

## ОЦЕНКА ВЗРЫВООПАСНОСТИ ПАРОГАЗОВОЙ СМЕСИ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

*С. Д. Лысюк, канд. техн. наук (ННИИОТ)*

*Виконано аналіз аварійних ситуацій за сценарієм «Вибух парогазової суміші у замкнутому об'ємі резервуара» у наземних нафтових і нафтопродуктових парках.*

Вероятность аварии на объектах хранения и переработки нефти и нефтепродуктов весьма высока. Большинство хранящихся и применяемых в производстве веществ обладает пожаро- и взрывоопасными свойствами. Организация безопасной работы на таких предприятиях основана на знании опасных свойств сырья, промежуточных и конечных продуктов производства, на исключении контакта работающих с этими веществами и на проведении комплекса мероприятий, предотвращающих отравления, загорания, пожары и взрывы. Принятие необходимых и эффективных управленческих решений, направленных на разработку мероприятий по предотвращению аварийных ситуаций, обосновывается результатами анализа риска аварий наиболее опасных мест в технологических системах объектов.

При оценке масштабов возможных техногенных опасностей на рассматриваемых в данной статье объектах – емкостях резервуарного парка, выделяется ряд основных сценариев развития аварий. Среди них наиболее опасные – полное разрушение, в частности, наземного резервуара с нефтью или нефтепродуктами (в том числе с перехлестом через обвалование) с последующим распространением облака паров нефти и нефтепродуктов, их воспламенением, взрывом, пожаром пролива и т.п. Наиболее вероятные – частичное разрушение насосного агрегата, локальные утечки из технологического оборудования, трубопроводов. При развитии аварий по этим сценариям возможны воспламенение нефти (нефтепродуктов) и пожар пролива.

Наряду с рассмотренными сценариями возможно наступление взрыва, обусловленного образованием взрывоопасной парогазовой смеси в замкнутом объеме резервуара и появлением источника воспламенения. Вероятность образования взрывоопасной парогазовой смеси определяется степенью заполнения резервуара и показателями пожаро- и взрывоопасности согласно ГОСТ 12.1.017-80 (температуры вспышки, воспламенения, самовоспламенения, пределы воспламенения), формирующими частные факторы взрывоопасности нефти и нефтепродуктов.

В качестве источника воспламенения вклад в аварийную ситуацию могут внести атмосферное электричество (молния, грозовые разряды), разряд статического электричества, тлеющее и открытое пламя и др. [1, 2].

Автором выполнен анализ аварийных ситуаций по сценарию «Взрыв парогазовой смеси в замкнутом объеме резервуара» в наземных товарно-

сырьевых парках с нефтью и нефтепродуктами. Условия хранения нефти и продуктов ее переработки одинаковы. Хранящийся продукт налит в резервуар объемом  $V = 5000 \text{ м}^3$  с коэффициентом заполнения  $K = 0,7$ , что составляет  $3500 \text{ м}^3$ . При этом оставшиеся  $0,3V$  заняты  $1500 \text{ м}^3$  паровоздушной смеси (смеси углеводородов с воздухом).

Выполним оценку взрывоопасности паровоздушной смеси в замкнутом объеме емкостей, заполненных нефтью.

Взрывоопасная ситуация по рассматриваемому сценарию реализуется при условии, что концентрация паров углеводородов в воздухе резервуара находится в пределах  $1,5 \dots 11,5 \%$  (по объему). Здесь  $1,5$  и  $11,5$  – граничные значения нижнего (НП) и верхнего (ВП) пределов.

Считается, что опасность взрыва паровоздушной смеси возникает при содержании кислорода в воздухе резервуара свыше  $11\%$  (по объему) [3].

Рассчитаем параметры, характерные для граничных аварийных ситуаций, реализация которых возможна при НП и ВП концентрации паров углеводородов.

Объем, занятый парами нефти при НП, равном  $1,5\%$ , составляет:

$$V_{\text{н}} = 1500 \cdot 1,5 / 100 = 22,5 \text{ м}^3 = 22500 \text{ л.}$$

Массу паров нефти для НП вычислим, используя уравнение газового состояния:

$$P_{\text{н}} = \frac{m_{\text{н}} RT}{M_{\text{н}} V_{\text{н}}}, \quad (1)$$

где  $P_{\text{н}}$  – давление паров нефти;  $m_{\text{н}}$  – масса паров нефти;  $M_{\text{н}}$  – молярная масса нефти;  $R$  – газовая постоянная;  $T$  – абсолютная температура;  $V_{\text{н}}$  – объем, занимаемый парами нефти при конкретном концентрационном пределе. Дальнейшие расчеты выполнены для условий температуры окружающей среды  $+ 38^\circ\text{C}$ .

Масса паров нефти, найденная из выражения (1), составит

$$m_{\text{н}} = 1,036 \cdot 200 \cdot 22,5 \cdot 10^3 / 0,082 \cdot 311 = 182,8 \text{ кг.}$$

Энергию сгорания нефти в воздухе вычисляем согласно выражению

$$Q_{\text{н}} = q_{\text{н}} m_{\text{н}}, \quad (2)$$

где  $q_{\text{н}}$  – удельная теплота сгорания нефти.

Отсюда

$$Q_{\text{н}} = 44 \cdot 182,8 = 8043,6 \text{ МДж.}$$

Тропиловый эквивалент для нефти определяется согласно выражению

$$m_{\text{т}} = \frac{Q_{\text{н}}}{q_{\text{т}}}, \quad (3)$$

где  $q_{\text{т}}$  – удельная теплота сгорания тротила. Величина тротилового эквивалента составляет

$$m_T = 8043,6 / 15 = 536,2 \text{ кг.}$$

Вычислим величину избыточного давления продуктов взрыва (ПВ) паровоздушной смеси в резервуаре. Принимаем, что вся внутренняя энергия ПВ без термодинамических потерь расходуется на совершение работы. Тогда, согласно выражению [4]

$$E = \frac{P_{\text{ПВ}} \cdot V_{\text{ПВ}}}{k - 1}, \quad (4)$$

имеем

$$P_{\text{ПВ}} = \frac{E(k - 1)}{V_{\text{ПВ}}}, \quad (5)$$

где  $P_{\text{ПВ}}$  – давление ПВ, кПа;  $E = Q$  – внутренняя энергия ПВ, Дж;  $k$  – показатель изэнтропы (в случае трехатомных молекул  $k = 1,20$ );  $V_{\text{ПВ}}$  – объем ПВ, м<sup>3</sup>.

Тогда для НП = 1,5% согласно (5) имеем:

$$P_{\text{ПВн}} = \frac{E(k - 1)}{V_{\text{ПВн}}} = \frac{8043,6 \cdot 10^6 (1,20 - 1)}{1500} = 1,07 \cdot 10^3 \text{ кПа.}$$

Вычисляем параметры, характерные для ВП = 11,5%. Объем, занятый парами нефти, составляет

$$V_n = 1500 \cdot 11,5 / 100 = 172,5 \text{ м}^3 = 172500 \text{ л.}$$

Масса паров нефти для ВП находится из выражения (1):

$$m_n = 1,036 \cdot 200 \cdot 172,5 \cdot 10^3 / 0,082 \cdot 311 = 1401,54 \text{ кг.}$$

Энергия сгорания нефти в воздухе для ВП вычисляется согласно выражению (2). Она составит

$$Q_n = 44 \cdot 1401,54 = 61667,7 \text{ МДж.}$$

Тротиловый эквивалент нефти для ВП согласно выражению (3) составит

$$m_T = 61667,7 / 15 = 4111 \text{ кг.}$$

Согласно выражению (5) для ВП вычисляем величину избыточного давления ПВ в резервуаре:

$$P_{\text{ПВн}} = \frac{E(k - 1)}{V_{\text{ПВн}}} = \frac{61667,7 \cdot 10^6 (1,20 - 1)}{1500} = 8,2 \cdot 10^3 \text{ кПа.}$$

В случае хранения бензина взрывоопасная ситуация по рассматриваемому сценарию реализуется при условии, что концентрация паров углеводородов в воздухе резервуара находится в пределах 0,7–5,4% (по объему). Здесь 0,7 и 5,4 – значения соответственно НП и ВП.

Вычислим объем паров бензина при НП 0,7%:

$$V_6 = 1500 \cdot 0,7/100 = 10,5 \text{ м}^3 = 10500 \text{ л.}$$

Масса паров бензина для НП находится из выражения (1):

$$m_6 = 0,39 \cdot 95,3 \cdot 10,5 \cdot 10^3 / 0,082 \cdot 311 = 15,3 \text{ кг.}$$

Энергия сгорания бензина в воздухе для НП вычисляется согласно выражению (2):

$$Q_6 = 15,3 \cdot 44 = 673,3 \text{ МДж.}$$

Троtilовый эквивалент бензина для НП согласно выражению (3) составит:

$$m_T = 673,3/15 = 44,88.$$

Развиваемое при взрыве давление вычисляем для НП по выражению (5):

$$P_{\text{ПВ6}} = \frac{E(k-1)}{V_{\text{ПВ6}}} = \frac{673,3 \cdot 10^6 (1,20 - 1)}{1500} = 0,09 \cdot 10^3 \text{ кПа.}$$

Объем паров бензина при ВП 5,4%

$$V_6 = 1500 \cdot 5,4/100 = 81 \text{ м}^3 = 81000 \text{ л.}$$

Масса паров бензина для ВП находится из выражения (1):

$$m_6 = 0,39 \cdot 95,3 \cdot 81 \cdot 10^3 / 0,082 \cdot 311 = 118 \text{ кг.}$$

Энергию сгорания бензина в воздухе для ВП вычисляем согласно (2):

$$Q_6 = 118 \cdot 44 = 5194 \text{ МДж.}$$

Троtilовый эквивалент определим по выражению (3) для ВП:

$$m_T = 5194/15 = 346,3 \text{ кг.}$$

Развиваемое при взрыве давление вычисляем для ВП по выражению (5):

$$P_{\text{ПВ6}} = \frac{E(k-1)}{V_{\text{ПВ6}}} = \frac{5194 \cdot 10^6 (1,20 - 1)}{1500} = 0,69 \cdot 10^3 \text{ кПа.}$$

При хранении мазута состав взрывчатой газовой смеси в воздухе резервуара такой: сероводород ( $\text{H}_2\text{S}$ ), пропан ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), метан ( $\text{CH}_4$ ). Взрывоопасная ситуация по рассматриваемому сценарию реализуется при условии, что концентрация газов в воздухе резервуара составит: для  $\text{H}_2\text{S}$  в пределах 4,3...45,5% (по объему); для  $\text{C}_3\text{H}_8$  НП – 2,37%, ВП – 9,5%; для метана НП – 5%, ВП – 15%.

Произведем расчет параметров для пропана. Объем пропана при НП 2,37%

$$V_{\text{П}} = 1500 \cdot 2,37/100 = 35,55 \text{ м}^3 = 35550 \text{ л.}$$

Масса пропана для НП, вычисленная из выражения

$$m_{\text{п}} = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{м}}} M_{\text{п}}, \quad (6)$$

составит

$$m_{\text{п}} = \frac{35550}{22,414} \cdot 44 = 69,8 \text{ кг.}$$

Энергия сгорания пропана в воздухе для НП вычисляется по формуле (2), откуда

$$Q_{\text{п}} = 50 \cdot 69,8 = 3490 \text{ МДж.}$$

Тротиловый эквивалент пропана для НП согласно выражению (3) составит:

$$m_{\text{т}} = 3490/15 = 232,7 \text{ кг.}$$

Развиваемое при взрыве давление вычисляем по выражению (5):

$$P_{\text{пвп}} = \frac{E(k-1)}{V_{\text{пвп}}} = \frac{3940 \cdot 10^6 (1,20 - 1)}{1500} = 0,47 \cdot 10^3 \text{ кПа.}$$

Объем, занятый пропаном при ВП 9,5%,

$$V_{\text{п}} = 1500 \cdot 9,5/100 = 142,5 \text{ м}^3 = 142500 \text{ л.}$$

Масса пропана для ВП, вычисленная из выражения (6), составит:

$$m_{\text{п}} = \frac{142500}{22,414} \cdot 44 = 279,7 \text{ кг.}$$

Энергию сгорания пропана в воздухе для ВП вычисляем по формуле (2):

$$Q_{\text{п}} = 50 \cdot 279,7 = 13985 \text{ МДж.}$$

Тротиловый эквивалент для ВП согласно выражению (3) составит:

$$m_{\text{т}} = 13985/15 = 932,3 \text{ кг.}$$

Развиваемое при взрыве давление для ВП вычисляем по выражению (5):

$$P_{\text{пвп}} = \frac{E(k-1)}{V_{\text{пвп}}} = \frac{13985 \cdot 10^6 (1,20 - 1)}{1500} = 1,87 \cdot 10^3 \text{ кПа.}$$

Произведем расчет параметров для сероводорода. Объем, занятый сероводородом, для НП = 4,3% составляет:

$$V_{\text{с}} = 1500 \cdot 4,3/100 = 64,5 \text{ м}^3 = 64500 \text{ л.}$$

Масса сероводорода, вычисленная из выражения (6), составит:

$$m_{\text{с}} = \frac{64500}{22,414} \cdot 34 = 97,8 \text{ кг.}$$

Энергия сгорания сероводорода в воздухе для НП вычисляется по формуле (2), откуда

$$Q_c = 7,2 \cdot 97,8 = 704,45 \text{ МДж.}$$

Тропиловый эквивалент для НП согласно выражению (3) составит:

$$m_T = 704,45/15 = 46,96 \text{ кг.}$$

Развиваемое при взрыве давление для НП вычисляем по выражению (5):

$$P_{\text{ПВс}} = \frac{E(k-1)}{V_{\text{ПВс}}} = \frac{704,45 \cdot 10^6 (1,20 - 1)}{1500} = 0,094 \cdot 10^3 \text{ кПа.}$$

Объем, занятый сероводородом при ВП 45,5%,

$$V_c = 1500 \cdot 45,5/100 = 682,5 \text{ м}^3 = 682500 \text{ л.}$$

Масса сероводорода для ВП, вычисленная из выражения (6),

$$m_c = \frac{682500}{22,414} \cdot 34 = 1035,29 \text{ кг.}$$

Энергию сгорания сероводорода в воздухе для ВП вычислим по формуле (2):

$$Q_c = 7,2 \cdot 1035,29 = 7454,09 \text{ МДж.}$$

Тропиловый эквивалент сероводорода для ВП согласно выражению (3) составит

$$m_T = 7454,09 / 15 = 496,94 \text{ кг.}$$

Развиваемое при взрыве давление вычисляем для ВП по выражению (5):

$$P_{\text{ПВс}} = \frac{E(k-1)}{V_{\text{ПВс}}} = \frac{7454,09 \cdot 10^6 (1,20 - 1)}{1500} = 0,99 \cdot 10^3 \text{ кПа.}$$

Произведем расчет параметров по метану ( $\text{CH}_4$ ). Объем, занятый метаном при НП 5%

$$V_M = 1500 \cdot 5/100 = 75 \text{ м}^3 = 75000 \text{ л.}$$

Масса метана, вычисленная из выражения (6), составит

$$m_M = \frac{75000}{22,414} \cdot 16 = 53,5.$$

Энергия сгорания метана в воздухе для НП вычисляется по формуле (2):

$$Q_M = 55,4 \cdot 53,5 = 2963,9 \text{ МДж.}$$

Тропиловый эквивалент метана для НП согласно выражению (3) составит

$$m_T = 2963,9/15 = 197,59 \text{ кг.}$$

Развиваемое при взрыве давление ПВ для НП вычисляем по выражению (5):

$$P_{\text{ПВМ}} = \frac{E(k-1)}{V_{\text{ПВМ}}} = \frac{2963,9 \cdot 10^6 (1,20 - 1)}{1500} = 0,39 \cdot 10^3 \text{ кПа.}$$

Объем, занятый метаном, для ВП = 15% составит

$$V_{\text{М}} = 1500 \cdot 15/100 = 225 \text{ м}^3 = 225000 \text{ л.}$$

Масса метана для ВП, вычисленная из выражения (6), составит:

$$m_{\text{М}} = \frac{225000}{22,414} \cdot 16 = 160,6.$$

Энергия сгорания метана в воздухе для ВП вычисляется по формуле (2):

$$Q_{\text{М}} = 55,4 \cdot 160,6 = 8897,24 \text{ МДж.}$$

Тропиловый эквивалент метана для ВП согласно выражению (3) составит

$$m_{\text{Т}} = 8897,24/15 = 593 \text{ кг.}$$

Развиваемое при взрыве давление для ВП вычисляем по выражению (5):

$$P_{\text{ПВМ}} = \frac{E(k-1)}{V_{\text{ПВМ}}} = \frac{8897,24 \cdot 10^6 (1,20 - 1)}{1500} = 1,19 \cdot 10^3 \text{ кПа.}$$

Взрывоопасная ситуация по рассматриваемому сценарию в случае хранения дизельного топлива реализуется при условии, что концентрация паров углеводородов в воздухе резервуара будет не меньше предельных 0,5...0,65% по объему. Объем, занятый парами дизельного топлива для НП = 0,5%, составляет:

$$V_{\text{д}} = 1500 \cdot 0,5/100 = 7,5 \text{ м}^3 = 7500 \text{ л.}$$

Масса паров дизельного топлива для НП находится из выражения (1) и составит

$$m_{\text{д}} = 0,0059 \cdot 172,3 \cdot 7,5 \cdot 10^3 / 0,082 \cdot 311 = 0,3 \text{ кг.}$$

Энергия сгорания дизельного топлива  $Q_{\text{д}}$  в воздухе для НП вычисляется согласно выражению (2):

$$Q_{\text{д}} = 0,3 \cdot 44 = 13 \text{ МДж.}$$

Тропиловый эквивалент дизельного топлива для НП согласно выражению (3) составит

$$m_{\text{Т}} = 13/15 = 0,87 \text{ кг.}$$

Развиваемое при взрыве давление вычисляется для НП по выражению (5):

$$P_{\text{ПВД}} = \frac{E(k-1)}{V_{\text{ПВД}}} = \frac{13 \cdot 10^6 (1,20 - 1)}{1500} = 1,7 \text{ кПа.}$$

Объем, занятый парами дизельного топлива при НП 0,65%,

$$V_{\text{д}} = 1500 \cdot 0,65/100 = 9,75 \text{ м}^3 = 9750 \text{ л.}$$

Масса паров дизельного топлива для НП определяется из выражения (1)

$$m_{\text{д}} = P_{\text{д}} \cdot M_{\text{д}} \cdot V/RT$$

и составляет

$$m_{\text{д}} = 0,0059 \cdot 172,3 \cdot 9,75 \cdot 10^3 / 0,082 \cdot 311 = 0,39 \text{ кг.}$$

Энергия сгорания дизельного топлива в воздухе для НП вычисляется согласно выражению (2)

$$Q_{\text{д}} = 0,39 \cdot 44 = 17,2 \text{ МДж.}$$

Тротиловый эквивалент для НП согласно выражению (3) составит

$$m_{\text{т}} = 17,2/15 = 1,15.$$

Развиваемое при взрыве давление вычисляем для НП по выражению (5):

$$P_{\text{ПВД}} = \frac{E(k-1)}{V_{\text{ПВД}}} = \frac{17,2 \cdot 10^6 (1,20 - 1)}{1500} = 2,29 \text{ кПа.}$$

При минимальных предельных концентрациях паров дизельного топлива 0,5–0,65% в случае аварии по рассматриваемому сценарию возможно развитие давления 1,7...2,29 кПа.

Результаты анализа возможных аварийных ситуаций по сценарию «Взрыв парогазовой смеси в замкнутом объеме резервуара» в наземных товарно-сырьевых парках с нефтью и нефтепродуктами представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики паро/газовоздушной смеси в резервуаре для различных нефтепродуктов

Топливо	Характеристики паро/газовоздушной смеси в резервуаре объемом 5000 м <sup>3</sup> при k = 0,7							
	Концентрационные пределы		Тротиловый эквивалент		Теплота взрыва Q, МДж		Избыточное давление, кПа	
	НП	ВП	НП	ВП	НП	ВП	НП	ВП
Нефть	1,5	11,5	536,2	4111	8043,6	61667,7	1,07·10 <sup>3</sup>	8,2·10 <sup>3</sup>
Бензин	0,7	5,4	44,88	346,3	673,3	5194	0,09·10 <sup>3</sup>	0,69·10 <sup>3</sup>
Дизельное топливо	0,5	0,65	0,87	1,15	13	17,2	1,7–2,29	
Мазут								
Пропан	2,37	9,5	232,7	932,3	3490	13985	0,47·10 <sup>3</sup>	1,87·10 <sup>3</sup>



Сероводород	4,3	45,5	46,96	496,9	704,45	7454,09	$0,094 \cdot 10^3$	$0,99 \cdot 10^3$
Метан	5	15	197,59	593	2963,9	8897,24	$0,39 \cdot 10^3$	$1,19 \cdot 10^3$

Одним из факторов, способных инициировать взрыв паров нефтяных топлив, является разряд статического электричества с минимальной энергией искры 5–6 мДж [3]. Такие взрывы чаще всего наблюдаются при окончании заполнения цистерн или резервуаров топливом, когда образуется достаточно большой заряд статического электричества, а воздушное пространство емкости заполнено взрывоопасной смесью паров топлива. Отметим, что способность к образованию статического электричества во время перекачивания у различных сортов топлив и их компонентов не одинакова. Это объясняется электрическими свойствами нефтепродуктов, особенно удельной электропроводностью. Последняя является тем показателем качества топлива, по которому контролируют его склонность к образованию статического электричества (табл. 2).

Таблица 2. Скорость образования заряда в топливах

Топливо	Число разрядов статического электричества за 10 минут перекачки
Толуол и ксилол	14...50
Авиа-и автобензины	41...59
Керосин неочищенный	7...82
Реактивное топливо	10...140
Дизельное топливо	5...420

Электризация топлива имеет место не только при его перекачке, но и при прохождении через фильтры, разбрызгивании во время налива (особенно когда струя падает с высоты), при прохождении через другие жидкости (например, воду), смешивании с воздухом, водой, механическими примесями. Электризация топлива может происходить даже в его спокойном состоянии, когда из топлива осаждаются твердые частицы (окалина, механические примеси), вода или когда через него пропускают газы (легкие углеводороды), воздух. Электризация топлива возрастает с увеличением скорости и длительности перекачки, с повышением содержания механических примесей и уменьшается с возрастанием влажности и температуры воздуха.

Для предупреждения взрыва и пожара вследствие электризации необходимо;

тщательно заземлять все перекачивающие средства, трубопроводы, напорные и приемные баки и резервуары, фильтры и др.;

не допускать налива топлива падающей струей и разбрызгивания или распыления топлива;

не допускать перемешивания топлива с воздухом, паром или газом и механическими примесями; избегать взмучивания механических примесей со дна цистерны; не допускать попадания воздуха в топливо при закачке в резервуар;

заполнять резервуар с минимальной скоростью; при наливе топлива в автомобильные и железнодорожные цистерны наполняющая труба должна достигать днища цистерны, и пока нижний конец трубы не погрузится в топливо, скорость заполнения цистерны топливом должна быть минимальной; при наличии в резервуарах поплавков заземлять их на стенку резервуара при помощи цепочек или гибкого проводника; соблюдать осторожность, когда имеется подтоварная вода; не перекачивать водонефтяные смеси и не вытеснять топливо в трубопроводе водой; применять антистатические присадки.

1. *Роздин И. А., Хабарова Е. И.* Оценка риска аварий на предприятиях по хранению светлых нефтепродуктов методом построения деревьев опасности // *Безопасность труда в промышленности.* – 2000. – № 10. – С. 20–23.

2. *Пчельников А. В., Гражданкин А. И., Кручинина И. А. и др.* Оценка риска аварий на объектах хранения и перевалки нефти и нефтепродуктов // *Безопасность труда в промышленности.* – 2004. – № 6. – С. 33–37.

3. *Папок К. К., Рагозин Н. А.* Словарь по топливам, маслам, смазкам, присадкам и специальным жидкостям (химмотологический словарь). – М.: Химия, 1975. – 392 с.

4. *Станюкович К. П.* Неустановившиеся движения сплошной среды. – М.: Наука, 1971. – 854 с.