

УДК 661.183.1

канд. техн. наук Журов М.М., канд. техн. наук, доц. Бобрышева С.Н.*,
канд. техн. наук Зайнудинова Н.В., Назарович А.Н.

К проблемам пожарной опасности и эффективности ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов

*Государственное учреждение образования
«Университет гражданской защиты МЧС Республики Беларусь», г. Минск*

**Учреждение образования
«Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого»,
г. Гомель*

Представлена методика для определения снижения пожарной опасности аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. Методика основана на методе определения температуры воспламенения (вспышки) жидких веществ, изложенном в ГОСТ 12.1.044-89, и используется для определения температуры воспламенения конгломератов, образованных после сорбции нефтепродуктов сорбционными материалами. Получены значения температур воспламенения конгломератов, образованных бензином АИ-95 (дизельным топливом, а также нефтью) и адсорбентом на основе бентонитовой глины.

Ключевые слова: пожарная опасность, нефть и нефтепродукты, методика, сорбенты, чрезвычайные ситуации.

Ph.D. (Tech.) M.M. Zhurov, Ph.D. (Tech.), assoc. prof. S.N. Bobrusheva*,
Ph.D. (Tech.) N.V. Zainudzinava, A.N. Nazarovich

Problems of fire hazard and efficiency of elimination of emergency spills of oil and oil products

State educational institution «University of Civil Protection of the Ministry for emergency situations of the Republic of Belarus», Minsk

**Educational establishment "Sukoi State Technical University of Gomel"*

The methodology of determining the reduction of the fire hazard of emergency spills of oil and oil product is presented. The methodology is based on the method for determining the ignition (flash) temperature of liquid substances (GOST 12.1.044-89), and is used to determine the ignition temperature of conglomerates formed after the sorption of oil products. The values of the ignition temperatures of conglomerates formed by AI-95 gasoline (diesel fuel and oil) and an adsorbent based on bentonite clay were obtained.

Keywords: fire hazard, oil and oil products, methods, sorbents, emergency situations.

Введение

Все аварийные разливы нефти и нефтепродуктов (далее – ННП) представляют большую пожарную опасность, поэтому при ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов (далее – ЛАРН), с точки зрения пожарной безопасности, предпочтение отдается негорючим нефтепоглощающим материалам (далее – НМП), которые кроме ликвидации могут снижать пожароопасность таких разливов. Помимо экологического аспекта, при анализе последствий нефтяных разливов необходимо учитывать возникающую опасность, которая обусловлена возможностью воспламенения углеводородов, вследствие чего проведение операций по ЛАРН затрудняется. Пожары на объектах нефтегазовой отрасли характеризуются затяжным характером и высокой интенсивностью горения. При этом тушение пожаров с горением ННП является сложной и опасной задачей, обусловленной возможностью поражения персонала объекта и личного состава дежурных смен органов и подразделений по чрезвычайным ситуациям.

Следовательно, применение для ЛАРН методов, снижающих пожароопасность аварийных разливов ННП и позволяющих решать экологические проблемы, является актуальной задачей. Вместе с тем вопросу оценки пожарной аварийных разливов ННП не уделено достаточного внимания.

Основная часть

При аварийных разливах ННП необходимо всегда учитывать их пожароопасность, т.к. углеводороды представляют собой горючие

легковоспламеняющиеся жидкости, пары которых с воздухом образуют взрывоопасные смеси. При возгорании ННП пламя будет распространяться по поверхности со скоростью 1,2–1,4 м/с [1].

Основными мерами безопасности, предотвращающими воспламенение ННП при аварийных разливах, являются:

- покрытие поверхности разлива пенами различной кратности;
- применение негорючих НМП, активно впитывающих жидкость;
- разбавление пожароопасных водорастворимых жидкостей водой;
- самотечный слив разлившейся жидкости в аварийные емкости или амбары;
- откачка разлившейся жидкости насосами.

С учетом предотвращения воспламенения ННП при аварийных разливах, наиболее эффективным методом ликвидации является физико-химический с применением негорючих НМП, который позволяет не только эффективно ликвидировать сам разлив, но и предотвратить воспламенение ННП. Способы ликвидации такими материалами включают равномерное нанесение на нефтяное пятно сорбирующего вещества, впитывающего ННП, с последующим извлечением полученного пласта с водной поверхности механическими средствами [2, 3].

Несмотря на необходимость осуществления большего количества операций при сборе нефти с помощью НМП по сравнению с применением нефтесборных устройств, эколого-экономический эффект от сорбционных технологий превосходит

механический сбор примерно в три раза. Кроме того, экономический ущерб от аварийных разливов нефти даже без учета экологического

ущерба гораздо больше, чем расходы на локализацию разлива, сбор нефти и утилизацию адсорбента (рис. 1).



Рисунок 1. – Экономический ущерб от аварийного разлива нефти

Известно применение в качестве негорючих НПМ таких сорбентов, как Ливсор-С [4] и ОДМ-1Ф [5]. Однако нет единой методики по оценке снижения пожароопасности аварийных разливов до и после применения негорючих НПМ.

Оценка пожарной опасности разливов НП проводится по следующим основным характеристикам [6]:

– температуре вспышки;

– температуре воспламенения;
– температуре самовоспламенения;
– группе и потенциалу горючести;
– концентрационным пределам взрывоопасных смесей.

Температура вспышки тесно связана с температурой кипения, т.е. с испаряемостью. Чем легче НП, тем лучше он испаряется, тем ниже его

температура вспышки. Температурные пределы вспышки ННП зависят от их испаряемости и упругости паров и колеблются в очень широких пределах: от -35 до 36 °С – для сырой нефти, от -36 до -7 °С – для бензина, от 15 до 60 °С – для керосина, от 60 до 120 °С – для мазута, от 130 до 325 °С – для масла [1].

Концентрационные пределы воспламенения для жидкостей определяются по справочной литературе, экспериментально или расчетным путем. С точки зрения пожарной безопасности при аварийных разливах ННП необходимо не допустить образования горючей среды над поверхностью разлива. Образование горючих паров ННП над зеркалом их разлива при требуемых условиях можно уменьшить. Это также приведет к изменению как температуры вспышки, так и температуры воспламенения, самовоспламенения и уменьшению потенциала горючести. Тем самым при сочетании этих определенных условий могут быть созданы условия предотвращения воспламенения углеводородов, которые позволят успешно ликвидировать аварийные разливы ННП.

Таким образом, из основных характеристик по оценке пожарной опасности аварийных разливов ННП именно температура воспламенения определяет минимальные условия наступления цепной реакции горения углеводородов при фиксированной температуре, после которых происходит воспламенение ННП и их дальнейшее горение с проявлением пожароопасного воздействия. При достижении данной температуры над поверхностью ННП выделяются их горючие пары с такой скоростью, что

при наличии источника зажигания происходит воспламенение с дальнейшим устойчивым горением.

Для исследования температуры воспламенения конгломератов, образованных после сорбции ННП негорючим ННПМ, необходимо определиться с методом проведения испытаний. Конгломерат в нашем случае представляет собой двухфазное образование, состоящее из ННПМ и жидкого углеводорода (т.е. жидкая фаза на поверхности твердой).

Существующие методы исследования температуры воспламенения для жидких и твердых веществ отличаются условиями проведения испытаний и не распространяются на двухфазные материалы. Для нас важно было определить температуру воспламенения горючих паров конгломерата, агрегатное состояние которого не является жидким, с теми же условиями проведения испытаний как для исходной горючей жидкости, с которой образован конгломерат. Сравнивая полученные значения, можно судить о снижении пожарной опасности за счет повышения температуры вспышки горючих паров конгломерата относительно температуры вспышки паров исходной горючей жидкости.

Для этого нами разработана методика определения снижения пожароопасности конгломерата, образованного негорючим адсорбентом и ННП, которая основана на методе определения температуры воспламенения (вспышки) жидких веществ, изложенном в [6].

Оборудование, необходимое для проведения испытаний по определению температуры

воспламенения (вспышки) конгломератов, описано в [6].

Для образования конгломератов при проведении испытаний на воспламенение (вспышку) на поверхность слоя НП дополнительно нанесли негорючий адсорбент.

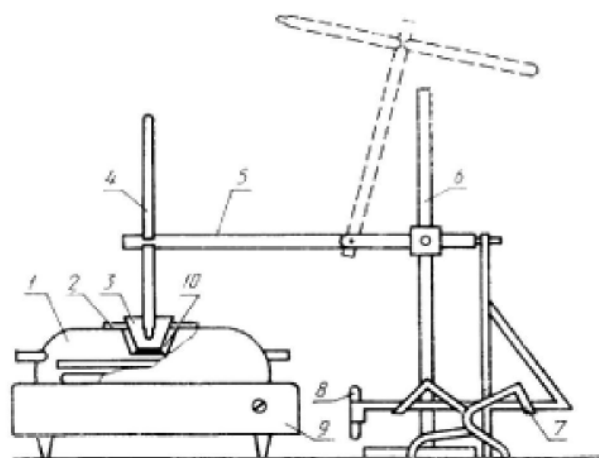
При оценке результатов, как и в методе для жидких веществ, учитывали поправку (Δt) на атмосферное давление в °С, которую вычисляли по формуле (1):

$$\Delta t = t_{\text{ср}} + 0,27 \cdot (101,3 - p_a), \quad (1)$$

где $t_{\text{ср}}$ – среднее арифметическое трех измерений, °С;

p_a – атмосферное давление, кПа.

Схема установки для определения температуры воспламенения (вспышки) твердых конгломератов представлена на рисунке 2.



1 – нагревательная ванна; 2 – кольцо из паронита; 3 – фарфоровый тигель; 4 – термометр; 5 – держатель термометра; 6 – штатив; 7 – подставка для горелки; 8 – газовая горелка; 9 – нагревательное устройство; 10 – асбестовая прокладка

Рисунок 2. – Схема установки для определения температуры воспламенения

Для достоверности полученных экспериментальных значений сходимость метода при доверительной вероятности 95 % не должна превышать 8 °С, а воспроизводимость не должна превышать 16 °С.

Кроме фазового состава исследуемого образца отличием методики также является то, что испытания на определение температуры вспышки (воспламенения) двухфазных материалов проводят после дополнительного этапа, связанного с нанесением негорючего адсорбента на поверхность находящихся в тигле углеводородов.

Сравнивая полученные экспериментальные результаты, можно оценивать повышение температуры вспышки (воспламенения) горючих паров конгломерата по отношению к температуре вспышки (воспламенения) горючих паров исходных углеводородов и на основе этого судить о снижении пожарной опасности углеводородов при сорбции их негорючим НПМ.

Проведенный ранее исследования показали [7], что эффективными НПМ с учетом нефтеемкости и стоимости исходного сырья и затрат на их изготовление, а также пожаробезопасности являются негорючие

адсорбенты на основе минеральных ископаемых. С помощью вышеуказанной методики были проведены исследования по определению снижения пожарной опасности аварийных разливов ННП при применении разработанного нами адсорбента «ОПА-2,1» на основе бентонитовой глины.

Применение адсорбента «ОПА-2,1» при аварийных разливах ННП позволяет уменьшить пожарную опасность углеводородов: применение адсорбента приводит к снижению концентрации паров над поверхностью углеводородов при фиксированной температуре. Тем самым необходима концентрация воспламенения паров конгломерата, образованного при адсорбции негорючим адсорбентом горючих углеводородов, достигается при более высоких температурах. Это приводит к

повышению температуры воспламенения конгломерата по сравнению с исходным горючим углеводородом. Следовательно, применение негорючего адсорбента «ОПА-2,1» при ЛАРН позволяет создать условия, предотвращающие воспламенение горючих паров углеводородов при фиксированной температуре. Тем самым создаются пожаробезопасные условия для проведения работ по сбору ННП, а также не происходит увеличение пожарной нагрузки в местах ЛАРН, так как сам адсорбент на основе глины является негорючим ННП.

Результаты исследований температуры воспламенения конгломератов, образованных адсорбентом типа «ОПА-2,1» и ННП, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительные свойства полимерных материалов

Вид конгломерата	Температура воспламенения исходного углеводорода, °С	Температура воспламенения конгломерата, °С	Адсорбционная емкость по углеводородам, г/г
Конгломерат адсорбента «ОПА-2,1» и бензина АИ-95	–27	84,6	1,7
Конгломерат адсорбента «ОПА-2,1» и дизельного топлива (летнего)	62	103,6	1,78
Конгломерат адсорбента «ОПА-2,1» и нефти (месторождений Беларуси)	27	185,6	2,1

Из представленных данных видно, что температура воспламенения конгломератов (адсорбента и ННП) возрастает с увеличением температуры воспламенения исходного углеводорода. Проведенные исследования по определению температуры вспышки (воспламенения) показали, что температура вспышки

(воспламенения) конгломерата нефти (месторождений Беларуси) и адсорбента типа «ОПА-2,1» составляет 181,6 °С (185,6 °С), конгломерата бензина АИ-95 и адсорбента типа «ОПА-2,1» – 82,6 °С (84,6 °С), конгломерата дизельного топлива (летнего) и адсорбента типа «ОПА-2,1» – 101,6 °С (103,6 °С). В то время

как температуры вспышки (воспламенения) нефти (месторождений Беларуси) – 27 °С, бензина АИ-95 – –27 °С, дизельного топлива (летнего) – 62 °С. Полученные результаты показывают, что применение негорючего адсорбента на основе бентонитовой глины при аварийных разливах ННП позволяет не только ликвидировать сам разлив, но и снизить его пожароопасность за счет повышения температуры воспламенения горючих паров конгломерата по сравнению с температурой воспламенения исходного углеводорода.

Для сравнительной оценки экономической эффективности применения адсорбента «ОПА-2,1» нами использовался метод сравнения интегральных показателей качества. В качестве показателей сопоставимости

выбраны поглощающая способность НПМ единицей массы и объема с учетом цены.

Расчетные значения относительного показателя качества (K_0) экономической эффективности применения адсорбента «ОПА-2,1», представленные в таблице 6, определяли по формуле (2)

$$K_0 = \frac{\sum_{i=1}^n (a_i \cdot b_{ia})}{\sum_{i=1}^n (a_i \cdot b_{in})}, \quad (2)$$

где n – число параметров;

a_i – весовой коэффициент важности i -го параметра ($a_1 = a_2$), %;

b_{ia}, b_{in} – значения данного параметра соответственно НПМ-аналога и адсорбента «ОПА-2,1» с учетом цены, $b_i = B_i / C_i$ (таблица 2).

Таблица 2. – Оценка экономической эффективности применения адсорбента «ОПА-2,1»

Наименование НПМ (страна производитель)	Нефтеемкость (B_1), г/г	Нефтеемкость (B_2), г/см ³	Цена 1 г НПМ (C_1), у.е.	Цена 1 см ³ НПМ (C_2), у.е.	Значение интегрального показателя качества	Значение относительного показателя качества (K_0)
Экограннефторф (Беларусь)	3,0–5,0	0,4800–0,8000	0,00100	0,000160	5000	0,36
Пенопурм (Беларусь)	35,0–50,0	0,3500–0,5000	0,01700	0,000170	2940	0,21
Миксойл (Россия)	4,0–5,0	1,6000–2,0000	0,00150	0,000600	3333	0,23
Ливсор-С (Беларусь)	30,0–55,0	0,2600–0,4785	0,02000	0,000174	2750	0,20
ОПА-2,1 (Беларусь)	1,7–2,1	1,5600–1,9320	0,00015	0,000138	14 000	1,00

*Таблица составлена по данным прейскурантов на НПМ

Предлагаемый метод сравнения интегральных показателей

качества позволяет оценивать эффективность НПМ не только с учетом их

поглощающей способности, но и цены. Анализ данных таблицы 2 показывает, что применение адсорбента «ОПА-2,1» для ЛАРН является экономически выгодным по сравнению с применением НПИМ-аналогов с большей поглощающей способностью единицей массы.

Заключение

Применение разработанной методики позволило определить температуру вспышки и воспламенения конгломератов углеводородов и адсорбента типа «ОПА-2,1»: температура вспышки (воспламенения) конгломерата нефти (месторождений Беларуси) и адсорбента «ОПА-2,1» составляет 181,6 °С (185,6 °С), конгломерата бензина АИ-95 и адсорбента «ОПА-2,1» – 82,6 °С (84,6 °С), конгломерата дизельного топлива (летнего) и адсорбента «ОПА-2,1» – 101,6 °С (103,6 °С). В то время как температуры воспламенения нефти (месторождений Беларуси) – 27 °С, бензина АИ-95 – –27 °С, дизельного топлива (летнего) – 62 °С. Поэтому применение адсорбента на основе бентонитовой глины позволяет уменьшить пожароопасность аварийного разлива ННП за счет повышения температуры воспламенения горючих паров конгломерата, образующегося при поглощении ННП разработанным адсорбентом, по сравнению температурой воспламенения исходного углеводорода.

Применение разработанной методики позволило установить, что при ЛАРН адсорбент на основе бентонитовой глины позволяет уменьшить пожароопасность аварийного разлива за счет повышения температуры воспламенения горючих паров

конгломерата, образующегося при адсорбции ННП адсорбентом «ОПА-2,1», по сравнению с температурой воспламенения паров исходных углеводородов.

Литература

1. Волков, О.М. Пожарная безопасность на предприятиях транспорта и хранения нефти и нефтепродуктов / О.М. Волков, Г.А. Проскуряков. – М. : Недра, 1981. – 256 с.
2. Пономарев, В.Г. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов / В.Г. Пономарев, Э.Г. Иоккимис, И.Л. Монгайт. – М. : Химия, 1985. – С. 114–124.
3. Абсорбционная очистка сточных вод нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности на активных углях / Тематический обзор. Серия охрана окружающей среды. – М. : ЦНИИТЭнефтехим, 1979. – С. 4–24.
4. Адсорбенты // Livsor [Электронный ресурс]. – 2010. – Режим доступа: <http://www.livsor.by>. – Дата доступа: 02.09.2014.
5. Сорбенты // Торф [Электронный ресурс]. – 2010. – Режим доступа: <http://td-okpur.narod.ru/index/0-2>. – Дата доступа: 04.09.2014.
6. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения : ГОСТ 12.1.044-89 – ССБТ.
7. Журов, М.М. Технология получения и исследование свойств микродисперсного гидрофобного адсорбента на основе бентонитовой глины для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / М.М. Журов // Вестн. Ун-т гражд. защиты. МЧС Респ. Беларусь. – 2017. – Т. 1, № 2. – С. 203–214.

References

1. Volkov, O. M. Pozharnaya bezopasnost' na predpriyatiyah transporta i hranenii nefti i nefteproduktov / O. M. Volkov, G. A. Proskuryakov. – M. : Nedra, 1981. – 256 s.
2. Ponomarev, V. G. Ochistka stochnyh vod neftepererabatyvayushchih zavodov / V. G. Ponomarev, E. G. Iokkimis, I. L. Mongajt. – M. : Himiya, 1985. – С. 114–124.
3. Absorbcionnaya ochistka stochnyh vod neftepererabatyvayushchej i neftekhimicheskoy promyshlennosti na aktivnyh uglyah / Tema-ticheskij obzor. Seriya ohrana okruzhayushchej sredy. – M. : CNIITeneftexim, 1979. – S. 4–24.
4. Adsorbenty // Livsor [Elektronnyj resurs]. – 2010. – Rezhim dostupa: <http://www.livsor.by>. – Data dostupa: 02.09.2014.
5. Sorbenty // Torf [Elektronnyj resurs]. – 2010. – Rezhim dostupa: <http://td-okpur.narod.ru/index/0-2>. – Data do-stupa: 04.09.2014.
6. Pozharovzryvoopasnost' veshchestv i materialov. Nomenklatura pokazatelej i metody ih opredeleniya : GOST 12.1.044-89 – SSBT.
7. ZHurov, M. M. Tekhnologiya polucheniya i issledovanie svojstv mikrodispersnogo gidrofobnogo adsorbenta na osnove bentonitovoj gliny dlya likvidacii avarijnyh razlivov nefti i nefteproduktov / M. M. ZHurov // Vestn. Un-t grazhd. zashchity. MCHS Resp. Belarus'. – 2017. – T. 1, № 2. – S. 203–214.

