

Перевалка нефтепродуктов.

Опасности, которые необходимо предотвратить.

1. Характеристика нефтепродуктов

Таблица 1.

| Бензины C ₄ -C ₉ | | | Дизтопливо C ₉ -C ₁₆ | | | Керосин C ₁₂ -C ₁₅ |
|--|---|---------------------|--|---|---------------------|--|
| Компоненты | Давление насыщенных паров при t=-40 ÷ +40°С | Температура кипения | Компоненты | Давление насыщенных паров при t=-40 ÷ +40°С | Температура кипения | |
| C ₄ Бутан +12 к. | 126 мм. рт. ст. ÷ 4,5 атм | 0 | | | | |
| C ₅ Пентан +17 к. | 20÷700 мм. рт. ст. | +30 | | | | |
| C ₆ Гексан +26 к. | 3,34÷550 мм. рт. ст. | +60 | | | | |
| C ₇ Гептан +20 к. | 0,54÷190 мм. рт. ст. | +90 | | | | |
| C ₈ Гептан +40 к. | 0÷31 мм. рт. ст. | +120 | | | | |
| C ₉ Нонан +24 к. | 0÷40 мм. рт. ст. | +140 | C ₉ | | | |
| | | | C ₁₀ Декан +28 к. | 0÷5 мм. рт. ст. | 160 | |
| | | | C ₁₁ Дидекан +6 к. | 0÷1,2 мм. рт. ст. | 190 | |
| | | | C ₁₂ Додекан +11 к. | 0÷0,4 мм. рт. ст. | 220 | C ₁₂ |
| | | | C ₁₃ Тридекан +5 к. | ÷ 0 мм. рт. ст. | 250 | C ₁₃ |
| | | | C ₁₄ Тетрадекан +5 к. | ÷ 0 мм. рт. ст. | 270 | C ₁₄ |
| | | | C ₁₅ Пентадекан +3 к. | ÷ 0 мм. рт. ст. | 300 | C ₁₅ |
| | | | C ₁₆ Гексадекан +4 к. | ÷ 0 мм. рт. ст. | 300 | |

2. Свойства указанных жидкостей, которые являются причиной возникновения чрезвычайных ситуаций.

Абсорбция и десорбция (эмиссия и поглощение) - способность жидкостей поглощать и выделять растворенные в них летучие газовые соединения, которые в диапазоне климатических температур могут быть как газообразными, так и жидкими.

Характеристикой процессов абсорбции и десорбции жидкости является температура вспышки паров при наличии провоцирующего источника, которая характеризует не только концентрационные пределы взрывоопасности, но и давление паров.

Во всех нефтепродуктах давление паров (равновесная устойчивая концентрация паров над поверхностью жидкости) зависит от температуры, оно увеличивается с повышением температуры и сравнивается с атмосферным в начале кипения.

Температура вспышки (не путать с температурой самовоспламенения) - это температура, при которой давление (концентрация) паров жидкости настолько высоки, что они вспыхивают при наличии провоцирующего источника. Данная концентрация находится между нижним и верхним пределами взрываемости. Можно сказать, что температура вспышки при наличии провоцирующего источника - это значение, которое связывает давление и концентрацию насыщенных паров, находящихся в пределах НКПР и ВКПР.

Степень опасности паров разных нефтепродуктов

Таблица 2

| № | Вид продукта | Хим. состав | Температура вспышки | Давление паров в мм. рт. ст. | | | | | Концент. пределы взрываемости, % объем | |
|---|--------------|----------------------------------|---------------------|---------------------------------------|-------|------|-------|-------|--|---------|
| | | | | Объемная концентрация при температуре | | | | | | |
| | | | | -40°С | -20°С | 0°С | +20°С | +40°С | | |
| 1 | Бензин | C ₄ -C ₉ | -40 | 2,6 | 20,4 | 38,3 | 186 | 424 | 614 | 2-6 |
| | | | | | 2,6 | 5,0 | 24 | 56 | 80 | |
| 2 | Керосин | C ₁₂ -C ₁₅ | 40-60 | 2 | - | - | - | 0,093 | 0,487 | 1,4-7,5 |
| | | | | | | | | 0,01 | 0,06 | |
| 3 | Диз. топливо | C ₉ -C ₁₆ | 48-65 | 2 | - | 0,11 | 0,7 | 3,08 | 10,5 | |
| | | | | | | 0,04 | 0,09 | 0,4 | 1,3 | |

Из анализа предложенной таблицы 3 следует, что пары бензина при всех значениях температур, имеют равновесную объемную концентрацию выше диапазона НКПР.

Пары керосинов различных марок могут быть взрывоопасны при температурах выше +50 С.

Пары дизельного топлива опасны только при температурах выше +55 С.

Пары бензина пожароопасны при любых температурах, практически, при поднесении огня к открытой ёмкости с бензином, он вспыхивает мгновенно при любых температурах, взрывоопасны только в пределах объемной концентрации 2~6%.

Дизельное топливо довольно трудно поджечь открытым огнём, оно загорается только тогда, когда происходит испарение и нагрев паров, от поднесённого огня возникновение взрыва в открытом пространстве практически исключено.

Таким образом, можно сделать общие заключения по фактам эмиссии паров приведённых углеводородов: бензины обладают высокой эмиссией паров, которые опасны при любых температурах, но концентрация их всегда выше верхнего концентрационного предела взрывоопасности.

Керосин и дизтопливо обладают низкой эмиссионной способностью и пары их практически безопасны при температурах окружающей среды, т.е. концентрация их всегда ниже нижнего концентрационного предела.

Рассмотрим свойство жидкости обратное эмиссии - взаимное поглощение паров (абсорбцию). На практике часто встречаются процессы, когда пары бензина контактируют с поверхностью дизтоплива или керосина, или наоборот. Учитывая природу этих жидкостей, их контактирование не вызывает химической реакции между ними, а происходит только физическое поглощение паров в жидкости.

Процесс поглощения происходит до тех пор, пока парциальное давление в газовой фазе выше равновесного давления паров этой жидкости над ней.

Если рассмотреть приведённую выше таблицу 2, то мы видим, что парциальное равновесное давление паров бензина над жидкостями: керосин и дизтопливо гораздо выше, чем парциальное давление паров керосина и дизтоплива над бензином. Следовательно, будет происходить процесс поглощения паров бензина жидкостями: керосином и дизтопливом. Концентрация паров будет снижаться и может доходить до взрывоопасного диапазона.

Скорость поглощения паров бензина дизтопливом и керосином зависит от площади контакта паров с зеркалом жидкости, а также от температуры окружающей среды и дизтоплива. Установлено, что при низких температурах процесс поглощения паров бензина происходит наиболее интенсивно. Скорость поглощения также зависит от интенсивности перемешивания жидкого продукта, т.е. обновления поверхностного слоя. Данное свойство дизельного топлива и керосина используется для утилизации (улавливания) паров бензина, а также может быть причиной пожаров и взрывов при перевалке нефтепродуктов.

При операциях с нефтепродуктами несложно проследить возникновение ситуаций, при которых происходит превращение паров высокой невзрывоопасной концентрации в низкую взрывоопасную концентрацию.

3. Количественный анализ паров.

Ниже приведены данные, полученные в результате взятия нескольких проб паров бензина при наливе автоцистерн и анализ их состава путем хроматографии на НПЗ г. УХТА компании "ЛУКОЙЛ".

Результаты хроматографического анализа паров бензина при наливе автоцистерн на НПЗ г. УХТА компании "ЛУКОЙЛ".

Объемная концентрация компонентов ПВС в %

Таблица 3

| № | Компоне нт Время отбора и температура окружающей среды | Дата отбора проб 23.10.2006г. | | | 24.10.2006 г | 9.12.2006 г |
|----|---|-------------------------------|-----------|-----------|--------------|-------------|
| | | 11-00 час | 11-50 час | 15-45 час | 15-15 час | 12-45 час |
| | | ~0°C | ~0°C | ~0°C | -10°C | -15°C |
| 1 | Метан | 3,3 | 3,11 | 5,43 | 2,19 | 3,06 |
| 2 | Этан | 6,15 | 5,41 | 10,33 | 2,79 | 5,41 |
| 3 | Пропан | 4,65 | 5,64 | 8,19 | 3,33 | 4,56 |
| 4 | i Бутан | 2,31 | 2,71 | 3,92 | 2,08 | 1,99 |
| 5 | n Бутан | 3,06 | 4,68 | 3,49 | 1,97 | 2,96 |
| 6 | i Пентан | 1,27 | 1,63 | 1,31 | 0,98 | 1,25 |
| 7 | n Пентан | 1,01 | 1,51 | 0,94 | 1,05 | 1,19 |
| 8 | Сумма C ₆ | 0,36 | 0,15 | 0,14 | 0,11 | 0,08 |
| 9 | Бензол, мг/м ³ | 17,8 | 62,2 | 11,1 | 29,2 | - |
| 10 | Толуол, мг/м ³ | 6,5 | 46,4 | 3,4 | 13,4 | - |
| 11 | Сумма ксилола, мг/м ³ | 0,4 | 4,6 | 0,4 | 0,8 | - |
| 12 | Сумма C1-C6, % | 22,1 | 24,8 | 33,75 | 14,5 | 20,5 |
| 13 | Давление паров, мм.рт.ст. | 165,7 | 186 | 253 | 108 | 153 |

Мольная масса паров определяется по формуле:

$$M_{\text{пар}} = \frac{\sum_{i=1}^n M_i \cdot y_i}{100},$$

где M_i - мольная масса компонента, г/моль;

y_i - объемная доля или концентрация компонента в смеси, %

$$m_{\text{эмисс}} = \frac{1000 M_{\text{пар}}}{22,4}$$

где $M_{\text{пар}}$ - мольная масса чистой смеси углеводородов, г/моль
 $m_{\text{эмисс}}$ - величина эмиссии паров, г/м³

Пересчет процентных долей в физические единицы

Таблица 4.

| № | Компонент | Мольная масса | Кол-во продуктов (г/моль x 100%) | | | | |
|----|---|---------------|----------------------------------|--------------|------------|------------|------------|
| | | | 11-00 час | 11-50 час | 15-45 час | 15-15 час | 12-45 час |
| | | | ~0°C | ~0°C | ~0°C | -10°C | -15°C |
| 1 | Метан | 16 | 53 | 50 | 87 | 35 | 54 |
| 2 | Бутан | 30 | 185 | 162 | 310 | 84 | 161 |
| 3 | Пропан | 44 | 204 | 248 | 360 | 147 | 135 |
| 4 | i Бутан | 58 | 134 | 157 | 227 | 121 | 44 |
| 5 | n Бутан | 58 | 178 | 271 | 202 | 114 | 36 |
| 6 | i Пентан | 72 | 92 | 117 | 94 | 71 | 5 |
| 7 | n Пентан | 72 | 73 | 108 | 68 | 76 | 2 |
| 8 | Сумма C ₆ | 100 | 36 | 15 | 14 | 11 | - |
| 9 | $\frac{\sum M_i}{100}, 2 / \text{моль}$ | - | 9,35 | 10,28 | 13,62 | 6,59 | 4,37 |
| 10 | Величина эмиссии, г/м ³ | - | <u>426,3</u> | <u>503,5</u> | <u>608</u> | <u>294</u> | <u>195</u> |

4. Выводы:

1. При заправке автомобилей бензином на АЗС из бензобака пары попадают в окружающее пространство при нулевой температуре в количестве 500 г на 1 м³ проданного продукта, согласно приведенного расчета табл. №2. Международные нормы составляют 35 г/м³. На данном этапе - это продукт покупателя-автомобилиста.

Способ снижения - переход на ТРК с балансовой системой возврата паров в емкость АЗС.

2. Во время слива бензина из бензовоза в емкости АЗС происходит залповый выброс паровоздушной смеси в количестве даже выше, чем 500 г на 1 м³ сливаемого бензина. Итого на АЗС по самым скромным подсчетам при температурах, близких к нулевым эмиссия легких углеводородов составляет 1000 г на 1 м³ продаваемого бензина при международных нормах 35г.

Способ снижения - переход на закрытую технологию слива продукта из бензовоза с возвратом паровоздушной смеси из емкости АЗС в отсеки бензовоза, для этого требуется минимальная доработка присоединительных устройств-рукавов. При этом повышается степень безопасности бензовоза, т.к. при обычном открытом сливе отсеки бензовоза заполняются свежим воздухом и в какие-то моменты за счет недостаточной скорости испарения в них может образоваться взрывоопасная смесь с концентрацией паров от 2 до 6 объемных процентов.

В конечном итоге бензовоз после слива все равно будет доставлен на нефтебазу с насыщенными парами бензина независимо от способа слива закрытого или открытого, только при закрытом способе на нефтебазу будут доставлены пары, которые были в емкости АЗС, а при открытом способе пары, находившиеся в емкости АЗС выбрасываются в атмосферу, а в отсеках бензовоза за счет испарения образуется уже третья порция паров в количестве 500 г/м³, которая доставляется на нефтебазу и будет вытеснена в атмосферу при открытом или закрытом способах налива, за исключением установки утилизации паров. Итого величина эмиссии при использовании плохих существующих технологий уже составляет 1500 г/м³ при температурах, близких к нулю.

Можно еще посмотреть на способ доставки бензина на нефтебазу и конструкцию резервуаров (с понтоном или без), то еще можно накопать 1-1,5 кг на 1м³ переваливаемого продукта при международных нормах 35 г/м³.



Рисунок 2 - Схема чистой заправки автомобиля и слива продукта из автоцистерны с возвратом паров

Одним из способов решения проблемы является установка на АЗС оборудования для улавливания и возврата (рекуперации) паров. Это не только помогает преодолеть экологические барьеры при проектировании АЗС, но и позволяет прилично сэкономить.

В настоящее время существует две системы газозвората (рециркуляции) применяемые в ТРК:

- вакуумная- с использованием вакуумного электронасоса и имеющая широкое распространение ввиду наличия предложений от производителей оборудования;
- балансовая - уникальная по своей простоте, сущность которой состоит в вытеснении паров нефтепродуктор из бензобака давлением, создаваемым поступающим в него топливом. Система отвечает всем современным требованиям, но не имеет применения ввиду отсутствия соответствующего оборудования.

Существующий процесс заправки автомобиля при помощи ТРК, заключается в открытии крышки бензобака и позиционировании в его горловине раздаточного крана топливораздаточной колонки (ТРК).

ТРК выдает заданную дозу, при этом из бензобака в окружающее пространство выделяется паровоздушная смесь, которая была образована при использовании ранее находящегося в баке топлива. Во время процесса подачи бензина из емкости АЗС и ТРК и соответственно бензобак автомобиля, в самой емкости образуется небольшое вакуумметрическое давление и через дыхательный клапан пропускается свежий воздух, который в силу действия закона и пропорциональных давлениях, насыщается парами легких углеводородов до равновесного состояния.

При применении ТРК с компрессорной (вакуумной) системой газозвората, поступление в емкость паровоздушной смеси от компрессора ТРК компенсирует образование вакуумметрического давления в емкости АЗС, при условии, что в емкость подается количество паровоздушной смеси строго соответствующее забранному объему продукта. В случае, когда используется избыточное количество ПВС, оно будет выходить в атмосферу через дыхательный клапан, а в зимнее время, за счет разницы температур, начнет происходить дооснащение

поступающей бедной паровоздушной смеси и выброс ее через дыхательный клапан. Происходит продувка резервуара и соответственно повышение потери продукта.

Новый подход к реализации этой простой и надежной идеи газовозврата методом разности давлений (баланса) заключается в следующем:

- 1) уплотнение места присоединения крана раздаточного к горловине бензобака осуществляется при помощи резинового сильфона усиленного пружиной;
- 2) конструкция крана раздаточного изменена в части уменьшения гидравлического сопротивления прохода ПВС, переработан узел ограничения налива;
- 3) рукав, по которому подается бензин и возвращается ПВС, изменен в части увеличения сечения для прохода ПВС которая теперь пропускается не внутри бензопроводящего шланга, а снаружи, и живое сечение между внутренним бензопроводящим шлангом и наружным стало в 10 раз больше, что позволяет с минимальной разностью давлений между бензобаком и емкостью АЗС переместить ПВС из бака в емкость, откуда забирается бензин, без применения компрессора. В рукаве подачи и газовозврата применяется разрывная и поворотная муфты. Все как в обычной ТРК



Использование топливораздаточного крана оригинальной конструкции гарантирует герметичность налива и эффективную работу балансовой системы возврат паров



С целью исключения данного явления в США и развитых европейских странах, применяется закрытая технология заправки автомобилей и слива продукта из бензовоза в емкости АЗС. Так называемая «ЧИСТАЯ ЗАПРАВКА».

Оборудование бензовоза и емкости для обеспечения возврата ПВС из емкости АЗС в автоцистерну

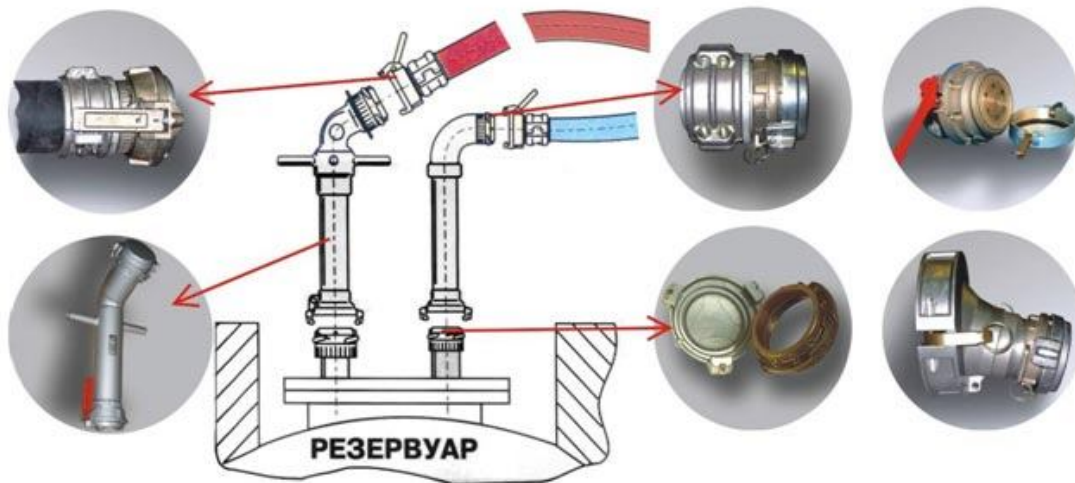


Рисунок 3 - Оборудование бензовоза и емкости для обеспечения возврата ПВС из емкости АЗС

5. Анализ причин взрывов цистерн и резервуаров при перегрузке нефтепродуктов

Взрывы, пожары и катастрофы, происходящие при проведении операций по перегрузке, хранении и использовании нефтепродуктов свидетельствуют о том, что эти процессы не только недостаточно исследованы, но и не полностью формализованы в части адекватного документального обеспечения безопасности. В идеальной ситуации понятно, что лучше устранить причину, чем бороться с её последствиями.

Мировая статистика аварий показывает, что случаи взрывов и возгораний происходят при выполнении следующих операций:

- налив нефтепродуктов в автоцистерны;
- налив нефтепродуктов в железно-дорожные (ж.д.) цистерны;
- слив из автоцистерн в ёмкости АЗС;
- слив из ж.д. цистерн;
- наполнение или опорожнение резервуаров хранения.

Причины возникновения аварийных ситуаций следующие:

- человеческий фактор;
- неисправность оборудования;
- статическое электричество;
- другие, не выявленные обстоятельства.

Первые две причины здесь не будем обсуждать, поскольку они достаточно квалифицированы в существующих стандартах, нормативах и правилах. Обратим внимание на две оставшиеся причины аварий:

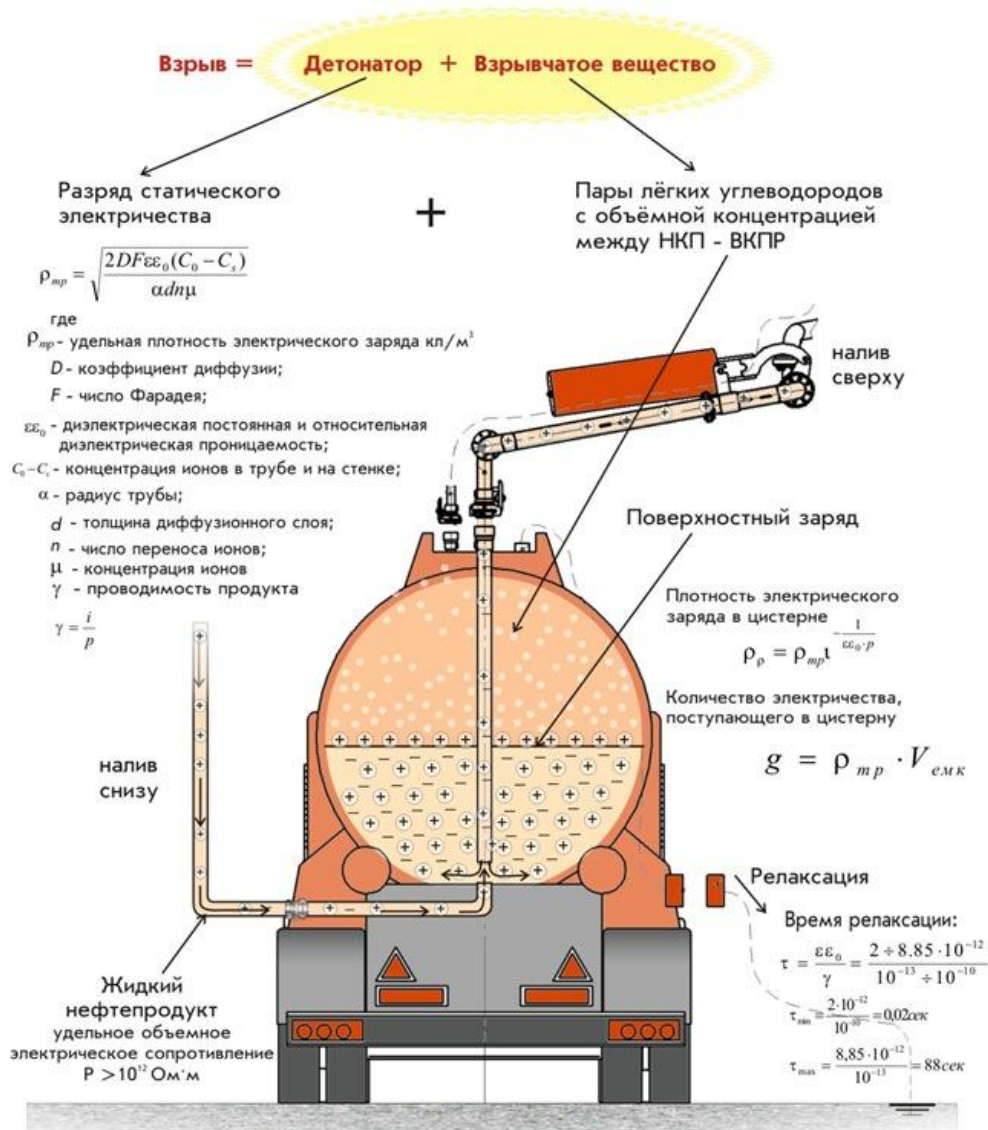
- статическое электричество и
- другие, не выявленные факторы.

Качественные признаки и свойства основных процессов электризации нефтепродуктов при их движении по трубам и на стадии наполнении ёмкостей известны, но точные количественные характеристики процессов электризации до настоящего времени отсутствуют. Считается, что полезным способом борьбы с электростатическим потенциалом является заземление оборудования. Однако известны случаи, когда этого приема в качестве предохранительной меры не бывает достаточно. Распространено мнение, что даже надёжное заземление всех сооружений защищаемого объекта и хорошая электрическая связь между ними не гарантирует полной безопасности. Предпринимаемые меры не устраняют появление разрядов статического

электричества внутри резервуаров. Большинство взрывов происходит от разрядов внутри ёмкостей при надёжно заземлённом оборудовании.

В связи с этим приходится считать, что заземление только частично обеспечивает безопасность операций с нефтепродуктами. Поэтому одновременно с обязательным заземлением необходимо применять и другие средства и способы для устранения разрядов статического электричества или по возможности изыскивать меры и подходы для реализации условий, сводящих влияние разрядов статического электричества к минимуму.

Условия возникновения взрыва при налива автоцистерн



Формулы приведены из книги
 "Защита от статического электричества в нефтяной промышленности"
 авторы С.А. Бобровский, Е.И. Яковлев

При исследованиях электризации нефтепродуктов на стадии наполнения ж.д. цистерн и влиянии сопротивления заземленного проводника на величину электростатического заряда обнаружены характерные признаки подобных явлений:

1. Величина электростатического заряда в объёме нефтепродукта определяется его электропроводностью.
2. Величина накопленного суммарного электрического заряда на цистерне не зависит от электропроводности цистерны, определяется только электрическим сопротивлением ее заземления.

Разумно предположить, что суммарный электростатический заряд объема нефтепродукта, находящегося в цистерне, передается в течение определенного времени на металлическую оболочку цистерны и далее стекает на землю. Принято, что данный процесс, по-видимому, подчиняется некоторой экспоненциально-временной зависимости. Вид ожидаемой экспериментальной зависимости пока не установлен. На стенках реальной ёмкости, находящейся в длительной эксплуатации с целью транспорта или хранения продуктов с разной вязкостью и другими свойствами, всегда остаются твёрдые остатки в виде плёнки, затрудняющей быструю утечку электростатических зарядов. Таким образом, гарантированного (с вероятностью $\approx 100\%$) способа устранения электростатических зарядов из нефтепродуктов при их наливке, сливе и хранении пока не найдено.

Поэтому приходится обращать внимание на другие факторы возникновения взрывов, а именно: кроме источника электростатических разрядов для возникновения взрывного процесса необходимо наличие взрывоопасного вещества или формирование пожаро-взрывоопасной среды при технологических операциях. Приходится признать, что примеси легких углеводородных фракций (ЛУФ) всегда присутствуют в определённых концентрациях в составе паровоздушных смесей (ПВС) над зеркалом нефтепродукта в технологических ёмкостях, магистралях и регулировочной аппаратуре.

Состав ЛУФ может быть разным и зависит от вида используемого нефтепродукта. При перегрузке и хранении бензина ЛУФ состоят в основном из: пропана, бутана, пентана, гексана и их изомеров. При перегрузке нефти кроме указанных компонентов в состав ЛУФ входят: метан, этан, бензол и другие примеси.

Количество (концентрация) ЛУФ в ПВС зависит от состава компонентов и температуры окружающей среды и продукта. Степень летучести компонентов и пожароопасность для каждого вида нефтепродукта определяется температурой вспышки в закрытом тигле и величиной давления насыщенных паров по Рейду. Доля каждого компонента в ПВС подчиняется закону Дальтона, по которому сумма парциальных давлений компонентов равна общему давлению в системе. При наполнении цистерн давление равно атмосферному.

Следует учитывать условия, при которых в процессе перегрузки (налива, слива) или хранения нефтепродукта появляются взрывоопасные концентрации ЛУФ в ПВС.

К таким условиям относятся:

- изменение температуры;
- абсорбция ЛУФ продуктом с более высокой температурой вспышки;
- принудительное изменение концентрации при поступлении воздуха в ёмкости во время осуществления технологической операции, например, при сливе основного вещества.

Необходимо рассматривать возникновение взрывоопасных концентраций ЛУФ в ПВС при совокупном влиянии перечисленных условий. К наиболее опасным продуктам по причине низкого значения температуры вспышки в закрытом тигле относятся бензины всех марок. Подобные продукты в больших количествах подвергаются перевалкам на пути от НПЗ до бака автомобиля. Измерения концентрации паров в ёмкостях, где хранится или перевозится бензин, показало, что после его слива из ёмкости концентрация паров в ней зависит от температуры окружающей среды и находится в пределах от 15% до 50% объёмных. При операции слива бензина из ёмкости концентрация паров снижается в начальной стадии слива, но впоследствии с течением времени восстанавливается за счёт сохранившихся остатков и плёнки на стенках. Если в ёмкости пары полностью отсутствовали и туда залили бензин, то за короткий промежуток времени концентрация паров в объеме пересекает взрывоопасный концентрационный диапазон между нижним концентрационным пределом горения НКП $\approx 2\%$ и верхним концентрационным пределом горения ВКП $\approx 6\%$ (объёмных процентов) и достигает равновесного значения при текущей температуре.

Если из ёмкости слили бензин и негерметично закрыли её, то концентрация паров уменьшается по мере вентиляции воздуха и может достигнуть взрывоопасного значения. При герметизации ёмкости на её стенках остаётся плёнка из продукта, и концентрация паров восстанавливается до равновесного значения и остаётся таковой в течение длительного времени. В автоцистернах, ж.д. цистернах и резервуарах дыхательные клапаны должны быть всегда в исправном состоянии чтобы обеспечивать герметизацию затворов в пределах рабочего давления. В противном случае кроме потерь от испарения бензина может образоваться взрывоопасная концентрация паров в ёмкости.

Скорость слива продукта из ёмкости должна быть такой, чтобы при поступлении воздуха, замещающего продукт в ёмкости, концентрация ЛУФ и ПВС не опускалась до пределов взрывоопасной области (2-6) %. Наиболее безопасным техническим решением проблемы в данном случае может быть возврат паров из донорной ёмкости (куда поступает бензин) в акцепторную ёмкость (откуда бензин сливается), т.е. газовозврат или рециркуляция паров через специальный трубопровод. Данная технология желательна при сливе, наливке автоцистерн, ж.д. цистерн, резервуаров для хранения, а также при заправке автомобилей на АЗС. Такую схему слива с вытеснением и заменой паров называют балансовой технологией.

В реальной жизни один и тот же бензовоз очень часто перевозит попеременно бензин и дизельное топливо. В ж.д. цистерны, в которых перевозился бензин, немотивированно наливают дизельное топливо. Рассмотрим процессы, которые происходят при подобных операциях.

Дизельное топливо всех марок имеет температуру вспышки выше +40 0С. Величина давления насыщенных паров по Рейду составляет (10-13) мм.рт.ст. Практически концентрация паров может достичь уровня свыше 2 % (т.е. попасть во взрывоопасную область) только при температуре более 40 0С. В рабочем диапазоне температуры от -10 С до + 40 С пары дизтоплива безопасны.

Экспериментальными исследованиями по поглощению паров бензина (в том числе и ЛУФ) выявлено, что дизтопливо является хорошим абсорбентом паров бензина и применяется в качестве последнего в установках для утилизации паров. В опытах установлено, что для улавливания (извлечения) летучих углеводородов из 1 м³ паровоздушной смеси с концентрацией до 50% достаточно 20-25 литров дизельного топлива с условием развитого контакта, т.е. наличия большой поверхности соприкосновения дизтоплива и ПВС

Степень улавливания ЛУФ такова, что их остаточная доля в ПВС после контакта с дизельным топливом устанавливается в пределах (2-10) % объёмных. Такие пределы соответствуют взрывоопасной концентрации паров бензина 2%-6 % (а по некоторым данным 2%-9 %).

Таким образом, при наливке дизельного топлива в ёмкость, где ранее находился бензин и концентрация его паров была выше пределов взрывоопасности после поступления дизельного топлива, концентрация паров снижается и может достичь пределов взрывоопасности. Взрывоопасная концентрация паров бензина при наливке дизельного топлива в ёмкость поддерживается в течение длительного времени в процессе налива и хранения. Вероятность возникновения электростатического разряда в промежутке времени стадии наполнения довольно высока. Замечено что часто взрывы происходят при температуре окружающей среды ниже 0 С. Это объясняется тем, что при такой температуре концентрация паров бензина не достигает максимальных значений и ЛУФ быстрее поглощаются. Процесс абсорбции более эффективно происходит при низкой температуре.

В случае наливания бензина в ёмкость после того, как в ней было дизельное топливо, и концентрация паров оставалась ниже 2 % в начальный момент наполнения концентрация паров увеличивается и довольно быстро проходит через пределы взрывоопасности. Как правило, в начальный момент наливание производится с малой скоростью (менее 1 м/сек), которая является безопасной для образования электростатических зарядов.

В случае наполнения бензином ёмкости, в которой ранее был бензин, концентрация паров, ранее бывшая не взрывоопасной, при поступлении дополнительной порции бензина остаётся такой же.

В случае наполнения дизельным топливом ёмкости, в которой и ранее находилось дизельное топливо, концентрация паров там остается низкой и не взрывоопасной при дополнительном поступлении дизельного горючего.

6. Экспериментальные исследования уникальных последствий процесса наливания дизельного топлива в цистерну с остатками бензина.

Схема установки для доказательства поглощения паров бензина из объема дизельным топливом до уровня взрывоопасных концентраций упрощённо изображена на пояснительном рисунке:

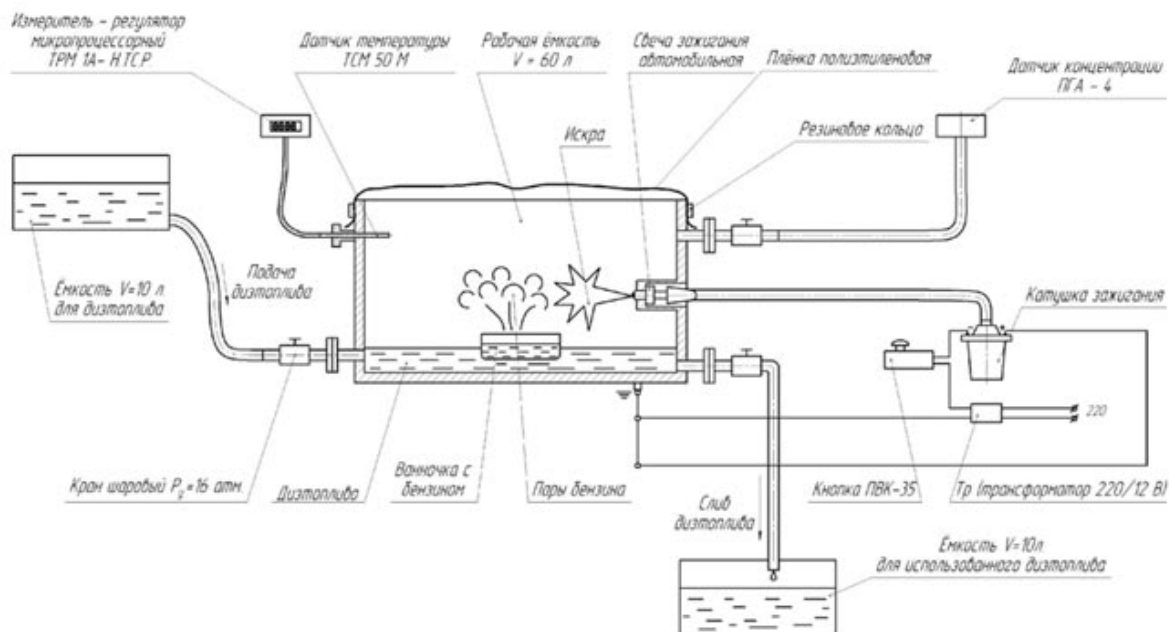


Рисунок 5 – Упрощенная схема установки для доказательства поглощения паров бензина из объема дизельным топливом до уровня взрывоопасных концентраций

В ёмкость, объёмом 60 дм³ устанавливалась вазочка с бензином в количестве 100-300 мл. Ёмкость оснащалась датчиком температуры, датчиком концентрации паров, свечой зажигания и системой пропускания через неё дизельного топлива без прямого контакта с бензином в чашке. Ёмкость закрывалась плёнкой.

Бесконтактное сосуществование дизельного горючего и бензина является отличительной чертой выполненных тестов.

Испытания проводились по схеме:

1. Сразу после закрытия ёмкости плёнкой подавалось напряжение на свечу зажигания при концентрации паров менее 2 % объёмных. Взрыва и возгорания газовой подушки или ПВС не происходило.
2. По истечении времени 0,5 - 1 часа концентрация паров бензина становилась взрывоопасной в пределах 2% - 6 %. Вслед за искровым разрядом происходил взрыв паров с разрушением плёнки.
3. По истечении времени более 1,5 часа концентрация паров бензина увеличивалась и достигала от 10% до 15 %. Под влиянием искрового разряда взрыва и возгорания ПВС не происходило.
4. При концентрации паров выше взрывоопасной производилась прокачка дизельного горючего по дну основной ёмкости без контакта тяжелого компонента с бензином. Во время этой операции непрерывно подавалась искра на свечу и замерялась концентрация паров. Концентрация паров в течение некоторого времени снижалась до взрывоопасной из-за поглощения паров бензина дизельным топливом и происходил взрыв паров
5. Бензин из ёмкости убирали и оставляли на дне ёмкости дизельное топливо. После этого закрывали ёмкость плёнкой и в течение 2 часов на свечу подавалась искровой разряд. Взрыва и возгорания не происходило.

На основании многократного выполнения тестовых опытов сделаны практически важные выводы:

1. Дизельное топливо является абсорбентом паров бензина, снижает их концентрацию в объеме и

способно доводить её до взрывоопасных пределов. При наличии источников статического электричества таким способом можно спровоцировать пожары и взрывы в автоцистернах и ж.д.цистернах.

2. Пары бензина с концентрацией ниже НКП и выше ВКП в воздухе не взрывоопасны при наличии провоцирующих искусственных (свеча) или электростатических источников поджигания

3. Пары дизельного топлива не представляют опасности при наличии источников статического электричества при температуре ниже +40°С.

4. Представленные выводы подтверждены хроникой аварий, возникших при перегрузке нефтепродуктов.

| Краткое описание аварии | Комментарий специалистов ОАО «Промприбор» |
|---|--|
| <p>Дата : 09.03.2003 г. Место: ЗАО «Топливо - заправочная компания» (Кузнечное управление). На складе нефтепродуктов при перекачке дизельного горючего из одного резервуара в другой вместимостью 75 м3 произошел взрыв паров нефтепродукта с последующим возгоранием и проливом в обвалование. Пожар ликвидирован, пострадавших нет.</p> | <p>В соседнем резервуаре ранее находился бензин, и после его откачки там остались пары с концентрацией выше взрывоопасной. При поступлении дизельного топлива в акцепторную емкость концентрация паров снизилась и произошел взрыв из-за разряда статического электричества.</p> |
| <p>Дата: 31.05.2005 г . Место: ЗАО «Петербургский нефтяной терминал» (Управление по технологическому и экологическому надзору Ростехнадзора по городу Санкт-Петербург) При проведении операции по сливу дизельного топлива воспламенились пары нефтепродукта. Оператор сливщик получил смертельную травму.</p> | <p>Дизельное топливо сливалось в резервуар, где находились пары бензина с концентрацией выше взрывоопасной. При поступлении дизельного топлива, концентрация паров снизилась до взрывоопасной, и произошел взрыв из-за разряда статического электричества внутри приёмной ёмкости.</p> |
| <p>Дата: 05.09.2006 г. Место: ООО «Ульяновск-терминал» НК «ЮКОС» (Управление по технологическому и экологическому надзору Ростехнадзора по Ульяновской области) При наливе дизельного топлива в автоцистерну произошел «хлопок» паров нефтепродуктов в горловине автоцистерны и возникло возгорание. Водитель получил ожоги тела, от которых впоследствии скончался.</p> | <p>Причина та же, что указывалась ранее.</p> |
| <p>Дата: 11.12.2006 г Место: ОАО «ЛУКОЙЛ - Ухтанефтепереработка» (Печорское управление по технологическому и экологическому надзору Ростехнадзора). На участке по отгрузке нефтепродуктов во время наливания дизельного топлива в автоцистерну произошел взрыв с последующим воспламенением, во время которого получены ожоговые травмы.</p> | <p>В ОАО «ЛУКОЙЛ - Ухтанефтепереработка» произошло два похожих взрыва в течение 2-х недель. Первый взрыв был без жертв. В обоих случаях наполнялась дизельным топливом автоцистерна, которая до этого перевозила бензин.</p> |

Автор выражает благодарность проф. Гельфанду Б.Е. и проф. Сильникову М.В. за конструктивное обсуждение и мотивацию к обобщению имеющегося нестандартного опыта эксплуатации нефтеналивного оборудования.

Авторы :

Н.И. Кобылкин - Генеральный директор ОАО «Промприбор»

Б.Е. Гельфанд - заведующий лабораторией гетерогенного горения ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, профессор кафедры взрывобезопасности и технических средств противодействия терроризму Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России, член научного совета РАН по горению и взрыву, доктор физико-математических наук, профессор.