

УДК 536.468 : 614.841

Образование опасных факторов пожара на объектах нефтегазового комплекса при использовании горючей среды на основе тетрахлорметана

The dangerous fire factors Formation on objects of an oil and gas complex when using the combustible environment based on tetrachlormethane

А.В. Калач²,
д-р хим. наук, профессор,
Е.В. Калач²,
канд. техн. наук, доцент,
А.М. Черепухин¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет» (ВГТУ)

²Воронежский институт – филиал ФГБОУ ВО Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России

A.V. Kalach²
Holder of an Advanced
Doctorate in Chemical Sciences,
Full professor

E.V. Kalach²
Ph.D. of Engineering Sciences,
Docent,

A.M. Cherepakhin¹
¹Federal state-funded educational institution of the higher education "Voronezh state technical university" (VSTU)

²The Voronezh Institute – the affiliate of Ivanovo fire and Rescue Academy of State Firefighting Service of EMERCOM of Russia

Аннотация:

Рассмотрены вопросы совершенствования методики расчета пожарной опасности горючих смесей на основе тетрахлорметана, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса. Авторами установлен механизм образования опасных факторов пожара при использовании смешанной горючей среды на объектах нефтегазового комплекса, найдены выражения и выполнена аппроксимация пожарной опасности (с точностью равномерно лучше 1,5 %) посредством элементарных функций.

Ключевые слова: опасные факторы пожара, пожарная опасность, пожарный риск, тетрахлорметан, растворители

Abstract:

Questions of improvement of a method of calculation of fire hazard of the gas mixtures based on tetrachlormethane addressing on objects of an oil and gas complex are considered. Authors installed the mechanism of formation of dangerous factors of the fire when using of the mixed combustible environment on objects of an oil and gas complex, expressions are found and approximation of fire hazard (with an accuracy evenly best of all than 1.5%) by means of elementary functions is executed.

Key words: fire dangerous factors, fire hazard, fire risk, tetrachlormethane, solvents.

Предприятия нефтегазовой отрасли промышленности относятся к бюджетообразующим и составляют порядка 50% годового бюджета нашей страны [1].

Вместе с тем, предприятия нефтегазовой отрасли промышленности относятся к наиболее пожароопасным объектам. Обеспечение пожарной безопасности объектов нефтегазового комплекса носит актуальный характер поскольку с ростом предприятий происходит и усложнение технологических процессов и производств, что неизменно влечет за собой увеличение количества обращающихся на данных объектах горючих газов, горючих и легковоспламеняющихся жидкостей. В результате этого становится возможным возникновение и неконтролируемое развитие пожаров, способных привести к масштабным техногенным ката-

строфам со значительными человеческими, материальными и экологическими потерями.

В связи с этим, оценка пожарной опасности веществ, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса представляет собой ключевой элемент обеспечения пожарной безопасности объектов защиты.

Все объекты нефтегазового комплекса характеризуют присутствием и обращением большого количества взрыво- и пожароопасных веществ и материалов, что повышает вероятность возникновения пожара при аварийных ситуациях. Кроме того, для таких объектов защиты характерно постоянное присутствие большого количества пожароопасных веществ, расположенных на ограниченной территории. Ситуация усугубляется тем фактом, что зачастую объекты нефтегазовой отрасли располагаются вблизи населенных пунктов, количество сотрудников объекта достигает несколько сотен, а то и тысяч человек, что может привести к многочисленным жертвам при возможных авариях и пожарах. Все эти факторы предъявляют новые требования к дальнейшему развитию и совершенствованию системы мероприятий предупреждения и ликвидации масштабных пожаров на объектах хранения нефтепродуктов.

Несмотря на то, что согласно статистическим данным о произошедших авариях на объектах нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности количество пожаров и число пострадавших в них людей с каждым годом уменьшается, показатели не утешительны и существенно уступают аналогичным данным стран Европы и США (рис. 1).

Вид объекта пожара	Количество пожаров, ед.			
	2014	2015	2016	2017
Склад горючих жидкостей в таре, газов	7	22	23	24
Нефте-, газопровод	10	9	11	8

Рис. 1. Сведения о пожарах на некоторых объектах нефтегазового комплекса [2]

В качестве примера следует отметить, что согласно статистике инциденты с пожарами случаются на распределительных нефтебазах в 48,3%, в резервуарах на НПЗ в 27,7%, на нефтепромыслах в 14%, на резервуарах нефтепроводов в 10% случаев. При этом, основными аварийными сценариями, представляющими опасность для предприятия и прилегающей территории, являются пожар пролива, взрыв топливоздушнoй смеси, и аварийная газoванность [2].

Проблемы оценки пожаровзрывоопасности веществ и материалов являются актуальными и

представляют практический интерес. Результаты, полученные в ходе такого исследования, позволят определить механизмы и создать математические модели формирования полей опасных факторов пожара, возникающих при использовании горючей среды различной природы, обращающей на объектах нефтегазового комплекса и на этой основе определить меры, направленные на снижение пожарной опасности [3 – 7].

Анализ мирового опыта описания ущербов от техногенных, в том числе и пожарных, происшествий, свидетельствует о переходе от нереалистичной концепции абсолютной безопасности к концепции допустимого и пренебрежимого ущерба. Прослеживается общая тенденция отказа от жесткой регламентация методов управления пожарными рисками и переходе к парадигме управления рисками, основанной на определении не методов достижения пожарной безопасности, а характеристик системы пожарной безопасности объекта защиты при свободе выбора способов достижения указанной цели [8].

В Российской Федерации допускается применение концепции гибкого нормирования при обеспечении пожарной безопасности. Практическое применение такой концепции ставит перед исследователями актуальную задачу разработки и использования алгоритмов оценки пожарной опасности веществ, априорных расчетов. Кроме того, развитие и совершенствование методики оценки пожарной опасности веществ, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса позволит точнее прогнозировать последствия пожаров и аварийных взрывов и, как следствие, предусмотреть необходимые мероприятия по противопожарной защите, которые, в свою очередь, должны быть учтены при определении расчетных величин пожарного риска [9].

Актуальной задачей также является научное обоснование принципов и способов обеспечения промышленной и пожарной безопасности на объектах защиты за счет установления взаимосвязей между пожарной опасностью горючей среды и составом веществ, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса, в частности, при контроле качества нефтепродуктов.

Особое место среди веществ, наиболее часто обращающихся на объектах нефтегазового комплекса, занимает тетрахлорметан (ЧХУ) [10].

Известно, что оценку пожарной опасности можно осуществить поэтапно на основе анализа физических явлений, протекающих при пожароопасных ситуациях, пожарах, взрывах [11]. Вероятность

постадийного развития пожарной ситуации описывается с помощью целевой функции пожарного риска (ЦФПР) [12].

На объектах нефтегазового комплекса определяющим фактором пожарной опасности является кипение горючей среды, что неминуемо сопровождается выделением паров компонентов горючей среды в рабочую зону. Данный факт повышает вероятность возникновения открытого пламени.

С целью нахождения закономерностей пространственно-временного распределения поражающих факторов и их характеристик в зависимости от химического состава горящего вещества, условий горения и параметров окружающей среды был установлен механизм образования опасных факторов пожара при использовании смешанной горючей среды на объектах нефтегазового комплекса.

Поля опасных факторов пожара, возникающие при использовании горючей среды на основе растворителей (ПОФП) можно разделить на следующие два класса.

Во-первых, это ПОФП, описываемые в рамках энергоэнтропийной концепции, определяемые физическими процессами (испарением, кипением и др.) и химическим процессом горения.

По результатам проведенных лабораторных экспериментов были найдены выражения и аппроксимация оценки пожарной опасности (с точностью равномерно лучше 1,5 %) через функции следующего вида.

$$F(n) = \frac{1 - \exp(-\alpha n)}{1 - \exp(-\alpha)} \cdot \sigma(n - n_e) \frac{n - n_e}{1 - n_e},$$

где n_e – поправочный коэффициент, учитывающий отклонения от закона Рауля; $\sigma(n - n_e)$ – ступенчатая функция; α – константа, определяемая из условия наилучшего совпадения аппроксимации с экспериментальными результатами.

Алгоритм регрессионного описания процессов образования полей опасных факторов пожара разбивали на следующие два этапа.

На первом из них выделяли аддитивную по концентрациям компонентов часть.

На втором этапе, описывали неаддитивный вклад в процесс.

Данный подход позволил определить параметры пожара с достаточной для практических применений точностью и сформулировать набор технических и организационных мер, уменьшающих риск развития пожара на объектах применения смесей растворителей.

Рассмотрим детально пожароопасные свойства ЧХУ и его смесей. Сам по себе ЧХУ негорюч и даже использовался ранее для тушения пожаров. Однако при высоких температурах способен образовывать фосген и молекулярный хлор [3, 4].

Проведение анализа стадий механизма разложения ЧХУ должно предусматривать учет локализации мест их возникновения на объекте защиты, уровень потенциальной опасности каждой стадии и возможности ее локализации с последующей ликвидацией.

Во-первых, эти явления могут возникать в зоне открытого пламени с дальнейшим переносом отравляющих веществ в зону нахождения людей или на пути эвакуации с потоком воздуха, или за счет диффузии.

Во-вторых, несмотря на отсутствие открытого пламенного горения возможно разложение ЧХУ за счет явления теплопередачи (локальное повышение температуры).

ЦФ риска должна в первую очередь адекватно описывать эффект повышения концентрации ЧХУ в газовой фазе, в том числе при кипении, а также учитывать зависимости температуры кипения от относительной концентрации компонентов горючей среды. Как свидетельствуют результаты проведенных расчетов физико-химических свойств бинарных горючих сред состава «ЧХУ – органический растворитель» за счет отклонения от закона Рауля происходит уменьшение температуры кипения, что увеличивает пожарную опасность.

Типовая зависимость пожарной опасности смесей R, содержащих ЧХУ от температуры и относительной концентрации компонентов приведена на рис. 2.

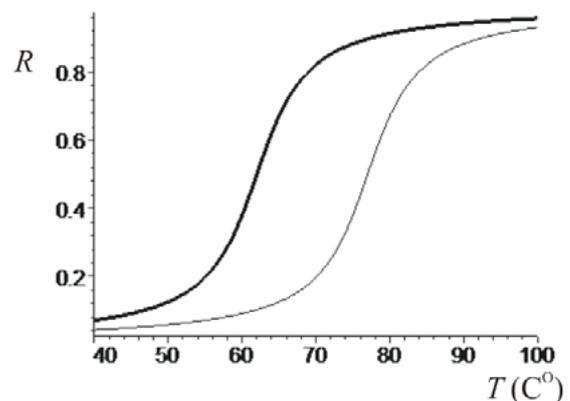


Рис. 2. Типовая зависимость пожарной опасности смеси «ЧХУ – метанол» от температуры помещения

Установлено, что пожарная опасность пропорциональна концентрации ЧХУ в смеси.

Типовая целевая функция пожарной опасности использования ЧХУ представлена на рис. 3, 4.

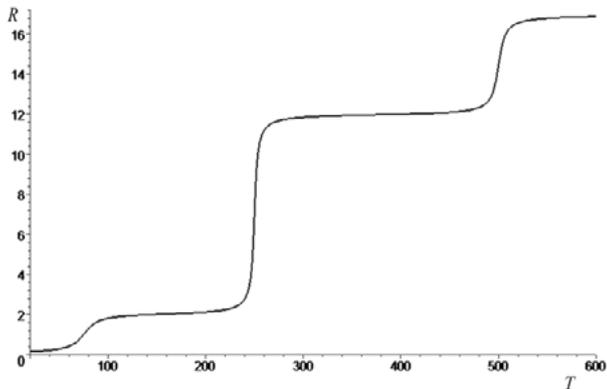


Рис. 3. Целевая функция, описывающая пожарную опасность ЧХУ в условиях пониженной влажности помещения

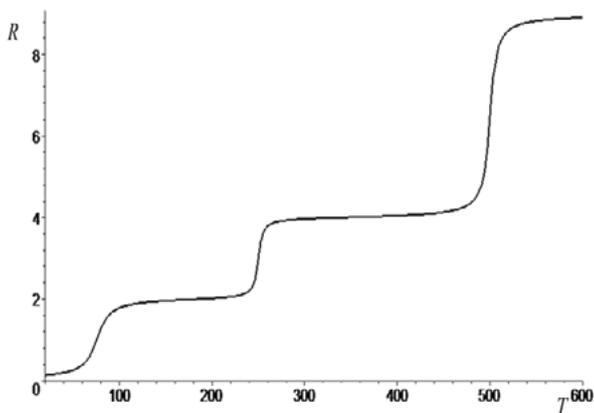


Рис. 4. Целевая функция, описывающая пожарную опасность ЧХУ в условиях повышенной влажности помещения

На рис. 3, 4 видны области, в которых пожарная опасность может быть описана механизмами кипения ЧХУ (76 °С), образования фосгена (250 °С), образования свободного хлора (500 °С). При этом, наибольшая скорость изменения оценки пожарной опасности характерна для температуры порядка 250 °С.

Таким образом, технические меры, состоящие в увеличении влажности при использовании ЧХУ, позволяют значительно снизить опасности образования фосгена, поскольку при избытке воды значительная часть ЧХУ разлагается с образованием CO_2 . В этом случае пожарная опасность меньше, чем при недостатке воды и наибольшую опасность представляет механизм образования свободного хлора при 500 °С.

Оптимизация технических решений, направленных на снижение пожарной опасности, требует учета пространственного распределения полей опасных факторов.

Физически модель локального горения в газовой фазе описывает капельное разбрызгивание горючей жидкости. В принятой модели поле температуры изотропно относительно центра горения и интенсивно уменьшается пропорционально увеличению расстояния от него. Локальное горение в газовой фазе соответствует капельному разбрызгиванию горючей жидкости. В этой модели температуры и токсическое загрязнение быстро падает с увеличением расстояния от него. Механизм гомогенного горения в газовой фазе реализуется в зоне открытого пламени. Однако, даже в отсутствие открытого пламени, возможно локальное повышение температуры за счет теплопередачи до величин, приводящих к разложению ЧХУ до фосгена (последний образуется даже при курении папиросы в воздухе, где имеется ЧХУ). Из зон разложения ЧХУ за счет конвекционного или диффузионного переноса отравляющие вещества транспортируются в зону нахождения людей или на пути их эвакуации. Эффективность действия механизма увеличения пожарной опасности, связанного с кипением, значительно возрастает при использовании многокомпонентных растворов по сравнению с чистыми жидкостями. Этот эффект определяется отклонением температуры кипения сложной системы от аддитивного значения для идеального бесконечно разбавленного раствора. Величина этого отклонения определяется относительной концентрацией компонентов n , что приводит к концентрационной зависимости пожарного риска.

Динамика изменения величины интегральной пожарной опасности от среднего расстояния между каплями горящей жидкости показано на рис. 5.

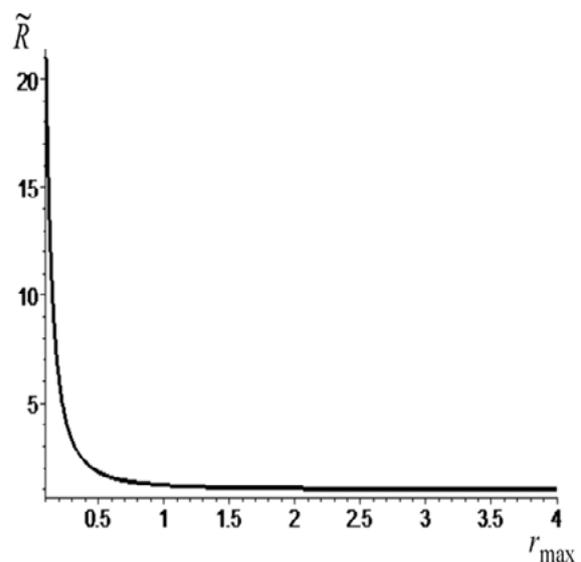


Рис. 5. Зависимость интегральной пожарной опасности от среднего расстояния между точками локального повышения температуры

На рис. 5 видны области интенсивного увеличения опасности при увеличении плотности горящих капель и перекрывании областей токсического заражения (в пределе) и область малых плотностей, в которой основная часть объема помещения имеет фиксированную температуру . В результате, этого факта величина пожарной опасности горючей смеси принимает постоянное значение.

Таким образом установлено, что характеристики физико-химических процессов, происходящих при кипении ЧХУ и горючей среды на его основе, определяют следующие варианты снижения пожарного риска:

1. расположение всех помещений постоянного нахождения людей и путей их эвакуации должно быть выше емкостей хранения и использования ЧХУ;
2. пути эвакуации и помещения должны иметь вентиляционные отверстия в нижней части;
3. для предотвращения образования зон локального повышения температуры до значений, обеспечивающих разложение ЧХУ с образованием высокотоксичных компонентов должны использоваться теплоизоляционные материалы.

При использовании бинарных горючих смесей состава «ЧХУ – горючий органический растворитель», «вода – горючий органический растворитель» следует предусматривать меры по понижению температуры до минимальных значений температуры кипения с учетом отклонений от закона Рауля. Эта мера особенно важна для горючих сред, содержащих органические компоненты, для которых поправки к закону Рауля принимают большие значения, поскольку в этом случае значительное снижение ткип смеси реализуется в широком интервале концентраций.

Литература:

1. Федеральный закон от 29.11.2018 № 459-ФЗ «О федеральном бюджете на 2019 год и на плановый период 2020 и 2021 годов» // СПС Консультант плюс.
2. Пожары и пожарная безопасность в 2017 году: Статистический сборник. Под общей редакцией Д.М. Гордиенко. - М.: ВНИИПО, 2018. - 125 с.
3. Корольченко, А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения [Текст]: справочник. В 2-х ч. / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. – М.: Пожнаука, 2004. – Ч. I. – 713 с.; Ч. II. – 774 с.

4. Монахов, В.Т. Показатели пожарной опасности веществ и материалов. Анализ и предсказание. Газы и жидкости [Текст]: монография / В.Т. Монахов. – М., 2007. – 246 с.
5. Грохотов М.А., Бегишев И.Р., Беликов А.К., Комаров А.А. Кинетический подход при расчёте параметров пожаровзрывоопасности газовых смесей метана с хлором // Пожаровзрывобезопасность. – 2018.– № 2 – 3. – С. 27 – 36. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.02-03.27-36.
6. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2017662988. Российская Федерация. Расчётный метод определения показателей пожаровзрывоопасности газовых смесей / М.А. Грохотов, И.Р. Бегишев, А.К. Беликов, А.А. Комаров; правообладатели М.А. Грохотов, И.Р. 112 Бегишев, А.К. Беликов, А.А. Комаров; заявл. 04.10.2017; зарегистр. 22.11.2017; опубл. 22.11.2017, Бюл. № 1. – 1 с.
7. Бузаев Е.В. Разработка методов прогнозирования параметров взрывоопасных зон при аварийных выбросах горючих веществ: дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 / Бузаев Евгений Владимирович. – М., 2015. – 124 с.
8. Князев П.Ю. Не "гибкое" нормирование, а "нулевая" терпимость // Пожаровзрывобезопасность. 2012. – Т. 21, № 7. - С. 10 – 13.
9. Грохотов М.А. Методика прогнозирования скорости распространения фронта пламени при сгорании газовоздушного облака в открытом пространстве : дис. ... канд. техн. наук: 05.26.03 / Грохотов Михаил Андреевич. – М., 2018. – 140 с.
10. Литвинова Г. Ж., Ошеров С. Б., Вогман А.П. и др. Справочник : Воронеж: ДОО «Газпроектинжиниринг», 2005. — 358 с.
11. Черепяхин А.М., Рудаков О.Б., Калач А.В., Исаев А.А Пожарная опасность бинарных органических растворителей для жидкостной хроматографии // Пожаровзрывобезопасность–2011. –Т. 20 № 8. –С. 9-11.
12. Преображенский М.А., Рудаков О.Б. Инвариантное описание экспериментальных изотерм физико-химических свойств гомогенных систем // Известия Академии наук. Серия химическая –2014. –№ 3– С.610 – 620.