

УДК 614.8:546.171.1

Пашковский Петр Семенович, первый заместитель директора по научной работе, доктор технических наук, профессор
Жильцов Андрей Николаевич, заместитель начальника отдела
Государственный научно-исследовательский институт горноспасательного дела, пожарной безопасности и гражданской защиты
«РЕСПИРАТОР» МЧС ДНР

**КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ОБРАЗОВАНИЯ ПАРОВ
АММИАКА ПРИ АВАРИЙНЫХ ВЫБРОСАХ**

Среди опасных факторов производственной деятельности можно выделить производство, транспортирование и хранение аммиака. Аммиак применяется как удобрение и как сырье для химической промышленности. Его перевозят автомобильным, железнодорожным и морским транспортом и при этом перекачивают из сосуда в сосуд в очень больших количествах. Самое высокое сосредоточение аммиака – в местах хранения.

Хранят жидкий аммиак на складах в резервуарах тремя различными способами в зависимости от избыточного давления в них и температуры хранения.

1-й способ. В горизонтальных (цилиндрических) и шаровых резервуарах аммиак хранят под избыточным давлением до 2,0 МПа и температуре до 323 К без отвода его паров, образующихся под действием притока теплоты из окружающей среды и поступающего в резервуар с жидким аммиаком. Рабочее давление в резервуаре рассчитывают исходя из максимальной температуры окружающего воздуха с учетом солнечной радиации, наличия тепловой изоляции и защитных конструкций.

2-й способ. В шаровых резервуарах с теплоизоляцией аммиак хранят под избыточным давлением до 1,0 МПа и температуре до плюс 301 К с отводом его паров (образующихся от теплопритока окружающей среды) потребителю или компримированием, последующей конденсацией и возвратом его в резервуар.

3-й способ. В вертикальных резервуарах с теплоизоляцией аммиак хранят под давлением, близким к атмосферному, и температуре его кипения 239,6 К, с отводом испаряющегося аммиака, компримированием, конденсацией и возвратом в резервуар или потребителю (изотермический способ хранения) [1].

Каждый резервуар для хранения жидкого аммиака (или их группа) оборудуют сплошным ограждением в виде земляного вала, железобетонной стены и других ограждений. Это позволяет исключить растекание жидкого аммиака по территории склада и за его пределы, а также свести к минимуму

площадь поверхности испарения жидкого аммиака, вылившегося из резервуара в результате аварии. Территория склада для хранения жидкого аммиака спланирована таким образом, чтобы разлившийся вследствие разрушения резервуара аммиак стекал в предусмотренный приямок для сбора и дальнейшей эвакуации разлившегося аммиака путем перекачивания его в резервную емкость.

Территория в ограждении резервуаров с жидким аммиаком спланирована с уклоном от ограждения резервуаров к фундаменту, на котором они расположены. По периметру фундамента, в нижней его части, обустроена кювета для отвода аммиака в приямок [2].

Все эти меры необходимы для уменьшения площади растекания аммиака и соответственно уменьшения испарения жидкого аммиака и перехода его в атмосферу с образованием первичного и вторичного облаков.

При разрушении резервуара с жидким аммиаком в результате аварии можно выделить несколько значимых стадий образования его паров за счет:

- мгновенного выброса газообразного аммиака, находящегося в резервуаре над жидким аммиаком;
- нарушения термодинамического баланса и высвобождения внутренней энергии системы;
- кипения и испарения жидкого аммиака за счет теплоты подстилающей поверхности;
- испарения с поверхности разлитого аммиака за счет теплопритока из окружающей среды и конвективных потоков воздуха [3].

Масса аммиака m^r , кг, образующегося за счет мгновенного выброса газообразного аммиака, находящегося в резервуаре над жидким аммиаком, равна:

$$m^r = \alpha \frac{\mu}{R} \frac{VP_p}{T_p}, \quad (1)$$

где α – объемная доля резервуара, заполненного газообразным аммиаком;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

μ – молярная масса аммиака, кг/моль;

P_p – давление в резервуаре, Па;

T_p – температура в резервуаре, К;

V – объем резервуара, м³.

Масса газообразного аммиака m^a , кг, выделяющегося на стадии образования паров аммиака за счет нарушения термодинамического баланса и высвобождения внутренней энергии системы, равна:

$$m^a = \beta m_{ж}, \quad (2)$$

где β – доля газообразного аммиака, образующегося за счет высвобождения внутренней энергии при аварийном выбросе;

$$\beta = 1 - \exp\left(-C_p \frac{T_p - T_{\text{кип}}}{\Delta H_{\text{кип}}}\right), \quad (3)$$

где $\Delta H_{\text{кип}}$ – удельная теплота парообразования жидкого аммиака при температуре кипения, кДж/кг;

$T_{\text{кип}}$ – температура кипения жидкого аммиака, К;

C_p – удельная теплоемкость жидкого аммиака, кДж/(кг·К).

Масса газообразного аммиака m^B , кг, образующегося на стадии кипения и испарения жидкого аммиака за счет теплоты подстилающей поверхности, определяется уравнениями

$$m^B = I_{\text{кип}} S_{\text{конт}} t_{\text{кип}}, \quad (4)$$

$$I_{\text{кип}} = \frac{T_{\text{п}} - T_{\text{кип}}}{\Delta H_{\text{кип}}} \sqrt{\frac{\lambda_{\text{п}} \rho_{\text{п}} c_{\text{п}}}{\pi t_{\text{кип}}}}, \quad (5)$$

где $I_{\text{кип}}$ – интенсивность образования паров аммиака за счет теплоотдачи подстилающей поверхности, кг/(м²·с);

$t_{\text{кип}}$ – время парообразования аммиака за счет теплоотдачи подстилающей поверхности, с;

$S_{\text{конт}}$ – площадь поверхности контакта жидкого аммиака с подстилающей поверхностью при проливе, м²;

$T_{\text{п}}$ – температура подстилающей поверхности, К;

$\lambda_{\text{п}}$ – коэффициент теплопроводности подстилающей поверхности, Вт/(м·К);

$\rho_{\text{п}}$ – плотность материала подстилающей поверхности, кг/м³;

$c_{\text{п}}$ – теплоемкость подстилающей поверхности, Дж/(кг·К).

Масса газообразного аммиака m^H , кг, образующегося на стадии испарения с поверхности разлитого аммиака за счет теплопритока из окружающей среды и конвективных потоков воздуха, определяется уравнениями

$$m^H = I_{\text{исп}} S t_{\text{исп}}, \quad (6)$$

$$I_{\text{исп}} = 0,035 v_a^{0,8} \lambda_a \frac{T_{\text{возд}} - T_{\text{кип}}}{\Delta H_{\text{кип}}} v_a^{0,8} d^{0,2}, \quad (7)$$

где $I_{\text{исп}}$ – интенсивность образования паров аммиака при испарении с зеркала пролива жидкого аммиака, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$;
 $t_{\text{исп}}$ – время парообразования аммиака при испарении с зеркала пролива, с;
 S – площадь поверхности пролива жидкого аммиака, м^2 ;
 λ_a – коэффициент теплопроводности воздуха при $T_{\text{возд}}$, $\text{Вт}/(\text{К} \cdot \text{м})$;
 $v_{\text{п}}$ – м/с;
 ν_a – кинематическая вязкость воздуха при $T_{\text{возд}}$, $\text{м}^2/\text{с}$;
 v_a – характерный диаметр пролива, м.
 d –

Целью проведенного исследования было определение количественной оценки образования паров аммиака на каждой стадии протекания аварии в результате разрушения резервуара с жидким аммиаком, а также оценка влияния условий хранения жидкого аммиака и окружающей среды на этот процесс.

Количественная оценка образования паров аммиака на каждой отдельной стадии аварии рассматривалась в условиях полного разрушения горизонтального резервуара для хранения жидкого аммиака при следующих параметрах:

- температура воздуха 323 К, скорость ветра 1 м/с;
- в резервуаре объемом 100 м^3 находится жидкий аммиак при температуре 323 К под избыточным давлением 2,0 МПа;
- объемный коэффициент заполнения 0,85;
- резервуар находится на бетонном фундаменте в виде четырех колонн размерами $0,6 \times 3,0 \text{ м}$ и огорожен железобетонной защитной стеной высотой 1 м;
- подстилающая поверхность – бетон;
- размеры обваловки $9 \times 20 \text{ м}$;
- жидкий аммиак полностью выливается из резервуара, но находится в зоне защитной стены;
- при разливе аммиака сразу включается насос для перекачивания жидкого аммиака в резервную емкость из приемка. Производительность насоса позволяет перекачать весь вылившийся в обваловку жидкий аммиак в течение часа.

Общая масса аммиака в резервуаре m , кг, в исходном состоянии определяется уравнением

$$m = m_{\text{ж}} + m^{\Gamma}, \quad (8)$$

где $m_{\text{ж}}$ — масса жидкого аммиака в резервуаре, кг;

m^{Γ} — масса газообразного аммиака в резервуаре, кг.

В соответствии с исходными данными масса газообразного аммиака m^{Γ} , находящегося в резервуаре над жидкостью под давлением, в исходном состоянии в соответствии с уравнением (1) равна 190 кг.

Масса жидкого аммиака в резервуаре $m_{\text{ж}}$, кг, рассчитывается по уравнению

$$m_{\text{ж}} = \rho_{\text{ж}} V (1 - \alpha), \quad (9)$$

где $\rho_{\text{ж}}$ — плотность жидкого аммиака, кг/м³.

Масса жидкого аммиака $m_{\text{п}}$, кг, перекачанного в резервную емкость, равна разности между массой вылившегося в обваловку и массой газообразного аммиака, образовавшегося за счет нарушения термодинамического баланса и бурного испарения с подстилающей поверхности:

$$m_{\text{п}} = m_{\text{ж}} - (m^{\text{в}} + m^{\text{а}}). \quad (10)$$

Время перекачивания зависит от производительности и количества насосов для перекачивания жидкого аммиака. Тогда время испарения аммиака с площади пролива $t_{\text{исп}}$, с, равно времени его перекачивания в резервную емкость:

$$t_{\text{исп}} = m_{\text{п}} / q_{\text{насос}}, \quad (11)$$

где $t_{\text{исп}}$ — время, в течение которого происходит испарение жидкого аммиака с поверхности пролива за счет теплопритока от окружающей среды и конвективных потоков воздуха, с;

$q_{\text{насос}}$ — производительность насоса, кг/с.

Общая масса аммиака m , кг, в резервуаре в исходном состоянии в соответствии с уравнением (9) равна 58 075 кг. Масса жидкого аммиака $m_{\text{ж}}$ в резервуаре в соответствии с уравнением (9) равна 57 885 кг.

Масса газообразного аммиака $m^{\text{а}}$, образующегося при мгновенном вскипании жидкости за счет высвобождения внутренней энергии в соответствии с уравнениями (2) и (3) равна 14124 кг.

Количество газообразного аммиака, образующегося на этой стадии при аварийной разгерметизации резервуара с жидким аммиаком, в основном зависит от температуры его хранения, что хорошо видно из рис. 1.

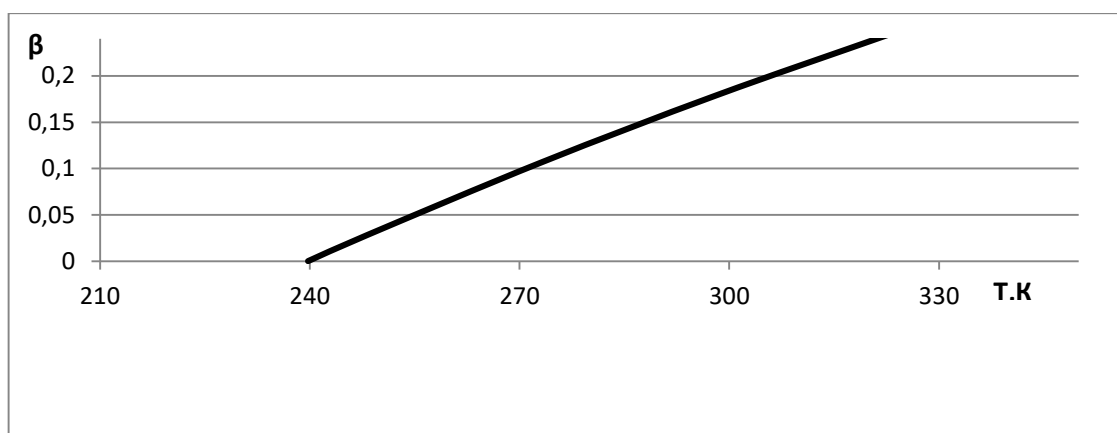


Рис.1. Зависимость объемной доли газообразного аммиака, образующегося за счет высвобождения внутренней энергии при аварийном выбросе, от температуры хранения жидкого аммиака.

Интенсивность парообразования жидкого аммиака за счет теплопритока от подстилающей поверхности через 3600 с в соответствии с уравнением (5) равна $9,9 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), а масса образующихся в результате этого процесса паров аммиака в соответствии с уравнением (4) равна 768 кг.

На данной стадии процесса образования паров аммиака очень большую роль играет тип подстилающей поверхности (рис.2).

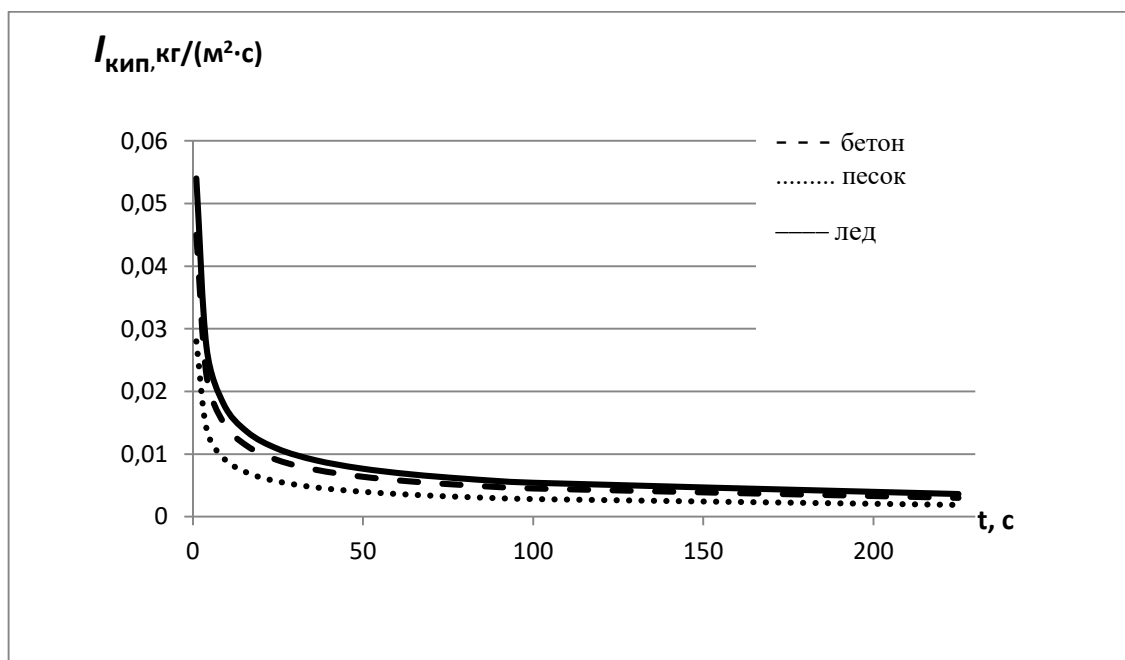


Рис.2. Зависимости интенсивности образования паров аммиака при кипении жидкого аммиака от времени для некоторых твердых покрытий (бетон, песок и лед).

Приведенные выше зависимости (рис. 2) характерны и для других легких, по отношению к воздуху, газов: метана [4] и азота [5].

Время парообразования за счет теплопритока от подстилающей поверхности $t_{\text{кип}}$ и время испарения с зеркала пролива $t_{\text{исп}}$ равно времени перекачивания остатков жидкого аммиака в резервную емкость или времени полного испарения жидкого аммиака.

Интенсивность парообразования в результате стационарного испарения жидкого аммиака с зеркала пролива в соответствии с уравнением (7) равна $2,21 \cdot 10^{-4}$ кг/(м²·с), а масса образующихся в результате этого процесса паров аммиака в соответствии с уравнением (6) 144 кг.

Аналогичным образом проводили расчет количества паров аммиака, образующихся на каждой отдельной стадии, для второго и третьего способов хранения.

Общее количество паров аммиака m^o , кг образующееся при аварийной разгерметизации резервуара с жидким аммиаком рассчитывали по уравнению (см. таблицу)

$$m^o = m^r + m^b + m^a + m^h. \quad (12)$$

Температура окружающей среды при последних двух способах хранения 301 К.

Количество паров аммиака, образующихся при аварийной разгерметизации резервуара с жидким аммиаком при различных способах хранения

Способ хранения	Количество образующихся паров аммиака, кг				
	m^r	m^a	m^b	m^h	m^o
1-й	190	14124	768	144	15226
2-й	102	10767	565	105	11539
3-й	1	0	565	105	671

Общая масса образующихся паров аммиака в результате разгерметизации резервуара с жидким аммиаком для данного исходного состояния при 1-м способе хранения составляет 26,2 % от общего количества аммиака, находящегося в резервуаре, при 2-м способе хранения 19,9 % и при 3-м способе 1,2 %.

Таким образом, в первичное облако (первые минуты аварии) в случае наихудшего развития событий может перейти 15 082 кг (26 %) аммиака, а во вторичное 144 кг (0,2 %).

Наибольшее количество паров аммиака образуется при 1-м способе хранения в результате мгновенного вскипания жидкости за счет высвобождения внутренней энергии.

Из проведенных исследований следует:

- при аварийной разгерметизации резервуара с жидким аммиаком существуют четыре наиболее значимые стадии образования паров аммиака;
- вклад каждой стадии в образование паров аммиака зависит от способа хранения жидкого аммиака и условий окружающей среды;
- в результате аварии в газообразное состояние может переходить до 26 % жидкого аммиака.
- наибольшее количество паров аммиака образуется за счет нарушения термодинамического баланса системы.

Список литературы

1. Иванов Ю. А. Хранение и транспортировка жидкого аммиака / Ю. А. Иванов, И. И. Стрижевский. – М.: Химия, 1991. – 80 с.
2. Правила безопасности для наземных складов жидкого аммиака. Сер. 09. Вып. 17 / Колл. авт. – М. : Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России, 2003. – 72 с.
3. Пашковский П. С. Образование паров аммиака при аварийных выбросах / П. С. Пашковский, А. Н. Жильцов, Н. П. Жильцов // Научный вестник НИИГД «Респиратор»: науч.-техн. журн. – Донецк, 2017. – № 2 (54). – С. 51 – 58.
4. Пожаровзрывобезопасность объектов хранения сжиженного природного газа. Анализ состояния проблемы / И. А. Болодьян, В. П. Молчанов, Ю. И. Дешевых [и др.] // Пожарная безопасность. – 2000. – №2. – С. 86–96.
5. Старовойтова Е. В. Экспериментальное исследование интенсивности парообразования сжиженного газа / Е. В. Старовойтова, А. Д. Галеев, С. И. Поникаров // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. – Т. 15, №9. – С.70–71.