

А.П. Петров, В.Г. Иванов, Г.Ю. Глухов
(Академия Государственной противопожарной службы МЧС России;
e-mail: setyn@list.ru)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПАСНОСТИ САМОВОЗГОРАНИЯ ПИРОФОРНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В РЕЗЕРВУАРАХ С НЕФТЬЮ

Приведены результаты экспериментальных исследований опасности самовозгорания пирофорных отложений в резервуарах с нефтью.

Ключевые слова: нефть, опасность, самовозгорание.

A.P. Petrov, V.G. Ivanov, G.Yu. Gluhov RESEARCH OF THE RISK OF SPONTANEOUS COMBUSTION OF PYROPHORIC DEPOSITS IN RESERVOIRS OF OIL

The results of research the risk of spontaneous combustion of pyrophoric deposits in reservoirs of oil are considered.

Key words: oil, danger, spontaneous combustion.

При хранении сернистых нефтей нередко происходит самовозгорание пирофорных отложений, образующихся на внутренних поверхностях резервуаров, приводящее к взрывам и пожарам.

Опасность самовозгорания пирофорных отложений исследовалась на пробах, отобранных из резервуаров Кротовской линейно-производственной диспетчерской станции (ЛПДС), Мухановской насосно-перекачивающей станции (НПС) и НПО Самара-1 Управления Приволжскими магистральными нефтепроводами, в которых обращаются нефти с широким диапазоном содержания серы и применяются резервуары различной вместимости и конструкций.

Пробы пирофорных отложений отбирались из резервуаров по разработанной авторами методике. Для отбора проб был смонтирован и изготовлен из искробезопасного материала пробоотборник.

Перед отбором проб вскрывали световые люки и с помощью пробоотборника производили соскоб отложений с внутренних поверхностей крышки и стенок резервуара выше верхнего уровня разлива нефти. Схема размещения мест отбора проб приведена на рис. 1. Для исключения контакта отложений с кислородом воздуха пробы упаковывались в полиэтиленовые пакеты, которые заполнялись углекислым газом и герметизировались. Маркировка проб отражала тип и вместимость резервуара, дату отбора пробы, место отбора пробы в резервуаре, состав нефти и содержание в ней серы, количество лет, в течение которых резервуар находился в эксплуатации после последней очистки от отложений (см. таблицу 1).

Таблица 1

Место отбора пробы			Вид хранимых нефтей	Содержание серы, %
Резервуарный парк	Тип резервуара	Номера точек отбора проб		
Кротовка	РВС-5000	2,3	Покровская и кинельская	2,18-2,5
Муханово	РВС-5000	1,2,3	Мухановская	1,4
Самара-1	РВС-20000	2	Ромашкинская, Кротовская и Кулешовская	0,88

Для исследования опасности самовозгорания пирофорных отложений был использован модифицированный метод калориметрирования, который позволяет определять кинетические параметры и на их основе давать качественную и количественную оценки данного процесса.

Метод основан на использовании уравнения теплового баланса:

$$P = m \Delta T,$$

где P - адиабатическая скорость самонагрева, $K c^{-1}$;

m - коэффициент (темп) охлаждения, c^{-1} ;

ΔT – разность температур наиболее нагретого элемента испытуемой навески материала отложений и окружающей средой при $T_{окр} = const$.

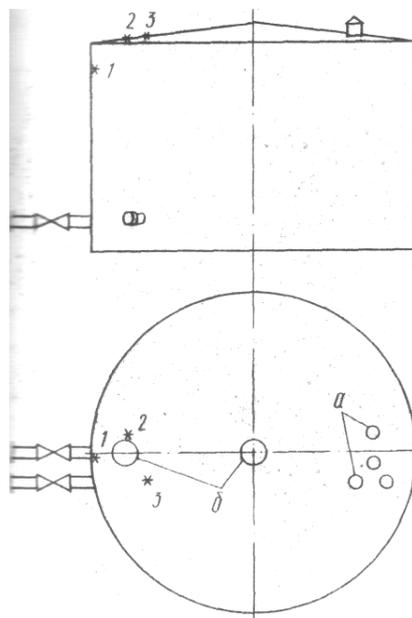


Рис. 1. Схема размещения мест отбора проб отложений в нефтяных резервуарах:
 а - дыхательная арматура и гидравлические предохранительные клапаны;
 б - световой люк; * - 1, 2, 3 – точки отбора проб отложений

Для определения темпов охлаждения и разогревов применялась экспериментальная установка – суховоздушный термостат [1]. Образцы отложенный представляли собой сухие твердые пористые кристаллические пластинки серо-коричневого цвета различной толщины от 1 до 10 мм.

В результате экспериментов установлено, что самонагревание образцов начиналось при температурах 448-463 °K. При температурах 473-493 °K образцы самовозгорались, что фиксировалось визуально при их вскрытии по образуемому в центре очагу тления. По экспериментальным данным построены графики и аппроксимирующие их уравнения (рис. 2). Кинетические параметры процесса самовозгорания (E - эффективная энергия активации, C - предэкспоненциальный множитель) в зависимости от места отбора пробы в пределах: $E = 53,8-138,5 \text{ кДж} \cdot \text{кмоль}^{-1}$, $\ln C = 8,4-30,44$.

Между значениями кинетических параметров E и C установлена корреляционная связь (рис. 3) и получено уравнение:

$$E = 3,91 \ln C + 19,95.$$

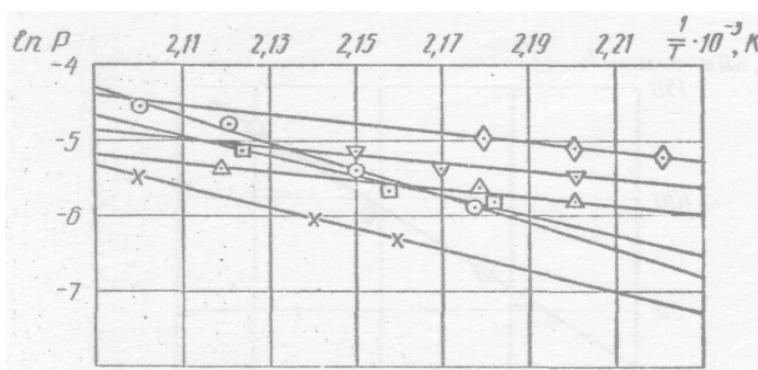
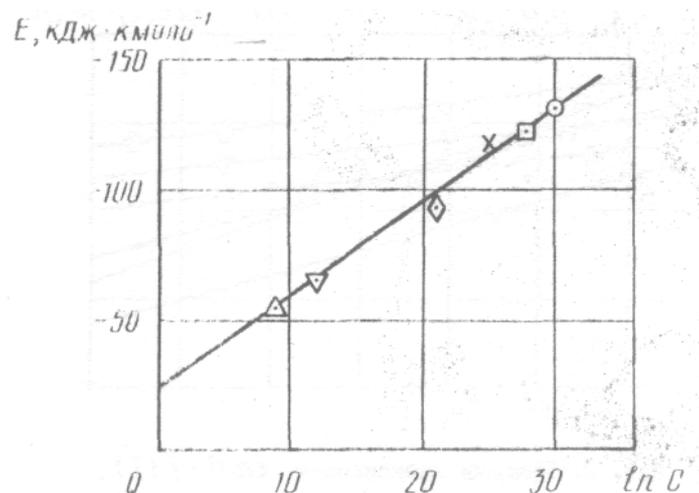


Рис. 2. Графики зависимости $\ln P = f(T)$:

Номер точки отбора пробы	Резервуарный парк	Обозначение точки на графике	Аппроксимирующая зависимость
2	Самара-1	◇	$P = 20,68 - 11750/T$
1	Муханово	▽	$P = 11,85 - 7950/T$
2	Кротовка	△	$P = 8,4 - 6480/T$
3	Муханово	□	$P = 28,36 - 15930/T$
2	Муханово	○	$P = 30,44 - 16670/T$
3	Кротовка	×	$P = 25,9 - 14960/T$



Рас. 3. Кинетические параметры самовозгорания отложений в резервуарах

Номер точки отбора пробы	Резервуарный парк	Обозначение точки на графике
2	Кротовка	Δ
3	Кротовка	×
2	Муханово	○
3	Муханово	□
1	Муханово	∇
2	Самара-1	◇

На основании проведенных исследований установлено, что при хранении в резервуарах сернистых нефтей на их внутренних поверхностях образуются отложения, обладающие пирофорными свойствами. На опасность самовозгорания таких отложений наибольшее влияние оказывают процентное содержание серы и место образования отложений (тип резервуаров и продолжительность их эксплуатации после последней очистки существенного влияния не оказывали).

Отложения с повышенным содержанием серы имеют более высокую опасность самовозгорания. Отложения, образующиеся на большем удалении от дыхательной арматуры, т.е. от мест периодического поступления воздуха при больших и малых "дыханиях" резервуаров, имеют также повышенную опасность самовозгорания.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке номограмм для обоснования сроков очистки резервуаров от пирофорных отложений.

Литература

1. Петров А.П., Киселев В.Я., Поляков Ю.А. Авторское свидетельство 1469414. Термостат для определения кинетических параметров экзотермических реакций. – Открытия. Изобретения. – 1989. - № 12. – С. 80.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 26 июня 2009 г.