

В.О. Липовий, М.М. Удянський

**ТЕХНОГЕННІ РИЗИКИ ЗАБРУДНЕННЯ
ДОВКІЛЛЯ
ПІД ЧАС ЕКСПЛУАТУВАННЯ ТА
РЕМОНТНИХ РОБІТ
РЕЗЕРВУАРІВ З НАФТОПРОДУКТАМИ**
МОНОГРАФІЯ

Харків 2017

Друкується за рішенням засідання
вченої ради НУЦЗ України
(протокол № __ від _____ 2017 року)

УДК 504.064

Техногенні ризики забруднення довкілля під час експлуатування та ремонтних робіт резервуарів з нафтопродуктами / В.О. Липовий, М.М. Удянський – Харків: НУГЗУ, 2017. – 107 с.

Для науково-педагогічних працівників, аспірантів (ад'юнктів), курсантів та студентів володіючих математичним апаратом в межах навчальної програми технічних ВУЗів III-IV рівня акредитації.

Рецензенти: докт. техн. наук, с.н.с. Чумаченко С.М.,
докт. техн. наук, проф. Ларін О.М.

© Липовий В.О., Удянський М.М., 2017

ЗМІСТ

ВСТУП	
РОЗДІЛ 1. Аналіз стану забезпечення техногенної безпеки на об'єктах з наявністю технологічних процесів, пов'язаних з експлуатуванням та проведенням ремонтних робіт резервуарів із нафтопродуктами	
1.1. Можливі підходи до оцінки ризику виникнення пожеж та інших надзвичайних ситуацій.....	
1.2. Класифікація забруднень в нафтопродуктах, причини та джерела їх появи.....	
1.3. Склад і властивості залишкових забруднень.....	
1.4. Методи очистки резервуарів від залишкових забруднень.....	
1.5. Устаткування для очищення резервуарів.....	
1.6. Пожежна небезпека гідравлічної очистки резервуарів з-під нафтопродуктів.....	
1.7. Дослідження операції мийки резервуарів від залишків нафтопродуктів.....	
РОЗДІЛ 2. Моделювання процесу утворення на внутрішніх поверхнях стінок резервуару шкідливих технологічних відкладень	
2.1. Моделювання процесу формування шару нафтозалишків на поверхні резервуару	
2.2. Дослідження впливу фізико-хімічних показників нафтопродукту і температурного режиму їх вивантаження на величину коефіцієнта налипання	
2.3. Дослідження показників взаємодії нафтопродукту (мазуту) з поверхнею резервуару	
РОЗДІЛ 3. Дослідження можливих об'ємів утворення продуктів очищення резервуарів для зберігання нафти і нафтопродуктів з вмістом шкідливих речовин	
3.1. Дослідження утворення небезпечного середовища при очищенні резервуарів	
3.2. Методика розрахунку випаровування з горизонтальних резервуарів	
3.2.1. Розрахунок випаровувань від «великого дихання», що утворює пожежну небезпеку при експлуатації резервуарів	
3.3. Дослідження термічного впливу струменя мийочної рідини на шар нафтозалишків на поверхнях резервуару	
3.3.1. Аналіз процесу теплообміну між мийочною рідиною і нафтозалишком	
3.4. Дослідження процесу насичення газового простору резервуару при випаровуванні з поверхні вільнопадаючого	

струменя

РОЗДІЛ 4. Аналіз і дослідження залежності ймовірності ураження людей і забруднення довкілля внаслідок аварій, пов'язаних із експлуатуванням та проведенням ремонтних робіт резервуарів із нафтопродуктами

4.1. Методичні основи розрахунку техногенного ризику

4.2. Аналіз техногенної небезпеки об'єкта

4.3. Аналіз пожежної небезпеки технологічного середовища і параметрів технологічних процесів на виробничому об'єкті

4.4. Побудова сценаріїв виникнення і розвитку надзвичайних ситуацій, що тягнуть за собою загибель людей

4.5. Визначення частоти реалізації пожежонебезпечних ситуацій

ВИСНОВКИ

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

ВСТУП

Як відомо, аварійні викиди та витіки шкідливих речовин внаслідок проведення регламентних та ремонтних робіт з очищення внутрішніх технологічних поверхонь резервуарів із нафтопродуктами можуть призвести до катастрофічного рівня завдання шкоди довкіллю та життєдіяльності людей.

У наукових дослідженнях, присвячених визначенню техногенних, екологічних та інших ризиків, недостатню увагу було приділено питанню забезпечення екологічної безпеки навколо потенційно небезпечних об'єктів з наявністю технологічних процесів, пов'язаних з експлуатуванням та проведенням ремонтних робіт резервуарів із нафтопродуктами.

Найбільш пожежовибухонебезпечними в цьому випадку є операції, пов'язані з підготовкою і ремонтом резервуарів із нафтопродуктами. Цей висновок ґрунтується на аналізі статистики пожеж у світі. Так, 8 вересня 1999 року в ТОВ «Компанія ОНКО» (Москва), розташоване на орендованій площі Московського дослідно-промислового заводу «Нафтопродукт», при спорожненні резервуару ємністю 400 м³ від залишків бензину стався відрив гумового трубопроводу від штуцера резервуару з наступним виливом бензину в обвалування резервуару і його займанням. Операція проводилась за тимчасовою схемою з порушеннями вимог правил безпеки і без нагляду з боку обслуговуючого персоналу. Пожежу було ліквідовано силами пожежної частини. В результаті аварії змінний майстер ділянки отримав опіки 40 % поверхні тіла. 3 червня 2003 року на нафтобазі в м. Туапсе, що належить ВАТ «Роснефть-Туапсенефтепродукт», стався вибух всередині резервуара при проведенні планових робіт з його очищення. Постраждали 8 людей. Причиною НС стало порушення правил техніки безпеки. 22 серпня 2003 року у ВАТ «Саратовнефтепродукт» ВАТ «Сиданко» на нафтоскладі при підготовці резервуара РВС-700 до зачищення через відкритий люк сталося загазування території парами бензину і його займання. 15 січня 2004 року на Валдайській нафтобазі ТОВ «Нафтопродукт» при зливанні дизельного палива з залізничної цистерни на залізничні колії витекло близько 4 тонн дизельного палива. Нафтопродукти потрапили до струмка Язинець та інших приток заповідного Валдайського озера, в результаті чого на поверхні води утворилася солярна плівка, яка існувала до липня 2004 року. 2 серпня 2006 року на нафтобазі в ст. Новотитарівська, що належить ТОВ «Південна нафтогазова компанія», вибухнули бензинові пари в резервуарі об'ємом 750 кубічних метрів. Концентрація парів перевищила 30 % через погане провітрювання резервуару. Один із працівників нафтобазі з електроприладом спустився в резервуар і почав проводити його внутрішнє очищення. Від іскри стався вибух бензинових парів. У результаті вибуху працівник загинув, постраждало також двоє робітників, що знаходилися поблизу від ємності.

Аналіз аварій, що виникли в резервуарах нафтопродуктів, показує, що вони можливі як при веденні технологічного процесу, так і при проведенні ремонтних робіт. Масштаби наслідків таких аварій носять найрізноманітніший характер, і можуть бути від локальних до катастрофічних. Причиною аварії може стати будь-який елемент хіміко-технологічної системи, в тому числі і людський фактор. До найбільш поширених причин виникнення аварій можна віднести:

- різні види помилок персоналу, як при виконанні технологічних операцій, так і при виникненні аварійних ситуацій, а також при проведенні ремонтних робіт;

- втрату механічної міцності матеріалів через корозію або втому;

- локальні витоки небезпечних речовин із обладнання.

Щороку обсяг і кількість аварійних і ремонтних робіт на резервуарах збільшується через старіння резервуарного парку України, в тому числі через руйнування стінок і несучих конструкцій резервуарів внаслідок корозії. Для підтримки резервуарів в працездатному стані потрібен великий обсяг робіт з проведення антикорозійного захисту резервуарів. Дослідження показують, що швидкість корозії металу нафтових резервуарів може становити 1-2 мм/рік [1]. Основним способом захисту резервуарів від атмосферної корозії є якісне нанесення захисних покриттів, що сприяє зниженню кількості аварій та обсягу ремонтних робіт.

При експлуатації резервуарів, залізничних та автомобільних цистерн, а також нафтоналивних суден передбачена така обов'язкова технологічна операція, як очищення ємностей для зберігання і транспортування нафтопродуктів.

У процесі розвантаження резервуарів частина нафтопродуктів затримується на внутрішніх поверхнях і конструкціях, у вигляді суцільного (прилиплоного) шару. Крім цього, певна частина їх залишається в трубопроводах, арматурі і насосах. На днищі резервуару осідають з вантажу домішки, парафіни, асфальто-смолисті вкраплення, продукти корозії, що відшарувалися. В результаті утворюється залишок, що не відкачується, кількість якого змінюється в досить широких межах і залежить від ряду факторів: фізико-хімічних властивостей нафтопродуктів, температурного режиму транспортування, технічного стану вантажної системи тощо. Кількість залишку, що не відкачується, зазвичай становить 0,3 - 0,6% від об'єму нафтопродукту.

В даний час, при підготовці до планових оглядів і ремонту сталевих резервуарів здійснюється їх спорожнення та очищення поверхонь від нафтових залишків. Обсяг цих робіт звичайно дуже великий і залежить від об'єму резервуару, кількості відкладень і пори року.

Для очищення поверхонь резервуарів типу РВС від забруднень і лакофарбових матеріалів використовуються гідравлічні способи. Видалення шару фарби здійснюється водою під тиском (до 200 МПа).

Очищення резервуарів і автомобільних цистерн проводиться у встановлені терміни при технічному обслуговуванні номер два (ТО-2), а

також при заливанні в них іншого виду нафтопродукту та перед проведенням ремонтних робіт.

На жаль, методи очищення, що існують на даний час, і обладнання, яке при цьому використовують, мають ряд недоліків, що не дозволяють у повній мірі досягти необхідних результатів. Це пояснюється, в першу чергу, невивченістю розподілу забруднень у резервуарах, що не дозволяє забезпечити раціональний режим промивання та не відповідає реальній забрудненості окремих ділянок їх внутрішньої поверхні, відсутністю досліджень в галузі обґрунтування конструкції ефективних пристроїв для струменевого очищення і видалення відмитих забруднень із резервуару, а також невирішеністю низки питань щодо утилізації цих забруднень.

Зменшення кількості аварій, обсягу ремонтних робіт і втрат нафтопродуктів знижує техногенне навантаження на довкілля і пожежовибухонебезпеку резервуарів.

РОЗДІЛ 1.

АНАЛІЗ СТАНУ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЕУХНОГЕННОЇ БЕЗПЕКИ НА ОБ'ЄКТАХ ІЗ НАЯВНІСТЮ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ, ПОВ'ЯЗАНИХ ІЗ ЕКСПЛУАТУВАННЯМ ТА ПРОВЕДЕННЯМ РЕМОНТНИХ РОБІТ РЕЗЕРВУАРІВ ІЗ НАФТОПРОДУКТАМИ

Узагальнена оцінка ризику (або ступінь ризику) аварій повинна відображати стан промислової безпеки з урахуванням показників ризику від усіх небажаних подій, які можуть відбутися на небезпечному виробничому об'єкті [2-3], і ґрунтуватися на результатах:

- інтеграції показників ризиків всіх небажаних подій (сценаріїв аварій) з урахуванням їх взаємного впливу;
- аналізу невизначеності і точності отриманих результатів;
- аналізу відповідності умов експлуатації вимогам промислової безпеки і критеріям прийняттого ризику.

1.1. Можливі підходи до оцінки ризику виникнення пожеж та інших надзвичайних ситуацій

Аналіз ризику аварій на небезпечних виробничих об'єктах є складовою управління промисловою безпекою [4-8]. Аналіз ризику полягає в систематичному використанні всієї доступної інформації для ідентифікації небезпек та оцінки ризику можливих небажаних подій.

Результати аналізу ризику використовуються при декларуванні промислової безпеки небезпечних виробничих об'єктів, експертизі промислової безпеки, обґрунтуванні технічних рішень із забезпечення безпеки [9], страхуванні [10], економічному аналізі безпеки за критеріями «вартість – безпека – вигода» [11], оцінці впливу господарської діяльності на довкілля [12] та при інших процедурах, які пов'язані з аналізом безпеки.

Основні завдання аналізу ризику аварій на небезпечних виробничих об'єктах полягають в представленні особам, які приймають рішення [13-15]:

- об'єктивної інформації про стан промислової безпеки об'єкта;
- відомостей про найбільш небезпечні, «слабкі» місця з точки зору безпеки;
- обґрунтованих рекомендацій щодо зменшення ризику.

Процес проведення аналізу ризику включає такі основні етапи [16]:

- планування й організація робіт;
- ідентифікація небезпек;
- оцінка ризику;
- розробка рекомендацій щодо зменшення ризику.

На етапі планування робіт необхідно:

- визначити аналізований небезпечний виробничий об'єкт і дати його загальний опис;
- описати причини та проблеми, які викликали необхідність проведення аналізу ризику;

- підібрати групу виконавців для проведення аналізу ризику;
- визначити й описати джерела інформації про небезпеку виробничого об'єкту;
- вказати обмеження вихідних даних, фінансових ресурсів та інші обставини, що визначають глибину, повноту і детальність проведеного аналізу ризику;
- чітко визначити мету та завдання проведеного аналізу ризику;
- обґрунтувати методи, що використовувалися для аналізу ризику;
- визначити критерії прийнятного ризику.

Для забезпечення якості аналізу ризику слід використовувати знання закономірностей виникнення і розвитку аварій на небезпечних виробничих об'єктах. Якщо існують результати аналізу ризику для подібного небезпечного виробничого об'єкта або аналогічних технічних пристроїв, що застосовуються на небезпечному виробничому об'єкті, то їх можна використати як початкову інформацію. Однак при цьому слід зазначити, що об'єкти і процеси подібні, а наявні відмінності не вносять значних змін до результатів аналізу.

Мета і завдання аналізу ризику можуть різнитися і конкретизуватися на різних етапах життєвого циклу небезпечного виробничого процесу [18].

Основною вимогою до вибору або визначення критерію прийнятного ризику є його обґрунтованість і визначеність [19-22]. При цьому критерії прийнятності ризику можуть задаватися нормативною документацією, визначатися на етапі планування аналізу ризику та/або в процесі отримання результатів аналізу. Критерії прийнятності ризику слід визначати виходячи із сукупності умов, що включають певні вимоги безпеки і кількісні показники безпеки. Умова прийнятності ризику може виражатися у вигляді умов виконання певних вимог безпеки, зокрема, кількісних критеріїв.

Основою для визначення критеріїв прийнятного ризику є [23]:

- норми і правила промислової безпеки або інші документи з безпеки в аналізованій галузі;
- відомості про аварії, що сталися, інциденти та їх наслідки;
- досвід практичної діяльності;
- соціально-економічна вигода від експлуатації небезпечного виробничого об'єкта.

Основні завдання етапу ідентифікації небезпек – виявлення та чіткий опис усіх джерел небезпек і шляхів (сценаріїв) їх реалізації. Це відповідальний етап аналізу, оскільки не виявлені на цьому етапі небезпеки не піддаються подальшому розгляду і зникають з поля зору. При ідентифікації слід визначити, які елементи, технічні пристрої, технологічні блоки або процеси в технологічній системі вимагають серйозного аналізу і являють собою менший інтерес з точки зору безпеки [24].

Результатом ідентифікації небезпек є:

- перелік небажаних подій;

- опис джерел небезпеки, факторів ризику, умов виникнення і розвитку небажаних подій (наприклад, сценаріїв можливих аварій);
- попередні оцінки небезпеки і ризику.

Ідентифікація небезпек завершується також вибором подальшого напрямку діяльності. Як варіанти подальших дій може бути:

- рішення припинити подальший аналіз через неважливість небезпек або достатність отриманих попередніх оцінок;
- рішення про проведення більш детального аналізу небезпек і оцінки ризику;
- вироблення попередніх рекомендацій щодо зменшення небезпек.

Основні завдання етапу оцінки ризику пов'язані з:

- визначенням ініціюючих частот виникнення і всіх небажаних подій;
- оцінкою наслідків виникнення небажаних подій;
- узагальненням оцінок ризику.

Оцінка наслідків включає аналіз можливих дій на людей, майно та / або довкілля. Для оцінки наслідків необхідно оцінити фізичні ефекти небажаних подій (відмови, руйнування технічних пристроїв, будівель, споруд, пожежі, вибухи, викиди токсичних речовин тощо), уточнити об'єкти, які можуть опинитися у небезпеці. При аналізі наслідків аварій необхідно використовувати моделі аварійних процесів та критерії ураження, руйнування об'єктів, дії досліджуваних, враховувати обмеження застосовуваних моделей. Слід також врахувати і, по можливості, виявити зв'язок масштабів наслідків з частотою їх виникнення.

Узагальнена оцінка ризику (або ступінь ризику) аварій повинна відображати стан промислової безпеки з урахуванням показників ризику від усіх небажаних подій, які можуть відбутися на небезпечному виробничому об'єкті, і ґрунтуватися на результатах [25]:

- інтеграції показників ризиків усіх небажаних подій (сценаріїв аварій) із урахуванням їх взаємного впливу;
- аналізу невизначеності й точності отриманих результатів;
- аналізу відповідності умов експлуатації вимогам промислової безпеки і критеріям прийнятного ризику.

При узагальненні оцінок ризику слід, по можливості, проаналізувати невизначеність і точність отриманих результатів. Є багато невизначеностей, пов'язаних із оцінкою ризику. Як правило, основними джерелами невизначеності є неповнота інформації щодо надійності обладнання і людських помилок, припущення, що приймаються, і допущення використовуваних моделей аварійного процесу. Щоб правильно інтерпретувати результати оцінки ризику, необхідно розуміти характер невизначеностей та їх причини. Джерела невизначеності слід ідентифікувати (наприклад, «людський фактор»), оцінити і представити в результатах.

Розробка рекомендацій щодо зменшення ризику є завершальним етапом аналізу ризику. У рекомендаціях представляються обґрунтовані заходи щодо зменшення ризику, засновані на результатах оцінок ризику. Заходи щодо зменшення ризику можуть мати технічний і (або) організаційний характер [26]. У виборі типу заходу вирішальне значення має загальна оцінка дієвості та надійності заходів, що впливають на ризик, а також розмір витрат на їх реалізацію.

При розробці заходів зі зменшення ризику необхідно враховувати, що внаслідок можливої обмеженості ресурсів у першу чергу повинні розроблятися прості та пов'язані з найменшими витратами рекомендації, а також заходи на перспективу. У більшості випадків першочерговими заходами забезпечення безпеки, як правило, є заходи попередження аварії. Вибір планованих для впровадження заходів безпеки має наступні пріоритети [27]:

1) заходи зменшення ймовірності виникнення аварійної ситуації, що включають:

а) заходи для зменшення ймовірності виникнення інциденту;

б) заходи для зменшення ймовірності переростання інциденту в аварійну ситуацію;

2) заходи зменшення тяжкості наслідків аварії, які в свою чергу, мають наступні пріоритети:

а) заходи, що передбачаються при проектуванні небезпечного об'єкта;

б) заходи, що належать до систем протиаварійного захисту і контролю;

в) заходи, що стосуються готовності експлуатуючої організації до локалізації та ліквідації наслідків аварій.

Для визначення пріоритетності виконання заходів щодо зменшення ризику в умовах заданих засобів або обмеженості ресурсів слід:

- визначити сукупність заходів, які можуть бути реалізовані при заданих обсягах фінансування;

- ранжувати ці заходи за показником «ефективність – витрати»;

- обґрунтувати та оцінити ефективність запропонованих заходів.

1.2. Класифікація забруднень у нафтопродуктах, причини та джерела їх появи

Науково обґрунтована класифікація забруднень дозволяє виявити джерела їх появи, що, в свою чергу, дає можливість визначити шляхи зниження екологічної (пожежної) небезпеки при очищенні резервуарів [28].

За джерелами виникнення забруднень, їх можна розділити на:

– сировинні (які містилися у вихідній нафтовій сировині), технологічні (які потрапляють у нафтопродукти при здійсненні технологічних операцій у процесі виробництва);

- атмосферні (пил і волога, які потрапляють в нафтопродукт при його контакті з атмосферним повітрям);
- контактні (які утворюються в результаті взаємодії нафтопродукту з конструкційними матеріалами – продукти корозії металів, руйнування ущільнюючих матеріалів);
- зношувальні (які потрапляють у нафтопродукт у результаті зношення робочих органів насосів, запірної арматури тощо);
- інкреторні (які утворюються в результаті окислювальних, полімеризаційних, конденсаційних та інших процесів у нафтопродукті);
- мікробіологічні (які утворюються в результаті зараження нафтопродуктів мікроорганізмами);
- залишкові (які потрапляють у нафтопродукт із транспортних цистерн і складських резервуарів через накопичення в них забруднень усіх перерахованих класів, які осіли там із забрудненого продукту, а також потрапили в ці ємності після їх спорожнення з атмосфери, які утворилися в результаті атмосферної корозії внутрішніх стінок порожніх ємностей тощо).

Також спостерігається нерівномірність розподілу відкладень по поверхні резервуарів (рис. 1.1.), як горизонтальних так і вертикальних.

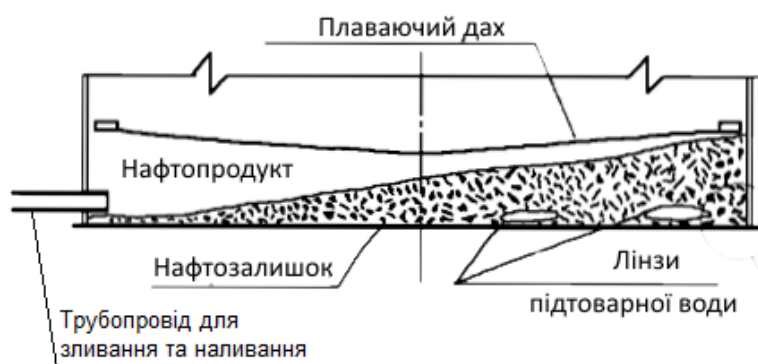


Рис. 1.1. Схематичне зображення розподілу нафтозалишків на дні резервуару типу РВС

Наведений аналіз джерел забруднення нафтопродуктів показує, що до складу залишкових забруднень входять практично всі види забруднень, які концентруються в ємностях, а потім потрапляють у залитий у ці ємності нафтопродукт. Проблема забезпечення чистоти нафтопродуктів розглядалася вітчизняними та зарубіжними вченими в багатьох працях, що присвячені теоретичним дослідженням, експериментальним дослідженням і практичним розробкам, як у галузі профілактичних методів забезпечення чистоти нафтопродуктів, тобто захисту їх від потрапляння забруднень, так і у галузі відновлювальних методів забезпечення чистоти, тобто очищення нафтопродуктів з метою видалення забруднень. У цих працях значні результати досягнуті такими вченими, як К.В. Рибаків, В.П. Коваленко, Е.І. Удлер, Ю.А. Мікіпоріс, Г.Ф. Большаков, М.А. Григор'єв, В.І. Волков,

Н.Є. Сироедов та багатьма іншими. Питання боротьби з залишковими забрудненнями також були предметом вивчення, і низка дослідників досягли значних успіхів у розробці механізованих методів видалення залишкових забруднень з вертикальних резервуарів, вантажних танків нафтоналивних суден і бочок. У цьому напрямку працювали В.Н. Єрьомін, Є.В. Ликер, В.М. Таран, П.І. Кочкін, М.П. Нестерова, О.В. Кононов, В.В. Анфіногентов, В.С. Богданов, О.В. Рожков, О.В. Кузнецова та багато інших. Питанням розробки технологій очищення різних виробів від забруднень нафтового походження присвятили свої дослідження Н.Ф. Тельнов, Е.А. Безодень, І.Ф. Назаренко, В.І. Савченко та інші вчені. Однак доцільно розглянути дані про фактичну наявність залишкових забруднень у засобах транспортування і зберігання нафтопродуктів та проаналізувати існуючі методи їх видалення.

1.3. Склад і властивості залишкових забруднень

Як зазначено в розділі 1.2, залишкові забруднення являють собою складний конгломерат, який складається з різноманітних за своїм складом та фізико-хімічними властивостями речовин, що мають різні джерела походження, структуру, фазовий стан. Дослідження складу і властивостей залишкових забруднень і впливу на ці властивості різних факторів дозволяє обґрунтувати і розробити найбільш ефективні способи і засоби для видалення з резервуарів відкладень, що там утворилися.

Встановлено [29], що накопичені в резервуарі відкладення являють собою тверді або високов'язкі напіврідкі продукти різної рухливості, основою яких є залишки нафтопродукту, в якому містяться залишкові забруднення різного походження. Колір осадів, залежно від вмісту в них води, може змінюватися від чорного до світло-бурого, а щільність – від 0,9 до 1,8 т/м³ при 20°C [30]. Залишкові забруднення містять значну кількість твердих частинок, які являють собою оксиди кремнію, кальцію, магнію, тобто речовин, що входять до складу атмосферного пилу, оксиди заліза, що є продуктами корозії, й органічні речовини – кокс, високополімерізованні вуглеводневі і гетероорганічні з'єднання тощо, які утворюються при фізико-хімічних і хімічних перетвореннях нафтопродуктів.

Забруднення мінерального походження істотно ускладнюють процес видалення залишків нафтопродукту з резервуарів, збільшуючи трудомісткість робіт; крім того, частинки мінерального походження сорбують на своїй поверхні органічні забруднення, створюючи конгломерати, що важко руйнуються, а тверді частинки оксидів заліза, магнію, кальцію і кремнію є стабілізаторами емульсій і значно уповільнюють їх руйнування.

Вода знаходиться в залишкових забрудненнях у вигляді емульсії зворотного типу «вода – мастило». Обводненість залишкових забруднень викликана відстоюванням вільної води, що міститься в нафтопродукті, а також конденсацією в порожньому резервуарі атмосферної вологи,

потраплянням до резервуару крапельної вологи при його розгерметизації тощо. У залишкових забрудненнях і залишках нафтопродукту з високою в'язкістю і щільністю вода може знаходитися у вигляді окремих включень, які надзвичайно важко відстоюються.

В'язкість залишків нафтопродукту, що знаходяться в резервуарі, може змінюватися в широкому діапазоні і залежить від вмісту в них емульсованої води. В'язкість різко зростає, якщо вміст води в нафтових залишках досягає 20-25 %, а при вмісті води 60-80 % осад практично перетворюється на не текучу масу. В'язкість утвореного осаду різко зростає при зниженні температури: при досягненні температури 0°C осад згущується, і видалити його з резервуару без підігріву неможливо.

Крім в'язкості і щільності відкладення, велику роль при їх видаленні з резервуарів відіграють такі фізико-механічні властивості, як напруга зсуву і модуль зсуву відкладення. Наявність даних про величину цих показників дозволяє правильно обрати технологію очищення резервуару і зменшити техногенну небезпеку цього процесу.

При гідравлічному руйнуванні відкладення струменем миючої рідини потрібна енергія удару струменя залежить від реологічних властивостей забруднень. Ця залежність зберігається і при використанні для очищення резервуару хімічних реагентів [29].

Для розмиву відкладення необхідно, щоб створюваний струменем миючої рідини тиск на одиницю площі був більше статичного напруження зсуву:

$$P > \tau_{cm} \quad (1.1)$$

де P – тиск струменя рідини, Па;

τ_{cm} – статичне напруження зсуву відкладення, Н/м².

Дані про зміни статичного напруження зсуву залежно від температури відкладення наведені на рис. 1.2.

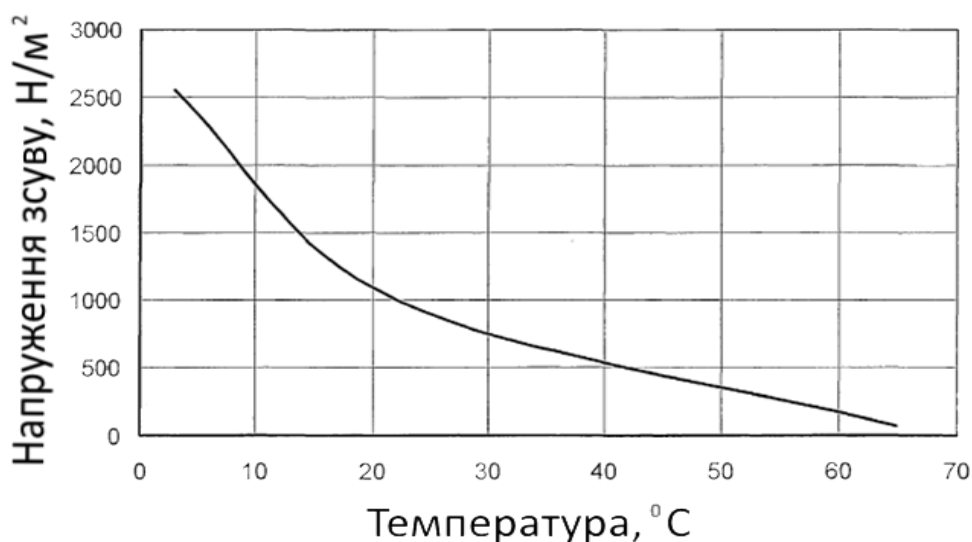


Рис. 1.2. Залежність напруження зсуву відкладень від температури.

Залежність напруги зсуву від температури відкладень виражається емпіричною формулою виду

$$\tau_{cm} = ae^{Bt} \quad (1.2)$$

де t – температура відкладень, град.;
 $a=51,4$ кН/м² и $B=0,12$ 1/град, – експериментально визначені коефіцієнти для відкладень сирої нафти.

Використані в формулі 1.2 коефіцієнти залежать як від умов утворення і тривалості накопичення залишкових забруднень, так і від їх хімічного складу, у тому числі й від співвідношення кількості неорганічних та органічних сполук у складі цих забруднень. Ці співвідношення можуть коливатися в широких межах: вміст твердих частинок мінерального походження може становити від 0,3 до 56 % загального складу забруднень. У таблиці 1.1 наведені дані фізико-хімічних показників та складу залишків у резервуарах після зберігання в них мазуту і сирої нафти.

У літературі є дані про склад залишків, які утворилися в резервуарах після зберігання в них різних сортів нафтопродуктів. Ці дані, наведені в роботах [31 - 34], зведені в таблицю 1.2.

Таблиця 1.1.

Склад та фізико-хімічні показники залишків в резервуару після зберігання сирої нафти

Місце відбору проб	Тривалість формування відкладення, міс.	Щільність, т/м ³ .	В'язкість при 20°C, м ² /с	Вміст, %:			
				асфальто-смолистих речовин	пара фіну	води	мінеральних забруднень
Залізобетонний резервуар	1,5	0,887	894	30,4	15	2,3	0,3
Те саме	2	0,890	2590	33,4	13,6	2,5	0,3
Те саме	3	0,898	3655	39	12,6	1,5	0,3
Те саме	6	0,920	6340	48,3	19,9	8,2	0,4
Те саме	9	0,960	9000	27,4	18,3	1,4	0,63
Вертикальний резервуар	Немає даних	0,934	7610	15,6	11,8	4,4	12,5
Відсік танкера	Теж саме	0,930	-	35,5	48	2,5	4,5

З аналізу даних, наведених у таблицях 1.1.-1.2., залишки в резервуарах та інших ємностях характеризуються вмістом органічних забруднень – асфальто-смолистих речовин, карбенів і карбоїдів, які є твердими емульгаторами, що створює певні труднощі при очищенні ємності від забруднень. Високомолекулярна органічна частина залишкових забруднень, що являє собою гідрофобні частки, які знаходяться у вигляді колоїдного розчину, має високу емульсуючу здатність по відношенню до води і може перешкоджати проведенню очистки ємностей із застосуванням поверхнево-активних речовин.

Таблиця 1.2.
Склад залишків у резервуарах після зберігання різних нафтопродуктів

Показники	Паливо з нафти		Авіагас		Крекінг-гас	Етилований бензин	Дизельне паливо	Мазут		
	сірчаних	малосірчанних	С-1	Т-1						
Зольність, %:	77	83	5	75	89	56-79	6-20	5,0	24,5	18,0
Вміст, %:										
води	10	7	3	5	-	-	-	12,5	7,0	20,0
орг. речовин	13	10	2	20	11	-	-	82,5	68,5	62,0
у тому числі:										
асфальтенів	-	-	-	-	-	-	-	-	9,0	4,5
карбенів	-	-	-	-	-	-	-	4,5	4,0	4,4
Склад, %:										
Вуглець C	9,9	2,3	7,2	12,3	15,3	-	50-85			
Водень H	5,1	6,3	3,6	6,3	2,3	-	5-9,5			
Сірка S	0,6	0,7	0,04	0,8	0,1	-	4,7			
Азот N	0,7	0,4	0,04	0,4	1,26	-	1-5,9			
Кисень O	41,6	28,3	34,8	24,7	22,7	-	6-27			
Залізо Fe	40,3	49,3	50,5	50,1	48,5	24-49	-			
Кремній Si	0,7	0,5	10,5	0,98	4,1	4-5	-			
Цинк Zn*	-	-	-	-	23-45*	-	-			
Свинець Pb	-	-	-	-	-	4-6	-			

* Вміст Zn у відкладеннях з оцинкованих резервуарів

Утворення органічних речовин, що входять до складу залишкових забруднень, на думку авторів праць [30, 35], відбувається під впливом факторів, які відображені на схемі, представленій на рис. 1.3.

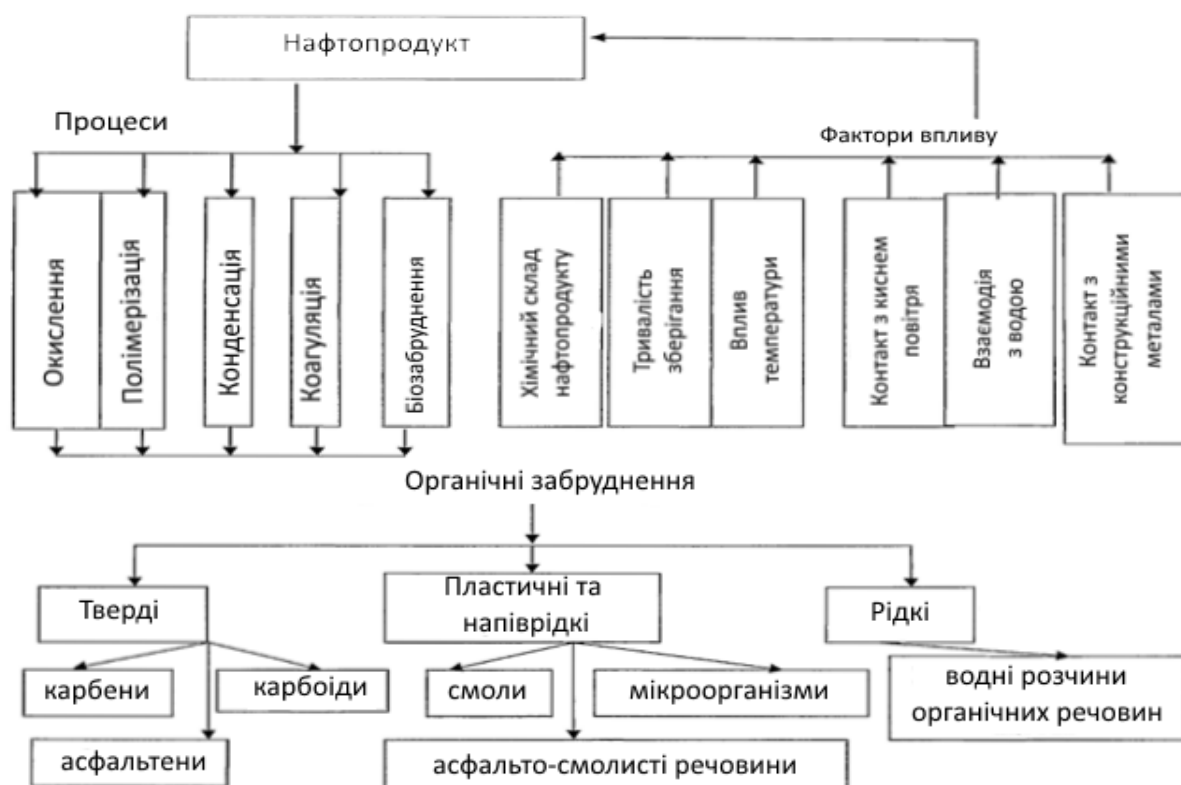


Рис. 1.3. Структурна схема утворення органічних забруднень у нафтопродуктах.

Аналіз схеми представленої на рис. 1.3 дозволяє зробити висновок, що вміст у залишкових забрудненнях органічних компонентів, у тому числі асфальто-смолистих речовин, обумовлений різними причинами.

Значний вплив на накопичення в осадах асфальто-смолистих речовин спричиняють тривалість зберігання нафтопродукту та його температура. За даними роботи [36], при підвищенні температури крекінг-залишків різко збільшується швидкість осідання карбоїдів. Вплив тривалості знаходження продукту в ємності без періодичних очищень показано на прикладі вантажних танків нафтоналивних суден у табл. 1.3, яка складена за наведеними в роботі [30] даними.

Таблиця 1.3. Вміст органічних забруднень у залишках нафтопродуктів, перевезених танкерами

Танкер	Тривалість роботи без очищення, міс.	Вміст, %	
		асфальтенів	карбенів
«Олег Кошевой»	8	2,3	0,4
«Инженер Пустошкин»	16	3,5	5,1
«Херсон»	1	0,54	0,8
Теж саме	3	11	8

При зберіганні в резервуарах світлих нафтопродуктів (гасу, бензинів) хімічні зміни палив викликані, в основному, їх окисленням киснем повітря. Швидкість і глибина окисних перетворень світлих нафтопродуктів залежать від багатьох факторів. Головними з них є температура, світло, концентрація кисню, наявність каталізаторів та інгібіторів тощо.

При окисленні палив спостерігається помітна тенденція до утворення нерозчинних у паливах смолистих продуктів і твердого осаду. Найбільш схильні до утворення смол паливні суміші, що містять компоненти крекінга, а також важкі палива [37]. Дослідження смолистої частини нерозчинних сполук, які накопичуються при зберіганні палив, показало, що вони містять значну кількість гетероорганічних речовин (з'єднань сірки, азоту, кисню), мають більшу молекулярну вагу, ніж смоли, розчинні в паливі, і містять більше кисню [38].

Крім цього, на утворення осаду впливає корозія металів у процесі зберігання палив при їх взаємному контакті. Склад відкладень, що утворилися, при зберіганні в резервуарах світлих нафтопродуктів (бензин, гас) значно відрізняється від складу відкладень в мазутних резервуарах. Як показано авторами [31, 37], ці відкладення характеризуються високою зольністю (56–89%) і меншим вмістом води (3–10%). Спектральний аналіз осаду показав, що основними елементами сухого залишку забруднень є залізо (40–50%) і кисень (23–42%), наявність яких підтверджує, що причиною утворення залишкових забруднень при зберіганні світлих нафтопродуктів є, головним чином, корозія внутрішніх поверхонь ємкостей.

Найбільш інтенсивне осадоутворення спостерігається при зберіганні крекінг-гасів, що відрізняються високим вмістом продуктів окислення, кількість яких в умовах тривалого зберігання неухильно зростає і досягає іноді 40% [31]. Крім цього зазначається, що при зберіганні крекінг-гасів в оцинкованих резервуарах у залишкових забрудненнях спостерігається підвищений вміст цинку (23–46%), що також свідчить про агресивність даного палива по відношенню до металу [31].

При зберіганні етильованого бензину на дні резервуарів утворюються білий або жовтий осад, який викликаний розкладанням антидетонаційної присадки ТЕС, а також окисленням малостабільних вуглеводнів бензинів. Особливо швидко осад утворюються в південній кліматичній зоні. У великих напівпідземних резервуарах осад може утворюватися через рік – півтора, а в невеликих ємностях об'ємом порядку 50 м³ – вже через 2-3 місяці. Зольність осаду з резервуарів після зберігання етильованого бензину 56–79%. Велика кількість органічних смолистих речовин в осаді (21–44%) характерна для продуктів, що мають у своєму складі крекінг-компоненти.

При тривалому зберіганні дизельних палив, особливо таких, що містять крекінг-компоненти, утворюється осад, що складається з мінеральних домішок, продуктів корозії металів, нерозчинних смол, а також стійких емульсій, що містять воду. До складу осаду входить близько

50 % води, 40 % палива, 8 % мінеральних речовин, 2 % смолистих продуктів [31]. Смолисті продукти утворюються в результаті окислення киснем повітря малостабільних компонентів палива.

Кількість залишкових забруднень, що утворюється в процесі зберігання нафтопродуктів у резервуарах, залежить від конструктивних особливостей резервуару, тривалості та умов зберігання, сорту нафтопродукту. За різних умов кількість відкладень у резервуарах істотно відрізняється. Наприклад, у резервуарах місткістю 5000 м³ після зберігання мазутів, за даними різних авторів, утворилося відкладень: 3–12 т [39], 110 т [30], 113,8 т [40], 400 т [41], 490 т [41].

За даними [39] на днищах резервуарів протягом року утворюється шар осаду:

- у світлих нафтопродуктах – 5-10 мм;
- в моторних оливах – 20-50 мм;
- у мазутах і моторних паливах – 25-100 мм.

На рис. 1.4 наведено діаграму розподілу кількості відкладень, віднесеного до місткості резервуарів, при зберіганні різних нафтопродуктів.

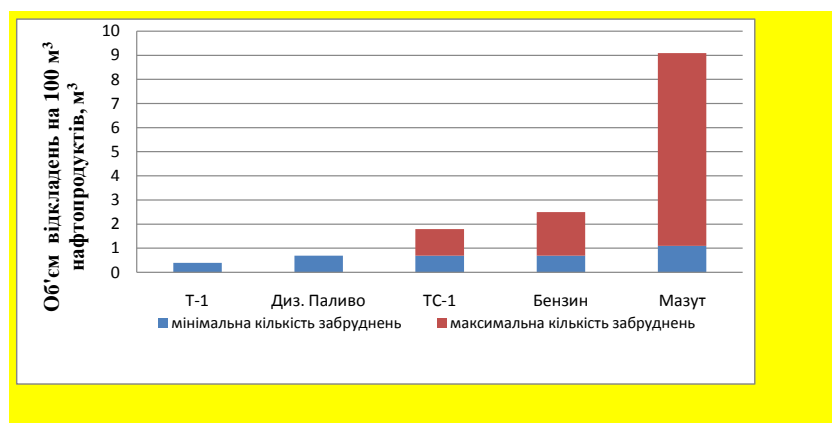


Рис. 1.4. Об'єм відкладень нафтозалишків деяких нафтопродуктів у резервуарі залежно від виду нафтопродукту на кожні 100 м³ місткості резервуару

З даних видно, що різноманітність процесів, що відбуваються при тривалому зберіганні різних нафтопродуктів, призводить до утворення в ємностях відкладень, що значно відрізняються як за складом, властивостями, так і за сумарною кількістю.

Залишки після зберігання темних нафтопродуктів характеризуються підвищеною в'язкістю, щільністю, насиченістю водою, а також більш високим утриманням органічної частини, що складається з асфальтосмолистих сполук, карбенів і карбоїдів.

Відкладення після зберігання світлих нафтопродуктів характеризуються великим вмістом неорганічних з'єднань, що являють собою, в основному, продукти корозії металевих поверхонь резервуарів.

На підставі наявних у літературних джерелах даних важко зробити прогноз про кількість та склад залишкових забруднень, які можуть утворюватися в резервуарах зі світлими нафтопродуктами, тому дане питання вимагає додаткового вивчення.

1.4. Методи очищення резервуарів від залишкових забруднень

На даний момент часу застосовуються різноманітні методи очищення резервуарів і транспортних ємностей для нафтопродуктів, які умовно можна поділити на п'ять видів: ручні, механізовані, хімічні, хіміко-механічні та біологічні.

Ручні способи очищення здійснюються із застосуванням найпростіших пристосувань (лопат, скребків, обтиральних матеріалів), тому вони мають значну тривалість у часі і пов'язані з великими матеріальними і трудовими затратами. При ручному очищенні резервуара найбільш поширена наступна послідовність робіт:

- ✓ пропарювання ємності;
- ✓ промивання внутрішньої поверхні гарячою водою при тиску 0,2–0,3 МПа і температурі 30–50°C;
- ✓ відкачування промивної води з відмитими відкладеннями;
- ✓ видалення залишків вручну;
- ✓ протирання внутрішніх поверхонь.

При відносно низькій температурі і невеликому тиску струменя води залишки нафтопродукту, особливо високов'язкі, відмиваються неповністю; збільшити тиск струменя води та її температуру немає можливості, тому що це викликає підвищення температури, вологості повітря та наявності токсичних газів ємності, що очищується. Це різко погіршує умови праці робітників, які знаходяться в цій ємності. Неповне промивання водою веде до збільшення ручних операцій, до яких належать видалення залишків з ємності і протирання її внутрішніх поверхонь.

Механізовані способи очищення були розроблені з метою зменшення трудомістких та важких ручних операцій, пов'язаних із підвищеною небезпекою для робітників. Відомі два напрямки механізації очищення ємностей – механічне видалення залишків за допомогою скребкових механізмів, механічних лопат, ковшових навантажувачів та іншого обладнання з ручним або дистанційним керуванням, та гідромеханічне розмивання відкладень струменями рідини з подальшим їх видаленням шляхом викачування суспензії, що утворилася.

Перший спосіб застосовується досить не часто при очищенні резервуарів великої місткості від особливо важких нафтових і мазутних залишків. Обмежене застосування цього способу пов'язано з тим, що при ручному управлінні механізмами, що виконують очищення резервуара, необхідно попереднє пропарювання і дегазація ємності для забезпечення безпечної роботи операторів, а наявність біля днища резервуару обладнання (труб, підігрівальних пристроїв) ускладнює роботу засобів механізації.

Другий спосіб дозволяє відмивати забруднення гарячою або холодною водою, що подається в ємність через спеціальні мийні машини (гідромонітори), використовуючи механічний вплив струменя води на відкладення. Велике поширення цей спосіб отримав на промивально-пропарювальних станціях при очищенні залізничних цистерн для нафтопродуктів [43-46]. При використанні цього способу вода, нагріта до 70–80 С під тиском 1,0 – 1,2 МПа подається на мийні машинки, встановлені в ємностях, що очищуються. Струмені води мийуть внутрішні поверхні ємності, змиваючи відкладення, а промивна вода з диспергованими в ній забрудненнями відкачується насосом на очисні споруди. Недоліками цього способу є велика витрата енергії для підігріву і подачі води, недостатньо якісне очищення поверхні ємностей і необхідність скидання великої кількості забрудненої промивної води до очисних споруд.

Хімічні способи очищення засновані на використанні розчинної дії деяких хімічних препаратів по відношенню до відкладень у резервуарах. Для цієї мети, зазвичай, застосовуються органічні розчинники – вуглеводневі дистилати або хлорпохідні вуглеводнів. Хімічне очищення ємностей дає позитивні результати при підвищеній температурі та інтенсивному перемішуванні розчинника із залишками нафтопродукту в ємності. Однак температура нагріву більшості органічних розчинників обмежується їх схильністю до інтенсивного випаровування при підвищенні цього параметра. При очищенні резервуарів вони на даний час практично не застосовуються.

Хлорорганічні розчинники негорючі, мають високу розчинну здатність не тільки до низькомолекулярних, але і високомолекулярних органічних сполук, що утворюються при зберіганні нафтопродуктів. Для резервуарів невеликої місткості як розчинник застосовують діхлоретан, безпечний і менш токсичний, ніж інші розчинники. Однак перелічені сполуки викликають корозію деяких кольорових металів (магній, алюміній), негативно діють на лакофарбові захисні покриття і матеріали ущільнювачів, а при взаємодії з парами води і відкритим вогнем розкладаються з утворенням отруйної речовини – фосгену. Перелічені недоліки стримують застосування даного класу розчинників при очищенні резервуарів.

Крім органічних розчинників, для очищення від відкладень можуть застосовуватися лужні розчини, які нейтралізують органічні кислоти, що містяться в осаді, утворюючи мило, що сприяє емульгуванню залишкових забруднень. Найбільш широко поширеним розчинником цього класу є розчин каустичної соди. Лужні розчини ефективні при видаленні масляних компонентів відкладень, але слабо взаємодіють з осадом, утвореним при зберіганні світлих нафтопродуктів. Ці розчини утворюють з продуктами, що видаляються, важкі емульсії. Хімічні методи очищення ємностей, пов'язані із застосуванням різних розчинників, не знайшли достатнього

застосування на практиці через недостатню ефективність, складності утилізації продуктів промивання, дороговизни більшості реагентів.

До хімічних методів видалення забруднень належить також введення в нафтопродукт присадок, які диспергують нафтові відкладення, а потім утворюють із рідкими залишками нафтопродукту суспензії, що легко видаляються. Композиції присадок обираються залежно від складу відкладень. За кордоном цей метод боротьби із залишковими забрудненнями застосовується достатньо широко [47-50].

На практиці в даний час перевага надається поєднанню механізованих (гідромеханічних) і хімічних методів очищення резервуарів, які в комплексі становлять хіміко-механічні методи, що мають суттєві переваги, пов'язані зі скороченням кількості технологічних операцій при очищенні ємності (відсутня необхідність попереднього промивання резервуару гарячою водою, його пропарювання, вентиляції внутрішнього простору, а також подальшої дегазації). Однак використання цих методів вимагає певних витрат на гідромеханічне обладнання та хімічні реагенти [51].

Найбільш ефективним із хіміко-механічних методів очищення є емульсійний, в основі якого лежить застосування миючих препаратів на основі поверхнево-активних речовин (ПАР). Сутність цього методу полягає в тому, що в результаті гідромеханічного, теплового та фізико-хімічного впливу на відкладення вони руйнуються, відмиваються від поверхні резервуару і диспергуються, в результаті чого утворюється легкорухома емульсія, краплі якої ізольовані одна від одної адсорбційною оболонкою емульгатора [52, 53]. Емульгуюча дія ПАР ґрунтується на їх здатності адсорбуватися на поверхні розділу фаз (рідина – рідина, рідина – тверде тіло) і зменшенні поверхневої енергії (поверхневого натягу) на відповідних поверхнях [54, 60]. При обробці відкладень гідромеханічним методом струмінь дозволяє розчину з ПАР глибше проникнути в шар цих відкладень. ПАР емульгує відмиті залишкові забруднення, а тепло, що підведене, до розчину, активізує процес емульгування. Розчин ПАР змочує внутрішню поверхню резервуару, що перешкоджає повторному прилипанню до неї відмитих забруднень. Утворені при взаємодії забруднень і розчину ПАР емульсії є нестійкими, тому при видаленні із резервуару вони швидко руйнуються, розшаровуючись у відстійнику на шар нафтопродукту, який спливає, на шар, який руйнується емульсією і з часом повністю зникає, на шар розчину, придатний до повторного використання, і важкі частинки забруднень, які осідають на дно відстійника.

Миючі препарати на основі ПАР уявляють собою, як правило, композиції багатокomпонентних сумішей. Їх класифікація і механізм дії детально розглянуті в [56], а хімічний склад і характеристика властивостей деяких препаратів – в [57-60].

Вітчизняні препарати на основі ПАР можна розділити на три групи: ПАР з додаванням лужних електролітів, ПАР без добавок і ПАР у суміші з

розчинниками. До першої групи миючих розчинів належать МЛ-2, МЛ-22, МЛ-51, «Лабомід-101», «Лабомід-102», МС-6, МС-8, «Триас-1», «Темп-100» та інші. До другої групи належать препарати МЛ-6, МЛ-72, МЛ-80, ІМФ-1, «Тинолем» та інші. До третьої групи належать препарати АМ-15, МЛ-40, «Емульсин», «Термос» та інші. Препарати першої та другої груп називають синтетичним миючими засобами (СМЗ), а препарати третьої групи – технічними миючими засобами (ТМЗ).

Практика застосування препаратів перших двох груп показала, що внутрішні металеві поверхні за їх допомогою повністю очищуються від забруднень і нафтових відкладень. Препарати третьої групи доцільно застосовувати для остаточного очищення поверхні, якщо потрібно видалити з неї тонку нафтову плівку.

Слід враховувати, що препарати АМ-15 і «Термос» при 100 % концентрації мають температуру спалаху відповідно 44 і 48°C, що робить їх небезпечними в пожежному відношенні; крім того, препарат АМ-15 є токсичним. Саме ці властивості препаратів третьої групи обмежують їх застосування.

У світовій практиці відомі способи очищення резервуарів від нафтових відкладень за допомогою спеціальних бактерій. Біологічні методи очищення засновані на здатності деяких мікроорганізмів розкладати нафтопродукти, утворюючи рідкі та газоподібні речовини, що легко видаляються. Складнощі при використанні даного методу пов'язані із необхідністю ретельної дебактерізації резервуару після біологічного очищення, бо в іншому випадку бактерії, що залишилися в резервуарі після такого очищення, розмножуючись, будуть розкладати залитий в цей резервуар товарний нафтопродукт, погіршуючи його хімічний склад і забруднюючи його продуктами своєї життєдіяльності – пірогенними речовинами, до яких належать органічні кислоти, азотовмісні сполуки та інші агресивні речовини. Тому біологічний метод очищення резервуарів не набув поширення.

Дослідженнями в галузі біологічного очищення резервуарів займався О.Ж. Хамраєв [58]. Він, на підставі вивчення досвіду біологічного очищення нафтовмісних стічних вод, показав можливість використання мікроорганізмів для утилізації забруднень нафтового походження і дослідив ефективність застосування для цього різних штамів дріжджів, бактерій та їх сумішей.

1.5 Устаткування для очищення резервуарів

Обладнання, що використовується для очищення резервуарів, обирається залежно від способу проведення операції. Як вказувалося в розділі 1.4, при ручному способі очищення використовується найпростіше знаряддя (лопати, скребки тощо), а також пропарювальне обладнання, вентиляційне устаткування та насосні агрегати з комплектом рукавів і брандспойтів для організації струменевого промивання холодною або

гарячою водою (при другому варіанті додатково потрібно устаткування для підігріву води).

При механічному очищенні резервуарів застосовуються скребкові механізми, кутові пневмощітки, а в стаціонарних резервуарах великого розміру використовується різноманітна техніка, навіть бульдозери (відомий, наприклад, бульдозер з пластмасовим ножом [39], що вводиться до резервуару через люк – лаз).

Для використання гідромеханічного способу очищення резервуарів потрібна наявність спеціального гідравлічного обладнання – напірних і відкачуючих насосних установок, трубопроводів, миючих пристроїв тощо. В якості промивної рідини для розмивання відкладень можуть використовуватися вода або нафта і нафтопродукти, з яких найчастіше застосовуються сира нафта для промивання сировинних резервуарів на нафтопереробних підприємствах та гарячий мазут для промивання товарних мазутних резервуарів. В якості миючого обладнання використовуються гвинтові мішалки, що створюють кільцеві потоки рідини, і струменеві апарати, які включають нерухомі пристрої – кільцеві віялові сопла [59], і рухливі промивальні проділи, що приводяться в рух високооборотною гідравлічною турбіною або реактивної силою, яка виникає при витіканні рідини з сопел. Наявність досить складного редуктора з декількома зубчастими і черв'ячними передачами в приладах з гідравлічною турбіною знижує їх надійність і ресурс роботи, а також ускладнює їх виготовлення. Донедавна такі прилади широко застосовувалися при промиванні залізничних цистерн.

Пристрої з реактивним приводом мають простішу конструкцію. Принцип дії яких полягає у створенні струменів рідини, які переміщуються в визначеному порядку і послідовно промивають внутрішню поверхню ємності, що очищується.

Крім мийного обладнання, до комплексу установок для очищення резервуарів гідромеханічним способом входять теплообмінні пристрої для підігріву промивної рідини, напірні і відкачують насоси для подачі промивної рідини і видалення з резервуара відмитих відкладень, ємностей для збору цих відкладень тощо.

При використанні хімічного методу очищення потрібна наявність ємностей для підготовки розчинників, насосів для подачі цих розчинників до резервуару і викачування їх із резервуару, а також обладнання для регенерації розчинника з метою його повторного використання і для утилізації нафтових залишків і забруднень, видалених з резервуару. У ряді випадків використовують теплообмінники для підігріву розчинника з метою інтенсифікації його впливу на забруднення.

Для здійснення очищення резервуарів хіміко-механічними методами потрібна сукупність комплектів обладнання, що застосовуються як для гідродинамічного, так і для хімічного очищення, тобто поряд з гідродинамічними пристроями – насосами, трубопроводами, миючими апаратами для реалізації цих методів необхідні пристрої для приготування

мийних розчинів, їх підігріву і регенерації. В даний час створено низку комплектів обладнання для здійснення очищення резервуарів різного типу, залізничних цистерн, вантажних танків нафтоналивних суден та інших ємностей хіміко-механічним методом із застосуванням миючих розчинів на основі ПАР.

Так, у Збройних силах був створений комплект обладнання ОМЗР [40], до складу якого входили мийні машинки, пристосування для їх установлення в резервуарі, вибухобезпечний вентилятор, ежектори, електронасосна установка, перекачувальна станція ПСГ-160, резервуари РП-25 (з підігрівачами), а також запірні арматури і гнучкі рукава. Принципова технологічна схема очищення різних резервуарів за допомогою комплексу ОМЗР представлена на рис. 1.5.

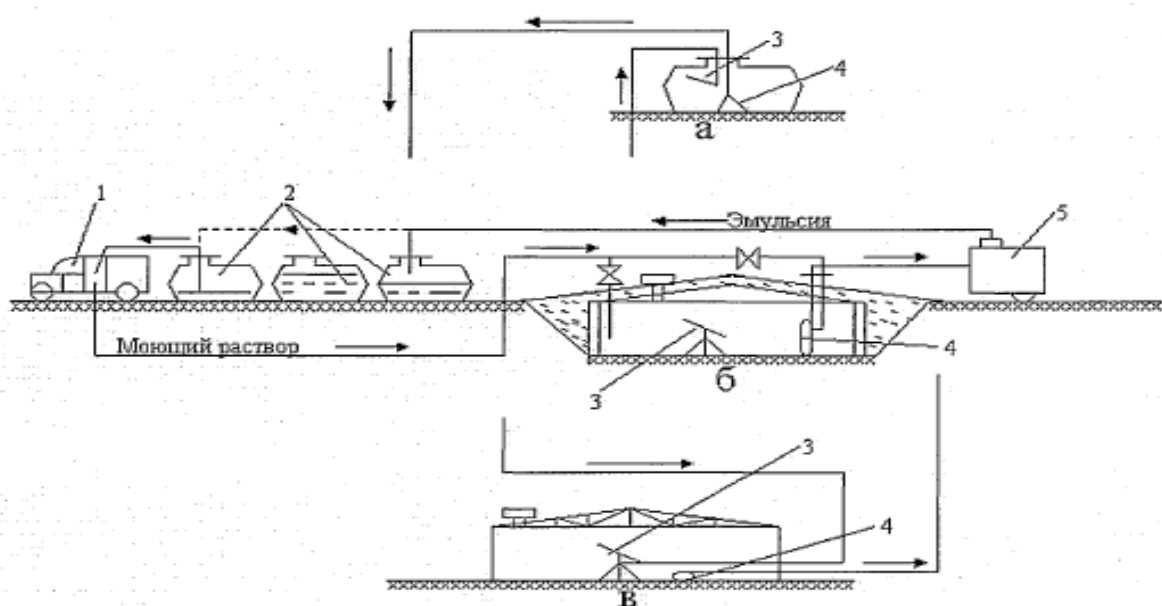


Рис. 1.5. Технологічна схема очищення резервуарів за допомогою комплексу ОМЗР: а - горизонтальний резервуар; б - казематний резервуар; в - вертикальний наземний резервуар: 1 - ПСГ-160; 2 - резервуар Р-25; 3 - мийна машинка; 4 - ежектор; 5 - електронасосна установка.

Аналогічний комплект обладнання використовується на складах паливо-мастильних матеріалів в аеропортах цивільної авіації [41].

Плавучі очисні станції для очищення ємностей танкерів і нафтоналивних барж уявляють собою буксирні човни, обладнані насосними установками для приготування і подачі миючого розчину, миючими машинками, засобами підігріву миючих розчинів, вакуумними установками для викачки залишків нафтопродукту та іншими додатковими пристроями. Подібним обладнанням комплектуються установки для очищення залізничних цистерн на промивально-пропарювальних станціях Укрзалізниці.

На електростанціях для очищення сховищ котельного палива емульсійним методом розроблена стаціонарна установка, яка має трисекційний каскадний відстійник загальною ємністю 100 м^3 , обладнаний

підігрівачами, насос ЦНСГ-60 для перекачування нафтозалишків, і модернізований котел ДЕ для утилізації цих залишків шляхом спалювання.

Установки, аналогічні тим, що вживаються в сільському господарстві, використовуються для очищення резервуарів на автозаправних станціях [49]. Їх особливістю є застосування ежекторного пристрою для видалення емульсії з резервуару. Подібні пересувні установки досить поширені за кордоном. Вони відрізняються місткістю цистерни для миючого розчину і для збору відкладень, продуктивністю вакуумних насосів, способом підігріву миючих розчинів. Характерною відмінністю багатьох зарубіжних зразків є максимальна автоматизація технологічних процесів промивання [52, 53].

Удосконалення вітчизняного обладнання для очищення та миття резервуарів, які використовуються для зберігання нафтопродуктів, дозволило розробити комплект обладнання механізованого зачищення резервуарів, що серійно випускається з 1996 року і задовольняє таким сучасним вимогам, як максимальна механізація робіт, скорочення їх тривалості та зниження трудомісткості з одночасним підвищенням ефективності очищення [54]. До складу комплексу входять ємність – збірник (дообладнаний алюмінієвий резервуар РА-2), вакуумна, мийна і вентиляційна установки, забірний пристрій, електроапаратура та допоміжне обладнання. Всі елементи комплексу розміщені на каркасній рамі контейнерного типу. Технологічна схема розгортання комплексу обладнання представлена на рис. 1.6.

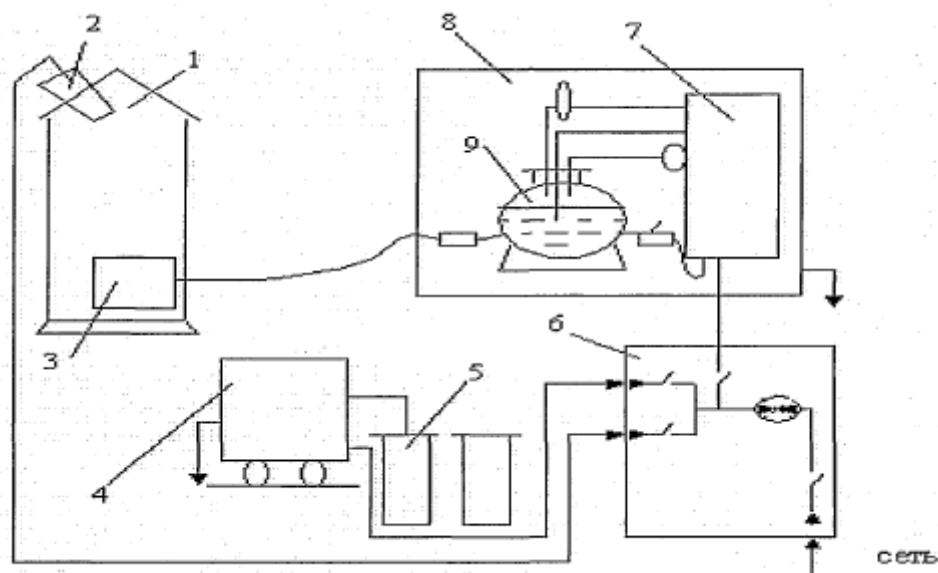


Рис. 1.6. Технологічна схема розгортання комплексу обладнання для механізованого зачищення вертикальних резервуарів: 1 – вертикальний резервуар, що очищується; 2 – вентиляційна установка; 3 – зачисний пристрій; 4 – мийна установка; 5 – ємність з миючим розчином; 6 – вакуумна установка; 8 – контейнер; 9 – ємність-збірник.

Пересувна мийна установка СМ-1-10 представляє собою трьохплунжерний насос з електроприводом, який забезпечує подачу з

продуктивністю $1 \text{ м}^3/\text{год}$ і напором 10 МПа. Вентиляційна установка В-06-300 переносного типу забезпечує нагнітання повітря в резервуар з продуктивністю $(10-14) \cdot 10^3 \text{ м}^3/\text{год}$. Вакуумна установка, стаціонарно змонтована на каркасній рамі та представляє собою вакуумний насос з електродвигуном і ємність місткістю 150 л для запасу рідини, що забезпечує роботу вакуум-насоса. Забірний пристрій представляє собою патрубок із заслінкою і знімною насадкою, який розміщений на візку. Комплект доставляється до місця роботи бортовим автомобілем, встановлюється поблизу резервуару і розгортається відповідно до схеми, наведеній на рис. 1.5, після чого проводиться зачищення резервуару за допомогою зачисного пристрою. При промиванні резервуара миючий розчин подається мийною установкою на знімні насадки зачисного пристрою або на ручний гідромонітор.

Розроблений комплект обладнання механізованого зачищення резервуарів призначений для очищення вертикальних резервуарів великої місткості. Застосування комплекту на нафтоскладах сільськогосподарських підприємств, обладнаних, як правило, горизонтальними резервуарами, ускладнюється.

Робочим органом більшості розглянутих установок для очищення резервуарів гідромеханічним і хіміко-механічними методами, а також іншого, використовуваного для цієї мети устаткування, є гідромонітори і миючі машинки різних марок. Усі ці пристрої призначені для промивання внутрішніх поверхонь резервуарів по сфері.

За кордоном численними виробниками випускаються мийні машинки різних типорозмірів і різними технічними характеристиками. Найбільш відомі вироби німецьких фірм «Кірхер», «Обердорфер», «Ромейко», «Ураков», «Хаммельманн», англійських фірм «Лейкок» і «Уикхем», датської фірми «Тофтейорг», японських фірм «Банзай» та «Нігімен» [53, 55-57]. Відмінними рисами зарубіжних мийних установок є використання високонапірних насосів (тиск 10-20 МПа) при малій продуктивності ($1,0 - 5,0 \text{ м}^3/\text{год}$), а також широке застосування конструкційних полімерних матеріалів, що забезпечують іскробезпеку при контакті з металевими поверхнями резервуарів.

Аналіз конструкцій устаткування для очищення резервуарів показує, що загальним недоліком мийних машин і гідромоніторів є те, що безпосередній механічній дії струменя рідини піддаються однаково всі внутрішні поверхні резервуара, між тим інтенсивнішому впливу повинні піддаватися більш забруднені поверхні в нижній частині резервуара. Існуючі пристрої (крім гідромонітора Г-12В, що здійснює промивання тільки днищ вертикальних резервуарів) розподіляють миючу рідину так, що на днище доводиться тільки 20 – 30% її об'єму, а на менш забруднені поверхні – 70 – 80%.

При видаленні емульсії з ємностей, що очищуються, використовуються, як правило, вакуумний та ежекційний способи. Недоліком сучасних ежекторів є низький коефіцієнт корисної дії (не вище

30%) і необхідність використання робочої рідини, яка, змішуючись з емульсією, збільшує об'єм відпрацьованого розчину, що веде до не виправданого збільшення місткості резервуарів-збірників [58].

1.6 Небезпека гідравлічного очищення резервуарів з-під нафтопродуктів

Для забезпечення якісної роботи будь-якого підприємства паливно-енергетичного комплексу (ПЕК) важливо своєчасно проводити очищення резервуарів від нафтовмісного осаду, нафтових шламів і домішок. За своєчасністю проведення очищення резервуарів суворо стежать контролюючі органи. Контроль технічного стану та очищення резервуарів для зберігання і транспортування нафтопродуктів є обов'язковою вимогою для забезпечення пожежної безпеки та надійної експлуатації протягом усього терміну служби резервуару. Від того, як ретельно проведено очищення резервуарів, залежить не тільки якість палива, але і пожежна безпека підприємства.

Очищення резервуарів від залишків нафтопродуктів проводиться відповідно до нормативних документів, що регламентують порядок виконання робіт з очищення резервуарів, із дотриманням вимог з охорони праці, а також екологічної та пожежної безпеки [67].

Виявлення та усунення дефектів під час періодичного огляду і ремонту резервуарів попереджують втрати палива та забрудненню довкілля, підвищують пожежну безпеку об'єкта. Згідно з рекомендаціями [66], часткове обстеження резервуарів проводиться не рідше одного разу на 5 років, повне – один раз в 10 років. Для проведення повного обстеження обов'язково виконується очищення резервуарів до санітарних норм.

Періодичність очищення ємностей викладена у вимогах [67] і залежить від виду нафтопродуктів, технічного стану резервуарів, умов зберігання і частоти зміни сорту нафтопродуктів. Часте очищення паливних резервуарів передбачено для ємностей з паливом, до якого висуваються високі вимоги якості і чистоти: паливо для реактивних двигунів, авіаційні і прямогонні бензини, масла та їх компоненти (не менше двох разів на рік). Один раз на рік проводять очищення ємностей паливо-мастильних матеріалів (ПММ). Резервуари з дизельним паливом, автомобільними бензинами, парафінами очищаються один раз в два роки. Очищення мазутних ємностей, резервуарів з моторними паливами проводиться за необхідності для забезпечення умов надійної експлуатації, пожежної безпеки та споживчих властивостей нафтопродуктів [67].

Відповідно до технічних регламентів, пожежна безпека об'єкта захисту вважається забезпеченою, якщо:

- у повному обсязі виконані обов'язкові вимоги пожежної безпеки, встановлені технічними регламентами;
- пожежний ризик не перевищує допустимих значень.

Перелік заходів з очищення резервуарів визначається індивідуально для кожної речовини, що зберігається [66]. Обов'язковою вимогою є проведення очищення резервуарів від нафтопродуктів у разі виконання вогневих робіт, при усуненні механічних відкладень, градуюванню (вимірі і калібруванню), повної дефектоскопії, визначенні корозійного зносу.

У першу чергу, операцію очищення резервуарів від нафтопродуктів необхідно проводити для ємностей, що потребують термінового обстеження – знаходяться в аварійному стані; виготовлені зі сталей, схильних до швидкого руйнування в агресивних середовищах; що експлуатуються понад 20 років.

Технологічний процес очищення резервуарів від залишків нафтопродуктів складається з послідовних операцій і має свої характерні особливості залежно від виду речовини, що зберігається, конструкції резервуару, тривалості періоду експлуатації, якісного та кількісного складу відкладень, а також мети проведення очищення [69, 70].

У загальному випадку процес очищення резервуарів включає:

- підготовчі роботи;
- видалення технологічного залишку нафтопродукту;
- попередню дегазацію резервуару;
- миття і очищення внутрішніх поверхонь резервуару;
- дегазацію газового простору резервуару до санітарних норм;
- видалення і обробка донних відкладень;
- остаточне очищення внутрішніх поверхонь резервуару;
- контроль якості очищення.

Технологічний залишок, що знаходиться на дні резервуару, що не піддається вибиранню насосом, необхідно очистити вручну або із застосуванням спеціальних механізмів і машин.

Для зниження вибухонебезпечності проводиться попередня дегазація резервуару шляхом природної або примусової вентиляції. Стічні води поміщаються в відстійники, очищаються і утилізуються.

Щоб створити оптимальні санітарно-гігієнічні умови для проведення очищення резервуарів від залишків нафтопродуктів працівниками всередині ємності, проводиться дегазація газового простору резервуару до санітарних норм. Потім працівники виконують очищення ємностей, видаляючи з поверхонь залишки донних відкладень вручну з використанням спеціальних пристосувань, інструментів та матеріалів.

Вибір способу очищення відкладень залежить від їх фізико-хімічних і пожежонебезпечних властивостей.

Пожежна небезпека гідравлічного миття струменями рідини визначається можливістю утворення горючого середовища і наявністю джерел запалювання (іскри, пов'язані з роботою мийного обладнання, і розряди статичної електрики).

Заходи пожежної профілактики розробляються, виходячи з виду муючої рідини, способу її подачі (вільний або затоплений струмінь),

пожежної небезпеки відкладень та наявності парів у газовому просторі апаратів:

- при використанні в якості миючих засобів негорючих рідин (води, водних розчинів технічних мийних засобів) потрібно проводити попередню дегазацію (зниження концентрації парів вуглеводнів) шляхом сорбції, вентиляції, пропарювання або послідовно здійснюючи перераховані операції. Враховуючи вимоги екології, доцільно вловлювати викиди пари (газу) або проводити миття зі стабілізуючими присадками;

- при використанні органічних рідин або миючих засобів, виготовлених на їх основі, проводиться попередня флегматизація природним (нафтовим) газом або парами ЛЗР, інертними газами, водяною парою тощо. Наприклад, при митті резервуарів вільними струменями нафти доцільно підтримувати в газовому просторі концентрацію нафтових парів вище значення верхньої концентраційної межі поширення полум'я.

За відсутності технічної можливості дегазації або флегматизації, здійснюються наступні заходи щодо зниження електростатичної небезпеки:

- використання для миття затоплених струменів;
- циклічна подача миючих струменів;
- застосування антистатичних присадок;
- зменшення розбризкування рідини;
- контроль параметрів електростатичного поля;
- обмеження потужності і кількості мийних машин;
- у технологічних апаратах з наявністю пірофорних відкладень їх попередньо нейтралізують шляхом подачі суміші водяної пари і повітря, змочують водою або водним розчином дезактиватора.

Загальною попередньою стадією перед очищенням резервуарів є виконання наступних технологічних операцій [70]:

- зтравлювання надлишку газу, пари (для апаратів, що працюють під надлишковим тиском);
- зливання рідини (для апаратів з рідкою фазою);
- виведення резервуарів із технологічної схеми.

Зтравлювання надлишку газу (пари) пов'язане з утворенням зовнішніх вибухонебезпечних зон, а зливання рідини призводить до проникнення в апарат окислювача – кисню повітря і до утворення горючого середовища всередині апарату.

Зливання рідини здійснюється через приймально-роздавальний пристрій або спеціальні технологічні трубопроводи. Якщо неможливо видалити всю рідину, тобто мається так званий «мертвий залишок», здійснюються додаткові технологічні операції з його зливання за допомогою пересувних насосних агрегатів або ежекторів через люк-лази в спеціальні ємності або через приймально-роздавальні пристрої, забезпечивши при цьому підйом горючої водонерозчинної рідини на шарі води в відстійник.

Заходами пожежної профілактики при спорожненні апаратів є:

- з травлювання надлишку газу (пари) в газгольдері через газовідвідні канали труби в атмосферу при створенні безпечних умов розсіювання парів або абсорбери (адсорбери);
- флегматизація газового простору під час зливання рідкої фази;
- спорожнення апаратів при електростатично-безпечних швидкостях;
- використання негорючих рідин (газів) при видавлюванні горючих речовин з апаратів (з теплообмінників, трубчастих печей тощо).

Виведення резервуару із технологічної схеми проводиться з метою запобігання потрапляння до нього пожежонебезпечних речовин. Відключення здійснюється шляхом перекриття засувок. Однак це не гарантує повної герметичності через зношування клапанів і засувок. У зв'язку з цим проводять герметизацію апаратів, що передбачає установку заглушок з хвостовиком.

Герметизація апаратів може здійснюватися таким чином (рис. 1.7):

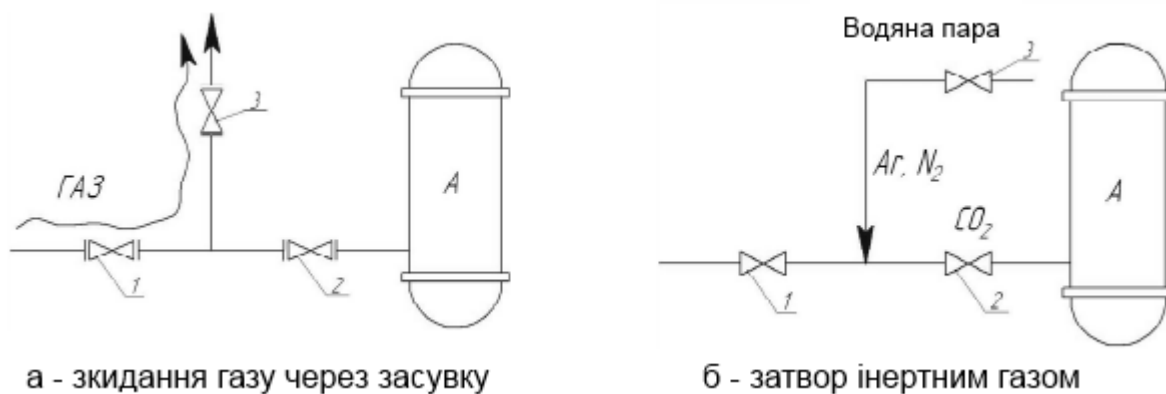


Рис. 1.7 Схеми герметизації апаратів.

За схемою «а» газ (пара) видаляється при відкритій засувці 3 і закритій 2 шляхом найменшого опору. За схемою «б» при закритих засувках 1 і 2 подається інертний газ під тиском, що перешкоджає проникненню пари в апарат.

Вентиляція повітрям при температурі доквілля здатна видалити тільки летючі нафтопродукти з температурою кипіння приблизно не вище 300°C. Для видалення більш важких вуглеводнів застосовують пропарювання або промивання водою і миючими розчинами. На відміну від вентиляції, пропарювання є більш складним тепловим процесом, призначеним для нагріву резервуару до температури, при якій починають розм'якшуватися, плавитися і випаровуватися важкі залишки [68]. Температуру пропарювання приймають зазвичай 80-90°C. Витрата і параметри пари, необхідні для підтримки такої температури в газовому просторі резервуару, можна розрахувати, виходячи з рівняння теплового балансу.

У загальному випадку тепло, що підводиться паром, витрачається на нагрівання залишкової рідини до температури пропарювання і

випаровування, нагрівання пароповітряного простору і стінок резервуару, втрати тепла через стінки, днище і дах [68].

Промисловістю випускається значна кількість нетоксичних і пожежовибухобезпечних технічних миючих засобів для хіміко-механізованого способу очищення із застосуванням миючих машин.

Пожежовибухобезпеку процесу промивання визначає не тільки миючий склад нафтопродуктів, але й їх залишки, що переходять у процесі промивання в більш активний стан, що змінює властивості миючого складу і підвищує його пожежну небезпеку, бо вони починають випаровуватися і створюють в резервуарі горючі пароповітряні суміші. Крім того, процеси механізованого очищення із застосуванням миючих засобів незалежно від їх горючості можуть створювати джерела запалювання.

При промиванні резервуарів водяними струменями високого тиску, особливо при ударі об тверді поверхні і при розбризкуванні водяних струменів, можливе утворення небезпечно-високих зарядів статичної електрики, на що було вказано при розслідуванні низки вибухів, а потім підтверджено спеціальними експериментами. На підставі цих досліджень, рекомендується при митті резервуарів не застосовувати воду повторно, бо вона після миття стає емульгованою, а при використанні хімічних засобів – уникати застосування стаціонарних установок для подачі потужних водяних струменів високого тиску.

1.7. Дослідження операції миття резервуарів від залишків нафтопродуктів

Теорія формування гідромоніторних струменів, їх динаміка при взаємодії з твердою поверхнею представлені в роботах Інституту гірничої справи ім. А.А. Скочинського АН СРСР та Московського гірничого інституту С.С. Шавловським, В.Ф. Хникіним, Г.П. Никоновим та іншими. [66–76]. Ці дослідження відносяться до струменів промислових гідромоніторів, призначених для розробки вугілля і гірських порід, основні параметри яких (тиск води, діаметр сопла) істотно відрізняються від параметрів мийних машинок резервуарів. Значна кількість праць із дослідження різних аспектів динаміки струменевих потоків рідини і газу, пов'язаних з процесами тепломасообміну, формування повітряних потоків і струменевого розпилення води в системах колективної безпеки танкерів-газовозів належить В.А. Голикову [77–81].

Спроба розширити теоретичну базу операції гідромеханізованого миття резервуарів методами теорії подібності вперше була висунута А.В. Вургафтом [82] на основі вивчення енергообміну при взаємодії середовищ миюча вода – нафтозалишки. Математичний опис процесу, було представлено рівняннями наступних складових початкової потужності струменя миючої води: N_p – потужність, що витрачається на переміщення нафтопродукту від точки контакту із струменем до периферії; N_{mp} –

потужність, що витрачається на подолання сил тертя в нафтопродукті; N_n – інерційна потужність нафтопродукту, що бере участь у русі.

Використання отриманих рівнянь у звичайних методах теорії подібності призвело до наступної системи критеріїв:

- критерій, що характеризує співвідношення між N_n і N_o :

$$K_1 \equiv (\rho / \rho_0)^{1.5} \delta \cdot r^4 \cdot d_o^{-2} \cdot t^{-3}; \quad (1.3)$$

- критерій, що характеризує співвідношення між потужністю N_n і N_{mp} :

$$K_2 \equiv \delta^2 / vt; \quad (1.4)$$

- критерій, що характеризує співвідношення між мінімальною і середньою швидкістю в шарі нафтопродукту:

$$K_3 \equiv (\delta_o / \delta)^2 (2\delta / \delta_o - 1); \quad (1.5)$$

- критерій, що характеризує властивості сопла:

$$K_o \equiv \varepsilon \varphi^3, \quad (1.6)$$

Де ρ , ρ_n – відповідно щільність миючої рідини і нафтопродукту; P_o – тиск рідини перед соплом; d_o – діаметр сопла; ε – коефіцієнт стиснення струменя; φ – коефіцієнт швидкості; δ – товщина шару нафтопродукту; ν – кінематична в'язкість нафтопродукту; t – час впливу; r – радіус очищеної поверхні.

Систему критеріїв, що утворює критеріальне рівняння $K_1 = C \cdot K_2^{n_1} \cdot K_3^{n_2} \cdot K_o \cdot \rho / \rho_n$, рекомендовано застосовувати для узагальнення експериментальних даних з гідромоніторного очищення поверхонь від нафтопродуктів.

Разом з тим, запропонована А.В. Вургафтом система критеріїв не враховує всіх факторів, що впливають на досліджуваний процес. Не враховано такі параметри процесу, як відстань від сопла гідромонітора до поверхні, що очищається і, тим самим, не враховано зниження потужності струменя по його довжині; кут атаки, що впливає на ударну дію струменя; температура миючої води, що характеризує стан робочого тіла.

Основним недоліком дослідження А.В. Вургафта [82], в чому зізнається і сам автор, є те, що «чинники, що визначають адгезію на межі нафтопродукт – поверхня резервуару, залишилися неврахованими». А саме сили адгезійної взаємодії визначають міцність зчеплення поверхневих шарів фаз за рахунок міжмолекулярних сил. Адгезія рідини оцінюється питомою роботою $A_a^{y\delta}$, яку треба затратити для її видалення з одиниці

площі твердої поверхні, тобто для відновлення вихідного стану контактуючих тіл. Оскільки контакт рідини з поверхнею може здійснюватися на різній площі, роботу адгезії відносять до одиниці площі контакту [83, 84].

Адгезійна взаємодія між рідкою і твердою фазами поширюється на невелику відстань вглиб рідини. Ця відстань вимірюється розмірами молекул або дещо більше. Віддаляючись від поверхні твердого тіла адгезійна взаємодія зменшується, поступаючись місцем когезійній взаємодії між молекулами в об'ємі рідкої фази.

Для поверхні розділу тверде тіло – рідина робота адгезії виражається рівнянням Дюпре:

$$A_a^{y\theta} = \sigma_{m-z} + \sigma_{p-z} - \sigma_{m-p} \quad (1.7)$$

де σ – поверхневий натяг на межі розділу фаз, а індекси m , p , z відповідають твердій, рідкій та газоподібній фазами [83].

Під поверхневим натягом розуміють силу, випробовувану молекулами рідини на поверхні (найсильніше на кордоні газ – рідина), спрямовану в глибину об'єму рідини і що прагне скоротити її вільну поверхню до мінімальних розмірів. Мимовільне скорочення поверхні рідини вказує на наявність вільної поверхневої енергії, питома величина якої визначається роботою, необхідною для утворення одиниці нової поверхні рідини.

Крапля рідини, що знаходиться на поверхні твердого тіла, може розтікатися в тонку плівку або залишатися на поверхні у вигляді лінзи. Умови розтікання або нерозтікання краплі визначаються енергетичними співвідношеннями в системі, тобто величинами питомих вільних поверхневих енергій (поверхневих натягів) на міжфазних межах.

Чим менше поверхневий натяг рідини, тим краще вона змочує поверхню твердого тіла. Тому рідини з низьким поверхневим натягом добре змочують різні тверді поверхні. Так, нафтопродукти змочують усі відомі тверді тіла [55, 85].

З усіх фізико-хімічних характеристик нафтопродуктів, таких як: щільність, в'язкість, температура застигання, поверхневий натяг – тільки крайовий кут безпосередньо характеризує контактну взаємодію даної рідкої фази із змочуваною поверхнею, що також свідчить про необхідність дослідження крайових кутів для можливості подальшого аналізу процесів взаємодії нафтозалишків із поверхнею резервуара.

На межі розділу тверде тіло – газ сила, що діє уздовж поверхні розділу, прагне розтягнути краплю по цій межі (рис. 1.8). Навпаки, сила, що діє на кордоні тверде тіло – рідина, прагне її стягти. Нарешті, сила, що діє на межі рідина – газ, направлена по дотичній до поверхні рідини. Дотична утворює з поверхнею твердого тіла в точці зіткнення трьох фаз так званий крайовий кут θ [86, 87].

Відповідно до рівняння Юнга, косинус кута θ пов'язаний з міжфазним поверхневим натягом наступним чином:

$$\cos \theta = (\sigma_{m-g} + \sigma_{m-p}) / \sigma_{p-g} \quad (1.8)$$

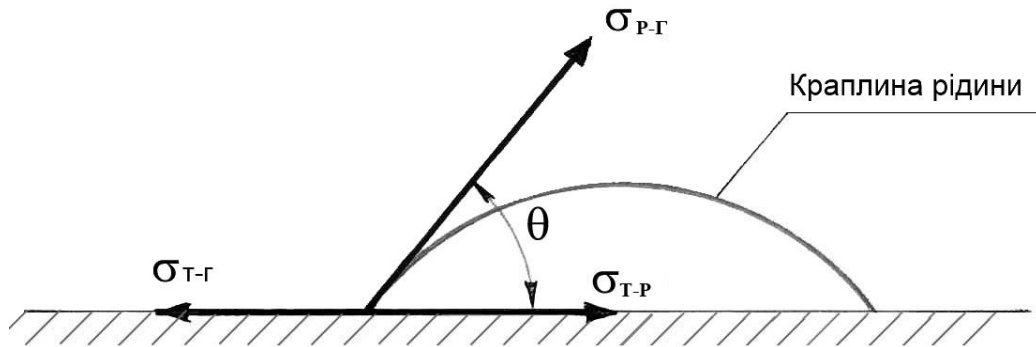


Рис. 1.8. Сили поверхневого натягу на межах розділу фаз

Оскільки достатньо точних методів вимірювання та оцінки величин поверхневого натягу на межі з твердим тілом немає, то для визначення роботи адгезії на кордоні тверде тіло – рідина користуються рівнянням Дюпре-Юнга, в якому поверхневий натяг твердого тіла виключено шляхом спільної обробки рівнянь Дюпре (1.7) і Юнга (1.8) [59, 60]:

$$A_a^{yd} = \sigma \cdot (1 + \cos \theta), \quad (1.9)$$

де σ – поверхневий натяг на межі розділу рідкої і газоподібної фаз.

Робота когезії дорівнює роботі, яку треба докласти, щоб подолати взаємодію між собою молекул рідини. При цьому утворюються дві нові поверхні розділу фаз рідина – газ. Тому питома робота когезії дорівнює подвоєному значенню вільної поверхневої енергії (поверхневого натягу) утворення рідких фаз, тобто:

$$A_a^{yd} = 2 \cdot \sigma. \quad (1.10)$$

Шар нафтозалишків, налиплий на поверхню резервуару після вивантаження та повного стікання надлишків нафтопродукту, утримується на ній тільки за рахунок сил молекулярної взаємодії, що визначають природу адгезії та залежних властивостей нафтозалишків і поверхні резервуару.

У перших дослідженнях товщини шару рідини, що залишається на плоскій вертикальній пластині, витягнутій з рідини, в якості параметрів рідини, що визначають товщину її шару (м), більшість авторів враховували

тільки динамічну в'язкість η (Па·с) та щільність ρ (кг/м³) [88, 89]. Вивчаючи кількість рідини, що залишається на стінках віскозиметра, при вільному її виділенні з постійною швидкістю u (м/с), дослідники Ф. Гутчер і Г. Уорд вивели запропонували наступний вираз для визначення товщини шару рідини:

$$\delta = 0,47(u \cdot \eta / \rho \cdot g)^{0,5}. \quad (1.11)$$

Експериментальна перевірка цього рівняння показала, що фактична товщина шару рідини більше її розрахункового значення. Як визнали самі автори, це пов'язано з тим, що ними не було враховано вплив поверхневого натягу рідини на товщину її шару.

У 1943 році Б.В. Дерягиним була запропонована аналогічна формула для визначення товщини шару рідини, що залишається на вертикальній пластині, яка витягується з рідини з постійною швидкістю u , і також не враховує поверхневого натягу рідини:

$$\delta = 0,67 \cdot (u \cdot \eta / \rho \cdot g)^{0,5}. \quad (1.12)$$

Надалі, розвиваючи дослідження в розглянутому напрямку, Б.В. Дерягиним, Л.Д. Ландау і В.Г. Левич була отримана формула для визначення товщини шару рідини на вертикальній пластині, яка витягується з рідини, що враховує, крім динамічної в'язкості і щільності, також і поверхневий натяг рідини δ (Н/м):

$$\delta = 0,938 \cdot (\eta \cdot u)^{0,667} \cdot (\rho \cdot g)^{-0,5} \cdot \sigma^{-0,167}. \quad (1.13)$$

Наведені формули не придатні для визначення товщини шару нафтопродуктів, що залишилися на поверхні резервуару після вивантаження, бо не враховують повного стікання надлишків рідкої фази.

Виходячи з рівнянь (1.9) – (1.13), процес налипання нафтозалишків на поверхні резервуару визначає їх поверхневий натяг σ , крайовий кут θ , динамічна в'язкість η та щільність ρ .

У результаті вивчення процесів взаємодії нафтозалишків із поверхнею резервуару і впливу на них струменя миючої води, розроблена концептуальна модель досліджуваної проблемної галузі (рис. 1.9). Властивості «зовнішнього середовища», «об'єкта управління» і параметри «регулятора» вказані у відповідних блоках схеми.

Концептуальна (змістовна) модель передбачає наступне:

➤ стінка резервуару, що є зовнішнім середовищем по відношенню до об'єкта управління – нафтозалишки, надає рівноваги впливу F_1 , характер якого залежить від її властивостей: матеріалу, положення в просторі і температури;

➤ характеристикою взаємозв'язку між зовнішнім середовищем і об'єктом управління є маса m_n нафтозалишків, налиплих на стінку резервуару, і які утримується на ній за рахунок сил адгезійної взаємодії; величина m_n залежить від зазначених властивостей стінки і нафтозалишків;

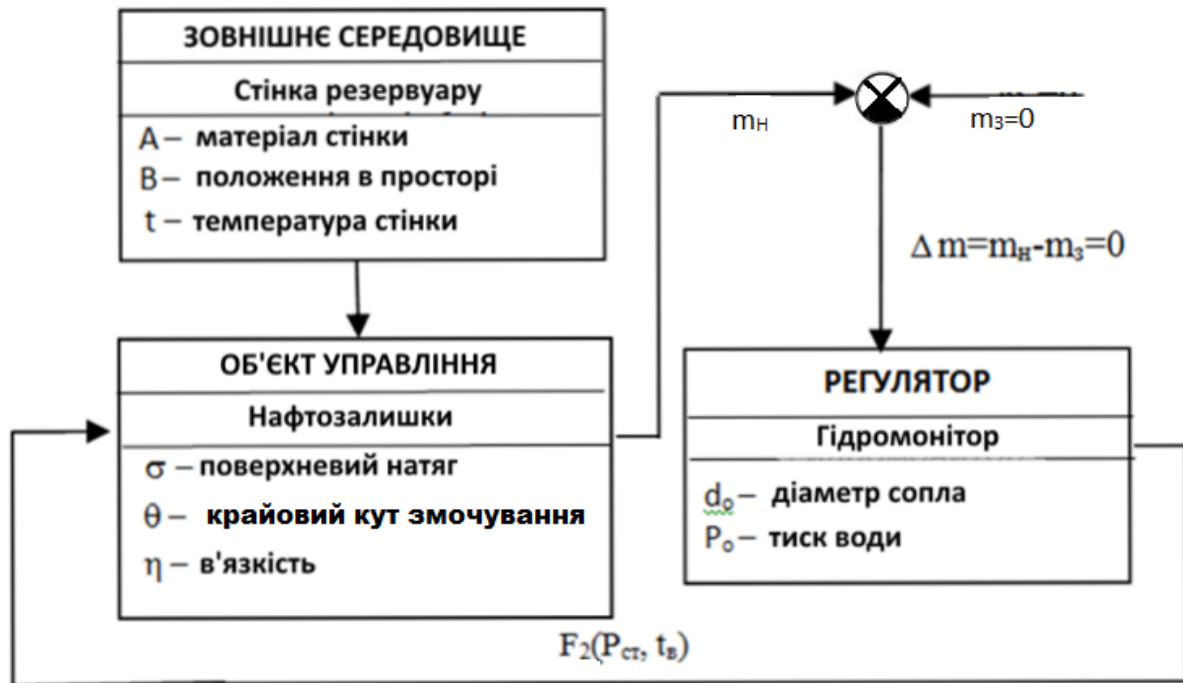


Рис. 1.9 Схема взаємодії середовищ в системі «резервуар – нафтозалишки – миюча вода».

де $P_{ст}$ – тиск струменя миючої води;

m_n – маса нафтозалишків у резервуарі;

m_3 – задане значення маси нафтозалишків.

➤ за допомогою регулятора шляхом варіювання параметрами (d_o , P_o , $t_в$) гідромонітора забезпечується генерація регулюючого впливу F_2 на об'єкт управління у вигляді сукупного термічного і гідродинамічного впливу струменя миючої води, що забезпечує деформацію нафтозалишків та їх подальше видалення з оброблюваного резервуару [84];

➤ операція миття резервуару вважається закінченою при «повному» видаленні нафтозалишків, після чого на поверхні може залишатися адсорбційна молекулярна плівка, товщиною $10^{-7} \dots 10^{-8}$ м [83, 84, 90], яка не сприймається ні людським оком, ні оптичними приладами; така поверхня резервуару вважається технічно чистою, а маса адсорбційної плівки $\Delta m = m_n - m_3 = 0$.

Технологічна операція миття включає наступні процеси, що відбуваються одночасно: адгезійна взаємодія нафтозалишків із поверхнею резервуару, деформацію нафтозалишків, їх видалення. На жаль, ці процеси до теперішнього часу залишаються недослідженими, тому для вирішення головного завдання потрібно рішення низки допоміжних задач із

дослідження показників, що визначають взаємозв'язок між зовнішнім середовищем і об'єктом управління, а саме силові зв'язки між нафтозалишками і поверхнею резервуару, що очищується [83], а також гідродинамічного і термічного впливу струменя миючої води на шар нафтозалишків [72, 73].

Постановка допоміжних завдань дослідження ґрунтується на наступних закономірностях:

- характеристикою взаємозв'язку між зовнішнім середовищем і об'єктом управління, який комплексно відображає їх властивості, є коефіцієнт налипання K , рівний масі нафтозалишків, налиплих на одиницю площі поверхні резервуара [48];

- показники σ і θ визначають величини робіт адгезії і когезії, від яких залежать енерговитрати з видалення нафтозалишків з поверхні, що очищується [83];

- на енерговитрати процесу миття впливають також в'язкість нафто залишків, товщина їх шару δ , від яких залежить кількість роботи з їх деформації, що передуює видаленню з очищуваної поверхні [82, 84, 91];

- параметри регулятора – гідромонітора (діаметр сопла d_o , тиск P_o і температура t_o води) визначають геометричні, гідродинамічні характеристики і потужність струменя миючої води, що обумовлюють її силовий вплив на нафтозалишки, при цьому температура води надає термічний вплив, який виражається в зміні властивостей залишків нафтопродуктів [55, 70, 71];

- зазначені параметри гідромонітора є параметрами режиму миття, визначальними енерговитратами з видалення нафтозалишків;

- від величини коефіцієнта налипання залежить загальна кількість відмитих нафтозалишків і, як наслідок, кількість нафтопродуктів, утилізованих разом із забрудненою водою після миття резервуару [36, 48].

Перша допоміжна задача передбачає «відділення» об'єкта управління від зовнішнього середовища і встановлення взаємозв'язків між ними. При її вирішенні передбачається виконати аналіз процесу утворення шару залишків нафтопродукту на поверхнях резервуару після його спорожнення і повного стікання надлишків рідкої фази, утримання яких на поверхні забезпечується міжмолекулярними силами адгезійної взаємодії.

Вирішення цього завдання буде здійснюватися з використанням методів теорії подібності та аналізу розмірностей [92-94]. Відомо, що ці методи можуть застосовуватися для вирішення різних завдань, наприклад, таких, як встановлення геометричних і фізичних співвідношень, законів моделювання тощо. У багатьох випадках одні й ті самі критерії подібності, необхідні для моделювання, можуть бути встановлені як методом теорії подібності, так і методом аналізу розмірностей. Однак, незважаючи на те, що обидва методи можуть бути застосовані для вирішення однієї і тієї ж проблеми, між ними існує принципова різниця.

Застосування теорії подібності можливе тільки в тих випадках, коли мається математичний опис досліджуваного процесу, а для застосування

аналізу розмірності достатньо знати перелік усіх параметрів, від яких залежить даний процес. Якщо рівняння, що описують процес, невідомі, то застосування методу аналізу розмірності стає неминучим. У разі вірного вибору системи розмірності і параметрів, що визначають досліджуваний процес, метод аналізу розмірності не поступається теорії подібності щодо надійності отриманих результатів.

Завдання моделювання вирішується за наступною схемою: вибирається n різних параметрів, істотних для розглядаємого процесу, потім визначається система розмірностей цих параметрів, що включає m основних розмірних величин. Відповідно до π -теорема, аналіз розмірності безрозмірних комплексів (критеріїв), що описують даний процес, складе $k=n-m$. Для отримання цих комплексів необхідно скласти матрицю розмірності та на її основі сформулювати і вирішити систему рівнянь для розмірності.

Науковим результатом вирішення зазначеного завдання має стати математична модель стану шару нафтозалишків на поверхнях резервуару у вигляді безрозмірної залежності, що встановлює взаємозв'язок між кількісною характеристикою нафтозалишків (коефіцієнтом налипання) та їх фізико-хімічними властивостями.

Друга допоміжна задача також пов'язана зі встановленням взаємозв'язків між зовнішнім середовищем і об'єктом управління шляхом експериментального дослідження впливу температурного режиму вивантаження нафтопродуктів на величину коефіцієнта налипання K . Для цього планується проведення експериментів з визначення кількості нафтопродуктів, налиплих на вертикальні і горизонтальні поверхні резервуару, залежно від виду (властивостей) нафтопродукту і температурного режиму експерименту.

В процесі дослідження в якості зразків планується використовувати різні види нафтопродуктів, які найбільш складно видаляються з резервуару.

Науковим результатом вирішення цієї допоміжної задачі повинні стати експериментальні залежності коефіцієнта налипання нафтопродуктів на зразки вертикальних і горизонтальних поверхонь резервуарів від фізико-хімічних показників нафтопродуктів і температурного режиму експерименту.

Третя допоміжна задача пов'язана із експериментальним дослідженням температурної залежності показників нафтопродуктів (поверхневий натяг та крайової кут), що відображають властивості об'єкта управління, а також визначають величину роботи з їх видалення з поверхонь резервуарів.

Для визначення поверхневого натягу з урахуванням впливу температури рекомендується метод максимального тиску [87, 95, 96], заснований на вимірюванні тиску, при якому відбувається відрив бульбашки повітря, що видувається в рідину через капіляр. Вибір цього методу обумовлений достатньо високою його точністю, можливістю

забезпечення термостативування досліджуваної рідини, а також його широким використанням для визначення поверхневого натягу нафтопродуктів [97].

При повільному продавлюванні бульбашки з капіляра в рідину (рис. 1.10) в ньому виникає надлишковий внутрішній тиск ΔP , який, відповідно до закону Лапласа, визначається поверхневим натягом рідини σ і кривизною поверхні бульбашки. Радіус кривизни r_m змінюється зі ступенем продавлювання бульбашки в рідину.

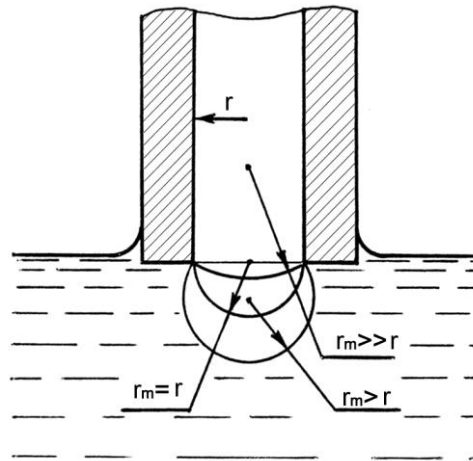


Рис. 1.10. Схема формування бульбашки повітря на виході з капіляра

З рис. 1.10 видно, що в початковий момент пухирець має найбільший радіус кривизни і поверхня його майже плоска ($r_m \gg r$, де r – радіус отвору капіляра). З часом радіус зменшується і при $r_m = r$ надлишковий тиск усередині бульбашки досягає максимального значення. Цей тиск відповідає зовнішньому тиску в капілярі. З подальшим ростом бульбашки внутрішній тиск в ньому зменшується, в результаті чого сформований пухирець відривається від капіляра. Таким чином, визначення поверхневого натягу зводиться до виміру зовнішнього тиску, співвідношення між величиною якого, радіусом r капілярного кінчика трубки, на якому утворюється пухирець, і поверхневим натягом дорівнює $\sigma = 0,5\Delta P_{max} \cdot r$.

Оскільки точне визначення величини r пов'язане з певними складнощами, для оцінки σ зазвичай використовують відносний метод. Для цього знаходять константу капіляра k , яку розраховують за значеннями максимального тиску і поверхневого натягу для стандартних рідин:

$$k = \sigma_{cm} / \Delta P_{cm} \quad (1.14)$$

Визначивши коефіцієнт k і вимірявши тиск, для досліджуваної рідини розраховують значення її поверхневого натягу:

$$\sigma = k \cdot \Delta P_{max} \quad (1.15)$$

Величину крайового кута θ можна визначити розрахунковим шляхом [83] за основними розмірами краплі: по її висоті h і радіусу r_k площі контакту з поверхнею.

Знаючи ці розміри, крайовий кут θ можна визначити через $\operatorname{tg}\theta$:

$$\text{при } \theta < 90^\circ \quad \operatorname{tg}\theta = \frac{2hr_k}{r_k^2 - h^2};$$

$$\text{при } \theta > 90^\circ \quad \operatorname{tg}\theta = \frac{\sqrt{2r_k h - h^2}}{r_k - h}.$$

Крайовий кут можна також виразити через $\cos\theta$:

$$\text{при } \theta < 90^\circ \quad \cos\theta = \frac{r_k^2 - h^2}{r_k^2 + h^2};$$

$$\text{при } \theta > 90^\circ \quad \cos\theta = 1 - \frac{h}{r_k}.$$

Для крапель малого розміру, коли деформацією за рахунок маси краплі можна знехтувати і $\theta < 90^\circ$, крайовий кут визначається за формулою:

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{h}{r_k}. \quad (1.16)$$

Даний вираз є спрощеним і менш точним, ніж наведені вище.

Оскільки точне визначення розмірів краплі досить складне, найбільш прийнятним, з точки зору практичної реалізації, представляється метод безпосереднього вимірювання крайового кута за фотографією проєкції краплі, що знаходиться на горизонтальній пластинці, на екран. На фотознімку краплі проводять дотичну до контуру краплі в точці його перетину з підкладкою і вимірюють кут нахилу цієї дотичної. Для зменшення помилки вимірювань слід домагатися мінімального розміру краплі з метою наближення її форми до сфери. При цьому можна забезпечити точність вимірювань в межах $1,0...2,0^\circ$. Рекомендується проводити виміри за кількома (трьома-чотирма) краплями і орієнтуватися на середні дані [95].

Науковим результатом вирішення третього допоміжної завдання будуть дані експериментального дослідження залежності поверхневого натягу і крайового кута нафтопродуктів від температури.

Четверта допоміжна задача присвячена встановленню взаємозв'язку між регулюючим пристроєм і об'єктом управління за допомогою термічної складової регулюючого впливу. При її вирішенні виконується аналіз процесу теплообміну між миючою водою і нафто залишками з метою визначення градієнта температур нафтозалишків і миючої води, що необхідно для визначення інтенсивності випаровування, в'язкості, поверхневого натягу і крайового кута нафто залишків.

РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ЗАЛИШКУ НАФТОПРОДУКТІВ ПІСЛЯ СПОРОЖНЕННЯ РЕЗЕРВУАРУ

2.1. Моделювання процесу формування шару нафтозалишків на поверхні резервуару

На кожен матеріальну точку шару нафтопродукту, що залишився на поверхні резервуару після вивантаження, діє сила тяжіння $F_m = \rho g$. Руху матеріальної точки під впливом цієї сили перешкоджає сила внутрішнього тертя $F_{тер}$, прямо пропорційна динамічній в'язкості η і U – швидкості переміщення матеріальної точки [120, 121]. Крім того, рухові протидіють сили міжмолекулярної взаємодії, величина яких визначається поверхневим натягом σ . Якщо сила тяжіння перевищує результуючу протидію цих сил, має місце процес стікання частини нафтопродукту.

Після того, як надлишки рідкої фази повністю стекли ($U = 0$ і $F_{тер} = 0$), кожна матеріальна точка нафтопродукту зберігає стан нерухомості за рахунок сил адгезійної і когезійної взаємодії, які нейтралізують (урівноважують) дію сили тяжіння. Таким чином, фізико-хімічними характеристиками нафтопродуктів, які визначають процес утворення їх шару на поверхнях резервуару і товщину цього шару, являються: σ – поверхневий натяг (кг/с²), η – динамічна в'язкість (кг/м·с), ρ – щільність (кг/м³).

Слід зауважити, що відомі залежності Б.В. Дерягіна, Л.Д. Ландау і В.Г. Левича для визначення товщини шару рідини, що залишається на вертикальній пластині, витягнутій з рідини, отримані в результаті рішення диференціальних рівнянь, складених на основі гідродинамічних рівнянь руху рідини. При такому підході до рішення задачі необхідно оперувати з диференціальними рівняннями третього порядку [119]. Інтегрування таких рівнянь призводить до появи трьох довільних постійних, для визначення яких необхідно вводити граничні умови, що вимагає прийняття певних допущень. У результаті знижується точність опису процесу, що досліджується, отриманим рівнянням і звужується область його використання.

Що стосується завдання визначення товщини шару нафтопродуктів, що залишилися на поверхнях резервуару після повного стікання надлишків, тобто коли швидкість руху нафтопродукту $U=0$, використання для її вирішення рівнянь гідродинаміки неможливе. Як уже відзначалося, цей шар утримується на поверхні тільки за рахунок сил адгезії і когезії. Слід врахувати також, що змочування і налипання рідкого середовища на поверхні твердих тіл – дуже складний фізико-хімічний процес, який протікає в гетерогенній системі і визначається властивостями рідини і твердого тіла. Теорії, яка б задовільно описувала це явище, нині немає. Тому використання методу аналізу розмірності для вирішення

поставленого завдання, застосування якого в подібних випадках дає позитивні результати [123, 131], цілком обґрунтовано.

Кількість нафтопродуктів, що залишилися на поверхні резервуару після його вивантаження, характеризується коефіцієнтом налипання K (кг/м²). Вказаний коефіцієнт пов'язаний з товщиною шару налиплих нафтопродуктів співвідношенням $K = \rho \delta$. Процес взаємодії нафтопродуктів, що залишилися після стікання надлишків, з поверхнею резервуару характеризується тільки їх поверхневим натягом σ (кг/с²) і щільністю ρ (кг/м³). Динамічна в'язкість η (кг/м·с) в цьому випадку не враховується, оскільки відсутнє явище стікання нафтопродуктів ($U=0$) і сила тертя $F_{тер} = f(\eta) = 0$. Таким чином:

$$K = f(\rho, g, \sigma) \quad (2.1)$$

У системі розмірності L, M, T , де L – одиниця лінійного розміру, M – одиниця маси, а T – одиниця часу, складові рівняння (2.1) мають наступну розмірність:

$$K - \text{кг/м}^2 - [L^{-2} M^1 T^0];$$

$$\rho - \text{кг/м}^3 - [L^{-3} M^1 T^0];$$

$$g - \text{м/с}^2 - [L^1 M^0 T^{-2}];$$

$$\sigma - \text{кг/с}^2 - [L^0 M^1 T^{-2}].$$

Залежність (2.1) може бути представлена у вигляді:

$$K = \pi \rho^x g^y \sigma^z, \sigma \quad (2.2)$$

де π – безрозмірний множник.

У прийнятій системі розмірності рівняння (2.2) набуває вигляду:

$$[L^{-2} M^1 T^0] = [L^{-3} M^1 T^0]^x [L^1 M^0 T^{-2}]^y [L^0 M^1 T^{-2}]^z.$$

Сформуємо систему рівнянь розмірності:

$$\left\{ \begin{array}{l} -2 = -3x + y + 0 \\ 1 = x + 0 + z \\ 0 = 0 - 2y - 2z \end{array} \right.$$

$$1 = x + 0 + z$$

$$0 = 0 - 2y - 2z$$

У результаті рішення цієї системи рівнянь отримуємо:

$$x = 0,5, y = -0,5, z = 0,5.$$

Процес взаємодії нафтозалишків із поверхнею резервуару описується безрозмірним комплексом $\rho \sigma / K^2 g$, отриманим у результаті аналізу розмірності параметрів, що входять до нього [123, 124].

З іншого боку, кількість нафтопродуктів, що залишилася на поверхні резервуару, залежить від кількості їх частини, що стекла, яка визначається η, ρ і σ нафтопродукту:

$$\rho \cdot \sigma / K^2 \cdot g = f(\eta, \rho, \sigma). \quad (2.3)$$

Для перетворення виразу (2.3) у безрозмірну залежність замінимо розмірні показники η , ρ і σ на безрозмірні відносні показники η^* , ρ^* і σ^* :

$$\eta^* = \eta / \eta_0,$$

де $\eta_0 = 0,001005$ кг/м·с – динамічна в'язкість дистильованої води при 20°C;

$$\rho^* = \rho / \rho_0,$$

де $\rho_0 = 1000$ кг/м³ – щільність дистильованої води;

$$\sigma^* = \sigma / \sigma_0,$$

де $\sigma_0 = 0,07275$ кг/с² – поверхневий натяг дистильованої води при 20°C

Оскільки η^* , ρ^* и σ^* залежать від температури нафтопродуктів, то за допомогою цих фізико-хімічних показників обчислюється і температурний режим процесу утворення шару нафтозалишків на поверхнях резервуару. Таким чином, початкову структуру моделі у вигляді безрозмірної функціональної залежності, що описує процес формування шару нафтозалишків на поверхні резервуару після вивантаження, можна представити таким чином:

$$\rho \cdot \sigma / K^2 \cdot g = f(\eta^*, \rho^*, \sigma^*) \quad (2.4)$$

Вид цієї функціональної залежності визначався за методикою, викладеною в [132], при цьому аналізувалася кожна з частних функцій:

$$\rho \sigma / K^2 g = f_1(\eta^*); \quad \rho \sigma / K^2 g = f_2(\rho^*); \quad \rho \sigma / K^2 g = f_3(\sigma^*) \quad (2.5)$$

Для аналізу цих функцій були використані експериментальні дані, отримані С.М. Нунупаровим [26] при дослідженні налипання нафти на сталеву гладку поверхню. Як показали результати перевірки, кожна з частних залежностей (2.5) є степеневою функцією і описується рівнянням виду $y = a x^b$. Оскільки усі частні залежності є рівняннями одного виду, для опису процесу формування шару нафтопродуктів на поверхнях резервуару рекомендується модель у вигляді безрозмірної степеневої залежності:

$$\rho \sigma / K^2 g = A(\eta^*)^a (\rho^*)^b (\sigma^*)^c \quad (2.6)$$

2.2. Дослідження впливу фізико-хімічних показників нафтопродукту і температурного режиму їх вивантаження на величину коефіцієнта налипання

Дослідженню піддавалися шість видів мазуту, що охоплює увесь в'язкісний діапазон цих продуктів, відомості про яких наведені в таблиці 2.1. Цьому мазуту присвоєні позначення, що складаються з букви *M* і числа, яке відповідає округленому до цілого числа значенню кінематичної

в'язкості мазуту при 80°C. Вказаний принцип позначення нафтопродуктів використаний і надалі в роботі.

Таблиця 2.1

Фізико-хімічні показники досліджуваного мазуту

Позначення мазуту	Щільність при 15°C ρ_{15} , кг/м ³	Кінематична в'язкість при 50°C, $\nu \cdot 10^6$, м ² /с	Кінематична в'язкість при 80°C, $\nu \cdot 10^6$, м ² /с	Температура застигання, °C
М 145	996,5	925,30	145,40	3
М 113	970,5	630,00	112,60	3
М 91	976,5	487,00	90,88	2
М 66	969,1	307,20	66,25	8
М 44	961,5	184,00	44,40	6
М 20	954,8	62,91	20,00	4

В якості зразків вертикальних поверхонь резервуарів використовувалися виготовлені зі сталі, завтовшки 0,022 м, пластини розміром 90×90 мм, пофарбовані з обох боків двокомпонентною фарбою [133], склад якої характерний для фарб, що використовуються в нафтопереробній промисловості для покриття внутрішніх поверхонь резервуарів. Вертикальна орієнтація пластин забезпечувалася їх підвішенням за один кут на штативі, що є прямокутною основою зі стійкою. При цьому кути пластин, протилежні до підвіски, були направлені вниз. Це дозволило уникнути накопичення на нижніх кромках пластин «валиків» мазуту. Зразки горизонтальних поверхонь днищ резервуарів виготовлені у вигляді піддонів. У кожному піддоні просвердлено отвір діаметром 8,0 мм.

Що стосується досліджень з налипання мазуту на зразки сталевих поверхонь, було прийнято рішення їх не проводити у зв'язку з істотними труднощами експериментального забезпечення. На це рішення вплинуло і те, що площа сталевих поверхонь складає, в середньому, 17% від загальної площі їх внутрішньої поверхні. Крім того, з аналізу експериментальних даних [48] витікає, що для нафт величина K для сталевих поверхонь перевищує, в середньому, в 1,5 рази величину K для вертикальних поверхонь. Це дає підставу очікувати, що таке ж співвідношення коефіцієнтів налипання збережеться і для мазуту.

Методика експериментального дослідження полягає в наступному:

1. Пластини (16 шт.) і піддони (4 шт.) ретельно протиралися з обох боків тампоном, змоченим бензином. Після випаровування залишків бензину вони протиралися тампоном, змоченим спиртом. Таким чином забезпечувалося їх очищення і знежирення.

2. Пластини занурювалися в досліджуваний мазут і витримувалися в ньому при температурі доквілля 30°C.

3. У кожен піддон наливалася 20,0 мл досліджуваного мазуту і забезпечувалося його рівномірне розтікання по поверхні піддону, при цьому отвір піддону був заглушений пробкою. Піддони з мазутом також витримувалися при температурі доквілля 30°C.

4. Пластини витягалися із мазуту і підвішувалися на штативи (4 шт.) по 4 пластини на кожному. На підставки штативів встановлювалися пластикові ємності для збору мазуту, що стікає з поверхні пластин (рис. 2.1).

5. Штативи з пластинами і піддони, встановлені на підставки, поміщалися в лабораторну термошафу типу Ц-1241М, що забезпечує термостатування робочої камери в температурному діапазоні 25,0...60,0°C з погрішністю $\pm 1,0^\circ\text{C}$. Температура в камері контролювалася за допомогою ртутного термометра типу ТТ ГОСТ 2823-73, шкала 0...60°C, ціна ділення 0,5°C. З отворів піддонів витягалися пробки, а під отвори встановлювалися пластикові склянки для збору мазуту, що стікає з поверхні піддонів (рис. 2.2).



а) чисті



б) з мазутом

Рис. 2.1. Вертикальні пластини, закріплені на штативі, і піддон, встановлений на підставку

6. Температурний діапазон дослідження мазуту М20 – від 20°C до 60°C з кроком 5°C. Температурний діапазон дослідження іншого мазуту – від 30°C до 60°C з кроком 5°C. Верхня межа відповідає максимальній температурі підігрівання високов'язкого мазуту при його вивантаженні.

7. Штативи з пластинами і піддони витримувалися в термошафі при заданій температурі протягом 6 годин, після чого витягалися з термошафи. З кожного штатива знімалися 4 пластини з налипшим на них мазутом і пакувалися разом в поліетиленовий пакет. Кожен піддон із залишками мазуту також пакувався в поліетиленовий пакет.

8. Пакети з пластинами і піддонами зважувалися на лабораторних електронних цифрових вагах, що забезпечують вимір маси в діапазоні від 0,01 г до 220,0 г, клас точності – 1 спеціальний, ціна ділення 0,1 мг, похибка, що допускається, $\pm 1,0$ мг.



Рис. 2.2 Вертикальні пластини і піддони з мазутом, розміщені в термошафі

9. Із показань кожного зважування віднімалася маса 4 чистих пластин (чистого піддону), маса поліетиленового пакету, які були визначені заздалегідь. У результаті визначалася маса мазуту, налиплого на 4 пластини кожного штатива, а також на кожен піддон. Таким чином, для кожного виду мазуту при кожному температурному режимі експерименту визначалося 8 значень маси налиплого нафтозалишку, по чотири для зразків вертикальних і горизонтальних поверхонь. Кожен експеримент повторювався двічі.

10. Перед початком кожного режиму досліджень пластини і піддони очищалися від залишків мазуту за допомогою уайт-спіриту, а потім оброблялися відповідно до п. 1 дійсної методики.

До проведення експерименту за викладеною методикою було виконано приватне дослідження з метою визначення часу витримки пластин і піддонів з мазутом в термошафі.

Дослідження проводилося з використанням найбільш в'язкого мазуту М145. Експериментально встановлено, що при 50°C за перші 6 годин з піддону скло 69,5% мазуту, за 11 годин – 74,0%, за 16 годин – 76,5%, за добу – 79,5%. З вертикальної пластини при 50°C за перші 6 годин скло 95,0% мазуту, за 10 годин – 95,4%, за добу – 96,2%. Виходячи з аналізу приведених даних, за перші 6 годин процес стікання мазуту з піддонів і пластин практично завершується. Враховуючи вказане і те, що тривалість вивантаження резервуару дорівнює 6 годинам, цей відрізок часу і був прийнятий, як час витримки.

При моделюванні умови подібності забезпечувалися ідентичністю температурного режиму, тривалості процесу, лакофарбового покриття поверхні зразків і резервуару, використанням аналогічних нафтопродуктів, прийняттям питомого показника K , як вихідного параметру. Значення коефіцієнтів налипання K , які визначалися діленням середніх величин маси

мазуту, налиплого на обидві сторони пластини або на поверхню піддону, на площі цих поверхонь, наведені в таблиці 2.2, на рис. 2.3 графічно представлені залежності виду $K=f(t)$.

Таблиця 2.2

Експериментальні значення коефіцієнта налипання K , кг/м²

Позначення мазуту	Температура, °C								
	20	25	30	35	40	45	50	55	60
Вертикальна поверхня									
M145			0,0650	0,0460	0,0362	0,0285	0,0268	0,0214	0,0185
M113			0,0580	0,0382	0,0251	0,0196	0,0173	0,0135	0,0096
M91			0,0425	0,0304	0,0212	0,0170	0,0155	0,0121	0,0088
M66			0,0366	0,0273	0,0195	0,0171	0,0143	0,0099	0,0078
M44			0,0270	0,0209	0,0180	0,0148	0,0110	0,0098	0,0070
M20	0,0528	0,0318	0,0205	0,0180	0,0149	0,0111	0,0092	0,0090	0,0063
Горизонтальна поверхня									
M145			0,438	0,335	0,251	0,195	0,163	0,147	0,119
M113			0,397	0,245	0,194	0,160	0,140	0,113	0,087
M91			0,325	0,178	0,129	0,096	0,081	0,074	0,061
M66			0,255	0,147	0,116	0,087	0,074	0,067	0,052
M44			0,169	0,114	0,093	0,084	0,069	0,053	0,045
M20	0,336	0,163	0,127	0,093	0,078	0,074	0,063	0,046	0,043

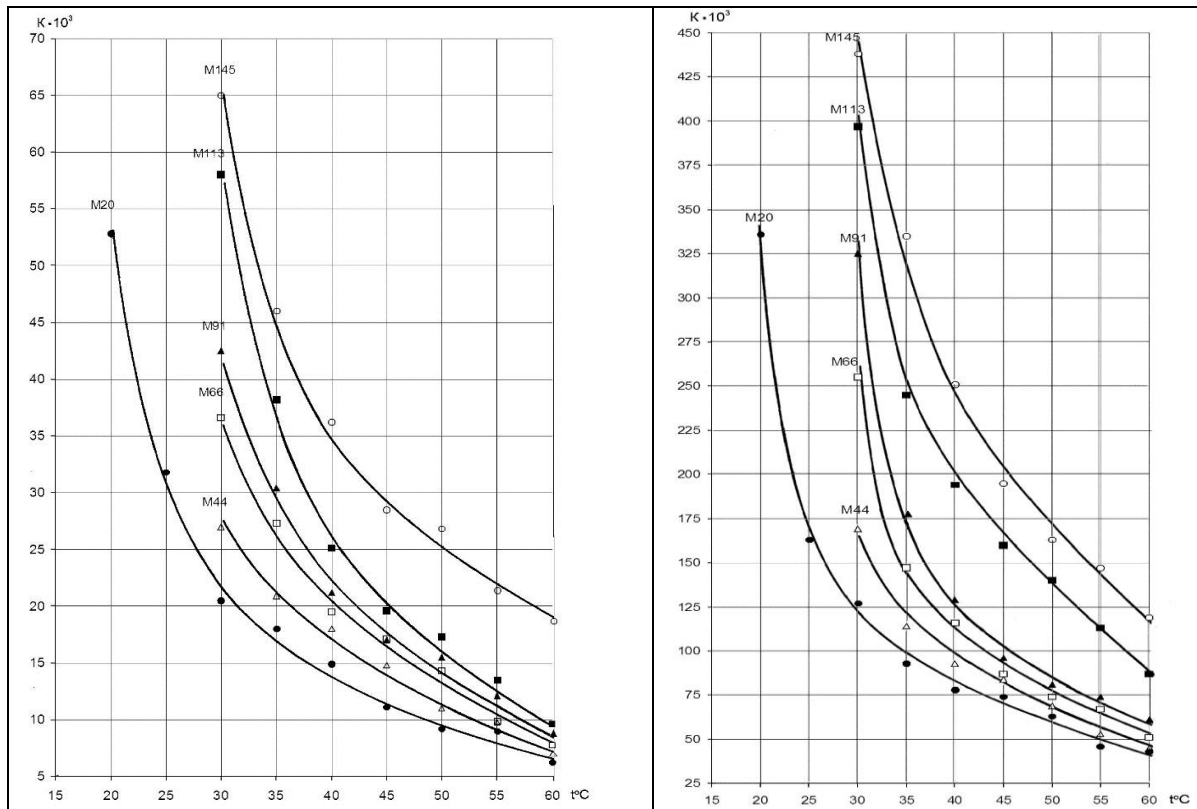


Рис.2.3 Залежність величини коефіцієнта налипання мазуту від температури

Логарифмічний вид кривих, приведених на рис. 2.3, свідчить про можливість лінеаризації залежності K від температури. Шляхом логарифмування ступінної залежності (2.6) отримано наступне лінійне рівняння в узагальненому виді:

$$\lg(\rho\sigma / K^2 g) = A + a \lg \eta^* + b \lg \rho^* + c \lg \sigma^* \quad (2.7)$$

Залежності $\lg(K \cdot 10^3)$ від температури для усіх видів дослідженого мазуту в графічній інтерпретації приведені на рис. 2.4.

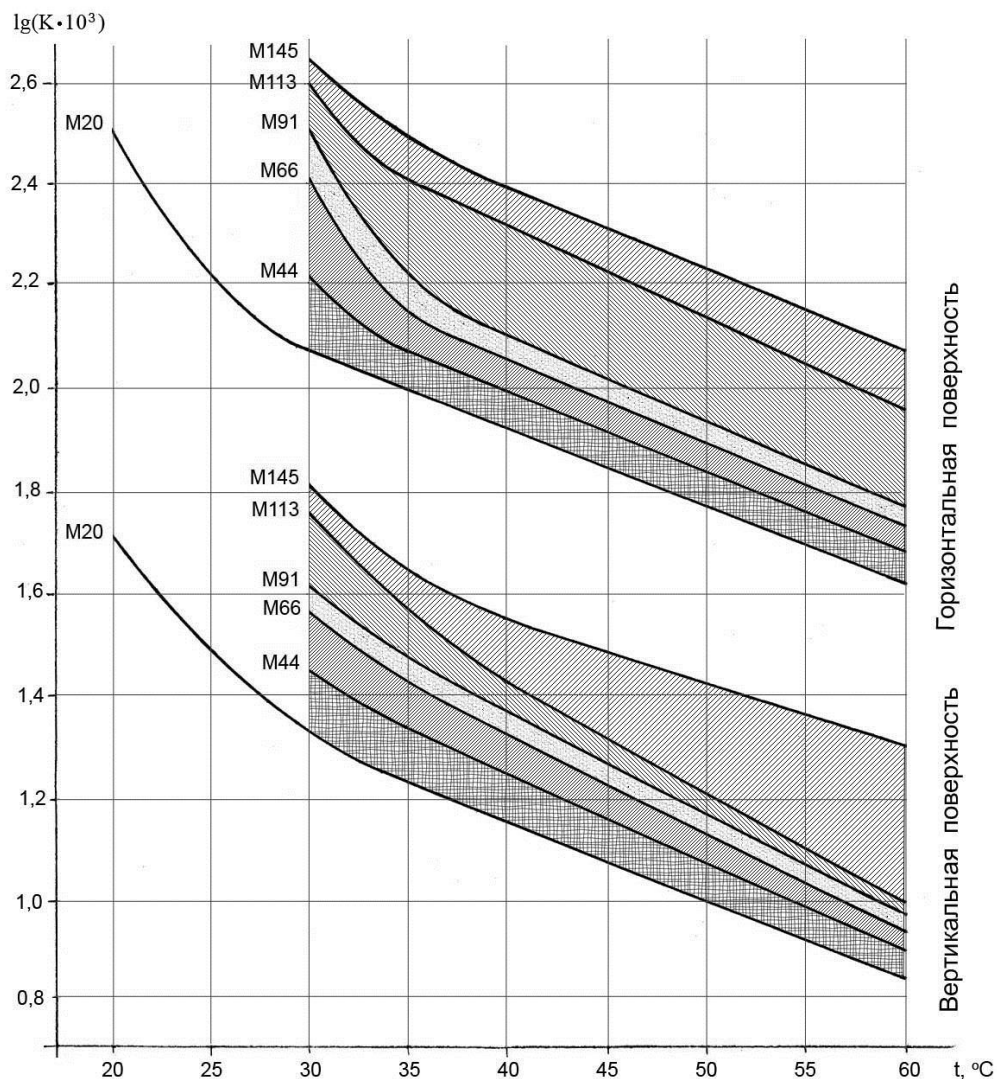


Рис. 2.4. Залежність величини десятичного логарифма коефіцієнта налипання мазуту від температури

Як видно з приведених на рис. 2.4 графічних залежностей, при зниженні температури від 60,0°C до 37,0...40,0°C зміна величини $\lg K$ носить лінійний характер. При зменшенні температури нижче вказаного порогу темп зростання значень $\lg K$ різко інтенсифікується. Ці графічні

залежності мають практичне застосування. Знаючи в'язкість і температуру вивантажуваного мазуту, можна оцінити кількість мазуту, що залишилася в резервуарах після вивантаження в налиплі на поверхні стани.

Розрахунок значень коефіцієнтів і показників мір A , a , b і c , моделей (2.6), що входять в структуру, і (2.7) здійснювався за допомогою програми. При цьому значення K приймалися з таблиці. 2.2, σ – з таблиці. 2.5, значення $\eta = \nu \rho$ визначалися розрахунковим шляхом за даними ν і ρ , приведеним в таблицю. А.1 (ν – кінематична в'язкість мазуту, м²/с)

Вказана програма призначена для регресійного аналізу одно- і багатофакторних експериментальних залежностей виду $Y=f(x_1, x_2, x_3...x_n)$ на основі регресії парних залежностей з використанням методів поліноміальної апроксимації і найменших квадратів. У програмі реалізована можливість автоматичного підбору оптимальної математичної форми аналітичного вираження з наявного набору залежностей. Програма дозволяє також визначити коефіцієнти і показники мір вибраних залежностей, перевірити адекватність отриманих рівнянь. Значення коефіцієнтів і показників ступенів A , a , b і c залежностей (2.6) і (2.7), а також коефіцієнтів множинної кореляції, отримані в результаті машинної обробки вказаних даних, представлені в таблицях 2.3 і 2.4.

Таблиця 2.3

Коефіцієнти і показники мір залежності (2.6)

Позначення мазуту	Температурний діапазон	A	a	b	c	k_{MH}
1	2	3	4	5	6	7
Вертикальна поверхня						
M20	30...60°C	59117,4	-0,65380	-81,38190	4,19094	0,9996
M44	35...60°C	62,06261	-0,36394	-5,24712	-9,35169	0,9999
M66	35...60°C	0,10116	0,26396	-61,97887	-9,74966	0,9994
M91	35...60°C	0,00617	0,58348	-19,53420	-16,88662	0,9999
M113	35...60°C	2,36894	0,08035	-124,38400	-2,08141	0,9994
M113	40...60°C	$1,0656 \cdot 10^{-4}$	0,47835	-68,51806	-15,81216	0,9999
M145	35...60°C	1089702,0	-0,80688	20,61982	-0,97507	0,9999
M145	40...60°C	172319,7	-0,75099	31,96716	-3,42002	0,9999
Горизонтальна поверхня						
M20	30...60°C	41,53775	-0,36348	-62,35696	-0,24494	0,9993
M44	35...60°C	21,73321	-0,38307	-24,69296	-4,88486	0,9999
M66	35...60°C	1010,942	-0,56172	-46,62495	-0,13979	0,9993
M91	35...60°C	3,43080	-0,09193	-22,29050	-7,45131	0,9999
M113	35...60°C	0,01635	0,31009	-136,01310	-0,29245	0,9984
M113	40...60°C	$3,3981 \cdot 10^{-8}$	0,83470	-64,32069	-18,11214	0,9999
M145	35...60°C	593,73330	-0,70077	-19,40734	-0,63522	0,9986
M145	40...60°C	0,00134	-0,16193	56,53133	-19,56644	0,9999

Таблиця 2.4

Коефіцієнти залежності (2.7)

Позначення мазуту	Температурний діапазон	A	a	b	c	k_{mn}
Вертикальна поверхня						
M20	30...60°C	4,32648	-0,58380	-77,73828	3,04199	0,9997
M44	35...60°C	1,23282	-0,20087	-28,52414	-8,11218	0,9999
M66	35...60°C	-1,65274	0,37559	-62,23396	-10,90549	0,9996
M91	35...60°C	-3,46471	0,82512	-25,12145	-18,74408	0,9999
M113	35...60°C	1,17941	-0,07399	-109,9969	-1,94218	0,9991
M113	40...60°C	-4,05000	0,43453	-50,06809	-17,69874	0,9999
M145	35...60°C	6,02287	-0,80483	20,77101	-1,00714	0,9999
M145	40...60°C	5,48992	-0,76211	27,19786	-2,54118	0,9998
Горизонтальна поверхня						
M20	30...60°C	1,36812	-0,29114	-68,26569	-0,09516	0,9994
M44	35...60°C	0,98227	-0,27292	-42,14082	-3,84582	0,9999
M66	35...60°C	2,52324	-0,48763	-44,95785	-1,17713	0,9994
M91	35...60°C	-0,43041	0,09112	-25,89661	-8,96108	0,9999
M113	35...60°C	-0,98439	0,15554	-121,85320	-0,14864	0,9979
M113	40...60°C	-7,61004	0,80090	-46,24533	-20,08089	0,9999
M145	35...60°C	3,36029	-0,60974	-28,71030	-0,77342	0,9987
M145	40...60°C	-2,41621	-0,26856	70,72339	-19,60300	0,9996

Про ступінь близькості отриманого ряду безрозмірних залежностей виду (2.6) і (2.7) до функціональної (коли коефіцієнт множинної кореляції $k_{mn}=1$) можна судити за наведеними в таблицях 2.3 і 2.4 значеннями k_{mn} . Оскільки значення k_{mn} наближаються до 1, можна стверджувати про наявність між визначаємими комплексами і визначальними параметрами зв'язку, близького до функціональної, про недоцільність введення в рівняння додаткових аргументів, а також про вірність вибору структури безрозмірного комплексу і залежності в цілому.

Отримані значення коефіцієнтів парних кореляцій k_n свідчать про ступінь впливу кожного з безрозмірних параметрів на визначаємий комплекс, а отже, на величину коефіцієнта налипання. Найбільший вплив на величину має η^* (середнє значення k_n для вертикальних і горизонтальних поверхонь дорівнює, відповідно 0,737 і 0,738), в 3,7...3,9 рази нижче вплив поверхневого натягу σ^* (середнє значення k_n для вертикальних і горизонтальних поверхонь рівне, відповідно, 0,199 і 0,188), вплив щільності ρ^* ще нижча (середнє значення k_n для вертикальних і горизонтальних поверхонь складає, відповідно, 0,128 і 0,115).

У результаті порівняння розрахункових (по залежностях (2.6) і (2.7)) і експериментальних даних встановлено, що максимальне значення відносної похибки дорівнює 8,89%, середня величина складає 4,40%. Це

свідчить про прийнятну збіжність експериментальних і розрахункових даних, що є результатом високої узагальненої здібності отриманих безрозмірних залежностей.

2.3. Дослідження показників взаємодії нафтопродукту (мазуту) з поверхнею резервуару

Єдиними показниками взаємодії рідкої і твердої фаз, а саме нафтозалишків з поверхнею резервуару, є їх поверхневий натяг і крайовий кут [113]. Те, що ці показники визначають величини робіт адгезії і когезії, свідчить про їх енергетичний характер.

Дані, що зустрічаються в літературних джерелах, по поверхневому натягу нафтопродуктів, зокрема, мазуту, дуже не численні і не узгоджуються між собою. Ці дані були отримані в досить вузьких температурних інтервалах і в'язкості ($460,0 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ (460,0 С) і нижче) близько 50 років тому [55, 100, 134]. Відомості про поверхневий натяг нафтопродуктів, що виробляються за сучасними технологіями, на основі сучасної сировинної бази взагалі відсутні. Відсутні також будь-які відомості про їх крайові кути.

За останні десятиліття минулого століття відбулися якісні зміни в сировинній базі нафтопереробної промисловості. Так, якщо раніше перероблялися, головним чином, малосірчасті нафти, то нині на переробку поступають переважно високосірчасті нафти. Сучасні технології характеризуються впровадженням низки нових процесів, що сприяють поглибленню переробки нафти. В результаті цих змін паливний мазут має підвищену в'язкість і щільність, високий вміст асфальто-смолистих речовин, великий вміст сірки. Саме цим визначається необхідність дослідження поверхневого натягу і крайових кутів сучасного мазуту.

Визначення поверхневого натягу мазуту на межі з повітрям здійснювалося методом максимального тиску в повітряній бульбашці з використанням приладу П.А. Ребиндера. Внесення деяких змін до класичної схеми вказаного приладу [126] дозволило досить просто і надійно термостатувати його вимірювальний осередок. Прилад (рис. 2.5) складається з напірної ємності 1, яка пов'язана гнучкою трубкою з ємністю 2, запаса води, яка обладнана краном 3. Ємність 1 сполучається за допомогою гнучких трубок з капіляром 4 і похилим манометром 5 типу ММН-240, клас точності 1, ціна ділення 1,0 мм. Основною частиною приладу є вимірювальний осередок 4, що є скляною посудиною, в якій знаходиться проба мазуту, який досліджується.

Для контролю температури мазуту вимірювальний осередок обладнаний ртутним термометром 7 типу ТЛ, шкала 0...100°C, ціна поділки шкали 1,0°C. Термостатування осередку здійснюється шляхом його занурення у воду необхідної температури, що знаходиться в посудині 8. Забезпечення заданої температури мазуту у вимірювальному осередку здійснювалося за допомогою лабораторного термостату, що дозволяє

підтримувати необхідну температуру води в посудині 8 з погрішністю $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

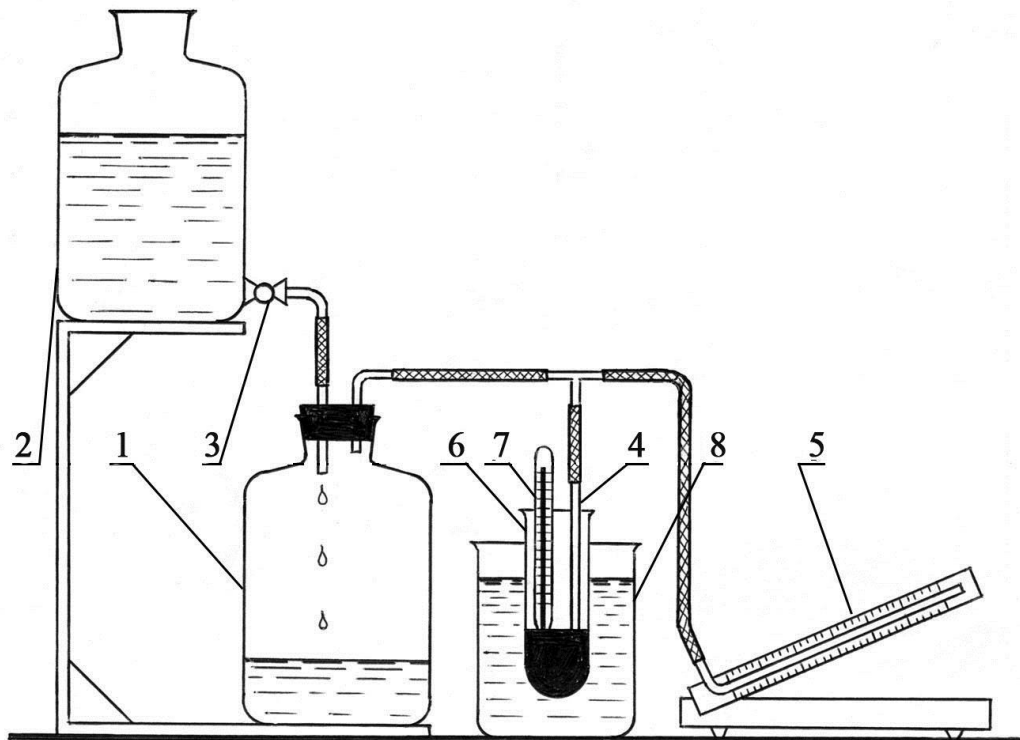


Рис. 2.5. Схема приладу для визначення поверхневого натягу

За допомогою крану 3 забезпечується крапельне поступання води з ємності 2 в напірну ємність 1, при цьому в ємності 1 утворюється надлишковий тиск повітря. Повітря з ємності 1 надходить в капіляр 4 і в похилий манометр 5, піднімаючи рівень рідини в його манометричній трубці. Бульбашка повітря, що сформувалася на кінці капіляра 4, при досягненні в ньому тиску ΔP_{max} лопається, пробиваючи поверхневий шар проби мазуту. У цей момент тиск у системі знижується, і рівень манометричної рідини починає опускатися, але потім, у результаті утворення нової бульбашки, знову піднімається. Таким чином, рівень манометричної рідини увесь час коливається. При показаннях манометра значення ΔP_{max} , що встановилися, фіксувалися і використовувалися як початкові дані для подальших розрахунків величин поверхневого натягу.

Для оцінки константи капіляра k , необхідної для визначення поверхневого натягу мазуту ($\sigma = k\Delta P_{max}$), як стандартна рідина, використовувалася дистильована вода, яка при температурі 25°C має поверхневий натяг $\sigma_0 = 71,96 \text{ мН/м}$. Вимірюванням поверхневого натягу води при вказаній температурі встановлено, що $\Delta P_{max} = 89,0$ мм водяного стовпчика. Таким чином, константа капіляра $k = \sigma_0 / \Delta P_{max} = 0,8085 \text{ мН/м}$.

Отримані результати експериментального визначення поверхневого натягу мазуту представлені в таблиці 2.5 та рис. 2.6.

Таблиця 2.5

Значення поверхневого натягу мазуту залежно від температури

t, °C	Позначення мазуту					
	М 145	М 113	М 91	М 66	М 44	М 20
	σ , мН/м					
20	55,77	52,54	52,54	43,65	40,42	37,99
25	50,11	46,07	47,69	41,22	37,99	35,57
30	45,26	42,84	46,07	38,80	36,37	33,95
35	41,22	39,61	42,84	37,18	35,57	33,14
40	37,99	36,37	42,03	36,37	33,95	32,33
45	36,37	34,76	40,42	35,57	33,14	31,52
50	35,57	33,95	39,61	34,76	32,33	30,72
55	34,76	33,14	37,99	33,95	31,53	29,91
60	33,95	32,33	36,37	32,33	30,72	29,10

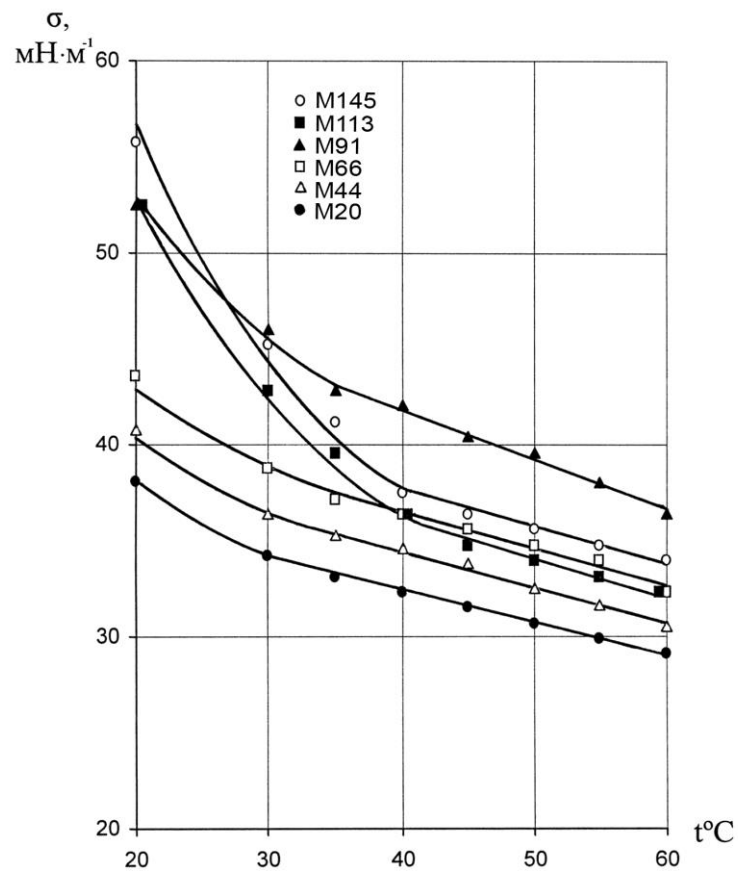


Рис. 2.6. Залежність поверхневого натягнення мазуту від температури.

Аналіз наведених графіків показує, що в інтервалі температур від 30 до 40°C (залежно від виду мазуту) до 60°C зміна поверхневого натягу мазуту від температури носить лінійний характер. Прямі мають близькі значення кута нахилу, що добре узгоджується з даними [55, 100]. У температурному діапазоні від 40°C і нижче спостерігається нелінійне зростання величини поверхневого натягу для вказаних зразків мазуту. Так, залежно від виду мазуту при зниженні температури від 40°C до 20°C поверхневий натяг збільшується в 1,2 – 1,5 рази. Для групи важких мазутів (М145, М113, М91) зростання поверхневого натягу є найбільш інтенсивним.

У таблиці 2.6 представлені емпіричні рівняння, що описують залежність поверхневого натягу мазуту від температури у вищевказаних інтервалах.

Таблиця 2.6

Емпіричні залежності $\sigma = f(t)$ (σ – мН/м, t – температура мазута, °C)

Позначення мазута	Температурний інтервал	Емпірична залежність
М 145	40°C... 60°C	$\sigma = 44,24 - 0,171t$
М 113	40°C... 60°C	$\sigma = 42,74 - 0,171 t$
М 91	35°C... 60°C	$\sigma = 51,96 - 0,254 t$
М 66	30°C... 60°C	$\sigma = 44,40 - 0,196 t$
М 44	30°C... 60°C	$\sigma = 42,14 - 0,192 t$
М 20	30°C... 60°C	$\sigma = 39,03 - 0,166 t$

Дослідження крайових кутів (рис. 2.7.) здійснювалося за допомогою діапроектора 1 і спеціально виготовленого осередку 2 (алюмінієвий трубчастий профіль прямокутного перерізу з патрубками в торцях для подачі та зливу води різної температури). Таким чином, вода, проходячи через внутрішню порожнину осередку, нагрівала або охолоджувала (залежно від градієнта температур води і навколишнього повітря) її зовнішню поверхню. Зовнішня поверхня осередку забарвлена фарбою, що і зразки поверхонь резервуару.

Дослідження проводилися в інтервалі температур, нижній поріг якого знаходився в межах 16...22°C, а верхній визначався мінімальною величиною крайового кута, рівною 5...7°. Визначення величини крайового кута проводилося методом проектування на екран з подальшим фотографуванням контура краплі мазуту, нанесеного на горизонтальну поверхню осередку [117]. Вимір температури поверхні осередку здійснювався термоелектричним цифровим термометром ТТ-Ц016, оснащеним термоперетворювачем Т921, призначеним для вимірювання температури поверхонь. Контроль вимірювань проводився шляхом

вимірювання температури води на виході з осередку ртутним термометром типу ТЛ, шкала 0...100°C, ціна поділки шкали ділення 1,0°C.

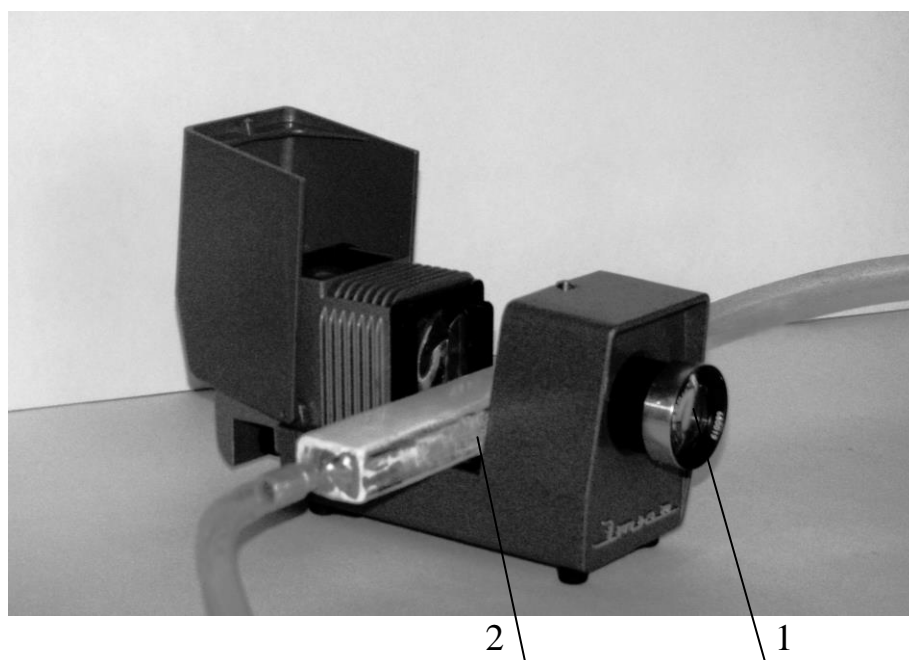


Рис. 2.7. Прилад для проектування на екран контура краплі мазуту

Підготовка поверхні осередку і нанесення на неї краплі нафтопродукту здійснювалося з урахуванням рекомендацій, приведених в [126] і [135]. Кожне значення крайового кута визначалося як середня величина результатів виміру лівих і правих кутів чотирьох крапель. Крайовий кут визначався шляхом побудови дотичної до поверхні краплі в місці її контакту з підкладкою за методикою, викладеною в [125]. Вимір величини побудованого кута робився за допомогою топографічного транспортира ТГ-А, ділення шкали, що має ціну поділки - 0,5 градуса. Одна з типових фотографій краплі мазуту представлена на рис. 2.8.

Середні значення крайових кутів мазуту, визначені за експериментальними даними, представлені в таблиці 2.7.

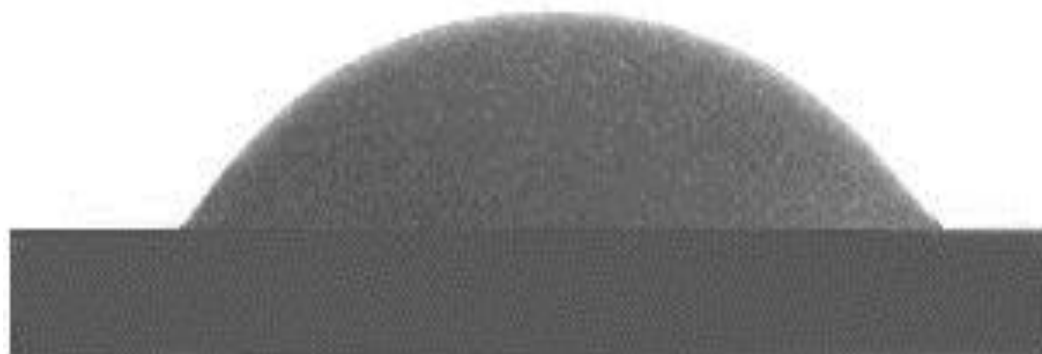


Рис. 2.8 Фотографія спроектованої на екран краплі мазуту М 91 при температурі поверхні осередку 17°C

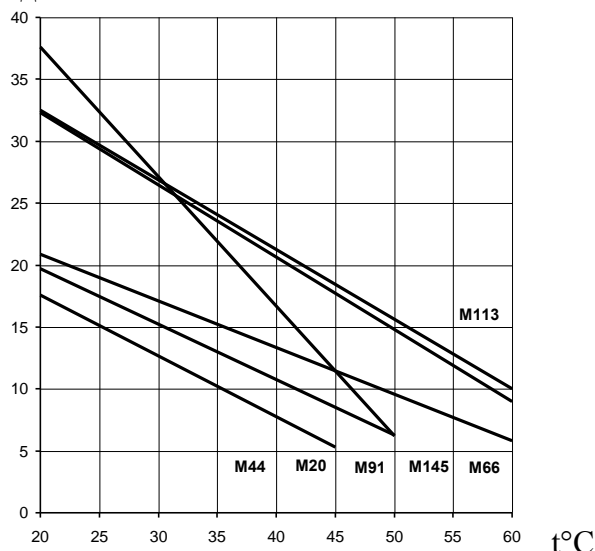
Таблиця 2.7

Значення крайових кутів змочування мазутом поверхні, забарвленої фарбою, залежно від температури

M145	$t, ^\circ\text{C}$	22	40	45	53	56	65
	θ , градуси	30,9	22,0	16,7	13,0	11,3	6,1
M113	$t, ^\circ\text{C}$	22	41	45	54	57	67
	θ , градуси	31,5	20,8	18,1	13,6	11,7	6,2
M 91	$t, ^\circ\text{C}$	17	24	31	38	47	50
	θ , градуси	43,6	30,4	26,1	17,1	11,3	6,1
M66	$t, ^\circ\text{C}$	19	34	45	48	52	58
	θ , градуси	21,0	15,8	12,4	10,3	8,1	6,6
M44	$t, ^\circ\text{C}$	18	26	34	39	43	50
	θ , градуси	21,1	16,6	13,0	10,8	9,9	6,5
M20	$t, ^\circ\text{C}$	16	19	24	30	36	44
	θ , градуси	20,2	18,2	15,3	11,6	9,8	6,4

На рис. 2.9 представлені графічні залежності крайових кутів θ мазуту від температури, які побудовані за емпіричними залежностями, отриманими в результаті обробки експериментальних даних таблиці 2.7 методом найменших квадратів. Аналіз графічних залежностей показує, що зміна θ від температури носить лінійний характер в усьому температурному діапазоні, що узгоджується з даними, отриманими при дослідженні температурної залежності крайових кутів бітумів.

θ ,
град.



Емпіричні залежності для визначення крайового кута змочування мазутом поверхні, забарвленої фарбою
(θ – град., t – температура мазуту, $^\circ\text{C}$)

$$\text{M145} \quad \theta = 44,031 - 0,5843 t$$

$$\text{M113} \quad \theta = 43,751 - 0,5616 t$$

$$\text{M91} \quad \theta = 58,598 - 1,0482 t$$

$$\text{M66} \quad \theta = 28,432 - 0,3765 t$$

$$\text{M44} \quad \theta = 28,570 - 0,4450 t$$

$$\text{M20} \quad \theta = 27,396 - 0,4904 t$$

Рис. 2.9. Залежність крайових кутів мазуту від температури

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВИХ ОБ'ЄМІВ УТВОРЕННЯ ПРОДУКТІВ ОЧИЩЕННЯ РЕЗЕРВУАРІВ ДЛЯ ЗБЕРІГАННЯ НАФТИ І НАФТОПРОДУКТІВ ІЗ ВМІСТОМ ШКІДЛИВИХ РЕЧОВИН

3.1. Дослідження утворення небезпечного середовища при очищенні резервуарів

Нафтопродукти є вогненебезпечними речовинами. Необережне поводження з вогнем, іскроутворення від ударів металевих предметів або розрядів електрики можуть викликати вибух або займання. Пожежі приводять до втрати нафтопродуктів, руйнування споруд та обладнання. Однак ступінь пожежної небезпеки для різних нафтопродуктів неоднаковий. Він характеризується температурними межами займання, концентрацією парів у повітрі і схильністю нафтопродуктів до накопичення зарядів статичної електрики [27].

Характеристиками вибухо- і пожежонебезпечних властивостей нафтопродуктів є [24, 61]:

- температура спалаху;
- температура займання;
- температура самозаймання;
- область займання (температурні (ТМВ) і концентраційні межі вибуховості (КМВ)).

Температура спалаху – найнижча температура матеріалу (речовини), за якої за встановленими умовами випробувань над його поверхнею утворюється пара, здатна спричинити спалах у повітрі під впливом джерела запалювання, але швидкість утворення пари недостатня для підтримання стійкого горіння. Температура спалаху дає змогу оцінювати температурні умови, при яких речовина стає вогненебезпечною. Вона має принципове значення для класифікації нафтопродуктів та інших горючих речовин за їх пожежною небезпекою.

Температура займання – найнижча температура матеріалу (речовини), за якої за встановленими умовами випробувань над його поверхнею утворюється пара або гази з такою швидкістю, що після їх запалювання виникає стійке горіння. Ця температура на кілька градусів перевищує температуру спалаху.

Температура самозаймання – найнижча температура, при якій речовина в стандартних умовах може займатися без відкритого полум'я. Займання відбувається в результаті збільшення швидкості екзотермічних реакцій окислення парів горючих речовин у повітрі (або іншого окислювача), що закінчуються полуменевим горінням.

Температуру займання слід враховувати при:

- класифікації газів і парів горючих рідин по групах вибухонебезпечності;
- виборі типу електрообладнання;

- визначенні температурних меж безпечного застосування речовини при нагріванні його до високих температур;
- при розслідуванні причин пожежі.

Рідини з низькою температурою спалаху мають більш високі температури самозаймання, ніж рідини з високою температурою спалаху. Це пояснюється різним механізмом процесу поширення полум'я. При наявності джерела запалювання (полум'я) в закритому тиглі фронт полум'я заздалегідь сформований і для його розповсюдження вимагається лише мінімальна концентрація парів горючої речовини, яка здатна горіти в повітрі і яка більш швидко утворюється у легколетючих рідин (бензини).

У разі займання рідин від високо нагрітих поверхонь, критичні умови займання і поширення полум'я більш швидко утворюються у важких вуглеводнів, термічно менш стійких до процесів розпаду автокаталітичного окислення. З цієї причини більш важкі вуглеводні дизельного палива самоспалахують при більш низькій температурі, ніж легкі термічно стійкі вуглеводні бензину. Область займання газів (пари) в повітрі характеризується межами, в яких суміш газів (пари) з повітрям здатна займатися від зовнішнього джерела запалювання з подальшим поширенням полум'я. Області займання найчастіше виражаються концентраціями горючої речовини в суміші з повітрям в об'ємних відсотках – концентраційні межі поширення полум'я, або температурою – температурні межі поширення полум'я.

Концентраційні межі вибуховості виражаються концентрацією горючої речовини у суміші з повітрям, нижче і вище яких при заданих умовах полум'я по суміші не поширюється. Ці межі ще називаються концентраційними межами поширення полум'я (нижня концентраційна межа поширення полум'я – НКМПП і верхня – ВКМПП). Поняття «вибуховості» і «поширення полум'я» вживаються для характеристики одного і того ж процесу – горіння – і відрізняються лише за величиною швидкості протікання процесу.

Нижня концентраційна межа вибуховості горючих газів речовин – найменша концентрація речовини в повітрі при атмосферному тиску, при якій суміш здатна займатися від зовнішнього джерела запалювання з подальшим поширенням полум'я на весь об'єм суміші, який супроводжується вибухом.

Верхня концентраційна межа вибуховості горючих газів речовин – найбільша концентрація речовини в повітрі при атмосферному тиску, при якій суміш втрачає свою здатність займатися від зовнішнього джерела запалювання з подальшим поширенням полум'я. Концентрацію газу або пари в повітрі (всередині технологічного апарата), що не перевищує 50% нижньої межі вибуховості або вище 50% верхньої межі вибуховості, вважають вибухонебезпечною. Температурні межі вибуховості виражаються температурою горючої речовини, нижче і вище якої при заданих умовах насичені пари палива (максимально можливий тиск парів рідини при даній температурі) в суміші з повітрям не запалюються.

Вибухонебезпечними речовинами вважають ті, які здатні до вибухового перетворення під дією потужного ініціювання.

Вибухове перетворення – процес швидкого фізичного або хімічного перетворення, що супроводжується переходом потенційної хімічної енергії в теплову, яка перетворюється в механічну роботу руху утворених газів. Здатність до вибухових перетворень визначається їх екзотермічністю, високим ступенем і швидкістю газоутворення.

Нафтопродукти не є вибуховими речовинами. Вони не вибухають від капсуля детонатора, під дією ударної хвилі чи від тертя. Однак при змішуванні парів з повітрям можливе утворення вибухо-, пожежонебезпечних сумішей, займання і горіння яких, особливо в замкнутих об'ємах, носить вибуховий характер через швидкість поширення полум'я і тиск.

Найбільші випаровування спостерігаються у бензинів, що мають велику пружність парів і найбільшу випаровуваність, яка в десятки разів вища, ніж у дизельного палива. Питанням втрати від випаровувань бензинів слід приділяти особливу увагу тому, що загазованість території навколо резервуару і резервуарного парку може призвести до спалахування хмари суміші горючих газів і повітря, що, у свою чергу, може призвести до пожежі чи вибуху, які негативно впливатимуть на техногенний стан на об'єкті промисловості та на прилеглий до нього території, що може призвести до травмування чи загибелі людей.

Дослідження проводиться з метою визначення факторів ризику (фактичних випаровувань нафтопродуктів від «великого дихання» і «зворотнього видоходу», випаровування з поверхонь розлитих нафтопродуктів та продуктів, що утворюються в процесі миття та очищення резервуарів від відкладень) резервуарів для зберігання нафти і нафтопродуктів.

3.2. Методика розрахунку випаровування з горизонтальних резервуарів

Розрізняють наступні види випаровування з резервуарів: пари від «великого дихання» – утворюються при витісненні пароповітряної суміші з газового простору (ГП) резервуара в атмосферу, утвореної в резервуарі нафтопродуктом. Випаровування від «зворотнього видоходу» – утворюються при витісненні пароповітряної суміші з газового простору резервуару внаслідок зростання парціального тиску бензинових парів в газовому просторі внаслідок надходження в резервуар повітря в процесі відкачування з нього нафтопродукту. Величини вищезазначених випаровувань залежать від характеристик резервуару, виду нафпродукту, кліматичних умов та умов ведення технологічних операцій [59, 3, 2, 46]. Далі послідовно викладені вихідні дані та допоміжні розрахунки, приведені формули для розрахунку всіх видів випаровувань.

Основні умовні позначення:

$C_{кл}$ – об’ємна концентрація суміші, яка виходить з клапану, долі одиниці;

C_s – об’ємна концентрація парів нафтопродукту на лінії насичення в ГП, долі одиниці;

D – коефіцієнт молекулярної дифузії, м²/год;

D_{np} – приведений коефіцієнт молекулярної дифузії, м²/год;

d – діаметр горизонтального резервуару, м;

F_0 – число Фур’є, яке являє собою безрозмірний час насичення ГП резервуару парами нафтопродукту;

H – висота газового простору, м;

H_{np} – приведена висота газового простору, м;

H_{np1} , H_{np2} , H_{np3} – висота газового простору, відповідно на початку, в кінці і в кінці закачування, м;

h – рівень бензину в резервуарі, м;

L – довжина горизонтального резервуару, м;

$M_{мд}$ – втрати від «малого дихання», кг;

$M_{вд}$ – втрати від «великого дихання», кг;

$M_{зв}$ – втрати від «зворотнього видоуху», кг;

n – показник параболи кривої розподілення концентрації парів нафтопродукту по висоті ГП горизонтального резервуару;

P – тиск насичених парів нафтопродукту, Па;

P_{sn} – тиск насичених парів (пружність парів) по паспорту на бензин при температурі $t = 38^\circ\text{C}$ у співвідношенні фаз $V/V_p = 4$, Па;

P_a – барометричний тиск, Па;

P_{zn} – абсолютний тиск в ГП, Па;

$P_{кд}$ – надлишковий тиск в ГП, відповідає навантаженню клапана тиску, Па;

P_{cp} – середній парціальний тиск нафтопродукту в ГП, Па;

R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К);

R_n – газова стала парів бензину, Дж/(кг·К);

t – поточне значення температури, °С;

t_n – температура повітря, °С;

t_e – середньо добова температура повітря, °С;

$t_{нк}$ – температура початку кипіння бензину, °С;

t_{zn} – температура в ГП резервуару, °С;

T_{zn} – те саме, К;

V – об’єм газового простору, м³

V_p – об’єм нафтопродукту в резервуарі, м³;

V/V_p – відношення фаз в резервуарі;

V_{np} – приведений об’єм газового простору, м³;

V_{np1} , V_{np2} , V_{np3} – приведений об’єм газового простору, відповідно, на початку викачування, в кінці викачування і в кінці закачування, м³;

ρ – густина парів бензину, кг/м³;

τ – час, год;

τ_6 – час (тривалість) викачки (спорожнення) резервуару, год;
 τ_3 – час (тривалість) заповнення резервуару, год;
 τ_{np} – тривалість простоювання резервуару з «мертвим» залишком,
год;

τ_{xp} – тривалість зберігання нафтопродукту в резервуарі, год;
 $\tau_{np.xp}$ – тривалість проміжного зберігання нафтопродукта в резервуарі,
год.

Вихідні дані для розрахунку

I. Географічні та кліматологічні дані.

1. Географічне місце розташування резервуару.
2. Дата або календарний період часу, для якого розраховуються втрати від випаровування.
3. Середня за добу температура повітря та амплітуда добових коливань температури атмосферного повітря за розглянутий період.
4. Барометричний тиск і амплітуди добових коливань барометричного тиску за розглянутий період.

II. Технічна характеристика резервуара

1. Форма та геометричні розміри резервуара (діаметр, висота, довжина).
2. Розрахункове навантаження клапана тиску і клапана вакууму.

III. Фізико-хімічні характеристики нафтопродукту, який зберігається чи закачується в резервуар

1. Вид нафтопродукту і марка.
2. Температура початку кипіння.
3. Тиск насичених парів за паспортом.
4. Щільність нафтопродукту.

IV. Умови проведення технологічних операцій

1. Тривалість зберігання нафтопродукту перед його викачуванням.
2. Тривалість простоювання резервуару з мертвим залишком.
3. Тривалість проміжного зберігання нафтопродукту між двома викачка.
4. Тривалість викачування нафтопродукту з резервуару (тривалість спорожнення резервуара).
5. Тривалість заповнення резервуару нафтопродуктом (тривалість прийому нафтопродукту в резервуар).
6. Тривалість часу (розмірного або безрозмірного F_o), який починається від початку процесу насичення повітря в газовому просторі резервуару парами, або дата і час доби, коли почалося спорожнення резервуару, заповненого нафтопродуктом до максимального зливу.
7. Висота ГП на початку викачування.
8. Висота ГП наприкінці викачування.
9. Висота ГП наприкінці заповнення.
10. Об'єм нафтопродукту в резервуарі на початку викачування.
11. Об'єм нафтопродукту в резервуарі в кінці викачування.

12. Об'єм нафтопродукту в резервуарі в кінці заповнення (по калібрувальним таблицями).

Допоміжні дані для розрахунку

1. Температурний режим резервуару.

Відомості про температурний режим резервуару необхідні при розрахунках втрат від «великого дихання» і «зворотнього видоходу». Зазвичай у газовому просторі резервуару шар насичених парів знаходиться біля поверхні продукту, тому в рівняння втрат необхідно підставляти концентрацію насичених парів при температурі поверхні нафтопродукту.

Поверхня нафтопродукту відчуває вплив температури газового простору резервуару, яка залежить від температури повітря і об'єму нафтопродукту. На температуру газового простору і поверхні нафтопродукту впливатимуть особливості конструкції та експлуатації резервуару, а саме: ступінь герметичності покрівлі, висота шару засипки над покрівлею, розмір і захищеність (від опромінення сонцем і інших теплових впливів) металевих люків, частота замірів рівня поверхні нафтопродукту та відбору проб.

2. Температура поверхні бензину

На основі експериментальних досліджень та аналізу умов проведення технологічних операцій встановлено, що резервуари заповнюються, в середньому, раз на три-чотири доби. Виходячи з цього, у весняно-літній період при заповненні і протягом 3-х діб після заповнення температура поверхневого шару нафтопродукту повинна прийматися рівною середній об'ємній температурі, яка встановилася відразу після заповнення:

$$t_n = \frac{t_3 \cdot V_3 + t_{np} \cdot V_{жс}}{V_3 + V_3} \quad (3.1)$$

де t_n – температура поверхневого шару нафтопродукту;

t_3 – середня об'ємна температура закачуваного нафтопродукту;

t_{np} – середня об'ємна температура залишку нафтопродукту в резервуарі;

V_3 – об'єм закачуваного нафтопродукту;

$V_{жс}$ – об'єм залишку нафтопродукту в резервуарі.

Таким чином, температура поверхні нафтопродукту t_n приблизно дорівнює температурі залишку t_{np} . При спорожненні резервуара і після спорожнення протягом 3-х діб температура поверхні залишку нафтопродукту повинна прийматися (з точністю до 1°C) рівною температурі поверхні нафтопродукту в кінці попереднього заповнення, тобто за отриманою формулою (3.1).

В осінньо-зимовий період при заповненні і протягом 3-х діб після заповнення температура поверхневого шару нафтопродукту повинна прийматися рівною середній об'ємній температурі, яка встановилася

відразу після заповнення, отриманій за формулою (3.1). При спорожненні резервуару і після спорожнення температура поверхні залишку нафтопродукту повинна прийматися рівною середній по висоті зливання залишку продукту температурі або приблизно рівною температурі оточуючого резервуар ґрунту на рівні середини висоти злива залишку продукту.

3. Температура газового простору горизонтального резервуара

У весняно-літній період середня температура газового простору (ГП) $t_{ГП}^{Cp}$ при температурі поверхні нафтопродукту в резервуарі менше середньої за добу температури навколишнього повітря ($t_n < t_в$) повинна прийматися на $0...3^{\circ}\text{C}$ вище температури поверхні нафтопродукту, тобто:

$$t_{ГП}^{Cp} = t_n + (0...3) \quad (3.2)$$

При $t_n > t_в$ температура ГП повинна прийматися на $0...3^{\circ}\text{C}$ нижче температури поверхні нафтопродукту, тобто:

$$t_{ГП}^{Cp} = t_n - (0...3) \quad (3.3)$$

На основі експериментів рекомендується приймати мінімальну температуру газового простору (ГП):

$$t_{ГП}^{Min} = t_{ГП}^{Cp} - \Delta t_{ГП} / 2 \quad (3.4)$$

Максимальну температуру ГП приймають:

$$t_{ГП}^{Max} = t_{ГП}^{Cp} + \Delta t_{ГП} / 2 \quad (3.5)$$

де $\Delta t_{ГП}$ – амплітуда коливання температури ГП за добу.

$$\Delta t_{ГП} = 0,25 \cdot \Delta t_B. \quad (3.6)$$

4. Розрахунок тиску насичених парів нафтопродукту і концентрації парів на лінії насичення. Для автомобільних бензинів тиск насичених парів розраховується за емпіричними формулами:

при співвідношенні фаз $V / V_{ж} \leq 4$:

$$P_{st} = 1,22 \cdot P_{sn} \cdot e^{0,034(t_n - 38)} \cdot K, \quad (3.7)$$

де $K = 1,41 - 0,25 \cdot (V / V_{ж})^{0,37}$

при співвідношенні фаз $V/V_{жс} > 4$: у формулі (3.7) приймається

$$K = 1,15 - 0,063 \cdot (V/V_{жс})^{0,625} \quad (3.8)$$

або
$$K = (1 - 0,055 \cdot \sqrt{V/V_{жс}}) 0,89 \quad (3.9)$$

У формулі (3.7) t_n – температура і $V/V_{жс}$ – співвідношення фаз, при яких розраховується тиск насичених парів.

При відомому тиску насичених парів концентрація на лінії насичення обчислюється за формулою:

$$C_s = \frac{P_{st}}{P_{ГП}} \quad (3.10)$$

Таблиця 3.1

Визначення коефіцієнта дифузії

№ з/п	Продукт	Коефіцієнт дифузії (м ² /год) при температурі, °С							
		5	10	15	20	25	30	35	38
1	Бензин А-72	0,029	0,030	0,030	0,031	0,032	0,033	-	-
2	Бензин А-76	-	0,025	0,028	0,030	0,032	0,034	0,037	0,039
3	Бензин Аи-93	-	0,026	0,029	0,031	0,035	0,037	0,039	0,041
4	Бензин Аи-95	-	0,028	0,031	0,032	0,035	0,036	0,038	0,039
5	Бензин Аи-98	-	0,029	0,031	0,034	0,036	0,038	0,040	0,042

5. Коефіцієнт дифузії парів нафтопродукту

Коефіцієнт дифузії парів залежить від марки бензину, температури і тиску насичених парів. При розрахунку втрат від випаровування можна знехтувати залежністю коефіцієнта дифузії від тиску насичених парів і приймати усереднені значення коефіцієнта дифузії в залежності від температури по табл. 3.1.

Значення коефіцієнтів дифузії, які приймаються при розрахунках, повинні відповідати середній температурі ГП резервуару – $t_{ГП}^{Cp}$.

6. Щільність парів нафтопродукту — ρ .

На рис. 3.1 приведена номограма для визначення щільності парів

$\frac{P_{ГП}}{T_{ГП}}$ і $t_{НК}$ бензинів ρ при відомих

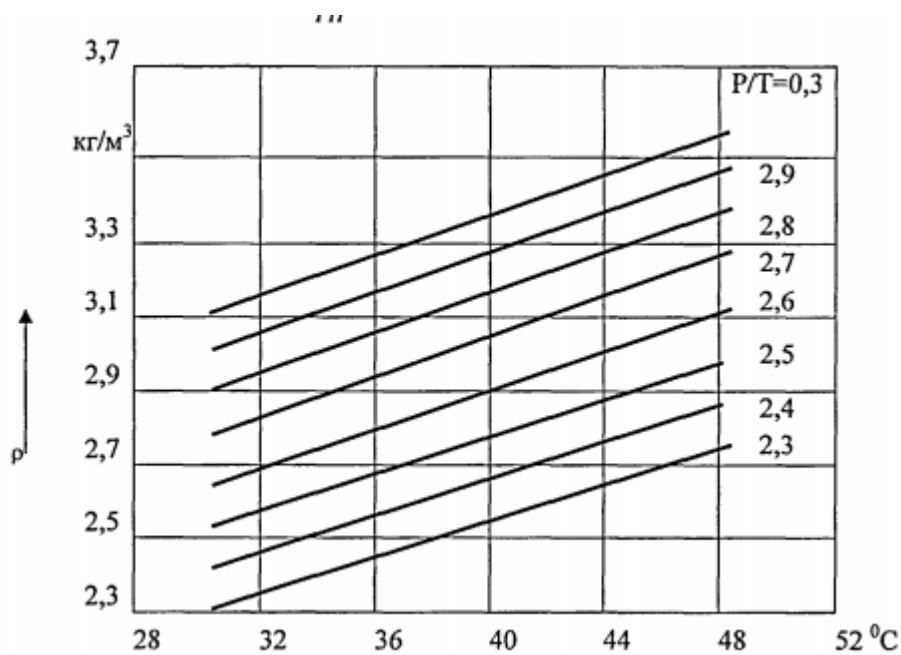


Рис. 3.1 - Номограма для визначення щільності парів нафтопродукту

3.2.1. Розрахунок випаровування від «великого дихання», що утворює пожежну небезпеку при експлуатації резервуарів

«Велике дихання» відбувається при витісненні пароповітряної суміші на зовні резервуару в процесі заповнення його паливом, коли об'єм газового простору зменшується і спрацьовує дихальний клапан. Зворотне явище – надходження повітря в резервуар відбувається при видачі палива з резервуару. Об'єм «великого дихання» відповідає кількості продукту, який надійшов у резервуар. Обсяг викидів у результаті «великого дихання» зростає при збільшенні числа циклів заповнення-спорожнення резервуарів, а також залежить від кліматичної зони розташування [60].

У загальному об'ємі викидів шкідливих речовин «великі дихання» складають близько 40%, що створюють іноді в робочій зоні максимальні разові концентрації, що перевищують ГДК. Випаровування від «великого дихання» розраховуються за формулою:

$$M_{\text{вд}} = \rho \cdot C_{sc} \cdot (V_{\text{ПР2}} - V_{\text{ПР3}}) \cdot \left\{ \frac{1}{n+1} \cdot \left(\frac{V_{\text{ПР2}} - V_{\text{ПР3}}}{V_{\text{ПР2}}} \right)^n + \frac{1 - e^{-(n+1)(F_1 + F_2 + F_0^1)}}{C_{sc} - e^{-(n+1)(F_1 + F_2 + F_0^1)}} \times \right. \\ \left. \times \left[1 - \frac{1}{n+1} \cdot \left(\frac{V_{\text{ПР2}} - V_{\text{ПР3}}}{V_{\text{ПР2}}} \right) \right]^n \right\} \quad (3.11)$$

Вираз (3.11) не враховує додатковий вихід парів бензину в результаті донасищення пароповітряної суміші в процесі донасищення. Вираз (3.11) даний за умови, що перенесення парів з поверхні нафтопродукту, в основному, відбувається за рахунок молекулярної дифузії парів нафтопродукту у напрямку від поверхні нафтопродукту до покрівлі, тобто

заповнення резервуару відбувається під рівень нафтопродукту (закритим струменем), а перенесення парів нафтопродукту за рахунок вихрової дифузії, можливий протягом нетривалого часу внаслідок турбулізації поверхні нафтопродукту у процесі заповнення і спорожнення резервуару, що не порушує характер розподілу концентрацій.

У виразі (3.11) F'_0 – безрозмірна тривалість першої стадії насичення ГП, розраховується за формулою:

$$F'_0 = \frac{1 - C_{sc}}{2n \cdot (n + 1)} \quad (3.12)$$

де C_{sc} – середня концентрація насичених парів бензину:

$$C_k = \frac{C'_s + C''_s}{2}, \quad (3.13)$$

C'_s – концентрація насичених парів бензину на початку закачування/заповнення;

C''_s – концентрація насичених парів бензину в кінці закачування/заповнення;

F_{0cn} – безрозмірний час операції:

$$F_{0cn} = F_{0\epsilon} + F_{0np} + F_0, \quad (3.14)$$

де $F_{0\epsilon}$ – безрозмірна тривалість викачки нафтопродукту:

$$F_{0\epsilon} = \frac{D_{np} \cdot \tau_{\epsilon}}{H_{ПР2}^2}, \quad (3.15)$$

$F_{0ПР}$ – безрозмірний час простоювання резервуару з «мертвим залишком», або безрозмірний час проміжного зберігання:

$$F_{0ПР} = \frac{D_{ПР} \cdot \tau_{ПР}}{H_{ПР2}^2}, \quad (3.16)$$

F_0 – безрозмірний час заповнення резервуару

$$F_0 = \frac{D_{ПР} \cdot \tau}{H_{ПР2}^2}. \quad (3.17)$$

Для горизонтального циліндричного резервуару приведені величини можна розрахувати за наступними виразами:

$$V_{ПП} = \frac{L}{2} \left[d \sqrt{dH + \frac{H^2}{3}} + \sqrt{dH - H^2} \cdot (2H - d) \right], \quad (3.18)$$

$$H_{ПП} = \frac{V_{ПП} \cdot \sqrt{2}}{dL}, \quad (3.19)$$

$$D_{ПП} = \frac{2\sqrt{2}D \cdot \sqrt{dh - h^2}}{d} \quad (3.20)$$

Позначення надані раніше.

У формулі (3.11) $F_{0екв}$ – безрозмірний час (час накопичення парів нафтопродукту, що містяться в ГП до спорожнення, за умови, що це накопичення розглядається при рівні нафтопродукту після спорожнення).

Закачування нафтопродукту в горизонтальні резервуари, в основному, відбувається дрібними партіями при зливанні бензину з автомобільних цистерн.

При цьому резервуари часто не заповнюються до граничної висоти зливання. Після нетривалого зберігання перед випорожненням ГП не буває насичений парами нафтопродукту.

У зв'язку з викладеним розрахунок $F_{0екв}$ має свої особливості, які наведені нижче:

1) розрахунок $F_{0екв}$ при викачуванні нафтопродукту з резервуару з максимальним зливом нафтопродукту, тобто при практично насиченому парами бензину ГП резервуара, здійснюють за формулою:

$$F_{0екв} = F_0 + \frac{I}{n+1} \cdot \ln \frac{C_s [(n+1)V_{ПП1} - V_{ПП2}] - nV_{ПП2}}{(n+1)(V_{ПП1} - V_{ПП2})} \quad (3.21)$$

2) розрахунок $F_{0екв}$ при викачуванні нафтопродукту з резервуару з ненасиченим ГП проводять за формулою:

$$F_{0екв} = F_0 + \frac{I}{n+1} \cdot \ln \frac{C_s \left\{ \frac{V_{[i(j)-1]}}{V_{i(j)} \cdot n} - \frac{V_{[i(j)-1]}}{V_{i(j)}} \cdot \frac{1 - e^{(n+1)(F_{0[i(j)-1]} - F_{0[i(j)-1]})}}{C_s - e^{(n+1)(F_{0[i(j)-1]} - F_{0[i(j)-1]})}} - \frac{1}{n} \right\}}{1 - \left\{ \frac{V_{[i(j)-1]}}{V_{i(j)} \cdot n} - \frac{V_{[i(j)-1]}}{V_{i(j)}} \cdot \frac{1 - e^{(n+1)(F_{0[i(j)-1]} - F_{0[i(j)-1]})}}{C_s - e^{(n+1)(F_{0[i(j)-1]} - F_{0[i(j)-1]})}} - \frac{1}{n} \right\}} \quad (3.22)$$

У виразі (3.22) індексом $i(j)$ позначені величини, що характеризують розміри ГП і час, що відноситься до розглянутого

спорожнення/заповнення, а індексом $(i-1)$, $(j-1)$ – величини, що відносяться до операції перед розглянутим випорожненням (заповненням).

Якщо перед розглянутим спорожненням резервуар заповнювали, то у формулі (3.22):

$$F_{0cn(j-1)} = F_{0екв(j-1)} + F_{0(i-1)} + F_{0xp(i-1)}, \quad (3.23)$$

а якщо спорожнили

$$F_{0cn(i-1)} = F_{0екв(j-1)} + F_{0B(i-1)} + F_{0np(i-1)} \quad (3.24)$$

3) розрахунок $F_{0екв}$ – при заповненні резервуару малими партіями з ненасиченим ГП (в кінці заповнення ГП не насичене) проводять за формулою:

$$F_{0екв} = F_0 + \frac{1}{n-1} \cdot \ln \frac{nH_j^{n+1} - C_s \{H_{j-1}C_s - C_s(H_{j-1} - H_j)^{n+1} + C_{кл} [(n+1)H_j^{n+1} - H_{j-1}^{n+1} - (H_{j-1} - H_j)^{n+1}]\}}{nH_j^{n+1} - \{H_{j-1}C_s - C_s(H_{j-1} - H_j)^{n+1} + C_{кл} [(n+1)H_j^{n+1} - H_{j-1}^{n+1} - (H_{j-1} - H_j)^{n+1}]\}}, \quad (3.25)$$

$$C_{кл} = \frac{C_s - \left\{ 1 - e^{(n+1)(F_0[i(f)-1] - F_0[j(f)-1])} \right\}}{C_s - e^{(n+1)(F_0[i(f)-1] - F_0[j(f)-1])}} \quad (3.26)$$

У формулі (3.26) $F_{0cn[i(f)-1]}$ визначають за виразом (3.24), якщо перед розглянутим заповненням резервуар спорожнювали, і по (3.23), якщо резервуар заповнювали.

У формулі (3.25) H_j – висота ГП в кінці розглянутого заповнення, H_{j-1} – висота ГП на початку розглянутого заповнення.

Розрахунок втрат від «зворотного видоходу» проводиться за формулою:

$$M_{зв} = \frac{n \cdot \rho \cdot C_s \cdot V_{ПП2}}{n+1} \left\{ (1 - C_s) \left[\frac{1}{e^{(n+1)(F_0екв+F_0d-F_0)}} - \frac{1}{e^{(n+1)(F_0екв+F_0d-F_0)-C_s}} \right] \right\} + \frac{1}{C_s} \cdot \ln \frac{e^{(n+1)(F_0екв+F_0d-F_0)-C_s} \cdot e^{(n+1)(F_0екв+F_0d-F_0)}}{e^{(n+1)(F_0екв+F_0d-F_0)} \cdot [e^{(n+1)(F_0екв+F_0d-F_0)-C_s}]} \quad (3.27)$$

Усі величини, що входять у формулу (3.27), розраховуються за формулами (3.12) - (3.26).

3.3. Дослідження термічного впливу струменя миючої рідини на шар нафтозалишків на поверхнях резервуару

При проведенні операцій хіміко-механізованого способу очищення резервуарів від залишків нафтопродуктів відбувається інтенсифікація процесів випаровування нафтопродукту в вільний об'єм резервуара, в тому

числі і за рахунок підведення тепла нагрітим розчином технічного миючого засобу.

При термічному впливі струменя технічного миючого засобу на залишки нафтопродуктів у резервуарі відбувається нагрівання нафтозалишку, в результаті чого концентрація вибухопожежонебезпечних парів нафтопродукту всередині резервуару підвищується. Необхідно провести кількісну оцінку процесу насичення вільного простору резервуару парами нафтопродукту. Це можна зробити, якщо відомий час проведення процесу очищення.

Процес термічного нагрівання нафтозалишку в резервуарі можна описати:

- рівнянням теплового обміну нафтозалишку

$$Q_{m1}c(T - T_1)\partial\tau = M_1c_1\partial T_1 + \alpha_2S_2(T_1 - T_2)\partial\tau + \alpha_3S_3(T_1 - T_3)\partial\tau + \frac{\lambda}{\delta}S_4(T_1 - T_4)\partial\tau + M_1l\partial x, \quad (3.28)$$

- рівнянням теплового обміну пароповітряного середовища всередині резервуару

$$Q_{m2}c(T - T_2)\partial\tau + \alpha_2S_2(T_1 - T_2)\partial\tau = M_2c_2\partial T_2 + \alpha_5S_5(T_2 - T_3)\partial\tau, \quad (3.29)$$

- рівнянням теплового обміну корпусу резервуару

$$\alpha_3S_3(T_1 - T_3)\partial\tau + \alpha_5S_5(T_2 - T_3)\partial\tau = M_3c_3\partial T_3 + \alpha_6S_6(T_3 - T_6)\partial\tau, \quad (3.30)$$

де: Q_{m1} , Q_{m2} – масова продуктивність подачі нагрітого миючого розчину, що приходить на нафтозалишок і пароповітряну суміш резервуару відповідно, кг/с;

c , c_1 , c_2 , c_3 – питома теплоємність миючого розчину, нафтозалишку, пароповітряного середовища і корпусу резервуару відповідно, Дж/(кг·К);

T , T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_6 – температура миючого розчину, нафтозалишку, пароповітряного середовища, корпусу резервуару, основи і оточуючого середовища відповідно, К;

α_2 , α_3 , α_5 , α_6 – коефіцієнт теплообміну нафтозалишку і пароповітряного середовища резервуару, нафтозалишку і корпусу резервуару, пароповітряного середовища і корпусу резервуару, корпусу резервуару і довкілля відповідно, Дж/(м²·с·К);

S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 – площа теплообміну нафтозалишку і пароповітряного середовища резервуару, нафтозалишку і корпусу резервуару, нафтозалишку і основи, пароповітряного середовища і корпусу резервуару, корпусу резервуару і довкілля відповідно, м²;

τ – час протікання процесу, с;

M_1, M_2, M_3 – маса нафтозалишку, пароповітряного середовища і корпусу резервуару, відповідно, кг;

λ – коефіцієнт теплопровідності основи, Дж/(м·с·К);

δ – товщина основи, м;

l – питома теплота плавлення парафіну, Дж/кг;

x – масова частка парафіну в нафтозалишку, безрозмірна.

Приймається умова, що $Q_{m1}, Q_{m2}, M_1, M_2, M_3, c, c_1, c_2, c_3, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_5, \alpha_6, S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, T, T_4, T_6, \lambda, \delta$ – величини постійні.

У результаті рішення системи диференціальних рівнянь першого порядку (3.28...3.30) отримана залежність температури суміші нафтозалишку з миючим розчином (T_1) від тривалості процесу нагрівання (τ) (час проведення очищення)

$$T_1 = \frac{z_2}{z_1 - z_2} (T_1^\infty - T_1^0) e^{z_1 \tau} - \frac{z_1}{z_1 - z_2} (T_1^\infty - T_1^0) e^{z_2 \tau} + T_1^\infty \quad (3.31)$$

де $z_{1,2} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A}$ – корені характеристичного рівняння.

У рівняння (3.31) введено значення температури T_1^∞ , якої досягає суміш нафтозалишку з миючою рідиною при її нескінченно тривалій циркуляції. Вона визначається залежністю:

$$T_1^\infty = \frac{j_5 + j_2 j_4}{1 - j_1 j_4} \quad (3.32)$$

де j_i – значення коефіцієнтів, отримані в ході вирішення системи рівнянь (3.28...3.30).

Рівноважний стан системи (корпус резервуару – нафтозалишок – внутрішній об'єм резервуару) на початку процесу, коли немає підведення тепла, характеризується рівністю температур $T^0 = T_1^0 = T_2^0$, які визначаються залежністю:

$$T^0 = T_1^0 = T_2^0 = \frac{y_3 T_3 + y_4 T_4}{y_3 + y_4}, \quad (3.33)$$

де y_i – значення коефіцієнтів, отримані в ході вирішення системи рівнянь (3.28...3.30).

Таким чином, за допомогою рівняння (3.31) можна визначити час, протягом якого нафтозалишок буде нагрітий до заданої температури, а також зміна температури нафтозалишку протягом цього часу.

3.3.1. Аналіз процесу теплообміну між миючою рідиною і нафтозалишком

При митті резервуару нафтозалишки чинять опір гідродинамічному впливу струменя води силами внутрішнього тертя, показником яких є в'язкість, і силами міжмолекулярної взаємодії, показником яких є поверхневий натяг. Ці показники визначають величини робіт деформації нафтозалишків [83] та їх подальшого видалення з резервуару за рахунок енергії струменя. Оскільки обидва ці показники безпосередньо залежать від температури нафтозалишків, які нагріваються в результаті термічної дії миючої води, а в інформаційних джерелах відсутні будь-які відомості, що відносяться до дослідження теплообмінних процесів при митті вантажних відсіків, необхідно, ґрунтуючись на відомі закони теплопередачі, здійснити аналіз процесу теплообміну між миючою водою і шаром нафтозалишків на поверхні резервуару [62-64].

При ударі струменя миючої води по вертикальній стінці резервуару, нормально орієнтовану до осі струменя, миюча вода розтікається по поверхні перешкоди симетрично щодо осі струменя. Потім вода стікає по стінці вниз у вигляді плівки шириною b_g і товщиною δ_g . При стіканні води по шару нафтозалишків товщиною δ_n , що покриває внутрішні поверхні резервуару, відбувається передача теплоти від води через шар нафтозалишків, сталеву стінку танка товщиною δ_{cm} в повітря назовні, що знаходиться із зовнішньою поверхнею стінок резервуару. Таким чином, теплота від миючої води передається в повітря через багат шарову плоску стінку. Безпосередня зміна температури нафтозалишків неможлива, тому що їх шар розташовується між стінкою резервуару і плівкою стікаючої миючої рідини.

Для аналізу цього процесу теплопередачі приймаються деякі припущення. По-перше, процес розглядаємо як стаціонарний, при якому температура тіл постійна в часі. По-друге, нехтуємо втратами теплоти при тепловіддачі від води в газоподібне середовище всередині резервуару. Це допущення цілком виправдано, оскільки, як показує практика, різниця температур води t_g і атмосфери резервуару t_m становить 10...12°C, що значно нижче різниці t_g і температури середовища t_{cp} (повітря), що контактує з зовнішньою поверхнею резервуару, тобто: $(t_g - t_m) \ll (t_g - t_{cp})$, тому в основному теплота буде передаватися від рідини в напрямку найбільшого температурного градієнта.

Процес теплопередачі аналізується з використанням графічного методу визначення температур на поверхні шарів неоднорідної стінки, в основу якого покладено властивість лінійної залежності температурного напору q в стінці від її термічного опору $1/k$: $t_g - t_{cp} = q \frac{1}{k}$ або для будь-

якого шару $t_{ci} - t_{c(i-1)} = q \frac{\delta_{ci}}{\lambda_{ci}}$, де k – коефіцієнт теплопередачі, і, відповідно,

δ_{ci} і λ_{ci} товщина і коефіцієнт теплопровідності i -того шару.

Це дає можливість побудувати фіктивну стінку, в якій товщини шарів будуть пропорційні відповідним термічним опорам, а зовнішні термічні опори тепловіддачі рівні $1/\alpha_1$ і $1/\alpha_2$, де α_1 – коефіцієнт тепловіддачі від води до шару нафтозалишків, а α_2 – коефіцієнт тепловіддачі від зовнішньої поверхні стінки резервуару в середовище, що контактує з нею (повітря).

Загальний термічний опір теплопередачі через таку стінку можна виразити:

$$R = \frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_n}{\lambda_n} + \frac{\delta_{cm}}{\lambda_{cm}} + \frac{1}{\alpha_2}, \quad (3.34)$$

де δ_{cm} , λ_n і λ_{cm} – товщина стінки резервуару і коефіцієнти теплопровідності, відповідно, нафтозалишків і матеріалу стінки (довідкові дані).

Товщина шару мазуту, налиплого на стінки резервуару, визначається зі співвідношення $\delta_n = K/\rho$ (м), де ρ (кг/м³) – густина мазуту, а K (кг/м²) – коефіцієнт налипання (табл. 3.1). Невідомими величинами у виразі (3.34) являються коефіцієнти тепловіддачі α_1 і α_2 .

При плівковій течії води α_1 може бути визначений з критерію Нусельта для плівкової течії $Nu = 4\alpha_1\delta_g/\lambda_g$:

де δ_g , і λ_g – відповідно, товщина плівки води і коефіцієнт теплопровідності води.

Для визначення α_1 необхідно знати величини Nu і δ_g . Для їх оцінки використані результати теоретичного дослідження взаємодії водяного струменя зі стінкою резервуара при його охолодженні в умовах пожежі, виконаного А.Є. Басмановим і А.А. Михайлюком, метою якого є оцінка швидкості стікання плівки води по стінці резервуару після удару струменя, товщини водяної плівки і меж області охолодження (ширина плівки води, що стікає). При цьому, оскільки діаметр резервуара значно більше ширини плівки води, автори дослідження знехтували урахуванням кривизни поверхні резервуару і вивчали процес стікання плівки води по плоскій вертикальній стінці.

У зазначеній роботі наводяться дані про товщину δ_b і ширину b_g водяної плівки при витраті води через пожежний ствол $V = 0,0045$ м³/с. Саме з цією величиною збігається середня витрата мийної води через одне сопло мийних машинок. Тому цілком обґрунтовано для подальших міркувань прийняті наведені в значеннях показників стікання плівки води: $\delta_g = 0,001$ м, $b_g = 1,6$ м.

Величину критерію можна визначити за наведеною номограмою, знаючи значення критеріїв Рейнольдса Re і Прандтля Pr для плівкової течії:

$$Re = 4V / b_g \varrho_g, \quad (3.35)$$

де ν_6 – кінематична в'язкість води;

$$Pr = \vartheta_6 \cdot C_{p6} \cdot \rho_6 / \lambda_6, \quad (3.36)$$

де C_{p6} , ρ_6 і λ_6 – відповідно, питома ізобарна теплоємність, щільність і теплопровідність води.

При прийнятій температурі миючої води $t_6=50^\circ\text{C}$ (мінімальна, рекомендована РТМ 31.2006-78 [41], температура води), $Re=17629$, $Pr=4,25$, визначений за номограмою критерій $Nu=86$, $\lambda_1=13975 \text{ Вт}\cdot\text{м}^2/\text{К}$.

У літературних джерелах відсутні будь-які відомості про значення коефіцієнта тепловіддачі від плоскої стінки у воду або повітря. При цьому виявлені нормативно регламентовані дані про коефіцієнти теплопередачі від нафтопродуктів через сталеву стінку вантажного резервуару в повітря при температурі $t_{cp}=-25^\circ\text{C}$ (k_1) і зовнішнє середовище при температурі повітря $t_{cp}=0^\circ\text{C}$ (k_2) [56]. З урахуванням цього вираз (3.34) набуває вигляду:

$$R = \frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{\delta_n}{\lambda_n} + \frac{1}{k_{1,2}}, \quad (3.37)$$

За наведеними в [56] графічними залежностями, визначені $k_1=4,28 \text{ Вт}/\text{м}^2\cdot\text{К}$ і $k_2 = 18,75 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$. Результати аналізу процесу теплопередачі від стікаючої плівки миючої води через багат шарову плоску стінку в графічно представлені на рис. 3.2, де по осі абсцис в прийнятому масштабі відкладені величини термічних опорів, $1/\alpha_1$, δ_n/α_n і $1/k_{1,2}$, а по осі ординат – температура миючої води $t_6 = 50^\circ\text{C}$ і відповідні температури середовища повітря – $t_{cp}=-25^\circ\text{C}$, - $t_{cp} = 0^\circ\text{C}$.

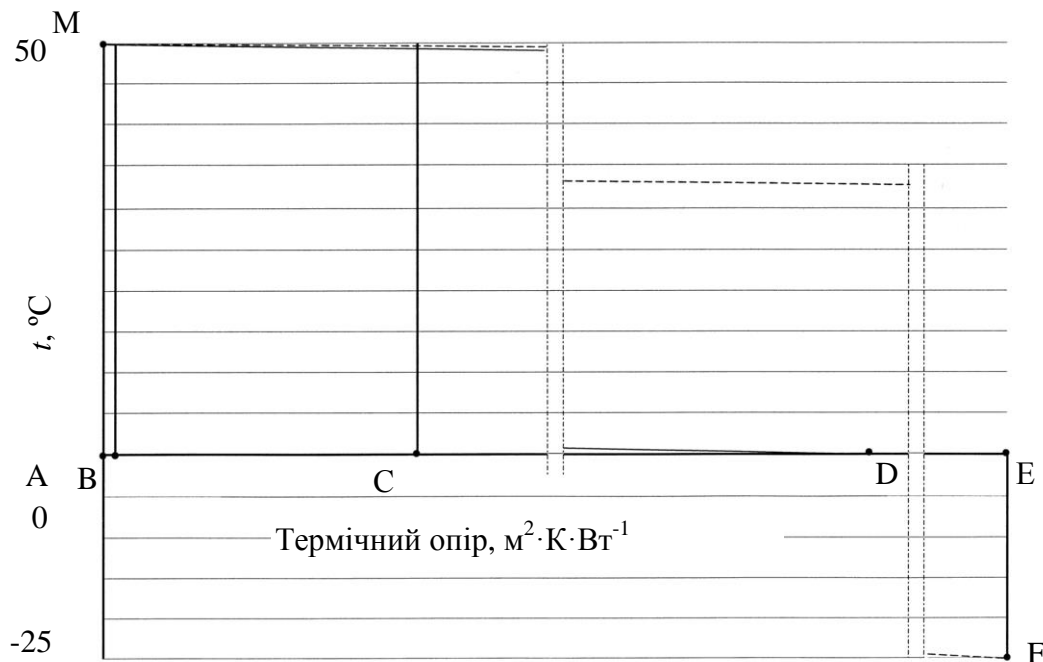


Рис. 3.2. Графічне відображення процесу теплообміну між миючою водою і шаром нафтозалишків на поверхні резервуару

Товщина шару нафтопродукту, налиплого на вертикальні стінки резервуару, визначена за даними табл. 3.2, $\delta_n = (0,007...0,066) \cdot 10^{-3}$ м, для поверхні днища резервуару $\delta_n = (0,040...0,450) \cdot 10^{-3}$ м. Для підвищення наочності графічного відображення процесу теплопередачі приймаємо товщину шару нафтозалишків $\delta_n = 0,001$ м, що на два-три порядки вище наведених значень δ_n .

Термічні опори, що входять до складу виразу (3.35), мають значення: $1/\alpha_1 = 0,072 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}^1$; $\delta_n/\lambda_n = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}^1$ ($\lambda_n = 65,0 \cdot 10^{-2} \text{ Вт}/\text{м} \cdot \text{К}$); $1/k_1 = 230,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2/\text{Вт}$; $1/k_2 = 53,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{К}/\text{Вт}$. Ці величини термічних опорів на рис. 3.2 представлені, відповідно, відрізками *AB*, *BC*, *CE* та *CD*. Зміна температури в багатошаровій стінці при теплопередачі в повітря зображена прямими *MD* (суцільна лінія) і *MF* (пунктирна лінія).

Як видно з рис. 3.2, різниця температур шару нафтозалишків і миючої рідини не перевищує $1,5^\circ\text{C}$, навіть при збільшенні на кілька порядків товщині шару. Для наведених вище значень товщини шару нафтозалишків, визначених за експериментальними даними, різниця температур буде ще менше.

3.4. Дослідження процесу насичення газового простору резервуару при випаровуванні з поверхні вільнопадаючого струменя.

Забезпечення пожежовибухобезпеки при проведенні робіт з очищення резервуарів може здійснюватися способом насичення газового простору резервуару вище ВКМПП при падінні вільного струменя нафти.

Запропонована методика і проведені дослідження з оцінки динаміки зміни концентрації парів в резервуарі при падінні вільних струменів. Для досліджень були обрані однокомпонентна рідина н-Гептан і багатокомпонентні нафтопродукти: нафта сургутська, бензин А-76.

Для визначення концентрації в газовому просторі резервуару необхідно знати інтенсивність випаровування нафтопродукту, яка визначається за формулою:

$$W_n = \frac{m}{\tau \cdot F_n}, \quad (3.38)$$

де W_n – інтенсивність випаровування, $\text{кг}/(\text{с} \cdot \text{м}^2)$; F_n – площа випаровування, м^2 ; m – маса парів рідини, які потрапили в оточуюче середовище, кг ; τ – час витікання вільного струменя, с .

Маса парів рідини, які потрапили в оточуюче середовище, визначається за формулою:

$$m = V \cdot \varphi \quad (3.39)$$

де V – об'єм резервуара, м^3 ; φ – концентрація, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Площа випаровування струменю дорівнює:

$$F_m = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot l, \quad (3.40)$$

де l – довжина вільного струменю.

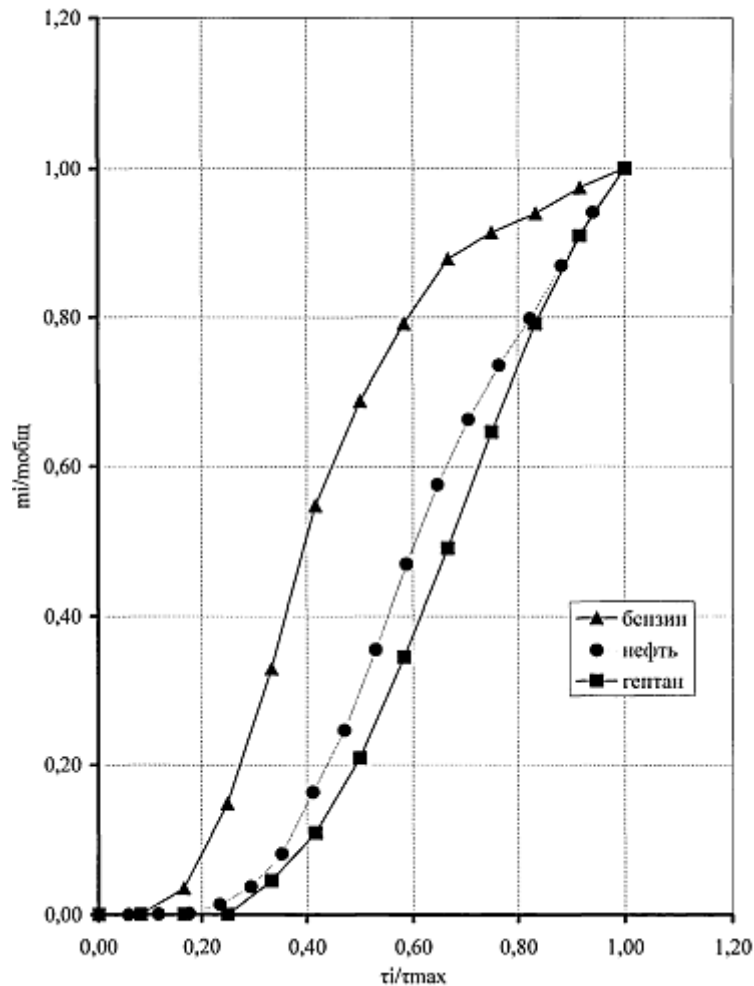


Рис. 3.3. Зміна відносної маси нафтопродукту, що випарувався, від часу.

Для визначення концентрації в газовому просторі резервуару були отримані інтенсивності випаровування нафтопродуктів. Результати дослідження інтенсивності випаровування з вільно падаючого струменю різних нафтопродуктів наведені в табл. 2.2.

На рис. 3.3. представлена зміна відносної маси нафтопродукту, що випарувався, від часу. В результаті обробки даних інтенсивності випаровування різних нафтопродуктів було визначено, що формула в НАПБ Б.03.002-2007 «Норми визначення категорій приміщень, будинків та зовнішніх установок за вибухопожежною та пожежною небезпекою» не може бути використана для розрахунку інтенсивності випаровування з вільнопадаючого струменя.

Обробку отриманих даних проводили у вигляді залежності виду:

$$Nu_D = K_K Re_D^a Pr_D^B \pi_D^C \quad (3.41)$$

де Nu_D – дифузійний критерій Нусельта; K_K – корегуючий коефіцієнт; Re – критерій Рейнольдса; Pr_D – критерій Прандтля; π_D – дифузійне число. Критерій Рейнольдса дорівнює:

$$Re_D = \frac{v \cdot d_H}{\varrho} \quad (3.42)$$

де v – швидкість витікання нафтопродукта із струйного насадку, м/с; d_H – діаметр сопла струменевого насадку, м; ϱ – кінематична в'язкість, м²/с.

Критерій Прандтля (дифузійний), який характеризує властивості парової фази:

$$Pr_D = \frac{\varrho}{D_H} \quad (3.43)$$

де v_H – кінематична в'язкість парів, м²/с; D_H – коефіцієнт дифузії, м²/с.

Коефіцієнт дифузії D_H при температурі $T=20^\circ\text{C}$ розраховували за формулою:

$$D_H = D_0 \left(\frac{T}{273} \right)^n \quad (3.44)$$

Безрозмірне число подібності π_D , яке характеризує насиченість парового середовища, має вигляд:

$$\pi_D = \frac{P_s}{P_0} \quad (3.45)$$

де P_s – тиск насичених парів, кПа;

P_0 – загальний тиск пароповітряної суміші в резервуарі, кПа.

Тиск насичених парів визначали з рівняння Антуана:

$$P_s = 10^{A - \left(\frac{B}{T + C_a} \right)} \quad (3.46)$$

де A, B, C_a – константи рівняння Антуана; T – температура рідини.

$$Nu_D = \frac{\beta \cdot l}{D_n} \quad (3.47)$$

де β – коефіцієнт масообміну, м/с; l – висота резервуара, м.

Коефіцієнт масообміну визначається за формулою:

$$\beta = \frac{\Delta\varphi \cdot V}{(\varphi_f - \varphi_f^{cp}) \cdot F_u \Delta\tau} \quad (3.48)$$

де $\Delta\varphi$ – зміна концентрації парів нафти в резервуарі за період часу; V – об'єм газового простору резервуара, м³; φ_f – концентрація насичення, кг/м³; φ_f^{cp} – середня концентрація парів нафти в проміжку часу, кг/м³; F_u – площа випаровування, м²; $\Delta\tau$ – період часу, с.

При обробці дослідних даних використовувалися критеріальні залежності, запропоновані В.Л. Домнічевим [65] і трансформовані під початкові умови процесу випаровування з вільнопадаючого струменя. За результатами обробки даних отримана критеріальна залежність такого вигляду:

$$Nu_D = 9.69 \cdot 10^{-3} Re^{0.8} Pr^{0.33} \pi_D^{-2.8} \quad (3.49)$$

На підставі наведеної залежності, можна розрахувати середньооб'ємну концентрацію парів нафтопродукту в резервуарі при закінченні вільнопадаючого струменя.

У результаті проведених досліджень пропонується здійснювати забезпечення пожежовибухобезпеки гідроструменевого очищення підвищенням концентрації в газовому просторі резервуара вище ВКМР за рахунок використання вільнопадаючого струменя нафти при дотриманні електростатичної безпеки.

РОЗДІЛ 4 АНАЛІЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ЙМОВІРНОСТІ УРАЖЕННЯ ЛЮДЕЙ І ЗАБРУДНЕННЯ ДОВКІЛЛЯ ВНАСЛІДОК АВАРІЙ, ПОВ'ЯЗАНИХ ІЗ ЕКСПЛУАТУВАННЯМ ТА ПРОВЕДЕННЯМ РЕМОНТНИХ РОБІТ РЕЗЕРВУАРІВ ІЗ НАФТОПРОДУКТАМИ

Величина індивідуального пожежного ризику в будівлях, спорудах і на територіях виробничих об'єктів не повинна перевищувати одну мільйонну на рік.

Ризик загибелі людей у результаті впливу небезпечних факторів пожежі повинен визначатися з урахуванням функціонування систем забезпечення пожежної безпеки будівель та споруд.

Для виробничих об'єктів, на яких забезпечення величини індивідуального пожежного ризику однієї мільйонної на рік неможливе у зв'язку зі специфікою функціонування технологічних процесів, допускається збільшення індивідуального пожежного ризику до однієї десятитисячної на рік. При цьому повинні бути передбачені заходи з навчання персоналу діям при пожежі і щодо соціального захисту працівників, що компенсують їх роботу в умовах підвищеного ризику.

Величина індивідуального пожежного ризику в результаті впливу небезпечних факторів пожежі на виробничому об'єкті для людей, що знаходяться в селетєбній зоні поблизу об'єкта, не повинна перевищувати одну стомільйонну на рік.

У роботі вказуються розрахункові значення рівня пожежного ризику і допустимі значення рівня пожежного ризику, а також комплекс виконуваних інженерно-технічних і організаційних заходів для забезпечення допустимого значення рівня пожежного ризику.

4.1. Методичні основи розрахунку техногенного ризику

Визначення розрахункових величин техногенного ризику на об'єкті проводиться на підставі:

- а) аналізу техногенної небезпеки об'єкта;
- б) визначення частоти реалізації пожежонебезпечних ситуацій;
- в) побудови полів небезпечних факторів пожежі для різних сценаріїв його розвитку;
- г) оцінки наслідків впливу небезпечних факторів пожежі на людей для різних сценаріїв його розвитку;
- д) наявності систем забезпечення пожежної безпеки будівель та споруд.

Розрахункові величини пожежного ризику є кількісною мірою можливості реалізації пожежної небезпеки об'єкта та її наслідків для людей.

Кількісною мірою можливості реалізації пожежної небезпеки об'єкта є ризик загибелі людей в результаті впливу небезпечних факторів пожежі, у тому числі:

- ризик загибелі персоналу;
- ризик загибелі людей, що знаходяться в селетєбній зоні поблизу об'єкта.

Ризик загибелі персоналу в результаті впливу небезпечних факторів пожежі на об'єкті характеризується числовими значеннями індивідуального і соціального пожежних ризиків. У роботі використовуються основні поняття, встановлені статтею 2 технічного регламенту.

4.2 Аналіз техногенної небезпеки об'єкта

Аналіз техногенної небезпеки об'єкта передбачає:

- а) аналіз пожежної небезпеки технологічної схеми і параметрів технологічних процесів на об'єкті;
- б) визначення частоти реалізації пожежонебезпечних аварійних ситуацій та параметрів для кожного технологічного процесу;
- в) побудова полів небезпечних факторів пожежі для різноманітних сценаріїв її розвитку;
- г) оцінка наслідків впливу небезпечних факторів пожежі на людей за різними сценаріями розвитку пожежі;
- д) наявність систем забезпечення пожежної безпеки.

Аналіз пожежної небезпеки технологічної схеми і параметрів технологічних процесів на об'єкті передбачає порівняння показників пожежної небезпеки речовин і матеріалів, що обертаються в технологічному процесі, з параметрами технологічного процесу.

Перелік потенційних джерел запалювання пожежонебезпечного технологічного середовища визначається за допомогою порівняння параметрів технологічного процесу та інших джерел запалювання з показниками пожежної небезпеки речовин і матеріалів.

Визначення переліку пожежонебезпечних аварійних ситуацій і параметрів для кожного технологічного процесу здійснюється на основі аналізу пожежної небезпеки кожного з технологічних процесів, що передбачає вибір ситуацій, при реалізації яких виникає небезпека для людей, що знаходяться в зоні ураження небезпечними чинниками пожежі, вибуху та супутніми проявами небезпечних факторів пожежі.

Не підлягають розгляду ситуації, в результаті яких не виникає небезпека для життя і здоров'я людей. Ці ситуації не враховуються при розрахунку пожежного ризику.

Для кожної пожежонебезпечної ситуації на об'єкті наводиться опис причин виникнення і розвитку пожежонебезпечних ситуацій, місць їх виникнення та факторів пожежі, які становлять небезпеку для життя і здоров'я людей у місцях їх перебування.

Для визначення причин виникнення пожежонебезпечних ситуацій розглядаються події, реалізація яких може призвести до утворення горючого середовища і появи джерела запалювання.

Найбільш ймовірними подіями, які можуть бути причинами пожежонебезпечних ситуацій на об'єктах можна вважати:

➤ вихід параметрів технологічних процесів за критичні значення, що викликано порушенням технологічного регламенту (наприклад, перелив рідини при зливо-наливних операціях, руйнування обладнання внаслідок перевищення тиску з технологічних причин, поява джерел запалювання в місцях утворення горючих газопароповітряних сумішей);

➤ розгерметизація технологічного обладнання, викликана механічним (вплив підвищеного або зниженого тиску, динамічних навантажень тощо), температурним (вплив підвищених або знижених температур) і агресивним хімічним (вплив кисневої, сірководневої, електрохімічної і біохімічної корозії) впливами;

➤ механічне пошкодження обладнання в результаті помилок персоналу, падіння інструментів, неякісного проведення ремонтних і регламентних робіт тощо (наприклад, розгерметизація обладнання або вихід з ладу елементів його захисту в результаті пошкодження при ремонті або зіткнення з залізничним або автомобільним транспортом).

На основі аналізу пожежної небезпеки об'єкта, при необхідності, проводиться визначення комплексу додаткових заходів, що змінюють параметри технологічного процесу до рівня, що забезпечує допустимий пожежний ризик.

Для виявлення пожежонебезпечних ситуацій здійснюється розподіл технологічного обладнання (технологічних систем), при їх наявності на об'єкті, на ділянки. Наведений розподіл проводиться, виходячи з можливості роздільної герметизації цих ділянок при виникненні аварії. Розглядаються пожежонебезпечні ситуації, як на основному, так і допоміжному технологічному обладнанні. Крім цього, враховується також можливість виникнення пожежі в будівлях, спорудах і будівлях (далі – будівлі) різного призначення, розташованих на території об'єкта.

У переліку пожежонебезпечних ситуацій відносно кожної ділянки, технологічної установки, будівлі об'єкта виділяються групи пожежонебезпечних ситуацій, яким відповідають однакові моделі процесів виникнення і розвитку.

При аналізі пожежонебезпечних ситуацій, пов'язаних з розгерметизацією технологічного обладнання, розглядаються витoki при різних діаметрах (у тому числі максимальні – при повному руйнуванні обладнання або підвідних/відвідних трубопроводів).

4.3 Аналіз пожежної небезпеки технологічного середовища і параметрів технологічних процесів на виробничому об'єкті

Небезпечні речовини, які обертаються на даному об'єкті, є вибухопожежонебезпечними, їх контакт з киснем повітря може призвести до утворення вибухопожежонебезпечних пароповітряних сумішей. Характеристики вибухопожежонебезпечності речовин наведені в довідниках під редакцією Баратова А.М. та Корольченка А.Я.

Пожежонебезпечні аварійні ситуації можуть мати місце на наступних стадіях технологічного процесу:

- прийом нафтопродуктів з транспортної цистерни;
- зберігання нафтопродуктів у резервуарах;
- відпуск нафтопродуктів споживачам.

Технологічна схема, за функціональним призначенням, розділена на 5 вибухопожежонебезпечних технологічних блоків. У загальному випадку можна виділити наступні типи пожежонебезпечних ситуацій:

- розлив нафтопродуктів. При наявності джерела запалювання можливе займання парів нафтопродуктів. Слід зазначити, що займання палива, що вийшло з резервуару, може призвести до пожежі самого резервуару;
- утворення вибухонебезпечні хмари в результаті випаровування з поверхні розливу при розгерметизації обладнання. При різних режимах загоряння хмари можливе ураження людей тепловим випромінюванням і/або тиском ударної хвилі;
- займання електрообладнання в приміщенні диспетчерської.

4.4 Побудова сценаріїв виникнення і розвитку надзвичайних ситуацій, що призводять до загибелі людей.

Побудова сценаріїв виникнення і розвитку пожеж, які спричинили **загибель людей**.

При наявності джерел запалювання можливе займання розливу нафтопродуктів, горіння хмари, а при утворенні вибухонебезпечних концентрацій – вибух парів газу або пожежа-спалах.

Розгерметизація обладнання з нафтопродуктами на території при наявності джерела запалювання може призвести до миттєвого або відкладеного займання. Наслідками миттєвого займання є сценарії з утворенням «вогняної кулі» та факельного горіння.

Умовою виникнення «вогняної кулі» є наявність перегрітих нафтопродуктів, що теоретично можливо тільки при попаданні автоцистерни з газом пропаном-бутаном в осередок пожежі («ефект доміно»).

Характерні наступні сценарії виникнення і розвитку пожеж:

I. Типовий сценарій, що призводить до пожежі розливу:

1. Розгерметизація обладнання з нафтопродуктами – надходження рідкої фази нафтопродуктів до доквілля – утворення розливу – наявність джерела запалювання – пожежа розливу нафтопродуктів, вплив теплового випромінювання на людей, сусідні будівлі та споруди.

2. Вибух – швидке хімічне перетворення середовища, що супроводжується виділенням енергії і утворенням стислих газів.

II. Типовий сценарій, що приводить до вибуху парової фази нафтопродуктів:

1. Розгерметизація обладнання з нафтопродуктами – утворення розливу – випаровування з поверхні розливу – утворення хмари – поява

джерела запалювання – вибух ПГФ, вплив ударної хвилі на людей, сусідні будівлі та споруди.

2. Пожежа-спалах – згорання хмари попередньо перемішаної газопароповітряної суміші без виникнення хвиль тиску, небезпечних для людей і навколишніх об'єктів.

III. Типовий сценарій, що призводить до пожежі-спалаху парів нафтопродуктів:

1. Розгерметизація обладнання з нафтопродуктами – утворення розливу – випаровування з поверхні розливу – утворення хмари ПГФ – поява джерела запалювання – пожежа-спалах, вплив теплового випромінювання на людей, будівлі та споруди.

За результатами аналізу небезпек побудовано сценарії розвитку аварій у вигляді дерева подій.

4.5 Визначення частоти реалізації пожежонебезпечних ситуацій

Для визначення частоти реалізації пожежонебезпечних ситуацій на об'єкті використовується інформація:

- а) про відмови технологічного обладнання на об'єкті;
- б) про параметри надійності обладнання, що використовується на об'єкті;
- в) про помилкові, не правильні дії персоналу об'єкта;
- г) про гідрометеорологічну обстановку в районі розміщення об'єкта;
- д) про географічні особливості місцевості в районі розташування об'єкта.

Для визначення частоти реалізації пожежонебезпечних ситуацій можуть використовуватися статистичні дані щодо аварійності або розрахункові дані щодо надійності технологічного обладнання, які відповідають специфіці даного об'єкту.

Інформація про частоту реалізації пожежонебезпечних ситуацій (у тому числі, які виникли у результаті помилок персоналу), необхідна для оцінки ризику. Вона може бути отримана безпосередньо з даних про функціонування об'єкта дослідження або з даних про функціонування інших подібних об'єктів. Рекомендовані відомості по частотах реалізації ініційованих пожежонебезпечні ситуації для технологічного обладнання наведено у таблиці 4.1. Частота реалізації сценаріїв пов'язаних з утворенням вогняної кулі на обладнанні з ЛЗР внаслідок зовнішнього впливу осередку пожежі визначається шляхом побудови логічних дерев подій. При відсутності необхідних даних можна прийняти ймовірність утворення вогняної кулі рівній $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ рік}^{-1}$ на один резервуар.

Для більш повного аналізу потенційної небезпеки технологічного обладнання розглядаються випадки повної і часткової розгерметизації. Приймається, що в разі часткової розгерметизації обладнання відбувається викид нафтопродуктів через отвори до тих пір, поки виток не буде зупинено. Під повним руйнуванням слід розуміти викид нафтопродуктів через отвір який більший або дорівнює максимальному діаметру

вхідного/вихідного трубопроводу або саме руйнування резервуару. Сценарії, пов'язані з розгерметизацією і закінченням парових і рідинних фракцій з ємнісного обладнання і трубопроводів значною мірою ідентичні.

Таблиця 4.1
Частота реалізації ініційованих пожежонебезпечних ситуацій

Найменування технологічного обладнання	Ініційовані пожежонебезпечні ситуації	Діаметр отвору витікання, мм	Ймовірність виникнення аварії, рік ⁻¹
Резервуари для зберігання ЛЗР та ГР з тиском насичених парів не більше 93,3 кПа	Розгерметизація з подальшим витіканням рідини в обвалування	25	$8,8 \cdot 10^{-5}$
		100	$1,2 \cdot 10^{-5}$
		повне руйнування	$5,0 \cdot 10^{-6}$
Резервуари плаваючої покрівлею (ПП)	Пожежа на кільцевому зазорі по периметру резервуара	-	$4,6 \cdot 10^{-3}$
	Пожежа на всій поверхні резервуару	-	$9,3 \cdot 10^{-4}$
Резервуари зі стаціонарною покрівлею (СП) (з понтоном і без понтона)	Пожежа на дихальній арматурі	-	$9,0 \cdot 10^{-5}$
	Пожежа на всій поверхні резервуару	-	$9,0 \cdot 10^{-5}$
Насоси відцентрові	Розгерметизація з подальшим витіканням рідини	5	$4,3 \cdot 10^{-3}$
		12,5	$6,1 \cdot 10^{-4}$
		25	$5,1 \cdot 10^{-4}$
		50	$2,0 \cdot 10^{-4}$
		Діаметр вхідного/вихідного трубопроводу	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Таким чином, частота ініціюючих пожежонебезпечних ситуацій, пов'язаних з розгерметизацією автоцистерни на території, буде дорівнювати добутку частоти розгерметизації обладнання, який приймаємо за методикою оцінки пожежного ризику для виробничих об'єктів, на ймовірність знаходження обладнання (автоцистерни) на території.

Найбільш частою причиною розгерметизації ТРК є знос гнучкого трубопроводу при експлуатації, частота за методикою ГОСТ 12.1.004-91.

Ймовірність помилки водія приймається рівною ймовірності помилки оператора - $1,52 \cdot 10^{-3}$ (ГОСТ 12.1.004-91).

Визначення частоти виникнення помилкових дій персоналу

Причиною аварії може стати будь-який елемент технологічної системи, в тому числі і персонал. До найбільш поширених причин виникнення аварій можна віднести:

- різні види помилок персоналу, як при виконанні технологічних операцій, при проведенні ремонтних робіт, так і при виникненні аварійних ситуацій;
- недостатню професійну підготовку обслуговуючого персоналу, порушення правил технічної експлуатації обслуговуючим персоналом і клієнтами (помилкових дій оператора і клієнтів при операціях зливання та наливання).

Визначення частоти інших ініціюючих подій природного або техногенного характеру (про гідрометеорологічну обстановку в районі розміщення об'єкта).

Виходячи з реальної обстановки, з будь-яких причин можливе виникнення аварійних ситуацій від зовнішніх впливів природного та техногенного характеру. До таких зовнішніх впливів можна віднести:

- грозові розряди і розряди від статичної електрики – можлива розгерметизація обладнання, виникнення аварійної ситуації, що супроводжується вибухами і пожежами;
- смерч, ураган тощо – можливі руйнування різного ступеня (залежно від сили смерчу, урагану тощо), пошкодження та розгерметизація обладнання та викид небезпечних речовин.

Згідно зі ДСТУ Н Б В.1.1-27:2010 «Будівельна кліматологія», район розміщення об'єкта характеризується наступними параметрами:

- район розташування відноситься до II Б кліматичного поясу;
- клімат його помірно-континентальний, з теплим літом і помірно холодною, тривалою, сніжною зимою.
- середньорічна температура повітря $+3^{\circ}\text{C}$ - $+4^{\circ}\text{C}$; тривалість безморозного періоду 205 днів; число морозних днів 160; середньорічна кількість опадів 550 мм.
- в кліматі області чітко виражені чотири пори року.

Побудова полів небезпечних факторів пожежі для різних сценаріїв його розвитку

При побудові полів небезпечних факторів пожежі для різних сценаріїв його розвитку необхідно враховувати:

- теплове випромінювання при факельному горінні, пожежах розливу горючих речовин на поверхні і вогняних кулях;
- надлишковий тиск і імпульс хвилі тиску при згорянні газопароповітряних сумішей у відкритому просторі;
- надлишковий тиск і імпульс хвилі тиску при розриві ємності (резервуара) в результаті впливу на нього вогнища пожежі;
- надлишковий тиск при згорянні газопароповітряної суміші в приміщенні;

- концентрація токсичних компонентів продуктів горіння в приміщенні;
- зниження концентрації кисню в повітрі приміщення;
- задимлення атмосфери приміщення;
- середньооб'ємна температура в приміщенні;
- уламки, що утворюються при вибуховому руйнуванні елементів технологічного обладнання;
- розширення продуктів неповного згорання при реалізації пожежі-спалаху.

Оцінка величин зазначених факторів проводиться на основі аналізу фізичних явищ, які протікають при пожежонебезпечних ситуаціях, пожежах, вибухах. При цьому розглядаються процеси, що виникають при реалізації пожежонебезпечних ситуацій та пожеж або є їх наслідками (залежно від типу обладнання і обертання на об'єкті горючих речовин):

- витікання рідини з отвору;
- витікання газу з отвору;
- двофазне витікання з отвору;
- розтікання рідини при руйнуванні обладнання;
- викид газу при руйнуванні обладнання;
- формування зон загазованості;
- згорання газопарповітряних сумішей у відкритому просторі;
- руйнування посудини з перегрітою легкозаймистою рідиною, горючою рідиною або зрідженим горючим газом;
- теплове випромінювання від пожежі розливу або вогняної кулі;
- реалізація пожежі-спалаху;
- утворення та розлітання уламків при руйнуванні елементів технологічного обладнання;
- випаровування рідини з розливу;
- утворення газопарповітряної хмари;
- згорання газопарповітряної суміші в технологічному обладнанні або приміщенні;
- пожежа в приміщенні;
- факельне горіння струменя рідини і/або газу;
- теплове випромінювання палаючого обладнання;
- вскіпання і викид палаючої рідини при пожежі в резервуарі.

Також, при необхідності, розглядаються інші процеси, які можуть мати місце при виникненні пожежонебезпечних ситуацій та пожеж. Для визначення можливих сценаріїв виникнення і розвитку пожеж рекомендується використовувати метод логічних дерев подій (далі – логічне дерево).

Сценарій виникнення і розвитку пожежонебезпечної ситуації (пожежі) на логічному дереві відбувається у вигляді послідовних подій від вихідної до кінцевої події (далі – гілка дерева подій).

При побудові логічного дерева подій використовуються:

➤ умовна ймовірність реалізації різних гілок логічного дерева – подій і переходу пожежонебезпечної ситуації або пожежі на ту чи іншу стадію розвитку;

➤ ймовірність ефективного спрацьовування відповідних засобів запобігання або локалізації пожежонебезпечної ситуації або пожежі (приймається виходячи зі статистичних даних, що публікуються в науково-технічному журналі «Пожежна безпека» або за паспортними даними заводу – виробника обладнання);

➤ ймовірність ураження розташованого в зоні пожежі технологічного обладнання і будівель об'єкта в результаті впливу на них небезпечних факторів пожежі, вибуху.

Сценарії аварії

1. Аварія в районі завантаження нафтозалишків.

2. Аварія в районі ємностей зберігання нафтопродуктів.

3. Аварія в районі розташування автоцистерни при її зливанні в ємності нафтопродуктів.

За сценарієм аварії з підземним розташуванням ємностей, основну небезпеку виходу найбільшої кількості газу представляє не підземне руйнування ємності, а квазімиттєве руйнування ємності на автоцистерні (можливі варіанти автоцистерн 12, 31, 36, 46 м³). У результаті руйнування ємності на АЦ надходить найбільша кількість нафтопродуктів.

За сценарієм аварії з підземним розташуванням ємностей, вихід нафтопродуктів буде здійснюватися, як правило, виходом парової фази нафтопродуктів з трубопроводів її обв'язки.

На об'єктах де ємності розташовані надземно, аварії можуть супроводжуватися виходом нафтопродуктів як в паровій фазі, так і в рідкій, можуть бути каскадні аварії – від пожеж на ємностях зберігання до пожеж на АЦ або паливо-роздавальних колонках (ПРК).

У розрахунках будуть враховані основні великі аварії на наземному обладнанні ємностей і/або під'їзд на заправку АЦ та/або на обладнанні ПРК, та/або на трубопроводах підземної ємності.

Описання:

A1 – миттєве займання продукту з подальшим факельним горінням;

A2 – факельне горіння, тепловий вплив факела призводить до руйнування суміжного резервуара і утворення «вогняної кулі»;

A3 – миттєвий викид продукту з утворенням «вогняної кулі»;

A4 – миттєвого займання не сталося, аварія локалізована завдяки ефективним заходам щодо запобігання пожежі або у зв'язку з розсіюванням парової хмари;

A5 – миттєвого спалахування не відбулося, заходи щодо запобігання пожежі ефективності не мали, загорання розливу;

A7 – загорання хмари парогазоповітряної суміші;

A9 – загорання хмари з розвитком надлишкового тиску у відкритому просторі;

A6, A8, A10 – руйнування суміжного резервуара під впливом надмірного тиску або тепла при горінні розливу або утворення «вогняної кулі».

Розраховується ймовірність $Q(A_i)$ реалізації кожного з розглянутих варіантів логічної схеми. Якщо статистичні дані, необхідні для розрахунку ймовірнісних параметрів, що входять до формул відсутні, ймовірність реалізації різних сценаріїв аварії розраховують за формулою:

$$Q(A_i) = Q_{ав} Q(A_i)_{ст},$$

де $Q(A_i)_{ст}$ – статистична ймовірність розвитку аварії на i -й гілці логічної схеми. Для нафтопродуктів, $Q(A_i)_{ст}$ визначають за ГОСТ 12.3.047-98.

Аварії, пов'язані з розгерметизацією трубопроводу і розливом нафтопродуктів на поверхню

Пожежа розливу не відбувається в сценаріях, пов'язаних з миттєвим займанням, при діаметрах отвору до 100 мм. На таких трубопроводах пожежа розливу може відбутися тільки при сценарії не миттєвого займання. Подібні сценарії супроводжуються випаровуванням рідини з розливу, утворенням хвиль тиску, утворенням вогняних куль.

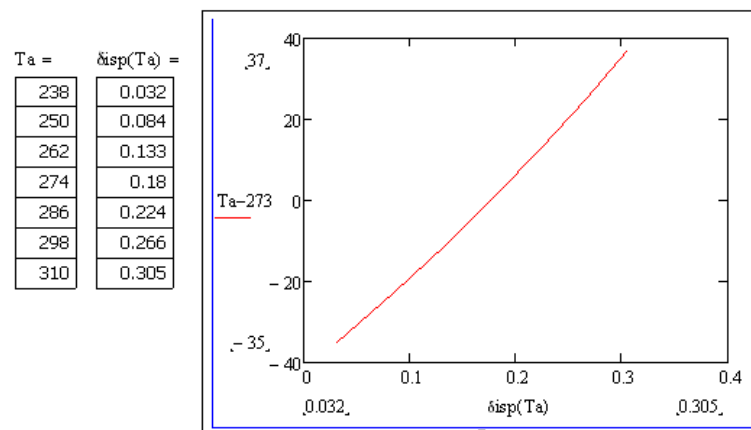


Рис. 4.2. Графік залежності частки миттєво випареного нафтопродукту від температури повітря.

Майданчик всередині не має додаткових відбортовок, бортик виконаний по периметру самого майданчика. Повне руйнування ємнісного обладнання (ємностей зберігання і ємності автоцистерни) може призвести до розливу всього наявного в обладнанні нафтопродукту. Графік залежності частки миттєво випареного нафтопродукту від температури повітря наведений на рис. 4.2. Графік показує залежність частки миттєво випареної рідини з розливу від температури навколишнього повітря. Чим більше температура, тим більше частка миттєво випареного газу (від 0,03 до 0,3 при температурах від -40 до +40°C).

Графік залежності площі розливу нафтопродукту від частки миттєвовипареного газу, при розливі на ґрунт (коэф. Розлиття 20) (рис. 4.3).

$F_{гр}(T_a) =$

0.16
0.421
0.667
0.9
1.12
1.329
1.527

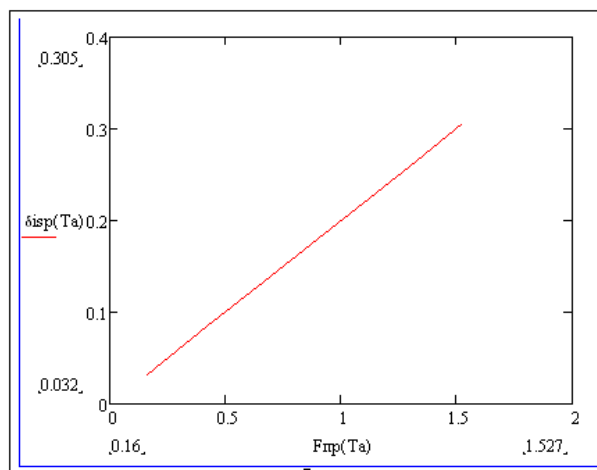


Рис. 4.3. Графік залежності площі розливу нафтопродукту від частки миттєво випареного газу при розливі на ґрунт (коєф. розлиття 20)

1. Дерево подій при аваріях в резервуарах зберігання нафтопродуктів

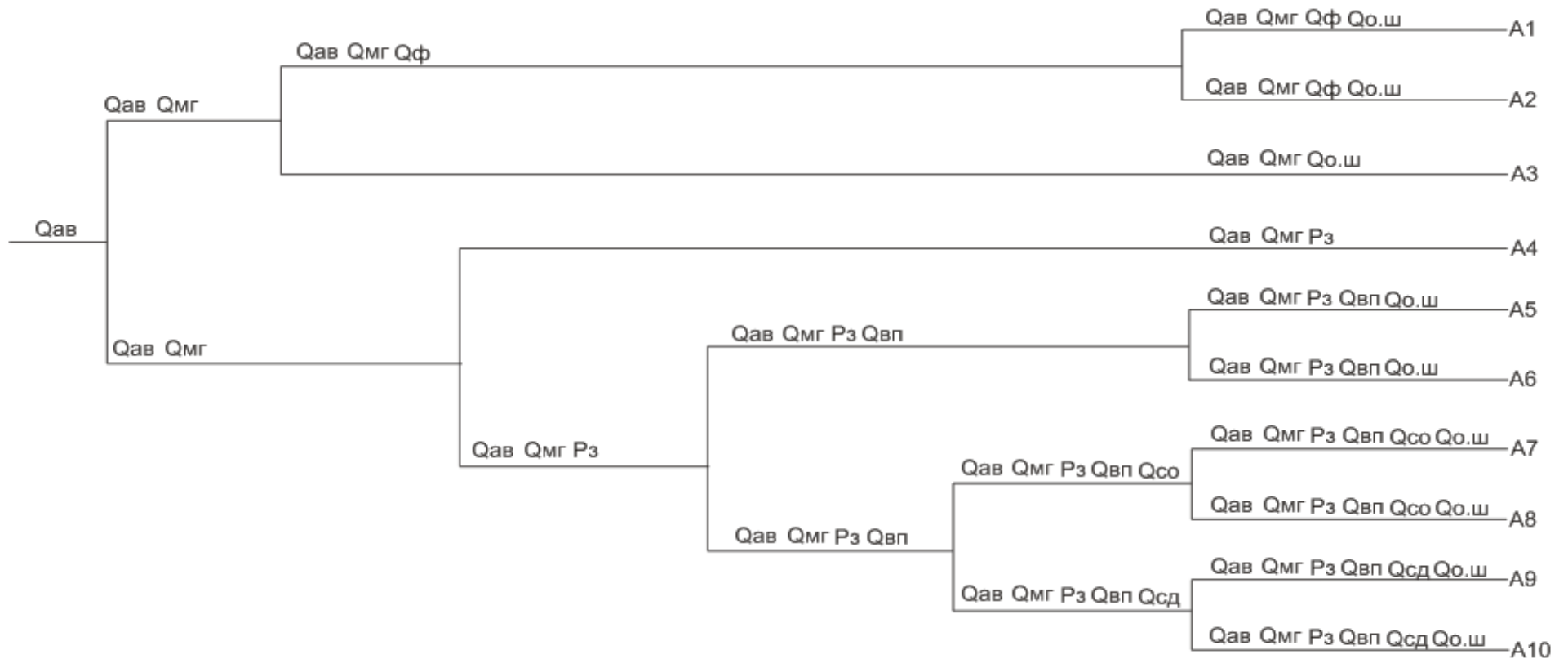


Рис. 4.1 Дерево подій при аваріях в резервуарах зберігання нафтопродуктів

Графік залежності площі розливу нафтопродуктів від частки миттєво розлитого газу, при розливі на бетонне покриття (коэф. розлиття 150).

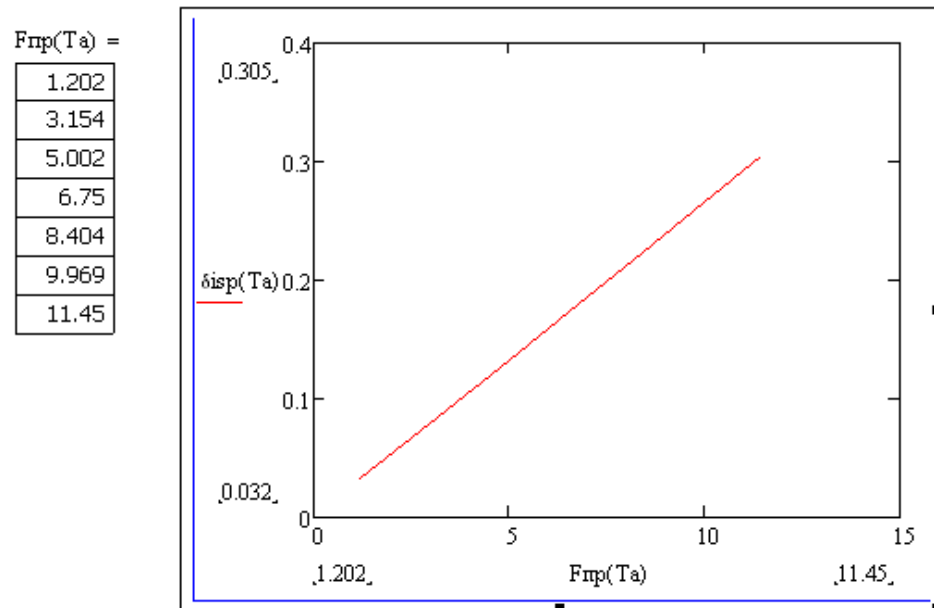


Рис. 4.4. Графік залежності площі розливу нафтопродукту від частки миттєво випареного газу при розливі на бетонне покриття (коэф. розлиття 150).

Інтенсивність випаровування нафтопродуктів при розливі

При викиді нафтопродукту з устаткування, в якому рідина знаходиться під тиском, частина продукту за рахунок внутрішньої енергії миттєво випаровується, утворюючи з крапельками рідини хмару аерозолію. Визначається масова частка миттєво випареної рідини.

Приймається, що при $\delta \geq 0.35$ вся маса рідини, що знаходиться в обладнанні, за рахунок вибухового характеру випаровування переходить в парокропельну хмару.

При $\delta < 0.35$ решта рідини випаровується з поверхні розливу за рахунок потоку тепла від підстилаючої поверхні і повітря. У нашому випадку при всіх температурних діапазонах.

Інтенсивність випаровування рідини з вільної поверхні W (кг/м²·с) визначається за формулою:

$$W = \frac{(\lambda_s \cdot C_s \cdot \rho_s)^{0.5} \cdot (T_0 - T_b)}{L_g (\pi \cdot t)^{0.5}} + \frac{0.035 \cdot u^{0.8} \cdot \lambda_a \cdot (T_0 - T_b)}{u_a^{0.8} \cdot d^{0.2} \cdot L_g} \quad (4.1)$$

де λ_s – коефіцієнт теплопровідності матеріалу, на поверхню якого розливається рідина, Вт/м·К;

C_s – питома теплоємність матеріалу, Дж/кг·К;

ρ_s – щільність матеріалу, кг/м³;

T_0 – початкова температура матеріалу, К;

t – поточний час з моменту початку випаровування, с (але не менше 10 с);

λ_a – коефіцієнт теплопровідності повітря при температурі T_0 ;
 u_a – швидкість повітряного потоку над поверхнею випаровування, м/с;
 d – характерний діаметр розливу, м;
 ν_a – кінематична в'язкість повітря при T_0 , м²/с.

Максимальні розміри вибухонебезпечних зон

Радіус $R_{НКМПП}$ (м) і висота $Z_{НКМПП}$ (м) зони, які обмежують область концентрацій, що перевищує нижню концентраційну межу поширення полум'я (далі – НКМПП), при нерухомому повітряному середовищі визначається за формулами:

для горючих газів (далі – ГГ):

$$R_{НКМПП} = 7.8 \cdot \left(\frac{m_G}{\rho_G \cdot C_{НКМПП}} \right)^{0.33}, \quad (4.2)$$

$$Z_{НКМПП} = 0.26 \cdot \left(\frac{m_G}{\rho_G \cdot C_{НКМПП}} \right)^{0.33}, \quad (4.3)$$

де m_G – маса ГГ, що надійшов у відкритий простір при пожежонебезпечній ситуації, кг;

ρ_G – щільність ГГ при розрахунковій температурі і атмосферному тиску, кг/м³;

$C_{НКМПП}$ – нижня концентраційна межа поширення полум'я ГГ, % об.

Визначення параметрів хвилі тиску

Для сценарію АЗ (розлив без миттєвого займання з подальшим вибухом) визначаємо параметри хвилі тиску. Розглядається випадок розливу нафтопродуктів з трубопроводу, розлив його на поверхні майданчика, випаровування. Подальше займання з прискоренням полум'я та дефлаграцією (утворення хвилі тиску) при швидкості полум'я 200 – 300 м/с.

Методика кількісної оцінки параметрів повітряних хвиль тиску при згорянні газо- або пароповітряної хмари (далі – хмара) поширюється у випадках виходу горючих газів або парів в атмосферу на виробничих об'єктах.

Основними складовими алгоритму розрахунків є:

- визначення очікуваного режиму згорання хмари;
- розрахунок максимального надлишкового тиску та імпульсу фази стиснення повітряних хвиль тиску для різних режимів;
- визначення додаткових характеристик вибухового навантаження;
- оцінка вражаючого впливу.

Вихідними даними для розрахунку параметрів хвиль тиску при згоранні хмари є:

- вид горючої речовини, що міститься в хмарі;
- концентрація горючої речовини в суміші;
- стехіометрична концентрація горючої речовини з повітрям;

➤ – маса горючої речовини, що міститься в хмарі, з концентрацією між нижньою і верхньою концентраційною межею поширення полум'я.

Допускається величину приймати рівній масі горючої речовини, що міститься в хмарі, з урахуванням коефіцієнта Z участі горючої речовини у вибуху. При відсутності даних, коефіцієнт Z може бути прийнятий рівним 0,1. При струменевій стаціонарній течії горючого газу величину слід розраховувати з урахуванням стаціонарного розподілу концентрацій горючого газу в струмені;

- питома теплота згоряння горючої речовини, E_{num} ;
- швидкість звуку в повітрі C_0 (зазвичай, приймається рівною 340 м/с);
- інформація про ступінь захаращеності навколишнього простору;
- ефективний енергозапас горючої суміші E , який визначається за формулою:

$$E = \begin{cases} M_T \cdot E_{num}, & C_G \leq C_{CT} \\ M_T \cdot E_{num} \cdot \frac{C_{CT}}{C_G}, & C_G > C_{CT} \end{cases} \quad (4.4)$$

При розрахунку параметрів згорання хмари, розташованої на поверхні землі, величина ефективного енергозапасу подвоюється (тому що, при розливі з резервуару, при надходженні з отвору, як правило, третина випаровується відразу, інша частина випаровується і змішується із струменем).

Дані залежності дозволяють зробити висновок про те, що у всьому діапазоні тисків вибуху, які залежать від маси речовини та відстані, потенційний ризик буде рівним нулю.

Визначення радіусу впливу продуктів згорання пароповітряної хмари у випадку пожежі-спалаху

У разі утворення пароповітряної суміші в незахарашеному технологічним обладнанням просторі і її запалюванні відносно слабким джерелом (наприклад, іскрою), згорання цієї суміші відбувається, як правило, з невеликими видимими швидкостями полум'я. При цьому амплітуди хвилі тиску малі і не приймаються до уваги при проведенні оцінки вражаючого впливу. У цьому випадку реалізується так звана пожежа-спалах, при якій зона ураження високотемпературними продуктами згорання пароповітряної суміші практично співпадає з максимальним розміром хмари продуктів згорання (тобто під вплив підпадають об'єкти, які знаходяться в межах хмари). Радіус дії високотемпературних продуктів згорання пароповітряної хмари при пожежі-спалаху визначається за формулою:

$$R = 1,2R_{HKMT}, \quad (4.5)$$

де R – горизонтальний розмір вибухонебезпечної зони, м.

Сценарій, при якому трапляється пожежа-спалах при струменевій течії, виникає при немиттєвому займанні без прискорення полум'я (без вибуху). Радіуси зон ураження від пожежі-спалаху представлено на рис. 4.5.

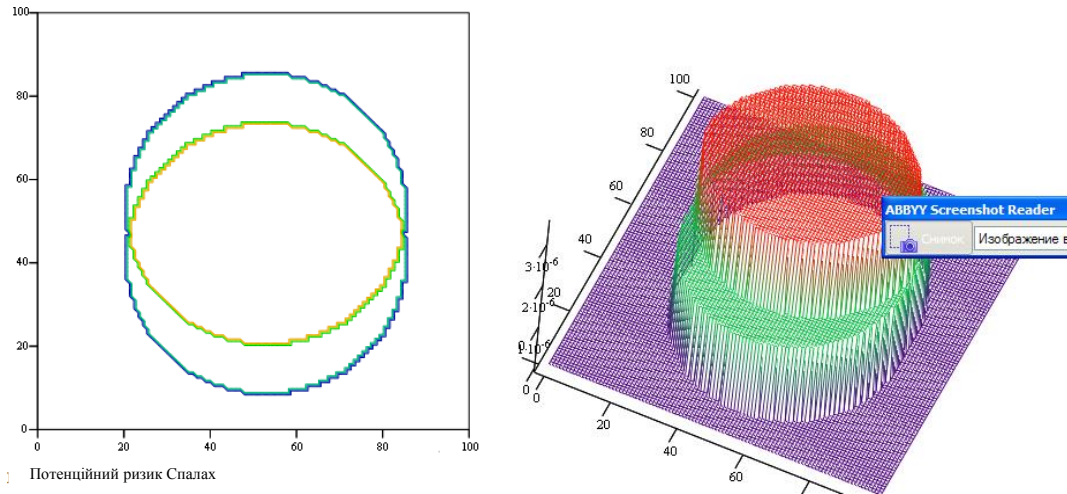


Рис. 4.5. Радіуси зон ураження від пожежі спалаху.

Розрахунок потенційного ризику

При розрахунку необхідно врахувати ситуації, які пов'язані з різними діаметрами потоку, тобто величину потенційного пожежного ризику можна представити наступним чином:

$$P(a) = \sum_{j=1}^J Q_{dj}(a) \cdot Q_j \quad (4.6)$$

де J – число сценаріїв розвитку пожежонебезпечних ситуацій (пожеж, гілок логічного дерева подій);

$Q_{dj}(a)$ – умовна ймовірність ураження людини в певній точці території (a) в результаті реалізації j -го сценарію розвитку пожежонебезпечних ситуацій, що відповідає певній ініціюючій аварію події;

Q_j – частота реалізації протягом року j -го сценарію розвитку пожежонебезпечних ситуацій, рік⁻¹.

У деяких випадках оцінка умовної ймовірності ураження людини проводиться з урахуванням спільного впливу більш ніж одного небезпечного фактору. Так, наприклад, для розрахунку умовної ймовірності ураження людини при реалізації сценарію, пов'язаного з вибухом резервуару нафтопродуктів під тиском, що знаходиться в осередку пожежі, необхідно враховувати, крім теплового випромінювання вогняної кулі, вплив хвилі тиску.

Умовна ймовірність ураження людини $Q_{dj}(a)$ від спільного незалежного впливу кількох небезпечних факторів в результаті реалізації j -го сценарію розвитку пожежонебезпечних ситуацій визначається за формулою:

$$Q_{dj}(a) = 1 - \prod_{k=1}^h (1 - Q_k \cdot Q_{djk}(a)) \quad (4.7)$$

де h – число розглянутих небезпечних факторів;
 Q_k – ймовірність реалізації k -го небезпечного фактору;
 $Q_{djk}(a)$ – умовна ймовірність ураження k -им небезпечним фактором.

Так, як ймовірність ураження приймає нульові значення при величині пробіт-функції 2,67 і менше, то отримані значення свідчать про те, що ураження людей відбудеться в зоні дії пожежі розливу.

Пожежа горизонтального факелу

Вплив факелу є направленим в секторі 30 градусів. Людина може опинитися в одному з двох секторів. Тобто, ймовірність ураження його від спрямованого факелу приймається 1, якщо він потрапив у зону дії безпосередньо факелу. Формула ймовірності прийме наступний вигляд $1/6Q$ і залежить від довжини факелу.

Нижче, на рис. 4.6, наведені значення пробіт-функція для вертикального факелу.

$$t_2 : t_2 = 5 + 8/5$$

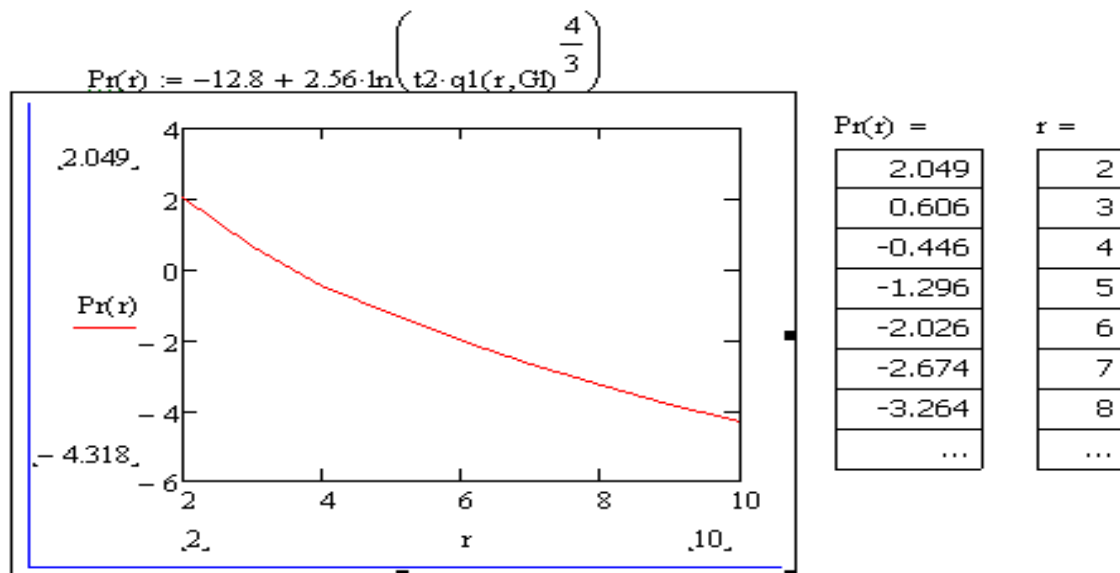


Рис. 4.6. Графік пробіт-функції для вертикального факелу.

Потенційний ризик для обох видів факелів при займанні із затримкою після вибуху за сценарієм А5 представлені на рис. 4.7.

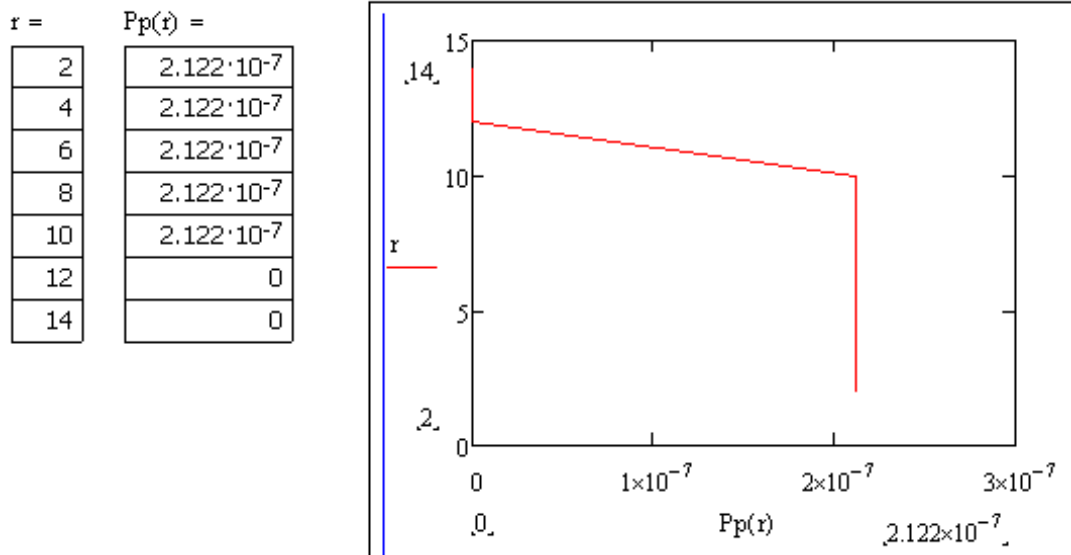


Рис. 4.7. Графік пробіт-функції для потенційного ризику для факелів при займанні із затримкою після вибуху за сценарієм А5.

Потенційний пожежний ризик на території об’єкта і в селетєбній зоні поблизу об’єкта

Нормативні значення пожежного ризику для виробничих об’єктів повинні бути наступними:

1. Величина індивідуального пожежного ризику в будівлях, спорудах і на територіях виробничих об’єктів не повинна перевищувати одну мільйонну на рік.
2. Ризик загибелі людей у результаті впливу небезпечних факторів пожежі повинен визначатися з урахуванням функціонування систем забезпечення пожежної безпеки будівель і споруд.
3. Для виробничих об’єктів, на яких забезпечення величини індивідуального пожежного ризику однієї мільйонної на рік неможливо у зв’язку зі специфікою функціонування технологічних процесів, допускається збільшення індивідуального пожежного ризику до однієї десятитисячної на рік. При цьому повинні бути передбачені заходи з навчання персоналу діям при пожежі та соціального захисту працівників, що компенсують їх роботу в умовах підвищеного ризику.
4. Величина індивідуального пожежного ризику в результаті впливу небезпечних факторів пожежі на виробничому об’єкті для людей, що знаходяться в селетєбній зоні поблизу об’єкту, не повинна перевищувати одну стомільйонну на рік.

Розрахунок значень індивідуального і соціального пожежних ризиків у будівлях і на території об’єкта, а також в селетєбній зоні поблизу об’єкту проводиться з використанням, як проміжної, величини значення відповідного потенційного пожежного ризику.

Величина потенційного пожежного ризику $P(a)(\text{рік}^{-1})$ (далі – потенційний ризик) в певній точці (a), як на території об’єкту, так і в селетєбній зоні поблизу об’єкта, визначається за виразом (4.6).

Умовна ймовірність ураження людини визначаються за значеннями пробіт-функції. При розрахунку ризику розглядаються різноманітні метеорологічні умови з переважаючими напрямками вітрів та очікуваною частотою їх виникнення.

При проведенні розрахунку ризику передбачається розглянути ряд пожежонебезпечних ситуацій, визначення зон ураження небезпечними факторами пожежі, вибух та частота реалізації зазначених пожежонебезпечних ситуацій. Для зручності розрахунків територія місцевості необхідно розділити на зони, всередині яких величини $P(a)$ припускаються однаковими.

У де-яких випадках оцінка умовної ймовірності ураження людини проводиться з урахуванням спільного впливу більш ніж одного небезпечного фактору. Так, наприклад, для розрахунку умовної ймовірності ураження людини при реалізації сценарію, пов'язаного з вибухом резервуару з легкозаймистою рідиною (далі – ЛЗР) під тиском, що знаходиться в осередку пожежі, необхідно враховувати, крім теплового випромінювання вогняної кулі, вплив хвилі тиску.

Індивідуальний техногенний (пожежний) ризик в будівлях і на території об'єкту

Індивідуальний пожежний ризик (далі – індивідуальний ризик) для працівників об'єкта оцінюється частотою ураження певного працівника об'єкта небезпечними факторами пожежі, вибуху протягом року. Сектора, на які розділена територія об'єкта, нумеруються:

$$i=1, \dots, I.$$

Працівники об'єкта нумеруються:

$$m=1, \dots, M.$$

Номер працівника m , однозначно визначає найменування посади працівника, його категорію та інші професійні особливості його діяльності, необхідної для оцінки пожежної безпеки. Допускається проводити розрахунок індивідуального ризику для працівника об'єкта, відносячи його до однієї категорії найбільш небезпечної професії.

Величина індивідуального ризику R_m для працівника m об'єкта при його перебуванні на території об'єкта визначається за формулою:

$$R_m = \sum_{i=1}^I q_{im} \cdot P(i), \quad (4.8)$$

де $P(i)$ – величина потенційного ризику в i -ої області території об'єкту, рік⁻¹;

q_{im} – ймовірність присутності робітника m в i -ої області території об'єкту.

Величина індивідуального ризику R_m (рік⁻¹) для робітника m при його знаходженні в будівлі об'єкту, обумовлена безпекою пожеж у будівлі, визначається за формулою:

$$R_m = \sum_{i=1}^I P_i \cdot q_{im}, \quad (4.9)$$

де P_i – величина потенційного ризику в i -ому приміщенні будівлі, рік⁻¹;

q_{im} – ймовірність присутності працівника m в i -ому приміщенні;

N – число приміщень у будівлі або споруді.

Індивідуальний ризик працівника m об'єкта визначається, як сума величин індивідуального ризику при знаходженні працівника на території і в будівлях об'єкта, визначених за формулами (4.8) і (4.9).

Ймовірність q_{im} визначається, виходячи з частки часу знаходження розглядаємої особи в певній галузі на території та/або в i -ому приміщенні будівлі протягом року на основі рішень з організації експлуатації та технічного обслуговування обладнання і будівель об'єкту.

Ймовірність присутності людей на території об'єкта визначається, виходячи з числа годин його перебування і виходячи з можливості його знаходження в певній точці простору. Зміна величини індивідуального ризику в залежності від відстані до джерела випромінювання представлені на рис.4.8 та рис.4.9

Для ПРК при умові, що основа небезпека – це факел радіусом 12 метрів
 $R_i(r) = (P_p(r) + q_{im1} + P_p(r) + q_{im2} + P_p(r) + q_{im3} + P_p(r) + q_{im4})$

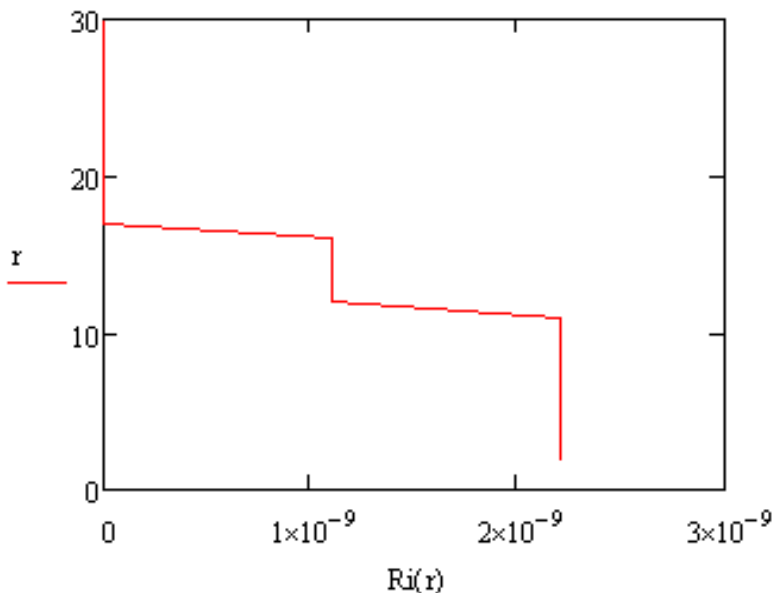


Рис. 4.8. Зміна величини індивідуального ризику в залежності від відстані до джерела випромінювання.

де $R_i(r)$ – індивідуальний ризик при впливі факелу, м;
 r – відстань від центру вогневого впливу.

Для резервуару при умові, що основа небезпека – це факел радіусом 12 метрів
 $Ri(r) = (Pp(r) + qim1 + Pp(r) + qim2 + Pp(r) + qim3)$

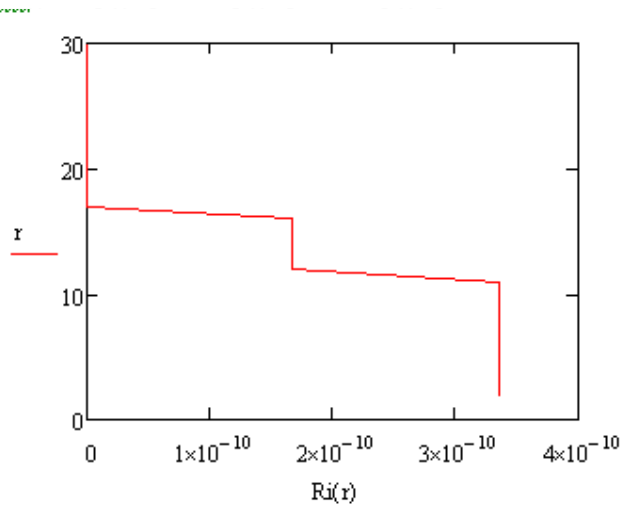


Рис. 4.9. Зміна величини індивідуального ризику в залежності від відстані до джерела випромінювання.

Позначення індивідуального пожежного ризику наведені на рис. 4.10. Квадратами показані значення індивідуального ризику, колами – вплив пожежі-спалаху.

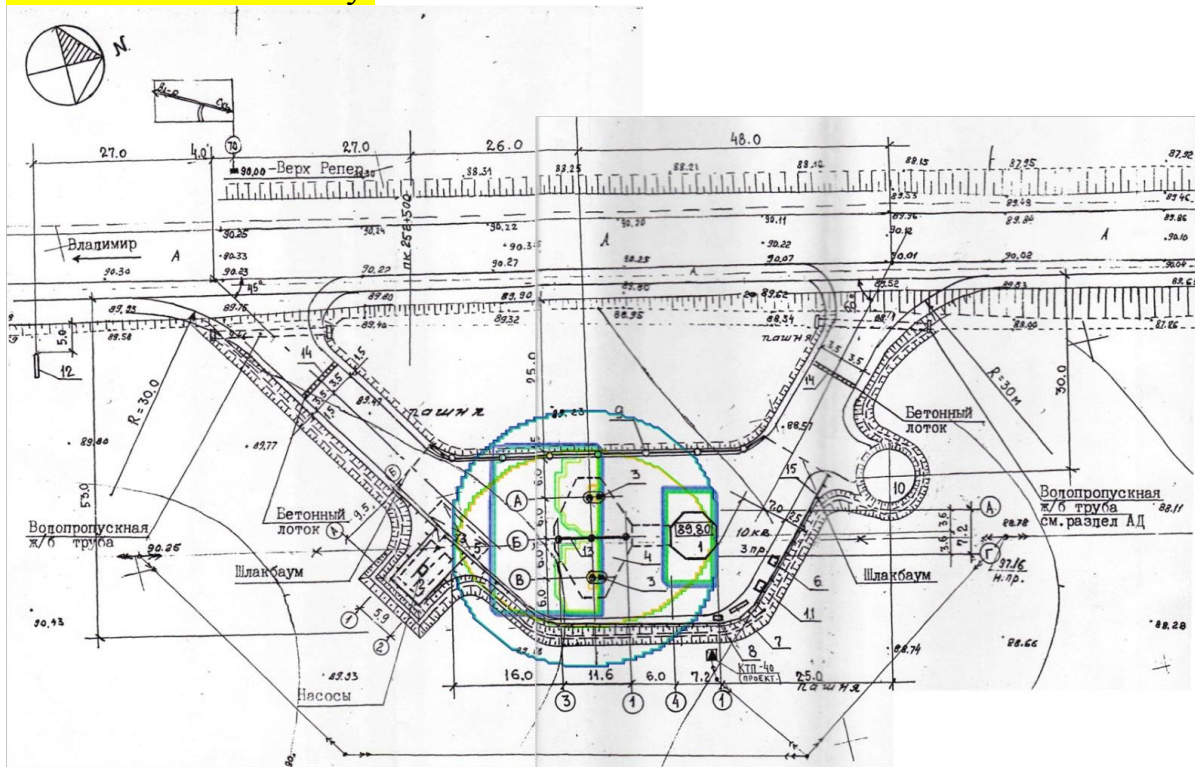


Рис. 4.10. Поля значень індивідуального техногенного (пожежного) ризику.

Соціальний ризик

Індивідуальних пожежний ризик (вплив факела) на території об'єкта не перевищує одну мільйонну і поля ризику поширені лише на територію, не зачіпають селетбну зону.

Величина соціального пожежного ризику впливу небезпечних факторів пожежі на виробничому об'єкті для людей, що знаходяться в селібищній зоні поблизу об'єкта, не перевищує одну десятимільйонну на рік.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі, яка є завершеною науковою працею, наведено розв'язання актуальної науково-технічної задачі виявлення впливу чинників на техногенні ризики забруднення довкілля шкідливими речовинами, які утворюються внаслідок експлуатування та проведення ремонтних робіт резервуарів із нафтопродуктами, як наукове підґрунтя управління зазначеними ризиками в системі забезпечення екологічної безпеки та умов не завдання шкоди життєдіяльності людини на таких об'єктах та навколо них. При цьому сформульовано наступні висновки.

1. На підставі проведеного аналізу забезпечення екологічної безпеки на об'єктах із наявністю технологічних процесів, пов'язаних з експлуатуванням або проведенням ремонтних робіт резервуарів із нафтопродуктами, виявлено, що найбільша загроза негативного впливу на довкілля та завдання шкоди життєдіяльності людини на таких об'єктах та навколо них, обумовлена можливістю викидів небезпечних продуктів очищення резервуарів для зберігання нафти і нафтопродуктів;

2. За результатами аналізу системи управління техногенною безпекою небезпечних об'єктів із наявністю резервуарів та територій навколо їх розташування, висунена ідея, що її поліпшення можна досягти шляхом управління техногенними ризиками, визначеними з урахуванням впливу фізико-хімічного складу нафтопродуктів, температури газоповітряної суміші всередині резервуару на їх значення;

3. Із використанням пакету прикладних програм MATLAB розроблено модель процесу утворення шару залишків нафтопродуктів на поверхнях резервуару, що пов'язує коефіцієнт налипання K з поверхневим натягом σ (кг·с⁻²) і щільністю ρ (кг·м⁻³), η^* , ρ^* і σ^* - безрозмірними відносними показниками, A , a , b , c - ступеневі залежності, у вигляді $\rho\sigma / K^2 g = A(\eta^*)^a (\rho^*)^b (\sigma^*)^c$. З її застосуванням виявлено вплив щільності, в'язкості і поверхневого натягу на коефіцієнт налипання та товщину шкідливих відкладень на його внутрішніх технологічних поверхнях.

4. На підставі отриманих результатів експериментальних досліджень встановлено, що залежність коефіцієнту налипання відкладень на внутрішніх технологічних поверхнях від температури газоповітряного середовища резервуару описується експоненціальною залежністю.

Максимальне значення відносної похибки між отриманими експериментальними та літературними даними не перевищує 9%.

5. За результатами проведених теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень з'ясовано, що об'єм утворення продуктів очищення резервуарів для зберігання нафти і нафтопродуктів з вмістом небезпечних речовин внаслідок технологічних операцій, пов'язаних з їх експлуатацією та проведенням ремонтних робіт, складає від 1,2 до 9,1 м³ технологічного залишку на 100 м³ об'єму резервуару.

6. На підставі отриманих результатів теоретичних досліджень виявлено, що підвищення температури технологічних залишків нафтопродуктів на 20°C внаслідок технологічного процесу очищення резервуару із застосуванням мийної рідини призводить до збільшення викидів шкідливих речовин в атмосферу, які утворюються в результаті робіт з очищення резервуарів, у діапазоні від 12% до 37% залежно від його типорозміру порівняно з викидами за штатного режиму експлуатування;

7. Із використанням отриманих залежностей та пробіт-функції проведено теоретичні розрахункові дослідження з визначення техногенних ризиків ураження людей і забруднення довкілля внаслідок експлуатування та проведення ремонтних робіт резервуарів із нафтопродуктами, від параметрів технологічних відкладень, а також залишків нафтопродуктів, які залежно від розглянутих сценаріїв виникнення аварійних ситуації досягають значень від $1,689 \cdot 10^{-8}$ до $3,38 \cdot 10^{-5}$ рік⁻¹.

8. Результати досліджень впроваджено у відокремленому підрозділі «Служба вагонного господарства» Державного підприємства «Південна залізниця» шляхом включення окремим розділом до «Інструкції з охорони праці при зачищенні резервуарів» розроблених методичних рекомендації щодо розрахунку і управління техногенними ризиками на об'єктах з наявністю технологічних процесів, пов'язаних з експлуатуванням або проведенням ремонтних робіт резервуарів із нафтопродуктами, як елемента системи управління екологічної безпеки небезпечного об'єкту. Результати досліджень також впроваджено у навчальний процес Національного університету цивільного захисту Державної служби з надзвичайних ситуацій України під час викладання дисципліни «Промислова безпека сучасних виробничих технологій», «Джерела екологічної безпеки», а також «Промислова екологія», що засвідчено відповідним актами.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Кацман Ф.М. Защита от коррозии нефтяных резервуаров – актуальная задача современности. // Журнал Нефтегаз. – 2003. – №11 – С. 17-19.
2. Постанова КМ України від 29 лютого 2012 р. № 306 «Про затвердження критеріїв, за якими оцінюється ступінь ризику від провадження господарської діяльності та визначається періодичність здійснення планових заходів державного нагляду (контролю) у сфері техногенної та пожежної безпеки».
3. Наказ Міністерства праці та соціальної політики України № 637 від 04.12.2002 «Про затвердження Методики визначення ризиків та їх прийнятних рівнів для декларування безпеки об'єктів підвищеної небезпеки».
4. Акимов В.А., Лапин В.Л., Попов В.М, Пучков В.А., Томаков В.И., Фалеев М.И. Надежность технических систем и техногенный риск. – М.: ЗАО ФИД «Деловой экспресс», 2002 – 368 с.
5. Акимов В.А., Радаев Н.Н. Проблемы управления риском: структуризация задач. Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях. Выпуск 2, 2000.
6. Липовой В.А. Анализ рисков при эксплуатации баз хранения топлива / Липовой В.А. // Збірник наукових праць Академії внутрішніх військ України. - Харьков, 2014. – Выпуск 2 (24) – С. 35 – 41.
7. Владимиров В.А., Воробьев Ю.Л., Малинецкий Г.Г. и др. Управление риском. Риск, устойчивое развитие, синергетика. – М., 2000. – 431 с.
8. Владимиров В.А., Измалков В.И., Измалков А.В. Оценка и управление техногенной безопасностью. – М., 2002. – 184 с.
9. Анализ безопасности установок и технологий: Методическое пособие по проблемам регулирования риска/ Под ред. С.В. Петрина. – Саратов: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003.
10. Мельников А.В. Риск-менеджмент: Стохастический анализ рисков в экономике финансов и страховании. – М.: Анкил, 2001. – 112 с.
11. Гранатуров В.М. Экономический риск: сущность, методы измерения, пути снижения. – М.: Дело и сервис, 2002.
12. Природные опасности. Оценка и управление природными рисками / Под ред. А.Л. Рагозина. – М.: КРУК, 2003. – 242 с.
13. Радаев Н.Н. Элементы теории риска эксплуатации потенциально опасных объектов. – М.: РВСН, 2000. – 323 с.
14. Радаев Н.Н. Эффективность принимаемых решений по защите от экстремальных природных явлений// Автоматика и телемеханика, 2002, Т. 93, № 4.
15. Козлитин А.М. Теория и методы анализа риска сложных технических систем / А.М. Козлитин. – Саратов, 2009. – 200 с.

16. Хенли Э. Дж., Кумамото Х. Надежность технических систем и оценка риска. – М.: Машиностроение, 1981. – 526 с.
17. Чернова Г.В., Кудрявцев А.А. Управление рисками. – М.: Проспект, 2003.
18. Брушлинский Н.Н. «Снова о рисках и управлении безопасностью систем» // Проблемы безопасности при чрезвычайных ситуациях. – М.: ВИНТИ. – 2002, вып. 4. – С. 230 – 234.
19. Серебровский А.Н. Подход к созданию базы знаний экспертной системы оценки, прогноза и анализа ситуаций на объектах повышенной опасности // Математические машины и системы. – 2009. – №4. – С. 58 – 66.
20. Михалевич В.С., Кнопов П.С., Голодников А.Н. Математические модели и методы оценки риска на экологически опасных производствах // Кибернетика и системный анализ. – 1994. – № 2. – С. 121–139.
21. Козлитин П.А., Козлитин А.М. Теоретические основы и методы системного анализа промышленной безопасности объектов теплоэнергетики с учетом риска. – Саратов, 2009. – 156 с.
22. Концептуальний підхід до управління ризиками надзвичайних ситуацій техногенного і природного характеру / Хміль Г.А., Журавльов Є.П., Гетьман В.В., Бегун В.В. // Екологія і ресурси: Ін – т проблем нац. безпеки. Спецвипуск. — К.: ІПНБ, 2007. – С. 53 – 64.
23. Лисиченко Г.В. Природний, техногенний та екологічний ризики: аналіз, оцінка, управління: монографія / Г.В. Лисиченко, Ю.Л. Забулонов, Г.А. Хміль — К.: Наукова думка, 2008. – 537 с.
24. Орел С.М. Ризик. Основні поняття: навчальний посібник / С. М. Орел, М. С. Мальований. – Львів: Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2008. – 88 с.
25. Аверін Г. В. Оцінка ризику виникнення аварій на об’єктах підвищеної небезпеки / Г.В. Аверін, В.М. Москалець // Охорона праці. – 2008. – № 6. – С. 17 – 21.
26. Корсун Т.В. Оцінювання ризику на потенційно небезпечних об’єктах в умовах невизначеності. «Пожежна безпека: теорія і практика» – №5 – 2010. – С. 61 – 71.
27. Чернова Г. В. Управление рисками: Учеб. пособие / Г. В. Чернова, А. А.Кудрявцев. – М.: Проспект, ТК Велби, 2003. – 158 с.
28. Ларін О.М. Аналіз складу і властивостей залишкових забруднень резервуарів для зберігання нафтопродуктів / Ларін О.М., Липовий В.О., Удянський М.М. // Науковий вісник Українського науково-дослідного інституту пожежної безпеки. – Київ, 2014. – №2 (30) – С. 161-167.
29. Фатхнев И.М., Бондаренко П.М. Способы очистки резервуаров при подготовке к ремонту. – М., ЦНИИТЭНефтехим, 1990. – 72 с.
30. Анфиногентов В.В. Повышение эффективности процесса предремонтной мойки грузовых танков нефтеналивных судов: дис. канд. техн. наук : 05.22.20 / Анфиногентов В. В. – Одесса, 2012. – 198 с.

31. Чертков Я.Б., Рыбаков К.В., Зрелов В.Н. Загрязнения и методы очистки нефтяных топлив. – М., «Химия», 1970. – 224 с.
32. Чертков Я.Б., Рыбаков К.В., Зрелов В.Н. Предотвращение загрязнений и очистка топлив. - М., ГХДИИТЭНефтегаз, 1963. – 100 с.
33. Рабей И.Л., Боровский А.И. и др. Очистка нефтеналивных судов и емкостей от остатков нефтепродуктов. – М., «Транспорт», 1976. – 136 с.
34. Евтихин В.Ф., Малахова С.Г. Очистка резервуаров от остатков и отложений нефтепродуктов. – М., ЦНШЛЭНефтехим, 1984. – 64 с.
35. Бедрик Б.Г., Чулков П.В. и др. Растворители и составы для очистки машин и механизмов. – М., «Химия», 1989. – 76 с.
36. Нагиев М.Ф. Переработка нефтяных остатков и использование остатков. - Баку, Изд. АН АССР, 1957. – 110 с.
37. Саблина З.А. Состав и химическая стабильность моторных топлив. – М., «Химия», 1974. – 266 с.
38. Зрелов В.Н., Маринченко Н.И. Исследование смолистой части нерастворимых соединений при хранении топлив./Нефтепереработка и нефтехимия/, 1966. №11. – С. 26.
39. Рожков И.В. и др. Защита от коррозии и зачистка резервуаров и тары. - М, Изд. Мин. обороны, 1963. – 118 с.
40. Очистка резервуаров от отложений котельного топлива (Япония). Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 1983, № 4. С. 13–14.
41. Донской В.В., Мансик Э.Б. и др. К вопросу очистки резервуаров от отложений мазута. Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, 1981, №6. – С. 5–7.
42. Кочкин П.И., Нестерова М.П., Бобровский С.А. Очистка резервуаров от остатков нефти и нефтепродуктов. – М., ВНИИОНГ, 1965. – 82 с.
43. Толочко А.И., Гуревич Н.А. и др. Химико-механизованная мойка железнодорожных цистерн. Кокс и химия., № 6 – 1987 – С. 56 – 57.
44. Караваев И.И., Калинин Н.С. Новый прибор для механизированной промывки железнодорожных цистерн. Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 1980, № 4, – С. 53 – 54.
45. Олейник О.А. Подготовка цистерн к перевозкам. Железнодорожный транспорт. 1986, № 11. – С. 45 – 47.
46. Яковлев В.С. Совершенствование средств и технологии очистки железнодорожных цистерн из-под вязких нефтепродуктов. /В кн. Сб. научн. трудов ВНИИЖТ. – М., 1987. – С. 15–18.
47. PotetiaL Hazards in Tank Cleaning/ Fuel Oil News, 1987, v. 52, W 3, p. 35 – 39.
48. Новый процесс очистки нефтезаводских резервуаров от данных отложений, разработанный фирмой «Сомафор». Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 1984, № 3. – С. 47 – 48.

49. Борьба с осадками в резервуарах для нефти и мазута в Японии. Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 1983, № 2. – С. 40–42.
50. Евтихин В.Ф., Нестеренко С.А. Очистка резервуаров с использованием универсальной присадки «Викозин» за рубежом. Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 1980, № 3. – С. 29.
51. Гамок В.А. Эксплуатация и ремонт резервуаров большой вместимости. М., ВНИИОЭНГ, 1987. – 64 с.
52. Нестерова М.П. Очистка нефтеналивных судов и деталей двигателей моющими растворами ПАВ. – М., «Транспорт», 1971. – 100 с.
53. Таубман А.Б., Нестерова М.П. Эмульгирование в растворах смесей ПАВ. /В кн. «Успехи коллоидной химии». – М., Наука, 1973. – С. 83 – 85.
54. Шварц А., Перри Дж. Поверхностно-активные вещества. Пер. с англ. – М.: Изд. иностранной литературы, 1953. – 187 с.
55. Ребиидер П.А. Поверхностно-активные вещества. – М., «Знание», 1961. 182 с.
56. Тельнов Н.Ф. Технология очистки и мойки сельскохозяйственных машин. – М.: «Колос», 1973. – 296 с.
57. Рекомендации по применению моющих средств для очистки машин и деталей при ремонте. – М.: ГОСНИТИ, 1984. – 44 с.
58. Пожаробезопасные технические моющие средства. Каталог ВНИИ ПАВ. – М.: «Машиностроение», 1982. – 86 с.
59. Бнатов Е.С. Эффективность СМС при очистке стальных поверхностей от пластичных смазок. Нефтепереработка и нефтехимия. 1986, № 3. – С. 11 – 19.
60. Третьяков В.А., Жулдыбин Е.Н. и др. Моющая способность и коррозионные свойства синтетических моющих веществ. Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 1982, № 4. – С. 27 – 28.
61. Mobil Crude cleaner. Petroleum Times, 1986, v. 90, Js^t 2201. – P. 22.
62. Липовой В.О. Дослідження термічного впливу струменя миючої рідини на шар нафтозалишків на поверхнях резервуара / Липовой В.О. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий «Прикладная физика. Материаловедение». – Харьков, 2014. – том 6, №5 (72) (2014) – С. 53 – 59.
63. Липовой В.А. Решение задачи теплообмена при струйной очистке резервуаров от остатков нефтепродуктов / Липовой В.А. // Science and Education a New Dimension. Natural and Technical Science. Vol. 8. 2013 – Budapest. – P. 108 – 110.
64. Удянский Н.Н. Задача теплообмена при струйной очистке резервуаров от остатков нефтепродуктов / Удянский Н.Н., Липовой В.А., Ларин А.Н., Карденов С.А. // Вестник Кокшетауского технического института Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Казахстан № 1(13) – К.: КТИ МЧС РК, 2014. – С. 52-55.

65. Домничев В.А. Обеспечение пожаровзрывобезопасности нефтяных резервуаров при подготовке к огневым работам с использованием гидромеханизированной очистки незатопленными струями нефти: Дис.канд.тех.наук. – М.: ВИПТШ МВД РФ, 1989. – 236 с.
66. Правила технической эксплуатации резервуаров. – М.: ОАО «Роснефть», 2004.
67. Нафта і нафтопродукти. Маркування, пакування, транспортування та зберігання: ДСТУ 4454:2005. – [Чинний від 2006-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України, 2006. – 139 с. – (Національний стандарт України).
68. Волков О.М. Пожарная безопасность резервуаров с нефтепродуктами. – М.: «Недра», 1984.
69. Назаров В.П. Обеспечение пожаровзрывобезопасности при ликвидации аварий и ЧС на объектах транспорта и хранения нефти и нефтепродуктов // Материалы XXI международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы пожарной безопасности». Ч.1. - М.: ВНИИПО МЧС России, 2009. – С. 166–169.
70. Назаров В.П. Обеспечение пожарной безопасности огневых ремонтных работ на технологическом оборудовании (лекция). – М.: ВИПТШ МВД России, 1992.
71. Нурок Г.А. Процессы и технология гидромеханизации открытых горных работ / Нурок Г.А. – М.: Недра, 1979. – 549 с.
72. Хныкин В.Ф. Разрушение горных пород гидромониторными струями на открытых разработках / Хныкин В.Ф. – М.: Наука, 1969. – 150 с.
73. Шавловский С.С. Основы динамики струи при разрушении горного массива/ Шавловский С.С. – М.: Наука, 1979. – 174 с.
74. Шавловский С.С. Исследование эффективности струи при гидравлической выемке / Шавловский С.С. – М.: Наука, 1966. – 48 с.
75. Научные основы гидравлического разрушения угля / [Никонов Г.П., Кузьмич И.А., Ищук И.Г., Гольдин Ю.А.]. – М.: Наука, 1973. – 147с.
76. Основные положения теории формирования гидромониторной струи / [Никонов Г.П., Фидман Б.А., Шавловский С.С., Хныкин В.Ф.]. – М.: ИГД им. А.А. Скочинского, 1966. – 41 с.
77. Голиков В.А. Математическая модель абсорбции газа жидкостью, основанная на дифференциальных уравнениях диффузии / Голиков В.А., Овчинников П.Ф. // Одесса: ОГМА, 1998. – вып. 1. – С. 7-12.
78. Голиков В.А. Фильтрующее устройство для химически опасных загрязнителей воздуха / Голиков В.А. // Судовые энергетические установки: Науч.-техн. сб. – Одесса: ОГМА, 1998. – вып. 2. – С. 15-24.
79. Голиков В.А. Линейная математическая модель динамики очистки воздуха от химических загрязнителей в центральном кондиционере / Голиков В.А., Мамкичев Н.А., Попов В.Г. // Сб. науч. тр. УГМТУ им. адм. Макарова. – Николаев: УГМТУ, 2000. – №2 (368) – С. 24–29.

80. Голиков В.А. Принципы воздействия сил в процессах очистки воздуха от твердых загрязнителей и аэрозолей / Голиков В.А. // Матеріали 54-1 наукової і науково-методичної конференції професорсько-викладацького складу та курсантів, 23-26 квітня 2002 р. – Одеса: ОНМА, 2002. – С. 3-5.
81. Пат. 43925 Україна, МКІ 6F24F3/14, 6/12, 6/14. Розпилювальна осьова форсунка / Голиков В.А.; ОДМА. – №98010106; заявл. 08.01.1998; опубл. 15.01.2002, Бюл. №1.
82. Вургафт А.В. Гидродинамическое взаимодействие мощней струи со слоем нефтепродукта / Вургафт А.В. // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – М., 1973. – №4. – С. 77–82.
83. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание / Зимон А.Д. – М.: Химия, 1974. – 413 с.
84. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Фролов Ю.Г. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
85. Геллер З.И. Мазут как топливо / Геллер З.И. – М.: Недра, 1965. – 495 с.
86. Вейсберг А. Физические методы органической химии, т. 1 / Вейсберг А. – М.: Иностранная литература, 1950. – 383 с.
87. Дерягин Б.В. Физико-химия нанесения тонких слоев на движущуюся подложку / Дерягин Б.В., Леви С.М. – М.: АН СССР, 1959. – 209 с.
88. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика / Левич В.Г. – М.: Физматгиз, 1959. – 699 с.
89. Дерягин Б.В. Что такое трение? / Дерягин Б.В. – М.: АН СССР, 1963. – 230 с.
90. Рейнер М.М. Деформация и течение. Введение в реологию / Рейнер М. – М.: Изд. нефтяной и горно-топливной литературы, 1963. – 381 с.
91. Веников В.А. Теория подобия и моделирование / Веников В.А., Веников Г.В. – М.: Высшая школа, 1984. – 439 с.
92. Варданян Г.С. Основы теории подобия и анализа размерностей / Варданян Г.С. – М.: Московский инженерно-строительный институт им. В.В. Куйбышева, 1977. – 121 с.
93. Седов Л.И. Методы подобия и размерности в механике / Седов Л.И. – М.: Наука, 1981. – 447 с.
94. Руководство к практическим работам по коллоидной химии / [Григоров О.Н., Карпова И.Ф., Козьмина З.П.]. – М.–Л.: Химия, 1964. – 332 с.
95. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов / Рыбак Б.М. – М.: Гостоптехиздат, 1962. – 888 с.