

А.П. Петров, С.А. Швырков, С.А. Горячев, В.В. Воробьев, В.И. Юрьев
(Академия ГПС МЧС России; e-mail: info@academygps.ru)

ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ ГАЗОУРАВНИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ РЕЗЕРВУАРОВ С СЕРНИСТОЙ НЕФТЬЮ

Представлены результаты экспериментального исследования опасности горючих отложений, образующихся в трубопроводах газоуравнительных систем резервуарных парков при хранении нефтей с повышенным содержанием серы.

Ключевые слова: резервуар, газоуравнительная система, самовозгорание, пирофорные отложения.

A.P. Petrov, S.A. Shvyrkov, S.A. Goryachev, V.V. Vorobjov, V.I. Yuriev **FIRE DANGER OF GAS BALANCE SYSTEMS OF TANKS WITH SULFUR OIL**

Experimental results of hazard of combustible sediment forming in the pipes of gas balance systems of storage tanks at storage oil with high sulfur content

Key words: tank, gas balance system, spontaneous combustion, pyrophoric sediment.

Транспортировка и хранение нефти связаны со значительными потерями от испарения её наиболее лёгких фракций. На практике сокращение потерь от испарения обеспечивается применением различных технических средств, среди которых значительное место занимают **газоуравнительные системы (ГУС)**.

Главными элементами ГУС являются трубопроводы, объединяющие газовые пространства группы резервуаров, по которым при синхронной работе резервуаров паровоздушная смесь не выбрасывается наружу, а перетекает из наполняемых резервуаров в опорожняемые. Такое объединение резервуаров обеспечивает сокращение потерь нефти и тем самым предупреждает образование взрывоопасных зон на территории резервуарных парков, но делает уязвимой всю группу резервуаров в случае возникновения пожара в одном из них.

Существует **два варианта распространения пожара** по ГУС. **Первый вариант** связан с опасностью образования горючей концентрации в трубопроводах обвязки (летом, например, в результате нарушения материального баланса из-за асинхронной работы резервуаров, а зимой и при синхронной работе резервуаров). Применяемые для предупреждения распространения пожара по ГУС огнепреградители кассетного типа не являются эффективными в связи с развитием детонационного горения в трубопроводах. Об этом свидетельствуют научные исследования и многочисленные пожары, происшедшие в резервуарных парках, в том числе, крупный пожар на **линейно-производственной диспетчерской станции (ЛПДС)** Конда (22.08.2009).

Второй вариант связан с опасностью образования на внутренней поверхности трубопроводов горючих отложений, которые могут быть не только "пищей для огня" и, следовательно, способствовать распространению пожара, но и стать источником зажигания.

При хранении сернистых нефтей эта опасность особенно велика. Сначала в трубопроводах ГУС образуется конденсат, а затем при его накапливании и длительном протекании сложных физико-химических процессов, в том числе взаимодействия серы с железом, отложения изменяют свой состав и постепенно приобретают пористую структуру. Горючие отложения, в состав которых входят сернистые соединения железа, не обладают механической прочностью, а процесс их образования приводит к утоньшению стенок резервуаров и трубопроводов ГУС и даже к их перфорации. Такие отложения постепенно приобретают пирофорные свойства и поэтому часто являются источником зажигания и скрытым путем для распространения пожара.

Опасность самовозгорания образующихся на внутренних стенках ГУС отложений, в состав которых входят сернистые соединения железа, исследовалась на пробах, отобранных в резервуарных парках Кротовской ЛПДС, Мухановской *насосно-перекачивающей станции (НПС)* и НПО Самара-I Управления Приволжскими магистральными нефтепроводами, в которых обращаются нефти с широким диапазоном содержания серы и применяются резервуары различной вместимости.

Пробы отложений отбирались из трубопроводов ГУС резервуаров по ранее разработанной методике. Для отбора проб был изготовлен пробоотборник из искробезопасного материала.

Перед отбором проб вскрывали фланцевые соединения в местах соединения трубопровода ГУС к патрубкам на крышах резервуаров, в местах установки огнепреградителей и у конденсатосборников. Затем с помощью пробоотборника производили соскоб отложений с внутренних поверхностей трубопроводов. Схема размещения мест отбора проб приведена на рис. 1.

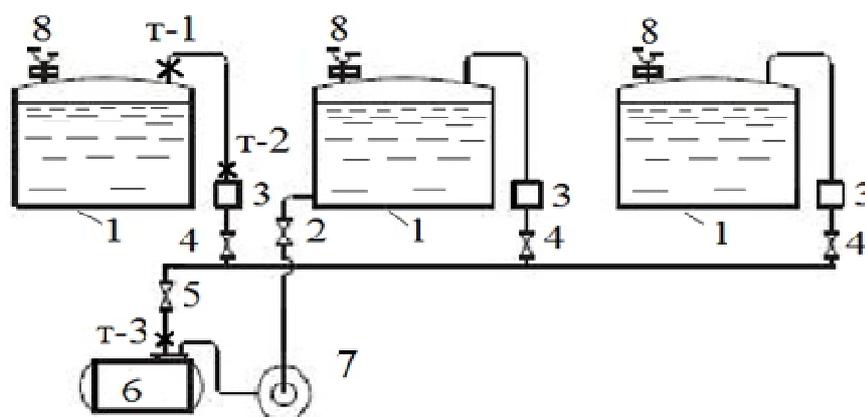


Рис. 1. Схема размещения мест отбора проб отложений в трубопроводах ГУС нефтяных резервуаров:

- 1 – резервуар; 2 – запорная задвижка подачи конденсата в резервуар;
- 3 – огнепреградитель; 4 – запорная задвижка; 5 – задвижка спуска конденсата;
- 6 – сборник конденсата; 7 – насос; 8 – дыхательный клапан

Для исключения контакта отложений с кислородом воздуха пробы упаковывались в полиэтиленовые пакеты, которые заполнялись углекислым газом и герметизировались. Маркировка проб отражала тип и вместимость резервуаров, места отбора проб, состав нефти и содержание в ней серы (табл. 1).

Таблица 1

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

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

Метод основан на использовании уравнения теплового баланса

$$P = m \Delta T,$$

где P – адиабатическая скорость самонагрева, Kc^{-1} ;

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

ΔT – разность температур наиболее нагретого элемента испытуемого образца материала отложений и окружающей среды при $T_{окр} = const$.

Для определения темпов охлаждения и разогревов применялась экспериментальная установка – суховоздушный термостат [1]. Образцы отложений представляли собой сухие твердые пористые кристаллические пластинки серо-коричневого цвета различной толщины (от 1 до 8 мм).

В результате исследования установлено, что самонагревание образцов начиналось в интервале 450-460 °K. При температурах 473-493 °K образцы самовозгорались, что фиксировалось визуально при их вскрытии по образующемуся в центре очагу тления. По экспериментальным данным построены графики и аппроксимирующие их зависимости (рис. 2, табл. 2).

Кинетические параметры процесса самовозгорания (E – эффективная энергия активации; C – предэкспоненциальный множитель) в зависимости от места отбора пробы изменялись в пределах: $E = 55,5-130,5 \text{ кДж кмоль}^{-1}$, $\ln C = 8,7-32,33$.

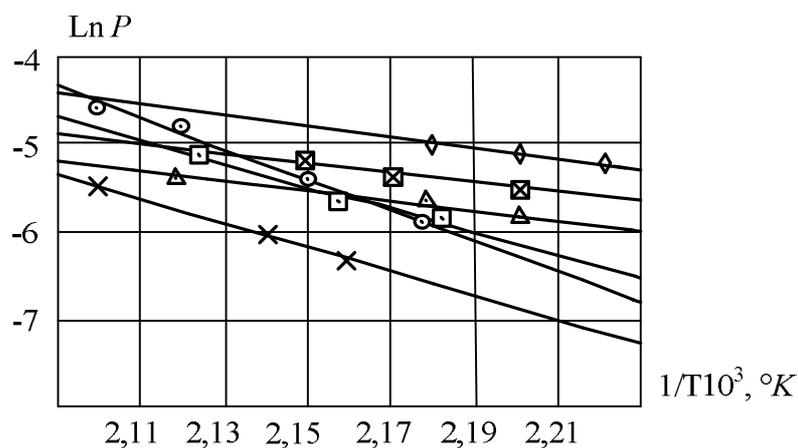


Рис. 2. Графики зависимости $\ln P = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$

Таблица 2

Резервуарный парк	Точки на графике	Аппроксимирующая зависимость
Кротовка	△	$P = 8,7 - 5,714 \cdot \left(\frac{10^3}{T}\right)$
Кротовка	⊠	$P = 12,42 - 5,357 \cdot \left(\frac{10^3}{T}\right)$
Самара – I	◇	$P = 21,12 - 6,428 \cdot \left(\frac{10^3}{T}\right)$
Муханово	□	$P = 27,52 - 13,57 \cdot \left(\frac{10^3}{T}\right)$
Муханово	○	$P = 32,33 - 17,66 \cdot \left(\frac{10^3}{T}\right)$
Кротовка	×	$P = 24,5 - 14,16 \cdot \left(\frac{10^3}{T}\right)$

Между значениями кинетических параметров E и C установлена корреляционная связь (рис. 3) и получена зависимость

$$E = 3,5 \ln C + 24,85.$$

На основании проведённых исследований можно сделать вывод о том, что при хранении в резервуарах сернистых нефтей на внутренних поверхностях трубопроводов ГУС образуются отложения, обладающие пирофорными свойствами. На активность таких отложений к самовозгоранию наибольшее влияние оказывает процентное содержание серы и, в меньшей степени, – место образования отложений (тип резервуаров и их объём существенного влияния не оказывают).

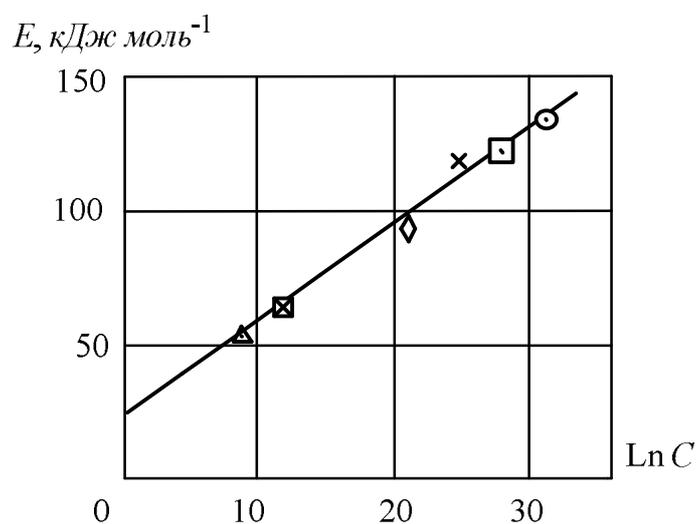


Рис. 3. Корреляционная зависимость кинетических параметров самовозгорания отложений, образующихся в трубопроводах ГУС резервуаров с сернистой нефтью

Полученные результаты могут быть использованы при разработке номограмм для обоснования сроков очистки от пирофорных отложений трубопроводов ГУС резервуаров, в которых хранятся нефти с повышенным содержанием серы.

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.