

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ**  
**Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»**

20.03.01 «Техносферная безопасность»

(код и наименование направления подготовки)

«Инженерная защита окружающей среды»

(профиль)

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему: «Разработка модели для оценки экологического ущерба при  
тушении пожаров нефтепродуктов»

Студент(ка)

С.Г. Макеев

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

Руководитель

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

**Допустить к защите**

Зав. кафедрой

«Рациональное

природопользование

и ресурсосбережение»

к.п.н., М.В.Кравцова

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

Тольятти 2016

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ**  
**Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»**

УТВЕРЖДАЮ  
Зав. кафедрой «РПиР»  
\_\_\_\_\_ М.В.Кравцова  
(подпись) (И.О. Фамилия)  
« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

**ЗАДАНИЕ**  
**на бакалаврскую работу**

Студент: Макеев Сергей Геннадьевич

1. Тема: «Разработка модели для оценки экологического ущерба при тушении пожаров нефтепродуктов».

2. Срок сдачи студентом законченной выпускной квалификационной работы: 01.06.2016

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе:

3.1 Патентная литература, научные статьи, регламенты, приказ МО РФ №332, план ППЗ в/ч.

4. Содержание выпускной квалификационной работы:

4.1 Анализ пожарной опасности объектов добычи, хранения и переработки нефтепродуктов.

4.2 Анализ тушения пожаров нефтепродуктов в резервуарах.

4.3. Анализ влияния пожаров на окружающую среду.

#### 4.4. Расчет эколого-экономического ущерба от аварий на объектах нефтехимии

5. Дата выдачи задания 16 марта 2016г

|                                  |           |                |
|----------------------------------|-----------|----------------|
| Руководитель бакалаврской работы | _____     | М.В. Кравцова  |
|                                  | (подпись) | (И.О. Фамилия) |
| Задание принял к исполнению      | _____     | С.Г. Макеев    |
|                                  | (подпись) | (И.О. Фамилия) |

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

**ИНСТИТУТ ХИМИИ И ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ**

**Кафедра «Рациональное природопользование и ресурсосбережение»**

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой «РПиР»

\_\_\_\_\_  
(подпись) М.В.Кравцова  
(И.О. Фамилия)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 20 \_\_\_\_ г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН**

**выполнения выпускной квалификационной работы**

Студента: Макеева Сергея Геннадьевич

по теме: «Разработка модели для оценки экологического ущерба при тушении пожаров нефтепродуктов».

| Наименование раздела работы                                                       | Плановый<br>срок выполнения<br>раздела | Фактический<br>срок выполнения раздела | Отметка о<br>выполнении | Подпись<br>руководителя |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Введение                                                                          | 10.03.2016                             |                                        |                         |                         |
| Анализ пожарной опасности объектов добычи, хранения и переработки нефтепродуктов. | 28.03.2016                             |                                        |                         |                         |
| Анализ тушения пожаров нефтепродуктов в резервуарах                               | 12.04.2016                             |                                        |                         |                         |
| Анализ влияния пожаров на окружающую среду.                                       | 25.04.2016                             |                                        |                         |                         |
| Расчет эколого-экономического ущерба от пожаров на объектах нефтехимии            | 10.05.2016                             |                                        |                         |                         |

|            |            |  |  |  |
|------------|------------|--|--|--|
| Заключение | 30.05.2016 |  |  |  |
|------------|------------|--|--|--|

Руководитель бакалаврской работы

\_\_\_\_\_

(подпись)

\_\_\_\_\_

(И.О. Фамилия)

Задание принял к исполнению

\_\_\_\_\_

(подпись)

С.Г. Макеев

\_\_\_\_\_

(И.О. Фамилия)

## **АННОТАЦИЯ**

Тема бакалаврской работы: «Разработка модели для оценки экологического ущерба при тушении пожаров нефтепродуктов».

Работа изложена на 64 листах, за исключением приложения, и состоит из введения, 2 глав, заключения, списка использованных источников, который включает в себя 54 источника.

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы, формулируется цель и задачи исследования, указывается практическая значимость проекта.

В первой главе рассмотрена пожарная опасность объектов добычи, хранения, переработки нефти. Приведен пример тушения пожаров нефтепродуктов в резервуарах.

Во второй главе показано влияние пожаров на окружающую среду, проведен эколого-экономический расчет и выявлен ущерб от аварий на объектах нефтехимии. Разработана модель для оценки экологического ущерба при тушении пожаров нефтепродуктов.

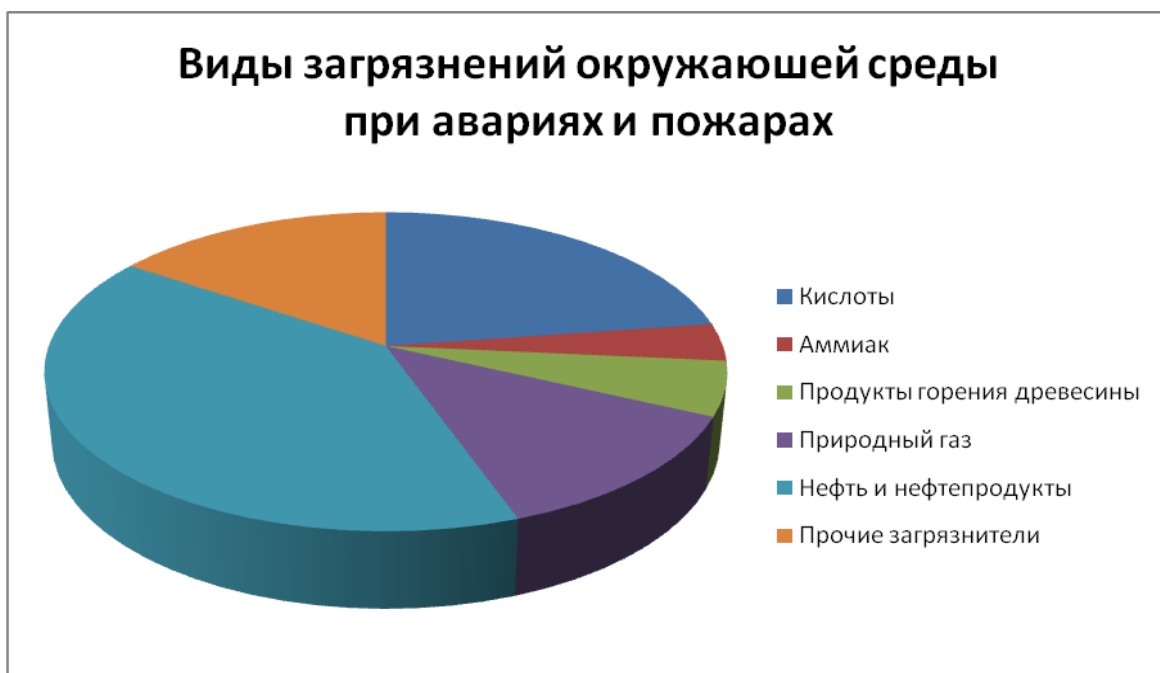
Заключение содержит основные выводы по проделанной работе.

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ                                                                                                                     | 8  |
| ГЛАВА 1. Анализ пожароопасности и способов обеспечения пожарной безопасности на объектах добычи, хранения, переработки нефти | 11 |
| 1.1 Проблемы при тушении пожаров нефтепродуктов в резервуарах                                                                | 11 |
| 1.2 Механизмы прекращения горения нефтепродуктов воздушно-механической пеной                                                 | 14 |
| 1.3 Альтернативные и перспективные способы и методы обеспечения пожарной безопасности резервуаров с нефтепродуктами          | 17 |
| ГЛАВА 2. Разработка модели для оценки экологического ущерба при тушении пожаров нефтепродуктов                               | 26 |
| 2.1 Механизм влияния пожаров на окружающую среду                                                                             | 26 |
| 2.2 Экологические проблемы, вызванные горением нефтепродуктов                                                                | 28 |
| 2.3 Экологические аспекты тушения нефтепродуктов                                                                             | 38 |
| 2.3.1 Степень опасности поверхностно-активных веществ для экологических систем суши и водных объектов.                       | 38 |
| 2.4 Моделирование экологической ситуации при возникновении пожара на резервуаре с нефтепродуктами                            | 49 |
| 2.4.1 Блок-схема возникновения и развития аварии на РВС 2000 с переходом на пожар                                            | 49 |
| 2.4.2 Ущерб от пожара                                                                                                        | 52 |
| 2.5 Эколого-экономический ущерб от пожаров на объектах нефтехимии                                                            | 52 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ                                                                                                                   | 58 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ                                                                                             | 60 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ                                                                                                                   | 64 |

## ВВЕДЕНИЕ

Количество пожаров, возникающих в резервуарах с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями, сравнительно невелико и составляет менее 15% от вероятных пожаров на объектах нефтехимии. Но по своей сложности представляют опасность для коммуникаций, смежных сооружений, для участников тушения, а также приносят огромный вред окружающей среде (рис. 1). Статистические данные причин возникновения пожаров в нефтяной промышленности за 1995-2015гг представлены на рисунке 2. Опасность этих пожаров обусловлена возможностью жидкости растекаться на большие площади, с высокой скоростью распространения пламени и при сгорании выделяются токсичные вещества [1].



**Рисунок 1 – Виды загрязнений окружающей среды**



**Рисунок 2 - Причины возникновения пожаров в нефтяной промышленности за 1995-2015гг**



**Рисунок 3 - Ежегодный ущерб от пожаров в нефтяной промышленности в России за 1995-2015**

Опасность так же заключается в трудностях тушения: при горении легковоспламеняющихся и горючих жидкостей в резервуарах пожар потушить

не удастся, и он приобретает затяжной характер. Такие пожары продолжают тушить до полного выгорания вещества.

Анализ экологической опасности пожаров включает: определение состава, количества выбросов, характер их влияния на окружающую природную среду, определение оценки состояния окружающей среды, предсказание масштаба воздействия отравляющих веществ, рассеивания и трансформации загрязнителей, определение размеров эколого-экономического ущерба от воздействия.

Целью бакалаврской работы является снижение вредного воздействия от пожаров, возникающих при воспламенении легковоспламеняющихся и горючих жидкостей на основе разработки модели экологического ущерба от пожара на РВС-2000 с дизельным топливом.

Для достижения данной цели необходимо решить задачи:

1. Провести анализ экологических проблем, связанных с горением нефтепродуктов.
2. Провести анализ существующих методик оценки экологического ущерба от реального пожара.
3. Провести расчет вероятности возникновения пожара; расчет эколого-экономического ущерба.
4. Разработать блок-схемы возникновения и развития аварии с переходом в пожар и на основе полученных данных разработать модель экологического ущерба от пожара на РВС-2000 с дизельным топливом.

# **ГЛАВА 1. АНАЛИЗ ПОЖАРООПАСНОСТИ И СПОСОБОВ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НА ОБЪЕКТАХ ДОБЫЧИ, ХРАНЕНИЯ, ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ**

## **1.1 Проблемы при тушении пожаров нефтепродуктов в резервуарах**

Для хранения нефти и нефтепродуктов применяются резервуары железобетонные, металлические, из синтетических материалов, земляные, льдогрунтовые [4]. Наиболее используемые стальные вертикальные цилиндрические резервуары.

Основные технологические объекты, требующие противопожарной защиты на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях:

1) Товарно-сырьевые и промежуточные парки (склады) - противопожарная защита шаровых и горизонтальных (цилиндрических) резервуаров со сжиженным газом и легковоспламеняющимися жидкостями, горючими жидкостями, находящимися под давлением;

2) Товарно-сырьевые и промежуточные парки (склады) - противопожарная защита вертикальных резервуаров с легковоспламеняющимися жидкостями, горючими жидкостями, хранящимися без давления;

3) Открытые сливо-наливные железнодорожные эстакады со сжиженным газом и легковоспламеняющимися жидкостями, горючими жидкостями - противопожарная защита цистерн подвижного состава и конструкций эстакады;

4) Открытые сливо-наливные автомобильные эстакады со сжиженным газом и легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ), горючими жидкостями - противопожарная защита автомобильного транспорта и конструкций эстакады;

5) Наружные технологические установки (вне помещений) - противопожарная защита колонных аппаратов, этажерок и транспортных трубопроводов;

6). Внутренние технологические установки - противопожарная защита

производственных и складских помещений, насосных легковоспламеняющихся и горючих жидкостей.

Особую опасность представляют аварии технологического оборудования (нарушение герметичности фланцевых соединений, выход из строя запорной арматуры и др.), переливы цистерн в результате неисправности системы блокировки при которых возможен большой выход горючих жидкостей. Наиболее характерными авариями на эстакадах являются повреждение цистерн с продуктами при взаимном столкновении и обрыве сливоналивных устройств при внезапном возгорании цистерны или группы цистерн, находящихся под сливом-наливом. Причины этих аварий связаны с ошибками, допускаемыми при маневрировании маршрутов и несогласованностью действий обслуживающего персонала при проведении сливо-наливных операций.

Основной причиной возникновения пожаров на эстакадах является воспламенение паров нефтепродукта от посторонних источников зажигания. При этом тепловое излучение приводит к потере несущей способности конструкций, разгерметизации фланцевых соединений трубопроводов и выходу продукта из технологического оборудования, что способствует дальнейшему развитию пожара.

Основными источниками зажигания при проведении сливоналивных операций являются: искры топок и высоко нагретые поверхности тепловозов; искры механических ударов (при открывании и закрывании люков цистерн, присоединении сливных устройств, установке откидных переходных мостиков и галереи к люкам цистерн и пр.); искры трения при торможении цистерн; разряды статического и атмосферного электричества; тепловое проявление электрической энергии при неисправности электрооборудования; нарушения регламента эксплуатации электронагревателей погружного типа.

Характерными путями распространения пожара могут быть сливные коллекторы, поверхность разлитого нефтепродукта, парогазовоздушные смеси.

Пожары часто сопровождаются взрывами железнодорожных цистерн и сливных коллекторов, при которых возможен выброс горящего продукта на большое расстояние и значительное увеличение площади горения. Быстрому развитию пожара способствуют также большое количество нефтепродуктов, находящихся в цистернах, коллекторах и трубопроводах, повышенная замасленность цистерн.

Пожары в резервуарах начинаются с воспламенения и взрыва смеси паров горючей жидкости, результатом является нарушение конструкции крыши или ее полное разрушение. При взрыве в стальных резервуарах со стационарной крышей происходит ее отрыв со сбросом или резервуар может упасть. В резервуаре с понтоном падающая кровля может повредить понтон, затопить или деформировать. Несмотря на осуществление обширного комплекса мер по предотвращению и тушению пожаров проблемы защиты нефтяных резервуаров остаются неразрешенными, исходя из статистики тяжелых пожаров и взрывов.

Способ подачи низкократной пены из пенообразователей общего назначения, серийно выпускаемых промышленностью, на поверхность горючей жидкости, не нашел широкого применения в практике пожаротушения резервуаров из-за значительно большей, по сравнению с пеной средней кратности, интенсивности подачи раствора пенообразователя при тушении и жесткими требованиями к нанесению ее на поверхность горючего (эффект «окунания»).

В настоящее время наиболее подробно изучена огнетушащая способность пен средней кратности, получаемых из эжекционных генераторов типа генераторы пены средней кратности.

Анализ статистики пожаров в резервуарах за последние 10 лет показывает, что существующая система автоматического пожаротушения зачастую не оправдывает возложенной на нее функции - тушения пожара впервые минуты с момента появления пламени. Это объясняется утратой работоспособности системы вследствие взрыва паровоздушной смеси, формирующейся

над поверхностью горючей жидкости в резервуаре, а также из-за большой протяженности линии сухотруба для подачи пенообразующего раствора и наличия сложной системы управления, обеспечивающей подачу раствора к конкретному резервуару, увеличивается время непосредственного воздействия пламени на сетку пеногенератора, которая оплавляется и пеногенератор утрачивает работоспособность. На основе статистического анализа видов загрязнений возникающих при пожарах и тушении пожаров нефтепродуктов приоритетными видами загрязнения являются: аммиак, кислоты, продукты горения древесины, природный газ.

Основные закономерности возникновения и развития пожаров нефтепродуктов в резервуарах представлены в приложении 1.

Противопожарная защита объектов хранения нефтепродуктов 38 НИИ МО РФ представлена в приложении 2.

Анализ ситуации использования привычных средств тушения пожаров, показывает необходимость разработки системы с реальной огнетушащей эффективностью, обладающей и меньшим риском для персонала, задействованного в тушении пожара.

Альтернативным решением по обеспечению пожаротушения является использование «подслойного» способа тушения, основанного на подаче низкократной пены по трубопроводу в основание резервуара непосредственно в горючий слой [11].

## **1.2 Механизмы прекращения горения нефтепродуктов воздушно-механической пеной**

Основываясь на изложенных выше особенностях возникновения и развития пожара на рассматриваемых объектах, в качестве основного средства тушения целесообразно применять воздушно-механическую пену низкой, средней или высокой кратности, в зависимости от конкретных особенностей защищаемого участка. Главным преимуществом применения пены является, одновременно с ее изолирующим воздействием, охлаждение раствором пе-

нообразователя зоны пожара, что обеспечивает надежность тушения, снижение вероятности повторного воспламенения и образования взрывоопасной смеси паров горючего с воздухом.

Для получения низкократной пены рекомендуется использование фторированных пленкообразующих пенообразователей типа AFFF.

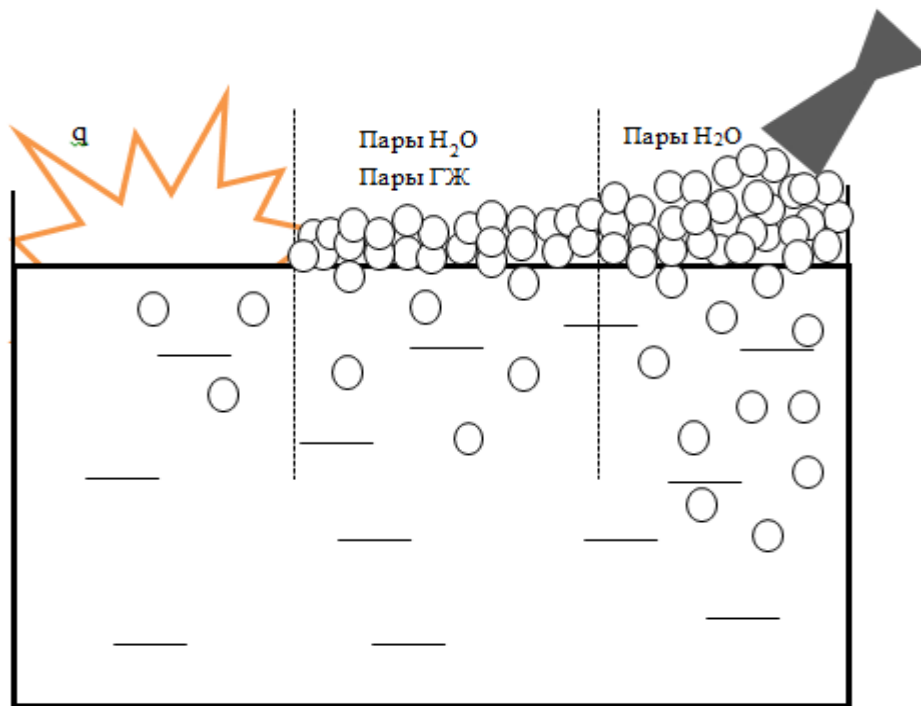
Пена высокой кратности для тушения пожара в насосной или ином ограниченном объеме может подаваться из расчета интенсивности по раствору  $0,05 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  или из расчета нарастания высоты пенного слоя со скоростью  $2 \text{ м}/\text{мин}$ .

Механизм прекращения горения в значительной степени зависит от режима и вида горения, исходного состояния горючего вещества и окружающих факторов. От предполагаемого механизма и способа прекращения процессов горения зависит выбор огнетушащего средства, способ его подачи в зону горения, требуемое его количество, интенсивность подачи и другие факторы, определяющие в конечном итоге эффективность и качество тушения того или иного вида пожаров.

Русским инженер Лоран в 1904 году впервые предложил тушение горючих жидкостей пеной. До 1940-х годов было убеждение, что пена гасит пламя жидкостей, прекращая доступ воздуха к ее поверхности. Л.Л. Богданов в 1938 г. опроверг эту гипотезу и предположил, что тушение происходит вследствие теплоизоляционного действия пены. Пена обладает малой теплопроводностью и не пропускает тепло, необходимое для испарения горячей жидкости. Экспериментально это не было подтверждено [20].

Взаимодействие пены с горючей жидкостью с момента подачи на горящую поверхность до образования сплошного пенного слоя представляет собой физико-химический комплекс (рис. 4). Соотношение скоростей двух противоположно направленных процессов определяет образование локального слоя пены на поверхности горючей жидкости при тушении, с одной стороны, скорость разрушения пены на поверхности горючей жидкости, а с другой - интенсивностью подачи пены. Если интенсивность подачи пены выше

скорости разрушения образуется локальный слой на поверхности, вследствие охлаждения горючей жидкости скорость разрушения пены с течением временем уменьшается, одновременно увеличивая скорость нарастания слоя и его растекание по поверхности горючей жидкости.



1 - участок свободного горения; 2- участок активного воздействия пены на процесс горения; 3- участок, на котором горение прекращено.

**Рисунок 4 - Схема прекращения горения жидкости воздушно-механической пеной**

Если скорость разрушения пены ниже интенсивности ее подачи, образование локального слоя происходит постепенно, а с течением времени, когда температура горючей жидкости снизится настолько, что произойдет превышение процесса подачи пены над ее разрушением. Охлаждение погретого слоя отсеком пены приводит к уменьшению скорости испарения жидкости, вследствие чего уменьшается концентрация горючего в зоне горения. При достижении слоя пены определенной толщины он препятствует поступлению выделяющихся паров горючей жидкости, изолируя пары горючей жидкости от зоны горения.

Слой пены толщиной 5 см уменьшает скорость испарения бензина в 35

раз. Изолирующие свойства пены зависят от структуры и физико-химических свойств, от толщины слоя, температуры на поверхности и от природы горючей жидкости.

Кроме основных факторов, действующих при тушении пеной, существуют дополнительные: разбавление парами воды горючей смеси в зоне горения; охлаждение парами воды зоны горения.

Для обеспечения надежного тушения необходимо создать слой пены, который прекратит поступление паров в зону горения. Изолирующая способность пены зависит от коэффициента динамической вязкости и напряжения сдвига, а так же от кратности пены, ее дисперсности, толщины стенки пузыря, определяющих парогазонепроницаемость пены.

При образовании локального слоя пены на поверхности горючей жидкости, происходит экранизация от лучистого теплового потока пламени части горючей жидкости и охлаждение верхнего прогретого слоя. Это приводит к уменьшению скорости испарения горючей жидкости и, следовательно, к уменьшению концентрации паров горючего в зоне горения, скорости химической реакции и тепловыделения, результатом чего является снижение температуры горения.

К достоинствам пены относится тот факт, что в отличие от ряда других огнетушащих составов для поверхностного тушения она не требует одновременного покрытия всей площади горения. При тушении пену сливают на отдельные участки горящей поверхности. Растекаясь, пена полностью покрывает поверхность горючего, образуя слой определенной толщины. По поверхности холодного нефтепродукта пена движется с постоянной скоростью - 0,34 м/с. При растекании пены по горящему нефтепродукту движение замедляется по мере удаления от места слива и может стать равным нулю. Это связано с тем, что при высокой температуре контактное разрушение пены ускоряется и может наступить момент, когда скорость поступления пены станет равна скорости ее разрушения.

### **1.3 Альтернативные и перспективные способы и методы обеспечения пожарной безопасности резервуаров с нефтепродуктами**

Тушение возможного пожара обеспечивается конструктивными, объемно-планировочными, инженерно-техническими и организационными мероприятиями. К ним относятся:

- устройство пожарных проездов и подъездных путей для пожарной техники, совмещенных с функциональными проездами и подъездами;
- устройство противопожарного водопровода, сухотрубов и резервуаров неприкосновенного запаса воды (противопожарных емкостей);
- размещение на территории объекта пожарной техники, соответствующей условиям тушения пожаров.

Автоматическая противопожарная защита предусматривает использование автоматической системы пенного пожаротушения, которая может быть реализована в виде:

- 1) автоматической системы подслоного пожаротушения (АСПТ);
- 2) автоматической системы пожаротушения резервуаров подачей пены на поверхность горючей жидкости;
- 3) автоматической системы пожаротушения резервуаров подачей пены в слой горючей жидкости и на ее поверхность – комбинированный способ (АСКП);
- 4) автоматической системы пожаротушения высокократной пеной насосных станций нефти и нефтепродуктов.

Система противопожарной защиты предусматривает в своем составе установки пенного тушения с подсистемой охлаждения резервуаров и предусматривающие подключение пожарной техники и противопожарного оборудования, систему пожарной сигнализации и систему автоматического управления пожаротушением.

При проектировании систем противопожарной защиты рекомендуется предусматривать использование сертифицированного противопожарного оборудования и пенообразователей, допущенных к применению в установ-

ленном порядке.

АСПП рекомендуется относить по надежности электроснабжения к токоприемникам 1-й категории согласно “Правилам устройства электроустановок”.

Статистический анализ пожаров на объектах хранения, переработки и транспорта нефти и нефтепродуктов за последние 20 лет показал, что из 200 пожаров:

- более 80% в наземных резервуарах;
- 26% в резервуарах с сырой нефтью;
- 49% в резервуарах с бензином;
- 24% в резервуарах с мазутом, дизельным топливом и керосином.

Одной из главных проблем остаются пожары в насосных по перекачке нефтепродуктов и нефти, а также пожары на железнодорожных и автомобильных эстакадах. В 60% всех случаев пожаров образуются “карманы”, что затрудняет тушение пламени подачей пены в горящий резервуар сверху. Оборудование резервуаров автоматическими установками пожаротушения пеной средней кратности по разным причинам не обеспечили тушение в начальной стадии [1].

Целью теоретического исследования является обоснование значения композиций углеводородных и фторсодержащих поверхностно-активных веществ в обеспечении термической стабилизации пен и самопроизвольного растекания, предотвращающих их загрязнение нефтепродуктом.

В основе разработки пенообразователя лежит отечественное фторсодержащее сырье. В сравнении с зарубежными аналогами, модифицированные варианты «Универсального» пенообразователя и созданный пенообразователь «Подслойный» отвечают уровню известного пенообразователя «Light water». Допустимая интенсивность подачи этих пен не превышает величины  $0,08 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . В настоящее время существует ряд проблем, связанных с тушением пожаров нефтепродуктов в резервуарах, в частности с подачей пены на нижний уровень горючей жидкости. Это связано с тем, что пена сред-

ней кратности при подаче с высоты 16 метров падает на поверхность горящего нефтепродукта, окунается в него, сорбирует его, поглощает нефтепродукт и, всплывая на его поверхность, начинает гореть сама. Одним из способов, позволяющих решить проблему доставки пены на поверхность горючего, является раздвигающийся желоб. Пена под давлением подается на желоб, он, опускаясь до уровня жидкости, доставляет пену на поверхность горючего.

Широкое распространение получили резервуары с плавающей крышей. Для предотвращения испарения резервуары больших объемов (20000 м<sup>3</sup>) оборудуются плавающими крышами. Если в таком резервуаре произойдет пожар, то тушить его следует в кольцевом зазоре (0,5 - 1 м). В случае опускания крыши в горючую жидкость или деформации тушение резервуара осуществляются передвижной техникой. Это малоэффективен способ, чаще защищаются только соседние резервуары. Тушение в пределах кольцевого зазора происходит медленно из-за того, что подаваемая на крышу пена интенсивно разрушается и лишь часть доходит до кольцевого зазора. Решением данной проблемы является крыше оборудование крыши разводкой из мягкого трубопровода, к которому подается раствор пенообразователя по подвижной лестнице. Раствор пенообразователя через разводку на крыше подается в пеногенераторы, и пена попадает непосредственно в кольцевой зазор.

Система подслоного пожаротушения имеет подобную «шведскому рукаву» структуру, но имеет свои особенности. В частности, в системе подслоного пожаротушения отсутствует сам рукав, а пена нагнетается непосредственно в резервуар. Это стало возможным вследствие того, что пенообразователь типа ПО-1, который обязательно смешивается с нефтепродуктом при прохождении через его слой, а начали применяться фторированные пенообразователи типа «Легкая вода». Эта система в нашей стране начинает применяться, как наименее емкая в плане затрат и не требующая сложного оборудования.

Преимущества системы подслоного пожаротушения по сравнению с традиционной:

- позволяет ликвидировать горение нефти в резервуаре, несмотря на разрушение верхнего пояса и наличие закрытых сверху участков;
- эффективность системы тушения не зависит от температуры и времени развития пожара;
- хорошо сочетается с технологией газоулавливания;
- позволяет увеличить эффективный объем резервуара;
- не обязательно применение автоматической системы и протяженной линии трубопроводов для подачи раствора.

Основное отличие сливо-наливных эстакад нефти и нефтепродуктов состоит в применении универсальных гидромониторов низкократной расширенной пены.

Использование комбинированных гидромониторов с насадками позволяет эффективно охлаждать конструкции эстакады и тушить пламя непосредственно на железнодорожных цистернах и нефтепродукта на всей, вероятной площади разлива.

Отпадает необходимость:

- а) в установке на эстакаде традиционно используемых пеногенераторов типа ГПС;
- б) в строительстве насосной станции для приготовления пенообразующего раствора;
- в) в прокладке протяженной линии трубопроводов до и по эстакаде.

Противопожарная защита насосной по перекачке нефти и нефтепродуктов осуществляется с помощью пены высокой кратности, огнетушащая эффективность которой сохраняется, несмотря на возникающие в процессе пожара или взрыва сквозные проемы. Применение высокократной пены дает возможность заполнить объем помещения в течение 10-30 с, что позволяет быстро локализовать пожар и предотвратить возможность повторного загорания. Пеногенератор образует пену кратностью 700-800 без принудительного наддува воздуха от электровентиляторов.

К наиболее опасным объектам следует отнести предприятия и резерву-

ары для хранения нефти и нефтепродуктов в городской черте.

Защиту этих объектов необходимо обеспечить использованием более дорогих, но эффективных средств и способов борьбы с пожарами.

В настоящее время не существует способов и средств ликвидации пожаров на следующих объектах:

- резервуарах с нефтью и бензином (30 000 м<sup>3</sup>);
- при проливе нефти и нефтепродуктов на поверхности;
- резервуарах со смесями бензина со спиртом и чистого спирта (10000 м<sup>3</sup>).

Эта ситуация значительно упрощается с помощью следующих решений:

- принципиально новых подходов в противопожарном обеспечении резервуаров большого размера - создание системы “Самозащита”-“Selfservis” (Подслойное вспенивание, Электрохимическое воздействие);
- состава для предотвращения пролива и кипения нефти при длительном горении - “Депрессант” - “Apres”;
- быстро растворяющихся, невязких жидкостей для получения пены, которые обеспечивают ликвидацию пожаров бензина с добавками спиртов и спиртов в больших резервуарах, а также позволяют подавать пену непосредственно на горящую жидкость - “Быстрая пена” - “Fast foam 2x2x3”;
- вещества для предотвращения испарения и загораний нефтепродуктов при аварийных проливах - “Олеогерметик” - “Oilgermetic”;
- составы для нейтрализации агрессивных органических жидкостей при аварийном разливе - “Экол” - “Ecol”;
- особые водные композиции “Гук” - “Guk-2”, обладающих упругостью формы, что обеспечивает возможность подачи компактных струй воды по вертикали более 100 м и на 40-50 м в вертикальной плоскости [16].

Тушение пожаров в резервуарах обычно проводится с помощью пен различной кратности. Наиболее эффективными являются способы подачи пены в основание резервуара. Защита резервуаров с площадью поверхности

зеркала более 1500 м<sup>2</sup> становится практически неразрешимой из-за сложности обеспечения нормативной интенсивности подачи пены.

Находятся в стадии научной разработки два принципиально новых способа пожаротушения, которые формируют пену внутри резервуара:

1. Электрохимический способ.
2. Способ подслоного пенообразования.

Электрохимический способ основан на использовании постоянного электрического тока, предназначенного для катодной защиты основания резервуара от коррозии. Этот способ может быть использован для противопожарной защиты резервуаров с любым объемом нефти.

В основании резервуара помещены 3 - 4 емкости объемом 5 м<sup>3</sup>, внутри которых расположены металлические пластины-электроды и специальный водно-солевой раствор. Электроды с помощью металлических шин соединены с токопроводящими стойками. Электрический ток переключается на емкости с раствором, в которой за счет электрохимического процесса выделяются высокодисперсные пузыри газа и формируется поток низкократной пены к поверхности горения.

Возможность повторного воспламенения нефти предотвращает высокая термостабильность пены в течение трех-шести часов.

Способ подслоного пенообразования представлен в двух вариантах:

- а) подача внутрь резервуара водного раствора с газообразующим веществом образует пену;
- б) компоненты, хранящиеся в резервуаре, образуют пену.

При взаимодействии водного раствора пропилената с неорганическим катализатором, находящимся в емкости, расположенной на дне резервуара происходит образование пены. Этот высокоинтенсивный способ образования пены, позволяющий в течение минуты потушить пожар в резервуаре с площадью поверхности 2000 м<sup>2</sup>. Этот способ можно реализовать в автономном режиме, в котором все компоненты, необходимые для тушения, хранятся внутри резервуара.

Система «Selfservis» (самозащита) предусматривает содержание состава и устройства в необходимом количестве внутри резервуара. Ликвидация пламени производится с помощью водной эмульсии, без помощи и без использования средств извне, тем самым обеспечивая принцип «Selfservis». Новизна заключается в создании очень высокой скорости подачи состава за короткий промежуток времени. На поверхность нефтепродукта поднимается пеноэмульсия, проникая в самые труднодоступные, закрытые сверху участки поверхности. Применяется для защиты резервуаров различной площади поверхности и с любым типом крыши.

«Fast Foam» - 2х2х3 (быстрая пена) - быстрорастворимый, универсальный, невязкий пенообразователь. Его использование снижает проблемы, связанные с применением вязких, тиксотропных пенообразователей, которые требуют длительное время на приготовление растворов и специальную дозирующую аппаратуру. 2 % «Fast Foam» - 2х2х3 разбавленные в воде до очень низкой концентрации используют для ликвидации пожара легкой нефти, различных спиртов, бензина и др. химических веществ. «Быстрая пена» позволяет прекратить горение жидкости подачей струи непосредственно на горящую поверхность, а не в борт резервуара. Привлекает внимание высокая эффективность пенообразователя при тушении горючих жидкостей, которые смешиваются с водой.

«Apres» (депрессант) – при достижении 80 – 90 °С водный состав, самопроизвольно образующий инертный газ. Предупреждает перелив, кипение нефти и развитие крупномасштабного пожара. Это важно при пожарах нефти на нижнем уровне, когда загорание нефти произошло на очередном технологическом цикле. При этом прогревание нефти вглубь, через небольшой слой нефтепродукта, может вызвать её выброс из-за наличия донного слоя воды. «Apres» подается струей или через трубопровод прямо в слой нефти.

«Oilgermetic» (олеогерметик) позволяют уменьшить масштаб пожара при аварийных разливах нефтепродуктов, транспорте агрессивных органических щелочей, азотпроизводных и других полярных растворителей. При рас-

пылении на большую поверхность происходит самопроизвольное растекание, через несколько секунд на поверхности углеводорода образуется сплошная эластичная пленка, предотвращающая парообразование и препятствующее загоранию даже при воздействии открытого пламени. «Олеогерметики» предотвращают разрастание пожара при аварийных переливах горючих и опасных жидкостей из трубопроводов и при перевозках [1].

Для ограничения масштабов происшествий на объектах переработки нефти, с высотой колонн 50 м и более быстрая ликвидация пожара является обязательным условием. Подача воды на такую высоту сложна из-за рассеивания водной струи. Добавка 2 % состава «Guk-2» (гук) обеспечивает упругие свойства. Раствор «Guk-2» твердеет при встречном давлении и трении струи с воздухом, прилипает к любой поверхности, препятствуя распространению пламени [11].

Единственной возможностью обеспечения противопожарной защиты объектов переработки, транспортировки и хранения нефти и нефтепродуктов является совершенствование и внедрение новейших способов и средств тушения пожаров.

## **ГЛАВА 2. РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО УЩЕРБА ПРИ ТУШЕНИИ ПОЖАРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ**

### **2.1 Механизм влияния пожаров на окружающую среду**

Искусственная среда обитания человека, образуемая строительными системами, является аккумулятором и концентратором огромных количеств пожаровзрывоопасных веществ, материалов и представляют в ряде случаев огромную потенциальную опасность для людей и материальных ценностей.

Несмотря на принимаемые меры предупреждения чрезвычайных ситуации и защиты от них, размеры ущерба от аварии, пожаров, взрывов в настоящее время столь значительны, что вопросы борьбы с этими явлениями приобрели характер не только национальной, но и глобальной проблемы.

Интерес к проблемам обеспечения безопасности людей и окружающей среды, возникшей в последнее десятилетие, неслучайно. Мировая история развития промышленности даёт много примеров реализации различных аварийных ситуаций и пожаров, которые приводили к многочисленным жертвам и крупному материальному ущербу.

В настоящее время по самым скромным оценкам в мире ежегодно в результате катастроф, аварий, пожаров погибает около 2 млн. человек и несколько десятков миллионов получают отравления и травмы.

При этом прямой и косвенный ущерб от аварий, катастроф, пожаров оценивается примерно в 4-5% валового производственного продукта мировой экономики. Только прямой ущерб от пожаров составляет ежегодно 0,25-0,3 ВПП во всех развитых странах [1].

Пожары, как составляющие чрезвычайных ситуаций, приводят к массовому загрязнению окружающей среды, так как не только процесс горения, но и его ликвидация (тушение) вызывают загрязнение биосферы.

Ухудшение качества компонентов природной и техногенной среды происходит за счёт попадания в неё вредных веществ: продуктов горения и пи-

ролиза, горючих материалов и огнетушащих веществ.

Стратегический подход к снижению и предотвращению ущерба от пожаров состоит в усилении противопожарной защиты объектов и совершенствовании средств и способов тушения.

Совместно с аварийно-спасательной службой МЧС РФ пожарные должны производить сбор грунта, огнетушащей воды, других «отходов» пожара, устанавливать заграждения, плотины, обвалования и т. д.

Первым шагом в установлении вредного воздействия пожара, связанного с загрязнением воздуха, является оценка изменения качества атмосферного воздуха в результате выброса продуктов горения и сравнения концентрации этих веществ с нормами ПДК токсичных веществ.

Объекты топливного комплекса относятся к опасным, в экологическом отношении, что обуславливается наличием большого количества токсичных паров и взвесей (диоксид углерода, оксид углерода, сажа и бензапирен). Расчёт ущерба от загрязнения воздуха продуктами горения может быть затруднён в связи с тем, что их состав либо указан неполно, либо данные вообще отсутствуют.

Состояние окружающей среды характеризуется конечным набором параметров, которые могут изменяться под воздействием пожара. Основными параметрами являются:

- общее количество примеси (аэрозольных продуктов горения), попавшее в приземный слой атмосферы в результате пожара;
- концентрация примеси (аэрозольных продуктов горения) в приземном слое атмосферы и на подстилающей поверхности.

Экологически опасные факторы пожара, можно условно разделить на следующие три вида:

- тепловое воздействие;
- воздействие газообразных продуктов горения;
- воздействие дыма и других аэрозольных продуктов горения.

Основными параметрами пожара, определяющие его характер и масшта-

бы его негативного воздействия на окружающую среду:

- геометрические параметры, к ним относятся размеры, площадь и форма пожара, а также скорость его распространения;
- теплофизические параметры, к основным из них относятся температура пожара, общее количество выделяемой теплоты, плотность теплового потока, интенсивность теплового излучения;
- характеристики продуктов горения, к ним относятся общее количество (масса) выбросов, а также количество выбросов в единицу времени, их химический состав, агрегатное состояние, плотность, дисперсность, скорость оседания;
- продолжительность, определяется временем, в течение которого происходит воздействие пожара на окружающую среду.
- Значения параметров пожара определяют:
  - характеристики пожарной нагрузки - количество, состав, теплофизические и химические свойства, агрегатное состояние;
  - природно-климатические условия - направление и скорость ветра, состояние атмосферы, рельеф местности в области пожара;
  - условия газообмена - недостаток окислителя либо полное сгорание, скорость и интенсивность газообмена.

## **2.2 Экологические проблемы, вызванные горением нефтепродуктов**

В 2013 году добыча нефти и газового конденсата в России составила 523 млн. тонн. Минэнерго России в сентябре 2014 года прогнозировало, что добыча в 2014—2016 годах возрастет до 525млн тонн. Первичная переработка нефти составляет 280 млн. тонн. Нефтедобывающие и нефтеперерабатывающие предприятия топливно-энергетического комплекса являются источниками загрязнения атмосферного воздуха, почвенного покрова и водоемов. В 2008 году объем выброса загрязняющих веществ составил 823,653 тыс. т, ос-

новные загрязнители углеводородов (23% от суммарного выброса), сернистого газа (16,6%), окиси углерода (7,3%), окислов азота (2%). В 2008 г, на нефтеперерабатывающих предприятиях произошло 54 аварии, в том числе 4, приведшие к загрязнению окружающей среды, в 2009 – 4, в 2010, 2011 – 5, в 2012-2014 -1.

Состояние технической безопасности и противоаварийной устойчивости топливно-энергетических комплексов не улучшается, увеличивается число аварий, поэтому загрязнению окружающей среды продолжает оставаться высоким. Увеличилось число аварийных разливов нефти на магистральных и внутри промысловых нефтепроводах, при транспортировке нефтепродуктов по железной дороге. Так в 1993 г. в результате столкновений составов в окружающую среду попало 1600 тонн нефтепродуктов [1].

По частоте случаев аварийные разливы нефти и нефтепродуктов в течение многих лет стоят на первом-втором местах среди прочих видов загрязнений окружающей среды. В отрасли сохраняется число крупных пожаров (таблица 1).

Пожары и аварийные разливы нефти и нефтепродуктов должны причинять существенный экологический, социальный и материальный ущерб. Если загрязнение воздуха токсичными веществами в результате пожаров нефти и нефтепродуктов в резервуарах безоговорочно признается опасным, то последствия горения углеводородных топлив на почвах и воде до сих пор дискутируются в кругах специалистов.

**Таблица 1 - Обстановка с пожарами на объектах топливно-энергетического комплекса**

| Объект       | 2010 | 2011 | 2012 | 2013 | 2014 | 2015 |
|--------------|------|------|------|------|------|------|
| Нефтепроводы | 20   | 29   | 22   | 19   | 18   | 12   |
| Газопроводы  | 17   | 28   | 19   | 22   | 15   | 23   |
| Нефтебазы    | 22   | 99   | 112  | 110  | 81   | 106  |

При аварийных разливах поступление нефти и нефтепродуктов в почву приводит к изменению ее свойств: увеличение содержание гетероатомов и углерода, в частности, тяжелых металлов, серы; сокращается содержание

влаги, а так же вызывает нарушение условий протекания окислительно-восстановительных процессов в почвенном биоценозе. Эффект тяжелых фракций нефти и нефтепродуктов проявляется позже, а легких фракций сразу. При высоком уровне загрязнения скорость процесса самоочищения почвы ухудшается, и почвенные микроорганизмы не справляются с загрязнением, что приводит к деградации.

Так как скорость самоочищения при одном и том же первоначальном уровне загрязнения зависит от типов почв и природно-климатических условий, то единого показателя загрязнения почв для всей территории России быть не может. Ориентировочно допустимой концентрацией при загрязнении нефти и нефтепродуктов считается уровень, при котором в данных природных условиях в течение одного года почвы восстанавливают свою продуктивность в верхнем гумусовом горизонте (20-30 см) [5].

В соответствии с отсутствием официально установленных предельно-допустимых концентраций для суммарного содержания нефтепродуктов в почвах принято, что ориентировочно допустимая концентрация нефтепродуктов в почвах составляет  $1000 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ . Для нефти уровень загрязнения  $1000 - 2000 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$  считается низким,  $2\,000 - 3000 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$  — средним, а  $3000 - 5000 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$  — высоким, свыше  $5000 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$  — очень высоким. Задача заключалась в том, чтобы определить, какой уровень загрязнения гумусового слоя почв достигается при разливе в результате аварий и выгорании при пожарах нефти и нефтепродуктов на суглинках и песке в РФ.

В таблице 2 приведено остаточное содержание (в % массы) нефти и нефтепродуктов в почве после испарения или выгорания разлитой горючей жидкостью.

**Таблица 2 - Степень загрязнения почв при разливах и пожарах нефтепродуктов**

| Горючая жидкость            | Количество оставшейся горючей жидкости, % масс. |           |          |           |
|-----------------------------|-------------------------------------------------|-----------|----------|-----------|
|                             | Песок                                           |           | Суглинок |           |
|                             | Горение                                         | Испарение | Горение  | Испарение |
| Бензин АИ-95                | 1                                               | 5,3       | 1        | 8,0       |
| Керосин КО-25               | 5                                               | 68,0      | 5        | 80        |
| Нефть сургутская            | 34                                              | 70        | 50       | 80        |
| Дизтопливо А<br>ГОСТ 305-82 | 68                                              | 90,0      | 76       | 92,6      |

Если содержание оставшегося нефтепродукта, например бензина, в песке составляет 1 % при горении и 5,3 % при испарении, то это значит, что в почве сохранилось  $10000 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$  и  $53000 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$  горючей жидкости, а уровень загрязнения выше ориентировочно допустимой концентрации. Для дизельного топлива он составит при горении  $76000 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$  и  $90000 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$  при испарении, что также выше ориентировочно допустимой концентрации. Таким образом, исходя из ориентировочно допустимой концентрации загрязнения гумусового слоя почв при авариях и пожарах, можно считать высоким и необходимо принимать специальные меры по очистке. Однако ориентировочно допустимая концентрация, характеризующая степень загрязнения почв, не дает представление о том, какие именно химические соединения причиняют вред почвенным экосистемам.

Установление опасного уровня загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами по суммарному количеству явно недостаточно, чтобы судить о токсичности остаточного загрязнения. Хорошо известно, что в нефти и нефтепродуктах присутствуют металлы (Me), полициклические ароматические углеводороды, соединения N, S и др. Их токсичность значительно больше алифатических, нафтеновых углеводородов, содержащихся в нефти и нефтепродуктах [5].

Определение содержания индивидуальных неорганических и органических соединений в почвах дает возможность яснее понять причины, которые

делают на многие годы зоны аварийных разливов непригодными для некоторых форм землепользования.

В таблице 3 показано содержание в нефти металлов и полициклических ароматических углеводородов. Используются данные, полученные американскими специалистами в крупномасштабных экспериментах с применением современных методов анализа.

**Таблица 3 - Содержание металлов и полициклических ароматических углеводородов в нефти и в несгоревшем остатке**

| Загрязнитель | Концентрация, мг·кг <sup>-1</sup> |                     |
|--------------|-----------------------------------|---------------------|
|              | Нефть                             | Несгоревший остаток |
| Cd           | 6,83                              | 8,01                |
| Hg           | 3,00                              | 3,00                |
| Pb           | 5,1                               | 5,1                 |
| Ni           | 2,11                              | 10,03               |
| Co           | 0,94                              | 1,23                |
| Cr           | 0,6                               | 1,91                |
| V            | 2,82                              | 10,88               |
| Zn           | 10,51                             | 18,19               |
| Нафталин     | ~300                              | 20                  |
| Бифенил      | 100                               | -                   |
| Флуорен      | 60                                | 82                  |
| Пирен        | 7                                 | 35                  |
| Бензантрацен | 4                                 | -                   |
| Хризен       | 25                                | -                   |
| БаП          | 44                                | 16,62               |

Из таблицы 3 видно, что количество металлов в нефти меньше, чем в несгоревшем остатке. Несмотря на то, что при горении разлитой жидкости в почве остается 50 % нефти, концентрация металлов сохраняется на том же уровне. Опасное для почвенных экосистем остаточное загрязнение полициклическими ароматическими углеводородами при выгорании разливов, скорее всего, также остается на первоначальном уровне. Это можно объяснить тем, что полициклические ароматические углеводороды имеют большую молекулярную массу, нелетучи и хорошо адсорбируются почвами. Разливы дизельного топлива представляют наибольшую опасность для почв, так как в диз-

топливе содержание серы больше, чем в бензинах и керосинах, любая форма серы в нефтепродуктах оказывает токсическое воздействие на живые организмы.

При горении нефти и нефтепродуктов происходит загрязнение воздуха продуктами горения. В таблице 4 приведен определенный нами в лабораторных экспериментах состав основных продуктов горения нефти и нефтепродуктов при выгорании разлитых горючих жидкостей на подстилающих поверхностях.

**Таблица 4 - Состав токсичных газов при горении 1,5 мм слоя нефтепродуктов на подстилающих поверхностях**

| Вид подстилающей поверхности | Загрязнитель    | Концентрация, % объема |                     |                      |                      |                      |
|------------------------------|-----------------|------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                              |                 | Октан                  | Гептан              | Бензин               | Керосин              | Нефть                |
| Суглинок                     | CO              | $3,5 \cdot 10^{-3}$    | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | $20 \cdot 10^{-3}$   | $7,5 \cdot 10^{-3}$  | $7,5 \cdot 10^{-3}$  |
|                              | NO <sub>2</sub> | $1,5 \cdot 10^{-3}$    | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | $1,3 \cdot 10^{-3}$  | $1,5 \cdot 10^{-3}$  | $2,0 \cdot 10^{-3}$  |
|                              | SO <sub>2</sub> | -                      | -                   | -                    | $0,35 \cdot 10^{-3}$ | $1,5 \cdot 10^{-3}$  |
| Песок                        | CO              | $3,5 \cdot 10^{-3}$    | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | $18 \cdot 10^{-3}$   | $13 \cdot 10^{-3}$   | $7,5 \cdot 10^{-3}$  |
|                              | NO <sub>2</sub> | $1,2 \cdot 10^{-3}$    | $1,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,3 \cdot 10^{-3}$  | $2,0 \cdot 10^{-3}$  | $0,8 \cdot 10^{-3}$  |
|                              | SO <sub>2</sub> | -                      | -                   | -                    | $0,5 \cdot 10^{-3}$  | $2,2 \cdot 10^{-3}$  |
| Вода                         | CO              | $3,5 \cdot 10^{-3}$    | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | $12 \cdot 10^{-3}$   | $7,5 \cdot 10^{-3}$  | $2 \cdot 10^{-3}$    |
|                              | NO <sub>2</sub> | $1,0 \cdot 10^{-3}$    | $1,7 \cdot 10^{-3}$ | $0,75 \cdot 10^{-3}$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$  | $0,75 \cdot 10^{-3}$ |
|                              | SO <sub>2</sub> | -                      | -                   | -                    | $0,3 \cdot 10^{-3}$  | $0,3 \cdot 10^{-3}$  |
| Сталь                        | CO              | $3 \cdot 10^{-3}$      | $4 \cdot 10^{-3}$   | $20 \cdot 10^{-3}$   | $7,5 \cdot 10^{-3}$  | $5 \cdot 10^{-3}$    |
|                              | NO <sub>2</sub> | $1,2 \cdot 10^{-3}$    | $2,0 \cdot 10^{-3}$ | $1,0 \cdot 10^{-3}$  | $1,0 \cdot 10^{-3}$  | $1,5 \cdot 10^{-3}$  |
|                              | SO <sub>2</sub> | -                      | -                   | -                    | $0,3 \cdot 10^{-3}$  | $1,2 \cdot 10^{-3}$  |

При горении нефти и нефтепродуктов в непосредственной близости от очага горения концентрация CO, NO<sub>2</sub> и SO<sub>2</sub> в десятки раз выше санитарно-гигиенических норм. При горении бензина выделяется наибольшее количество оксида углерода. Существенного различия в уровне загрязнения воздуха продуктами горения от вида подстилающей поверхности, на которой сгорают нефтепродукты, не обнаружено, хотя вид подложки оказывает влияние на скорость выгорания нефти и нефтепродуктов.

Сжигание и пожары разлитых нефтепродуктов приводят к серьезному

загрязнению окружающей среды, имеющему последствия природных экосистем.

Например, кислотообразующие окислы ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ), которые выделяются в процессе горения, будут способствовать повреждению растительности при рассеивании выбросов от пожаров.

В продуктах горения нефти и нефтепродуктов кроме  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  присутствует много других соединений. В таблице 6 приведен состав воздуха в радиусе 200-500 м от резервуара с горящей нефти, определенный в экспериментах. Найденные нами концентрации  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  в продуктах горения нефти удовлетворительно согласуются этими данными. Учитывая, что условия выгорания нефти на песке, суглинке, воде и в емкости незначительно влияют на содержание  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  в продуктах горения, примем, что при горении разливов и в резервуарах состав продуктов горения один и тот же [1].

**Таблица 5 - Уровень превышения в воздухе ПДК продуктов горения при выгорании 1,5 мм слоя нефти и нефтепродуктов на подстилающих поверхностях при фоновом уровне загрязнения 3-5 ПДК<sub>СС</sub>**

| Вид подстилающей поверхности | Загрязнитель  | Кратность превышения ПДК <sub>СС</sub> |        |          |           |                   |
|------------------------------|---------------|----------------------------------------|--------|----------|-----------|-------------------|
|                              |               | Октан                                  | Гептан | Бензин Б | Керосин А | Нефть су-грутская |
| Песок                        | $\text{CO}$   | 15                                     | 20     | 75       | 54        | 31                |
|                              | $\text{NO}_2$ | 600                                    | 750    | 750      | 1000      | 400               |
|                              | $\text{SO}_2$ | -                                      | -      | -        | 294       | 1294              |
| Суглинок                     | $\text{CO}$   | 17                                     | 25     | 100      | 31        | 31                |
|                              | $\text{NO}_2$ | 750                                    | 600    | 650      | 750       | 1000              |
|                              | $\text{SO}_2$ | -                                      | -      | -        | 205       | 880               |
| Вода                         | $\text{CO}$   | 15                                     | 95     | 50       | 31        | 8                 |
|                              | $\text{NO}_2$ | 500                                    | 850    | 375      | 600       | 375               |
|                              | $\text{SO}_2$ | -                                      | -      | -        | 176       | 176               |
| Сталь                        | $\text{CO}$   | 12                                     | 17     | 83       | 31        | 20                |
|                              | $\text{NO}_2$ | 600                                    | 1000   | 500      | 500       | 750               |
|                              | $\text{SO}_2$ | -                                      | -      | -        | 17        | 705               |

Другая часть продуктов горения, несмотря на низкую концентрацию в воздухе также опасна. Многие из этих соединений обладают канцерогенным

и мутагенным эффектами (флуорен, фенантрен, антрацен, БаП), а уровень выделения их в воздух при горении нефти больше ПДК<sub>СС</sub>.

В целом в нефти содержится около 5200  $\text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ , полициклические ароматические углеводороды, в том числе БаП - 6  $\text{мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ , а в продуктах горения последнего найдено 0,4-0,6  $\text{мг} \cdot \text{кг}^{-3}$ , что составляет примерно 1000 ПДК<sub>СС</sub>. Таким образом, при оценке опасности загрязнения воздуха желательно как можно более полно определять состав продуктов горения. При этом необходимо учитывать, что изменение концентрации токсикантов в 10 раз при измерениях вполне допустимо, так как связано не только с условиями горения, но и рассеиванием в воздухе и зависит от места отбора проб.

Состав продуктов горения нефтепродуктов изучен не так хорошо, как нефти (табл. 6).

**Таблица 6 - Состав продуктов горения нефти**

| Загрязнитель      | Концентрация                    |                      |                                                   |
|-------------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------------------------|
|                   | $\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$ | т-т                  | ПДК <sub>СС</sub> $\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$ |
| Аэрозоль          | $20,0 \cdot 10^{-3}$            | $0,2 \cdot 10^{-6}$  | 0,05                                              |
| Диоксид углерода  | 1000                            | $1,0 \cdot 10^{-2}$  | 9000                                              |
| Оксид углерода    | 32                              | $10 \cdot 10^3$      | 3                                                 |
| Диоксид серы      | 2,8                             | $31 \cdot 10^3$      | 0,05                                              |
| Диоксид азота     | -                               | -                    | 0,04                                              |
| Цианистый водород | -                               | -                    | 0,01                                              |
| Формальдегид      | $30,0 \cdot 10^{-3}$            | $0,4 \cdot 10^{-6}$  | 0,003                                             |
| Ацетальдегид      | $43,8 \cdot 10^3$               | $0,5 \cdot 10^{-6}$  | 0,01                                              |
| Акролеин          | $23,2 \cdot 10^{-3}$            | $0,2 \cdot 10^{-6}$  | 0,03                                              |
| Ацетон            | $20,0 \cdot 10^{-3}$            | $0, \cdot 10^{-6}$   | 0,35                                              |
| Бензальдегид      | $50,0 \cdot 10^{-3}$            | $0,6 \cdot 10^{-6}$  | 5                                                 |
| Гептан            | $76,0 \cdot 10^{-3}$            | 912,0                | -                                                 |
| Бензол            | $26,0 \cdot 10^{-3}$            | $0,3 \cdot 10^{-6}$  | 0,1                                               |
| Толуол            | $85,0 \cdot 10^{-3}$            | $1,0 \cdot 10^{-6}$  | 0,6                                               |
| Стирол            | $5,0 \cdot 10^{-3}$             | $0,6 \cdot 10^{-7}$  | 0,002                                             |
| Флуорен           | $0,6 \cdot 10^{-3}$             | $7,2 \cdot 10^{-9}$  | $10 \cdot 10^{-6}$                                |
| Фенантрен         | $0,6 \cdot 10^{-3}$             | $7,2 \cdot 10^{-9}$  | $1 \cdot 10^{-6}$                                 |
| Антрацен          | $0,7 \cdot 10^{-3}$             | $8,4 \cdot 10^{-9}$  | $1 \cdot 10^{-6}$                                 |
| Пирен             | $0,8 \cdot 10^{-3}$             | $9,6 \cdot 10^{-9}$  | $1 \cdot 10^{-6}$ (рз-0,03)                       |
| БаП               | $0,6 \cdot 10^{-3}$             | $7,2 \cdot 10^{-9}$  | $1 \cdot 10^{-6}$                                 |
| ПАУ               | $10,0 \cdot 10^{-3}$            | $0,1 \cdot 10^{-6}$  | -                                                 |
| Диоксины          | $0,03 \cdot 10^{-9}$            | $0,4 \cdot 10^{-15}$ | $0,5 \cdot 10^{-9}$                               |
| Дибензофураны     | $0,06 \cdot 10^{-9}$            | $0,7 \cdot 10^{-15}$ | $0,5 \cdot 10^{-9}$                               |
| Пятиокись ванадия | -                               | $4,64 \cdot 10^5$    | 0,002                                             |

В таблице 7 приведен состав выбросов при горении бензина и керосина в сравнении с нефтью. Отбор проб произведен непосредственно под очагом горения. Из данных видно, что загрязнение воздуха при горении бензина менее опасно, чем дизтоплива. При пожарах в воздух поступает меньшее количество токсичных веществ, чем при испарении разлитых горючих жидкостей, однако горение вызывает более опасное загрязнение атмосферного воздуха, так как ПДК<sub>СС</sub> паров горючих жидкостей в несколько раз больше, чем продуктов горения. Например, ПДК<sub>СС</sub> бензина равна  $1,5 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ , а углеводородов  $\text{C}_1\text{-C}_{10}$  –  $300 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ , в то время как ПДК<sub>СС</sub> бензола, образующегося при горении, –  $0,1 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ , стирола –  $0,002 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$  и т.д.

**Таблица 7 - Состав продуктов горения нефти и нефтепродуктов**

| Загрязнитель                                        | Концентрация, т/т    |                      |                      |
|-----------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                                     | Нефть                | Дизтопливо           | Бензин               |
| Диоксид углерода                                    | 1,00                 | 1,00                 | 1,00                 |
| Оксид углерода                                      | $8,40 \cdot 10^{-2}$ | $7,06 \cdot 10^{-3}$ | $3,11 \cdot 10^{-1}$ |
| Оксиды азота (по $\text{NO}_2$ )                    | $6,90 \cdot 10^{-3}$ | $2,61 \cdot 10^{-2}$ | $1,50 \cdot 10^{-2}$ |
| Оксиды серы (по $\text{SO}_2$ )                     | $2,78 \cdot 10^{-2}$ | $0,68 \cdot 10^{-3}$ | $2,00 \cdot 10^{-2}$ |
| Сероводород                                         | $1,00 \cdot 10^{-3}$ | $1,00 \cdot 10^{-3}$ | $1,00 \cdot 10^{-3}$ |
| Цианистый водород                                   | $1,00 \cdot 10^{-3}$ | $1,00 \cdot 10^{-3}$ | $1,00 \cdot 10^{-3}$ |
| Сажа                                                | $1,70 \cdot 10^{-1}$ | $1,29 \cdot 10^{-2}$ | $1,47 \cdot 10^{-3}$ |
| Диоксид кремния                                     | $1,00 \cdot 10^{-6}$ | $1,00 \cdot 10^{-6}$ | $1,00 \cdot 10^{-6}$ |
| Формальдегид (по $\text{HCHO}$ )                    | $1,00 \cdot 10^{-3}$ | $1,18 \cdot 10^{-3}$ | $5,33 \cdot 10^{-4}$ |
| Органические кислоты (по $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) | $1,50 \cdot 10^{-2}$ | $2,65 \cdot 10^{-3}$ | $5,33 \cdot 10^{-4}$ |
| ПАУ и БаП                                           | $7,80 \cdot 10^{-8}$ | $6,90 \cdot 10^{-8}$ | $6,10 \cdot 10^{-8}$ |
| Пятиокись ванадия                                   | $4,64 \cdot 10^{-4}$ | $2,30 \cdot 10^{-5}$ | $1,00 \cdot 10^{-6}$ |

Таким образом, разливы и пожары нефти и нефтепродуктов причиняют ущерб окружающей среде за счет загрязнения приземного слоя атмосферы продуктами горения или испарения горючих углеводородных топлив. Почвенный слой также остается загрязненным как в случае естественного самоочищения за счет испарения разлитой жидкости, так и в случае горения разлива. В последнем случае степень нарушения качества окружающей среды

на наш взгляд больше, так как в атмосферу попадают более токсичные вещества, а почвы подвергаются не только воздействию химических веществ, но и термическому. Потеря плодородия верхнего слоя почв происходит за счет изменения механического, химического и биологического состава. Наибольший урон причиняют разливы и пожары тяжелых углеводородных топлив. Масштаб опасности аварий и пожаров, связанных с выбросами и разливами нефти и нефтепродуктов, станет ясным, если учесть частоту этих опасных событий.

С этой целью использованы статистические данные, приводимые в «Государственных докладах о состоянии окружающей природной среды в РФ», сборниках «Пожары и пожарная безопасность» и др. Так как по разным причинам в источниках информации имеются расхождения, нами использованы средние показатели. Найдено, что на внутри промысловых и магистральных нефтепроводах в среднем происходит около 50 тыс. аварийных разливов нефти и 20 пожаров в год. Так как при одной среднестатистической аварии в ОС поступает 600 т нефти, то общая масса нефти, попавшей на почву и воду, составит 30 млн. т в год, из них 12 тыс. сгорит во время пожаров [1].

В то же время пожары нефти и нефтепродуктов за счет загрязнения атмосферного воздуха могут привести к серьезному ухудшению экологической обстановки в городах и населенных пунктах. Один пожар на РВС- 2000 вызовет поступление в атмосферный воздух тысячи тонн токсичных веществ.

Несмотря на большую частоту аварий на железнодорожном, авто- и трубопроводном транспорте, а также на РВС возможность ликвидации загрязнения участков суши и водоемов путем сжигания должна каждый раз рассматриваться отдельно с учетом метеоусловий и экологической значимости территории.

Общая масса выбросов загрязняющих веществ в атмосферу паров горючих жидкостей и продуктов горения - 6 млн. т/год составляет около 50% от штатных выбросов объектов топливно-энергетического комплекса - 12

млн. т/год.

### **2.3 Экологические аспекты тушения нефтепродуктов**

На сегодняшний день пена является основным огнетушащим средством при ликвидации горения нефтепродуктов. С помощью пены тушат резервуары с нефтепродуктами, пожары в трюмах, ангарах, кабельных тоннелях и т.д. Пену используют при аварийных проливах и пожарах токсичных веществ.

Достоинством пены является сокращение времени тушения и уменьшение расхода воды.

Стойкость к тепловым и механическим воздействиям являются основными показателями качества пены. Необходимые требования к реологическим свойствам пены обеспечиваются подбором пенообразователей на основе поверхностно-активных веществ.

В процессе тушения пена разрушается, пенообразователи попадают в грунт и водоемы. Известны случаи, когда применение пен для тушения пожаров привело к локальным экологическим катастрофам. В Германии в 1987 году тушение пожара пеной привело к загрязнению реки Фуртбах, вследствие чего произошла гибель растений и рыбы. Таким образом, не все пенообразователи являются безопасными для окружающей среды.

Качество пен, воздействующих на окружающую среду, определяется природой пенообразователя – поверхностно-активного вещества.

#### **2.3.1 Степень опасности поверхностно-активных веществ для экологических систем суши и водных объектов.**

Поверхностно-активными называют вещества дифильного характера, способные адсорбироваться на поверхности раздела фаз. Способность поверхностно-активных веществ образовывать пены определяется тем, что молекулы имеют гидрофобную и гидрофильную составляющие, причем к поверхности раздела фаз обращена гидрофобная составляющая.

Все поверхностно-активные вещества, используемые для получения

пен, делятся на группы в зависимости от заряда ионизированной в водных растворах гидрофильной части: анионоактивные, катионоактивные, амфолитные, неионогенные.

Анионоактивными поверхностно-активными веществами являются щелочные соли жирных кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты щелочных металлов, некоторые перфтор- производные кислот. На их основе с добавлением различных веществ были получены пенообразователи: НП-1, НП-2, ПО-1, ПО-3, ПО-6К, Сампо, ПО-3 АИ Ива, ПО-ЗНП, ПО-6НП.

Катионоактивными поверхностно-активными веществами являются соли аминов, четвертичные аммониевые основания, алкилпиридиновые соединения. Все они биологически жесткие соединения (ТЭАС, ПО-6ТС). Неионогенные ПАВ - оксиэтилированные жидкие спирты и кислоты, оксиэтилированные фенолы, амины, амиды. Эти поверхностно-активные вещества содержатся в пенообразователях ПО-7 и ПО-10.

Амфолитные поверхностно-активные вещества - карбоксибетаины, сульфобетаины, аминокарбоновые кислоты и их соли. У амфолитных поверхностно-активных веществ гидрофильная часть может быть как катионом, так и анионом. Они, как правило, устойчивы в растворах минеральных кислот и щелочей и в присутствии солей жесткости. Используются в парфюмерной и косметической промышленности как добавки в моющие средства. Как правило, умеренно токсичны.

Пенообразователи, используемые для тушения пожаров, подразделяют I на протеиновые (белковые) - Р, фторпротеиновые - F, синтетические вещества - А. Протеиновые пенообразователи изготавливаются из роговой муки, костей, перьев, крови и т.п. Они содержат также неорганические соли и стабилизаторы. Пены на основе протеиновых поверхностно-активных веществ не отличаются стойкостью к высоким температурам, обладают слабым коррозионным действием.

Перфторированные поверхностно-активные вещества - очень устойчивые соединения, поэтому пенообразователи на их основе также очень стой-

кие. Срок годности таких пенообразователей - до 20 лет. Фторированные пенообразователи типа "легкой воды" содержат сополимеры окиси этилена, а также сульфамидные алифатические кислоты и радикалы, которые представляют собой перфторуглероды.

Фторпротеиновые поверхностно-активные вещества содержат продукты разложения протеинов и фторированные добавки, улучшающие растекаемость и стойкость пен против огня.

Синтетические углеводородные пенообразователи приготавливают из высших алифатических спиртов и окиси этилена. Они содержат стабилизаторы, органические растворители и ингибиторы коррозии. К недостаткам синтетических углеводородных поверхностно-активных веществ относят вредное действие на флору и фауну в высоких концентрациях.

Деление пенообразователей на перечисленные группы несколько не входит в противоречие с предложенной ранее систематизацией поверхностно-активных веществ. Так, протеиновые и некоторые фторпротеиновые ПАВ можно отнести к катионоактивным (КПАВ), а производные фторкарбоновых и фторсульфоновых кислот - к анионоактивным (АПАВ).

Перфторированные поверхностно-активные вещества содержат гетероатомы в гидрофобной части. На поверхности горящих жидкостей они образуют паронепроницаемую пленку, которая предохраняет пену от разрушения и облегчает тушение. Синтетические поверхностно-активные вещества - водные растворы оксиэтилированных высших спиртов можно отнести к НПАВ [1]. В разное время в нашей стране выпускали пенообразователи на основе различных типов ПАВ: ПО-6К, ПО-ЗАИ, ПО-ЗНП, ПО-6НП, ПО-6ТС, ТЭАС, "Универсальный", "Морской", "Форэтол" и др. Наибольшее распространение получили анионоактивные поверхностно-активные вещества (алкилсульфонаты, алкиларил-сульфаты) и фторированные составы. Как правило, в состав пенообразователей входят различные добавки, улучшающие их эксплуатационные характеристики. Для стабилизации используют высшие спирты, соединения меди, полисилаксаны и др. Для снижения замерзания в

пенообразователи добавляют антифризы (гликоли, мочевины, минеральные соли).

В других странах выпускаются пенообразователи на основе различных классов поверхностно-активных веществ: алкилсульфаты, сульфаты оксиэтилированных алкилфенолов, алкилсульфонаты, белковые (протеиновые), фторированные белковые, кремнийорганические.

В 1993-1994 гг. годовое потребление пенообразователей пожарной охраной РФ составляло около 40-50 тыс. т [1].

Рассмотрим причины опасных воздействий поверхностно-активных веществ на окружающую среду при тушении пожаров, чтобы произвести оценку того, какие поверхностно-активные вещества можно использовать в качестве пенообразователей с позиций их экологической безопасности.

В водоемы, грунтовые воды и на почву попадают поверхностно-активные вещества, входящие в состав пенообразователей. Поверхностно-активные вещества, воздействуя на воду: уменьшают прозрачность, понижают концентрацию кислорода, проявляют вяжущий вкус, увеличивают способность к пенообразованию, угнетают рост микроорганизмов. Однако поверхностно-активные вещества оказывают токсическое действие и на наземные экосистемы.

Чем дольше поверхностно-активные вещества находятся в водоемах, тем серьезней последствия. Водная среда тоже способна к самоочищению. Под самоочищением понимают совокупность физических, биологических и химических процессов, направленных на снижение содержания загрязняющих веществ до уровня, не представляющего угрозы для существования водных экосистем. Процессы самоочищения водоемов происходят за счет разбавления, перемешивания, испарения, сорбции взвешенными частицами и донными отложениями, бионакопления, микробиологических превращений и химических превращений гидролизом, окислением, фотолизом. Растворимость ПАВ играет существенную роль в самоочищении водоемов: чем выше растворимость, тем эффективнее их разложение.

Из всех рассмотренных поверхностно-активных веществ сульфаты, сульфонаты (АПАВ) лучше других растворимы в воде. Они гидролизуются с образованием неорганической соли и углеводорода, который в дальнейшем подвергается микробиологическому разложению.

В условиях средних широт поверхностно-активные вещества на основе нормальных алканов разлагаются на 60-90 % за 3 недели, а поверхностно-активные вещества на основе разветвленных и циклоалканов - на 40 %. Следовательно, пенообразователи на основе первичных натрийалкилсульфатов (ПО-6К) разлагаются значительно эффективнее, чем вторичные натрийалкилсульфаты (ПО-3АИ) и алкилбензосульфаты.

Неионогенные поверхностно-активные вещества (оксиэтилированные спирты), служащие основой пенообразователей типа ПО-7, ПО-10, плохо растворимы в воде, так как гидроксильная группа обладает меньшей гидрофильной способностью, чем сульфогруппы. Биоразлагаемость этих веществ хуже, чем сульфатов. По некоторым данным у разветвленных оксилэтилированных алкилфенолов биоразлагаемость не превышает 10 %, а у линейных оксилэтилированных алкилфенолов степень биохимического разрушения составляет 60-70%.

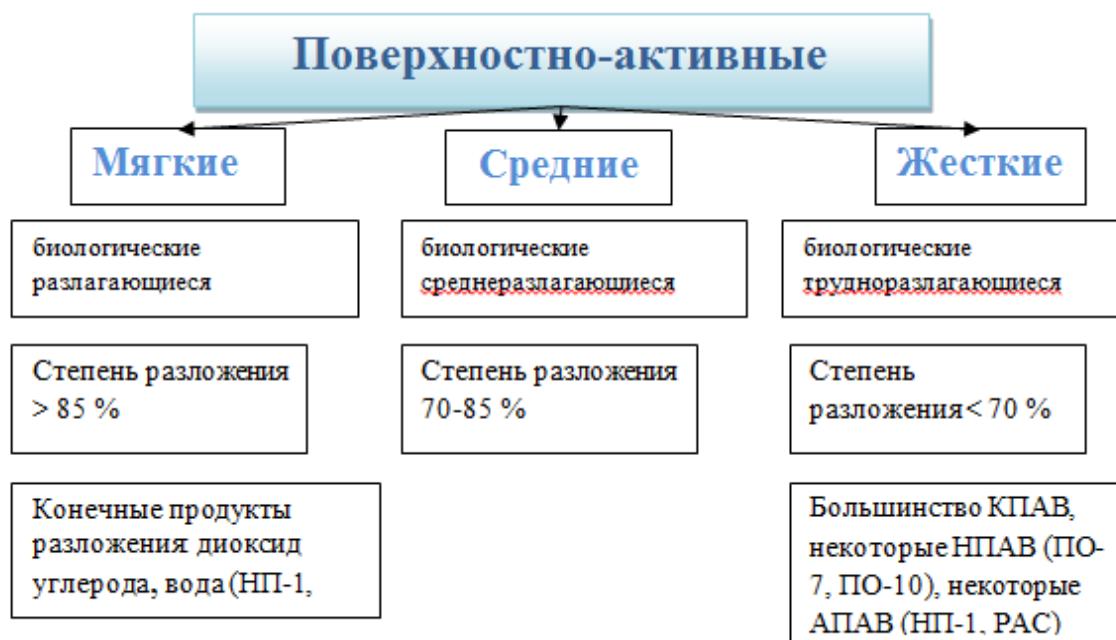
Катионоактивные поверхностно-активные вещества и пенообразователи на их основе, хотя и растворимы в воде, но устойчивы к окислению. Кроме того, содержание азота в органической части молекулы делает эти соединения токсичными для микроорганизмов. Вместе с тем амины, являющиеся донорами водородных ионов, способны окисляться с участием водородсодержащих в качестве катализаторов. Фторпротеиновые пенообразователи способны разлагаться фотоллизом, но этот процесс идет медленно.

Основным видом самоочищения водоемов от поверхностно-активных веществ является микробиологическое и химическое разложение. Оптимальная температура протекания процессов биоразложения составляет 25-30 °С. Биохимическим путем поверхностно-активные вещества окисляются с различной скоростью. Так, если в гидрофобной части молекулы поверхностно-

активных веществ содержатся ароматические ядра, то скорость их окисления в 1,5-2 раза ниже, чем у вторичных алифатических сульфатов и олефинсульфатов. Поверхностно-активные вещества, не содержащие бензольных ядер, при окислении образуют неорганические соединения (воду, диоксид углерода, сульфат натрия). Еще более безопасны сульфаты оксиэтилированных спиртов и сульфаты первичных спиртов – неионогенные поверхностно-активные вещества (НПАВ). Скорость их биохимического окисления велика, биоокисляемость составляет 100 %. Кроме того, эти соединения нечувствительны к солям жесткости воды.

Поверхностно-активные вещества, используемые для получения пены делят на три группы в зависимости от биологической разлагаемости (рис. 5).

Вода для хозяйственно-бытовых нужд должна иметь следующие характеристики: содержание растворенного кислорода не менее  $4 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$  в любой период года до 12 ч дня, а биохимическая потребность в кислороде ( $\text{БПК}_{\text{полн}}$ ) -  $3 \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$  (при  $20^\circ \text{C}$ ). Этими критериями следует руководствоваться при оценке степени загрязнения вод после тушения пожаров.



**Рисунок 5 - Классификация поверхностно-активных веществ по степени биологической разлагаемости**

Приведенные данные регламентированы "Правилами охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами" № 372-61 Минздрава СССР. По способности к биологическому разрушению в зависимости от присутствующих функциональных групп ПАВ располагаются следующим образом:  $\text{CH}_2\text{OH} < \text{CHOH} < \text{COOH} < \text{NH}_2 < \text{ONHCOOH} < \text{SO}_3\text{H}$ .

Превращения, происходящие в микроорганизмах при биохимической очистке воды, сопровождаются острым токсическим, тератогенным и генетическим воздействиями на водные экосистемы.

Для оценки токсического действия поверхностно-активных веществ на водные объекты можно применять методы биотестирования с использованием стандартных тест-организмов, которые служат интегральной характеристикой загрязнения водоема, мерой биологического воздействия. Различают острую и хроническую токсичность. Отношение концентраций вещества, вызывающих острую и хроническую токсичность, лежит в интервале 10-100. Анионные поверхностно-активные вещества оказывают неблагоприятное действие на водные экосистемы при концентрациях  $0,003-4000 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  за период действия от 30 мин до 21 дня. Алкилбензосульффонаты токсичны при концентрациях  $1,4-116 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ . Катионеактивные поверхностно-активные вещества оказывают вредное влияние на экосистемы при концентрациях  $0,1-10 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ , а неионогенные поверхностно-активные вещества -  $0,003-17 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$  [1].

Имеются сведения, что поверхностно-активные вещества на основе сульфанола оказывают ингибирующее действие на рост растений. Поверхностно-активные вещества, безусловно, наносят вред окружающей среде. С другой стороны, тушение с применением пены уменьшает загрязнение воздушной среды токсичными и вредными продуктами горения. Использование в будущем только биологически мягких пен позволит шире применять их в пожаротушении для уменьшения воздействия пожаров на окружающую среду. Поверхностно-активные вещества оказывают воздействие не только на

водные экосистемы, но и на человека.



**Рисунок 6 - Оценка токсического воздействия поверхностно-активных веществ**

Экологические характеристики поверхностно-активных веществ представлены в таблице 8. Поверхностно-активные вещества не накапливаются в организме. Для катионоактивных поверхностно-активных веществ (КПАВ) - четвертичных аммониевых оснований – ЛД<sub>50</sub> составляет 0,05-0,5 г · кг<sup>-1</sup>, для типичных анионоактивных поверхностно-активных веществ (АПАВ) - сульфатов и сульфонатов - 2-8 г · кг<sup>-1</sup>, для неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) - 5-50 г · кг<sup>-1</sup>. Те поверхностно-активные вещества, которые содержат ароматическое кольцо в гидрофобной части молекулы, токсичнее, чем содержащие алкилы.

При действии на кожу поверхностно-активных веществ, содержащие алкильные радикалы C<sub>14</sub> – C<sub>18</sub>, являются слабыми раздражителями, а более низкие гомологи обладают более сильным раздражающим действием. Катионоактивные поверхностно-активные вещества обладают более сильным раздражающим действием, чем анионоактивные и неионогенные вещества. Одна из причин, вызывающих дерматиты, связана с обезжириванием кожи и дубящим действием. По аналогии с действием мыла при попадании на

глаза поверхностно-активные вещества повреждают слизистую оболочку глаз.

**Таблица 8 - Некоторые экологические характеристики поверхностно-активных веществ и пенообразователей**

| Пенообразова-<br>тель, ПАВ   | Класс опас-<br>ности | ЛД <sub>50</sub> ,<br>г/кг <sup>-1</sup> | ПДК,<br>мг/л <sup>-1</sup>      | Химическая и биохими-<br>ческая разлагаемость |
|------------------------------|----------------------|------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|
| ПО-3А                        | 3                    | 3                                        | -                               | -                                             |
| ПО-6К                        | 3                    | 1,5                                      | 0,5                             | Жесткий                                       |
| ПО-1                         | 4                    | 7                                        | -                               | Токсичен                                      |
| ПО-1Д                        | -                    | 4                                        | -                               | -                                             |
| Сульфонол НП-3               | -                    | 2                                        | -                               | Токсичен                                      |
| ПО-3АИ                       | 3                    | 3,75                                     | 0,5                             | Мягкий                                        |
| ПО-3НП                       | 4                    | 5,3                                      | 0,5                             | Мягкий                                        |
| ТЭАС                         | 4                    | 7                                        | 0,5                             | Мягкий                                        |
| ПО-6ТС                       | 4                    | 6,8                                      | 0,5                             | Мягкий                                        |
| ПО-6НП                       | 4                    | 8,9                                      | 0,5                             | Мягкий                                        |
| Морской                      | 4                    | 6,9                                      | 0,5                             | Мягкий                                        |
| Форэтол                      | 4                    | 15,06                                    | -                               | Жесткий                                       |
| Универсальный                | 4                    | -                                        | -                               | Жесткий                                       |
| Легкая вода                  | 4                    | 96                                       | БПК <sub>20</sub> ,<br>0,75 г/г | Мягкий                                        |
| Первичные ал-<br>килсульфаты |                      | 2                                        |                                 | -                                             |
| Сульфонаты                   | -                    | 3                                        | -                               | -                                             |
| Хлористый<br>сульфонол       | “                    | 3                                        | “                               | -                                             |
| Синтанол Д-3С                | -                    | 3                                        | -                               | -                                             |

При всех воздействиях на человека катионоактивные поверхностно-активные вещества оказались самыми опасными, неионогенные - наиболее безвредны, а анионоактивные - занимают промежуточное положение. Действие поверхностно-активных веществ на человека оказывается заметным при постоянном контакте с концентрированными поверхностно-активными веществами и пенообразователями. К сожалению, токсичность поверхност-

но-активных веществ исследована мало, потому что в опытах на животных они оказались сравнительно малотоксичны. Однако последние результаты свидетельствуют о том, что многие поверхностно-активные вещества оказывают холеестириногенное действие, приводят к изменению слизистой верхних дыхательных путей за счет нарушения влагоудерживаемости. Большой токсичностью обладают сульфенол НП-3, ПО-1, ДС-ПАС, ПО-2, а ПДК ПО-6К составляет  $50 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ . 3-6%-ный раствор «легкой воды» безвреден для живых организмов и человека. Неионогенные поверхностно-активные вещества - оксиэтилированные жирные спирты малотоксичны - не оказывают кожно-раздражающего действия. Анионоактивные поверхностно-активные вещества оказывают мембранное повреждение вследствие изменения проницаемости тканей в организме. Во избежание вредного воздействия пенообразователей и поверхностно-активных веществ необходимо использовать защитную одежду, после работы тщательно мыть руки и тело [1].

При использовании пен целесообразно учитывать, что после разрушения огнетушащей пены водный поток попадает в грунтовые воды, почву и водоемы. Для снижения опасности последствий попадания поверхностно-активных веществ в окружающую среду следует использовать безвредные пенообразователи и сократить расход пены. Для уменьшения опасных последствий попадания поверхностно-активных веществ в окружающую среду следует использовать менее вредные пенообразователи и сокращать расход пены на тушение. Для сбора пен целесообразно устраивать обвалование, а также использовать синтетические поглотители поверхностно-активных веществ в сточных водах пожаров. Полезно использовать практику ФРГ и отказаться от учений с использованием поверхностно-активных веществ вблизи мест забора воды, в зонах водохранилищ, а также от использования пены для тушения пожаров у очистных сооружений. Но наиболее эффективным способом защиты окружающей среды от действия поверхностно-активных веществ можно считать применение пенообразователей на основе безвредных биологически разлагаемых поверхностно-активных веществ. Использование при-

родных продуктов в качестве пенообразователей позволяет сохранить природную среду от загрязнения. К таким веществам относятся сапонины, пектины, получаемые из отходов плодов и фруктов, производные целлюлозы, лецитин, глюкозиды. В ФРГ предложен пенообразователь на основе глюкозидов, сахаридов и высших спиртов. Он имеет в 1%-ном водном растворе рН, равный 8,3, и экологически почти безвреден: за 28 суток разлагается на 95 %. Рыбы перенесли пребывание в 0,79%-ном водном растворе этого поверхностно-активного вещества в течение двух суток, а на травяном покрове повреждения отсутствовали в течение 6 недель наблюдений.

В 1995 г. экологическая комиссия МВД РФ приняла решение о замене к 1998 г. биологически жестких пенообразователей на биоразлагаемые, мягкие. С этой целью на базе Новочеркасского завода синтетических продуктов, выпускающего стиральный порошок «Прогресс» (на основе вторичных алкилсульфатов), предложено готовить для пожарной охраны пенообразователь ПО-ЗАИ. Предлагается заменить ПО-6К на новый биологически разлагаемый ПО-ЗНП. Сырьем для его производства служат а - олефины, содержащие 40 % углеводов  $C_{10}-C_{14}$ .

Может возникнуть вопрос, почему поверхностно-активные вещества, используемые при тушении пожаров пеной, беспокоят специалистов более чем использование поверхностно-активных веществ в коммунальном хозяйстве, где масштабы потребления поверхностно-активных веществ гораздо больше. Причина в том, что хозяйственно-коммунальные воды подвергаются очистке перед сбросом в естественные водоемы. При пожарах же осуществить такие меры удается далеко не всегда. И хотя известно, что пенные составы нарушают фильтрующие свойства почв, ухудшают качество питьевой воды, используемой для хозяйственных целей, губят рыбу, планктон и т.д., применение пен, во многих случаях необходимо. пеной тушат, большинство пожаров в нефтяной и нефтехимической промышленности. Ее используют для покрытия вытекающих и испаряющихся ядовитых жидкостей при авариях и пожарах, так как слой пены препятствует распространению токсичных

паров в окружающую среду. С этой целью используют фторпротеиновые и протеиновые пены на основе ОП-7, ОП-Ю. Алкилсульфонатные пены оказываются более стойкими при тушении агрессивных жидкостей [1].

Во всех случаях при использовании пенообразователей и опасности загрязнения ими окружающей среды необходимо принять все меры, чтобы очистить водные растворы, попадающие в канализацию.

## **2.4 Моделирование экологической ситуации при возникновении пожара на резервуаре с нефтепродуктами**

### **2.4.1 Блок-схема возникновения и развития аварии на РВС 2000 с переходом на пожар**

Рассмотрены следующие уровни развития аварийных ситуаций:

- Первый уровень «А» характеризуется воздействием и развитием аварийной ситуации с переходом в пожар на одном резервуаре или пожар разлива нефтепродукта в пределах обвалования, в котором расположен один резервуар.
- Второй уровень «Б» характеризуется развитием пожара с выходом за пределы обвалования и возможным продолжением его на территории в пределах зданий и сооружений, находящихся на территории хранения горючесмазочных материалов.
- Третий уровень «В» характеризуется развитием пожара с возможным переходом на смежные технологические объекты, здания и сооружения, а также поражением опасными факторами пожара персонала предприятия и населения близлежащих районов.

На всех уровнях в той или иной стадии развития аварийной ситуации предполагается появление источника зажигания, возникновения пожара и взрыва нефтепродуктов и рассматриваются наиболее неблагоприятные последствия аварии.

### **Вариант № 1.**

При образовании взрывоопасной концентрации снаружи резервуара вследствие «больших и малых дыханий» резервуаров через клапаны (событие А. 1.1) и появлении источника зажигания возникает пожар на дыхательных клапанах (событие А.6.1). При этом в зависимости от величины концентрации паровоздушной среды внутри резервуара возможно:

- Вариант 1.1 - устойчивое факельное горение (событие А.6.1);
- Вариант 1.2 - взрыв, паровоздушной среды в резервуаре (событие А.6.2).
- Вариант 1.1.1. - переход пожара из устойчивого факельного горения (событие А.6.1) в горение на поверхности жидкой фазы (событие А.7.1).
- Вариант 1.2.1. - взрыв резервуара (событие А.6.2), как правило, приводит к разрушению крыши резервуара, с последующим пожаром резервуара (событие А.7.1).-
- Вариант 1.2.1.1. - не исключается возможность, что взрыв паровоздушной фазы в резервуаре (событие А.6.2) или затяжной пожар резервуара (событие А.7.1) может привести к разрушению резервуара (событие А.7.2) с последующим образованием горячей гидродинамической волны (событие А.8.1). В дальнейшем развитие аварии переходит на 2 уровень (Б).

### **Вариант № 2.**

Развитие пожара, которое начинается с события А. 1.2, как правило, приводит к наиболее часто встречающемуся на практике варианту «пожар резервуара» (вариант 2.1) или к разрушению резервуара при взрыве (событие А.7.2) - вариант 2.2. Характер дальнейшего развития пожара может быть аналогичен варианту 1.2, начиная с событий А.7.2.

### **Вариант № 3.**

В результате нарушения технологического режима или неисправности контрольно-измерительных приборов возможен неконтролируемый выход продукта из резервуара. Происходит разлив продукта (событие А.3.1).

В зависимости от температуры вспышки и количества разлившегося

продукта, структуры почвы, можно ожидать следующие варианты развития аварийной ситуации:

- Вариант 3.1. - загазованность территории (событие А.4.1) и взрыв паровоздушной фазы (событие А.5.1).
  - Вариант 3.2. - пожар разлива продукта (событие А.5.2). При взрыве газозавоздушной фазы пожар может сразу перейти на уровень «Б». При этом в зависимости от массы участвующих во взрыве паров, то есть от непосредственного воздействия тепловой и ударной энергии взрыва можно ожидать:
    - Вариант 3.1.1. - пожары соседних зданий и сооружений (событие Б.4.1);
- Пожар жидкой фазы (вариант 3.2) при разливе приводит к быстрому нагреву оборудования и конструкций резервуара (событие А.5.1), ограничивающих паровую фазу, до и выше температуры самовоспламенения паров углеводородов.

В анализируемом резервуаре возможны следующие варианты развития пожара:

- Вариант 3.2.1. - пожар на дыхательных клапанах (событие А.6.1).
- Вариант 3.2.2. - взрыв паровоздушной фазы в резервуаре (событие А.5.2).
- Вариант 3.2.3. - перегрев поверхностного слоя нефтепродукта в горящем резервуаре приводит к интенсивному росту давления газозавоздушной фазы и их последующему механическому разрушению (событие А.7.2).

Дальнейшее развитие пожара возможно по варианту 1.2.1.1.

#### **Вариант № 4.**

При частичном разрушении резервуара (событие А.2.1) развитие пожара (вариант 4.1) может пойти по варианту 3.3, начиная с события А.3.1.

При полном разрушении резервуара (событие А.2.2) в зависимости от уровня разлива и структуры почвы возможны следующие варианты развития пожара:

- Вариант 4.1. - разлив продукта в пределах обвалования.
- Вариант 4.2. - образование гидродинамической волны (событие А. 8.2)

с последующим развитием событий, взрывом паро-газовоздушной фазы и возникновением пожара разлива всего объема нефтепродуктов на территории хранения.

Блок-схема возникновения и развития аварии на РВС 2000 с переходом на пожар представлена на рисунке 14 приложения.

#### **2.4.2 Ущерб от пожара**

Ущерб - фактические или возможные экономические и социальные потери, возникающие в результате каких-то событий или явлений, в том числе изменения природной среды её загрязнения. Различают прямой и косвенный ущербы, которые возникают от прямого разрушения материальных ценностей ухудшения предпосылок ведения хозяйства и воздействия на здоровья человека.

Ущерб от загрязнения среды - фактические и возможные убытки народного хозяйства, связанные с загрязнением среды жизни (включая прямые и косвенные воздействия, а также дополнительные затраты на ликвидацию отрицательных последствий загрязнения).

Ущерб экологический - экологические и исчисляемые в денежном выражении не экономические потери в обществе, которые можно было избежать при оптимальном состоянии природной среды, выводимой из него техническими воздействиями.

#### **2.5 Эколого-экономический ущерб от аварий на объектах нефтехимии**

Эффективность затрат на обеспечение пожарной безопасности военных объектов является обязательным условием при технико-экономическом обосновании мероприятий по обеспечению пожарной безопасности. Расчеты экономического эффекта, в основном, ведутся для обоснования выбора мероприятий по обеспечению пожарной безопасности того или иного объекта.

Эффективность затрат на обеспечение пожарной безопасности определяется как социальными, так и экономическими показателями.

Методики по расчету экономических критериев достаточно хорошо проработаны и схожи единым подходом к решению вопроса экономической эффективности систем пожаротушения - это подсчет прямых и косвенных затрат (в рублях) на всех этапах создания, размещения, применения и обслуживания данных систем. Помимо затратного метода, исходя из схемы системного анализа по методу "затраты - эффективность", под категорией экономического эффекта создания и применения систем пожаротушения понимается величина предотвращенного ущерба за вычетом из нее экономических затрат за весь срок эксплуатации.

Оценка систем пожаротушения по этим методам достаточно проста и сводится к действительно простому результату - лучшей является система, которая во всех отношениях дешевле. Такой подход очень хорошо применим для определения вопросов экономики систем пожаротушения, используемых на объектах Министерства обороны.

На сегодняшний день существует несколько подходов к оценке эколого-экономического ущерба от аварий, произошедших на объектах нефтехимии [1], [2], [21], [22]. Наиболее полно и с учётом такого фактора, как загрязнения атмосферы продуктами горения предлагается методика, изложенная в учебном пособии Исаевой Л.К. "Эколого-экономическая оценка загрязнения окружающей среды при пожарах и авариях".

На основании [2] предлагается методика расчета ущерба от загрязнения воздуха, водоемов и суши при любых видах пожаров и аварий. Формула расчета экономического ущерба от загрязнения окружающей природной среды при пожарах и авариях имеет вид:

$$Y = Y^a + Y^b + Y^n \quad (1)$$

где  $Y^a$  — экономический ущерб от загрязнения атмосферного воздуха, руб.;

$Y^b$  — экономический ущерб от загрязнения водных объектов, руб.;

$Y^п$  – экономический ущерб от загрязнения территории суши (почвы), руб.

Рассчитаем ущерб от загрязнения при пожаре на РВС 2000 с хранящимся в нем дизельным топливом А (ГОСТ 305-82).

Ущерб от загрязнения воздуха продуктами горения в случае пожара

$$Y^a = K_a \cdot K_{\text{э}}^a \cdot Y_{\text{уд}}^a \sum_{i=1}^n \frac{1}{\text{ПДК}_{\text{сс}}} \cdot \varphi_{\text{пг}i} \cdot V \cdot q \quad (2)$$

где  $K_a$  – коэффициент аварийности, равный 10 согласно [2];

$K_{\text{э}}^a$  – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости состояния воздушного бассейна в регионе, где произошла авария (табл. 10 приложения). Эти коэффициенты установлены лабораторией мониторинга природной среды и климата Госкомгидромета и Академией Наук СССР;

$Y_{\text{уд}}^a$  – удельный экономический ущерб от выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, руб./т (табл. 11 приложения);

$\text{ПДК}_{\text{сс}}$  – среднесуточная предельно допустимая концентрация  $i$ -того загрязнителя в атмосферном воздухе, мг/м<sup>3</sup> (табл. 11 приложения). При отсутствии справочных данных о  $\text{ПДК}_{\text{сс}}$  конкретного вещества его принимают равным  $2 \cdot 10^{-5}$  мг/м<sup>3</sup>, что соответствует примерному ориентировочно безопасному уровню воздействия (ОБУВ). Величина  $1/\text{ПДК}_{\text{сс}}$  безразмерна, так как числитель соответствует  $\text{ПДК}_{\text{сс}}$  монооксида углерода;

$\varphi_{\text{пг}i}$  – концентрация  $i$ -того продукта горения в атмосферном воздухе, т/м<sup>3</sup>. Если значение  $\varphi_{\text{пг}i}$  задано в иной размерности, то ее необходимо выразить в искомой;

$V$  – объем продуктов горения вещества или материала, м<sup>3</sup>т;

$q$  – масса сгоревшего вещества или материала с учетом коэффициента неполного горения, т.

Тогда сумма ущерба загрязнения воздуха продуктами горения составит:

$$Y^a = 10 \cdot 2,28 \cdot 165 \cdot 300 \cdot 1700 \cdot 1700 = 10872180000 \text{ руб}$$

Ущерб от аварийного загрязнения грунта в результате утечек вредных веществ определяется по формуле:

$$Y^{\pi} = K_a \cdot K_3^{\pi} \sum_{i=1}^K Y_{\text{уд} \cdot k}^{\pi} \cdot q_k, \quad (3)$$

где  $K_a$  — коэффициент аварийности, принятый равным 10 согласно [2];

$K_3^{\pi}$  — коэффициент экологической ситуации и экологической значимости почв в регионах РФ (табл. 11 приложения);

$Y_{\text{уд} \cdot k}^{\pi}$  — удельный ущерб от загрязнения почв  $k$ -тым видом загрязняющего вещества, руб./т. Класс токсичности веществ указан в (табл. 11 приложения);

$q_k$  — масса  $k$ -того загрязняющего вещества, попавшего в грунт, т.

Рассмотрим самую опасную ситуацию при разрушении резервуара и полном выходе продукта в пределы обвалования.

Тогда сумма ущерба загрязнения грунта в результате выхода продукта составит:

Следую-  $Y^{\pi} = 10 \cdot 60000 \cdot 1700 = 1020000000$  руб. щим шагом в эколого-экономическом расчете рассчитаем ущерб от загрязнения грунта огнетушащим веществом, а именно от пенообразователя.

Для начала определим площадь пожара:

$$F_n = \frac{D^2}{4} = 3,14 \cdot \frac{14,62^2}{2} = 167,8 \text{ м}^2$$

где  $D$  - диаметр резервуара.

Определяем секундный расход раствора пенообразователя:

$$g_{\text{по}} = F_n \cdot J_H = 167,8 \cdot 0,08 = 14 \text{ л/с}$$

где  $J_H$  - интенсивность подачи 6 % -ного рабочего раствора при тушении пожара воздушно-механической пеной.

Вывод: для обеспечения расхода 14 л/с раствора пенообразователя понадобится 3 ГПС-600, т.к. расход раствора пенообразователя одного ГПС-600 составляет 6 л/с.

Определяем необходимое количество пенообразователя с учетом ре-

зерва:

$$V = g_{no} \cdot N_{гпс} \cdot \tau_m \cdot K_3 = 0,36 \cdot 3 \cdot 10 \cdot 60 \cdot 3 = 1944 \text{ л}$$

где  $N_{гпс}$  — число ГПС-600;

$\tau_m$  — время тушения;

$K_3$  — коэффициент запаса.

$g_{no}$  — расход одного ГПС-600 по пенообразователю, л/с.

Таким образом, на тушении РВС-2000 в течение 30 минут будет израсходовано 1944 литра пенообразователя.

Отсюда следует, что загрязнения грунта от пенообразователя при тушении дизельного топлива на РВС - 2000 составит:

$$Y_{по}^п = 10 \cdot 20000 \cdot 1,9441 = 38000000 \text{ руб.}$$

Учитывая тот факт, что ближайшие водоёмы' находятся на большом расстоянии от территории хранения горюче-смазочных материалов (700 метров), экологическим ущербом загрязнения вод мы пренебрегаем.

Тогда формула (1) принимает вид:

$$Y = Y^a + Y^п + Y_{по}^п \quad (4)$$

Таким образом, общий эколого-экономический ущерб при возникновении пожара на РВС - 2000 с дизельным топливом на территории хранения горюче-смазочных материалов 38 НИИИ МО РФ составит:

$$Y = 10872180000 + 1020000000 + 38000000 = 11895980000 \text{ руб.}$$

Расчет эколого-экономического ущерба представлен в ценах 1994 г. С учетом индексации на сегодняшний день общий эколого-экономический ущерб при возникновении пожара на РВС - 2000 с дизельным топливом на территории хранения горюче-смазочных материалов 38 НИИИ МО РФ будет равным:

$$Y = 1895980000 \text{ руб.}$$

Для сравнения, эколого-экономический ущерб аварии на нефтепроводе в 1994 г. в республике Коми под городом Усинском составил 311 млрд. руб. в ценах 1994 г. [2]. По данным "Гринпис" в окружающую среду попало от 103

до 140 тыс. т нефти.

Результаты расчета отвечают современным представлениям об опасности загрязнения воды, почвы и воздуха для экосистем суши и водных объектов.



Рисунок 7 – Схема эколого-экономического ущерба аварий

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении бакалаврской работы были решены следующие задачи:

1. Проведён анализ статистики пожаров на объектах хранения нефтепродуктов и аварий, приведших к загрязнению окружающей среды, который показал, что количество пожаров, возникающих в резервуарах с легковоспламеняющейся и горючей жидкостями, составляет менее 15 % имевших место на объектах нефтехимии и является основным видом загрязнения окружающей среде при авариях и пожаре.
2. Проведён анализ существующих методик оценки эколого-экономического ущерба от реального пожара и выбрана самая оптимальная методика расчёта.
3. Рассчитана вероятность возникновения пожара на РВС-2000, которая составляет 1 раз в 4 года.
4. Рассчитан эколого-экономический ущерб от пожара на РВС-2000 с дизельным топливом, который составляет 11 895 980 руб. При расчете эколого-экономического ущерба загрязнения окружающей среды при пожаре на РВС-2000 с дизельным топливом был предложен алгоритм расчета, в котором кроме основных компонентов загрязнения атмосферного воздуха и почвы рассчитывается ущерб загрязнения грунта огнетушащим веществом (ПО).
5. На основании общей блок-схемы возникновения и развития аварии с переходом в пожар, разработана индивидуальная блок-схема возникновения и развития аварии на РВС-2000 с переходом в пожар, на объекте хранения горюче-смазочных материалов 38 НИИИ МО РФ.
6. На основе проделанного расчёта эколого-экономического ущерба и полученных данных мною была разработана модель экологического ущерба от пожара на РВС-2000 с дизельным топливом. Данная модель показывает варианты развития пожара и последствий загрязнения окружающей среды. Также в модели учитывается эколого-экономическая оценка, которая выражается в денежном эквиваленте.

Результаты экономических оценок последствий имеют принципиальное значение для ее защиты от пожаров и аварий, так как размер ущерба частично определяют расходы на проведение природоохранных мероприятий, на обеспечение безаварийности и пожаровзрывобезопасности объектов технологии.

Так как оценка эколого-экономического ущерба при пожарах и авариях создает дополнительные возможности для реализации финансового механизма в решении экологических проблем в нашей стране, то это научное направление целесообразно развивать.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. СНиП 2.11.03-93г. "Склады нефти и нефтепродуктов. Производственные нормы". М.,Стройиздат, 1993г.- 40 с.
2. Исаева Л. К. Экология пожаров, техногенных и природных катастроф. -М.: АГПС МВД РФ, 2000.-300 с.
3. СНиП 2.11.03 - 92 г. Склады нефти и нефтепродуктов. Нормы проектирования. -М.: ВНИИПО, 1991.-27 с.
4. Иванников В.П., Юпос П.П. Справочник руководителя тушения пожаров. - М.: Стройиздат, 1987. - 288 с.
5. Реймерс Н. Ф. Природопользование. Справочник. - М., 1990. - 640с.
6. ВППБ 01-03-96 Правила пожарной безопасности для предприятий АК «Транснефтепродукт», М., 1996г.- 24 с.
7. Пожарная техника. 1. Пожарно-техническое оборудование / под ред. А.Ф. Иванова. - М.: Стройиздат, 1988.
8. Шувалов Н.Г. Основы пожарного дела. - М.: Стройиздат, 1983 г.
9. Патент РФ №2179048. Установка пожаротушения стволового типа / А.М. Царев, Н.Г. Колпин // Бюллетень изобретений. - 2002. - №4
10. Огневая подготовка: Учебник / Под общ. ред. канд. юрид. наук Н. В. Румянцева.— М.: ЦОКР МВД России, 2009.— 672 с.
11. СНиП 2.01.02-85 "Противопожарные нормы" и связанных с ними документов по обеспечению пожарной безопасности в строительстве.
12. Руководство по тушению нефти и нефтепродуктов в резервуарах и резервуарных парках. - М.: ГУГПС-ВНИИПО-МИПБ, 1999. – 48с.
13. Патент на изобретение RU 2142305 C1, 08.04.1999
14. Патент на изобретение RU 2179048 C2, 10.02.2002
15. Патент на изобретение RU 2121856 C1, 21.04.1997
16. Патент на изобретение US 6527202 A, 04.03.2003
17. Патент на изобретение EP 0696463 A3, 14.02.1996

18. Патент на изобретение WO 9637261 A, 21.01.1997
19. Патент на изобретение RU 2027452 C1, 27.01.1995
20. Бесчастнов, М.В. Промышленные взрывы. Оценка и предупреждение / М.В. Бесчастнов – М.: Химия, 1991, - 432с.
21. Патент на изобретение RU 2233681 C1 МПК A62C3/00 A62C31/00, 10.08.2004
22. Собурь С. В. Краткий курс пожарно-технического минимума [Электронный ресурс] : учеб.-справ. пособие / С. В. Собурь. - 8-е изд., с изм. - Москва : ПожКнига, 2014. - 256 с.
23. Пожарная безопасность [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Ю. И. Иванов [и др.] ; под ред. А. С. Голика. - Кемерово : Кемеров. технол. ин-т пищевой промышленности, 2011. - 242 с.
24. Виноградов Д. В. Пожарная безопасность высотных зданий и подземных автостоянок [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Д. В. Виноградов. - Москва : МГСУ : ЭБС АСВ, 2010. - 32 с.
25. Собурь С. В. Пожарная безопасность предприятия [Электронный ресурс] : Курс пожарно-технического минимума : учеб.-справ. пособие / С. В. Собурь. - 15-е изд., с изм. - Москва : ПожКнига, 2014. - 480 с. : ил.
26. Однолько А. А. Пожарная тактика. Планирование и организация тушения пожаров [Электронный ресурс] : курс лекций / А. А. Однолько, С. А. Колодяжный, Н. А. Старцева. - Воронеж : ВГАСУ, 2012. - 145 с. : ил.
27. Собурь С. В. Установки пожаротушения автоматические [Электронный ресурс] : [учеб.-справ. пособие] / С. В. Собурь. - 8-е изд., с изм. - Москва : ПожКнига, 2014. - 320 с. : ил.
28. Автоматизированные системы управления и связь [Электронный ресурс] : учеб. пособие / сост. С. А. Сазонова [и др.]. - Воронеж : ВГАСУ : ЭБС АСВ, 2014. - 171 с.
29. Аникеев С. В. Справочник инспектора пожарного надзора [Электронный ресурс] . Ч. 2 / С. В. Аникеев, О. Н. Найденков, С. В. Собурь. - 3-е изд., перераб. - Москва : Пож Книга, 2013. - 431 с.

30. Интенсификация тепловых и массообменных процессов в гетерофазных средах [Электронный ресурс] : [монография] / Иван. гос. хим.-технол. ун-т ; под общ. ред. А. Г. Липина. - Иваново : [ИГХТУ], 2009. - 164 с. : ил.
31. Росляков П. В. Методы защиты окружающей среды [Электронный ресурс] : учебник для вузов / П. В. Росляков. - Гриф УМО. - Москва : МЭИ, 2007. - 336 с. : ил. - Библиогр.: с. 330-335.
32. Дудкин А. Н. Электротехническое материаловедение [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А. Н. Дудкин, В. С. Ким. - Изд. 3-е, стер. - Санкт-Петербург : Лань, 2016. - 200 с. : ил.
33. Агабеков В. Е. Нефть и газ [Электронный ресурс] : технологии и продукты переработки / В. Е. Агабеков, В. К. Косяков ; Национальная академия наук Беларуси. - Минск : Беларуская навука, 2011. - 459 с. : ил.
34. Практикум по оценке средств защиты труда в производственной сфере [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А. С. Бочарников [и др.] ; под ред. А. С. Бочарникова. - Липецк : ЛГТУ : ЭБС АСВ, 2012. - 121 с.
35. Гордиенко В. Е. Средства контроля качества сварных конструкций промышленных зданий и строительных машин [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В. Е. Гордиенко, Е. Г. Гордиенко ; Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет. - Санкт-Петербург : СПбГАСУ, 2012. - 80 с.
36. Павлова И. Б. Методы термодинамического анализа эффективности теплоэнергетических установок [Электронный ресурс] : учеб. пособие / И. Б. Павлова. - Москва : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. - 112 с. : ил.
37. Захаров А. Ю. Теоретические основы физического материаловедения. Статистическая термодинамика модельных систем [Электронный ресурс] : учебное пособие / А. Ю. Захаров. - Изд. 2-е, испр. и доп. - Санкт-Петербург : Лань, 2016. - 256 с. : ил. - (Учебники для вузов. Специальная литература).
38. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей [Электрон-

ный ресурс] : учеб. пособие / А. И. Русанов. - Санкт-Петербург : Лань, 2013. - 236 с. : ил.

39. Основы современной энергетики [Электронный ресурс] : учебное пособие для вузов. В 2 т. Т. 1. Современная электроэнергетика / И. М. Бортник [и др.] ; под общ. ред. Е. В. Аметистова ; ред. 2 т. А. П. Бурман, В. А. Строев. - 5-е изд., стер. ; Гриф УМО. - Москва : МЭИ, 2010. - 632 с. : ил. - Библиогр. в конце глав. - Прил.: с. 601-606. - Словарь терм. с. 607-631.

40. Невиницын В. Ю. Современные приборы измерения теплоэнергетических величин. Измерение уровня и расхода [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В. Ю. Невиницын, А. Н. Лабутин ; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. - Иваново : [ИГХТУ], 2014. - 84 с.

41. Скорская О. Л. Методы и средства аналитического контроля материалов [Электронный ресурс] : атомно-эмиссионный спектральный анализ : учеб. пособие / О. Л. Скорская, В. А. Филичкина. - Москва : МИСиС, 2015. - 54 с.

42. Андреев Л. А. Физикохимия поверхностных явлений [Электронный ресурс] : Пропитка пористых материалов : учеб. пособие / Л. А. Андреев. - Москва : МИСиС, 2011. - 118 с. : ил.

43. Самойлов Н. А. Примеры и задачи по курсу "Математическое моделирование химико-технологических процессов" [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н. А. Самойлов. - Изд. 3-е, испр. и доп. - Санкт-Петербург : Лань, 2013. - 168 с. : ил.

44. Новиков И. И. Термодинамика [Электронный ресурс] : учеб. пособие / И. И. Новиков. - Изд. 2-е, испр. - Санкт-Петербург : Лань, 2009. - 592 с. : ил.

45. Афонин В. В. Моделирование систем [Электронный ресурс] : [учеб.-практ. пособие] / В. В. Афонин, С. А. Федосин. - 2-е изд., испр. - Москва : ИНТУИТ, 2016. - 270 с. : ил.

46. Киселева И. А. Моделирование рискованных ситуаций [Электронный ресурс] : учеб.-метод. комплекс / И. А. Киселева. - Москва : Евразийский открытый институт, 2011. - 151 с.

47.       Зенкин В. И. Практический курс математического и компьютерного моделирования [Электронный ресурс] : учеб.-практич. пособие / В. И. Зенкин. - Калининград : РГУ им. И. Канта, 2006. - 152 с. : ил.
48.       Капустин С. А. Моделирование процессов деформирования и разрушения материалов с периодически повторяющейся структурой [Электронный ресурс] : монография / С. А. Капустин, С. Ю. Лихачева. - Н. Новгород : ННГАСУ, 2012. - 96 с. : ил.
49.       Сытин В. Г. Молекулярная физика в жизни, технике и природе [Электронный ресурс] : учеб. пособие / В. Г. Сытин. - Санкт-Петербург : Лань, 2016. - 624 с. : ил.
50.       Волков А. А. Моделирование энергоэффективных инженерных систем [Электронный ресурс] : Монографии / А. А. Волков, П. Д. Челышков, А. В. Седов. - Москва : МГСУ : ЭБС АСВ, 2014. - 64 с. : ил.
51.       Петров А. В. Моделирование процессов и систем [Электронный ресурс] : учеб. пособие / А. В. Петров. - Санкт-Петербург : Лань, 2015. - 288 с. : ил.
52.       Чайнов Н. Д. Моделирование теплового состояния крышек цилиндров поршневых двигателей [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н. Д. Чайнов, Л. Л. Мягков, Н. С. Маластовский. - Москва : Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. - 32 с. : ил.
53.       Балдин К. В. Управление рисками [Электронный ресурс] : учеб. пособие / К. В. Балдин, С. Н. Воробьев. - Москва : ЮНИТИ-ДАНА, 2012. - 511 с.
54.       Шапкин А. С. Теория риска и моделирование рискованных ситуаций [Электронный ресурс] : учебник / А. С. Шапкин, В. А. Шапкин. - 6-е изд. - Москва : Дашков и К°, 2015. - 880 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Приложение 1

#### **Основные закономерности возникновения и развития пожаров нефтепродуктов в резервуарах**

При пожарах нефти и нефтепродуктов в резервуарах горение жидкости происходит на верхнем, среднем и нижнем уровнях, что легко определяется по изменению окраски стенок резервуара в результате нагрева. В горящем резервуаре высота турбулентного пламени пропорциональна его диаметру и в инженерных расчетах может быть принята для бензина около  $1,5 d$ , для дизельного топлива –  $1d$ , для этилового спирта -  $0,8 d$  и принимается конической или цилиндрической формы. При скорости ветра больше  $1,0$  м/с пламя несколько удлиняется ( $2 d$  для бензина), а при скорости  $4,0$  м/с и более отклоняется, соответственно становится практически горизонтальным, создавая реальную угрозу распространения пожара на соседние резервуары [10].

Для описания процесса горения легковоспламеняющихся и горючих жидкостей различной природы необходимо установить наиболее медленную стадию процесса горения.

Процессы тепло- и массообмена взаимосвязаны, так как интенсивность выделения теплоты при горении определяется скоростью испарения и подачи горючего в зону реакции, а величина этой скорости зависит от количества тепла, поступившего от пламени.

При горении метилового спирта пламя практически бесцветно, поскольку термический распад молекул метанола приводит к образованию CO и  $H_2$ , причем CO образуется за счет собственного кислорода молекулы. Оба газа не излучают света, поэтому последующее сгорание  $H_2$  до  $H_2O$  существенно не влияет на излучение и окраску пламени. Лучистое тепло от пламени метанола в 7...10 раз меньше, чем от пламени бензина, сжигаемого в аналогичных условиях [5], поэтому метанол является своеобразным эталоном жидкости, при горении которой можно пренебречь величиной лучистого теп-

ла от пламени при анализе процесса горения жидкости. Естественно, что температура пламени метанола будет максимальной, поскольку здесь минимальны потери тепла излучением и минимальны потери (затраты) тепла на термический распад, поскольку все компоненты в конце концов сгорят полностью и компенсируют температурные затраты. Здесь температура достигает 1600-1800 К.

При неустановившемся режиме горения удобнее анализировать процесс массообмена при испарении горючего [5].

В пределах дограничного диффузионного слоя над жидкостью поток пара можно представить суммой потока диффузии и мольного потока пара формулой (5):

$$q_1 = -\frac{D_{12}}{RT} \cdot \frac{dP_1}{dx} + \omega_c \cdot \frac{P_1}{RT}, \quad (5)$$

Поток второй компоненты газовой смеси - неконденсируемого газа (азота) - должен быть равен нулю (формула 5 и 7):

$$q_2 = \frac{D_{12}}{RT} \cdot \frac{dP_2}{dx} + \omega_c \cdot \frac{P_2}{RT} = \frac{D_{12}}{RT} \cdot \frac{dP_1}{dx} + \omega_c \cdot \frac{P_2}{RT} = 0, \quad (6)$$

так как

$$\frac{D_{12}}{RT} \cdot \frac{dP_1}{dx} = \frac{D_{12}}{RT} \cdot \frac{dP_2}{dx}, \quad (7)$$

Поскольку поверхность жидкости проницаема только для паров горючего, то возникает мольный поток (Стефановский поток), направленный от поверхности и компенсирующий поток второго компонента к жидкости; так как  $P_2 = P_0 - P_1$  и то подставив вместо  $P_2$  получим формулу (8) для стефановского потока:

$$\omega_c = -D_{12} \frac{1}{P - P_1} \cdot \frac{dP_1}{dx}, \quad (8)$$

Подставим (6)  $\omega_c$  в (5), получим формулу (9)

$$V = \frac{dl}{d\tau}, \quad (9)$$

Таким образом, за счет стефановского потока возрастает эффективное значение  $D_{12}$  в  $\frac{1}{P - P_1/P_0}$  раз. Интегрируя уравнение в пределах  $\int_0^x X$ ;  $\int_{P_{1n}/P_0}^{P_1/P_0} P$ ,

получим формулы (10, 11, 12, 13):

$$q_1 = \int_{P_n/P}^{P_1/P} \frac{D_{12}}{RT} \cdot p \frac{d(\frac{P_1}{P_0})}{1-P_1/P_0}, \quad (10)$$

$$q_1 = \frac{1}{\delta} \cdot \frac{D_{12}}{RT} P \cdot \ln \frac{P_0 - P_1}{P_0 - P_{1n}}, \quad (11)$$

причем здесь

$$D_{12T} = D_{12_0} \left(\frac{T}{T_0}\right)^2, \quad (12)$$

или в  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$

$$q = \frac{M}{\delta} \cdot \frac{D_{12}}{RT} P \cdot \ln \frac{P_0 - P_1}{P_0 - P_{1n}}, \quad (13)$$

Рассмотрим результат, который дает формула Стефана для горения гептана с открытой поверхности в резервуаре.

Гептан:

$M = 100 \text{ кг-кмоль-1}$ ;  $\delta = 5 \cdot 10^{-2} \text{ м}$ ;  $T_n \approx T_k = 340 \text{ К}$ ;

$R = 8,31 \cdot 10^3 \text{ Дж-кмоль-1 К-1}$ ;  $P_0 = 1 \cdot 10^5 \text{ Па}$ ;  $D_{12}(1300) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$

$$\begin{aligned} q &= \frac{100 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^5 M}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 340} \cdot \ln \left[ \frac{(1 - 0) \cdot 10^5}{(1 - 0,95) \cdot 10^5} \right] = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \\ &= 136,8 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \\ q &= 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} \end{aligned}$$

Метанол:

$M = 34 \text{ кг-кмоль-1}$ ;  $D_{1,2}(1000) = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ ;  $T_n \approx T_k = 334 \text{ К}$ ;

$$\begin{aligned} q &= \frac{100 \cdot 1,8 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 10^5 M}{5 \cdot 10^{-2} \cdot 8,31 \cdot 10^3 \cdot 334} \cdot \ln \left[ \frac{1}{0,05} \right] = 1,95 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} = 71,5 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \\ q &= 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}, \end{aligned}$$

Оценим скорость выгорания нефтепродуктов при турбулентном режиме.

Скорость выгорания нефтепродукта определяется режимом его горения [5]. При турбулентном горении пар энергично перемешивается с воздухом, и горение протекает как непосредственно у поверхности, так и в различных участках над резервуаром. Массообмен при турбулентном режиме не может

лимитировать процесс горения. Здесь более вероятно, что скорость горения определяется теплоотдачей, из зоны горения, которая отстоит от поверхности на малом расстоянии.

Предположим, что теплообмен происходит через слой, толщина которого  $1...2 \cdot 10^{-3}$  м, и процесс горения установился во времени и по тем или иным причинам профиль распределения температур не меняется во времени. Тепловой поток через поверхностный слой тратится на разогрев жидкости и ее испарение:

$$q = -\lambda \frac{dT}{dz} = q[r + C_{P_n}(T - T_n)]$$

Интегрируя уравнение от  $T_K$  до  $T_\Gamma$ , получим

$$q \int_{x=0}^{x=\delta} dz = \frac{\lambda}{C_{P_n}} \int_{Q_E}^{Q_A} \frac{dT}{r / C_{P_n} + (T_\Gamma - T_K)}$$

$$q = \frac{1}{\delta} \cdot \frac{\lambda}{C_{P_n}} \cdot \ln \frac{r / C_{P_n} + (T_\Gamma - T_K)}{r / C_{P_n}}$$

Проведем количественную оценку скорости выгорания жидкости на основе [5] в турбулентном режиме на примере горения гептана приведена в таблице 9.

Гептан:  $r = 36 \cdot 10^3$  Дж·моль<sup>-1</sup>;  $\delta = 1 \cdot 10^{-3}$

**Таблица 9 - Количественная оценка скорости выгорания горения гептана**

| T, K                                                                             | 273                | 500                | 1000                | 1500                |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| $\lambda, \text{Дж} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ | $17 \cdot 10^{-3}$ | $48 \cdot 10^{-3}$ | $118 \cdot 10^{-3}$ | $179 \cdot 10^{-3}$ |
| $C_p, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$                      | 170                | 214                | 294                 | 345                 |

$$q_{100} = \frac{1}{2 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{118 \cdot 10^{-3}}{294} \ln \frac{36 \cdot 10^3 / 294 + 100}{36 \cdot 10^3 / 294} = 0,44 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} = 4,40 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1};$$

$$q_r = 5 \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$$

Для метанола:

$$q_{100} = \frac{1}{2 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{76 \cdot 10^{-3}}{69} \ln \frac{35 \cdot 10^3 / 69 + 1300}{507} = 0,72 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \\ \cdot \text{К}^{-1} == 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}; \\ q_r = 3,2 \cdot 10^5 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$$

Основные стадии процесса горения жидкости.

Поступление паров горючего в зону горения (испарение).

Частичный пиролиз разложения молекул горючего. Образование высокодисперсного углерода.

Самопроизвольный приток окислителя - воздуха. Формирование слоя горючей парогазовоздушной смеси.

Предварительный разогрев паров горючего и воздуха.

Горение - химическое окисление и высокомолекулярное излучение газов в зоне горения.

Конвективный отвод нагретых паров горючего и излучение тепла в окружающую среду.

Разогрев поверхности горючих жидкостей и компенсация тепла, пошедшего на разогрев и испарение горючих жидкостей.

Разновидности процессов горения жидкостей:

1. По виду очага горения (открытый резервуар, частичное вскрытие поверхности, пролив, газожидкостная система, распыленная жидкость, горение при интенсивном истечении).

2. По масштабу и режиму горения (турбулентный, ламинарный, крупномасштабный).

3. По физической природе горючей жидкости (нефтепродукты, полярные жидкости, не смешивающиеся с водой, полярные водорастворимые жидкости, смесевые многокомпонентные, индивидуальные):

— по температуре вспышки легковоспламеняющихся и горючих жидкостей.

— по температуре кипения ( $t_{\text{кип}} < 0^{\circ}\text{C}$  - сжиженные газы,  $t_{\text{кип}} > 25^{\circ}\text{C}$  - стабильный газоконденсат,  $t_{\text{кип}} < 100^{\circ}\text{C}$  - бензин, спирты,  $t_{\text{кип}} > 100^{\circ}\text{C}$  - керосин, масла).

4. По механизму и скорости прогрева вглубь жидкости, формирующие гомотермический слой, имеющие экспоненциальный профиль температур, вскипающие при горении, горящие с выбросом.

5. По степени черноты пламени: бесцветные пламена, яркие пламена без дыма, яркие пламена с дымом и копотью.

6. По степени черноты горючей жидкости: прозрачные, окрашенные, черные.

7. По реакции на водные средства тушения: смешивающиеся без эксцессов, дают выбросы, гидролизуются.

Наибольшую опасность представляет воздействие пламени на соседний резервуар при выполнении операции заполнения или откачки из него нефтепродукта. При откачке нефтепродукта нагретые до высокой температуры продукты горения могут проникать внутрь резервуара и привести к взрыву парогазовоздушной смеси. При заполнении соседнего резервуара пламя может образоваться на работающих дыхательных клапанах. Интенсивность испарения резко снижается при оборудовании резервуара понтоном или плавающей крышей. Так при рассмотрении вопросов повышения безопасности в резервуарах указывается, что использование плавающих крыш резервуаров является хорошо отработанным способом повышения их пожарной безопасности. Однако установлено, что в некоторых случаях наличие плавающей крыши приводит к значительному усложнению обстановки при пожаре резервуара. Отмечено, что в случае использования однослойных плавающих крыш в них могут образовываться усталостные трещины, через которые горючая жидкость может проникать из резервуара на поверхность крыши и воспламеняться, например, от раскаленных частиц сажи из дымовых труб. Во время пожара в крышах за счет неравномерности прогрева могут возникать значительные напряжения, а также за счет значительного слоя воды, скапли-

вающегося на поверхности. В настоящее время используется несколько конструктивных схем плавающих крыш [14].

Тушения пожаров в резервуарах в основном осуществляется пеной средней кратности (70 — 100), получаемой из отечественных синтетических пенообразователей. Подача пены на поверхность горючей жидкости в автоматических установках пожаротушения осуществляется стационарно установленными пеносливами, при тушении пожара передвижной техникой навесной струей из генераторов пены средней кратности. Стационарные пеносливы выходят из строя при взрыве или деформации верхнего пояса резервуара еще до начала тушения и не обеспечивают требуемого эффекта, так же при подаче пены через зону высоких температур, образующихся вблизи пеносливной камеры, ее огнетушащая способность теряется. Поэтому в ряде случаев предложено подавать пену через слой горючей жидкости, при этом пену подают на поверхность горячей жидкости по эластичному рукаву через нижний пояс резервуара.

Широко применяется «подслойный» способ тушения пожара, при котором пена подается по трубопроводу в основание резервуара непосредственно в слой горючего. Обычные пенообразователи не пригодны для осуществления «подслойного» способа, они смешиваются с нефтепродуктом [15].

Пенообразователь «Light water» (легкая вода) с низким поверхностным натяжением, величина которого заметно меньше, чем поверхностное натяжение бензина и других жидких нефтепродуктов. Это позволило осуществить самопроизвольное растекание капель водного раствора, содержащего 6-8% «Light water», по поверхности нефтепродуктов. Поверхность горючего покрывается сплошной тонкой пленкой водного раствора, которая снижает скорость испарения нефтепродукта, делая негорючей паровоздушную смесь над его поверхностью.

Для получения низкократной пены при подаче под слой горячей жидкости используются специальные пенообразователи (разработанные на базе

отечественного фторсодержащего сырья), которые отвечают уровню известного пенообразователя «Легкая вода». Это модифицированные варианты «Универсального» пенообразователя и вновь созданный пенообразователь «Подслойный».

Таким образом, в настоящее время пена является основным средством тушения резервуаров, так как, изолируя поверхность горючей жидкости на длительный промежуток времени обеспечивает надежность тушения.

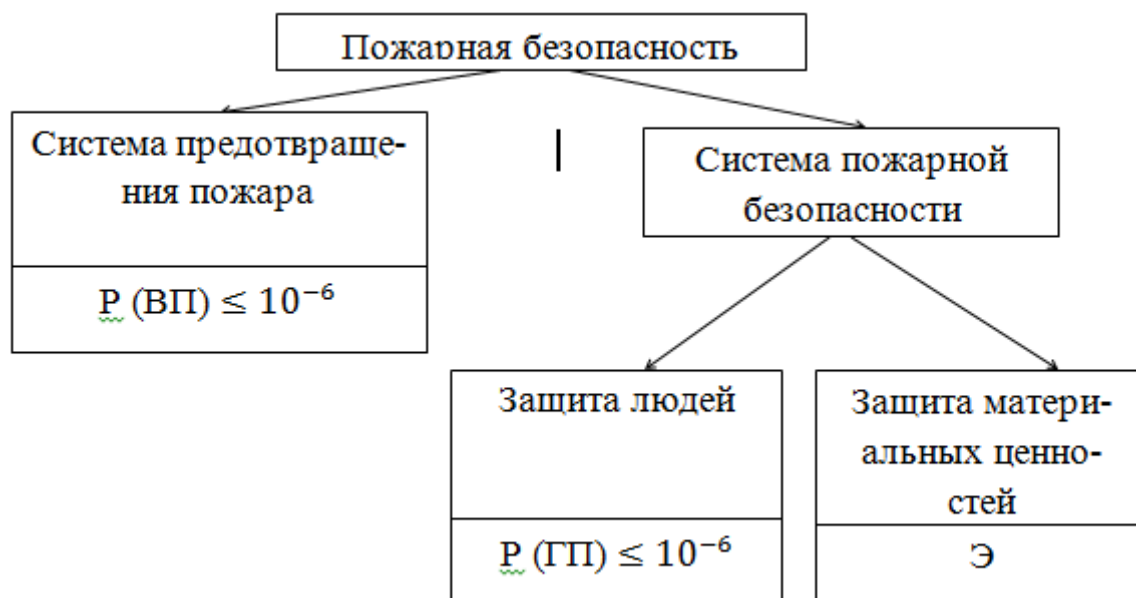
В тоже время, подача пены в слой горючего меняет механизм тушения пламени. В этом случае возникают новые закономерности тушения. Эффективность этого способа зависит от ряда причин и в первую очередь от технологии получения, транспортировки, введения пены в слой горючего, контактного взаимодействия пены и горючего, растекания пены по поверхности горячей жидкости. Поскольку отечественные фторсодержащие пенообразователи имеют иной по отношению к зарубежным химический состав, то использование зарубежной технологии подачи пены в слой горючего, не представляется возможным. Следовательно, становится актуальной задача выявления закономерностей, отвечающих оптимальному режиму подачи пены в слой при тушении горючих жидкостей в резервуарах.

За период с 1995 по 2015 гг. в нашей стране произошло двенадцать крупных пожаров в резервуарах, оборудованных автоматической системой пожаротушения, можно сделать следующие выводы:

- автоматические и стационарные установки пожаротушения выходили из строя в самом начале пожара;
- тушение осуществлялось передвижной пожарной техникой с подачей пены через борт резервуара. Тушение осложнялось деформацией стенок и конструкций резервуара при длительном горении. Тушение пожара в резервуарах требует значительных сил личного состава и техники. Время тушения пожаров составляло более 10 часов.

## Противопожарная защита объектов хранения нефтепродуктов 38 НИИИ МО РФ

Принципы и методы оценки пожаровзрывоопасности различных технологических производств изложены в общероссийских нормативных документах - строительных нормах и правилах и в системе стандартов безопасности труда, а так же в нормах пожарной безопасности. Все эти документы направлены на создание пожаровзрывобезопасных производств, в них излагается понятие пожарной безопасности, как состояния объекта, при котором исключается возможность пожара (взрыва), а в случае его возникновения предотвращается воздействие на людей опасных факторов пожара и обеспечивается защита материальных ценностей. Там же указывается, что пожарная безопасность объекта должна обеспечиваться системой предотвращения пожара и системой пожарной защиты, изображенной на рисунке 4.



**Рисунок 9 - Схема обеспечения пожарной безопасности объекта**

Система пожарной защиты - комплекс организационных мероприятий и технических средств, направленных на предотвращение воздействия на людей опасных факторов пожара и ограничение материального ущерба от него.

Система пожарной защиты должна разрабатываться по каждому конкретному объекту из расчета, нормативная вероятность воздействия опасных факторов на людей принимается равной не более 0,000001 в год в расчете на отдельного человека [3].

Пожарная безопасность объекта должна быть обеспечена как в рабочем состоянии, так и в случаях возникновения аварийной обстановки. Безопасность людей должна быть обеспечена при возникновении пожара в любом месте объекта.

38 НИИ МО РФ База расположена в поселке Кубинка Одинцовского района Московской области. Территория института разделена на административно-хозяйственную, техническую и жилую зоны.

Площадь административно-хозяйственной территории, включающей в себя такие объекты, как солдатская столовая, казарма, штаб, солдатская баня, животноводческий комплекс, автопарк и заправка горюче-смазочных материалов составляет 0,3 км<sup>2</sup>. Наибольшую пожарную опасность на данной территории представляет территория заправки горюче-смазочных материалов. Причиной этому служит ряд нарушений требований пожарной безопасности, напрямую ведущих к возникновению пожаров и возгораний.

На территории заправки горюче-смазочных материалов находятся комплекс зарытых в грунт железнодорожных цистерн, из которых: две используются для хранения бензина А-76, одна - для хранения бензина АИ-93, а также три - используются для хранения масел. На данной территории находится казематный резервуар РВС-2000 для хранения дизельного топлива.

Так же, особую пожарную опасность представляет казематный резервуар РВС-2000. Причиной этому служит ряд обстоятельств. Во-первых, для резервуара выделяется отдельная территория, во-вторых, на резервуаре отсутствует система пожаротушения. В-третьих, молниезащита резервуара подлежит замене.

Для определения соответствия состояния пожарной безопасности производства технологического процесса требованиям нормативных документов

следует провести исследование количественной оценки пожарной опасности хранения горюче-смазочных материалов на территории 38 НИИИ МО РФ.

Исследование количественной оценки пожарной опасности хранения горюче-смазочных материалов включает в себя следующие этапы:

1. Определение показателей пожаровзрывоопасности материалов, обращающихся в производстве.
2. Исследование вероятности возникновения пожара.
3. Исследование опасности его распространения.
4. Исследование опасности для жизни людей.

В технологическом процессе хранения горюче-смазочных материалов обращаются следующие вещества:

Масло компрессорное - горючая вязкая жидкость (МС-20). Температурные пределы распространения пламени: нижний 200°C, верхний 247°C, рекомендуемые средства тушения - пена, порошок ПСБ-3 [12].

Масло для гидравлических амортизаторов МГП-10 - горючая, темно коричневая жидкость, плотность 898 кг-м<sup>-3</sup> при 20°C, кинематическая вязкость 0,117 м<sup>2</sup>-с<sup>-1</sup> при 50°C, температура плавления - 43°C, температура вспышки - 117°C (з.т.), 143°C (о.т.), температура воспламенения 167°C; температура самовоспламенения 250°C, температурные пределы распространения пламени: нижний 137°C, верхний 193°C, рекомендуемые средства тушения - пена, порошок ПСБ-3 [12].

Масло АМТ-300Т - горючая вязкая жидкость состав % (масс.): нафтеносмолистые углеводороды-18, ароматические-81, смолы-1. Плотность 1016 кг-м<sup>-3</sup> при 20°C, вязкость 0,052 м<sup>2</sup>-г<sup>-1</sup> при 100°C температура начала кипения 330°C, температура вспышки 189°C (з.т.), 196°C (о.т.); температура воспламенения 227°C, температура самовоспламенения 334°C, температурные пределы распространения пламени: нижний 171°C, верхний 215°C, рекомендуемые средства тушения - пена, порошок ПСБ-3 [12].

Бензин А-93 - смесь со спиртами, легковоспламеняющаяся жидкость,

плотность  $736,2 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ , температура вспышки  $37^{\circ}\text{C}$ , температура самовоспламенения  $380^{\circ}\text{C}$ , концентрационные пределы распространения пламени: нижний 0,98% (об.), верхний 5,48% (об.); температурные пределы распространения пламени: нижний  $37^{\circ}\text{C}$ , верхний  $10^{\circ}\text{C}$ , минимальная энергия зажигания 0,3 мДж, рекомендуемые средства тушения - вода, пена, порошок ПСБ-3 (при разливе) [12].

Бензин А-76 - смесь со спиртами, легковоспламеняющаяся жидкость, состав смеси % (масс.): бензин А-76 - 8, изобутанол - 6-9, метанол - 14,5-15,0, вода - 0,08-0,15; температура вспышки  $35^{\circ}\text{C}$ , температура самовоспламенения  $375^{\circ}\text{C}$ , концентрационные пределы распространения пламени: нижний 0,98% (об.), верхний 5,48% (об.); температурные пределы распространения пламени: нижний  $35^{\circ}\text{C}$ , верхний  $17^{\circ}\text{C}$ , рекомендуемые средства тушения - вода, пена, порошок ПСБ-3 (при разливе) [8].

Дизельное топливо А ГОСТ 305-82 - плотность  $788 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ , температура кипения  $150-322^{\circ}\text{C}$ , является легковоспламеняющейся жидкостью, температура вспышки  $37^{\circ}\text{C}$ , температура самовоспламенения  $333^{\circ}\text{C}$ , температурные пределы распространения пламени: - нижний  $35^{\circ}\text{C}$ , - верхний  $75^{\circ}\text{C}$ , рекомендуемые средства тушения - пена, порошок ПСБ-3 [12].

Все вышеизложенные вещества по-разному распределяются на различных участках данного технологического процесса, так, например, большую часть хранения составляет резервуар с дизельным топливом, в то время как под различные масла и бензины отведена только небольшая часть зарытых в грунт железнодорожных цистерн.

Но пожарную опасность представляют не сами вещества (в данном случае бензины и масла). Без доступа окислителя и источника зажигания они абсолютно безопасны. Поэтому необходимо рассматривать опасность каждого вещества в комплексе с этими компонентами, необходимыми для возникновения горения (взрыва).

Если рассматривать резервуар в целом, то можно сделать вывод, что

окислителем, при возможном пожаре, будет являться кислород, доступ которого очень сложно ограничить в резервуары. Поэтому в резервуаре и за его пределами будет образовываться взрывоопасная смесь паров нефтепродуктов с кислородом. Отсюда, основным направлением обеспечения пожарной безопасности будет недопущение появления в этой среде источников зажигания.

То же самое мы можем наблюдать и на насосных станциях по перекачке нефтепродуктов. Там, при работе насосов, или в случаях их аварии образуется взрывоопасная среда, находящаяся в объеме помещения насосной станции. Здесь так же необходимо обеспечивать пожарную безопасность путем изоляции источников зажигания от этой взрывоопасной среды.

Рассмотрим причины возникновения пожаров (взрывов) на резервуаре, наиболее характерные источники зажигания и проведем их анализ.

Как уже было сказано выше, одной из главных причин возникновения пожаров в технологическом процессе хранения горюче-смазочных материалов является неисправность электрооборудования, применяемого в данном технологическом процессе.

Основное оборудование, применяемое в технологическом процессе, находится на насосных станциях, и может являться источником зажигания.

Нередко бывает так, что ротор центробежного вентилятора соприкасается со стенками кожуха. В таких случаях наблюдается искрообразование. Это возможно и при неправильной регулировке зазоров, при деформации и вибрации валов, перекосах, недостаточном креплении на валах различных деталей, изнашивании подшипников и т.п.

Так же дополнительную опасность использования электрооборудования в технологическом процессе составляет возможность перегрева и воспламенения приводных ремней вентиляторов и; насосов. Оно наступает в результате длительного проскальзывания ремня относительно шкива. Такое проскальзывание называют буксованием, оно возникает в силу несоответствия между передаваемым усилием и натяжением ветвей ремня. При буксовании вся энергия расходуется на трение ремня о шкив, в результате чего выделяет-

ся значительное количество тепла. Во избежание перегревов и загораний приводных ремней, нельзя допускать работу с перегрузкой, следует контролировать степень натяжения ремня и его состояние.

Не меньшую опасность представляют осветительные приборы и аппараты, применяемые как для освещения насосных станций, так и для освещения других операций получения, хранения и выдачи горюче-смазочных материалов.

Для предотвращения возможного пожара (взрыва), вызванного неполадками в вышеперечисленном электрооборудовании, разработаны системы мер которые предотвращают проникновение источников зажигания из электрооборудования во взрывоопасную среду.

Взрывоопасные смеси паров бензина с воздухом, образующиеся при перекачке нефтепродуктов, относятся к категории II А и группе Т 3 [5]. Насосные станции должны оборудоваться взрывозащищенным электрооборудованием, которое подразделяется по уровням и видам взрывозащиты, группам и температурным классам. Теперь рассмотрим возможные источники зажигания, которые могут привести к пожару (взрыву).

Источником зажигания может являться нагретое тело или экзотермический процесс, который способен нагреть горючую смесь до определенной температуры, когда скорость тепловыделения равна или больше скорости теплоотвода из зоны реакции. При этом мощность и длительность теплового действия источника должна обеспечивать поддержание критических условий в течение времени, необходимого для развития реакции с формированием фронта пламени, способного к дальнейшему самопроизвольному распространению.

Наиболее часто пожары и загорания возникают на резервуарах, которые являются наиболее многочисленными технологическими аппаратами. Характерными причинами возникновения пожаров и загораний на резервуарах считаются:

- открытый огонь, раскаленные продукты горения и нагретые поверхности;

- искра от газосварки или из выхлопной трубы автомобиля;
- короткое замыкание, нарушение герметичности электрооборудования;
- стенки горячих аппаратов и трубопроводов;
- неисправность запорной арматуры и отсутствие заглушек,
- плохая подготовка аппаратов и оборудования к ремонту;
- самовозгорание нефтепродуктов;
- реконструкция установок с отклонениями от технологических схем.

Для производственных целей широко используется открытый огонь, факелы для сжигания газов и паров. Во время ремонтных работ не редко используют пламя паяльных ламп и горелок, для отогрева замерзших труб применяют факелы, для прогрева грунта и сжигания отходов костры. Количество выделяющегося тепла и температура пламени обеспечивает воспламенение веществ, обращающихся в технологическом процессе хранения горюче-смазочных материалов. Изоляция от возможного соприкосновения с горюче-смазочными материалами горючих газов главная защита от данных источников возгорания. Так же воспламенение может вызвать тлеющий окурок. Исследования показали, что тлеющие сигарета и папироса имеют температуру 350-400°С, а длительность тления более 12 минут. При взаимодействии с твердым, волокнистым веществом или пылью может возникнуть очаг тления, который при доступе воздуха вызывает пламенное горение вещества, а при контакте с взрывоопасной смесью может привести к взрыву[13].

К производственным источникам зажигания следует отнести высоко нагретые продукты горения, образующиеся при горении жидких, твердых и газообразных веществ, имеющих температуру 800-1200°С и выше. Искры являются не менее опасным источником воспламенения. Температура искр достаточно высока, но не велик запас тепловой энергии, из-за недостаточной массы. Искра может воспламенить вещества, подготовленные к горению, такие как газо- и паро-воздушные смеси (особенно при концентрациях, близких к стехиометрическим). Для улавливания и гашения искр используются искроуловители и искрогасители. Наибольшее распространение получили ис-

кроуловители, основанные на силах тяжести и инерции. Такими искроуловителями оборудуют тракторы, автомобили. Искры так же могут быть образованы при достаточно сильном соударении твердых тел. В этом случае искра представляет собой раскаленную до свечения частицу металла или камня. Размеры искр удара и трения зависят от свойств, материалов и энергетических характеристик удара, но обычно не превышают 0,1- 0,5 мм. Поджигающая способность искр удара пропорциональна содержанию кислорода в смеси, которую эти искры могут поджечь. Поэтому при производстве работ в местах, где возможно образование взрывоопасной смеси паров или газов с воздухом, не следует использовать инструменты из материалов образующих искры. Искробезопасными считаются инструменты, выполненные из бронзы, фосфористой бронзы, латуни, бериллия, алюминиевого сплава АКМ-5-2 и даже инструменты из высоколегированных сталей.

Теперь рассчитаем вероятность возникновения пожара на территории базы на примере одной из насосных станций по перекачке светлых нефтепродуктов.

1. Вычислим вероятность появления на насосной станции горючей смеси. Наиболее вероятными причинами образования горючей среды являются аварии аппаратов по перекачке нефтепродуктов и неисправности при их нормальной работе [7].

Вероятность реализации данных причин рассчитаем по формуле (14).

$$Q(a_n) = \frac{K_6}{\tau_p} \cdot \sum_{i=1}^m \tau_i, \quad (14)$$

где:  $K_6$  - коэффициент безопасности, равный 1;

$\tau_p$  - анализируемый период времени, равный 1 году;

$m$  - количество реализаций причины на объекте за анализируемый период времени;

$\tau_i$  - время существования причины появления горючего вещества при одной реализации в течение года.

Согласно формуле (1.10) и статистическим данным определим:

$$Q(a_1) = \frac{1}{525600} \cdot \sum_{i=1}^{365} 20 = 5,6 \cdot 10^{-1}$$

$$Q(a_2) = \frac{1}{525600} \cdot \sum_{i=1}^{365} 15 = 1,04 \cdot 10^{-2}$$

Вероятность появления на объекте горючего вещества, учитывая рассмотренные события, составит (формула 15):

$$Q(\text{ГВ}) = Q(a_1) + Q(a_2) = 5,6 \cdot 10^{-1} + 1,04 \cdot 10^{-2} = 5,7 \cdot 10^{-1} \quad (15)$$

2. Вероятность появления окислителя вычисляется по формуле (16):

$$Q(\text{ОК}) = 1 - [1 - Q(\text{в})] \quad (16)$$

где  $Q(\text{в})$  - вероятность постоянного присутствия окислителя, т.е.  $Q(\text{ОК}) = 1$ .

3. Образование горючей среды (событие ГС) обусловлено совместным появлением в нем достаточного количества горючего вещества и окислителя (формула 17).

$$Q(\text{ГС}) = Q(\text{ГВ}) \cdot Q(\text{ОК}) = 5,7 \cdot 10^{-1} \cdot 1 = 5,7 \cdot 10^{-1} \quad (17)$$

Рассчитаем вероятности появления источника зажигания.

1. Вычисляем число попаданий молний в объект по формуле (18):

$$N_{\text{ц.м.}} = (S + 6H) \cdot (L + 6H) \cdot n_y \cdot 10^{-6} \quad (18)$$

где:  $S$  - длина объекта, м;

$L$  - ширина объекта, м;

$H$  - наибольшая высота объекта, м.;

$n_y$  - среднее число ударов молнии на 1 км<sup>2</sup> земной поверхности.

Подставив численное значение величин, получим:

$$N_{\text{ц.м.}} = (12 + 6 \cdot 6) \cdot (12 + 6 \cdot 6) \cdot 3 \cdot 10^{-6} = 6,912 \cdot 10^{-3}$$

Тогда вероятность прямого удара молнии в течение года составит (19):

$$Q_p(t_2) = 1 - e^{-N_{\text{ц.м.}} \cdot \tau_p} = 1 - e^{-6,912 \cdot 10^{-3} \cdot 1} = 6,888 \cdot 10^{-3} \quad (19)$$

Так как плановая проверка молниезащиты не осуществлялась в течение

2 лет, вероятность отказа  $Q_p(t_1) = 1$ .

Таким образом, вероятность поражения объекта молнией составит (20):

$$Q_p(C_1) = Q_p(t_1) \cdot Q_p(t_2) = 6,888 \cdot 10^{-3} \quad (20)$$

$Q_p(C_2)$  вычисляют по формуле (21):

$$Q_p(C_2) = Q_p(t_2) \cdot Q_p(t_3) \quad (21)$$

где  $Q_p(t_3)$  - вероятность отказа защитного заземления в течение года, равная 1.

Вероятность  $Q_p(t_2)$  при расчете  $Q_p(C_2)$  (и в дальнейшем  $Q_p(C_3)$  - вероятность заноса высокого потенциала в помещение насосной станции), вычисляют по формуле (15), причем значения параметров S и L в формуле (14) на 100 м.

$$N_{ц.м.} = (112 + 6 \cdot 6) \cdot (112 + 6 \cdot 6) \cdot 3 \cdot 10^{-6} = 0,0657$$

$$Q_p(t_2) = 1 - e^{-0,0657 \cdot 1} = 6,3 \cdot 10^{-2}$$

$$Q_p(C_2) = 6,3 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 6,3 \cdot 10^{-2}$$

Вероятность  $Q_p(C_3)$  заноса высокого потенциала в защищенный объект вычисляется по формуле (17) т.е.:

$$Q_p(C_3) = 6,3 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 6,3 \cdot 10^{-2}$$

Исходя из этого, вероятность появления источника зажигания от атмосферного электричества составит (22):

$$Q(TU_1) = \sum_1^n Q_p(C_n) = 6,888 \cdot 10^{-3} + 6,3 \cdot 10^{-2} + 6,3 \cdot 10^{-2} = 0,1328 \quad (22)$$

2. Электрическая искра может появиться в анализируемом объекте при коротком замыкании электропроводки (событие  $e_1$ ). Вероятность  $Q(e_1)$  появления на объекте искр короткого замыкания вычисляем по формуле (23):

$$Q(e_1) = Q(V_1) \cdot Q(V_2) \cdot Q(Z) \quad (23)$$

где:  $Q(V_1)$  – вероятность возникновения короткого замыкания на объекте в течение года, вычисляем по формуле (14):

$$Q(V_1) = \frac{1}{525600} \cdot \sum_1^{100} 1 = 1,9 \cdot 10^{-4};$$

$Q(V_2)$  – вероятность того, что значение электрического тока в объекте лежит в диапазоне пожароопасных значений. В отсутствие данных принимают 1;

$Q(Z)$  – вероятность отсутствия или отказа аппаратов защиты от короткого замыкания в течение года, вычисляют по формуле (14):

$$Q(Z) = \frac{1}{525600} \cdot \sum_1^{10} 12 = 2,3 \cdot 10^{-4};$$

Тогда вероятность появления искр короткого замыкания:

$$Q(e_1) = 1,9 \cdot 10^{-4} \cdot 1 \cdot 2,3 \cdot 10^{-4} = 4,4 \cdot 10^{-8}$$

$$Q(TU_2) = Q(e_1) = 4,4 \cdot 10^{-8}$$

3. Появление фрикционных искр возможно при разрушении движущихся узлов и деталей, при ударе (формула (20))[1]:

$$Q(f_1) = 1 - e^{-\lambda \cdot \tau} = 1 - e^{-8 \cdot 10^{-5} \cdot 109,5} = 9 \cdot 10^{-3} \quad (24)$$

где  $\lambda$  - интенсивность отказов узлов и деталей,  $ч^{-1}$ , по статистическим данным принимаем  $8 \cdot 10^{-5}$ ;

$\tau$  - общее время работы оборудования, принимаемое равным 109,5ч. (20 минут/день).

Согласно формуле (10):

$$Q(f_2) = \frac{1}{525600} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$$

Тогда вероятность появления фрикционных искр:

$$Q(TU_3) = \sum_1^n Q(f_n) = 9 \cdot 10^{-3} + 6,3 \cdot 10^{-8} = 9 \cdot 10^{-3}$$

4. Вероятность реализации открытого пламени возможна в следующих причинах: несоблюдение режима курения, использование открытого огня в местах образования горючей среды.

Данные вероятности вычисляются на основе статистических данных аналогично вероятности по формуле (10)

$$Q(h_1) = \frac{1}{525600} \cdot \sum_{1}^{365 \cdot 40 \cdot 4} 2 = 2,2 \cdot 10^{-1}$$

$$Q(h_2) = \frac{1}{525600} \cdot \sum_{1}^{365 \cdot 40} 1 = 2,8 \cdot 10^{-2}$$

Тогда вероятность реализации открытого пламени составит:

$$Q(TU_4) = \sum_1^n Q(h_1) = 2,2 \cdot 10^{-1} + 2,8 \cdot 10^{-2} = 2,5 \cdot 10^{-1}$$

5. Таким образом, вероятность появления на объекте источника зажигания составит:

$$Q_p(TU_4) = \sum_1^n Q_p(TU_n) = 0,1328 + 4,4 \cdot 10^{-8} + 9 \cdot 10^{-3} + 2,5 \cdot 10^{-1} =$$

$$= 0,392$$

Полагая, что энергия и время существования этих источников доста-

точны для воспламенения горючей среды, т.е.  $Q_p(B) = 1$ .

Вероятность появления источника зажигания считаем по формуле (25):

$$Q_p(\text{ИЗ/ГС}) = Q_p(TU) \cdot Q_p(B) = 0,392 \cdot 1 = 0,392 \quad (25)$$

Вероятность возникновения пожара на объекте будет равна:

$$Q_p(\text{ПО}) = Q_p(\text{ИЗ/ГС}) \cdot Q_p(\text{ГС}) = 0,392 \cdot 5,7 \cdot 10^{-1} = 0,22344$$

*т.е. примерно 1 раз в 20 лет.*

При горении нефти и нефтепродуктов в резервуарах могут возникать взрывы, вскипание, выброс горящих нефтепродуктов, деформации емкостей, разлив горячей жидкости.

Проведя исследование количественной оценки пожарной опасности хранения горюче-смазочных материалов определили, что основными материалами хранения является легковоспламеняющаяся жидкость, вероятность

возникновения пожара равна 1 раз в 4 года, опасность распространения пожара по территории хранения горюче-смазочных материалов велика, опасно для жизни людей.

Количественно процесс разрушения пены может быть описан с помощью уравнения материального баланса, которое записывается в виде равенства соответствующих приращений за элементарный отрезок времени  $d\tau$  (26):

$$dV = dV_H + dV_P, \quad (26)$$

где  $V, V_H, V_P$  — объемы поданной, накопленной и разрушенной пены.

Для составления материального баланса поданной в резервуар пены примем, что вся пена достигает поверхности горячей жидкости, а исчезновение пены с ее термическим разрушением от факела пламени. Это условие выполняется при тушении пожара фторированными инертными к действию углеводородов пенообразователями. Уравнение материального баланса примет вид (27):

$$qd\tau = \rho_f h S_0 d\theta + U_T S_0 d\tau, \quad (27)$$

где  $q$  —секундный расход пены, кг/с;  $\rho_f$  — плотность пены кг/м<sup>3</sup>;  $h$  — средняя высота слоя пены, м.

Учитывая, формулы (28, 29):

$$U_T = U_0(1 - \theta), \quad (28)$$

Где

$$U_0 = U'_m \frac{Q_{\Gamma}}{zQ_B}, \quad (29)$$

Преобразуем уравнение материального баланса, разделив обе части уравнения на исходную площадь поверхности жидкости  $S_0$ , обозначив  $\frac{q}{S_0} = I$  в формуле (30).

$$Id\tau = \rho_f h d\theta + U_0(1 - \theta)\theta d\tau, \quad (30)$$

После разделения переменных и приведения дифференциального урав-

нения к виду, удобному для интегрирования, получим (31).

$$d\tau = \frac{\rho_f h d\theta}{\theta^2 U_0 + (-U_0)\theta + 1}, \quad (31)$$

Проинтегрировав уравнение (31) в пределах от  $\tau = 0$ ,  $\theta = 0$  до  $\tau = \tau_T$ ,  $\theta = 0$ , получим выражение (32) и (33).

$$\tau_T = \frac{2\rho_f h}{\sqrt{(4I-U_0)U_0}} \left\{ \arctg \frac{U_0}{\sqrt{(4I-U_0)U_0}} - \arctg \frac{-U_0}{\sqrt{(4I-U_0)U_0}} \right\}, \quad (32)$$

или

$$\tau = \frac{4h\rho_f}{\sqrt{(4I-U_0)U_0}} \arctg \sqrt{\frac{U_0}{(4I-U_0)}}, \quad (33)$$

Критическая ситуация тушения, когда время  $\tau \rightarrow 0$  реализуется в случае нулевого значения подкоренного выражения в знаменателе дроби, стоящей перед  $\arctg$ , т.е.  $\tau \rightarrow 0$  и  $4I - U_0 = 0$ , откуда получим выражение для критической интенсивности подачи пены (формула 34)

$$I_{кр} = \frac{U_0}{4} = \frac{U_m^0 Q_\Gamma}{4z Q_n}, \quad (34)$$

Выразив  $U_0$  через  $I_{кр}$  в выражении (33), после упрощения получим выражение (35):

$$\tau_T = \frac{h\rho_f}{\sqrt{(I-I_{кр})I_{кр}}} \arctg \sqrt{\frac{I_{кр}}{(I-I_{кр})}}, \quad (35)$$

Для практических расчетов времени тушения для случаев, когда  $I \rightarrow \geq 2I_{кр}$ , выражение тригонометрической функции может быть представлено первым членом степенного ряда (36), т.е.:

$$\tau_T = \frac{h\rho_f}{(I-I_{кр})}, \quad (36)$$

Погрешность определения времени тушения для интенсивностей в два раза выше критической составит не более 15 %.

Выражение (36) позволяет проводить графический анализ результатов экспериментальных исследований, полученных в диапазоне интенсивностей,

соизмеримых с  $I_{кр}$ . Если представить результаты в координатах  $\frac{1}{\tau_T} = f(I)$ , то экстраполяцией линейной зависимости можно определить величину критической интенсивности в соответствии с формулой 37:

$$\frac{1}{\tau_T} = \frac{I}{\rho_f} - \frac{I_{кр}}{\rho_f h}, \quad (37)$$

Представим среднюю толщину пенного слоя в виде полусуммы толщин в месте всплывания пены из-под слоя нефтепродукта  $h_q$  и минимального тушащего (изолирующего) слоя  $h_0$ , причем  $h_q = \beta I$ , а  $h_0$  - величина постоянная, определяется природой пенообразователя, дисперсностью и кратностью пены. Параметр  $\beta$  определяется отношением  $\frac{h_0}{3I_{кр}}$ , т.е.

$$\beta = \frac{h_0}{3I_{кр}}, \quad (38)$$

Тогда

$$h = \frac{1}{2}(h_0 + h_q) = \frac{1}{2}(h_0 + \beta I), \quad (39)$$

или

$$h = \frac{1}{2}h_0 \left(1 + \frac{I}{3I_{кр}}\right), \quad (40)$$

Подставим выражение (36) в формулу (32)

$$\tau_T = \frac{h \rho_f}{(I - I_{кр})} \cdot \left(1 + \frac{I}{3I_{кр}}\right), \quad (41)$$

Формула (37) описывает зависимость времени тушения от интенсивности подачи пены при любом значении  $I \geq 2I_{кр}$ .

Эффективность огнетушения обеспечивается их изолирующей способностью. Достаточным условием потухания пламени легковоспламеняющихся горючих жидкостей является снижение концентрации паров горючего в его смеси с воздухом. Определение минимальной толщины слоя пены при подаче ее под слой горючего является актуальной задачей.

Расчет минимальной толщины тушащего слоя пены  $h_0$  производится с помощью формулы Фика:

$$V_M = \frac{DM}{RT} \cdot \frac{P_s P_i}{h}, \quad (42)$$

где  $V_M$  – минимальная скорость испарения, необходимая для образования нижнего температурного предела распространения пламени над зеркалом нефтепродукта,  $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ;

$D$  - коэффициент диффузии молекул пара в воздух,  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ;

$R$  - универсальная газовая постоянная,  $\text{Дж} \cdot \text{кмоль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$ ;

$T$  - температура, К;  $h$  - толщина диффузной зоны, м;

$P_s$  - давление насыщенного пара, Па;

$P_i$  - давление пара на расстоянии  $h$  от поверхности, Па;

$M$  - молекулярная масса горючего,  $\text{кг} \cdot \text{кмоль}^{-1}$ .

Принимаем, что  $P_i = 0$ , а давление насыщенного пара возьмем при температуре жидкости, равной нижнему температурному пределу распространения пламени. Массообмен в поверхностном слое при внесении источника пламени интенсифицируется за счет увеличения коэффициента диффузии, поэтому значение  $V_M$  принимают больше расчетного.

При нанесении слоя пены скорость испарения горючего не должна превысить величину  $V_M$ , соответствующую температуре нижнего температурного предела распространения пламени.

Резкое понижение скорости испарения жидкости из-под слоя пены обусловлено низким коэффициентом диффузии молекул горючего в воде, величина которого на четыре порядка ниже, чем в воздухе. Поэтому влиянием воздуха в пенных пузырьках пренебрежем в процессе определения эффективности толщины изолирующего водного слоя в пене  $\delta_3$ . Воспользуемся вновь соотношением Фика (43):

$$\delta_3 = \frac{DM}{RT} \cdot \frac{P_s}{V_M}, \quad (43)$$

Найдем среднюю толщину пенных пленок в предположении, что пена представляет собой систему сферических пузырьков.

Запишем известное выражение для кратности  $K$  (44):

$$K = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{ж}}} \cong \frac{N\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{N4\pi r^2 \delta_f}, \quad (44)$$

где  $V_{\text{п}}$ ,  $V_{\text{ж}}$  — объемы пены и жидкости в пене;  $N$  — число пузырьков в единице объема пены;  $\delta_f$  — средняя толщина пенных пленок;  $r$  — средний радиус пенных пузырьков.

Отсюда получим выражение (45) для расчета  $\delta_f$ :

$$\delta_f = \frac{r}{3K}, \quad (45)$$

Для низкократной пены с высокой дисперсностью, что подтверждают эксперименты,  $K = 6, r = 30 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ :

$$\delta_f = \frac{30 \cdot 10^{-6}}{3 \cdot 6} = 1,7 \cdot 10^{-6} = 1,7 \text{ мкм} \quad (46)$$

При среднем радиусе пузырьков  $r$  минимальная толщина изолирующего слоя  $h_0$  может быть рассчитана по формуле:

$$h_0 = 2rn_f = 2r \frac{\delta_3}{\delta_f}. \quad (47)$$

Для пен грубодисперсных, например,  $r \cong 2 \text{ мм}$ ,  $h_0 = 20 \text{ см}$ .

Объединяя формулы (46) и (47), получим выражение для определения  $h_0$  для  $K > 4$ :

$$h_0 = 6K\delta_3\psi, \quad (48)$$

где  $\psi$  — коэффициент, учитывающий распределение жидкости между пленками и каналами пен.

Таким образом, для низкократных пен с высокой дисперсностью, со структурой близкой к сферическим пузырькам, минимальная толщина изолирующего слоя определяется эффективной толщиной жидкой пленки и кратностью пены. Поскольку тушащий слой низкократной пены мал, то изменением структуры пены во времени в первом приближении можно пренебречь.

## Приложение 3

**Таблица 10 - Удельный экономический ущерб от загрязнения окружающей среды с учетом коэффициентов индексации цен**

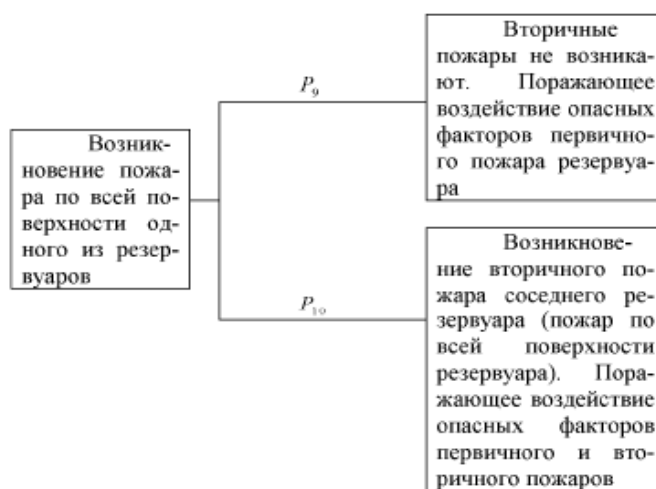
| Компонент природной среды | Годы                                                            |           |        |        |         |           |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------|--------|--------|---------|-----------|
|                           | 1986                                                            | 1990/1992 | 1993   | 1994   | 1995    | 1996-1997 |
|                           | Удельный экономический ущерб, неденоминированные руб./усл.т     |           |        |        |         |           |
| Атмосферный воздух        | 2,4                                                             | 3,3       | 16,3   | 165    | 280,0   | 693       |
| Водоемы                   | 400                                                             | 443,5     | 2217,5 | 22175  | 37697,5 | 93135     |
| Почва                     | Удельные затраты на размещение отходов (удельный ущерб), руб./т |           |        |        |         |           |
| Класс I                   |                                                                 |           | 14000  | 140000 | 238000  | 588000    |
| токсичности II            |                                                                 |           | 6000   | 60000  | 102000  | 252000    |
| отходов III               |                                                                 |           | 4000   | 40000  | 68000   | 168000    |
| IV                        | 80                                                              | 80        | 2000   | 20000  | 34000   | 84000     |

## Приложение 4

**Таблица 11 - Классификация веществ по их токсичности**

| Показатель                                    | Норма для класса опасности (токсичности) |           |           |          |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------|-----------|-----------|----------|
|                                               | I                                        | II        | III       | IV       |
| ПДК в воздухе рабочей зоны, мг/м <sup>3</sup> | менее 0,1                                | 0,1...1,0 | 1,1...10  | более 10 |
| ПДК в почве, мг/кг                            | менее 2                                  | 2...16    | 16,1...30 | более 30 |

## Приложение 5



**Рисунок 10 - Дерево событий при возникновении и развитии пожароопасной ситуации, связанной с возникновением пожара по всей поверхности одного из резервуаров рассматриваемого резервуарного парка**

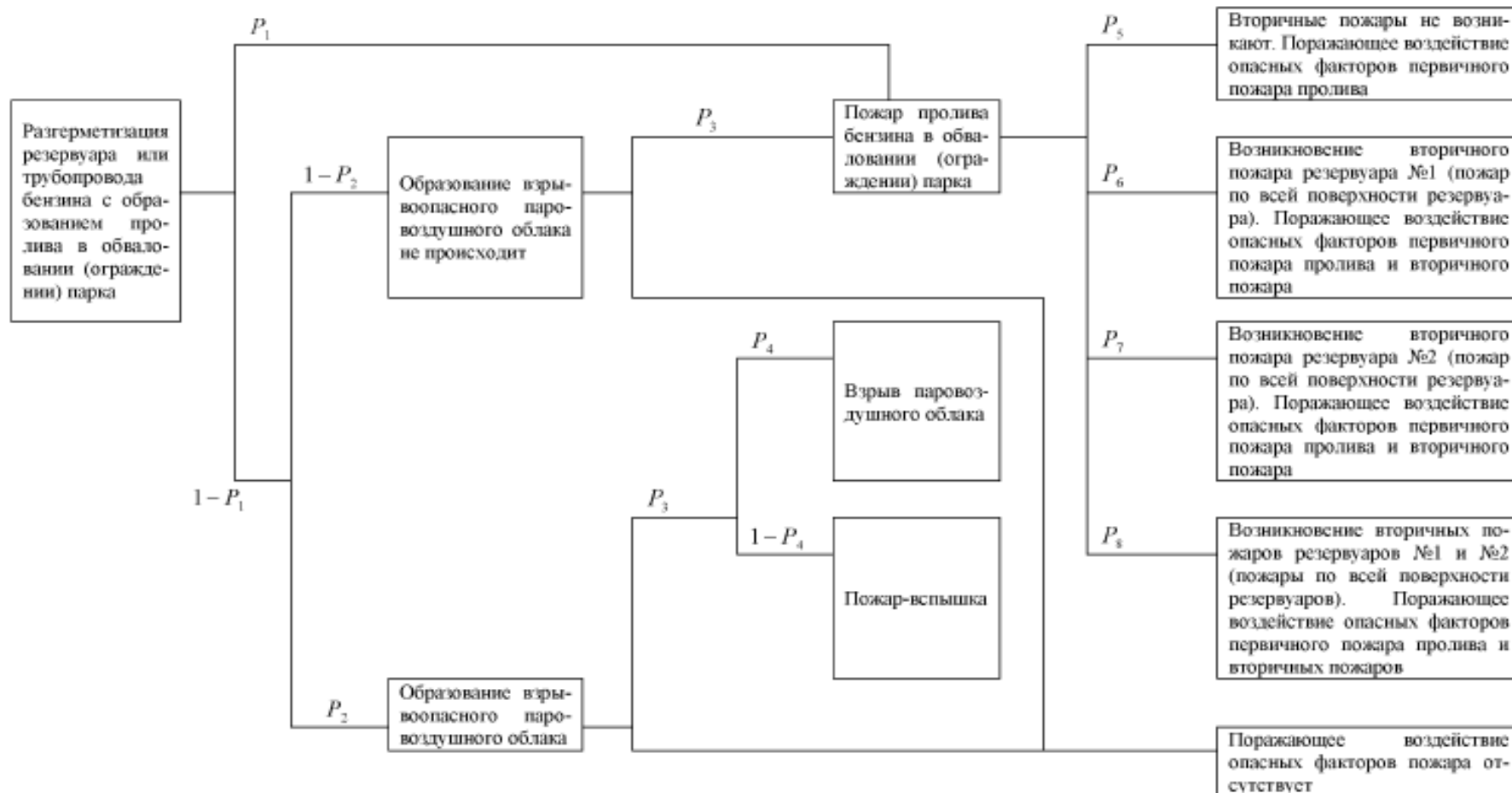


Рисунок 11 - Дерево событий при возникновении и развитии пожароопасной ситуации, связанной с разгерметизацией резервуара или трубопровода рассматриваемого резервуарного парка

## Приложение 7

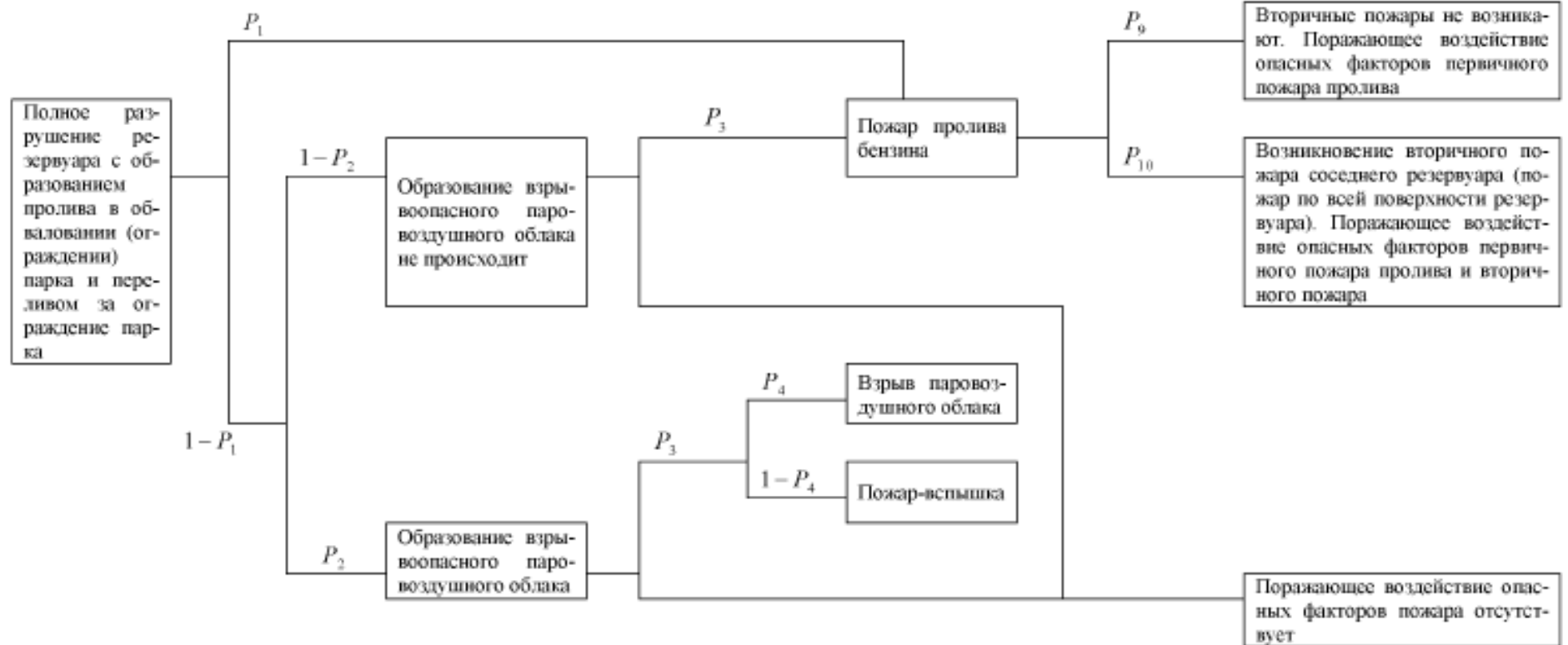


Рисунок 12 - Дерево событий при возникновении и развитии пожароопасной ситуации, связанной с полным разрушением одного из резервуаров рассматриваемого резервуарного парка

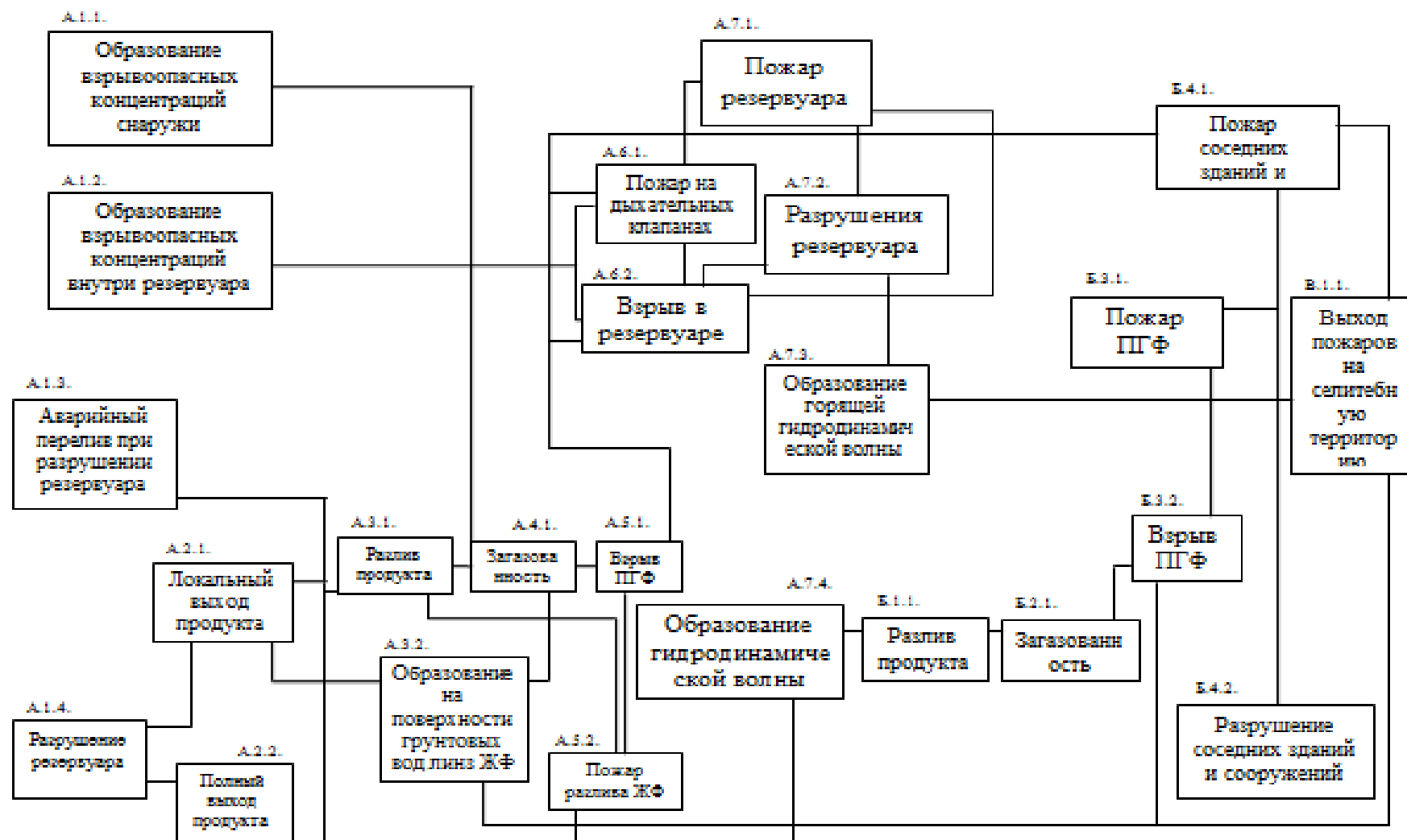


Рисунок 13 – Блок-схема возникновения и развития аварии на РВС 2000 с переходом на пожар

Технологическая схема снабжения потребителей ГСМ

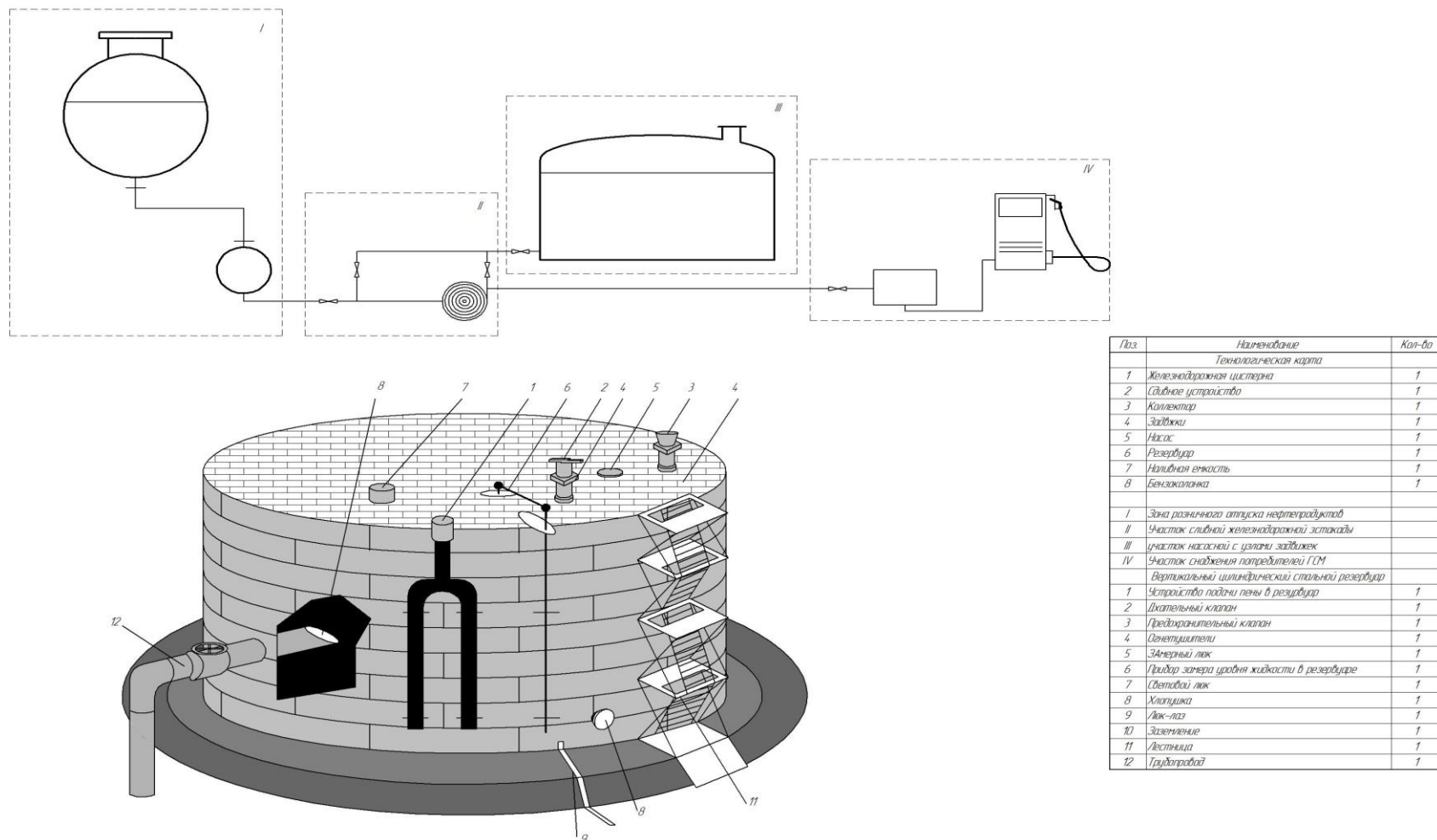


Рисунок 14 – Технологическая схема снабжения потребителей ГСМ