persisten, aunque eso sí, la válvula de seguridad al disminuir la carga del depósito, y por lo tanto lo único que hará será retrasar la aparición de la BLEVE.

También en el caso de que las válvulas de seguridad del tanque funcionen correctamente, puede suceder que en el

transporte del mismo - Marítimo, Terrestre, Carretera o Ferrocarril - se produzca un accidente (Colisión, Varada, Descarrilamiento, Vuelco, etc.), que a través de un impacto físico con gran desprendimiento de energía, en el tanque o cisterna que contiene el líquido a una presión superior a la presión atmosférica normal, y que al no producir este impacto físico ningún aumento de la presión del tanque, las válvulas de seguridad no tienen necesidad de abrirse, ahora bien, el choque del tanque o cisterna, ha podido producir en esta defectos mecánicos, como fisuras y grietas, a través de las cuales parte del fluido contenido, puede ser liberado hasta que la presión en el interior del tanque o cisterna sea aproximadamente la presión atmosférica normal. Lo anterior nos indica que en estas condiciones también se podría producir un BLEVE, y que las válvulas de seguridad no pueden tampoco evitar la posibilidad de producción de un BLEVE por causas mecánicas.

Hasta la fecha no se tienen pruebas documentales de sucesos que realmente hayan ocurrido al respecto, se puede afirmar, y es parte del objetivo de esta Tesis, al menos desde el punto de vista teórico -y posiblemente práctico- que pueden darse casos en los que la válvula de alivio o de seguridad sea el origen del BLEVE, siempre y cuando se den las siguientes condiciones simultáneamente:

a) Que la válvula de seguridad esté tarada a una presión superior, y que la temperatura que le correspondiera -

en la curva de saturación de vapor saturado o de equilibrio - sea más elevada que la de corte entre la línea límite de sobrecalentamiento - Superheat Limit Locus - y el eje de abscisas, figura 1. Es decir, que al producirse el descenso brusco de la presión ésta esté por la zona de la derecha de la línea límite de sobrecalentamiento, donde la nucleación espontánea es posible.

b) Que la válvula de seguridad sea de un caudal excesivo, de tal forma que al abrirse liberará un gran caudal de fluido en un espacio de tiempo muy corto, con lo que provocará un descenso súbito de la presión, posibilitando el origen de un BLEVE.

De lo anterior, se puede aducir que tanto la posibilidad "a" como la "b" es difícil que se den pues, en principio toda válvula de seguridad debe de estar correctamente diseñada, construida y contrastada, además por su concepción, esta sólo abrirá hasta liberar la cantidad suficiente de vapor, de tal forma que elimine el exceso de presión hasta su presión de cierre, es decir, en cuanto se alcance la presión de cierre, volverá a cerrar, con lo que impedirá que el recipiente se despresurice hasta una presión próxima a la atmosférica, a la que se podría producir una BLEVE. También puede suceder con la válvula de seguridad o de alivio, que si esta tiene un gran caudal y la **inercia** del resorte es grande, de tal forma que tiende a cerrarse a una presión inferior a la teórica de cierre, también es posible la BLEVE. Es necesario

recalcar que todo lo anterior es posible, y que por lo tanto, si ello es posible en válvulas de seguridad que funcionan correctamente, tenemos que decir que las válvulas de seguridad con mantenimiento insuficiente, mal taradas, o estropeadas, son un peligro latente para la producción de una BLEVE.

Finalmente, otro elemento que puede producir un BLEVE, son los discos de ruptura que estén conectados directamente al tanque o recipiente, y que actué rompiéndose por exceso de la presión interna del recipiente, provocando el descenso súbito de la presión y el origen de una BLEVE. Nos obstante, la práctica actual, es la de colocar los discos de ruptura en serie con las válvulas de seguridad o de alivio, de forma que la ruptura de dicho disco difícilmente, en este caso será el origen de un posible BLEVE.

2.2.3.- Formación de la nucleación espontánea por sobrecalentamiento de líquidos.

En este epígrafe se describen los conceptos cinéticos fundamentales de la nucleación de la burbuja y se indican las condiciones bajo las que las barreras a la nucleación de las burbujas y ebullición, ayudan a un mayor sobrecalentamiento.

En condiciones determinadas un líquido mantenido a la presión atmosférica, puede ser sobrecalentado cerca del 90 % de su temperatura crítica antes de que la posibilidad de la nucleación de una burbuja sea significativa. Cuando la ebullición se ha producido en un líquido sobrecalentado, el líquido vaporizará explosivamente. Esta vaporización explosiva es un grave riesgo a la seguridad en la industria, y puede tener una gran relación con los peligrosos fenómenos explosivos destructivos conocidos como **explosión de vapor** observados en diversos procesos industriales (Blander and Katz, 1973; Bradley and Witte, 1972; Brauer et Al., 1968; Flory et Al., 1969; Genco and Lemmon, 1970; Long, 1957; Nelson and Kennedy, 1956; Witte et Al., 1970.), además de en el transporte y almacenamiento de gases licuados. El entendimiento y comprensión de los fundamentos de la nucleación de la burbuja, hará posible la disminución de los efectos perjudiciales de este fenómeno, siendo además esencial para definir los criterios de seguridad en el manejo seguro de los materiales capaces de producir explosiones de vapor.

Al objeto de un mejor entendimiento del concepto general de la teoría de la nucleación de la burbuja, es necesario considerar un líquido volátil, el cual no está en contacto con una fase gaseosa, y todas las superficies húmedas en contacto. Consideraciones termodinámicas muestran que la nucleación de las burbujas en este líquido producirá burbujas completas dentro del líquido. Esta nucleación se denomina **nucleación homogénea** y está en contraste con la **nucleación heterogénea**, que es una nucleación en una interfase entre un líquido volátil y otra fase en contacto. La nucleación heterogénea sólo es posible, si el ángulo de contacto del fluido volátil es mayor de cero.

Considerando el trabajo mínimo para producir una burbuja en un líquido a su temperatura de ebullición, cuando el líquido tiene un ángulo de contacto igual a cero con las superficies de las paredes que los contienen. La mayor aportación a este trabajo procede del trabajo positivo para la creación de la superficie de la burbuja y el trabajo de transferir moléculas desde el líquido a la burbuja, también positivo. El trabajo total es siempre positivo y tiende a infinito cuando se incrementa el volumen de la burbuja a infinito. Consecuentemente, las burbujas de vapor en un líquido en su punto de ebullición son siempre inestables y colapsan espontáneamente. es imposible hervir un líquido a su temperatura de ebullición bajo estas condiciones. Al objeto de hervir tal líquido, este debe ser sobrecalentado traspasando la temperatura de ebullición de forma que el trabajo

mínimo de transferencia de moléculas desde el líquido al gas es negativo. Cuando este se suma al trabajo de la superficie, se obtiene una función como la de la figura 6. El mínimo trabajo para crear una burbuja, también definido como lo "negativo de lo disponible" (Modell and Reid, 1974; Cole, 1974. El trabajo mínimo para crear una burbuja es lo negativo de lo disponible, lo cual es una medida del trabajo máximo que puede ser extraído de un sistema.), crece hasta un máximo a pequeños volúmenes y enseguida decrece. El máximo constituye una barrera que debe ser superada a un determinado valor antes de que se produzca la ebullición. La altura del máximo depende de la tensión superficial del fluido y el grado de sobrecalentamiento (Grado de sobrecalentamiento, es la diferencia entre la presión de vapor y la presión atmosférica). Al aumentar la temperatura de un líquido en estado puro por encima de la temperatura de ebullición, la tensión superficial de éste disminuye y aumenta la presión de vapor. Ambos factores permiten y conducen la bajada de la barrera de nucleación de la burbuja y a un incremento de la posibilidad de que una burbuja sobrepase esta barrera. En la teoría de la nucleación se calcula J que es el valor de formación de la burbuja el cual sobrepasa la barrera y continua creciendo simultáneamente. De este valor (por unidad de volumen por unidad de tiempo) se puede calcular la posibilidad de ebullición para cualquier volumen dado, dando el calentamiento.

El inicio de la ebullición a una presión atmosférica dada

TRABAJO

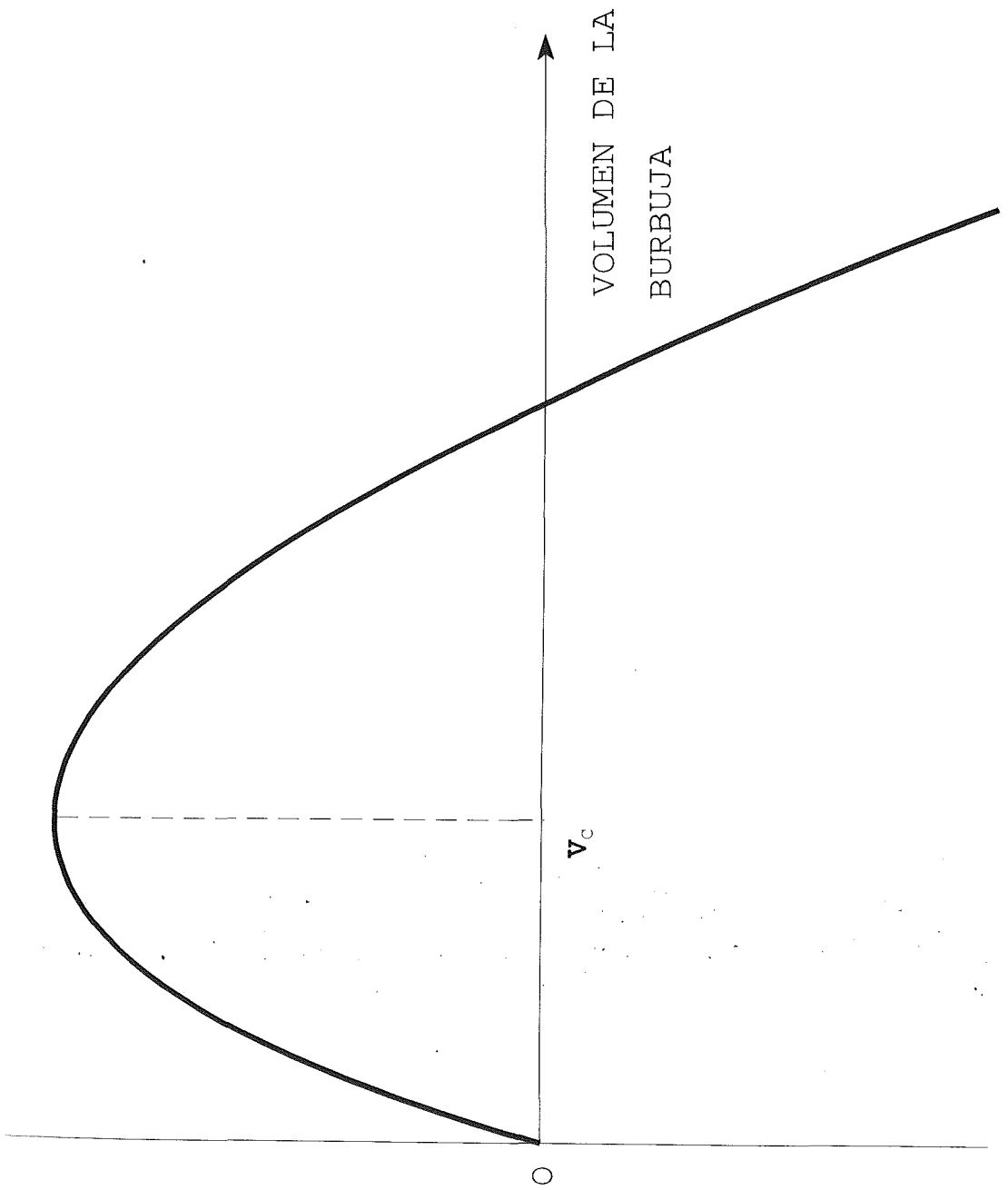


FIGURA 6

no tiene lugar a ninguna temperatura en particular, pero si que puede suceder sobre un rango de temperaturas. La temperatura media de esta gama o rango es denominada como **el límite cinético de sobrecalentamiento**. Naturalmente no es un límite verdadero y más bien puede ser denominado una media alcanzable de sobrecalentamiento. No obstante, hay un verdadero límite, que es el límite termodinámico de sobrecalentamiento, que es la temperatura en la que una rama del líquido en un diagrama presión-volumen para un fluido está en un mínimo, como por ejemplo el punto C de la figura 7. Este punto mínimo es la frontera entre el líquido metaestable y el inestable. El límite termodinámico de sobrecalentamiento de los líquidos es, salvo excepciones, mayor que el límite cinético.

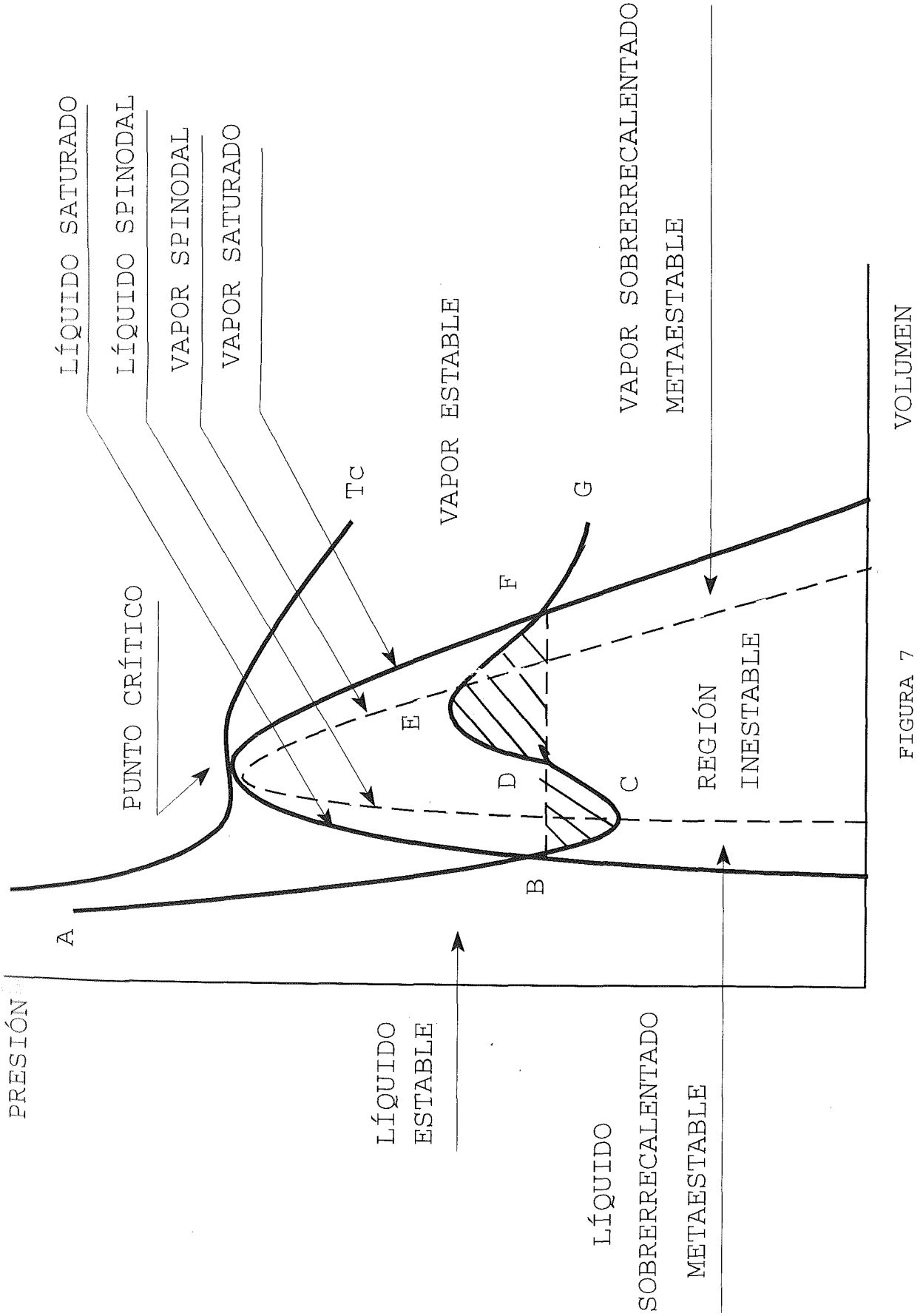


FIGURA 7

2.2.3.1.- Teoría de la nucleación (homogénea).

2.2.3.1.1.- Límite termodinámico de sobrecalentamiento.

La teoría de la nucleación fue desarrollada por Volmer y Weber (1926), Farkas (1927), Becker y Döring (1935), Döring (1937 y 1938), y Zeldovich (1943). Estos trabajos fueron revisados en libros por Volmer (1939) y Frenkel (1946). Trabajos más recientes de Kagan (1960) y por Katz y Blander (1973), ha generalizado la teoría de la nucleación.

Se tiene un fluido al que se le ha calculado la isoterma de Van Der Waals, representada en la figura 7, se observa en ella que el líquido puede estar en dos estados; el estable y el metaestable. La presión de vapor P_v del líquido está a un nivel tal que las dos áreas sombreadas de la curva son igual a:

$$\int_B^F V dP = 0 \quad (1)$$

La rama AB representa el líquido bajo una presión atmosférica mayor que la presión de vapor P_v . La curva BC, el líquido metaestable a la presión ambiente, menor que la presión de vapor. El punto C es la frontera entre el líquido metaestable y el fluido representado por la curva CE. La temperatura de la

isoterma, por la cual un punto tal como el C está a la presión ambiente, es el límite termodinámico de sobrecalentamiento. Este es un verdadero límite el cual puede ser aproximado pero nunca alcanzado en un sentido práctico. La aproximación a este límite se puede hacer por elevación de la temperatura mientras el fluido es mantenido a presión constante o por alargamiento del fluido isotérmicamente a lo largo de la curva ABC de la figura 7. Alargando el fluido su presión decrece hasta que el fluido se aproxima a C (Si la temperatura de la isoterma es bastante baja, la presión puede ser negativa. (Apfel, 1970, 1971; Briggs, 1975). Otro modo de aproximación, supondría un drástico aumento de la capacidad de calor a presión constante y la comprensibilidad isoterma del fluido al estar tan cerca del punto C. Sin embargo, en la actualidad se desconocen los datos de tal prueba.

Si se conociera una ecuación de estado exacta, se podría calcular el límite de sobrecalentamiento exacto (Temperley y Chambers, 1946; Temperlet, 1947; Eberhart y Shnyders, 1973; Beegle, 1973; Beegle et Al., 1974. En la actualidad a pesar de los cálculos realizados, no existe una ecuación de estado fiable para realizarlos. Teniendo en cuenta lo anterior lo que se hace es utilizar la ecuación de estado de Berthelot, la cual es bastante simple, pero adecuada para nuestro propósito:

$$\left(P + \frac{a}{T V^2}\right) (V - b) = R T \quad (2)$$

El cálculo del límite termodinámico de sobrecalentamiento T_1 es sencillo para el caso en el que la presión esté próxima a cero. El resultado es,

$$T_1 = 0.919 T_c \quad (3)$$

la cual se obtiene diferenciando la ecuación (2) con respecto a V , y manteniendo que $(dP/dV) = 0$. Esto resulta más alto, y por tanto conforme con el límite cinético de sobrecalentamiento medido. El límite cinético calculado usando la ecuación de Van Der Waals es $0.844 T_c$ el cual se verá más adelante que es mucho más bajo. Para calcular el límite de sobrecalentamiento, también se han utilizado otras ecuaciones incluyendo una de Berthelot modificada con corrección por exclusión de los efectos de volumen (Eberhart y Schnyders, 1973 y la ecuación Redlich-Kwong con la Soave modificación. Beegle, 1973; Beegle et Al., 1974.). En la figura 8, podemos ver para presiones distintas de cero, el límite de sobrecalentamiento reducido T_1/T_c calculado por la ecuación de Berthelot. En la figura 8, puede observarse que el límite termodinámico de sobrecalentamiento calculado por la ecuación de Berthelot, es considerablemente mayor que la temperatura normal de ebullición, aún a moderadas presiones negativas.

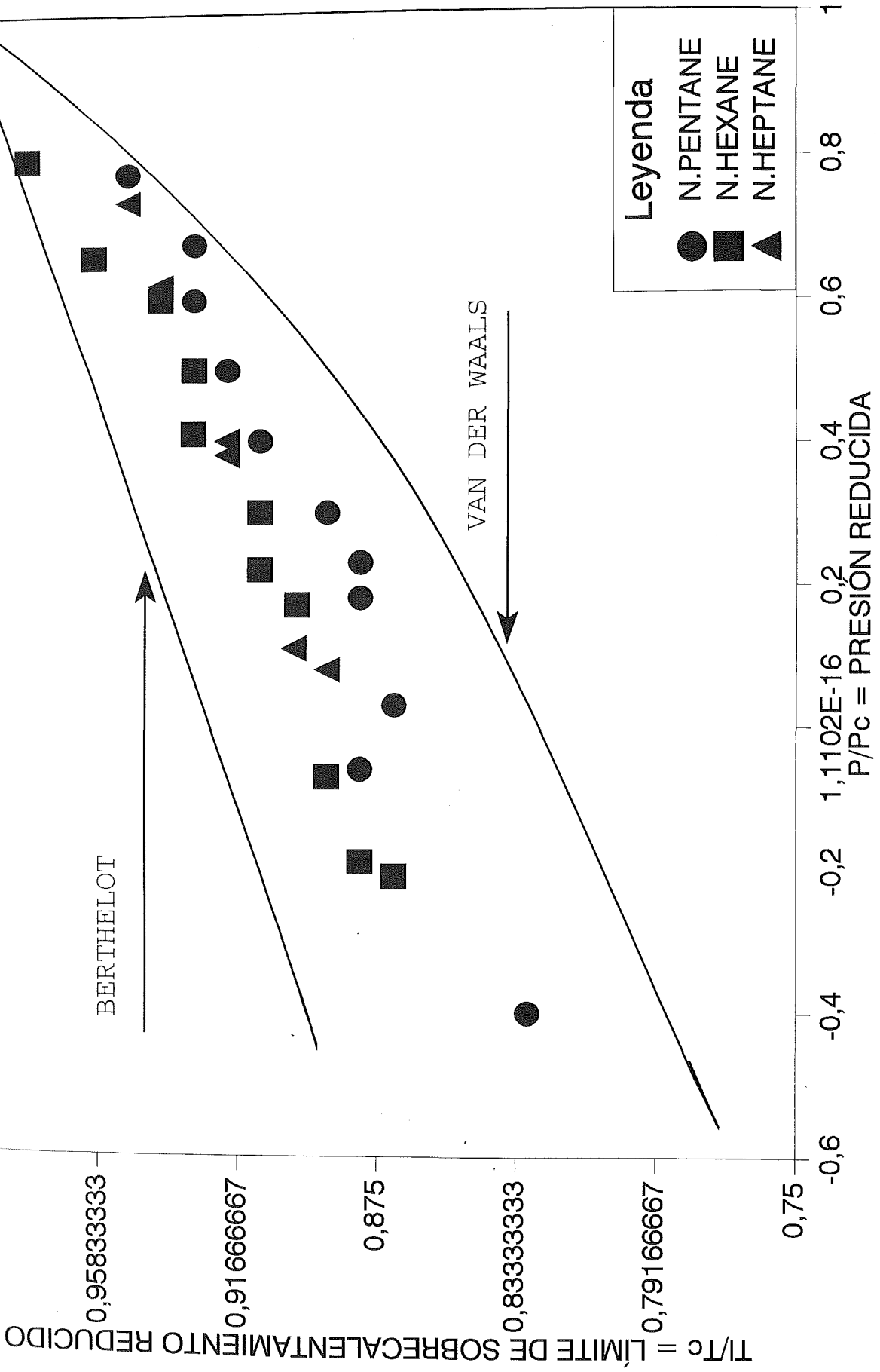


FIGURA 8

De acuerdo con la teoría termodinámica del límite de sobrecalentamiento, Reid, (1979) nos lo explica de la siguiente forma: una proyección bidimensional del comportamiento de las fases de un líquido, figura 9, donde se representa la presión en función del volumen específico, además de varias isothermas. Un líquido a la temperatura T_1 está en equilibrio con una fase vapor a la presión P_1 . Para volúmenes menores que V_1 , el líquido está subenfriado. La fase vapor en equilibrio con un líquido a la temperatura T_1 , P_1 tiene un volumen específico de V_1 . Lo mismo se puede decir para temperaturas más altas, como T_2 , a la que corresponde la presión P_2 . T_3 representa la isoterma crítica, en la que $T_3 = T_c$. La isoterma crítica es tangente a la curva de Andrew en el punto crítico, además de tener en este punto una inflexión. Por encima de la isoterma crítica ninguna fase líquida es posible, siendo esta una zona de gas.

La situación de desequilibrio, que acompaña a los líquidos sobrecalentados, es completamente diferente. Si se Considera nuevamente la figura 9, y también a la figura 10, si un líquido está a la temperatura T_1 y a la presión P_1 , el vapor no puede formarse, si el líquido no está en contacto con superficies adecuadas para que se produzca la nucleación y tampoco si ninguna fase de vapor está a "priori" presente. Como se ha descrito, este es el estado de líquido sobrecalentado. La figura 10, muestra la temperatura límite de sobrecalentamiento (T_{s1}). A La curva formada por todos los valores T_{s1} , se le denomina espinodal. Como

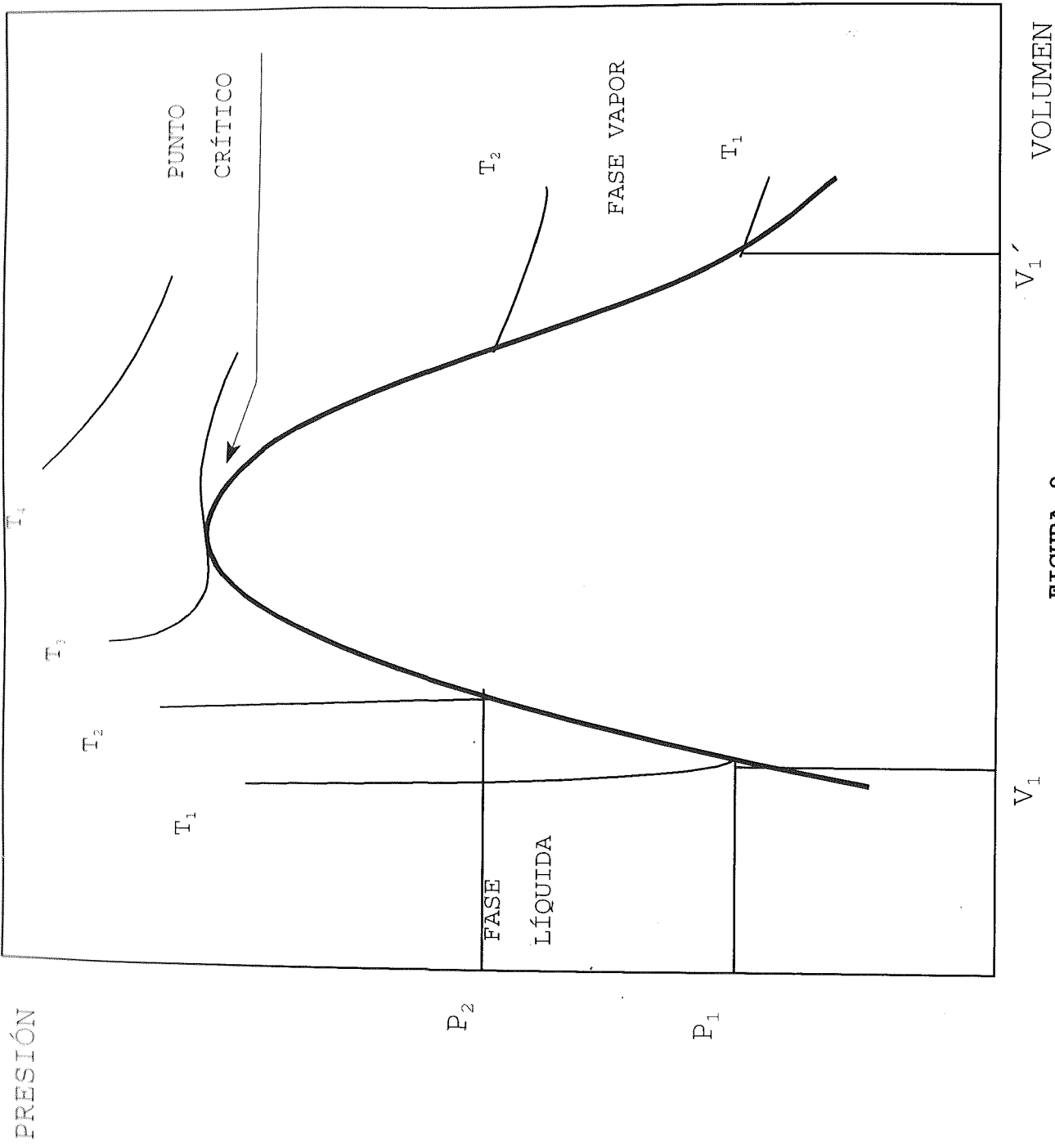


FIGURA 9

PRESIÓN

VOLUMEN

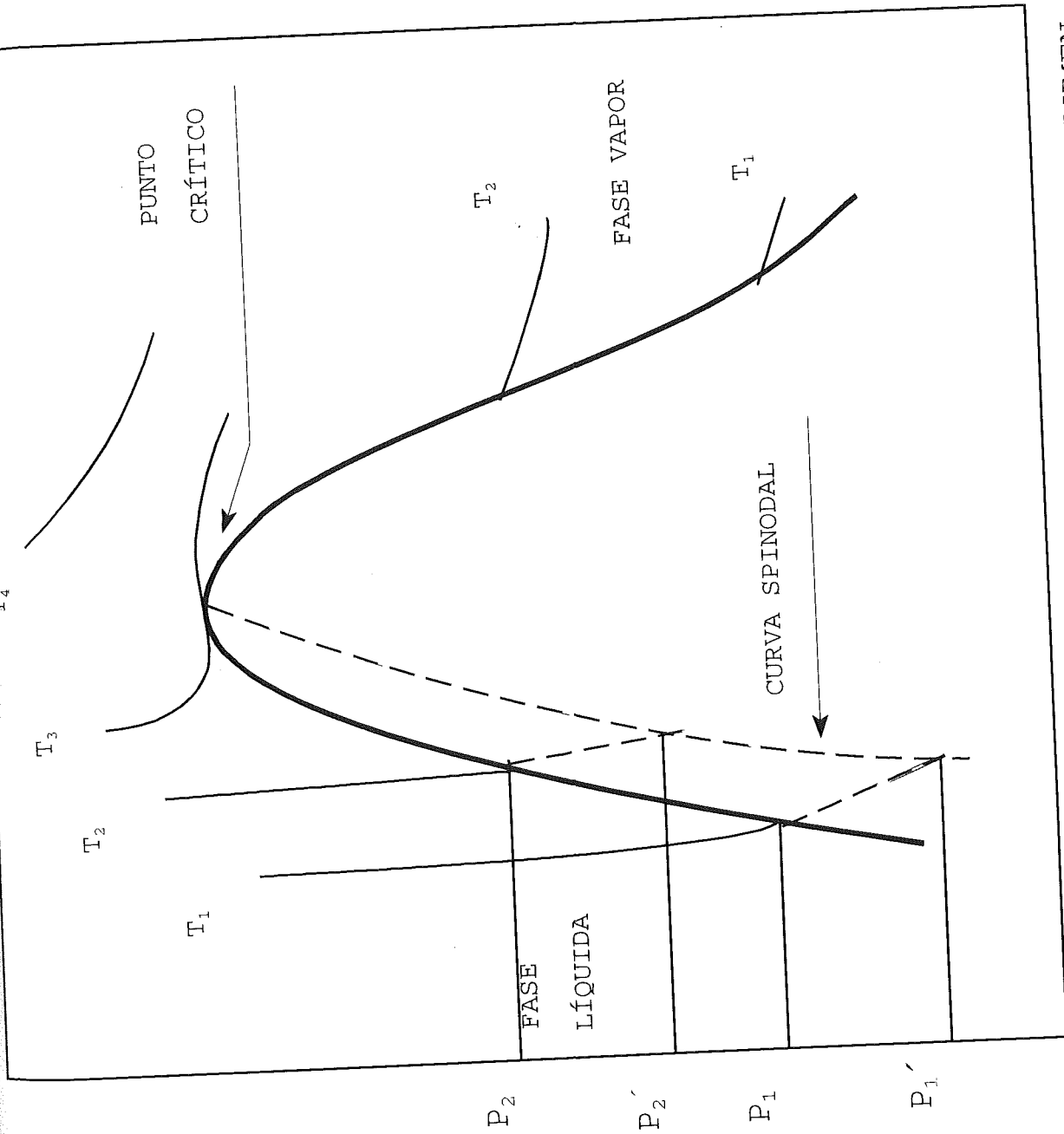


FIGURA 10

se ve en la figura 10, $T_2 = T_{s1}$ a la presión P_2 . Para $T_1 = T_{s1}$, la presión P_1 es negativa. En los análisis de estabilidad termodinámica se indica que, para un líquido puro el límite de recalentamiento se produce cuando $(\partial p/\partial V)_T = 0$, (Beegle et Al. 1974). Para cualquier isoterma, en un diagrama P-V la inclinación es cero en la intersección de la misma y la curva espinodal.

Si lo basamos en el análisis anterior, ahora se podrá calcular con cierto rigor la temperatura de sobrecalentamiento límite para cualquier líquido puro del que se conozca su presión-volumen-temperatura (P,V,T), o una función analítica que relacione estas tres variables. Por tanto diferenciando con el criterio de, $(\partial p/\partial V)_T = 0$, es posible delimitar cualquier límite de sobrecalentamiento a cualquier presión. Varios investigadores (Ermakov y Skirpov, 1970; Skirpov, 1965; Blander y Katz, 1975), han intentado esta aproximación, pero todos los resultados son dudosos y van desde ninguna correlación satisfactoria que ahora existe para relacionar P,V y T en la región de líquido sobrecalentado. A través de la fórmula de Redlich-Kwong (1949), se pueden ver los resultados obtenidos:

$$P = R T \left(\frac{1}{V - b} - \frac{a}{R T^{2/3} V (V + b)} \right) \quad (4)$$

donde a y b son dos parámetros, los cuales son función de la

presión y temperatura crítica.

Con la correlación entre P , V , y T , y aplicando los criterios termodinámicos, se puede determinar la proporción que existe entre T_{s1}/T_c como una función de P/P_c . Los resultados obtenidos antes indicados, se pueden ver en la figura 11, la curva muestra el valor medio de los resultados obtenidos.

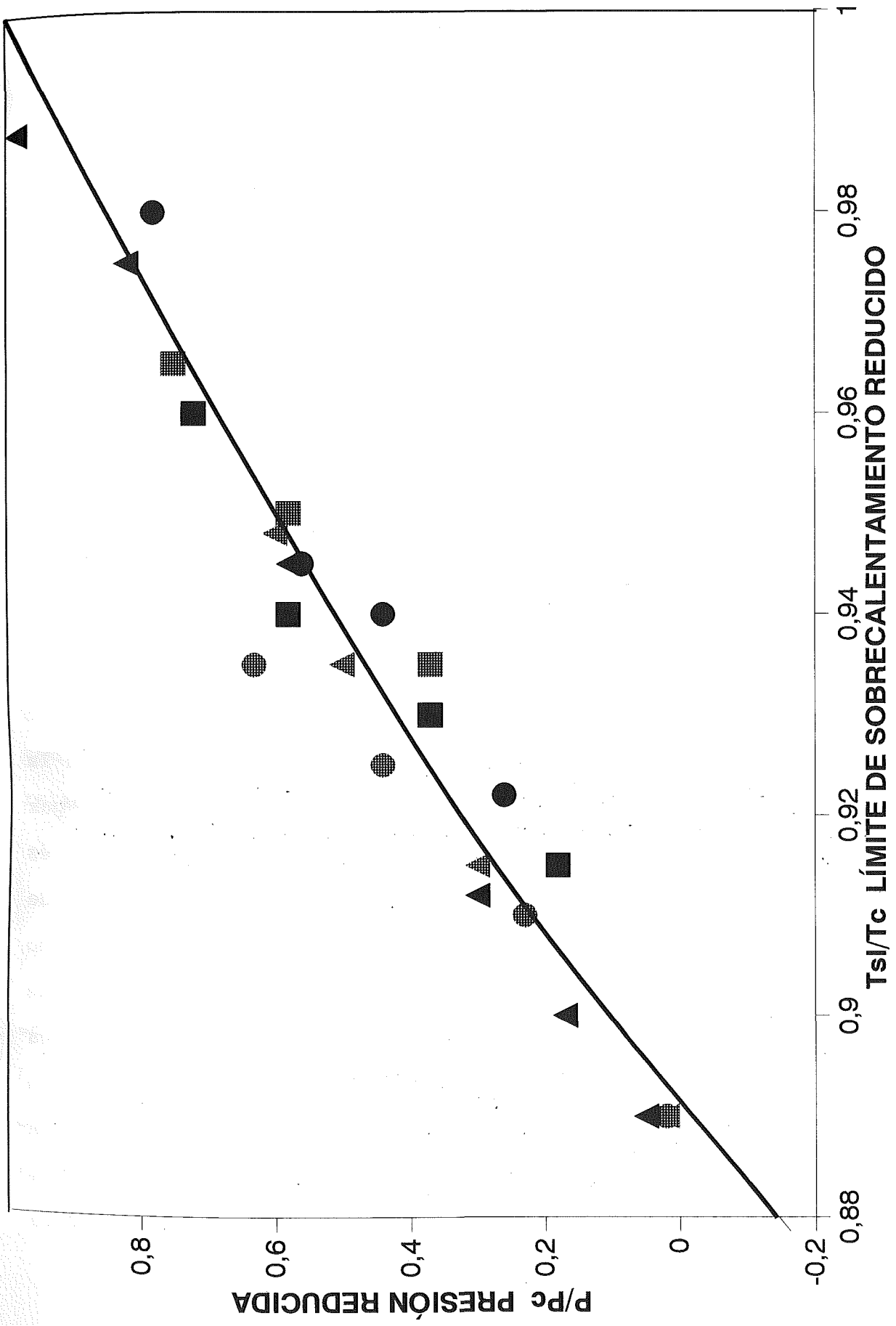


FIGURA 11

2.2.3.1.2.- Límite cinético de sobrecalentamiento.

La teoría cinética clásica de la nucleación se puede adscribir a varios autores incluyendo a Volmer y Weber (1926), Farkas (1927), Becker y Döring (1935), y Zeldovich (1943). El desarrollo matemático de la misma que aquí se desarrolla, es de Blander y Katz (1975). El inicio es calcular, a temperatura constante, el trabajo mínimo (que es, el negativo del disponible) (W) requerido para formar una burbuja de gas de volumen V_g de un líquido en fase homogénea. Para crear un gas libre de cavidades, se puede gastar un trabajo igual a σS para crear la nueva superficie. Sin embargo, creando una cavidad que contiene x moléculas de gas, parte del trabajo de esta superficie es realizado por el gas que penetra en la cavidad. El trabajo máximo posible de las x moléculas de gas vaporizándose dentro de la cavidad, sería el obtenido a través de un proceso reversible. El proceso completo es isotérmico, de forma que si queremos vaporizar x moléculas de un líquido reversible, debe ser hecho a la presión de vapor P_v . Si se vaporiza x moléculas a la presión constante P_v dentro de una membrana semipermeable de área constante sumergida en un medio a presión constante P_L y se mantiene bajo una fuerza exterior por unidad de área $(P_v - P_L) V_g$. Donde V_g es el volumen interno de la membrana que envuelve x moléculas a la

presión P_V . Si el volumen interno de la membrana se cambia desde V_G' hasta V_G , permaneciendo constante el número de moléculas en el interior de la membrana, el máximo trabajo realizado es " W_2 " y viene dado por

$$W_2 = \int_{V_G'}^{V_G} (P - P_L) dV =$$

$$P_G V_G - P_V V_G' - P_L (V_G - V_G') - \int_{P_V}^{P_G} V dP =$$

$$= P_G V_G - P_V V_G' - P_L (V_G - V_G') - \chi (\mu_G - \mu_L) \quad (5)$$

donde P es la presión en el interior de la membrana durante el cambio de volumen desde V_G' a V_G . Aquí se ha utilizado la relación

$$d\mu = \left(\frac{V}{\chi}\right) dP \quad (6)$$

además del hecho de que el potencial químico del gas a la presión P_V es el mismo que el del líquido externo. El trabajo máximo obtenible de la vaporización del gas a un volumen V_G a la presión P_G , es por tanto $W_1 + W_2$. El trabajo (W) mínimo necesario para

formar una burbuja es según -Gibbs (1961), el volumen total del sistema ha sido mantenido constante para obtener éste resultado. Si la fase externa es infinita en extensión, entonces sólo hay un crecimiento infinitesimal en la presión. Si la fase externa se mantiene a presión constante, el término xP_1V_1 se debería adicionar a la ecuación (7), donde V_1 es el volumen por molécula de la fase externa. Esta derivación puede ser generalizada para la formación de cualquier fase externa-

$$W = \sigma S - W_1 - W_2 = \sigma S - (P_G - P_L) V_G + \chi (\mu_G - \mu_L) \quad (7)$$

La ecuación (7) es la ecuación fundamental en la teoría de la nucleación. El trabajo para formar una burbuja desde un líquido metaestable, se incrementa a un máximo y entonces decrece con el incremento de volumen. Cuando P_G es igual a P_V , y cuando el volumen de la burbuja es el correspondiente radio r_c , y viene dado por

$$P_V = P_L + \frac{2 \sigma}{r_c} \quad (8)$$

entonces a la burbuja se le denomina **burbuja crítica**, y r_c es llamado **radio crítico**. Cuando $P_V = P_G$, la burbuja está en

equilibrio químico con el líquido. La ecuación (8) conocida como ecuación de Laplace-Kelvin, es la confirmación del hecho de que la burbuja crítica está también en equilibrio mecánico con el líquido. Gibbs (1961), dio una derivación exacta del trabajo mínimo para crear una burbuja crítica. Para cualquier fluido dado a una temperatura determinada, una burbuja tiene un único volumen y valor W . Para burbujas de cualquier otro tamaño, el valor de W no sólo es función del volumen, sino de otras variables como (P_G o x), de las cuales una debe de ser fijada.

Las burbujas más pequeñas que las críticas tienden a colapsarse, y las burbujas más grandes que las críticas, tienden a continuar creciendo espontáneamente. Las burbujas pueden crecer al tamaño crítico, sólo desde el tamaño subcrítico el cual tiende a colapsarse, las burbujas de tamaño crítico sólo pueden formarse por la fluctuación relativamente improbable por encima de la barrera representada por el incremento de (W) en el lado izquierdo de la figura 6.

En la versión usual de la teoría de la nucleación, no se tienen en cuenta los efectos coactivos hidrodinámicos, con lo que es habitual aproximar P_G por medio de una expresión similar a la ecuación (8):

$$P_G \approx P_L + \frac{2\sigma}{r} \quad (9)$$

En otras palabras, el uso de la ecuación (9) supone que la burbuja está cerca del equilibrio mecánico. En tal caso se puede mostrar que (Kagan, 1960; Katz y Blander, 1973)

$$W \approx \frac{4}{3} \pi r_c^2 - 4 \pi \sigma [r - r_c]^2 B + \dots \quad (10)$$

en la que solamente para equilibrio mecánico

$$B \approx 1 - \frac{1}{3} \left(1 - \frac{P_L}{P_V}\right) \quad (11)$$

Puesto que generalmente $P_L < P_V$, el factor B es aproximadamente 2/3. de otra forma, si asumimos que la burbuja está en equilibrio químico, es decir, que $P_g = P_V$ (pero no necesariamente en equilibrio mecánico), la única diferencia en el resultado es que el factor B no aparece en la ecuación (10) (equivalente a B=1). Si una burbuja en un caso real está en equilibrio químico y mecánico o en un estado intermedio (que es el caso actual) penden de las respectivas veces de afloración para el cambio del radio de la burbuja y para el cambio de los números de moléculas en la burbuja. Si el radio se reajusta rápidamente a las fuerzas mecánicas, se obtendrá equilibrio mecánico y no químico. Si las

moléculas se evaporan rápidamente y el líquido es demasiado viscoso para que el radio se reajuste, se obtendrá entonces equilibrio químico y no mecánico. En cualquier caso esto no es demasiado relevante, pues los efectos del cambio de B desde $2/3$ a la unidad será cambiar el valor de la nucleación por el factor $B^{1/2}$, y un error en el valor previsto del factor de $(2/3)^{1/2}$ es despreciable. Para la cavitación hemos de tener en cuenta que B es siempre igual a la unidad (Kagan, 1960 y Zeldovich, 1943).

Respecto a la formación de una burbuja, éstas se forman por la fluctuación de la densidad en un líquido. En una región temporalmente localizada, que tiene una densidad menor que la densidad media, y considerando una burbuja de un radio dado r conteniendo un número determinado de moléculas x. Y que pueden crecer o contraerse propiamente con los movimientos de las moléculas circundantes. Ella puede también ganar o perder moléculas; por ejemplo, si una molécula de ella va a sus fronteras, podemos imaginarla como condensada en la pared de la burbuja. El número de burbujas por unidad de volumen conteniendo x moléculas es relación exponencial al trabajo mínimo (W) necesario para formar una burbuja dado por la ecuación (7); por ejemplo

$$n = N \exp^{-\frac{W}{kT}} \quad (12)$$

donde asumimos que el prefactor N es la densidad del líquido. No hay una rigurosa justificación para esta asunción.

Sin embargo, como valor aproximado se puede justificar, errores mayores en este prefactor permiten pequeños errores en las predicciones de las necesidades de sobrecalentamiento para causar una nucleación homogénea.

El crecimiento o disminución de las burbujas se considera que ocurrirá por la evaporación o condensación de las moléculas en la interfase gas-líquido. El valor neto al que las burbujas van desde que éstos contienen $x \rightarrow x + 1$ moléculas es igual a la diferencia entre el valor gobernado por la vaporización y el valor gobernado por la condensación. Para fijar esta condición, este valor es independiente de x , y el valor de formación de las burbujas por unidad de tiempo por unidad de volumen J se puede entonces mostrar como una integral de n

$$J = \frac{\beta}{\int [nS]^{-1} dx} \quad (13)$$

donde β es el valor por unidad de superficie a la que la superficie de una burbuja gana o pierde moléculas, exactamente aproximado a

$$\beta = \frac{P}{\sqrt{2 \pi m k T}} \quad (14)$$

Por tanto (W) se aproxime a una cuadrática y la integral de la ecuación (13) puede ser evaluada con el resultado

$$J = \beta S(r_c) n(r_c) Z \quad (15)$$

donde $A(r_c)$ y $n(r_c)$ el área superficial y la densidad de la crítica de las burbujas, y Z , es conocido como el factor Zeldovich, y viene dado por

$$Z = \frac{\sqrt{\frac{\sigma k T}{B}}}{P_v S(r_c)} \quad (18)$$

Y donde P_v , la presión del vapor, es igual a la presión en el interior de la burbuja. J representa el valor neto de burbujas que crecen desde $x \rightarrow x + 1$ moléculas que en este estado permanecen en la solución, es también el valor al cual las burbujas crecen traspasando el tamaño crítico y continúan creciendo espontáneamente. La solución de la ecuación (13),

representada por la ecuación (15), depende del hecho de que la mayor contribución a J desde la integral sucede a un radio bastante próximo al radio crítico de forma que el trabajo para hacer una burbuja es el representado por la función cuadrática de $(r - r_c)^2$ dado en la ecuación (10) (Cohen, 1970), y la contribución de términos de orden mayor que $(r - r_c)^2$ son despreciables. En este sentido, esto implica que muchas de las dificultades que gobiernan el mantenimiento del valor J suceden cerca del tamaño crítico. Esto es evidente en la ecuación (15), donde se puede ver que el valor de la nucleación es proporcional al número de equilibrio del tamaño crítico de las burbujas. El factor Zeldovich "Z" es una corrección al valor que alcanzan desde el hecho que el estado permanente de la concentración de el tamaño crítico de las burbujas es menor que el número de equilibrio dado por la ecuación (16). Combinando las ecuaciones (11) a la (16), se obtiene

$$J = N \left[\frac{2 \sigma}{\pi m B} \right]^{\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{-16 \pi \sigma^3}{3 K T [P_V - P_L]^2} \right] \quad (17)$$

La presión en el interior de la burbuja crítica P_V es igual a la presión de vapor del líquido a una presión hidrostática total igual a la presión atmosférica P_L . Sin embargo, la presión de vapor de equilibrio P_e es medida sobre un

líquido bajo una presión hidrostática igual a su presión de vapor. Por ello es necesario corregirlo. Este punto de corrección puede ser expresado por

$$P_V - P_L \cong (P_e - P_L) \delta \quad (18)$$

donde para presiones moderadas, el factor de corrección por el efecto de la presión sobre la presión de vapor δ viene dado por la ecuación

$$\delta = 1 - \left(\frac{d_g}{d}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{d_g}{d}\right)^2 \quad (19)$$

donde d es la densidad del líquido y d_g la densidad del gas. Combinando las ecuaciones (17) y (18) y expresando los resultados en términos de unidades comunes, obtenemos

$$J \approx 3.73 (10^{35}) \left[\frac{d^2 \sigma}{M^3 B}\right]^{1/2} \exp\left[\frac{-1,182 (10^5) \sigma^3}{T [P_e - P_L]^2 \delta^2}\right] \quad (20)$$

donde B es aproximadamente $2/3$. excepto para la cavitación en cuyo caso es igual a uno.

Examinemos ahora las implicaciones de la ecuación (20). Los términos preexponenciales varían lentamente con la temperatura. Sin embargo, cualquier cambio de temperatura dentro del exponente tendrá un fuerte efecto en la nucleación. Considerando la nucleación a una presión atmosférica P_L se observa que la nucleación sucede a, aproximadamente, $0.89 T_c$. Sustituyendo valores experimentales para la tensión superficial, presión de vapor, densidad, y peso molecular en la ecuación (20) se encuentra que a $0.89 T_c$, (valor este coincidente con los obtenidos experimentalmente para los distintos productos) el valor previsto para la nucleación es aproximadamente 10^4 a 10^6 burbujas $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ y que su valor cambia, aproximadamente, de tres o cuatro órdenes de magnitud por cada grado centígrado. La mayor razón para el extremo sensitivo a la temperatura es que, tan cerca de la temperatura crítica, el exponente es del orden de 10^{-30} y el cambio fraccional en la magnitud de la tensión superficial es muy grande por grado, así que

$$d \ln \sigma^3 / dT = -0.07 \text{ a } -0.09 \quad (21)$$

incrementando T primero disminuye σ^3 aproximadamente entre un 7 y un 9 %; en suma a todo esto el denominador del exponente que contiene T y $(P_v - P_L)^2$ incrementando ambos el valor de la temperatura y la presión de vapor P_v , especialmente. Además estos

factores también disminuyen el argumento del exponente. Por otra parte, para condiciones típicas de cavitación, por ejemplo, dos tercios de la temperatura crítica y una gran presión atmosférica negativa P_1 , la temperatura depende de que el valor de la nucleación esté más reducida. Esto es debido a la disminución de la tensión superficial respecto la temperatura

$$d \ln \sigma^3 / dT = -0.01 \text{ a } -0.03 \quad (22)$$

y el hecho de que desde que $|P_L| \gg |P_V|$, la dependencia de la temperatura en la presión de vapor no tiene efecto. Por tanto, a presión atmosférica es significativo hablar acerca del límite de sobrecalentamiento, teniendo en cuenta que el valor de la nucleación cambia rápidamente con la temperatura que se puede imaginar en una estrecha gama de temperaturas bajo la cual la nucleación homogénea no se produce y por encima de la misma se produce instantáneamente. A presiones muy negativas, esto es, nucleación muy por debajo de la temperatura crítica, es usual hablar de la resistencia a la tracción del líquido, que es, la presión negativa que debe ser superada para que se produzca la nucleación homogénea, ahora el exponente es una función numéricamente fuerte de la presión atmosférica, P_L , la cual está al cuadrado en el denominador del exponente, siendo una función relativamente débil de la temperatura.

También Reid, (1979), da su aproximación cinética respecto a la nucleación, en la que dice que, teniendo en cuenta que el tratamiento termodinámico de los líquidos sobrecalentados es riguroso y necesario, a través de él no se puede ver los procesos que se producen a escala microscópica. Las embriones de burbujas de vapor, nacen, crecen, rompen, condensa, etc. La aproximación cinética se interesa por describir estos fenómenos. La cuestión es ¿ con que rapidez se forma una burbuja de vapor visible en un líquido sobrecalentado ?.

El modelo utilizado se describe de forma sucinta y se exponen los resultados -siendo el cálculo matemático empleado el ya mencionado.

En principio se selecciona un volumen de líquido sobrecalentado y se aísla de cualquier ambiente que le pueda influir, lo cual se realiza en cualquier caso real eligiendo escalas cortas de tiempo y pequeños tamaños de muestra. Las variaciones de la densidad de forma casual están siempre presentes y éstas crean monómeros, dímeros, etc., y cavidades (o agujeros de vapor) los cuales dan nacimiento a los embriones de vapor. Estas cavidades existen en un medio local dinámico y puede crecer para fomentar la vaporización molécula a molécula, o disminuir en tamaño, y tal vez desaparecer, por condensación de las moléculas de vapor sobre las paredes burbuja-embrión. Estos embriones no son visibles a la visión natural, pero las

teorías indican que, a nivel molecular hay una enorme población de ellos distribuidos en tamaño y en una manera exponencial; el número de embriones con "g" moléculas de vapor en una unidad de volumen de líquido es proporcional a $e^{-a_g/kT}$, donde k es la constante de Boltzmann's, T es la temperatura absoluta, y a_g es análogo al trabajo necesario para formar los embriones de vapor. Debido a que a_g crece significativamente con g, muchos embriones sólo contienen unas pocas moléculas de vapor.

Una cuestión importante es ¿ porqué parte de estos embriones de vapor no crecen para convertirse en burbujas visibles ?. La respuesta más simple, es debido a que allí existe alguna fuerza potencial o una fuerza conductora.

En el sistema embrión líquido-vapor sobrecalentado, hay una fuerza conductora que favorece la vaporización y crecimiento del embrión. Pero hay, adicionalmente, una fuerza opuesta ejercida por la interacción intermolecular en la interfase embrión-vapor. En efecto, existe una fuerza superficial que presiona al embrión (las burbujas siempre tienden a ser esféricas). En embriones muy pequeños, este efecto superficial predomina, y el embrión es conducido a una eventual destrucción, al menos que por una serie de fortuitas agregaciones de moléculas, puedan crecer hasta el tamaño crítico, en la que esta fuerza superficial destructiva sea equilibrada por la fuerza conductora que favorece la vaporización. Los crecimiento mayores que el tamaño crítico

pueden continuar hasta que aparece una burbuja visible.

De acuerdo con lo anterior, resulta que muchas cavidades microscópicas de vapor se crean por fluctuaciones en la densidad o por algún otro proceso. Estos embriones tratan de crecer y, dependiendo de su suerte, unos pocos pueden alcanzar gran tamaño; muchos sin embargo, recondensan y desaparecen, raramente alguno alcanza el tamaño crítico, después del cual un crecimiento adicional está asegurado. La teoría cinética nos permite estimar valores numéricos de la proporción en la formación de embriones del tamaño crítico - además de las burbujas de vapor - de un volumen dado de líquido. Salvo que el líquido esté altamente sobrecalentado, se prevén bajas tasas.

Relacionando estos datos con los experimentos de la columna de burbujas, en el que una gota líquida se eleva en un líquido no miscible y caliente, y ésta se sobrecalienta progresivamente, para gran parte de la vida de la gota como líquido sobrecalentado, la teoría cinética predice que virtualmente ningún embrión de vapor puede esperar ningún destino distinto que la eventual condensación. La gota de n-pentano en ácido sulfúrico antes descrita, fue sobrecalentada a todas las temperaturas por encima de 309K, pero hasta que no alcanzó una temperatura de 419-420K no se dio la tasa de formación de tamaño crítico de los embriones de vapor y así obtener un valor que permite la aparición del vapor. Entonces, sobre un pequeño rango de

temperatura, la tasa se incrementó tan drásticamente que aparentemente hubo una explosión de vapor.

En orden a calcular este límite de sobrecalentamiento, explosión de vapor, y temperatura, usando la teoría cinética, se puede decidir que la tasa de formación de embriones de tamaño crítico constituye una explosión. Eligiendo diferentes valores los resultados son insensibles a la elección. Se puede decir que para que tenga lugar una explosión de vapor, es necesario que un millón de embriones de tamaño crítico sean creados cada milisegundo en un milímetro cúbico de líquido sobrecalentado. Aplicando este criterio al n-pentano, se encuentra que la temperatura de explosión de vapor es 421K próximo a los valores experimentales obtenidos 419-420k. Como las tasas de nucleación previstas varíen en varios ordenes de magnitud por grado, los valores estimados de las tasas son, en el mejor de los casos una aproximación.

Sinitsyn and Skripov (1968), estudiaron pequeñas gotas - 1 mm - de n-pentano a temperatura por debajo de la temperatura esperada de explosión de vapor, y encontraron que una disminución de 1.5 °C bajo este valor, alarga la vida de la gota en una diezmilésima aproximadamente. Para disminuciones de temperatura de 2.5 °C por debajo de la de explosión de vapor, las gotas no producen ninguna nucleación en aproximadamente, una hora, y en estos casos la absorción de la radiación dispersa se sospechó que

pudo haber detenido la nucleación.

Un resultado importante es que la teoría cinética indica ninguna magnitud significativa de nucleación hasta que se alcanza una temperatura definida. Entonces, en un rango de unos pocos grados, las tasas cambian de un valor pequeñísimo a valores grandes.

En la figura 12 hemos representado los valores de T_{SL}/T_L como una función de P/P_c calculados por la aproximación cinética para tres productos. Las curvas cualitativamente están de acuerdo con los datos de la figura 11. Todas las curvas convergen en el punto crítico, $T_{SL}/T_c = P/P_c = 1.0$.

Medidas realizadas sobre un gran número de compuestos orgánicos, parecen estar de acuerdo con la teoría de la nucleación. En la tabla 2, se muestran el punto de ebullición T_b , el límite de sobrecalentamiento medido T_1 , el límite de sobrecalentamiento calculado de acuerdo con la ecuación (15) para $J = / 10^6$ burbujas $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$, y el límite de sobrecalentamiento reducido. En ella se puede ver, de forma

TABLA 2

Sustancia	T_b ($^{\circ}\text{C}$)	T_1 Medido	T_1 Calcul.	T_1/T_c Medido	Refer.
Etano	-88,6	-4	-3,5	0,881	PB
Propano	-42,1	53,0	55,3	0,882	PB, RKB
Butano	-0,5	105,0	105,2	0,890	EKB, RKB
Propileno	-34,5	73,0	-	0,881	PB
Metanol	65,0	186,0	186,5	0,896	EHB, KGW
Etanol	78,5	189,5	191,8	0,896	EHB, KGW
Propadieno	-34,5	73,0	-	0,881	PB

Refer.: PB Porteus y Blander (1975), RKB Renner et al. (1974), EHB Eberhart et al. (1973), EKB Eberhart et al. (1975), KGW Kenrick et al. (1924).

clara, que las medidas están generalmente de acuerdo con las predicciones teóricas. De todas formas, las temperaturas medidas no sufren una gran diferencia con las predichas por la teoría, (generalmente +/- 1 grado). La nucleación de estas sustancias se manifiesta por una explosión.

Al objeto de conocer el límite de sobrecalentamiento del agua, varios investigadores (Blander et Al., 1971 y Apfel, 1971), lo han realizado a través de agua sobrecalentada en aceite de silicona. Muchas de las gotas observadas por (Blanders et al., 1971), nuclearon entre 250 °C y 275 °C, algunas gotas explotaron ocasionalmente a temperaturas de hasta 275 °C, Apfel (1972) sobrecalentó agua a 279.5 °C en benzoato de bencil. El límite de homogeneidad, que está en 300°C aproximadamente, no se alcanzó en ningún caso.

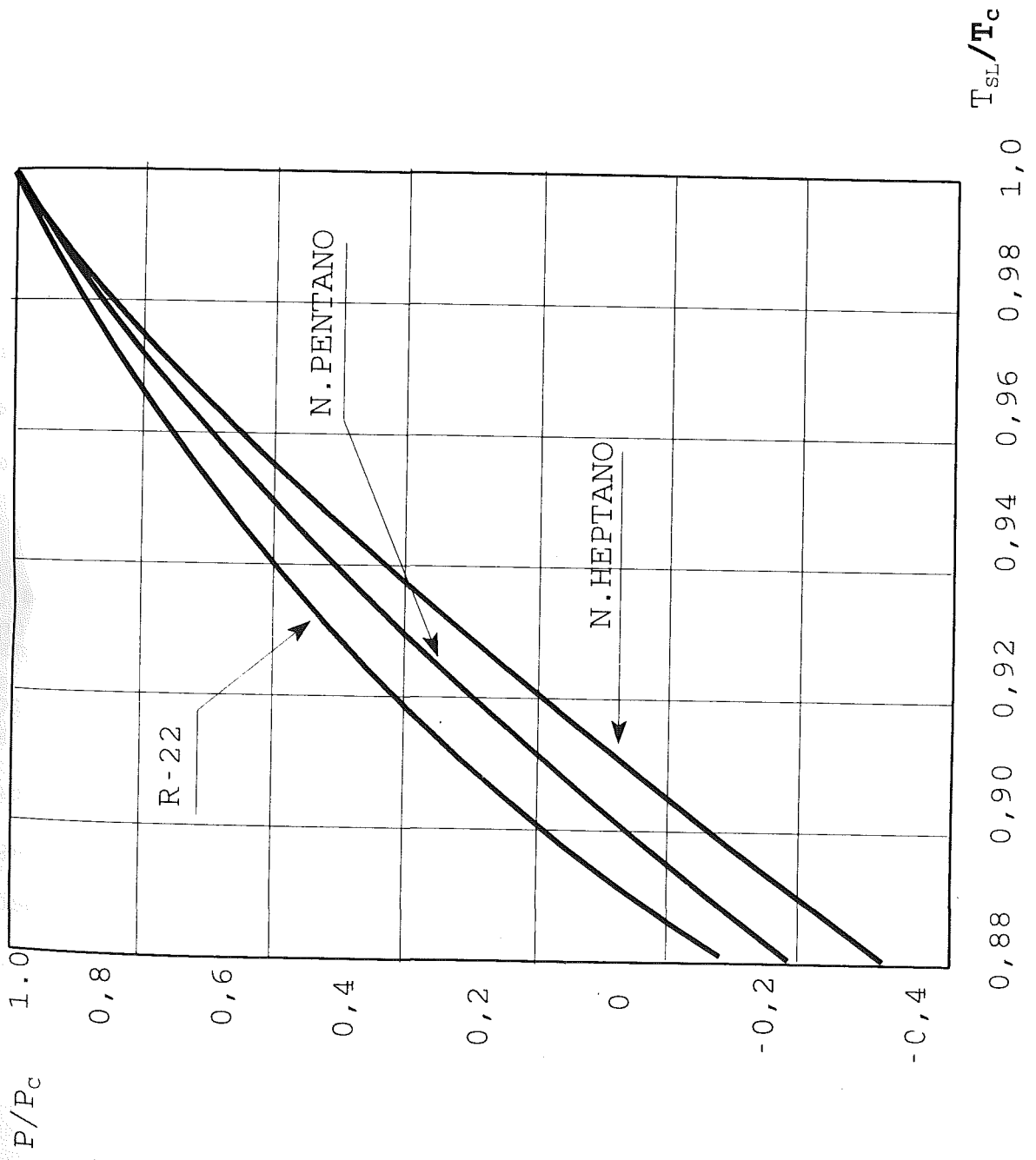


FIGURA 12

2.3.- Mecanismo de la explosión de vapor de agua.

2.3.1.- Determinación del volumen de agua vaporizado.

El fenómeno de explosión de vapor se puede producir en cualquier líquido, siempre y cuando se den las condiciones indicadas. El origen del fenómeno de la explosión de vapor se puede atribuir a la vaporización instantánea del líquido, inducida por la abrupta ruptura del equilibrio físico-químico entre las fases líquido y vapor.

Una determinada cantidad de líquido, está encerrada en un recipiente hermético a la temperatura de T_1 y la presión de vapor es de P_1 . Cuando el líquido es calentado a la temperatura T_2 , por encima de la temperatura normal de ebullición T_0 , el líquido calentado es estable sólo cuando la superficie del líquido está bajo su presión de vapor P_2 a la temperatura T_2 .

Cuando por las circunstancias que sean el forro del recipiente se rompe y por tanto, se comunica el interior con el exterior, el vapor a presión escapa al exterior rápidamente. En ese momento cuando la presión del vapor decrece repentinamente, el equilibrio mantenido entre las fases líquido-vapor se rompe abruptamente. el líquido sobrecalentado en estado inestable debe ser rápidamente enfriado hasta alcanzar su temperatura de ebullición (T_0) a 1 atm (P_0).

Entonces la siguiente cantidad de calor latente del líquido (Q) es liberado instantáneamente:

$$Q = m c (T_2 - T_0) \quad (23)$$

c : Es el calor específico del líquido en (kJ/kg K).

La siguiente cantidad de líquido evaporará rápidamente:

$$m' = \frac{Q}{\lambda} \quad (24)$$

λ : Calor latente de vaporización del líquido en (kJ/kg).

Si la entalpía del líquido sobrecalentado a la temperatura T_2 se asume que es h_2 , y las entalpías del líquido y vapor a su temperatura de ebullición son h_0 y h_0' , respectivamente, se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$m h_2 = (m - m') h_0 + m' h_0' \quad (25)$$

$$\frac{m}{m'} = \frac{(h_2 - h_0)}{(h_0' - h_0)} \quad (26)$$

En la ecuación (26) $(h_2 - h_0)$ corresponde al calor latente del líquido sobrecalentado. Por ejemplo, Q / m , y $(h_0' - h_0)$ corresponde al calor latente de vaporización λ . En la ecuación (26), por tanto da los mismos resultados que la ecuación (27), las cuales dan la proporción de evaporación

$$\frac{m'}{m} = \frac{c (T_2 - T_0)}{\lambda} \quad (27)$$

El volumen inicial de líquido (v litros) antes de la vaporización viene dado por

$$v = \frac{m}{d} \quad (28)$$

d : es la densidad del líquido en (kg/dm^3) .

El volumen total del vapor y el líquido residual (V litros) se expresa como sigue:

$$V = 22.4 \times 1000 (m' / M) \times (273 + T_0) / 273 + (m - m') / d \quad (29)$$

M : es el peso molecular del líquido.

La proporción entre los volúmenes (V / v) después y antes de la vaporización, se calcula por medio de las siguientes ecuaciones:

$$\frac{V}{v} = 22400 \cdot \frac{d}{M} \cdot \frac{m'}{m} \cdot \frac{273 + T_0}{273} + \frac{m - m'}{m} \quad (30)$$

$$= \frac{V}{v} = 22400 \cdot \frac{dc}{M\lambda} \cdot (T_2 - T_0) \frac{273 + T_0}{273} + 1 - \frac{m'}{m} \quad (31)$$

El porqué W' es siempre teóricamente menor que W, tiene la explicación siguiente: una cantidad (m - m') de líquido se esparce como gotas de líquido o como partículas de niebla en el viento de la rápida expansión de vapor evaporado desde la situación original. Además el rápido estallido de las partículas de líquido y vapor se pueden relacionar con un fenómeno de explosión, el cual ha sido llamado explosión de vapor.

La explosión de vapor, la cual ocurre en un recipiente cerrado herméticamente, se producirá con la siguiente secuencia:

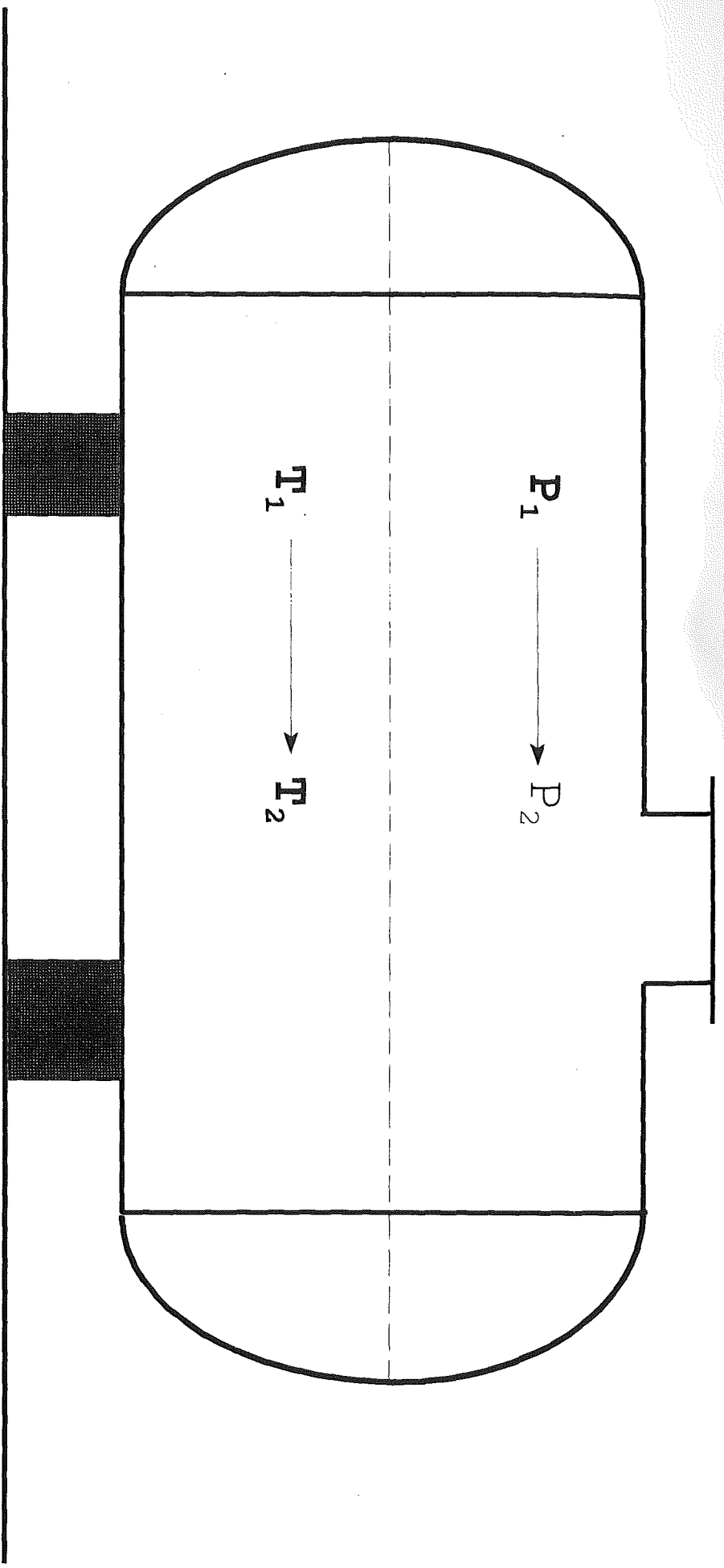
1° Cuando un líquido confinado en un recipiente hermético es calentado desde el exterior desde la temperatura T_1 a la T_2 (temperatura por encima de la de ebullición), la presión del vapor sube desde P_1 hasta P_2 .

2° Cuando la parte superior del recipiente - por las razones que sean- se rompe, la presión en el interior cae hasta P_0 debido a la pérdida de vapor.

3° Como la temperatura del líquido en el recipiente en ese momento cae a T_0 (la temperatura de ebullición del líquido a la presión P_0), el líquido se evapora muy rápidamente y da una fuerte sacudida a las paredes del recipiente. A esta sacudida se le suele llamar golpe de líquido, (se parece a los efectos de un golpe de agua).

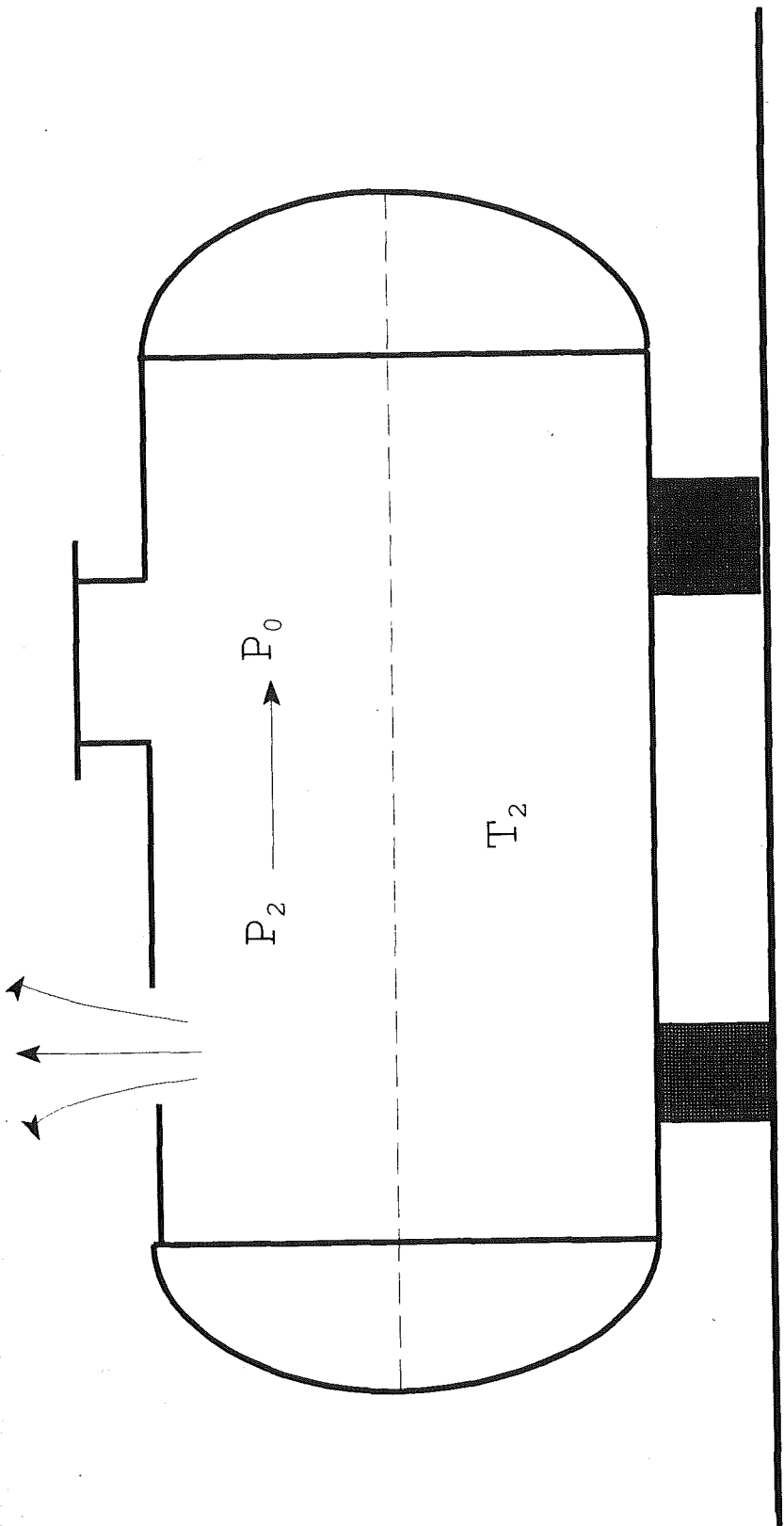
4° El recipiente es destruido produciendo ondas de choque.

Los anteriores procesos se pueden ver en las figuras 13 (a), (b), (c) y (d), y el diagrama de los cambios de presión previstas, en la figura 14.



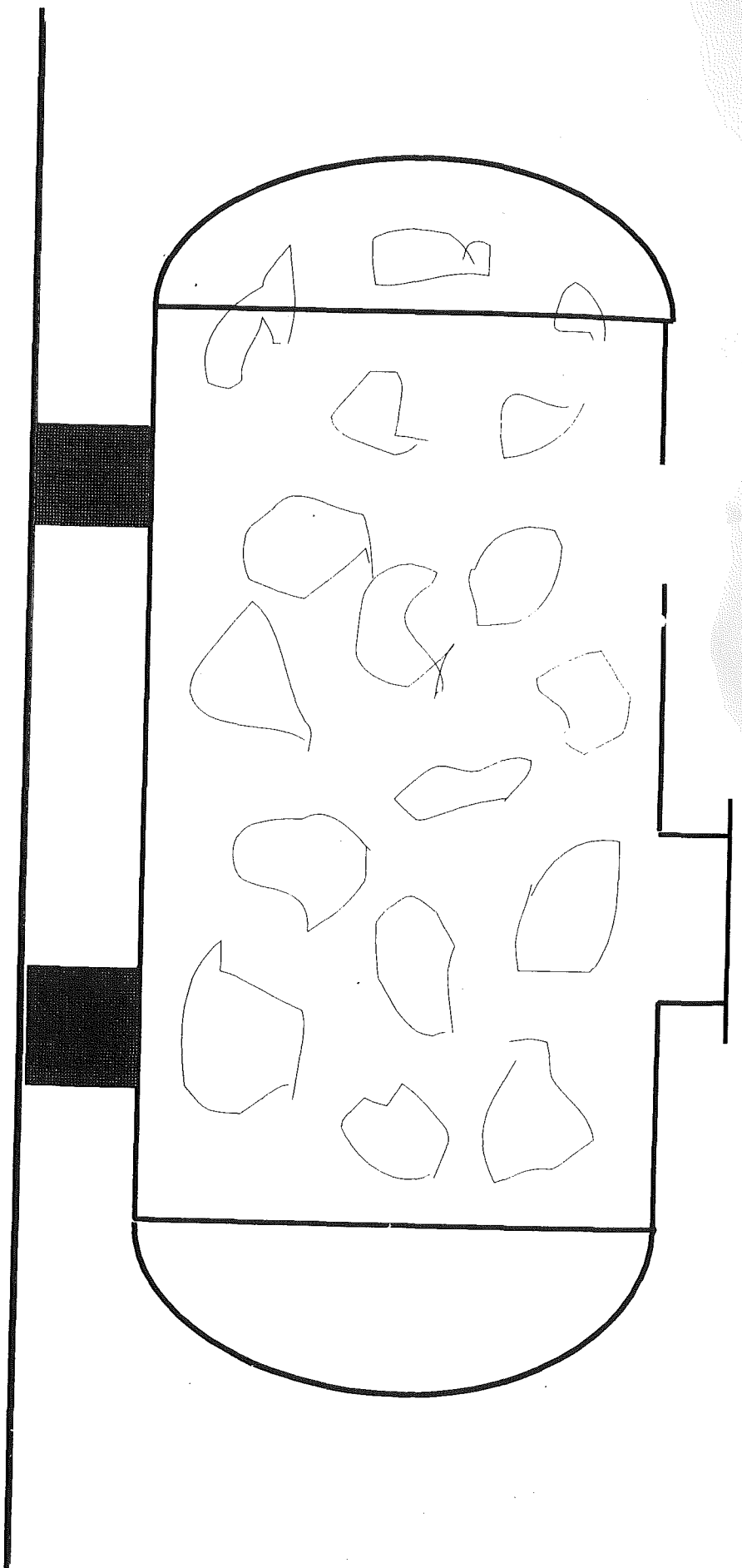
ELEVACIÓN DE LA TEMPERATURA DEL LÍQUIDO

FIGURA 13 (a)



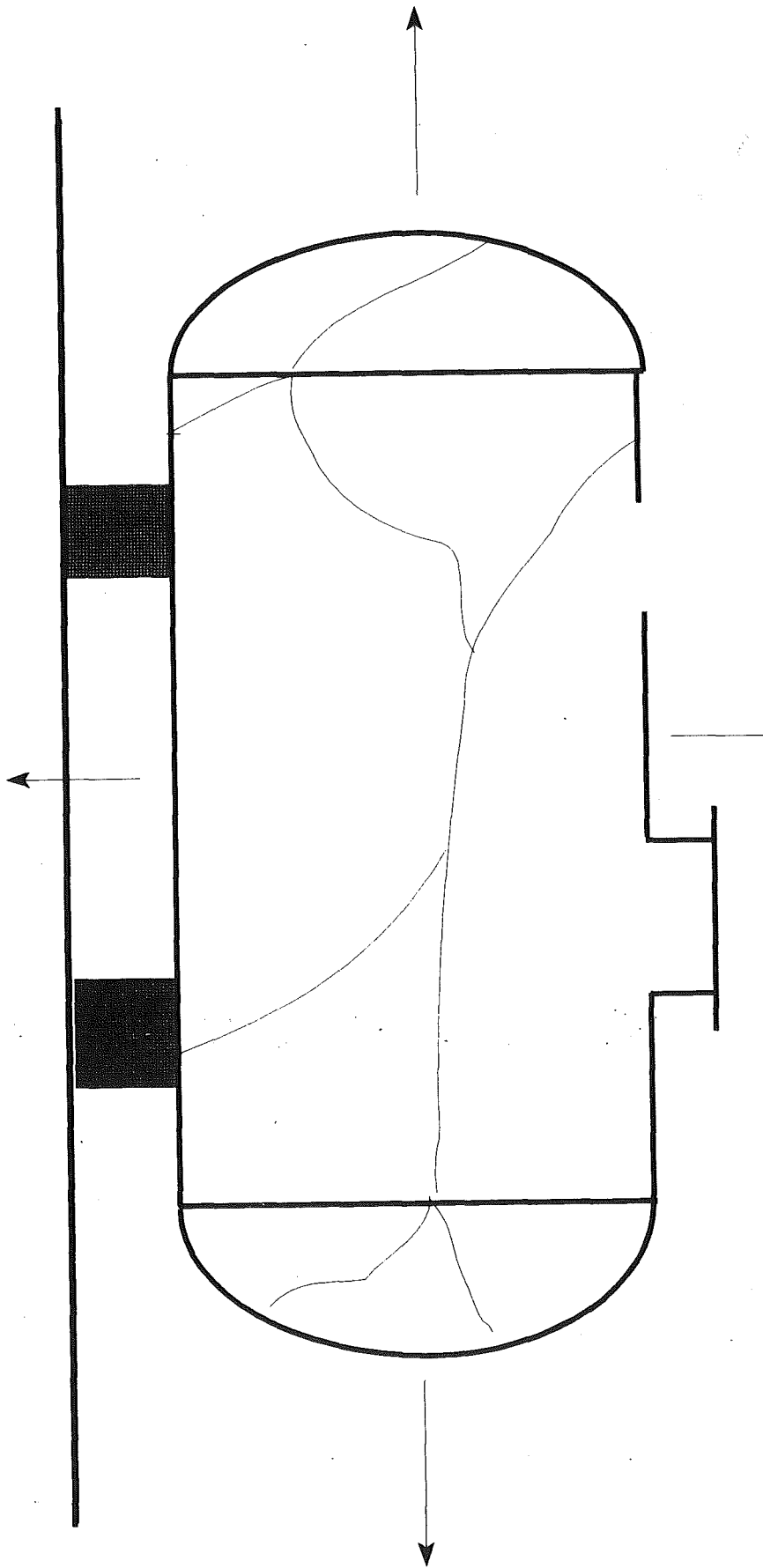
FRACTURA DUCTIL DEL RECIPIENTE

FIGURA 13 (b)



FENÔMENO DE GOLPE DE LÍQUIDO

FIGURA 13 (c)



FRACTURA FRAGIL DEL RECIPIENTE

FIGURA 13 (d)

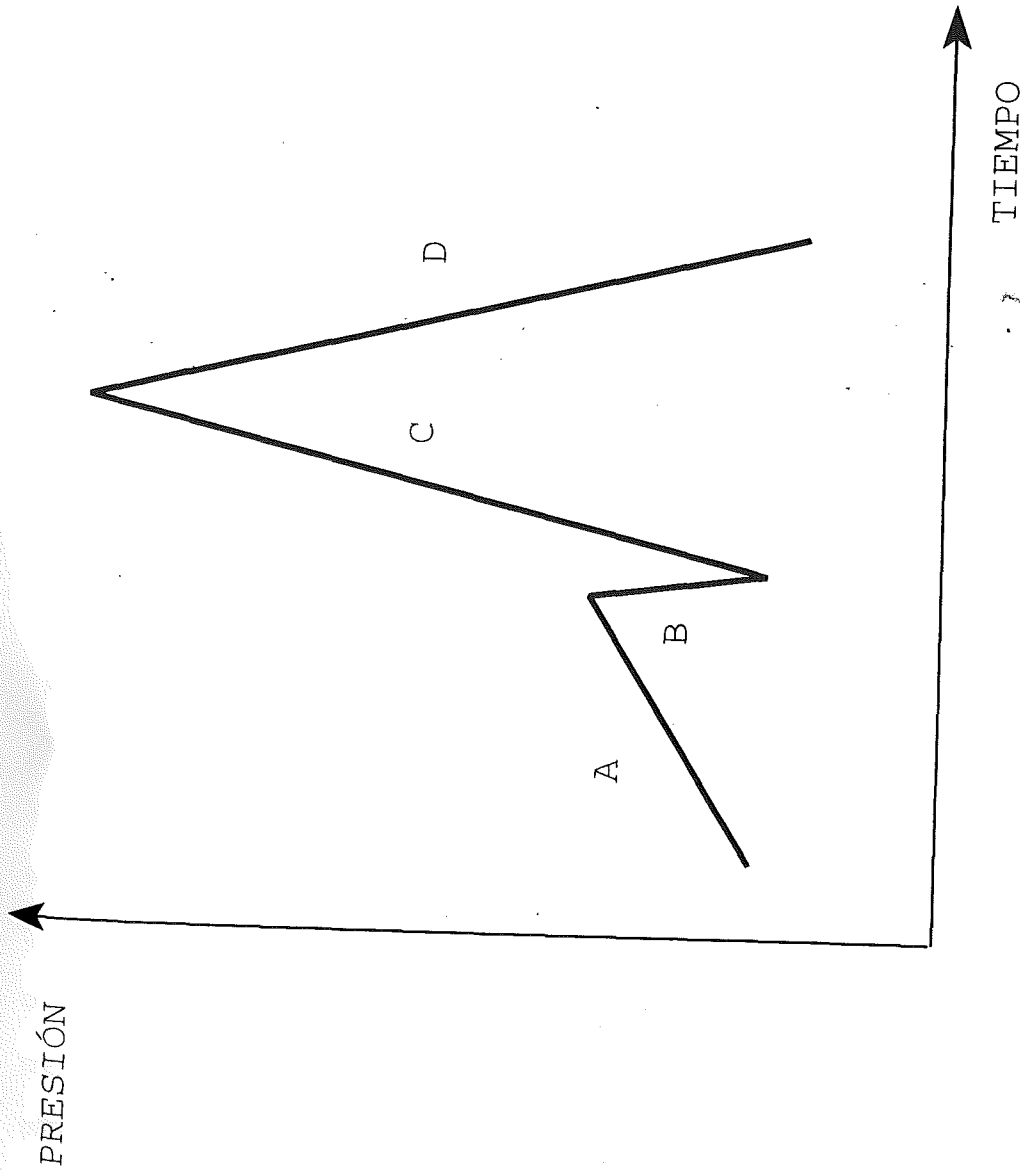


FIGURA 14

2.3.2.- Experiencias y procedimientos realizados.

Varios investigadores (C. Ogiso, N. Takagi y T. Kitagawa, 1972), de la Universidad de Yokohama (Japón), realizaron varias experiencias con agua.

La primera de ella se realiza con un autoclave, figura 15, a un recipiente cilíndrico de acero, con un diámetro interior de 300 mm, una altura de 200 mm, y un volumen de 18 litros, se le colocó un disco de ruptura de 75 mm de diámetro, cuyo área era de 1/16 de la superficie agua en el recipiente. Se montó un manómetro de presión en la parte alta del recipiente, además de un termopar en la pared del mismo.

Una muestra de agua (5 litros) se introdujo en el interior del recipiente, y se calentó hasta el rango de temperatura de 108-155 °C, y la presión interna estaba entre 1.3- 5.5 kg/cm². En estas condiciones el disco de ruptura se rompe desde el exterior, siendo el agua expulsada violentamente expulsada al exterior.

La segunda de las experiencias se realiza en un recipiente cilíndrico vertical, el cual se muestra en la figura 16, el disco de ruptura fue colocado en posición horizontal, en un tubo de acero de 50 mm de diámetro interior. Se usaron tres tipos de recipientes cilíndrico (I, II y III), al objeto de examinar el efecto de la escala.

Los tres recipientes cilíndricos, se calentaron por medio de una resistencia eléctrica desde el exterior. Los discos de ruptura fueron hechos de una película de poliuretano de terephthalate de 0.025-0.125 mm de espesor. Estos discos fueron rotos por medio de una varilla de presión conducida por un compresor de aire a través de una válvula magnética. El agua se introduce en el interior del tubo y se coloca el disco de ruptura. El cambio de presión es registrado desde el momento de rotura del disco de ruptura por medio de un osciloscopio y de un sincronoscopio.

En esta prueba tres puntos de presión, fueron detectados simultáneamente por medio de los manómetros P_1 , P_2 y P_3 que se muestran en la figura 16.

Los resultados obtenidos se pueden clasificar según:

1°.- **Cambios de presión;** los cambios de presión que se produjeron en la experiencia, los podemos ver en las curvas de la figura 17. Cuando el disco de ruptura se rompe, la presión en el interior disminuye en unos pocos milisegundos, a partir de entonces de manera inmediata vuelve a subir rápida y violentamente a un máximo de presión, la cual es varias veces la presión de vapor inicial. Por tanto se produce una explosión. Como después de cada prueba sólo quedaban 2 kg de agua, se considera que se produjo un golpe de agua, y que bastante agua se perdió a través de los

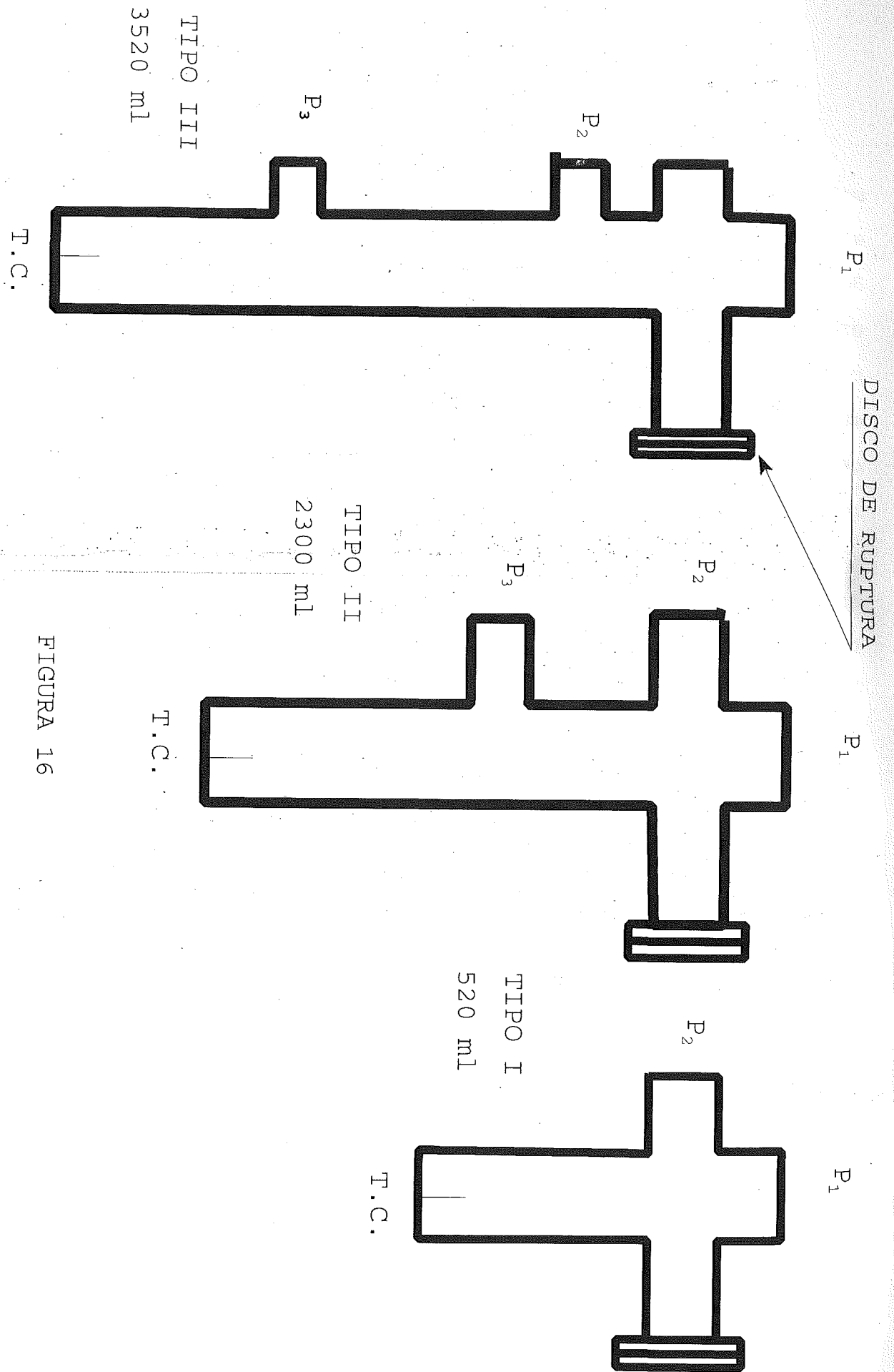
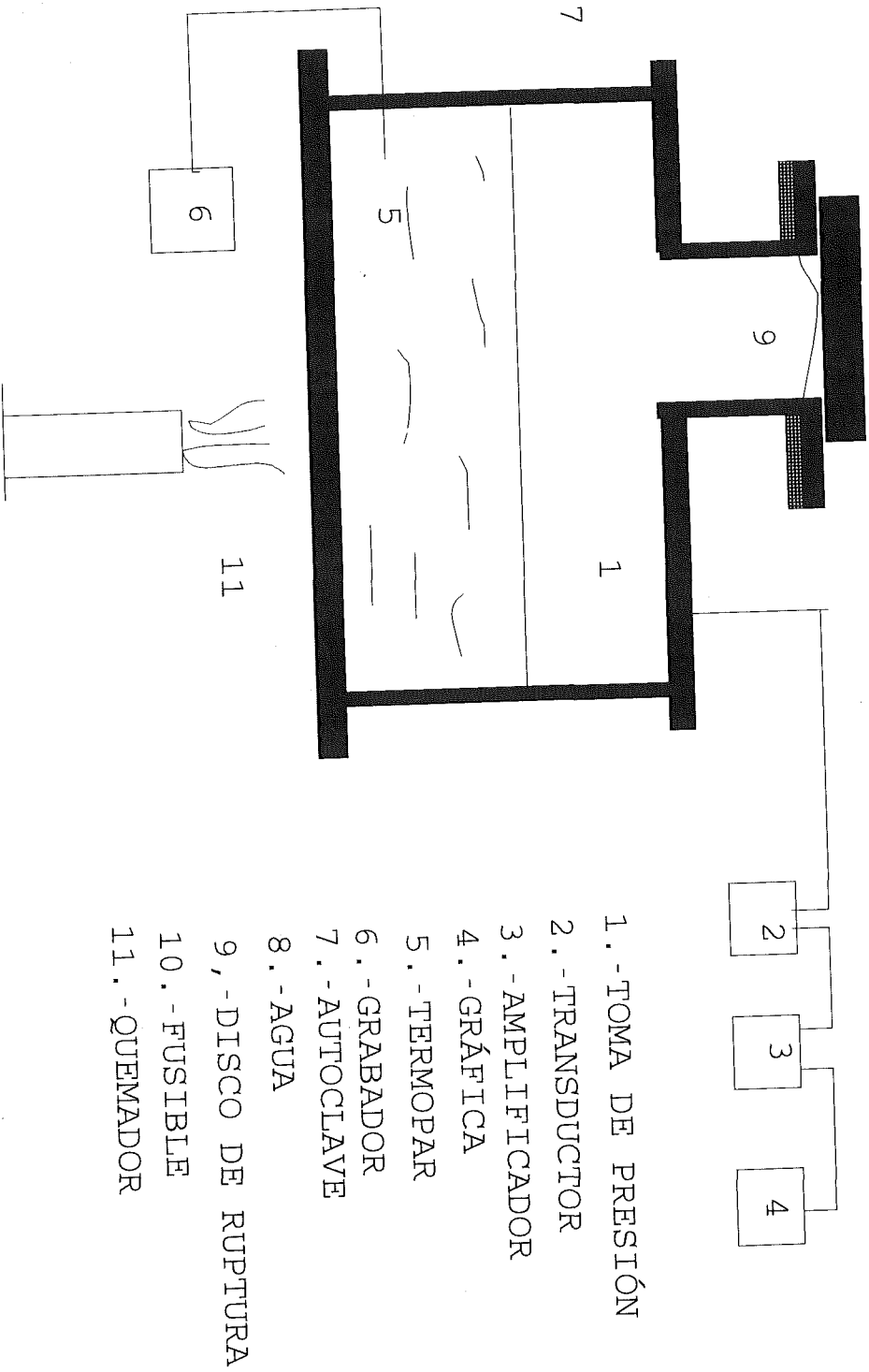


FIGURA 16



- 1.- TOMA DE PRESIÓN
- 2.- TRANSDUCTOR
- 3.- AMPLIFICADOR
- 4.- GRÁFICA
- 5.- TERMOPAR
- 6.- GRABADOR
- 7.- AUTOCLAVE
- 8.- AGUA
- 9.- DISCO DE RUPTURA
- 10.- FUSIBLE
- 11.- QUEMADOR

APARATO EXPERIMENTAL

FIGURA 15

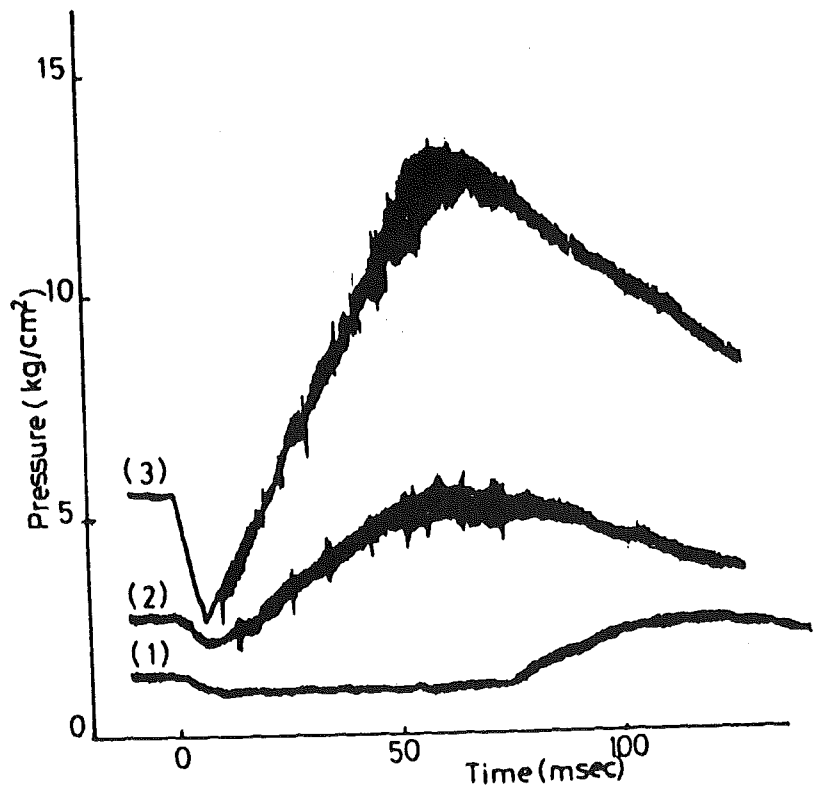


FIGURA 17

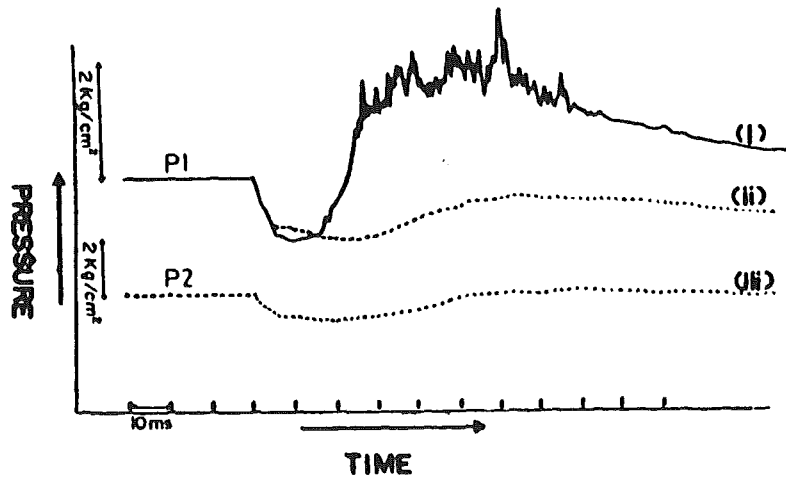


FIGURA 18

orificios.

El valor máximo de presión, $P_{\text{máx.}}$, es la suma de la presión de vapor saturado a T_2 y P_2 , y la sobrepresión. La sobrepresión se detectó en todas las pruebas. La más alta de las temperaturas en la gama de $T_2 = 108 - 155$ °C, y la más alta sobrepresión, parecen ser proporcionales a la presión del vapor saturado del agua.

Las curvas de presión obtenidas en los recipientes verticales -tubos-, se muestran en la figura 18. La curva 1 expresa una presión ordinaria indicada por los manómetros P_1 , y la (3) por P_2 . La curva (2) expresa los cambios de presión indicados por P_1 cuando se coloca una barrera frente a P_1 para prevenir el impacto directo de las partículas líquidas y el flujo de gas. P_1 se montó en la parte alta del recipiente en la dirección vertical desde la superficie del líquido, y P_2 en la dirección horizontal. La presión inicial P_2 , era de 2.2 kg/cm². todas las disminuciones repentinas de las curvas en el momento de la rotura del disco de ruptura. Aproximadamente 20 milisegundo más tarde después de la rotura del disco la presión de P_1 comienza a subir, creciendo escalonada e irregularmente. Ello significa que el flujo de gas y las partículas de líquido golpearon contra el manómetro. La presión decrece gradualmente a la presión atmosférica después del estado irregular en 50 milisegundos aproximadamente. La curva de presión de P_1 con la

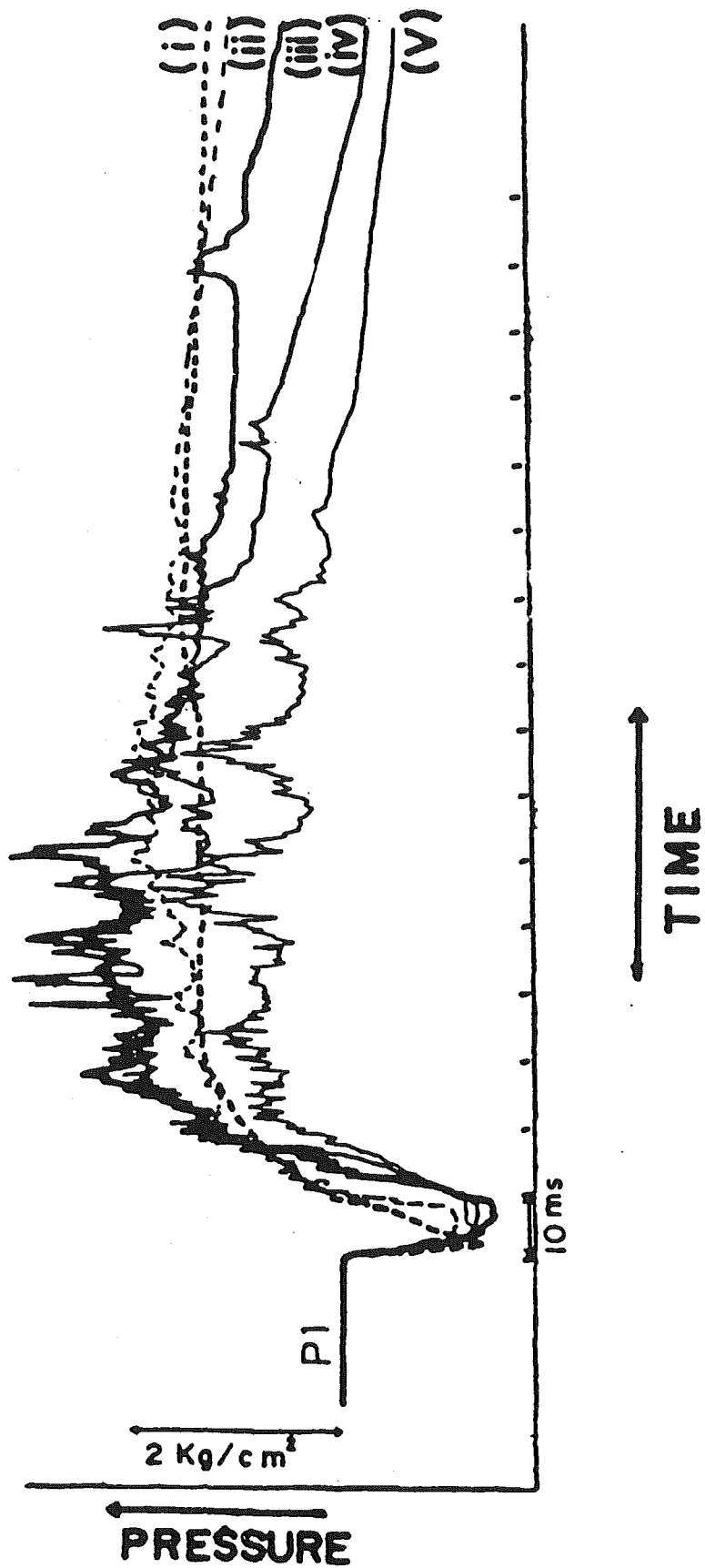
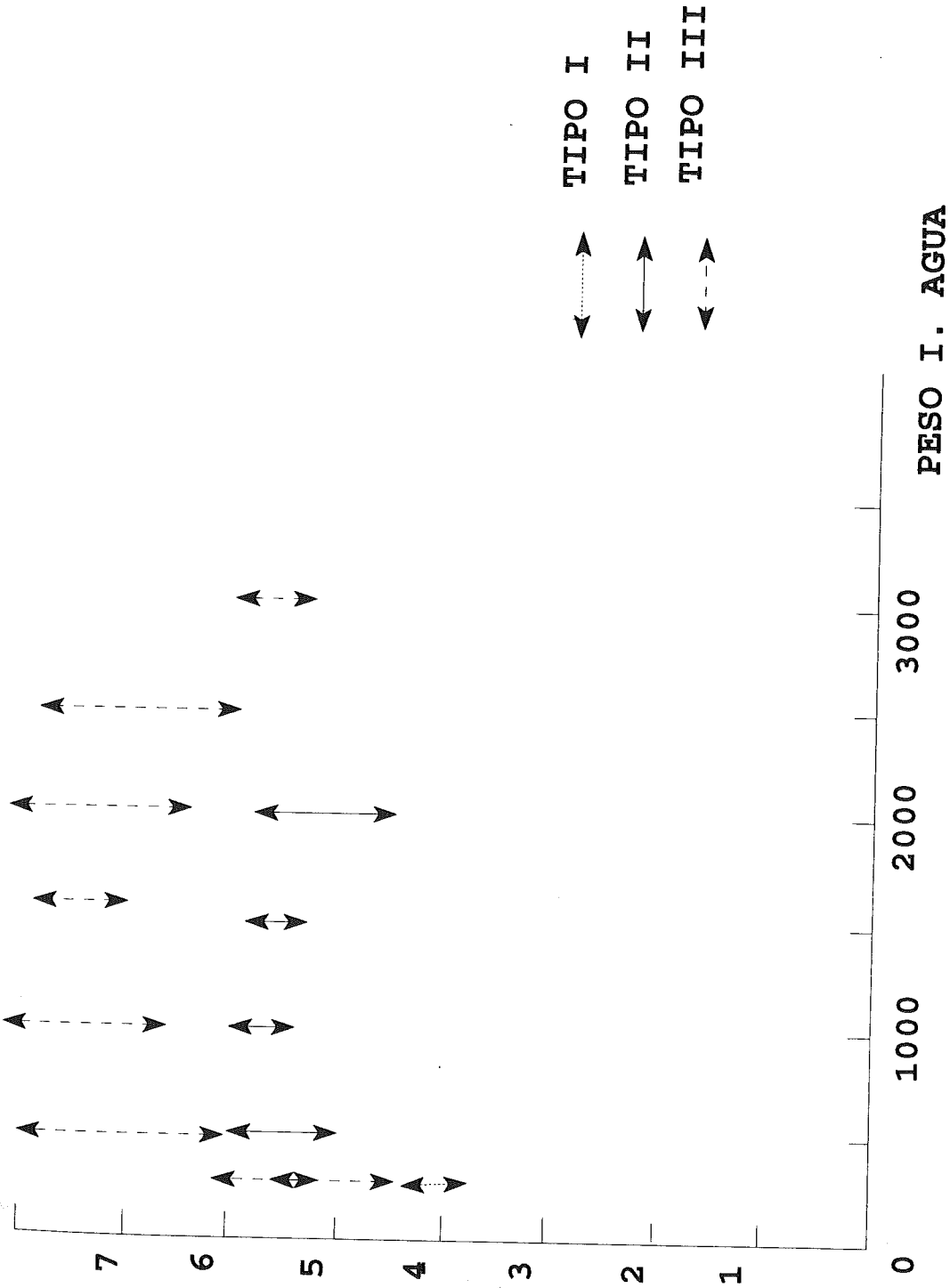


FIGURA 19

PICOS DE PRESIÓN

$P_{MÁX.}$
BAR



EFFECTO DEL PESO INICIAL DE AGUA EN LA PRESIÓN PICO

FIGURA 20

cubierta protectora, (II), corresponde a la de la P_2 . Se puede concluir que la presión detectada en la dirección vertical a la superficie del líquido es la presión reflejada de gas y partículas de líquido, y la presión en la dirección horizontal es la presión incidente. La reflexión es mayor que la incidente tanto en el gradiente de presión como en la sobrepresión o presión máxima.

2°.- Efectos de escala; Las curvas de presión para varios pesos de agua se muestran en la figura 19. A mayores pesos de agua, mayor es el tiempo de duración. Las sobrepresiones y los pesos iniciales de agua se muestran en la figura 20. Cuando el caso de tipo II es comparado con el de tipo III sobre 500 g de peso inicial de agua, la sobrepresión en el tipo III es mayor que en el tipo II. Estos es, a mayor distancia entre la superficie del agua y el recolector de presiones, más alta es la sobrepresión. Siendo L la altura del recipiente y L' la de agua, se concluye que la sobrepresión va a ser más alta en la región de $L'/L = 0.14 - 0.86$ comparada con otra región. y la diferencia de sobrepresión en la región anterior son muy pequeñas cantidades entre ellas.

En el área de los orificios de apertura fueron colocadas placas de aluminio, con un área distinta al del agujero, en el interior del disco de ruptura. Los diámetros de los agujeros van desde 3.2 a 25 mm. Cuando el área era pequeña, la velocidad inicial de disminución de la presión era pequeña, y la presión

en el interior se reducía sólo un poco. Estos resultados se muestran en la figura 21. Cuando el diámetro era menor de 6.7 mm, la fase líquida cambia lentamente a la fase gaseosa, y ningún golpe de agua fue detectado. En la región de $D_r = (\text{diámetro del agujero}) / (\text{diámetro de tubo}) = 0.06 - 1.0$, t_2 (tiempo inducido) y t_3 (tiempo punta) estaban fuera de la proporción de D_r . Lo cual indica que es necesaria suficiente sección de abertura para la explosión de vapor.

La sobrepresión y temperatura inicial del agua, se muestran en la figura 22. La temperatura más alta T_2 , corresponde a la sobrepresión.

3°.- Comportamiento de las partículas líquidas y ondas de

presión; Las presiones P_1 , P_2 y P_3 se muestran en la figura 23. t_1 , t_2 , y t_3 expresan los tiempos cuando las presiones de P_1 , P_2 y P_3 comienzan a descender, especialmente cuando la onda alcanza el punto de P_1 , P_2 y P_3 , respectivamente. B es el tiempo cuando la reducción inicial de presión para, C y E son los tiempos de mínima y máxima presión. C_0 y D_1 son los puntos curvados de la curva de incrementos de la presión P_1 . El diagrama X - t, mostrado en la figura 24, se obtiene a partir de los datos de la figura 23. En la figura 24 X_1 , X_3 y X_4 son las posiciones de P_1 , P_2 y P_3 , X_2 es la del agujero de apertura, X_5 es la del nivel de la superficie del agua, X_6 es la del fondo del recipiente. Y cada longitud se muestra como $X_1 X_2 = 5.5$ cm, $X_2 X_3 = 17$ cm, $X_3 X_4 = 73$

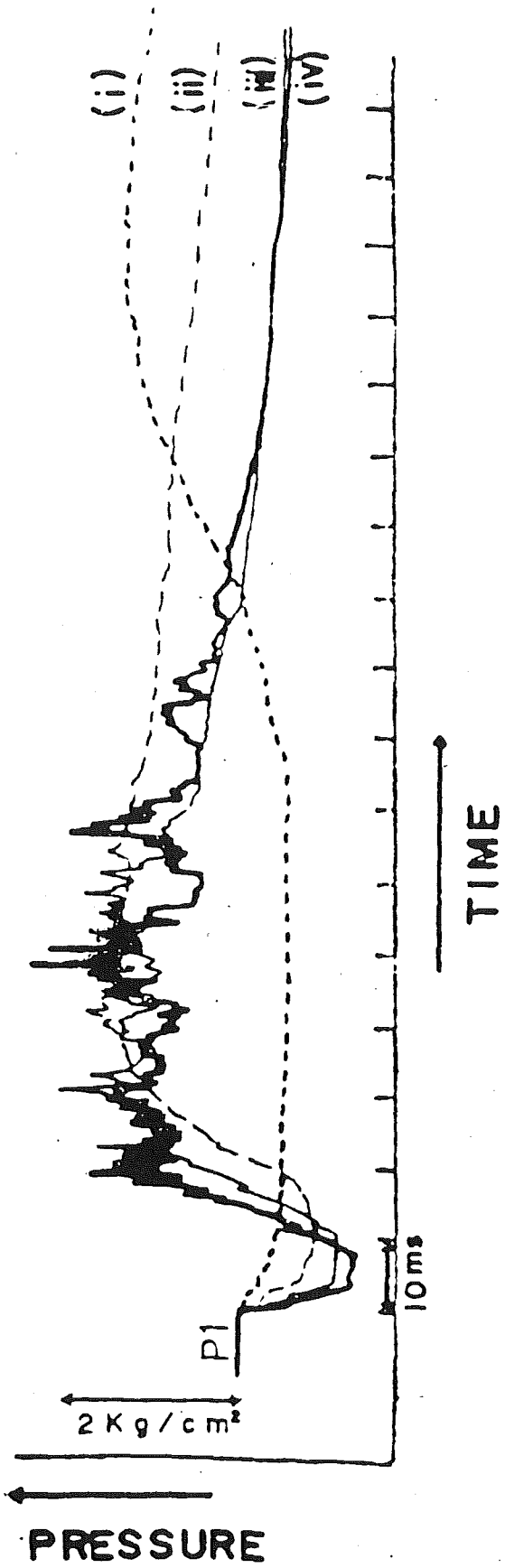


FIGURA 21

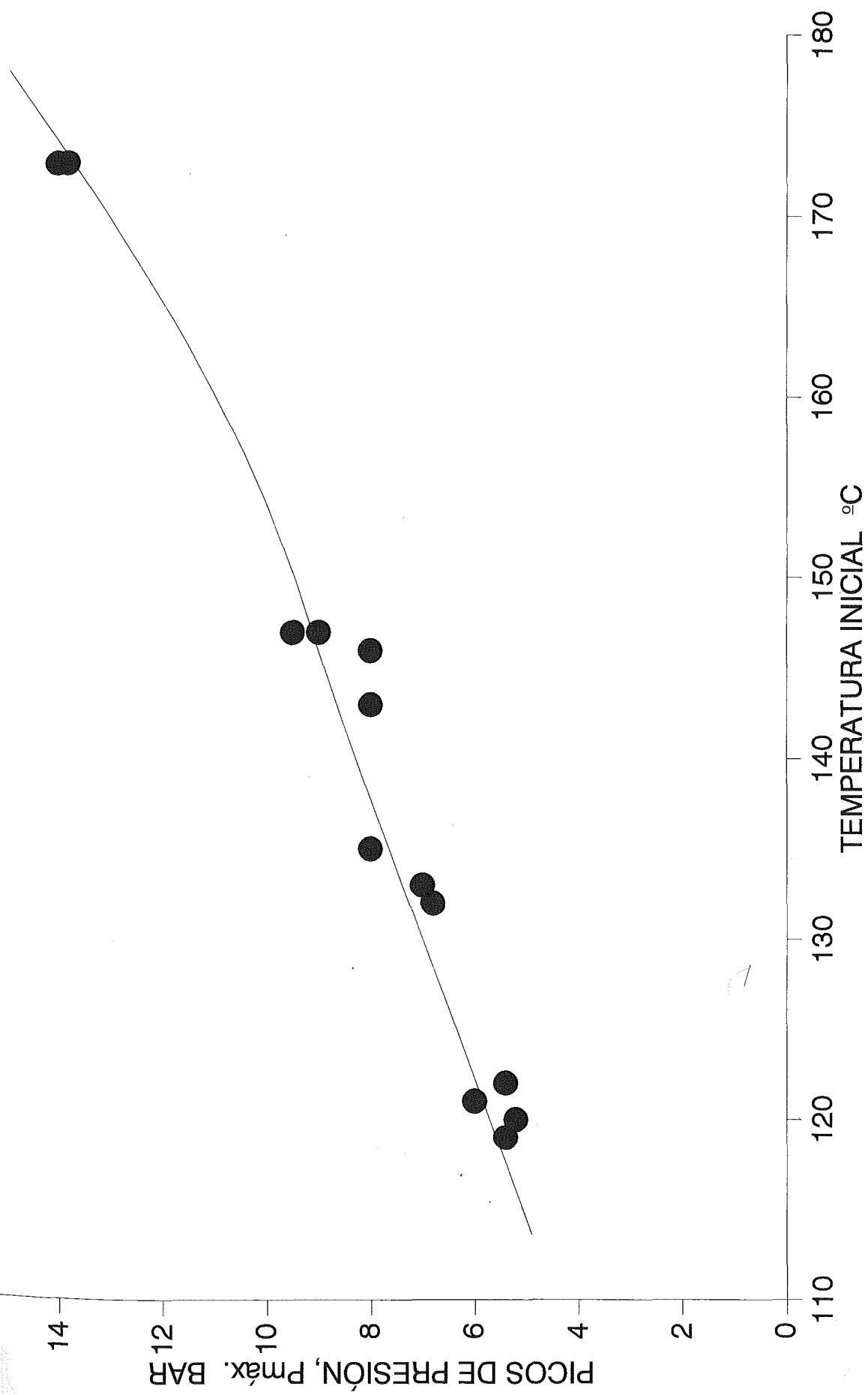


FIGURA 22

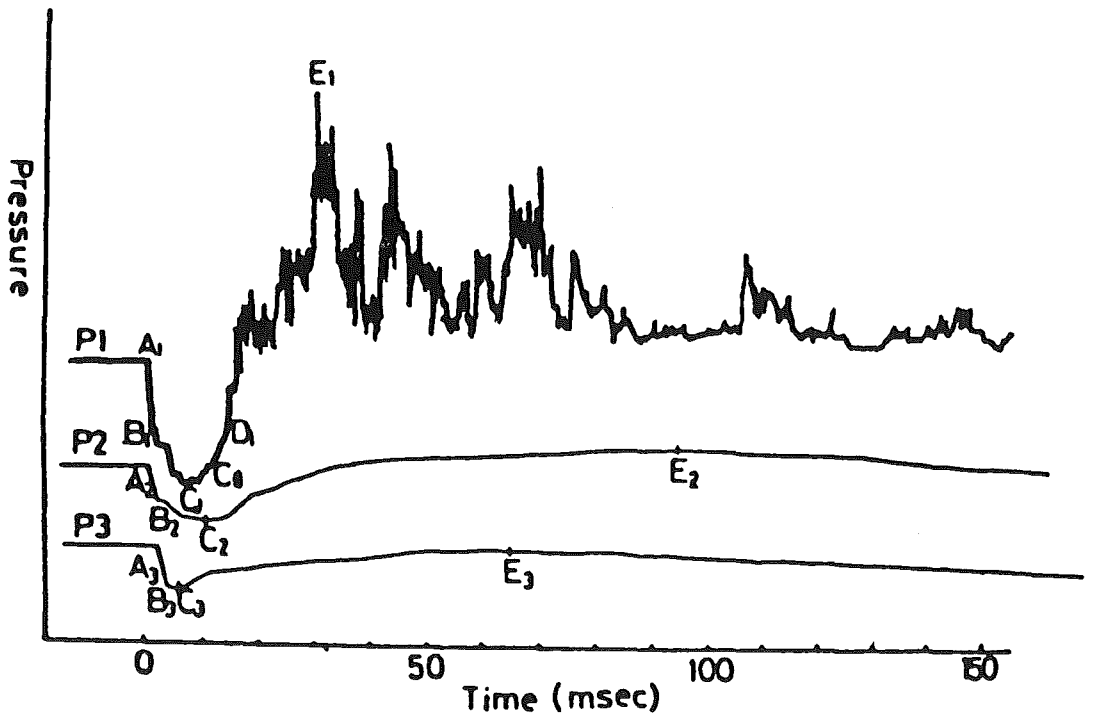


FIGURA 23

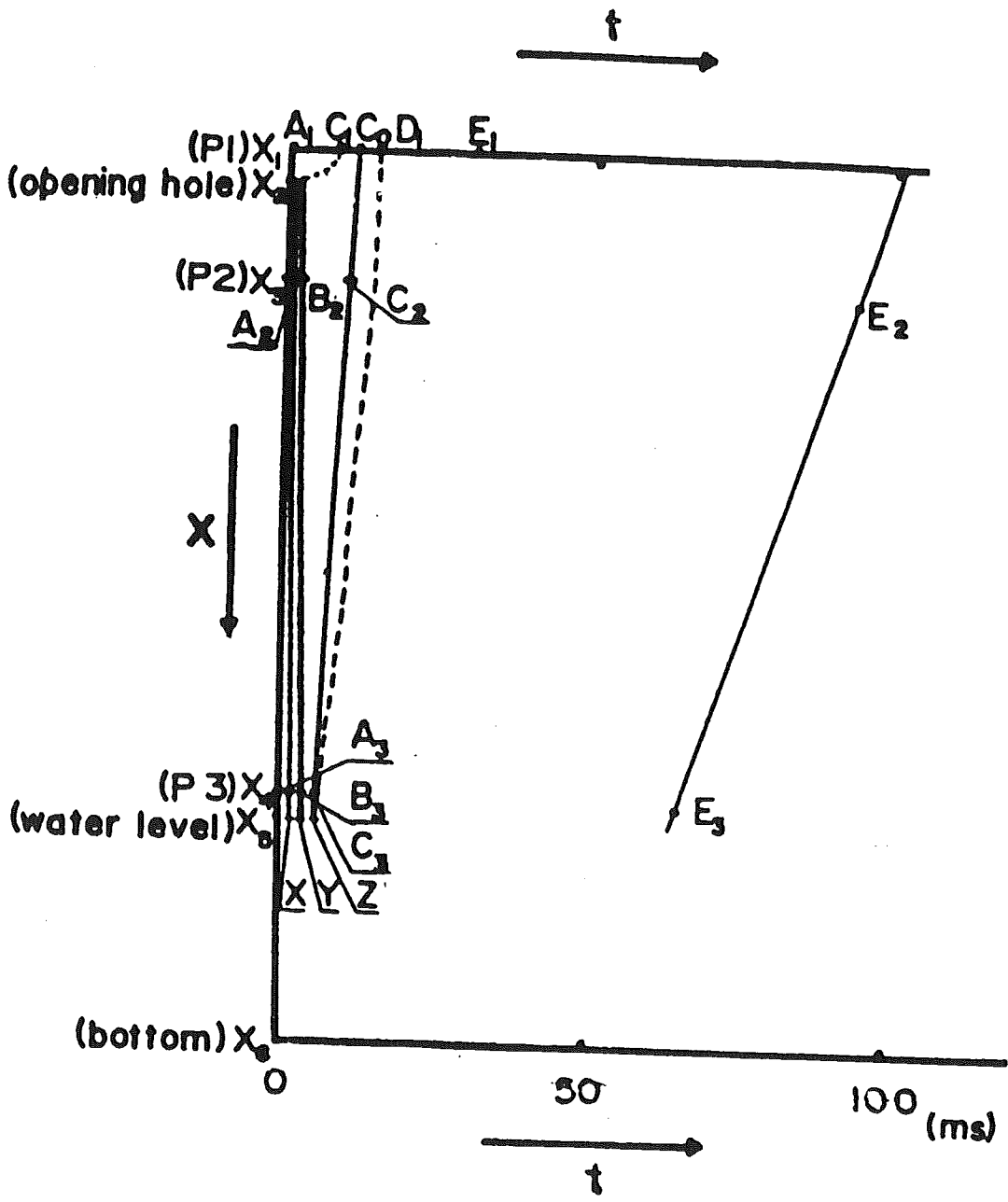


FIGURA 24

cm, $X_4 X_5 = 2$ cm, $X_5 X_6 = 52$ cm.

$A_2 A_3$ es una onda simple, la cual es el frente de la onda inducida por la rotura del disco de ruptura. Su velocidad es de 250 - 490 m/s en la fase de líquido y de 490 - 920 m/s en la fase de vapor en la rango de temperaturas de 126 - 145 °C. Como la temperatura y la presión disminuye por medio de la expansión adiabática, el vapor saturado debería condensar a partículas líquidas en la onda de expansión de AB. El gas a la apertura del agujero fluye rápidamente en la onda, y el flujo de gas es acompañado por partículas condensadas, las cuales producen la presión en la dirección vertical. Ello nos confirma el incremento gradual de la presión durante C_1 a C_2 , y parece que las partículas de gas y de líquido golpean contra P_1 .

X, Y y Z son las veces que las líneas de extensión $A_2 A_3$, $B_2 B_3$ y $C_2 C_3$ alcanzan el nivel de agua. $C_3 C_2$ expresa una onda comprimida, XZ expresa el tiempo de inducción en la fase de transición. La expansión de la onda alcanza el nivel de agua y disminuye la presión, entonces el agua se evapora rápidamente y la presión sube después de un tiempo de inducción. El tiempo de inducción va desde 3 msec a 22 msec en el rango de temperatura de 150 - 128 °C. La línea de extensión de $C_3 C_2$ alcanza X_1 en el punto de C_0 , el cual es el punto curvado de la curva de presión P_1 , y la presión sube más rápidamente desde ese punto. D_1 es el tiempo cuando las partículas líquidas, se dispersaron por

vaporizaron y aceleradas por la onda comprimida, la cual alcanza X_1 por primera vez. El lugar geométrico de las primeras partículas líquidas está expresado por la línea de puntos. La curva de presión P_1 es irregular después de D_1 . Esto es debido al impacto de las partículas líquidas y el flujo de gas. Esto es, cuando la onda toca la superficie del agua, ondas comprimidas son violentamente generadas después de algún tiempo de inducción. Las ondas comprimidas dispersan el líquido de los alrededores, produciéndose un golpe de líquido. Por tanto no se puede detectar un golpe de líquido sobre la superficie del líquido, pero la presión es reflejada violentamente después de un espacio de tiempo.

La velocidad de las partículas de líquido justo antes del impacto es derivada desde la pendiente de la línea de puntos. Como la línea no es estricta, no podemos obtener un valor preciso. Pero el valor real es mayor que el de la pendiente ZD_1 . En este caso la velocidad media calculada desde la pendiente de ZD_1 es de 160 m/sec. Entonces parece que la velocidad real de las partículas las cuales dan un pico de sobrepresión a P_1 es en el orden de varios cientos de metros por segundo.

Concluyendo, la explosión de vapor en un recipiente cerrado conteniendo un líquido calentado por encima de su temperatura de ebullición, se produce como sigue. Cuando una parte del recipiente se rompe por una sobrepresión, que es producida por

un calentamiento externo, la presión en el recipiente disminuye inmediatamente. una onda de presión viaja a través del recipiente, disminuyendo la temperatura y la presión y generando un rápido flujo de gas con vapor condensado en la abertura. Las ondas comprimidas son formadas por la rápida evaporación del líquido después de un tiempo de inducción cuando la expansión de la onda ha alcanzado la superficie del líquido. Las ondas comprimidas aceleran las partículas e impactan violentamente contra la parte superior de la pared del recipiente. La fuerza del choque es determinada por el tamaño de la apertura del agujero, la temperatura inicial del líquido y el volumen de la fase de gas.

2.4.- Estudio y cálculo de la línea límite de sobrecalentamiento.

2.4.1.- Fundamentos teóricos.

En el epígrafe precedente, se habla de que varios autores como Skripov, Ermankov, Katz y Blander, Moore, Reid, etc., mediante dispositivos como el indicado en la figura 2, entre otros, lograron medir los puntos límite de nucleación para distintas temperaturas, en líquidos como el n-pentano, n-hexano, n-heptano, en la figura 8, se puede observar que los valores obtenidos experimentalmente, se encuentran entre los obtenidos analíticamente, a través de las ecuaciones de Berthelot y Van Der Waals. En la figura 12, también tenemos los puntos límites de sobrecalentamiento para distintas temperaturas, para el diclorodifluormetano, n-pentano y n-heptano.

Los autores arriba mencionados al obtener los puntos límites de nucleación a distintas temperaturas, observan la existencia de una correlación entre los puntos obtenidos y los correspondientes a la curva espinodal de cada uno de los productos de las figuras 8 y 12, la cual, se traza aplicando las ya mencionadas ecuaciones empíricas entre otras, que representan lo más fielmente posible los fenómenos relacionados con los líquidos y los vapores al cambiar sus constantes P , V , y T .

Antes de calcular analíticamente el la línea límite de

sobrecalentamiento, es necesario comentar los estados metaestable de la sustancia, como el vapor sobreenfriado (en el que la temperatura del vapor resulta ser menor que la temperatura de saturación a la presión dada) y el del líquido sobreenfriado (en el que la temperatura del líquido resulta ser menor que la temperatura de solidificación a la presión dada).

Es necesario subrayar que el mismo estado metaestable de la sustancia puede obtenerse por varios métodos. Así, el vapor sobreenfriado puede obtenerse no sólo por enfriamiento paulatino a presión exterior constante figura 25, curva 2-b, sino también por compresión lenta del vapor en condiciones isotérmicas figura 26 curva 2-n, y por vía de la expansión isoentrópica. Análogamente, el líquido recalentado se puede obtener no sólo por calentamiento paulatino a $p = \text{cte.}$ figura 25 curva 1-a, sino también por disminución de la presión del líquido a $T = \text{cte.}$ figura 26 curva 1-m, y por la expansión isoentrópica del líquido.

Los estados metaestable de la sustancia son bastante frecuentes, como por ejemplo, podemos citar al agua de las nubes que se conserva en estado líquido a una temperatura inferior a los cero grados centígrados, etc.

Las figuras 25 y 26, muestran el carácter de las isobaras (en el diagrama T-v) y de las isotermas (en el diagrama P-v) del vapor, al ser sobreenfriado, y del líquido, al ser

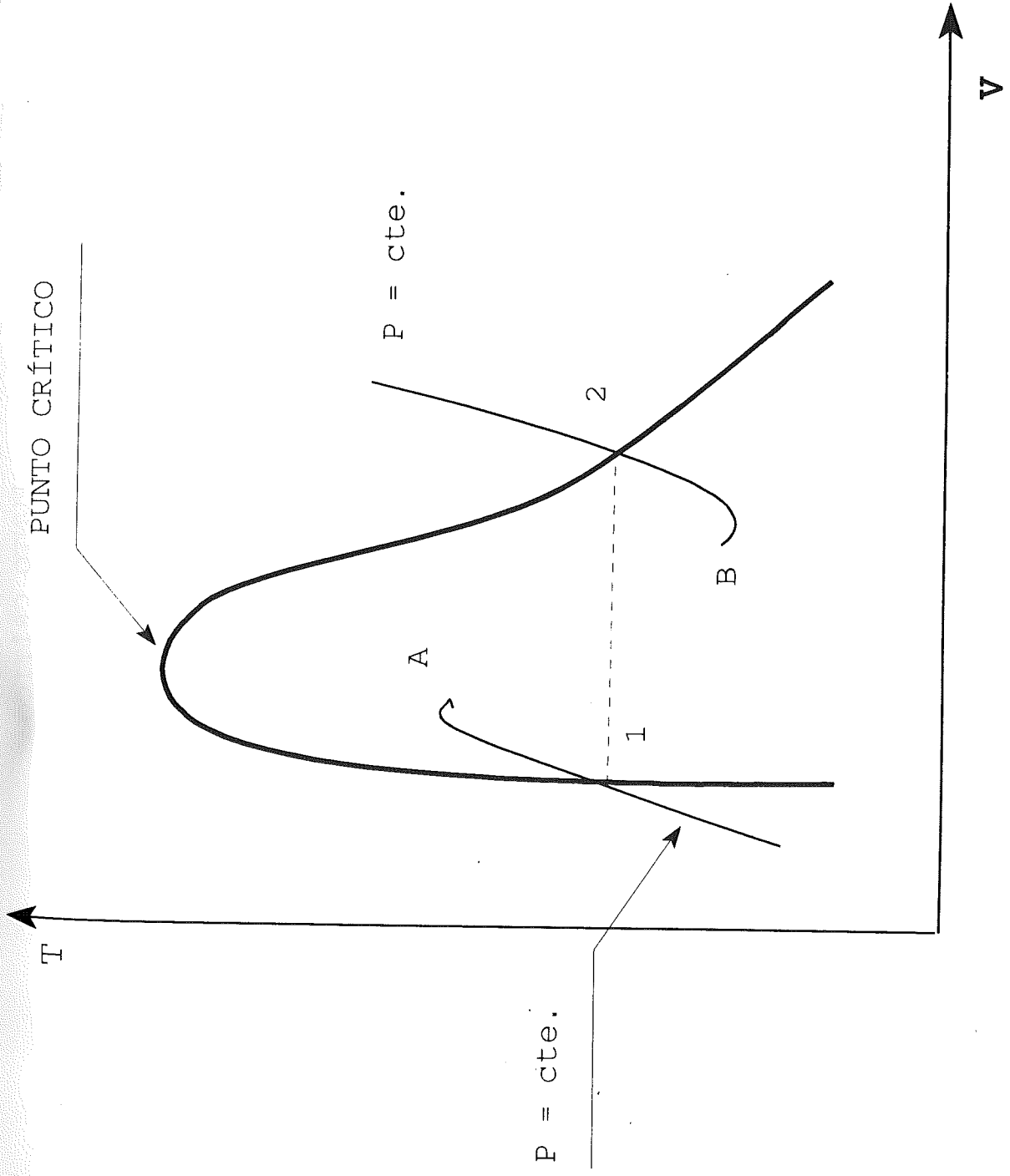


FIGURA 25

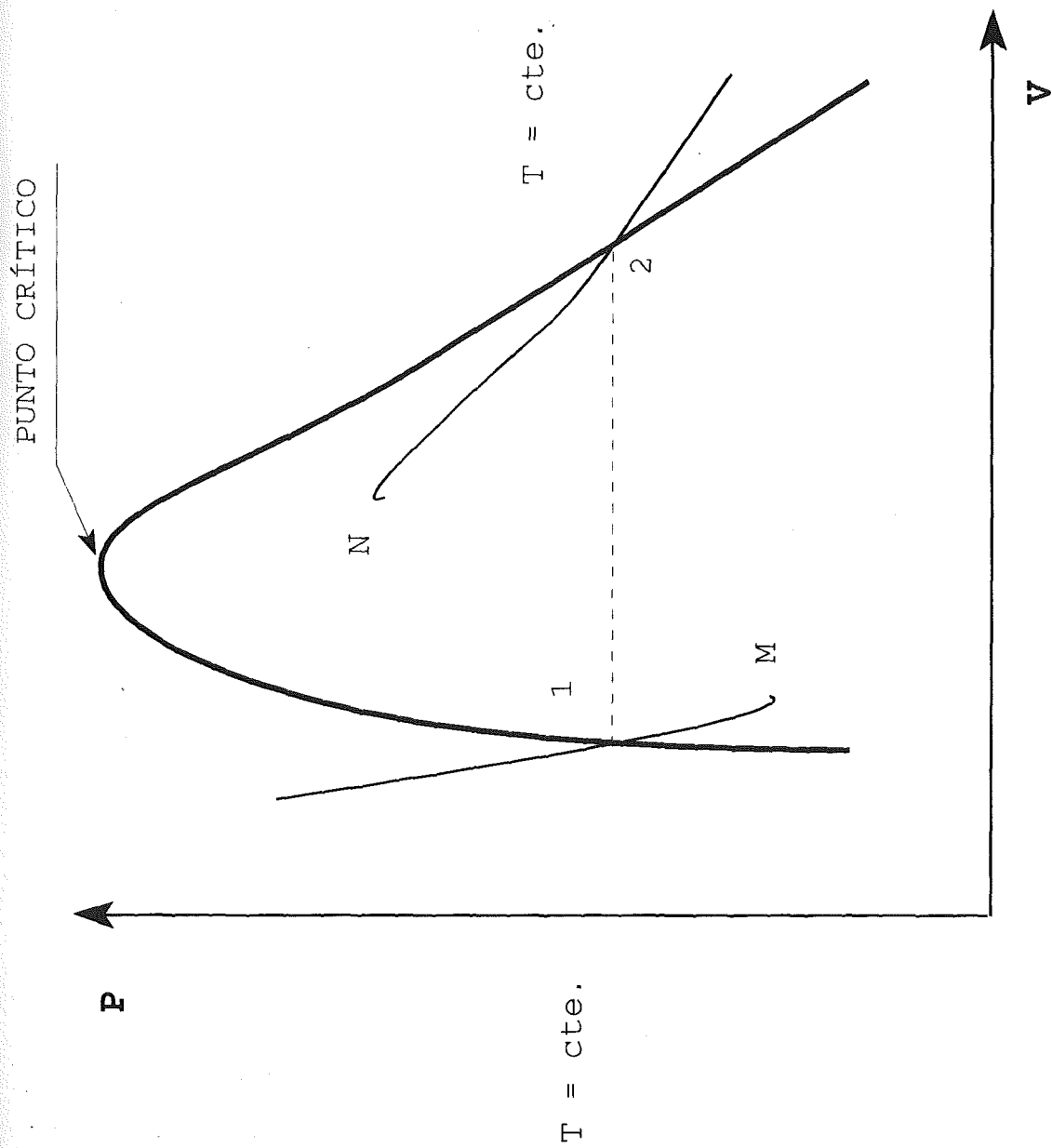


FIGURA 26

sobrecalentado. En estos diagramas se indica con línea de trazos la marcha ordinaria de las isobaras-isotermas dentro de la región bifásica correspondiente al estado estable de la sustancia. Como se ve en estos diagramas, las isobaras o las isotermas de la sustancia en estado metaestable, al alejarse de la curva límite, se hacen cada vez menos pendientes, hasta que la tangente a ella se hace horizontal; es claro que este estado corresponde a las igualdades $(\delta T/\delta v)_p = 0$ ó $(\delta p/\delta v)_T = 0$. Los puntos de las isobaras y de las isotermas metaestables en las cuales estas derivadas se anulan, son los puntos límites de dichos estados metaestables. Por consiguiente, la existencia de líquido recalentado en estados a la derecha del punto a en la figura 25, y la existencia de vapor subenfriado en estados a la izquierda del punto b de la figura 26, es imposible.

La línea que en el diagrama de estado une los puntos de las isobaras o isotermas, en el estado metaestable, en las cuales la derivada $(\delta p/\delta v)_T$ se anula, se llama espinodal. Respectivamente, la curva límite que separa la región bifásica de los estados de la región monofásica se llama binodal. La binodal y la espinodal en los diagramas T-v; p-v y p-T, se representan en la figura 27 (la binodal con la línea de trazo continuo, y la espinodal con línea punteada). La curva espinodal, puede definirse como el límite de la región de estados dentro de la cual es imposible la existencia de la sustancia en estado monofásico; en efecto dentro de la región CAB de la figura 27 a y b, es imposible que

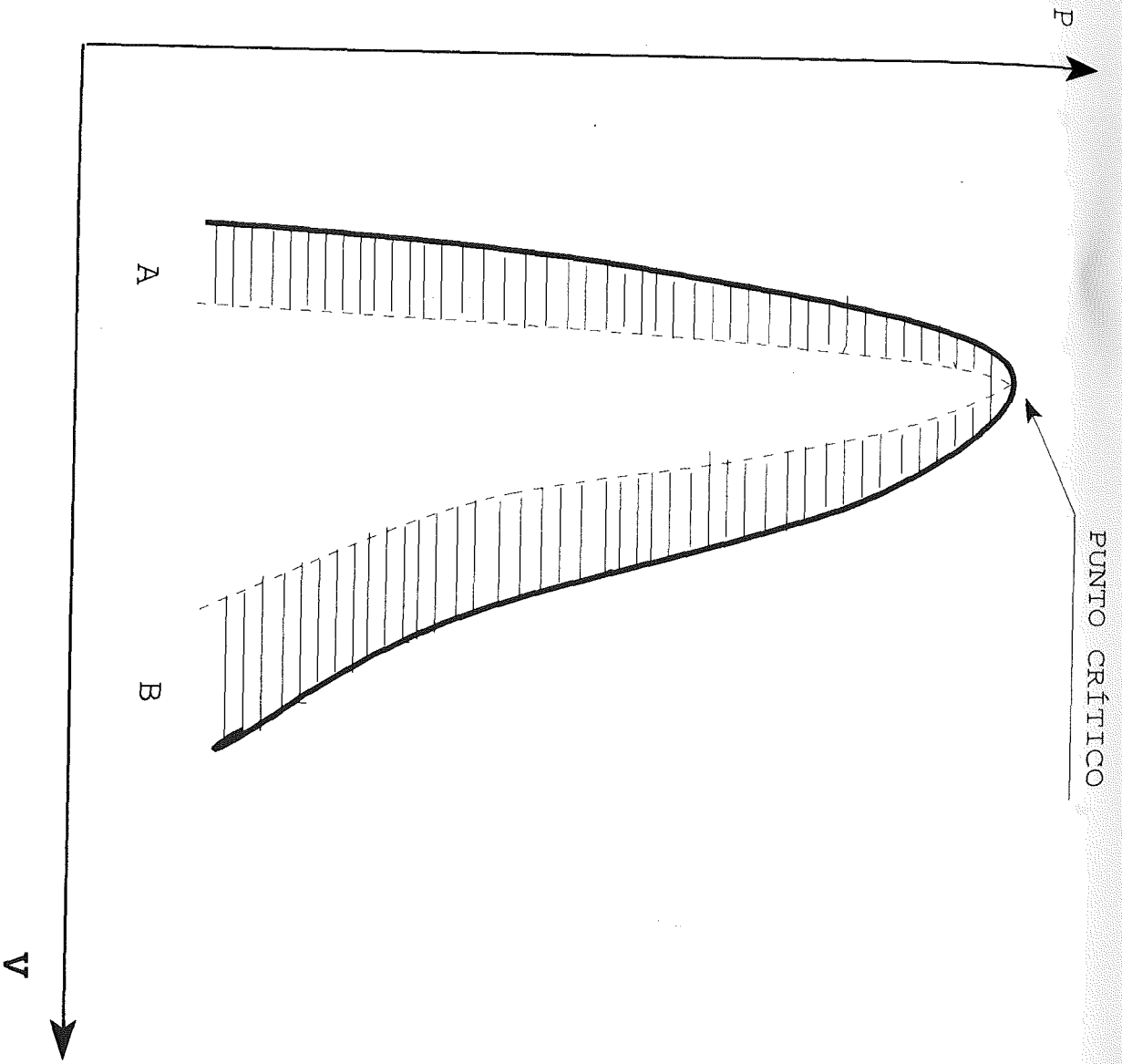


FIGURA 27 (b)

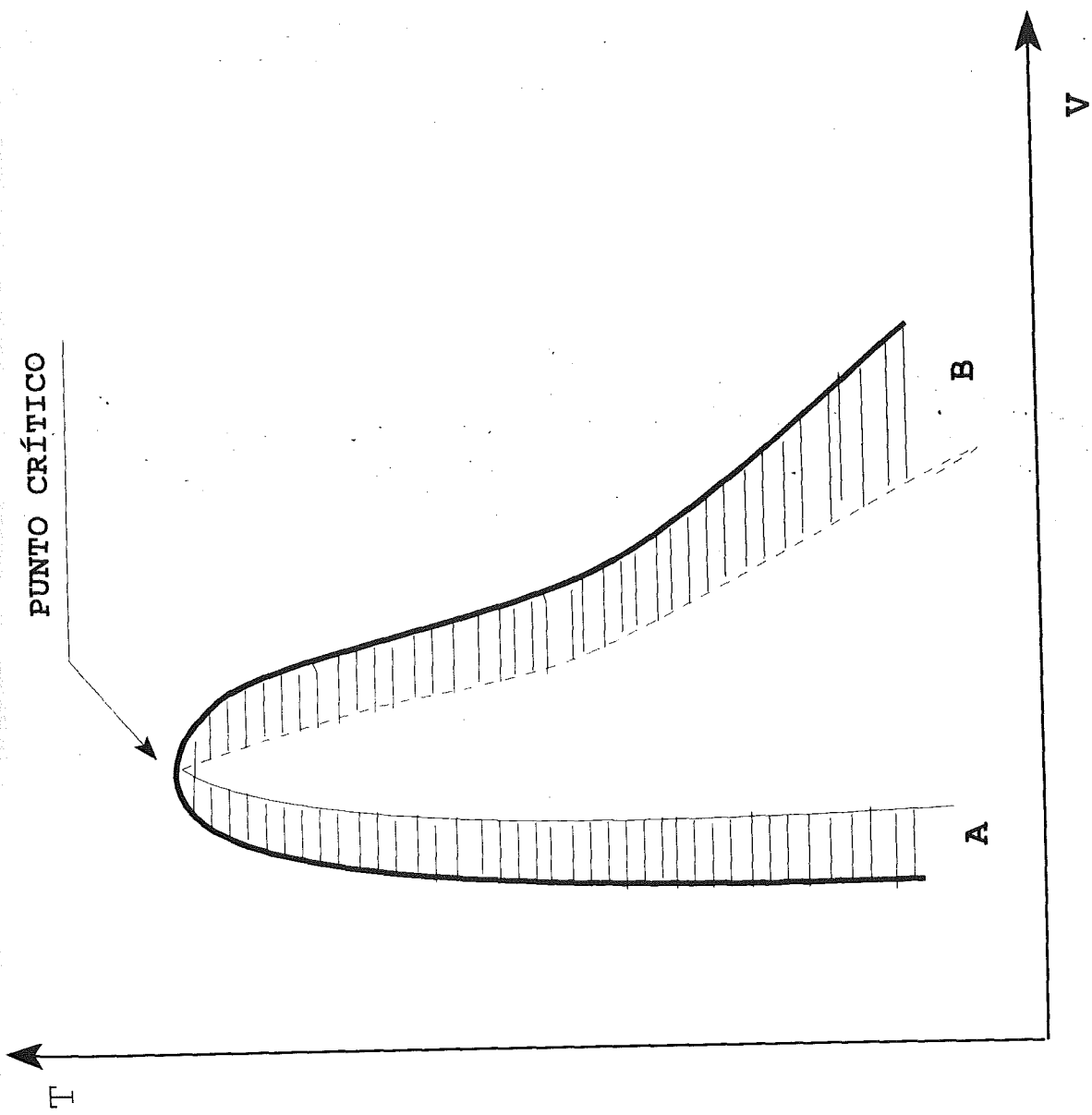


FIGURA 27 (a)

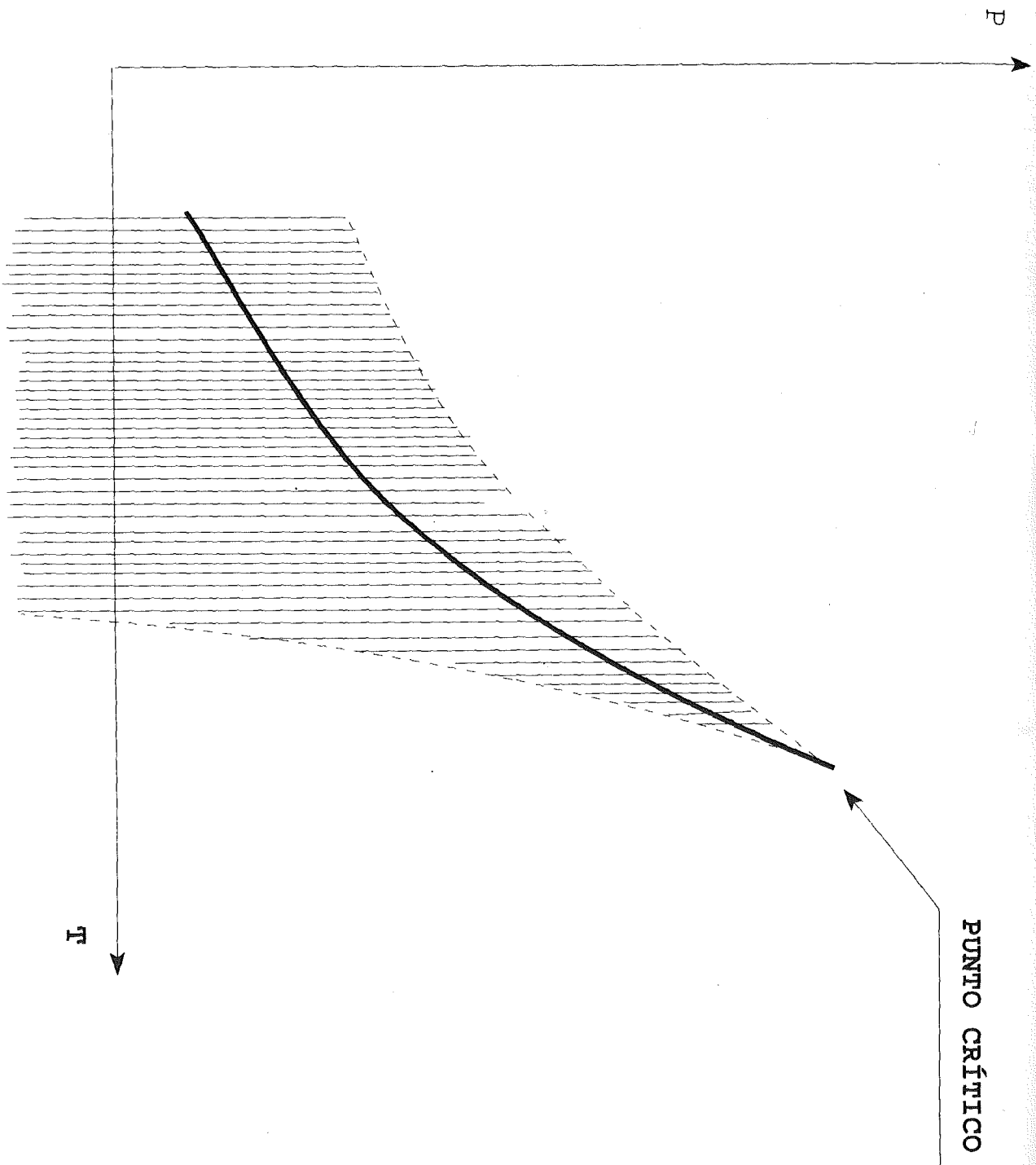


FIGURA 27 (c)

exista un estado monofásico metaestable de la substancia. Por otra parte, la binodal puede definirse como el límite de la región de estados fuera de la cual no puede existir la substancia en estado bifásico. Las zonas rayadas en la figura 27, corresponden a las regiones en que es posible la existencia de estados metaestables.

La curva binodal y los dos tramos de la espinodal se acercan al punto crítico, presentando una tangente común, que es precisamente tangente a la curva de la presión de vapor en dicho punto crítico. Como la tangente siempre estará a la izquierda del tramo de la curva espinodal, correspondiente al sobrecalentamiento, ello significa que si la derecha de la espinodal representa el límite teórico máximo a partir del cual el sobrecalentamiento ya no es posible, (por tanto tampoco la nucleación espontánea), y si tomamos como nuevo límite práctico la tangente -la cual se sitúa a la izquierda- los resultados que se obtienen serán más conservadores, al tomar dicha tangente como línea límite de sobrecalentamiento. De esta forma evitaremos trabajar con temperaturas superiores -a la derecha de la curva espinodal-, sino que, intentaremos movernos por debajo de las menores temperaturas que le corresponden a dicha tangente. De esa manera ganamos en seguridad y los cálculos que se realizan son menos complicados.

2.4.2.- Ecuación de Antoine.

2.4.2.1.- Curvas de presión de vapor.

Para calcular las líneas límite de sobrecalentamiento, partiremos de la ecuación de Antoine, que es la forma empírica de la de Clasius-Clapeyron, y por tanto menos rigurosa que ésta, pero que permite representar con gran exactitud las variaciones de las curvas de vapor con la temperatura.

Es importante comentar que con la ecuación de Antoine hacemos una aproximación, comúnmente admitida en la comunidad científico-técnica, para los estudios de presión de vapor, y que es que el volumen de vapor es bastante mayor que su equivalente en la fase líquida y, por tanto las variaciones de volumen serán las del volumen del vapor.

$$\ln P = - \frac{A}{T} + B \quad (32)$$

La ecuación (32), es la de Antoine, donde A y B, son constantes para cada substancia.

T = Temperatura absoluta (K).

P = Presión (atm.).

El cálculo de A y B se efectúa a través de dos presiones y temperaturas conocidas por medio de las tablas de vapor, una de ella puede ser las correspondientes a las características

críticas (P_c y T_c) y cualquier otra (P_o y T_o).

Sustituyendo los puntos elegidos en la ecuación (32) se obtiene:

$$B = \frac{A}{T_b} ; A = \frac{\ln P_c \cdot T_o \cdot T_c}{T_c - T_o} \quad (33)$$

Conocidos A y B a través de la ecuación (33), con la ecuación (32), se calcula la presión de vapor correspondiente a cada temperatura.

2.4.3.- Cálculo de la tangente en el punto crítico (Línea Límite de Sobrecalentamiento).

Derivando la ecuación (32) se obtiene:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{A}{T^2} \exp \left(-\frac{A}{T} + B \right) = \frac{A P}{T^2} \quad (34)$$

y aplicando la ecuación al punto crítico se obtiene:

$$\frac{dp_c}{dT_c} = \frac{A P_c}{T_c^2} = \operatorname{tg} \alpha \quad (35)$$

donde $\operatorname{tg} \alpha$ es la pendiente en el punto crítico a la curva de equilibrio, como se puede ver en la figura 28. Y la ecuación que representa a esta recta es :

$$P = \operatorname{tg} \alpha T + b \quad (36)$$

b es una constante y se corresponde con en tramo del eje de ordenadas que se indica en la figura 28, sustituyendo en la ecuación (36) $\operatorname{tg} \alpha$ de la ecuación (35), se obtiene:

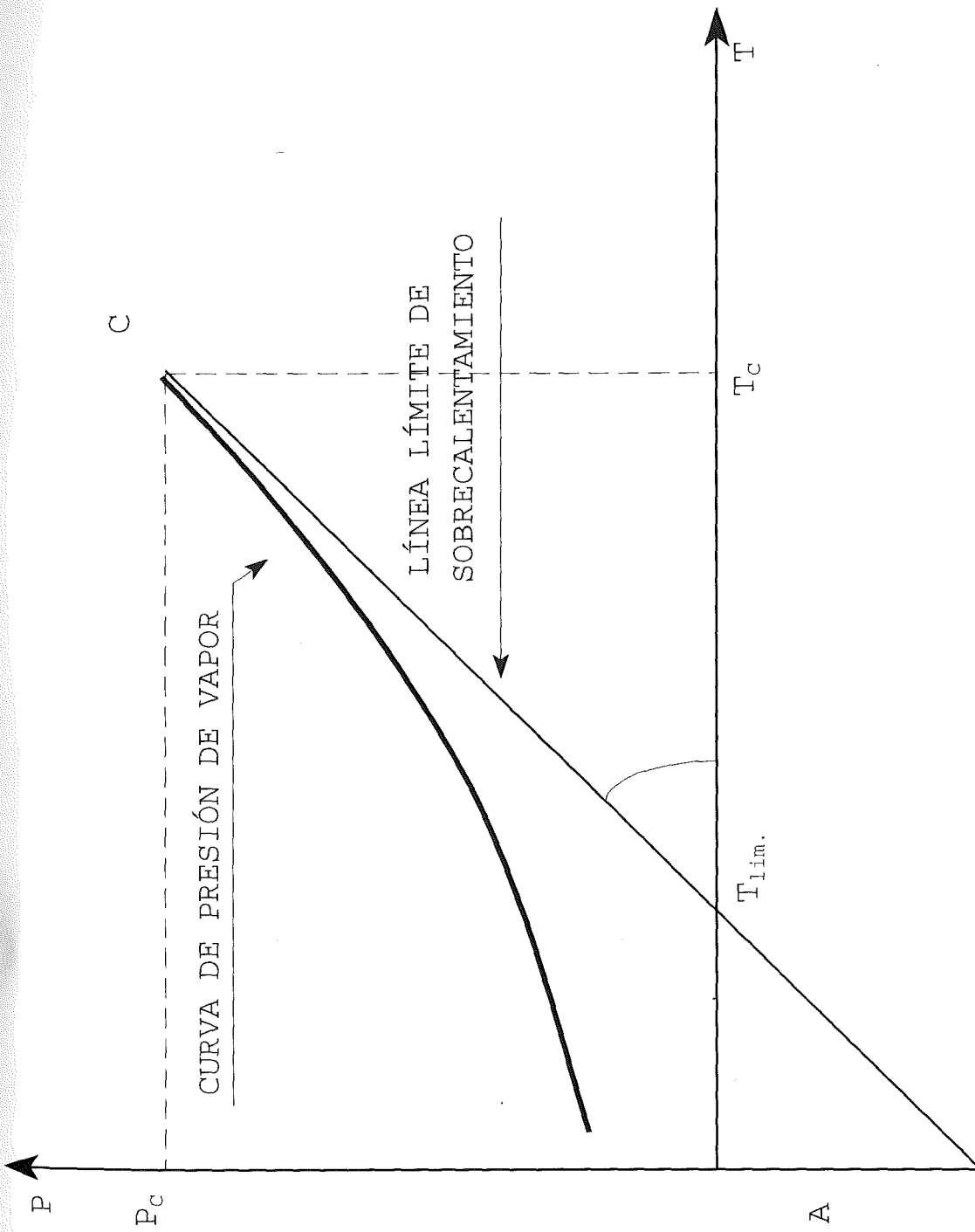


FIGURA 28

$$-b = \frac{A P_c}{T_c} - P_c \quad (37)$$

para representar la tangente calculamos el punto de corte con el eje de abcisas (temperaturas), el cual coincide con el valor de $P = 0$, al que llamamos T_{p0} . Despejando T en la ecuación (39), y sustituyendo $\text{tg } \alpha$ por su valor de la ecuación (35), se tiene:

$$T_{p0} = -\frac{b}{\text{tg } \alpha} = \frac{b T_c^2}{P_c} \frac{1}{A} \quad (38)$$

2.5.- LA PREVENCIÓN DE LAS EXPLOSIONES BLEVE.

2.5.1.- Sistemas de prevención de las explosiones BLEVE.

Como consecuencia de los desastrosos efectos que las explosiones BLEVE producen, se comprende la corriente que últimamente se ha establecido dentro del mundo industrializado, para desarrollar sistemas que nos prevengan de tan importantes accidentes.

Tales accidentes, no sólo pueden afectar al interior de las instalaciones industriales sino que además pueden verse involucrados los alrededores de las factorías en las que se manipulan gases licuados e, incluso, líquidos de determinadas características, y también durante el transporte de los mismos - independientemente del tipo utilizado- y del medio ambiente por donde éste discurra, y como en bastantes casos por centros urbanos, puerto y vías públicas, lo que lo hace aún más peligroso.

Los devastadores efectos de las BLEVE's, pueden ser similares al estallido de potentes bombas y artefactos explosivos, nos pueden dar una justa dimensión de este problema ya que, si bien no es frecuente que se produzcan, cuando suceden pueden presentar efectos de gran peligrosidad para las personas y los bienes.

El problema, se complica mucho más si el líquido o gas afectado es inflamable, reactivo o tóxico, pues a los efectos devastadores de los impactos "físicos" de los restos del recipiente se unirán los peligros "químicos" (reactivos, inflamables, tóxicos, etc...) del contenido.

Es por tanto, por su potencial del peligrosidad un riesgo importante, el cual es necesario evitar que se produzca, y en el caso de que ello no sea posible, hacer que sus efectos sean neutralizados y la mayor medida.

A continuación se exponen los métodos generales de prevención y protección que deben ser considerados durante el diseño, construcción y operación de instalaciones o equipos en los que pueda desencadenarse una BLEVE.

La selección de las medidas preventivas dependerá de factores tales como: ubicación del recipiente en la instalación, riesgo a terceros, disponibilidad de agua contra incendios, valor del activo, requerimientos legales y de compañías aseguradoras, de clasificación etc...

A efectos de clasificación se considerarán dos categorías básicas de medidas de prevención y control, tal y como se muestra en el esquema siguiente:

- SISTEMAS PASIVOS:**
- * Distancias Míminas de separación.
 - * Contención y disposición de derrames.
 - * Protección de envolventes.

- SISTEMAS ACTIVOS:**
- * Despresurización de emergencia.
(evacuación rápida del líquido).
 - * Limitación del flujo de calor
incidente.
 - * Prevención de impactos.
 - * Actuación sobre los mecanismos
iniciadores

2.5.2.- Técnicas preventivas.

2.5.2.1.- Sistemas pasivos:

En este apartado se incluyen todas aquellas medidas de prevención y protección cuya efectividad reside en su propia implantación física, sin que su eficacia dependa de la actuación previa de dispositivos automáticos o manuales.

2.5.2.1.1.- Distancias mínimas de separación:

En instalaciones fijas, el establecimiento de adecuadas distancias de separación entre los diversos equipos, es una medida clave para evitar o reducir el riesgo de propagación de siniestro ("efecto dominó").

Desde el punto de vista del riesgo de BLEVE, las instalaciones fijas de almacenamiento de gases licuados inflamables, constituyen un caso crítico por la magnitud de los inventarios involucrados.

Los gases licuados con temperatura crítica mayor de 65,5 °C, pueden ser almacenados bajo su propia presión de vapor a temperatura ambiente. Los tipos de recipiente, normalmente empleados, son (cilindros horizontales, esferas y esferóides).

Los gases licuados que presentan alta presión de vapor a

temperatura ambiente, resulta más conveniente almacenarlos en condiciones de semirrefrigeración, al objeto de reducir su presión de vapor a la temperatura de almacenamiento. Los recipientes semirrefrigerados requieren aislamiento térmico de su envolvente. Finalmente, los gases licuados cuya temperatura crítica es muy baja (metano, nitrógeno, oxígeno, etc.), generalmente deben almacenarse en recipientes totalmente refrigerados. Tales recipientes suelen disponer de doble pared metálica o de hormigón (en las instalaciones terrestre, y en los buques).

Debemos indicar que las distancias especificadas por normativa vigente son en cualquier caso distancias mínimas, que en estado actual de la técnica se consideran adecuadas para minimizar la propagación de incendios en instalaciones industriales típicas. Así mismo se considera que ofrecen un nivel razonable de protección en caso de explosiones de baja magnitud.

Sin embargo resultan claramente insuficientes para evitar por si mismas la propagación de daños en caso de una BLEVE.

En aquellas instalaciones en las que por las características atípicas del proceso, sustancias involucradas o magnitud de los inventarios, se considere que el nivel de riesgo de incendio o explosión es claramente superior al promedio, se deberán incrementar sustancialmente las distancias mínimas recomendadas.

Finalmente, cabe mencionar, que en instalaciones existentes, o cuando se presenten limitaciones operacionales que impidan la aplicación de las distancias mínimas propuestas y siempre que no se vulneren las disposiciones legales vigentes en esta materia, es posible compensar parcialmente la reducción de las distancias mínimas recomendadas incrementando el nivel de exigencia de las demás medidas de control mencionadas.

2.5.2.1.2.- Contención y disposición de derrames.

Los derrames accidentales de líquidos inflamables de los recipientes en que están contenidos, constituyen un riesgo de iniciación de BLEVE, por cuanto al incendiarse pueden someter a calentamiento a otros recipientes susceptibles de presentar una BLEVE.

Las medidas de control para este tipo de riesgo consisten, básicamente, en la adecuada contención y disposición de los derrames accidentales; al objeto de reducir su extensión y facilitar su recogida en un área segura.

Los aspectos a considerar en el diseño de sistemas de contención y disposición de derrames son:

- Topografía del terreno.
- Dirección prevaleciente del viento.
- Ubicación de fuentes de ignición.
- Requerimientos de segregación de los efluentes líquidos.
- Inventario máximo del derrame, incluyendo el agua C.I. o el agua de lluvia.

La configuración práctica de tales sistemas suele consistir en cubetos de retención, muretes, canales de drenajes, etc...,

que permitan contener los derrames y dirigirlos hacia un lugar seguro. En este caso, la altura del dique o murete debe ser suficientemente baja para facilitar la dispersión de los vapores.

En algunos gases licuados a presión, como el propano, cualquier derrame de líquido al exterior sufrirá una rápida y casi total vaporización, por lo que la capacidad de retención del cubeto, no es importante. Sin embargo en el caso del butano, es de prever una mayor permanencia del derrame líquido, siendo necesario disponer de una adecuada capacidad de contención.

La disposición de los sistemas de contención de derrames comúnmente utilizados en la industria petrolífera y petroquímica responden a alguno(s) de los mencionados a continuación:

* Muretes o brocales:

La construcción de pequeños muros o brocales (20 a 30 cm. altura) alrededor de una unidad, permite contener y dirigir los derrames producidos hacia el sistema de drenaje general de la instalación. Este sistema resulta adecuado en el confinamiento de líquidos viscosos de alto punto de inflamación (aceite de transformadores y sistemas de lubricación, etc...).

El inconveniente de tal sistema es que constituye un obstáculo físico al desplazamiento de personal y equipos móviles.

* Cubetos de retención:

Este sistema es el normalmente utilizado para contención de derrames en patios de tanques de almacenamiento. Las paredes, generalmente de tierra compactada, cemento, o ladrillo, deben de limitar un área tal que el volumen encerrado por el cubeto sea, al menos, igual al 100% de la capacidad del tanque. Cuando se disponen varios tanques dentro de un mismo cubeto, el volumen de éste no debe ser inferior al 100% del tanque mayor, teniendo en cuenta el volumen desplazado por el resto de los tanques.

No es deseable disponer muros altos en lugar de barreras de contención en las cercanías de los almacenamientos de líquidos clase I, porque no permiten una buena ventilación y las mezclas inflamables de vapor-aire pudieran acumularse en el espacio existente entre las paredes y el depósito.

Si se levantan muros altos, se deben tomar precauciones especiales para el funcionamiento sin riesgo de las instalaciones.

Más aún, las altas paredes pueden hacer difícil tanto la entrada de los bomberos como la salida de quien se encuentre dentro del recinto en caso de incendio, a no ser que se provean fáciles medios de acceso y salida.

* Canales abiertos de drenaje:

Cuando exista la posibilidad de que un derrame accidental de los líquidos almacenados en los depósitos pudiera poner en peligro o contaminar un curso de agua o afectar a una propiedad adyacente, es necesario proporcionar los medios para controlar estos derrames.

Este sistema permite la rápida conducción de los líquidos derramados, a través de canales abiertos en el terreno donde se asienta la unidad, hacia un área segura de recolección.

Lo mejor es situar los depósitos en terreno en pendiente para que por medio de canales conducirlos a un punto seguro donde puedan quemarse.

Las dimensiones del canal y su pendiente determinan la capacidad de drenaje del sistema.

La principal ventaja del sistema radica en su economía de construcción y mantenimiento, pero presenta el grave inconveniente de permitir la propagación de incendios en la propia unidad, o hacia otras unidades interconectadas por el mismo sistema de drenaje. Para reducir este inconveniente se requiere instalar elementos corta-fuego en los puntos de interconexión entre unidades.

* Sistemas cerrados de tubería de drenaje:

Uno de los principales factores de los incendios de los depósitos de combustible es la rotura de las tuberías y de las válvulas. Estas roturas dan por resultado que el contenido de los depósitos se incorpore al fuego exterior.

El tendido de las tuberías puede ser superficial o subterráneo. En las instalaciones de líquidos a granel, las tuberías de los depósitos de superficie están colocadas normalmente también en superficie para evitar problemas de corrosión o fugas. Si las tuberías están situadas en zanjas abiertas, deben ponerse barreras cortafuegos a intervalos periódicos con el fin de evitar que el líquido fluya de una sección a otra.

De todos modos para la recolección de los derrames en una instalación en que se manejan cantidades significativas de líquidos inflamables, el sistema más seguro es una buena red de tuberías de drenaje enterradas.

Estas tuberías no están sujetas a riesgos de incendios, pero tanto las de superficie como aquellas deben ser protegidas contra daños físicos o tensiones excesivas que se originan por dilataciones o contracciones, vibraciones o asentamientos.

Estas tuberías de drenaje recogen de los sumideros los derrames producidos conduciendo la pérdida a una unidad de tratamiento de efluentes de la instalación.

La capacidad del sistema está limitada por el diámetro de las tuberías, siendo normalmente necesario que se acumule una cierta columna de líquido sobre los sumideros para alcanzar la capacidad máxima de diseño.

Este sistema evita los inconvenientes de los canales abiertos de drenaje, por cuanto puede diseñarse de forma que las tuberías enterradas permanezcan siempre llenas de líquido sin acumular vapores inflamables.

2.5.2.1.3.- Aislamiento y protección de estructuras:

En este apartado se enumeran los diferentes métodos que tienen por finalidad evitar o reducir el calentamiento de los recipientes bien sea por un incendio externo o por una emanación excesiva de vapores inflamables, así como de la protección y construcción de dichos recipientes y los lugares de ubicación.

La limitación de propagación de altas temperaturas debidas a incendios, focos de calor intenso, etc..., se puede conseguir también mediante el uso de las adecuadas técnicas de aislamiento. Siendo estas las siguientes:

- Revestimiento.
- Enterramiento.
- Cubrimientos (tanques semienterrados).

Los sistemas de revestimiento son variados: lanas de vidrio, poliuretano, ciertos cementos, sustancias bituminosas, etc...

Desgraciadamente muchas veces estos revestimientos están diseñados para otras cosas distintas de la protección antifuego (por ejemplo para evitar pérdidas caloríficas, mejoras del rendimiento, evitar condensaciones, etc...). Si se diseñan para la protección exclusiva de las BLEVE's térmicas se suelen proyectar para resistir un determinado tiempo, pasado el cual se supone que otras medidas de protección (refrigeración externa,

etc...) entrarían en funcionamiento. En ensayos realizados en dos vagones cisterna se demostró que el aislamiento retardó en un 30% el tiempo de aparición de la BLEVE.

El cubrimiento con tierra de gran parte de la superficie del recipiente e incluso su enterramiento completo, es otra medida de protección aplicada en algunos países, generalmente cuando se halla relativamente cercana a lugares de alta densidad de población.

Suponiendo que posean depósitos o recipientes modernos normalizados, bien mantenidos y de construcción estanca a los vapores, el mayor riesgo se presenta en la transferencia del líquido al depósito o en su extracción antes que el almacenamiento mismo.

Como se ha dicho otras veces, el que exista una atmósfera explosiva es un riesgo que hay que evitar, pero en el almacenamiento de LPG se puede dar con frecuencia.

Los depósitos subterráneos reducen las pérdidas por evaporación puesto que hay menor fluctuación de temperatura bajo tierra que en el exterior. Los depósitos de superficie se pintan generalmente de blanco o con aluminio, con el fin de que reflejen el calor y reduzcan así los aumentos de temperaturas del contenido líquido, con lo que se disminuyen la vaporización.

Los depósitos de techo flotante que no contienen espacio para el vapor, reducen al mínimo las pérdidas y tienden a eliminar también los peligros.

El espesor de las chapas de metal que se emplean en la construcción de los depósitos está condicionado no sólo por la resistencia necesaria para sostener el peso del líquido, sino también por un factor corrector en función de la corrosión. En algunos casos se emplean unos revestimientos interiores para reducir el efecto de la corrosión.

Deben realizarse inspecciones periódicas para asegurarse que el metal conserva un espesor suficiente y establecer los límites de funcionamiento dentro de los márgenes de seguridad, y evitar la sobrecarga del depósito.

La inspección de la corrosión de los depósitos puede realizarse de forma visual, por perforación, por calibración, con dispositivos sónicos o por agujeros de drenaje así como aplicando la experiencia adquirida por el almacenamiento de materias similares.

Todos los depósitos de almacenamiento deben construirse de acero o de hormigón, salvo que el carácter del líquido exija el empleo de otros materiales. Tanto el acero como el hormigón poseen resistencia a las condiciones térmicas.

En cuanto a los depósitos subterráneos se puede decir que generalmente se considera la forma más segura de almacenamiento. Pueden estar enterrados dentro o fuera de los edificios. Estos deben calcularse para resistir la sobrecarga impuesta sobre su parte superior teniendo en cuenta factores tales como los cimientos de los edificios y el tráfico de vehículos.

2.5.2.1.4.- Aptitud del buque para conservar la flotabilidad y ubicación de los tanques de carga.

Al objeto de proteger a los tanques de carga durante el transporte marítimo de los gases licuados, de un posible impacto como consecuencia de una varada o de una colisión, la Organización Marítima Intergubernamental, exige en el capítulo II del Código para la construcción y el equipo de buques que transporten gases licuados a granel, lo siguiente:

(2.1).-Generalidades.

(2.1.1).-Los buques regidos por el código deberán resistir los efectos normales de las inundaciones que se produzcan a raíz de averías del casco causadas por fuerzas exteriores. Además como salvaguarda para el buque y el medio ambiente, los tanques de carga estarán protegidos contra el riesgo de una perforación si el buque sufre una pequeña avería a causa de, por ejemplo, el encontronazo con un pantalán o un remolcador, protegidos en cierta medida contra posibles averías caso de abordaje o varada, situándolos, con respecto a las planchas del forro del buque, con respecto a las planchas del forro del forro del buque , a las distancias mínimas especificadas.

Tanto la avería que haya que suponer como la distancia de los tanques de carga al forro del buque dependerán del grado de

peligro que se considere inherente al producto transportado.

(2.1.2).- Los buques regidos por el código se proyectarán con arreglo a una de las normas siguientes: para transportar productos de los que se considere que encierran el mayor peligro global, el tipo IG, y para los productos que encierran riesgos gradualmente decrecientes los tipos 11G/11PG y 111G. Por consiguiente, los buques del tipo IG deberán resistir averías de extensión máxima en el casco y sus tanques de carga irán situados a la máxima distancia del forro, medida hacia el interior.

(2.1.3).- Los tipos de buque necesarios para distintos productos aparecen indicados en la columna "c" del capítulo XIX.

(2.1.4.)- Cuando se proyecte transportar más de uno de los productos a los que se aplica el código, o éste y el código para la construcción y el equipo de buques que transporten productos químicos peligrosos a granel, adoptado por la Organización mediante Resolución A.212(VII) de la Asamblea, las prescripciones relativas a la conservación de la flotabilidad serán las correspondientes al producto cuyo transporte se rija por las exigencias más rigurosas en cuanto a tipo de buque. No obstante, las relativas a ubicación de los tanques de carga serán las correspondientes a cada producto.

(2.2).- Francobordo y estabilidad.

(2.2.1).-Podrá asignarse a los buques regidos por el código francobordo mínimo permitido por el Convenio Internacional sobre líneas de carga del 1966. No obstante, el calado aplicable a cualesquiera condiciones reales de carga se regirá por las prescripciones complementarias que figuran en las secciones 2.5 y 2.6, habida cuenta que todo tanque vacío o parcialmente lleno así como del peso y el volumen de los productos que se vayan a transportar.

(2.2.2).-La estabilidad del buque en todas las condiciones de navegación y durante las operaciones de carga y descarga deberá ser positiva y ajustarse a una norma que sea aceptable para la Administración.

(2.2.3).- Se facilitará al capitán un manual de información sobre carga y estabilidad en el que figurarán pormenores de las condiciones típicas de servicio y de las operaciones de carga, descarga y lastrado, así como un resumen de las características que permiten al buque conservar la flotabilidad y datos para evaluar otras condiciones de carga. Asimismo el manual contendrá información suficiente sobre el buque y su carga de modo que el capitán pueda cargarlo y manejarlo sin riesgos y según buenas prácticas marineras.

(2.3).- Hipótesis de avería y de inundación.

(2.3.1).-A los espacios que se supone pueden inundarse se les

aplicarán los siguientes factores de permeabilidad:

espacios	permeabilidad
asignados a pertrechos	0.60
ocupados como alojamientos	0.95
ocupados por maquinaria	0.85
espacios vacíos	0,95
destinados a líquidos consumibles	0 ó 0,95 ¹
destinados a otros líquidos	0 a 0,95 ²

Cuando la avería suponga perforación en el tanque de carga se considerará que la carga de éste compartimento se ha perdido por completo y que ha sido reemplazada por agua salada hasta el nivel del plano final de equilibrio.

(2.3.2).- Dimensiones máximas de la avería supuesta:

a) **En el costado:**

i) Extensión longitudinal: $1/3 L^{2/3}$ ó bien 14,5 m
si este valor es

¹ De estos dos valores el que imponga requisitos más rigurosos.

² La permeabilidad de los compartimentos parcialmente llenos guardará proporción con la cantidad de líquido transportada.

menor.

ii) Extensión transversal: $B/5$ ó bien 11,5 m, si
(hacia el interior del este valor es menor.
buque desde el costado,
pendicularmente al eje
longitudinal, al nivel
de la línea de carga de
verano).

iii) Extensión vertical: desde la línea base
hacia arriba, sin
límite.

b) En el fondo:

A $0,3 L$ de la Cualquier otra
perpendicular de otra parte
proa del buque. del buque.

i) Extensión longitudinal: $1/3 L^{2/3}$ ó bien $L/10$ ó bien
14,5 m, si este 5 m, si este
valor es menor. valor es menor.

ii) Extensión transversal: $B/6$ ó bien 10 m, $B/6$ ó bien 5 m,
si este valor es si este valor
menor. es menor.

iii) Extensión vertical: $B/15$ ó bien 2 m, $B/15$ ó bien 2

si este valor es m, si este
menor.³ valor es
menor.⁴

c) Si una avería de dimensiones inferiores a las especificadas como máximas originase una condición de mayor gravedad, habría que considerarla también.

(2.4).- Prescripciones relativas a la conservación de la flotabilidad.

(2.4.1).- Los buques regidos por el Código deberán poder resistir las averías cuya hipótesis se sienta en la sección 2.3, en la medida estipulada en la sección 2.5 en estado de equilibrio estable, y ajustarse a los criterios siguientes:

a) En cualquier fase de inundación:

i) Considerados la inmersión, la escora y el asiento, la flotación deberá situarse por debajo del borde inferior de toda abertura por la que pueda producirse inundación progresiva. Entre esas aberturas se cuentan los conductos de aire y las que se

³ Midiendo desde la línea de trazado del forro en el eje longitudinal.

⁴ Midiendo desde la línea de trazado del forro en el eje longitudinal.

cierran con puertas estancas a la intemperie o tapas de escotilla; pueden no figurar entre ellas las aberturas que se cierran con tapas de registro estancas y portillos sin brazola estancos, pequeñas tapas de escotillas estancas de tanques de carga que mantienen la firme integridad de la cubierta, puertas de corredera estancas telemandadas y portillos de tipo fijo. Podrá incluirse toda parte de la estructura que permanezca estanca por encima o por debajo de la cubierta de francobordo.

ii) Cuando la avería produzca ángulo de escora, éste no deberá exceder de 30° en ninguna fase de la inundación;

iii) La estabilidad residual deberá ser la que la Administración juzgue suficiente.

b) En la fase final de la inundación:

i) La curva de brazos adrizantes tiene un alcance mínimo de 20° grados más allá de la posición de equilibrio, con un brazo adrizante máximo de por lo menos 100 mm, dentro de ese alcance. Las aberturas no protegidas no deberán quedar sumergidas cuando se esté dentro del margen mínimo de estabilidad residual exigido, a menos que el espacio de que se trate se incluya en los cálculos correspondientes a la estabilidad después de avería como espacio inundable. Dentro de ese margen podrá permitirse la inmersión de todas las aberturas enumeradas en el párrafo 2.4.1.a)i) y las demás que puedan cerrarse de manera estanca en la intemperie;

ii) Los dispositivos de salvamento deberán poder utilizarse desde el costado más bajo del buque si se alcanza el ángulo de escora final;

iii) El equipo electrogenerador de emergencia deberá poder funcionar si se alcanza el ángulo de escora final.

(2.4.2).- En caso de avería localizada en zona de la carga, que se extienda a lo largo de 760 mm, perpendicularmente al forro del casco y que en buques de los tipos 1G y 11G/11PG, según lo previsto respectivamente en el párrafo 2.5.1 o en los apartados a) b) del párrafo 2.5.2, pueda producirse en un mamparo transversal estanco, el ángulo máximo de escora no excederá nunca del fijado en el párrafo 2.4.1 a)ii) ni alcanzará un valor tal que impida el restablecimiento de la potencia de motor necesaria para la propulsión y el gobierno a velocidad reducida ni la utilización del sistema de lastre.

(2.4.3).- Las características de proyecto del buque garantizarán que la posibilidad de que el casco sufra averías causantes de inundación asimétrica quede reducida al mínimo con la adopción de medidas eficaces. No se tomarán en consideración, dado que existan, los dispositivos de equilibrado que necesiten mecanismos auxiliares tales como válvulas o tuberías de adrizamiento transversal, para reducir el ángulo de escora o alcanzar el margen mínimo de estabilidad señalado en los párrafos 2.4.1 y

2.4.2, y si se les utiliza deberá mantenerse estabilidad suficiente en todas las fases del equilibrado. Se podrá considerar que los espacios unidos por conductos de gran área de sección transversal son comunes.

(2.4.4).- Si en la extensión de la supuesta perforación debida a avería, según lo definido en el párrafo 2.3.2, se encuentran tuberías conductos, troncos o túneles, las medidas adoptadas impedirán que por causa de aquélla pueda llegar la inundación progresiva a compartimientos distintos de los que se supone que, en relación con cada caso de avería, se inundarán.

(2.5).- Normas aplicables respecto de averías.

Los buques regidos por el código se proyectarán y construirán de modo que resistan las clases de averías indicadas en la sección (2.3), en la forma señalada en la sección (2.4), y con arreglo a las siguientes normas:

(2.5.1).- Todos los buques de tipo IG resistirán averías en cualquier punto de su eslora.

(2.5.2).- a) Los buques de tipo IIG de más de 150 m, de eslora resistirán averías en cualquier punto de su eslora.

b) Los buques de tipo IIG de eslora igual o inferior a 150 m, resistirán averías en cualquier punto de su eslora, salvo

las que afecten a alguno de los mamparos que limiten un espacio de máquinas situado a popa; como posibilidad distinta se aceptará que los buques de tipo IIG de eslora igual o inferior 150 m, provisto de tanques independientes de tipo C proyectados para un MARVS de al menos 7 Kg/cm², y en los que la temperatura de proyecto del sistema de contención de la carga no sea inferior a -55 °C, pueden resistir sólo averías en cualquier punto de su eslora, salvo las que afecten a mamparos transversales dispuestos con distancia intermedia superior a la extensión longitudinal de la avería especificada en el párrafo 2.3.2 a) i). Los buques de esta clase se denominarán de tipo IIPG y así se hará constar en el Certificado de aptitud que se cita en la sección 1.6.

(2.5.3).- a) Los buques de tipo IIIG de eslora igual o superior a 125 m, resistirán averías en cualquier punto de su eslora, salvo las que afecten a mamparos transversales dispuestos con distancia intermedia superior a la extensión longitudinal de la avería especificada en el párrafo 2.3.2 a) ii).

b) Los buques de tipo IIIG de menos de 125 m, de eslora resistirán averías en cualquier punto de su eslora, salvo las que afecten a mamparos transversales dispuestos con distancia intermedia, superior a la extensión longitudinal de la avería especificada en el párrafo (2.3.2 a) i)) y las que afecten al espacio de máquinas. Sin embargo, la Administración deberá examinar la aptitud que para resistir la inundación tenga el

espacio de máquinas.

(2.5.4).- Cuando se prevea una avería entre mamparos transversales estancos adyacentes como la especificada en los párrafos (2.5.2 b) y 2.5.3), se supondrá que los daños alcanzan a un mamparo transversal principal o a un mamparo transversal que limite un tanque lateral o un tanque de doble fondo, si el mamparo transversal forma un nicho o una bayoneta de más de 3,05 m, de longitud situados dentro de la extensión de la perforación debida a la supuesta avería. A los efectos del presente párrafo no se considerará que forma bayoneta la constituida por el mamparo del pique de popa y la tapa del pique de popa.

(2.6).- Ubicación de los tanques de carga.

(2.6).- Los tanques de carga estarán situados a las siguientes distancias mínimas, medidas hacia el interior del buque desde el forro:

a) Buques de tipo IG: desde la chapa del forro del costado, una distancia no menor que la extensión transversal de la avería especificada en el párrafo (2.3.2 a) ii)), y desde la línea de trazado de la chapa del forro del fondo, en el eje longitudinal, no menor que la extensión vertical de la avería especificada en el párrafo (2.3.2 b) iii)); en ningún punto será de menos de 760 mm, desde la chapa del forro.

b) Buques de tipos IIG/IIPG y IIIG: desde la línea de trazado de la chapa del forro del fondo, en el eje longitudinal, una distancia no menor que la extensión vertical de la avería especificada en el párrafo (2.3.2 b) iii)); en ningún punto será de menos de 760 mm, desde la chapa del forro.

(2.6.2).- A efectos de ubicación de los tanques, la extensión vertical de la avería se medirá hasta el forro interior del doble fondo, si se utilizan tanques de membrana o de semimembrana, y hasta el fondo de los tanques de carga en los demás casos. La extensión transversal de la avería se medirá hasta el mamparo longitudinal si se utilizan tanques de membrana o de semimembrana y hasta el lateral de los tanques de carga en los demás casos. (ver figura 29 a, b y c).

(2.6.3).- Excepto en buques de tipo IG, los pozos de aspiración instalados en los tanques de carga podrán penetrar en la zona de la avería de fondo siempre que tales pozos sean de las menores dimensiones posibles y la penetración no exceda del 25 % de la altura del doble fondo o de 350 mm, si esta magnitud es inferior.

(2.6.4).- En general no se utilizará lastre sólido en los espacios del doble fondo de las zonas de carga. No obstante, cuando por consideraciones de estabilidad sea inevitable poner en tales espacios lastre sólido, la cantidad y la disposición de éste estarán regidas por la necesidad de garantizar que los

esfuerzos de choque resultantes de la avería de fondo no se transmitan directamente a la estructura de los tanques de carga.

(2.7).- Consideraciones especiales para buques pequeños.

(2.7.1).- En el caso de buques pequeños destinados al transporte de productos para los cuales sean necesarios buques de tipo IIG/IIPG o de tipo IIIG, pero que no se ajusten en todos los aspectos a lo dispuesto en los párrafos (2.5.2 y 2.5.3), la Administración podrá considerar la posible concesión de dispensas especiales, pero sólo cuando las medidas que autoricen esas dispensas mantengan el mismo grado de seguridad.

(2.7.2).- En la aprobación del proyecto de un buque respecto del cual se haya concedido una dispensa se indicará con toda claridad la índole de las medidas equivalentes adoptadas y éstas se pondrán en conocimiento de la Administración de cada uno de los países que el buque vaya a visitar. Asimismo, de cualquier dispensa deberá quedar constancia en el Certificado de aptitud que se cita en la sección 1.6.

El capítulo III del mismo Código nos indica la disposición del buque con respecto a los tanques de carga:

(3.1).- Separación de la zona de carga.

* DE ESTOS DOS
VALORES EL
MENOR

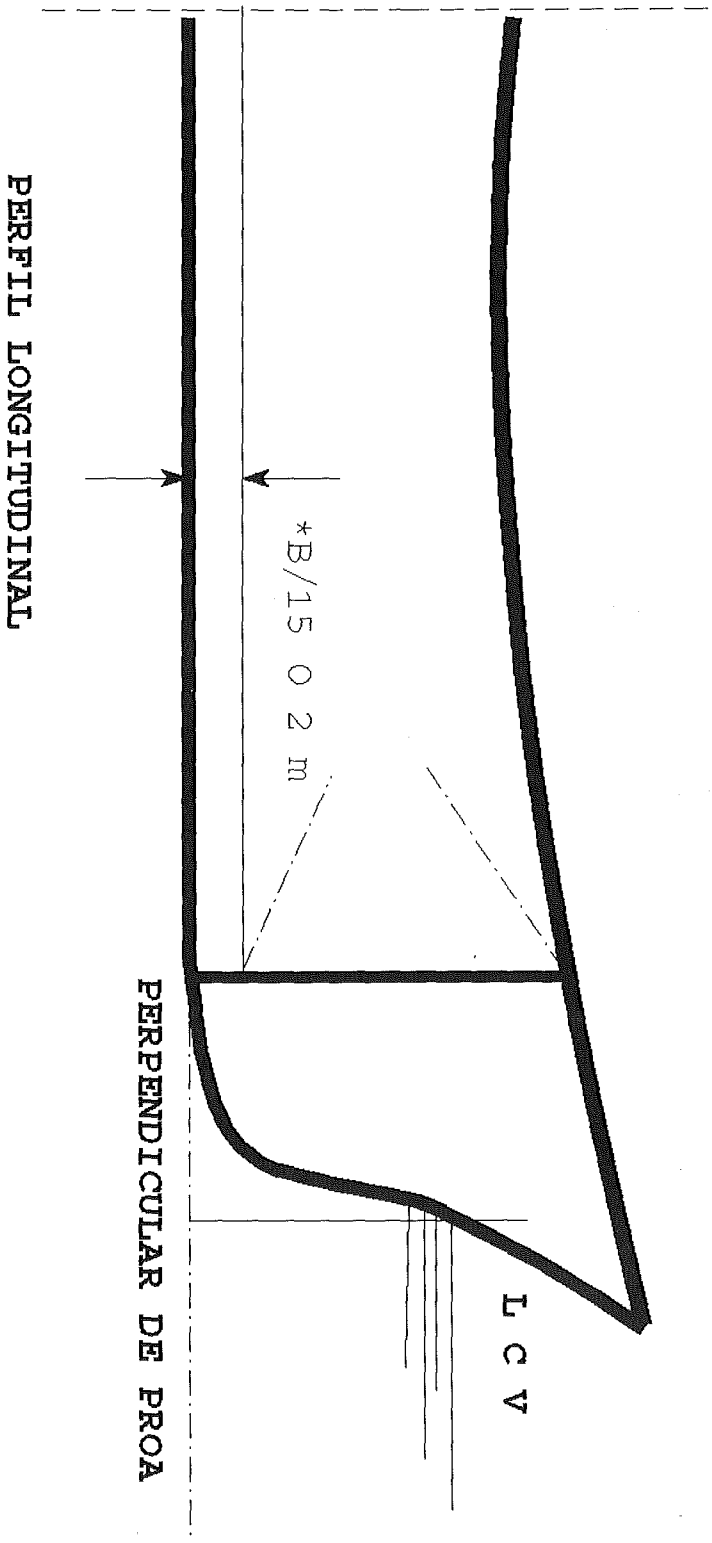


FIGURA 29 (a)

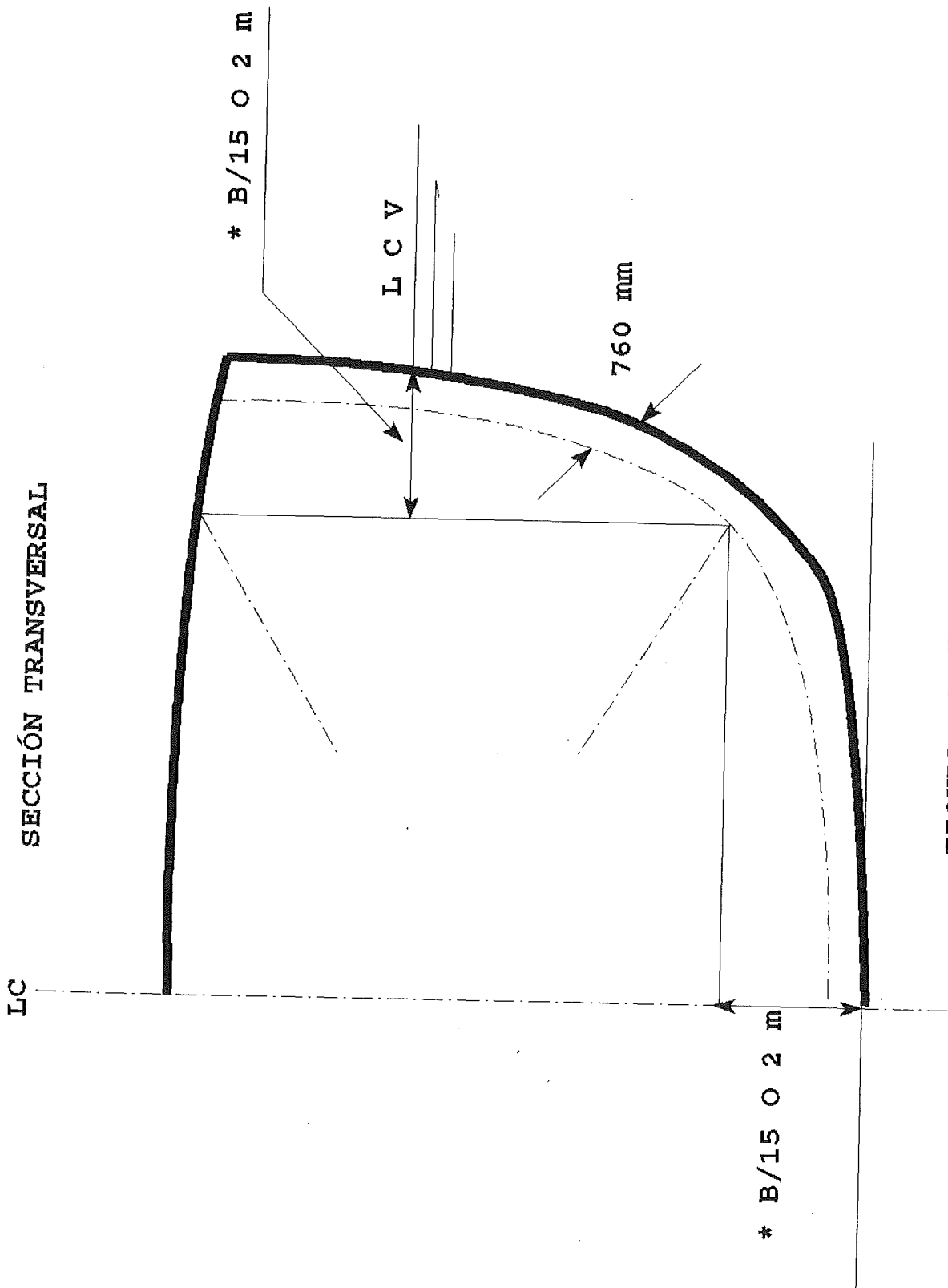


FIGURA 29 (b)

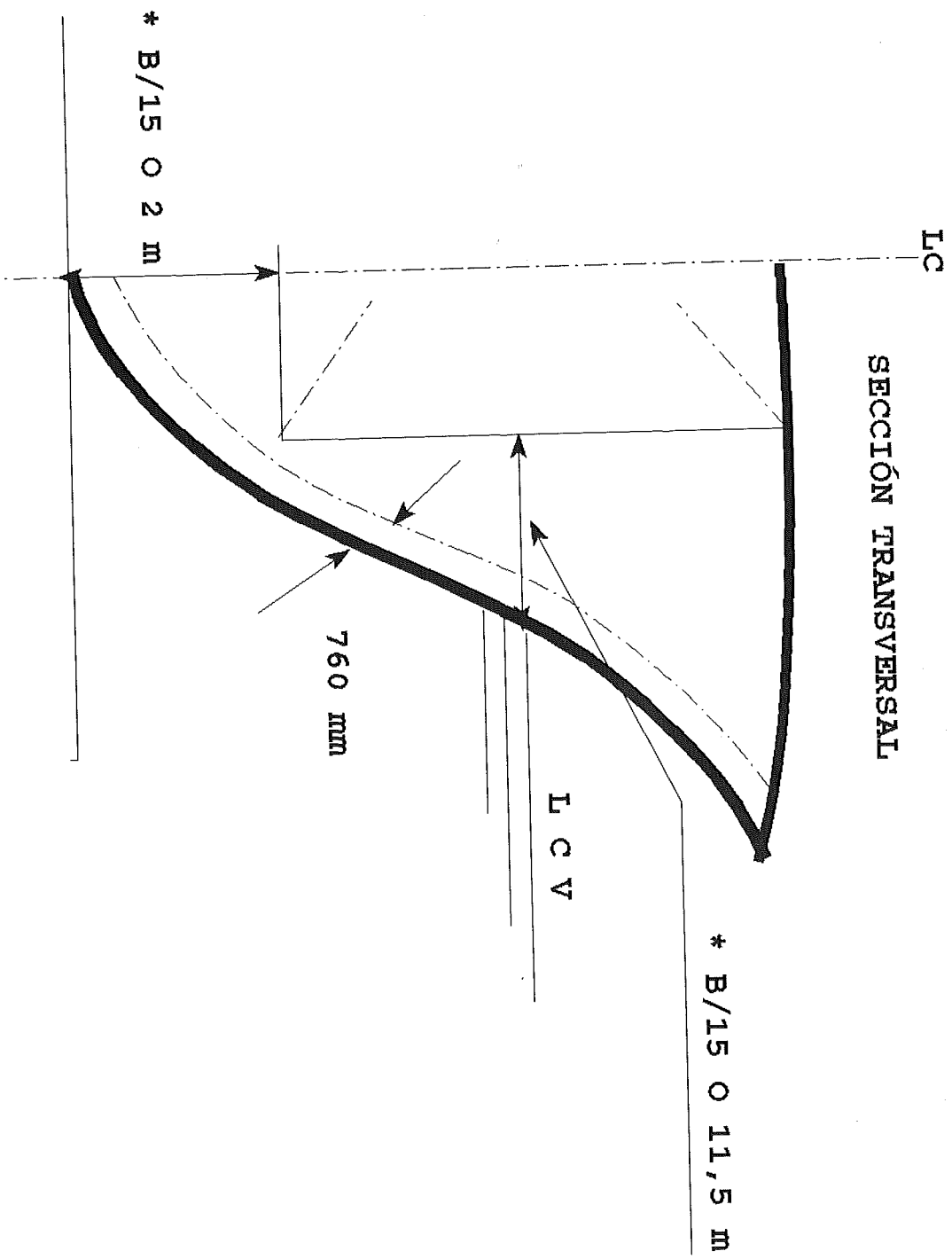


FIGURA 29 (c)

(3.1.1).- Los espacios de bodega estarán separados de los espacios de máquinas y de calderas, de alojamientos y servicio, puesto de control, cajas de cadenas, tanques de agua potable y de agua destinada a usos domésticos, y pañoles.

(3.1.2).- Cuando se transporte carga en un sistema de contención que no necesite barrera secundaria, para separar los espacios de la bodega de los espacios a que se hace referencia en el párrafo 3.1.1. o de los situados debajo de dichos espacios de bodega o fuera de éstos y hacia el costado, cabrá utilizar coferdams, tanques de fueloil o un solo mamparo hermético al gas totalmente soldado que forme una división de clase A-60. Si en los espacios adyacentes no hay causas de ignición ni peligro de incendio, bastará con una división de clase A-0 hermética al gas.

(3.1.3).- Cuando se transporte carga en un sistema de contención que necesite una barrera secundaria, para separar los espacios de bodega de los espacios a que se hace referencia en el párrafo 3.1.1, o de los situados debajo de dichos espacios de bodega o fuera de éstos y hacia el costado, en los que haya una posible causa de ignición o peligro de incendio, se utilizarán coferdams o tanques de fueloil. Si en el espacio adyacente no hay causas de ignición ni peligro de incendio, para lograr la separación se podrá utilizar una sola división de clase A-0 hermética al gas.

(3.1.4).- Cuando se transporte carga en un sistema de contención

que necesite una barrera secundaria:

a) A temperaturas inferiores a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, los espacios de bodega estarán separados del mar por un doble fondo; y

b) A temperaturas inferiores a $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$, el buque llevará también un mamparo longitudinal que forme tanques laterales.

(3.1.5).- Los sistemas de tuberías que puedan contener carga o vapor de la carga satisfarán las siguientes condiciones:

a) estarán separados de los otros sistemas de tuberías excepto cuando se necesiten interconexiones para operaciones realizadas con carga transportada, tales como las de purga, desgasificación o inertización. En estos casos se tomarán precauciones para impedir que la carga o el vapor de la carga penetren en esos otros sistemas por las interconexiones:

b) excepto por lo que respecta a lo dispuesto en el Capítulo XVI, no pasarán por ningún espacio de alojamiento o de servicio, puesto de control ni espacio de máquinas, salvo que se trate de una cámara de bombas o de compresores de la carga. Los dispositivos de vertimiento para casos de emergencia podrán instalarse de modo que den a popa pasando por fuera de los espacios de alojamiento o de servicio, puestos de control o espacios de máquinas, pero no a través de ellos;

c) estarán conectados directamente desde la cubierta expuesta con el sistema de contención de la carga, aunque las

tuberías instaladas en troncos verticales o dispositivos equivalentes podrán utilizarse para atravesar espacios vacíos situados encima del sistema de contención de la carga, y las tuberías de desagüe, ventilación o purga podrán atravesar coferdams;

d) a reserva de lo dispuesto en la sección (3.8) para cargar por la proa o por la popa, de lo dispuesto en el capítulo XVI, estarán situados en la zona de la carga, por encima de la cubierta expuesta; y

e) salvo que se trate de tuberías transversales de conexión a tierra no sometidas a presión durante la navegación o de dispositivos de vertimiento para casos de emergencia, estarán situados hacia el interior del buque a una distancia del costado mayor que la distancia transversal estipulada en el párrafo (2.6.1) para los tanques.

(3.1.6).- Se tomarán medidas necesarias para cerrar herméticamente las cubiertas de carga intemperie donde vayan emplazadas las aberturas para los sistemas de contención de la carga.

2.5.2.2.- SISTEMAS ACTIVOS:

Dentro de esta categoría se incluyen aquellas medidas de protección cuya eficacia requiere la activación previa de dispositivos automáticos o manuales.

2.5.2.2.1.- Despresurización de Emergencia (evacuación rápida del líquido).

Para conseguir evitar la explosión BLEVE por la sola limitación de la presión se exige, obviamente, evacuar gran cantidad del líquido antes de que el recipiente pueda fallar.

Habrà, por tanto que reducir la presión hasta un nivel cercano a la atmosférica, o bien a un valor por debajo de la línea límite superior, que evite la posibilidad de la nucleación. En determinadas ocasiones, y si la unidad donde esté ubicado el recipiente está prevista para ello, podrá realizarse la evacuación en algunas plantas de proceso.

Esta operación será muy difícil de efectuar con seguridad, rapidez y eficacia, durante el transporte de los recipientes que contengan dichos fluidos.

Los códigos de diseño tales como el API RP 520/521 establecen como requerimiento básico para sistemas de

despresurización de emergencia, el que sean capaces de reducir la presión hasta el 50% de la presión de diseño en un tiempo máximo de 15 minutos. Sin embargo, cuando se considera un recipiente totalmente inmerso en las llamas de un incendio externo, la aplicación del criterio anterior conllevaría la instalación de una tubería de descarga de un diámetro tal que resultaría complicada de instalar (téngase en cuenta que estaría conectada en la parte superior del recipiente) y de elevado coste. Si, por otra parte, se establece un límite al flujo calor del incendio externo que permita un diseño menos exigente del sistema de despresurización, no estaremos considerando todos los posibles escenarios de incendio.

Por otra parte debe analizarse la posible contribución de tales sistemas a la aparición del fenómeno de "ebullición en masa".

Todo ello nos lleva a recomendar tal medida de protección únicamente en combinación con otras tendentes a limitar el flujo de calor incidente sobre el recipiente.

Desalojo rápido del líquido:

La previsión de las conexiones necesarias para desalojar el líquido de un recipiente hacia otro alejado, es otra medida que ha sido aplicada en instalaciones fijas para evitar

el aumento de la presión por influjo del calentamiento externo.

En la práctica esta solución es de dudosa eficacia por cuanto requiere un tiempo de ejecución normalmente demasiado largo comparado con el tiempo en que puede presentarse la BLEVE.

Existe además otro problema adicional debido a que el vaciado del líquido aumenta la superficie no mojada dentro del recipiente y, en consecuencia, lo hace más vulnerable a la posible rotura por debilitamiento del metal sometido al calor del incendio externo.

En ocasiones, cuando el sistema de tuberías lo permita, es posible un cierto desplazamiento del líquido mediante la inyección de agua al recipiente, de forma que el producto venteado sea sustituido por agua. Con ello se disminuye la cantidad de producto sin disminuir el área mojada dentro del recipiente. Esta medida ha tenido cierta estimación por cuanto permite, en determinadas circunstancias, taponar fugas en las paredes sin necesidad de poner al recipiente fuera de servicio.

2.5.2.2.2.- Limitación del flujo de calor incidente:

Dentro de esta categoría se consideran diferentes métodos cuya finalidad es la de reducir el calentamiento del recipiente, retardando en consecuencia el debilitamiento del

metal y, a su vez, el incremento de la presión interna.

La utilización de materiales de revestimiento, así como el cubrimiento con tierra de gran parte del recipiente, o incluso su enterramiento completo, han sido ya consideradas entre los sistemas pasivos de protección.

Un sistema activo de protección, profusamente utilizado para limitar la temperatura que pueden alcanzar las paredes de un recipiente sometido a un incendio externo, es la refrigeración de dichas paredes mediante la aplicación de agua.

Tal aplicación de agua se puede realizar mediante sistemas portátiles (mangueras) o sistemas fijos (monitores y sistemas rociadores de agua). En la práctica los sistemas fijos resultan más adecuados por su rapidez de activación y mínima o nula presencia de personal, a condición de disponer de un sistema de distribución de agua contra incendios de presión y capacidad suficiente.

A título general diremos que el caudal de agua recomendado por la NFPA para el enfriamiento de recipientes metálicos de almacenamiento de gases licuados a presión es de 8 litros/min x m².

El área (m²) a enfriar es la superficie total para

esferas y cilindros horizontales. Para recipientes cilíndricos verticales se considerará el área de las paredes y techo.

Es de mencionar que en recipientes refrigerados, normalmente revestidos con materiales aislantes, no resulta conveniente la aplicación de agua por cuanto ésta contribuye al calentamiento del líquido contenido.

Instalaciones de Protección Contra Incendios:

Se incluyen en este apartado las medidas generales de protección y lucha contra incendios que pretenden evitar o controlar la magnitud de un incendio en las proximidades de los recipientes, entre las que cabe mencionar:

a) Reducción de la magnitud del derrame:

Esta medida consiste básicamente en la instalación de válvulas de corte de emergencia cuya función es aislar la fuente del derrame, evitando la fuga de líquido al exterior.

Los aspectos fundamentales a tener en cuenta en la instalación de tales válvulas son: adecuada ubicación, rapidez de actuación, protección contra incendios y daños mecánicos, así como evaluación de las consecuencias derivadas de su actuación.

- Las válvulas antiretorno instaladas en tuberías con un único sentido del flujo, constituyen el ejemplo más simple de este tipo de válvulas.

- Las válvulas de exceso de flujo basan su actuación en un mecanismo de resorte que permite que la válvula permanezca abierta dentro de un cierto rango de caudales. Cuando, por la rotura de la tubería, el caudal a través de la válvula tiende a incrementarse notablemente, el resorte es liberado y cierra la válvula automáticamente.

- La instalación de válvulas de control remoto por medio de sistemas hidráulicos, neumáticos o eléctricos, es otra alternativa utilizada frecuentemente, tanto en recipientes fijos como móviles.

Los sistemas de actuación hidráulicos y neumáticos son preferibles, por cuanto permiten un diseño del tipo "fallo en posición segura" en caso de interrupción del suministro de energía, lo cual no es posible normalmente con sistemas de actuación eléctricos.

Finalmente cabría mencionar, dentro de este apartado, las válvulas de corte de emergencia cuya actuación viene dada por un dispositivo de muelle sujeto por un pasador fusible que, en caso de incendio, libera el muelle produciéndose el cierre de la

válvula.

b) Control de Fuentes de Ignición:

Dentro de la gran variedad de agentes capaces de producir la ignición de una mezcla inflamable, mencionaremos los siguientes:

- Las llamas abiertas son fuentes de ignición muy eficaces y su control estriba en mantenerlas alejadas de los lugares donde pueden producirse fugas de productos inflamables.

Aspectos tales como la pendiente del terreno y la dirección prevaleciente del viento, deben también ser consideradas en la ubicación de llamas abiertas (hornos, antorchas, etc...).

- Las descargas eléctricas debidas a cortocircuitos, electricidad estática, rayos, etc..., son también poderosas fuentes de ignición capaces de inflamar escapes de gas o vapores inflamables.

Las medidas de protección incluyen: adecuada selección de equipos eléctricos en función de la clasificación de áreas, puesta a tierra de las masas, conexiones equipotenciales y otras especificadas en los Reglamentos Electrotécnicos de Alta y Baja

tensión.

- Las superficies calientes tales como: tubos de escape de motores y turbinas, herramientas de golpeo, envolventes de equipos eléctricos, etc..., constituyen fuentes de ignición menos enérgicas que las anteriores. Sin embargo, en determinadas circunstancias, pueden también llegar a producir la ignición de mezclas inflamables. En este punto conviene señalar que la utilización de herramientas tipo "anti-chispa" no garantiza un mayor nivel de seguridad según se ha demostrado experimentalmente.

c) Instalaciones de detección y alarmas. Paradas de emergencia.

Existen en el mercado una amplísima variedad de equipos para la detección, tanto de gases inflamables como de los fenómenos asociados a la combustión (humos, calor, llamas).

La adecuada selección debe estar basada en la evaluación cuidadosa de las condiciones del entorno en que van a instalarse, el tipo de producto de que se trate y la sensibilidad requerida.

Precisamente este último aspecto es el que suele provocar mayores contratiempos, por cuanto a mayor sensibilidad del detector suele corresponder mayor frecuencia de falsas alarmas;

lo cual puede llevar a los operadores a desconfiar o incluso ignorar completamente el sistema de detección.

En los sistemas de parada de emergencia la instrumentación y el control juegan un papel clave en la operación segura de las modernas instalaciones petrolíferas y petroquímicas.

Los sistemas de parada de emergencia tienen la misión, en caso de emergencia, de asegurar la pronta detención de las operaciones en equipos, o secciones completas de la instalación.

Existen diversas maneras de llevar a cabo esta función básica, pero, en general, responden a uno, o combinación de varios, de los mecanismos siguientes:

- Interrupción de la fuente de energía.
- Aislamiento mecánico.
- Despresurización y vaciado.

En las instalaciones petrolíferas y petroquímicas se requiere proteger con sistemas de parada de emergencia, a todos los equipos cuya continuidad operacional, en caso de accidente, pueda contribuir desfavorablemente en la propagación y/o control de la emergencia.

Algunos ejemplos típicos son los siguientes:

- Equipos rotativos (compresores, turbinas, etc...).
- Equipos de llama abierta (hornos y calderas).
- Corrientes críticas de fluidos (oleoductos, etc..).
- Sistemas de llenado en cargaderos marítimos / terrestres.

Para la colocación de los sistemas de parada de emergencia, deben reunir unos requisitos básicos:

- Deben ser sistemas exclusivos, independientes de la instrumentación y control para operación normal del equipo o proceso.

- Todos los componentes del sistema deben ser construidos e instalados de forma que no resulten fácilmente afectados por incendios, explosiones, impactos o vibraciones. Al mismo tiempo deberán poder ser probados y mantenidos sin que sea necesario interrumpir el proceso productivo.

- En caso de fallo de la energía de activación de los componentes del sistema, estos deberán quedar en posición segura.

Cuando ello no sea factible deberá preverse una fuente alterna de suministro de energía.

- Cada uno de los componentes del sistema de parada de emergencia deberá estar bien identificado y señalizado con la función que cumple, así como protegido contra acciones accidentales.

- Cuando el sistema incluya instrumentos de medición, estos deberán preferiblemente ser registradores y no meramente indicadores.

d) **Instalaciones de Lucha Contra Incendios:**

Los sistemas de lucha contra incendios constituyen la última línea de defensa en el control de los daños que pueden producirse las instalaciones industriales.

Estos sistemas se pueden clasificar en:

- Sistemas fijos (sistemas de agua y espuma CO₂, derivados halogenados, etc.).
- Equipos móviles de gran potencia (camiones, motobombas portátiles, remolques cisternas, etc.).

- Equipos portátiles (extintores, monitores, mangueras, etc.).

Debemos indicar en primer lugar que, como norma general, no resulta conveniente la extinción de un incendio de un gas licuado por cuanto al continuar formándose la nube de vapor debido a la vaporización del líquido se presentará un riesgo probablemente mayor que la existencia del mismo incendio. Salvo que circunstancias particulares así lo aconsejen, deberá tenderse al control más que a la extinción del gas licuado.

En principio el agua no debe ser aplicada a derrames de gas licuado, pues solo serviría para incrementar el tamaño de la nube de vapor, si el derrame todavía no se ha incendiado, o para propagar el incendio si éste ya se ha producido.

El agua aplicada en forma de neblina para dispersar vapores, puede ser conveniente en determinadas circunstancias, por ejemplo cuando se quiere evitar que alcance una zona particularmente crítica.

De todos modos la utilización del agua para el enfriamiento de equipos y estructuras expuestas al incendio es de innegable utilidad en grandes instalaciones petrolíferas y petroquímicas que son al fin y al cabo focos constantes de posibles BLEVES, por ello vamos a ir analizando brevemente los agentes extintores

empezando por el agua.

Sistema de agua contra incendios:

a) Suministro y almacenamiento de agua:

El suministro del agua debe proceder preferiblemente de una fuente inagotable (mar, río). Cuando el suministro sea limitado se dispondrá de un almacenamiento que garantice una reserva para un mínimo de seis horas de utilización continua, a la máxima demanda de caudal prevista en la instalación. El principal factor limitante de la calidad del agua contra incendios, está en su uso para formación de espuma, por lo tanto se requiere agua libre de aditivos químicos o contaminantes. Asimismo libre de incrustaciones o adherencias que obstruyan los dispositivos de control o disparo.

b) Demanda de agua:

La demanda de agua contra incendios de una instalación, viene determinada por el consumo de agua requerido en la sección o unidad mas crítica de la instalación.

Para establecer el caudal de agua requerido en cada unidad o sección de una instalación, es necesario tomar en cuenta el consumo de agua de todos los dispositivos fijos de lucha contra

incendios instalados (hidrantes, monitores, sistemas de agua pulverizada, etc.).

Para las instalaciones de almacenamiento de productos petrolíferos y petroquímicos, la demanda de agua contra incendios requiere una consideración especial. En este tipo de instalaciones aún cuando se cumplan las distancias mínimas especificadas, resulta necesario la aplicación de agua en unidades adyacentes al foco del incendio. El criterio en este caso consiste en determinar el consumo de agua para enfriamiento y extinción con espuma del tanque más crítico adicionando además el agua para enfriamiento de tanques adyacentes.

Se considerarán como tanques adyacentes al supuesto incendiado que requiera enfriamiento, todos los incluidos total o parcialmente en un cilindro de eje vertical, común con el del tanque incendiado, de radio $2,5 R$ (siendo R el radio del tanque incendiado).

- c) Dispositivos de aplicación de agua contra incendios.

La proyección del agua sobre los equipos y estructuras de una instalación se realiza a partir de tomas en el sistema de distribución tales como: hidrantes, monitores fijos y agua pulverizada.

1.- Hidrantes:

Los hidrantes son tomas de agua provistas de acoples normalizados para la conexión de mangueras C.I.

La distribución de los hidrantes en la red debe realizarse de modo que cada punto del área protegida pueda ser alcanzado desde dos direcciones opuestas, al objeto de permitir la aplicación de agua independientemente de la dirección del viento.

2.- Monitores fijos:

Estos tienen la ventaja, frente a los hidrantes, de permitir una rápida aplicación de agua con un mínimo de atención por parte del personal.

En las instalaciones petrolíferas y petroquímicas los monitores no deben tener una capacidad inferior a 1.883 litros/min. a una presión de descarga de 7 Kg./cm², y su ubicación debe tener en cuenta el alcance del chorro y la dirección prevaleciente del viento. En general, los monitores deben instalarse a más de 15 m, de los equipos que protegen, debiendo estar preparados para su accionamiento remoto cuando ello no sea posible.

Sistemas de agua pulverizada:

Estos dispositivos consisten básicamente en un conjunto de tuberías, conectadas a través de una válvula de bloqueo a la red de distribución de agua, y dotadas del número suficiente de boquillas para la proyección del agua en forma pulverizada sobre los equipos o estructuras que se desea proteger. La instalación de estos dispositivos pretende alguno de los objetivos siguientes:

- Control del incendio en equipos de proceso.
- Protección de equipos frente a fuegos externos.
- Dilución de escapes de gas.

Sistemas de espuma contra incendios:

La aplicación de espuma de alta expansión a derrames no incendiados de LNG, ha probado ser un método eficaz para reducir el alcance de la nube de vapor formada por evaporación del líquido.

Sin embargo, experimentos llevados a cabo con otros gases licuados como el propano, dieron resultados totalmente opuestos incrementándose considerablemente el tamaño de la nube vapor.

Esta disparidad de resultados puede justificarse por la diferente densidad de los vapores en uno y otro caso.

En cuanto a la aplicación de espuma de alta expansión a derrames incendiados de LNG, la experiencia indica que la capa de espuma reduce considerablemente la evaporación del líquido producida por el calor de las llamas, reduciendo en consecuencia la magnitud del incendio que es así mantenido bajo control. Ensayos similares con otros gases licuados como Etileno y Propano, confirman este efecto de la espuma aunque en menor cuantía.

En las instalaciones petrolíferas y petroquímicas, las unidades o secciones típicamente protegidas con sistemas de espuma son:

- 1.- Tanques atmosféricos de almacenamiento.
- 2.- Cargadero de cisternas
- 3.- Terminales marítimas
- 4.- Estaciones de bombas
- 5.- Balsas separadoras.

1.- Tanques atmosféricos de almacenamiento:

En general se protegerán con sistemas fijos de espuma todos los tanques atmosféricos que almacenen líquidos inflamables, o líquidos combustibles a temperatura cercana a su punto de inflamación. Los tanques de diámetro menor de 10 metros no requieren normalmente protección con sistemas fijos.

Dos son los métodos para la aplicación de espuma en tanques atmosféricos: inyección superficial y subsuperficial.

2.- Cargaderos de cisternas:

Se protegerán con sistemas fijos de rociadores de espuma, los cargaderos de vagones y vehículos cisternas que manejen líquidos inflamables clase B y C. Los cargaderos de gases licuados inflamables se protegerán con sistemas fijos de agua pulverizada.

3.- Terminales marítimos:

Los terminales para la carga/descarga de líquidos inflamables o combustibles, donde atraquen barcos de más de 50.000 T, de peso muerto, deben protegerse con sistemas fijos de espuma (boquillas rociadoras, y/o monitores). Los puestos de carga donde se manejen únicamente gases licuados inflamables, se

protegerán con sistemas fijos de agua pulverizada.

4.- Estaciones de bombas:

Las estaciones principales de bombas que manejen líquidos inflamables clases B y C, o líquidos combustibles a temperatura próxima a la de inflamación, deben protegerse con sistemas fijos de rociadores de espuma.

5.- Balsas separadoras:

En las instalaciones donde no se disponga permanentemente de equipos móviles de gran potencia para aplicación de espuma, será necesario proteger con sistemas fijos de espuma aquellas balsas separadoras donde puede acumularse una cantidad significativa de líquidos inflamables o combustibles.

Sistema de polvo químico:

Es un agente de gran efectividad en el combate de incendios de gases licuados, debido a su actuación sobre la esencia misma del incendio, cual es la reacción en cadena de los radicales libres formados en el proceso de la combustión. De cualquier modo debemos recordar la no conveniencia de no extinguir el incendio de un gas licuado.

sistema de derivados halogenados:

Resultan aún más efectivos dada su actuación simultánea sobre la reacción en cadena y su efecto refrigerante. En la práctica su utilización en exteriores está limitada a pequeños derrames. Debemos señalar además que su utilización como agente extintor parece tener sus días contados, dada las imputaciones que sobre la destrucción de la capa de ozono, recaen sobre los compuestos fluorocarbonados en general.

Sistema de gas inerte:

Los gases inertes basan su actuación como agentes extintores en la dilución de la concentración mínima de oxígeno requerido para sustentar la combustión de un producto inflamable. Su utilización práctica se limita a recintos confinados y presentan como aspectos negativos su baja efectividad por unidad de peso y el riesgo de asfixia para el personal presente en el recinto donde se produce la descarga.

2.5.2.2.3.- Actuación sobre los mecanismos iniciadores.

En este apartado se incluyen técnicas desarrolladas recientemente a partir de la profundización en el conocimiento de los mecanismos iniciadores del fenómeno BLEVE.

Entre las técnicas de las que recientemente se tiene más información, aún siendo un campo en pleno proceso de investigación y desarrollo, mencionaremos las siguientes:

2.5.2.2.4.- Diseño de dispositivos de alivio de presión.

Como se ha dicho repetidamente, si bien las válvulas de seguridad que funcionan correctamente, no suelen originar BLEVE's tampoco los suelen evitar, aunque puedan, eso sí, retrasar el tiempo de ocurrencia e incluso al ir descargando en sucesivas aperturas, hace la BLEVE muy improbable por desalojamiento relativo del fluido.

Ahora bien, combinando los conocimientos sobre funcionamientos de las válvulas de alivio con las nuevas teorías sobre los líquidos sobrecalentados y las ebulliciones en masa, si que se puede evitar las BLEVE's mediante el rediseño de las válvulas de seguridad.

Ello sería teóricamente posible diseñando la válvula de

seguridad para que abra a una presión más baja que la correspondiente al punto de la curva de equilibrio cuya temperatura coincide con la de corte de la línea límite de sobrecalentamiento con el eje de temperaturas. (ver figura 1).

También los discos de ruptura pueden ser rediseñados para que cuando entren en funcionamiento no se produzcan inmediatamente después, caídas bruscas de presión (por ejemplo, disponiendo varios discos de ruptura, no uno sólo, que con distintas presiones de ruptura y capacidades de desalojo, eviten la caída súbita de la presión hasta la presión atmosférica.).

Aunque estos métodos de rediseño de válvulas de seguridad y discos de ruptura, no estén probados aún suficientemente, parece lógico pensar que en esta línea, por su coherencia teórica, se podrá avanzar bastante. Como ya se ha dicho anteriormente, cada líquido necesitará un dimensionado específico de sus válvulas de alivio y discos de ruptura.

2.5.2.2.5.-Introducción dentro de los recipientes de mallas que retardan la aparición de la BLEVE:

Aunque, por su novedad, todavía está en fase de experimentación, existe un sistema de prevención de la BLEVE consistente en colocar una malla metálica, formadas por láminas expandidas de una aleación de aluminio en forma de celdillas hexagonales, alrededor de la superficie interior del recipiente.

El efecto de dicha malla parece consistir en:

- a) **Distribuir**, en caso de incendio que afecte al recipiente, el calor por toda la masa del líquido, y del gas, con lo que evita recalentamientos locales en las zonas de la chapa en contacto con las llamas, previniendo que ésta se debilite, ello retrasa la aparición de las temidas fisuras que pueden ser las iniciadoras de la BLEVE.

- b) **Adicionalmente**, las láminas de aluminio producen una función de apaga-llamas y reflexión de las radiaciones que se generan en una combustión localizada dentro del recipiente (caso que se puede producir, por ejemplo, por el impacto de un proyectil que lo atraviese). De aquí resulta la utilización militar de este sistema en los tanques de combustibles de ingenios militares.

La introducción de este tipo de materiales presenta sin

embargo ciertas limitaciones, tales como:

- Su relativo alto coste (no menos de 25 Ptas/litro de capacidad a proteger).
- Pérdida del volumen real de un recipiente, en aproximadamente, el 2% de su capacidad.
- En el caso de cisternas de transportes, aumenta su peso muerto en unos 1.500 Kg. (que es lo que pesa, aproximadamente, para una cisterna de unos 40 m³).
- Ciertos problemas de polimerización, limpieza, falta de fluidez en productos con elevada viscosidad, posibles reacciones con ciertos productos químicos, etc.
- Hace más complicadas las reparaciones y revisiones de los recipientes que contienen la malla.

2.5.2.2.6.- Adicción al fluido de núcleos iniciadores de la ebullición:

Parece ser un campo que tiene algún futuro aunque, hasta ahora, que conozcamos, sólo ha dado buenos resultados la adicción al fluido a proteger de ciertos materiales gelificados o líquidos modificados para que se comporten como geles (partículas de hielo, alcoholes helados, etc).

En este caso dio buen resultado añadir pequeñas partículas (menores de $1 \mu\text{m}$) dispersadas homogéneamente en toda la masa del líquido. Ello parece generar unos nódulos de nucleación, en toda la masa del líquido, que impiden la nucleación espontánea y por tanto, las explosiones BLEVE.

Sin embargo el uso, también investigado, de partículas sólidas añadidas como núcleos iniciadores de la ebullición (tanto hidrofílicos) no ha dado resultados prácticos de control de la ebullición en masa.

2.6.- Las explosiones BLEVE en cisternas transportadas por carretera y ferrocarril.

2.6.1.- Accidente de los Alfaques (tarragona).

De igual modo que cuenta WALLS, con referencia a los Estados Unidos, es muy probable que en nuestro país hayan sucedido varias explosiones BLEVE en los últimos tiempos. Lo que ocurre es que seguramente no hemos tenido conciencia de ellos.

El término BLEVE, recordemos, fue acuñado en 1.957, pero el fenómeno habrá ocurrido siempre que se hayan dado circunstancias precisas para ello. Aunque hallamos tenido siniestros de este tipo los hemos ido denominando "explosiones" sin darnos cuenta de que, bajo ese nombre, se denominan fenómenos muy distintos para los que no teníamos definiciones más específicas.

Esto, aunque no sea mucho consuelo el saber que otros se han equipado, también ha sucedido en otros países europeos y en Estados Unidos antes de 1.957. Casi con toda seguridad han sucedido BLEVE's en Europa lo que sucede es que no se ha tenido conciencia de ellas.

Son muchos ya los siniestros que al ser investigados muestran que han sido producidos por BLEVE's. Estos accidentes han ocurrido, a veces, dentro de factorías y edificios (se ha informado sobre dos casos curiosos de BLEVE's sucedidas en USA

en 1.962 y 1.975 producidos en una caldera y en un calentador de agua) pero, sobre todo, de lo que más datos se tienen es de explosiones BLEVE ocurridas en el transporte de LPG (butano, propano, etc.) tanto por ferrocarril como por carretera.

Hasta 1.970, la NFPA había informado de 18 BLEVE's ocurridas a vagones y cisternas cargadas con LPG. Desde entonces para acá, hay unas de una docena de siniestros en USA considerados en su investigación posterior, como pertenecientes a este tipo.

Refiriendonos a nuestro país, diremos que no se ha informado de la existencia de ningún BLEVE, aunque seguramente ha habido más de uno, hasta que el inglés Harold Stinton (Jefe de la Brigada de Bomberos de la región inglesa de Hampshire) indicó mediante un artículo de revista británica Fire (Noviembre 1.979) que el accidente de los Alfaques (Tarragona) había podido ser debido a una explosión BLEVE.

A esta conclusión llegó tras visitar el área afectada después del accidente. Aunque en su artículo no aportaba datos concluyentes que probasen la veracidad del aserto si que hacía sugerencias muy significativas sobre el tema.

Posteriormente esta posibilidad fue analizada en reuniones conjuntas del Jefe de Seguridad de Butano, S.A. D. Federico de Salas con el Doctor Ingeniero Industrial D. José L. Mañas Lahoz.

La conclusión a la que llegaron es que, bastante probablemente, los efectos devastadores del accidente de los Alfaques muy bien pudieron ser debidos a una BLEVE.

Haciendo un análisis de los acontecimientos y revisando la documentación existente del accidente se podría asegurar que sucedió lo siguiente:

1°.- Hacia el mediodía del 11 de Julio de 1.978 se cargó la cisterna objeto del accidente con un peso neto de 23.470 Kg. de Propileno en la refinería de Tarragona (ENPETROL). Esto se pudo comprobar por el ticket de báscula de salida.

El máximo de carga autorizada para esta cisterna (con un coeficiente de llenado máximo para el propileno de 0,43 Kg/l. según marg. 211.251 del TPC) era de 19.350 Kg. (si partimos del volumen teórico, 45.000 l., de la cisterna) o de 19.099 Kg. (si partimos de su volumen medio, 44.416 l. sobre plano de construcción). En concreto, pues, llevaba más de 4.000 Kg. de sobrellenado.

2°.- Sobre las 12:30 horas abandona dicha refinería camino de Puerto Llano (Ciudad Real) sin haber vaciado previamente la sobrecarga.

3°.- Hacia las 14:30 horas y a la altura del Camping

"Los Alfaques" se produce una primera rotura de la cisterna, seguramente por sobrepresión debido al calentamiento natural por la acción del sol.

La existencia de sobrepresión antes de la rotura fue probada por análisis de la chapa de la cisterna efectuado por el Centro Español de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) que indicó que la chapa fue "estirada" pues se observó el fenómeno de estricción en el grosor de la misma.

Se produce entonces la primera explosión (la más pequeña de las dos que en poco tiempo oyeron los testigos presenciales). Según Harold Stinton hubo un lapso de tiempo entre las dos explosiones de unos 2 minutos.

Parece que primero se produjo una fisura a lo largo de una de las soldaduras de las chapas de la parte del cuello cónico-cilíndrico de la cisterna.

4°.- A continuación, parte del producto sale al exterior, por la fisura inicial posiblemente todavía sin arder.

Entonces este propileno inicialmente fugado (recordemos con una bajísima energía de ignición de sólo 0,13 mJ.) al entrar en contacto con cualquier fuente cálida o chispa (es suficiente con la sola existencia de la electricidad estática generada por el

movimiento del mismo camión) empieza a arder fuera del depósito aumentando todavía más la temperatura de la chapa, pensemos que era un mediodía soleado del mes de Julio.

Con ello, seguramente, se sobrepasó la línea límite de temperatura de sobrecalentamiento.

Si las hipótesis anteriores son correctas, y las distintas investigaciones realizadas y declaración de testigos no parecen contradecirlas, como lo demuestran los distintos datos que fueron saliendo a la luz, se produciría a continuación una evaporización instantánea del tipo "Flash" en el interior de la cisterna de unas 8 ó 12 Tn. de propileno.

Según las estimaciones y cálculos se debió entonces producir una presión no menor de 250 Kg/cm². Posiblemente se superaron los 300 Kg/cm². Recordemos que la presión de prueba para este tipo de cisternas es de 30 Kg/cm², que es sólo aproximadamente, un 10% de la estimada. Obviamente las chapas del depósito no estaban, aunque cumplan con la legislación vigente al respecto, preparadas para aguantar dichas sobrepresión. Se produjo entonces la segunda y más fuerte explosión, confirmando lo que manifestaron los testigos. Por último se extendió el fuego del gas incendiado que se esparció por el área como un efecto expansivo de la misma explosión.

5°.- Sin embargo, con ser importantes las razones apuntadas hasta ahora, quizás la prueba principal que nos refleja la gran posibilidad de la existencia de una BLEVE son los análisis de los efectos producidos al observar los restos del siniestro y el pensar que si no hubiera habido BLEVE las consecuencias hubiesen sido otras. La BLEVE tiene sus señas de identidad propias que no tienen otras explosiones.

En los alrededores del camping nos dejó su "tarjeta de visita". Analizando lo visto allí se podría decir que ni la inicial ruptura por reventamiento, por presión ni el posterior incendio, con o sin detonación, de las 23 toneladas de propileno pudieron producir esos efectos. Por supuesto que, como hemos dicho, esas dos cosas ocurrieron e incrementaron los efectos de la catástrofe pero es que, además, seguramente ocurrió una BLEVE.

Esto parece probarse si se observan los efectos físicos de la destrucción del entorno y las partes de la cisterna que fueron expulsadas. Estimamos que la sola ignición del propileno, aunque sea grande la cantidad quemada no produce cuando "arde el aire" estos efectos.

Si hubiera habido, como seguramente pueden pensar otros, sólo incendio seguido de detonación de la mezcla propileno-aire, sin BLEVE, hubiese la detonación, tumbado la tapia del camping al lado de dentro de este y no como se observó, parte de la tapia

hacia dentro y parte hacia fuera (hacia la carretera).

Ello nos prueba que, aunque la detonación se produjese, "sucedió algo más". Ese algo bien pudo ser la BLEVE.

Los hechos, si las hipótesis son correctas, se sucederían así:

a) La onda de la explosión BLEVE, o el choque de algunos de los trozos proyectados en los que se dividió la cisterna (probablemente el trozo central), tira hacia dentro del camping una parte de la valla.

b) Al producirse, a continuación de la BLEVE y por efecto de la misma, la dispersión y lanzamiento a distancia del propileno y su encendido "bola de fuego", se generan también presiones que aunque no sean tan altas como las producidas por la BLEVE, pues se originan "en el aire" y no en un recinto confinado, son más que suficientes para tirar muros de mampostería. Esta segunda explosión pudo ser una Deflagración (propagándose isobáricamente a velocidad subsónica) o una Detonación (con propagación no isobárica y velocidad supersónica).

En cualquiera de los dos casos se produce la segunda explosión dentro del camping que es donde está ya el propileno,

según se pudo ver posteriormente por los efectos de las zonas más quemadas que aparecieron, en general, mucho más afectadas que las áreas ajenas a este primer círculo de devastación.

Esta segunda explosión tira hacia fuera el otro trozo de la tapia.

Es sabido que la detonación destruye por la onda de choque (onda de presión). La detonación aplasta y arrasa pero las BLEVE's "hacen estallar y proyectan" produciendo el efecto de proyectil con lo que desplazan por los aires grandes masas. Más adelante analizaremos este importantísimo efecto.

También hubo incendio y eso, desgraciadamente, fue lo que produjo las muertes por quemaduras de la mayoría de las víctimas. Evidentemente, en el caso de los Alfaques, aunque no hubiese ocurrido una BLEVE, las muertes hubiesen sido muy importantes. Desde los puntos de vista humano, legal y social, el que las víctimas hayan sido debidas a la BLEVE o al incendio no tiene mucha importancia. Pero desde el punto de vista técnico y para la prevención de otros accidentes si la tiene.

Este incendio produjo la clásica "bola de fuego" con unas dimensiones que se aproximan mucho a las dadas por la fórmula de MARSHALL:

$$D = 55 \cdot \sqrt{M} \quad (39)$$

Aunque la fórmula del propileno es del tipo $C_n H_{2n}$, para una primera aproximación, si que la podemos aplicar.

Entonces : $D = 55 \times 23,470^{1/2} = 157$ m de diámetro de la bola de fuego teórica.

La "bola de fuego" real tuvo un diámetro de unos 180 m. lo cual prueba, indirectamente, que no es muy grande el error cometido en este cálculo.

Un área total de unos 300.000 m² (o sea un círculo de unos 600 m. de diámetro) fue afectada y otro círculo interno de casi 25.000 m² (unos 180 m. de diámetro) fue casi arrasado.

Analícemos para finalizar la proyección de grandes masas. Si sólo se hubiese producido el incendio y la detonación, con ser los efectos destructivos importantes y extensas las zonas quemadas, no hubiera habido tal proyección de los restos de la cisterna. Aunque algo se hubiera producido, pero no con la intensidad observada.

Los restos de la cisterna encontrados nos pueden dar una

idea del desastre que allí ocurrió.

El tractor de la cisterna de un peso aproximado de 6.500 Kg. fue encontrado a unos 175 m. del lugar.

Aparte de las ruedas (una de ellas apareció a unos 270 m. del lugar) y otras partes menos importantes, el depósito de la cisterna se dividió en tres trozos principales:

a) La tapa o fondo delantera y una de las chapas adyacentes, que aproximadamente pesaría unos 2.000 o 2.500 Kg., fue a parar a una distancia de unos 305 m. (Esta pieza tenía 1,5 m aprox.)

b) La parte central -zona del "cuello" de la cisterna- con también un peso aproximado de 2.000-2.500 Kg. Esa parte fue encontrada a unos 50 m. (piezas de unos 3.5 m. de largo).

c) El trozo mayor: parte central y zona trasera que tendría un peso de 4.500-5.000 Kg. y una longitud de unos 7 m. se encontró a unos 212 m.

Es decir, salieron por los aires grandisimas piezas, como proyectiles, (misiles). Esto es significativo de las explosiones BLEVE y no lo producen, con tal intensidad, ni los

incendios ni las detonaciones.

Otra versión de los acontecimientos, es la que realiza, - perfectamente argumentada- el profesor **Bartomeu Sigalés**, (octubre 1990) en la que demuestra que el accidente fue debido a una sobrepresión causada por la dilatación del Propileno y, la pérdida de la cámara de vapor, con lo que se alcanzó una presión superior a la carga de rotura del acero que constituía la cisterna.

2.7.- Las explosiones BLEVE en instalaciones terrestres.

2.7.1.- Accidente de San Juaníco en México.

A las 5:45 horas de la mañana del lunes 19 de noviembre de 1.984, una explosión producida en la Planta de Distribución de gases licuados de Petróleos Mejicanos en San Juan Ixhuatepec, fue registrada por el Departamento de Sismología de la Universidad de Méjico a 25 km. de distancia. De acuerdo con los datos registrados por el sismógrafo, otras ocho explosiones se sucedieron en las siguientes horas del día.

La instalación construida a partir de 1.962 en un valle despoblado al norte de la ciudad de Méjico, contaba con una capacidad de almacenamiento de 16.000 m³ repartidos en 6 esferas y 48 cilindros de diversos tamaños. Los productos almacenados, básicamente propano y butano, eran recibidos por gasoductos desde las instalaciones de producción ubicadas a varios cientos de Kilómetros. La distribución de tales productos a los consumidores se llevaba a cabo principalmente por camión cisterna. La instalación contaba además con una Planta Embotelladora de bombonas para consumo doméstico e industrial, así como con dos antorchas de quemado tipo horizontal.

Alrededor de la instalación había ido desarrollándose, con el transcurso del tiempo, un importante conglomerado de viviendas hasta alcanzar una cifra de aproximadamente 100.000 habitantes.

Algunas de tales viviendas se encontraban a menos de 100 metros del límite de la instalación.

Según los informes elaborados por diversas entidades que investigaron el siniestro, el accidente se inició a partir de una fuga de gas en algún lugar de la instalación no bien determinado. La nube de gas, empujada por el viento fue esparciéndose hasta encontrar un foco de ignición, probablemente una de las antorchas de suelo. La deflagración producida por la ignición de la nube de gas originó nuevos escapes e incendios en varios puntos de la instalación, afectando al área de almacenamiento. Esferas y cilindros horizontales se vieron pronto envueltos por las llamas, originándose una primera explosión (BLEVE) registrada por el sismógrafo a las 5:45 horas. A partir de este momento nuevas explosiones se fueron produciendo a medida que el incendio afectaba a los recipientes de gas licuado a presión.

Del total de siete empleados presentes en la instalación, cinco murieron y otros dos resultaron con graves quemaduras. Los daños materiales en los equipos fueron muy considerables quedando la instalación prácticamente inservible. Pero el auténtico horror se produjo fuera de la instalación, en las zonas habitadas aledañas, donde la lluvia de fuego y fragmentos producidos por la rotura de los recipientes crearon una situación dantesca.

El saldo total fue de más de 700 personas fallecidas y 7.000

heridas por quemaduras y politraumatismos. Las viviendas ubicadas dentro de un radio de 300 metros del área de almacenamiento quedaron calcinadas. Algunos fragmentos de considerable tamaño se encontraron a distancias de hasta 1.200 metros de su lugar original en la instalación.

2.7.2.- Accidente en la refinería de Feyzin, Francia.

El reventón de un gran recipiente de presión en Feyzin, Francia en 1966 fue uno de los peores incidentes en que se vio involucrado un gas licuado inflamable que jamás haya ocurrido. Ello fue causa de que muchas compañías revisaran sus normas para el almacenamiento y manejo de estos materiales. La descripción de éste accidente está basada en documento de **tecsa ibérica, s.a.**

Un operador tenía que drenar agua desde un recipiente esférico de almacenaje de 1.200 m³, que se encontraba casi lleno de propano figura 30. Abrió las válvulas A y B. Cuando unas trazas del producto mostraron que el drenaje estaba casi completo cerró la válvula A y la abrió un poco para completar el drenaje. No salió nada. Abrió la válvula A completamente. El tapón formado, presumiblemente hidrato, se liberó de repente y el operador y dos hombres más fueron rociados de líquido. Saltó el volante de la válvula A y no pudieron volver a colocarlo. La válvula B estaba helada y no se podía mover. El acceso allí era deficiente porque las válvulas de drenaje se encontraban justamente debajo del tanque, el cual se encontraba situado solo a 1,4 m sobre el terreno.

Se extendió una nube de vapor visible de 1 m de espesor y a lo largo de 150 m, incendiándose 25 minutos después de haberse

PROPANO

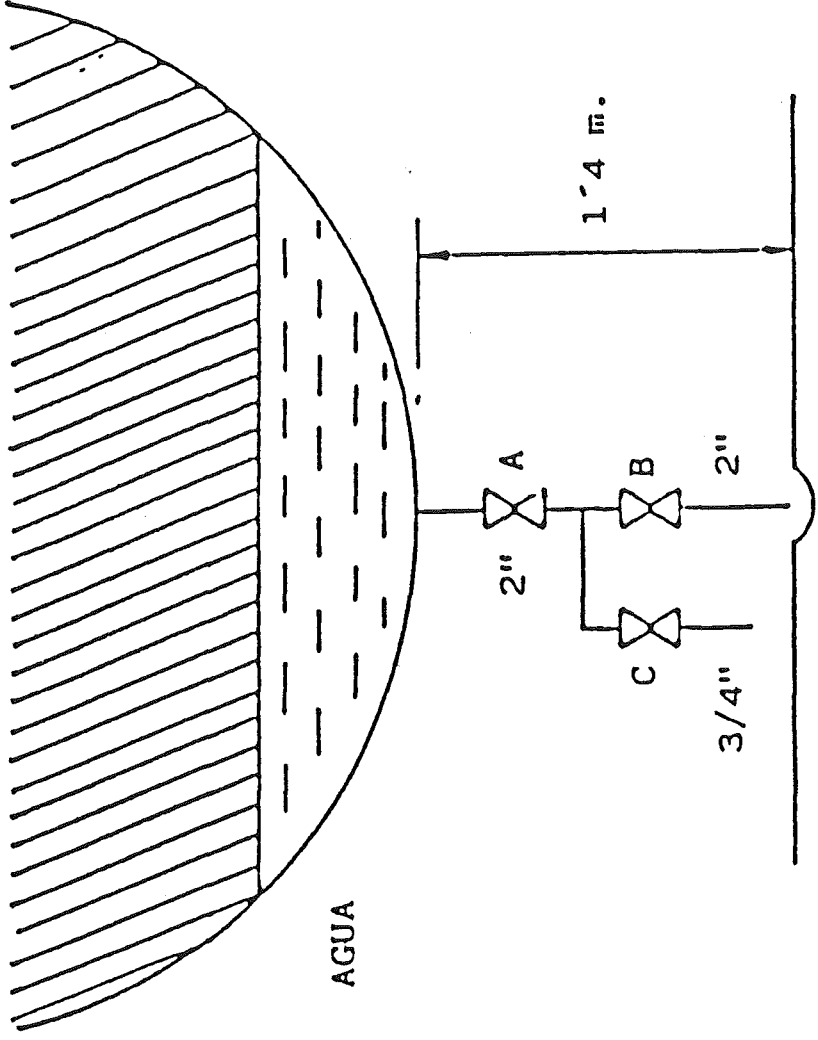


FIGURA 30

iniciado la fuga, por un automóvil que se había detenido en una carretera próxima. La carretera fue cerrada por la policía pero el conductor llegó desde un lateral de la misma.

El fuego retrocedió a la esfera que fue envuelta por llamas.

No hubo explosión. La esfera estaba dotada de pulverizadores de agua. Pero el sistema estaba diseñado para suministrar solamente la mitad de agua normalmente recomendada (8 litros/m² min.), y el suministro era inadecuado. Cuando la brigada contraincendio comenzó a utilizar sus mangueras el suministro a las esferas se quedó seco. Parece que los bomberos utilizaron la mayoría de agua disponible en enfriar las esferas circundantes con el fin de que el fuego no se expandiera, pensando que la válvula de seguridad protegería al recipiente del fuego.

El terreno de debajo de la esfera estaba nivelado de forma que cualquier propano que no se evaporaba quemaba de inmediato, se concentraba debajo del recipiente y se quemaba más tarde.

Noventa minutos más tarde de comenzado el fuego reventó la esfera. Diez de los doce bomberos dentro de los 50 m perecieron. Otros hombres a una distancia de 140 m fueron quemados seriamente por la ola de propano que salió sobre el muro. En total fueron 15-18 los muertos (hay discrepancias en los informes) y otros 80 resultaron heridos. La zona fue abandonada. Los restos esparcidos

por el aire rompieron las patas de otra esfera adyacente provocando su caída. Su válvula de alivio comenzó a despedir líquido lo que aumentó la magnitud del fuego y después de 45 minutos esta segunda esfera reventó.

En total fueron cinco las esferas y dos recipientes de presión los que reventaron y tres más fueron seriamente dañadas. El fuego se extendió a los tanques de fuel-oil y gasolina.

En un principio se pensó que las esferas habían reventado porque sus válvulas de alivio eran demasiado pequeñas.

Pero más tarde se comprobó que el metal en la parte superior de las mismas se reblandeció por el efecto del calor y perdió su resistencia. Por debajo del nivel del líquido el producto hirviente mantenía al metal frío.

Incidentes como éste en el que voló un recipiente debido a que la temperatura del metal era demasiado alta son conocidos como Explosiones de Vapor por la Expansión de un Líquido Hirviente o BLEVE.

2.8.- Explosiones BLEVE en el transporte marítimo.

2.8.1.- En buques que transportan gases licuados.

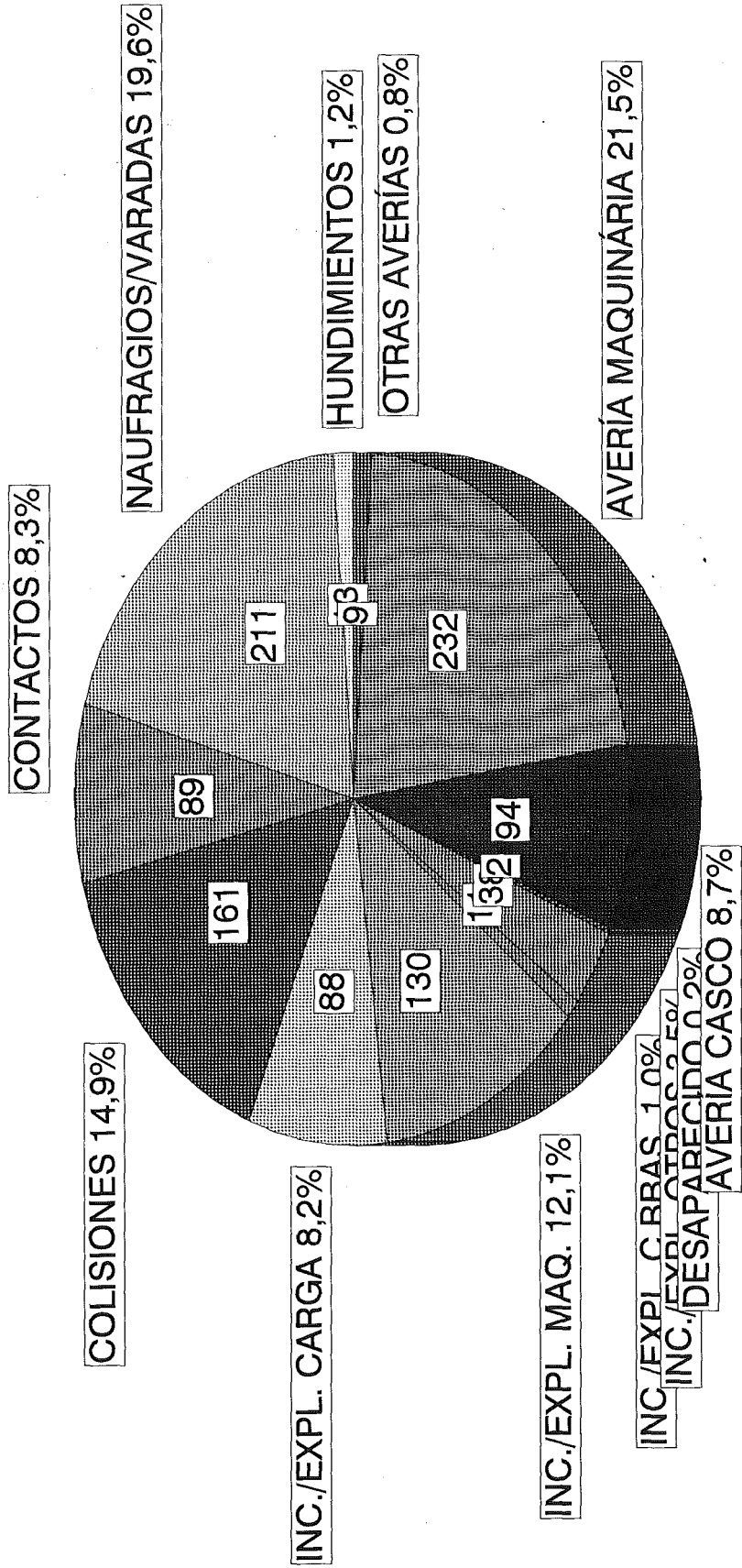
El transporte marítimo de gases licuados, es el tipo de transporte marítimo más joven que existe, pues data de 1934, y siendo la naturaleza de la carga del más alto riesgo, es el tipo de transporte marítimo más seguro en la actualidad, de acuerdo con la base de datos de la Organización Marítima Internacional (OMI).

Consultadas las bases de datos disponibles que recogen accidentes de todo tipo en el transporte de gases licuados, la única que incluye un accidente que podría ser considerado como BLEVE, es la base de datos Major Hazard Incident Data Service (MHIDAS), y lo describe como sigue:

el día 30/08/79, en la ciudad de Good Hope en el estado de Lousiana, USA, una barcaza de transporte de butano estaba siendo cargada en el río Missisipi, y un buque de carga colisionó contra ella, produciendo una bola de fuego de cientos de pies durante más de un minuto. Los incendios secundarios se tardaron más de doce horas para extinguirlos. En el accidente se produjeron 12 víctimas.

ANÁLISIS POR CATEG. ACCIDENTE BUQUES PETROLEROS Y GASEROS PERÍODO 1974/88

TABLA 3



FUENTE: IMO

2.8.2.- En calderas marinas.

2.8.2.1.- Explosión de la caldera del S/S

Kingswood's.

El S/S Kingwood's, era un buque de carga, propulsado por una máquina de vapor de triple expansión y una turbina de baja presión. El buque estaba dotado de dos calderas principales con superrecalentadores, y las siguientes características:

- cilíndrica multitubular.
- diámetro exterior = 3,66 m
- eslora = 3 m
- dos hornos de diámetro = 1 m
- presión de trabajo = 200 lb/in² (aproximadamente 14 bar).

La explosión de la caldera del S/S Kingswood's, ocurrió el día 3 de Junio de 1937, cuando estaba fondeado en Australia.

Las causas probables de la avería que permitieron la explosión, fue debido al fallo de la placa de tubos trasera, ayudado por un gran número de tubos en estado de desgaste por corrosión, y una probable sobrepresión. La energía de la explosión proyectó a la caldera, desde la cámara de caldera, a través de las bodegas n° 2 y 1, hasta el tanque pique de proa, a una distancia aproximadamente de 50 m. Durante su vuelo al tanque pique de proa, la caldera pasó a través de los mamparos estancos de las bodegas n°s 2 y 1, rompiéndolos, así como a las

tapas de las escotillas, y en la bodega n° 1 hizo un agujero en la chapa del forro a unos 30 cm de la línea de flotación.

En éste accidente no hubo afortunadamente ningún herido, lo que contrasta con la inmensa destrucción que la explosión produjo, y como sugirieron los expertos que atendieron posteriormente el accidente, "las leyes de conservación de la energía fueron violadas por el trabajo realizado por la caldera a su paso por el buque, parece que excede de la energía térmica de la caldera".

Del informe del accidente y sus efectos, se puede argumentar la posibilidad de una BLEVE.

2.8.2.2.- Explosión de la caldera del S/S

Rifleman.

El S/S Rifleman, era un remolcador propulsado por una máquina alternativa de vapor de triple expansión, con una caldera con las siguientes características:

- multitubular.
- dos hornos.
- longitud 3 m.
- ancho 2 m.
- alto 2.5 m.
- presión de trabajo 4 bar.

La caldera del S/S Rifleman, explotó el día 8 de Marzo de 1886, en la ensenada del puerto de Cardiff's, cuando estaba a la espera de que abriesen la puerta del dique oeste para remolcar a un buque.

La causa de la explosión, fue debida a el fallo de un stay de la cámara de combustión, además de un mal diseño de la caldera, operación y mantenimiento, así como, la deliberada anulación de las válvulas de seguridad.

Como consecuencia de la explosión la caldera fue propulsada al exterior del buque, aterrizando sobre el buque S/V Clotilda B, el cual se encontraba en el dique este, a una distancia de 230

230 m figura 31, y matando a un miembro de su tripulación.

Del S/S Rifleman, murieron como consecuencia de la explosión 5 miembros de la tripulación.

Al igual que en el caso precedente, también podríamos argumentar una explosión BLEVE.

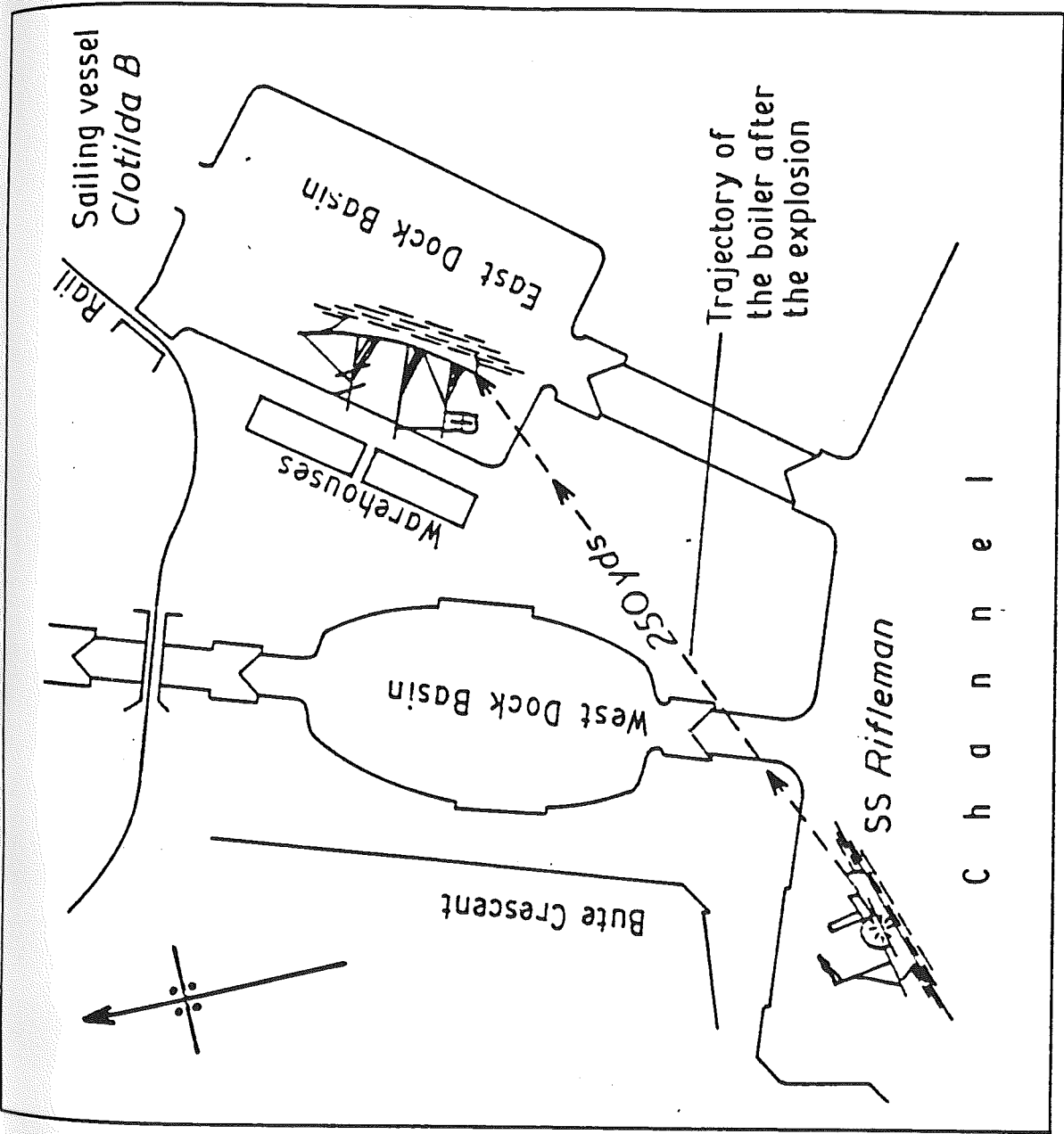


FIGURA 31

2.9.- Bases de datos sobre accidentes de BLEVE.

2.9.1.- IMO.

La Organización Marítima Intergubernamental tiene una base de datos sobre los accidentes marítimos que se han producido en los buques que transportan gases licuados. En ésta base de datos se indican todos los accidentes producidos desde el año 1974 hasta 1988 en cualquier zona del buque, y con las diversas causas que los provocaron.

La tabla n° 3, indica lo siguiente:
Buques mayores de 6.000 TRB.

-Durante el año 1988 sólo se produjeron dos importantes accidentes en buques de transporte de gases licuados.

-En el período de 15 años de la muestra, de los 31 accidentes ocurridos, sólo uno afectó a la zona de carga como consecuencia de la rotura de una válvula. El resto de los accidentes fueron debidos a: naufragios, varadas, colisiones y averías en la maquinaria.

-La tasa de accidentes de buques gaseros en el período de 15 años de la muestra es bastante menor 1,19, que la de los buques petroleros y quimiqueros 2,32, para el mismo período.

Buques menores de 6.000 TRB.

-La tasa de accidentes para el año 1988 fue la peor de los últimos diez años.

-La tasa de accidentes de 1,97, es bastante más alta que la de los buques petroleros y quimiqueros. Lo anterior es bastante indicativo en relación a los buques gaseros de más de 6.000 TRB. en los que la accidentabilidad es bastante menor que en ellos.

-La tasa de accidentabilidad de los buques gaseros de edad entre los 15 y 19 años y comprendido entre las 1.000 - 1999 y las 4.000 - 5.999 TRB. es bastante mayor que 1,97.

-Las averías en la maquinaria, naufragios y varadas, comprenden más de la mitad de los accidentes producidos.

-Un tercio de los gaseros comprendidos entre 1.000 - 1.999 TRB., sufrieron accidentes como consecuencia de avería producida en la maquinaria.

-Más de la mitad de los gaseros comprendidos entre 4.000 - 5.999 TRB. sufrieron accidente debido a naufragio, varada y avería en la maquinaria.

-Los buques de edades comprendida entre los 15 y 19 años, son los que dan una acentuada mayor siniestrabilidad, siendo las causas: hundimientos, naufragios, varadas y averías en la maquinaria.

2.9.2.- MHIDAS.

MHIDAS es el acrónimo de Major Hazards Incident Data Service, con ésta base de datos, se puede obtener datos como: lugar, fecha, producto accidentado, cantidad de producto interviniente, tipo de accidente, causas generales, causas específicas, fuente de ignición, muertos, heridos, duración del accidente, zona evacuada, y finalmente un pequeño resumen en el que se describe de forma sucinta el accidente.

En ésta base de datos se encuentra el único accidente de buque (en éste caso una barcaza), en el que probablemente se produjo una explosión del tipo BLEVE, record n° 893 del anexo n° 1.

2.9.3.- Lloyd's Register of Shipping.

El Lloyd's Register of Shipping como Sociedad de Clasificación, realiza lo que denomina lista de accidentes en general, en la que se suministran los siguientes datos: lugar, fecha, tipo de buque, carga que transportaba, y un brevísimo resumen del accidente, con las causas que lo originaron y la extensión del mismo, anexo n°2.

Lloyd's Register, también suministra unas estadísticas totales de los accidentes ocurridos en los buques LPG y LNG hasta el año 1984, así como, las producidas en las calderas de todos los tipos de buques, anexo n° 2.

2.9.4.- Facts.

Facts es una base de datos de todos los accidentes producidos en cualquier tipo de transporte, realizada por TNO de Holanda. Esta base de datos se puede encontrar los siguientes datos de cada incidente: lugar, fecha, muertos, heridos, y un breve resumen del escenario en el que se ha desarrollado el accidente, anexo 3.

2.9.5.- Sonata.

La base de datos Sonata, es de origen italiano, y da los resultados globales del análisis histórico de accidente en instalaciones de carga y descarga de LPG. Esta estadística se ha complementado con los datos de la base de datos Facts, anexo 4.

CAPÍTULO II

NOMENCLATURA

Símbolos:

- A: Coeficiente de la ecuación de Antoine.
- a: Constante de la ecuación de Berthelot.
- B: Coeficiente de la ecuación de Antoine.
- B: Coeficiente de la ecuación (11).
- b: Constante de la ecuación de Berthelot.
- c: Calor específico, kJ/kg K.
- d: Densidad, kg/m³.
- h: Entalpía específica, kJ/kg.
- J: Número de burbujas por unidad de volumen por unidad de tiempo que crecen por encima del tamaño crítico.
- K: Constante de Boltzmann.
- L: Altura, m.
- LNG: Gas Natural Licuado.
- LPG: Gas Licuado del Petróleo.
- m: Masa, kg.
- M: Peso molecular, kg/mol.
- n: Número de burbujas por unidad de volumen contenidas en x moléculas.
- N: Número de densidad del líquido.
- P: Presión, Pa.
- Q: Cantidad de calor latente liberado por el líquido instantáneamente.
- R: Constante universal de los gases = 8,314 J/mol K.
- r: Radio de la burbuja.
- S: Superficie de la burbuja.
- t: Tiempo, seg.
- T: Temperatura, K.
- V: Volumen m³.
- v: Volumen específico, m³/kg.
- W: Trabajo mínimo para hacer una burbuja.

Caracteres griegos:

- β : Número de moléculas de gas que golpea la superficie por unidad de tiempo.
- δ : Factor de corrección por el efecto de la presión de vapor.
- λ : Calor latente de vaporización, kJ/kg.
- μ^g : Potencial químico de la fase gaseosa.
- μ^l : " " " " " líquida.
- σ : Tensión superficial fase líquido-vapor, N/m.
- κ : Número de moléculas de gas.

Subíndices:

- G: Gas.
- l: Límite.
- L: Líquido.
- máx.: Máxima.
- sl: Límite de sobrecalentamiento.
- c: Crítica.
- V: Vapor.