
БЕЗОПАСНОСТЬ КРИТИЧЕСКИ ВАЖНЫХ И ПОТЕНЦИАЛЬНО ОПАСНЫХ ОБЪЕКТОВ

ОЦЕНКА ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ПЕРЕВОЗОК СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ НА ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОМ ТРАНСПОРТЕ ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Л.А. Королева, кандидат технических наук, доцент;

А.Ю. Иванов, доктор технических наук, профессор.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России.

А.Г. Хайдаров, кандидат технических наук, доцент.

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)**

Рассмотрены свойства сжиженных газов. Определены основные опасности при их перевозке железнодорожным транспортом. Получены значения эксергии для сжиженных газов и продуктов их сгорания. Представлены зависимости между эксергией и температурой, давлением, теплотой сгорания. Обоснована возможность применения эксергетического метода для оценки пожарной опасности перевозок сжиженных газов на железнодорожном транспорте.

Ключевые слова: сжиженный природный газ, сжиженный нефтяной газ, эксергия, пожарная опасность, теплота сгорания, железнодорожный транспорт

ASSESS THE FIRE HAZARD OF CARRIAGE OF LIQUEFIED GASES ON RAILWAY TRANSPORT EXERGY METHOD

L.A. Koroleva; A.Yu. Ivanov.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia.

A.G. Haydarov. Saint-Petersburg state institute of technology (technical university)

The properties of liquefied gases are considered. The main dangers in their transportation by rail are defined. The exergy values for liquefied gases and their combustion products are obtained. Dependences between energy and temperature, pressure, heat of combustion are presented. The possibility of application of exergy method to the assessment of fire danger of transportation of liquefied gases on railway transport is proved.

Keywords: liquefied natural gas, liquified petroleum gas, exergy, fire hazard, heat value, railway transport

Мировая индустрия сжиженных газов в настоящее время развивается ускоренными темпами. Эксперты прогнозируют значительное увеличение добычи и использования газа. По их мнению, газовая промышленность станет «лидером структурного совершенствования мирового энергетического баланса» [1].

Невозможность ряда стран удовлетворить спрос на газ за счет внутренних запасов энергоресурсов определяет необходимость импортных поставок газа, а удаленность районов

добычи газа от рынков сбыта требует рассмотрения различных вариантов транспортировки [2]. Создаются транспортные мощности для поставок газа из новых регионов добычи, расширяются существующие газотранспортные коридоры, диверсифицируются маршруты транспортировки газа.

Широкое применение криогенных технологий получения сжиженных углеводородных газов (СУГ) и сжиженного природного газа (СПГ) явилось существенным нововведением в решение мировых проблем энергопотребления [3]. С их использованием значительно упростилось решение вопросов, связанных с транспортировкой энергоресурсов в виде сжиженных газов. По данным статьи [3], 30–35 % всего природного газа транспортируется в сжиженном состоянии. Доставка сжиженных газов может быть осуществлена по трубопроводам, автомобильным, речным, морским, железнодорожным, авиационным транспортом.

Сжиженное состояние газа является термодинамически неравновесным, неустойчивым, что определяет повышенный уровень риска аварий, связанных с истечением и проливом таких продуктов и возникновением пожаровзрывоопасных ситуаций. Однако нормативное обеспечение пожаровзрывобезопасности (ПВБ) при обороте на транспорте СУГ и СПГ практически отсутствует [4], несмотря на все возрастающие объемы их перевозок. Проблемы обеспечения ПВБ на сегодняшний день остаются нерешенными.

Характер технологии перемещения и хранения любого используемого в промышленности вещества устанавливается в первую очередь, исходя из свойств данного вещества [5]. Анализ статистики показывает, что аварии со сжиженными газами происходят в результате недостаточных знаний их опасных свойств и процессов, происходящих при их обращении, а также как результат случайных факторов, таких как железнодорожные аварии, стихийные бедствия и т.д. Большинство крупных аварий обусловлено воспламенением газозооной смеси, образующейся при утечке сжиженного газа [1]. При этом образуется бассейн испарения, который, как правило, является причиной взрыва и большого пожара. Одними из наиболее опасных объектов сжиженных газов являются объекты транспорта [1].

Так, например, в 1978 г. в США, г. Ваверли, с рельсов сошли 68 железнодорожных цистерн, в двух из которых находился пропан. Через два дня одна из цистерн разрушилась от перегрева, продукт взорвался. 16 человек погибло, 43 ранено. Материальный ущерб составил 1,8 млрд долл. [1].

На железнодорожных путях станции Алма-Ата II в 1989 г. в результате столкновения двух составов одна из железнодорожных цистерн с пропан-бутаном получила пробоину. Газ под давлением пошел под днище соседней цистерны. От искры выхлопного коллектора локомотива произошло возгорание, образовался мощный факел. В результате разрыва греющейся цистерны сжиженный газ воспламенился и взорвался. Образовался «огненный шар». Корпус цистерны разорвался и взлетел на высоту 30 м. Погибло 20, пострадало 208 человек [1].

СПГ (Liquefied Natural Gas, LNG) – криогенная жидкость без цвета и запаха, состоящая в основном из метана, которая может содержать небольшие количества этана, пропана, бутана, азота и других компонентов, присутствующих в природном газе [6]. По классификации, данной Маршаллом в работе [5], СПГ относится к веществам первой категории, которые имеют критическую температуру ниже температуры окружающей среды. В зависимости от компонентного состава температура кипения СПГ лежит в диапазоне от $-167\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-157\text{ }^{\circ}\text{C}$ при атмосферном давлении [6]. Критическая температура составляет $-82,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5]. При температурах, больших критической, вещество не может находиться в жидком состоянии вне зависимости от давления.

Природный газ, охлажденный до $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$, хранится и транспортируется в сжиженном виде. Объем СПГ в 600 раз меньше объема природного газа, что, с одной стороны, облегчает его хранение и обеспечивает возможность транспортировки на большие расстояния. С другой стороны, при разливе СПГ при температуре $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ из одного объема жидкости образуется приблизительно 600 объемов газа плотностью $1,86\text{ кг/м}^3$. Примеры СПГ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Примеры СПГ [6]

Свойства при температуре кипения при нормальном давлении	СПГ-1	СПГ-2	СПГ-3
Молярная доля, %			
N ₂	0,13	1,79	0,36
CH ₄	99,80	93,90	87,20
C ₂ H ₆	0,07	3,26	8,61
C ₃ H ₈	–	0,69	2,74
Изо-C ₄ H ₁₀	–	0,12	0,42
н-C ₄ H ₁₀	–	0,15	0,65
C ₅ H ₁₂	–	0,09	0,02
Молекулярная масса, г/моль	16,07	17,07	18,52
Температура кипения, °С	-161,9	-166,5	-161,3
Плотность, кг/м ³	422	448,8	468,7
Объем газа, получаемый из 1 м ³ СПГ при 0 °С и 101,35 кПа, м ³ /м ³	588	590	568
Высшая теплота сгорания, МДж/м ³	37,75	38,76	42,59

Поведение СПГ при разлитии определяется интенсивностью подвода тепла от окружающей среды. Газ, образующийся в результате испарения СПГ, первоначально имеет плотность больше плотности окружающего воздуха вследствие его низкой температуры. При прогреве плотность уменьшается и облако медленно поднимается вверх и может достаточно долго существовать в атмосфере. Высокая влажность атмосферного воздуха способствует конденсации паров воды при смешивании с холодными парами СПГ и разогреванию смеси. Процесс рассеяния облака СПГ можно разделить на две фазы, между которыми не существует четкой границы: гравитационное опускание и рассеивание.

Другой важной категорией по классификации Маршалла [5] являются вещества, у которых критическая температура выше, а точка кипения ниже температуры окружающей среды. Для сжижения этих веществ их необходимо только сжать. В жидком состоянии они относятся к очень важной категории сжиженных газов, в которую входят сжиженный нефтяной газ (СНГ, LPG – Liquefied Petroleum Gas), пропан, бутан. Примеры составов СНГ приведены в табл. 2.

Таблица 2. Примеры составов СНГ [7]

Состав	Массовая доля, %	
	СНГ-1	СНГ-2
Пропан	85±10	50±10
Непредельные углеводороды (пропилен, этилен, бутилен)	Не более 6	Не более 6
Метан, этан	Не нормируется	Не нормируется
Сумма углеводородов C ₄ и выше	Не нормируется	Не нормируется
Массовая доля серы и сернистых соединений	0,01	0,01
в том числе сероводорода не более	0,003	0,003

СНГ представляют собой насыщенные кипящие жидкости. При наличии свободной поверхности над жидкой фазой всегда возникает двухфазная система жидкость – пар. При температуре кипения СНГ давление насыщенных паров равно атмосферному. При повышении

температуры внешней среды до критической температуры компонентов газа давление насыщенных паров резко возрастает. Критическая температура пропана – 96,8 °С; критическая температура бутана – 152,3 °С [5]. При испарении 1 л СНГ образуется около 270 л газообразного продукта.

Отличительной особенностью СНГ является способность к «мгновенному испарению». При разгерметизации и понижении давления часть жидкости мгновенно испаряется вследствие разности упругости насыщенных паров вещества в емкости и парциального давления в воздухе, а оставшаяся – охлаждается до температуры кипения при атмосферном давлении. При этом могут образовываться паровые облака.

В целом технологии СПГ менее опасны, чем технологии СНГ [1], что можно объяснить физическими свойствами СПГ, состоящего в основном из метана – легкого газа, имеющего относительную плотность по воздуху 0,55. Это способствует его рассеиванию при возникновении утечки. Пары СНГ тяжелее воздуха и скапливаются в низких местах (относительная плотность по воздуху пропана составляет 1,52). У природного газа более высокая температура самовоспламенения, минимальная энергия зажигания по сравнению с бутаном и пропаном. Природный газ имеет более высокий нижний предел воспламенения, поэтому в случае его утечки требуется большая концентрация СПГ для возгорания. У природного газа меньше нормальная скорость распространения пламени и максимальное давление взрыва (табл. 3).

Таблица 3. Основные показатели ПВБ газов

Газы	Температура самовоспламенения, °С	Мин. энергия зажигания, МДж	Конц. пределы распространения пламени, % об.	Норм. скорость распространения пламени, м/с	Макс. давление взрыва, кПа
Метан	535	0,28	5,28–14,1	0,34	706
Пропан	470	0,25	2,3–9,4	0,39	843
Бутан	405	0,25	1,8–9,1	0,45	843

Однако обращение сжиженных газов, в том числе и СПГ, несет потенциальную опасность, особенно при утечке рассматриваемых продуктов. Причины утечек можно разделить на две группы: внутренние повреждения (например, неисправность предохранительных клапанов, дефекты строительства, ошибки персонала) и внешние (например, стихийные бедствия, транспортные катастрофы, диверсии). Внешние опасности носят более случайный характер и труднее поддаются контролю и оценке.

Пожары в присутствии сжиженных газов характеризуются возможностью появления следующих опасных сценариев: пожары пролива, факельное горение струи газа, пожар-вспышка, огненный шар и пожарный вихрь.

Для оценки энерго-экологической эффективности использования сжиженных углеводородных газов может быть применен эксергетический метод, учитывающий реальные условия протекания процессов и основанный на применении первого и второго законов термодинамики.

Наиболее точное определение эксергии дано в книге [8], в которой эксергия определяется как «работа обратимого процесса, протекающего в определенных условиях между системой и окружающей средой до заданных условий равновесия с этой средой, параметры которой не зависят от работы рассматриваемой системы и максимально близки к соответствующим параметрам окружающей природы».

Эксергия системы E (Дж) может быть выражена следующим уравнением:

$$E = E_k + E_p + E_f + E_x, \quad (1)$$

где E_k , E_p , E_f , E_x – кинетическая, потенциальная, физическая и химическая составляющие эксергии соответственно.

E_k , E_p для большинства технических систем малы, поэтому они не имеют практического значения и выражение (1) для типичной термодинамической системы можно представить следующим образом:

$$E = S(T - T_0) + V(p - p_0) + \sum_{i=1}^N n_i(\mu_i - \mu_0), \quad (2)$$

где S – энтропия, Дж/К; T , T_0 – температура соответственно системы и окружающей среды, К; V – объем системы, м³; p , p_0 – давление соответственно в системе и окружающей среде, Па; N – общее количество веществ – компонентов системы; n_i – число молей i -го вещества, моль; μ_i , μ_0 – химические потенциалы i -го вещества – соответственно компонента системы и окружающей среды (среды отсчета), Дж/моль.

Применение эксергетического анализа ориентировано на получение максимальной полезной работы, которую может совершить система. Анализируя формулу (2), можно сделать вывод, что эксергия выступает мерой отклонения параметров состояния рассматриваемой термодинамической системы от условий окружающей среды. Она отражает как ресурсный потенциал данной термодинамической системы, возможность ее использования, так и изменения, которые могут произойти в окружающей среде, опасность системы.

В литературе рассматривают три вида возможного негативного взаимодействия с окружающей средой: термическое (температурный потенциал) – источник теплового загрязнения; деформационное (потенциал – разница давлений) – например, взрыв; химическое (химический потенциал) – источник химического загрязнения.

Эксергетический подход может быть применен для оценки пожарной опасности веществ и материалов [9].

Для моделирования процессов, связанных с авариями при транспортировке СПГ и СНГ, была использована программа HYSYS, включающая различные методы расчета термодинамических свойств. База данных и «встроенные» пакеты определения свойств обеспечивают надежные результаты для расчетов смесей углеводородов, применяемых в нефтехимической и химической промышленности. Наряду со стандартными пакетами свойств предложен пакет для расчета эксергии, который встроен в HYSYS с помощью технологии Active X. Алгоритм расчета эксергии представлен на рис. 1.

Полученные значения эксергии приведены в табл. 4. За параметры системы принимали $T=0$ °С и $p=101,3$ кПа – условия, при которых происходит смешение газа с воздухом и образование взрывоопасных концентраций в случае разлития сжиженных газов при их транспортировке. Параметры окружающей среды: $T_0=20$ °С и $p_0=101,3$ кПа.

Таблица 4. Значение эксергии сжиженных углеводородных газов

Эксергия, кДж/моль	СПГ-1		СПГ-2		СПГ-3		СНГ-1		СНГ-2	
	Исх. состав	Продукты сгорания								
Химическая	830,566	0,378	854,206	5,203	942,003	14,763	2176,005	5,048	2369,098	5,557
Физическая	0,039	35,644	0,040	32,937	0,042	29,855	0,080	45,279	0,087	49,826
Суммарная	830,605	36,022	854,246	38,140	942,045	44,618	2176,085	50,327	2369,186	55,383



Рис. 1. Алгоритм расчета эксергии в программе HYSYS

Анализируя данные, представленные в табл. 4, можно констатировать, что физическая эксергия исходных веществ незначительна, что объясняется близкими значениями параметров системы и окружающей среды. Физическая эксергия продуктов сгорания увеличивается в 500–900 раз по сравнению с исходными веществами вследствие значительного повышения температуры при горении.

Зависимость физической эксергии от температуры для СПГ и СНГ представлена на рис. 2. Точка резкого падения физической эксергии соответствует температурам кипения рассматриваемых продуктов. При температуре 20 °С физическая эксергия СПГ и СНГ равна нулю вследствие совпадения параметров системы с параметрами окружающей среды. Физическая эксергия продуктов сгорания СНГ выше, чем СПГ, что объясняется более высокой температурой горения нефтяных газов.

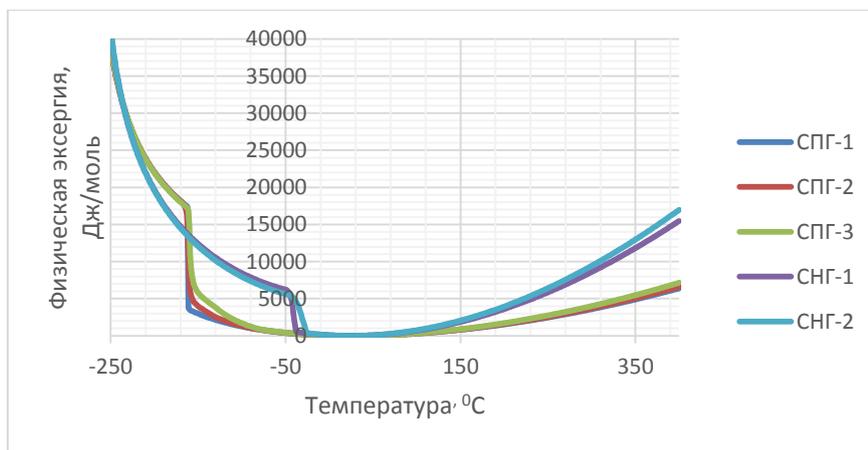


Рис. 2. Зависимость физической эксергии от температуры для СПГ и СНГ

Было выполнено моделирование изменения физической эксергии при одновременном изменении температуры и давления, что показано на рис. 3, 4.

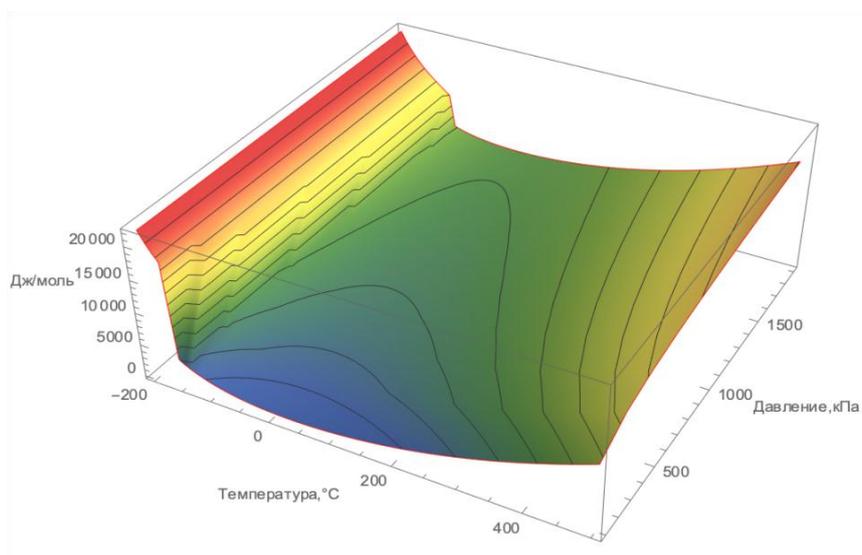


Рис. 3. Зависимость физической эксергии (Дж/моль) СПГ от температуры и давления

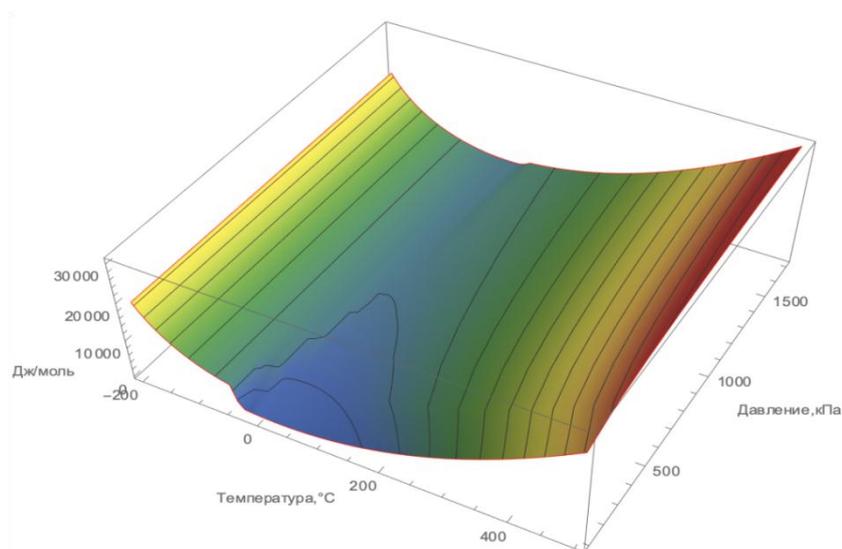


Рис. 4. Зависимость физической эксергии (Дж/моль) СНГ от температуры и давления

Химическая эксергия СНГ примерно в 2,5–3 раза выше, чем эксергия СПГ. В связи с незначительным вкладом физической эксергии при $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $p=101,3\text{ кПа}$ суммарная эксергия СНГ при рассматриваемых условиях также в 2,5–3 раза выше эксергии СПГ (рис. 5).

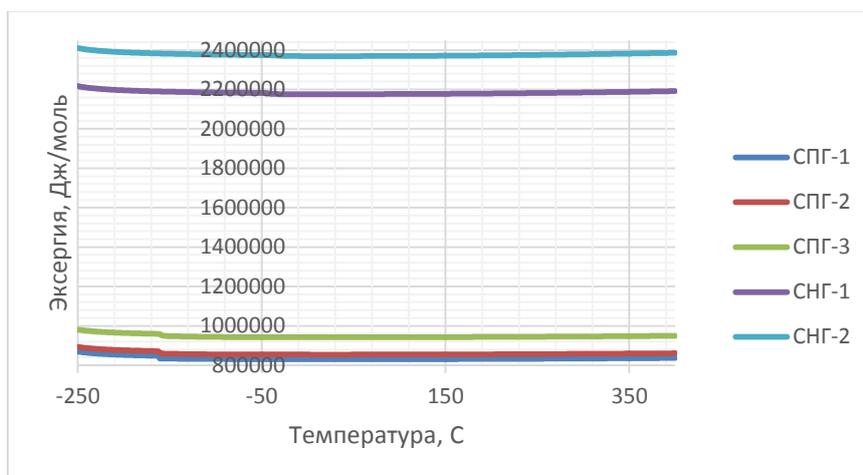


Рис. 5. Зависимость суммарной эксергии СПГ и СНГ от температуры

Наиболее важной теплотехнической характеристикой горючего вещества является теплота сгорания. Наряду с температурой горения она с энергетической стороны характеризует процессы горения, происходящие при пожаре. Удельная теплота сгорания входит в перечень показателей, необходимых для оценки пожарной опасности веществ [10].

С помощью программы HYSYS были получены значения теплоты сгорания и температуры горения для СПГ и СНГ (табл. 5), более высокие значения указанных показателей принадлежат СНГ.

Таблица 5. Значения удельной теплоты сгорания и температуры горения для СПГ и СНГ

Наименование показателя	СПГ-1	СПГ-2	СПГ-3	СНГ-1	СНГ-2
Высшая теплота сгорания, Дж/моль	884039,632	907464,192	996918,655	2232899,4	2426174,71
Низшая теплота сгорания, Дж/моль	802097,551	824529,669	908066,389	2069506,02	2250768,23
Температура горения, $^{\circ}\text{C}$	1544,94338	1457,8159	1351,03884	1799,68104	1910,63253

Зависимость между значениями высшей теплоты сгорания СНГ и СПГ эксергией представлена на рис. 6.

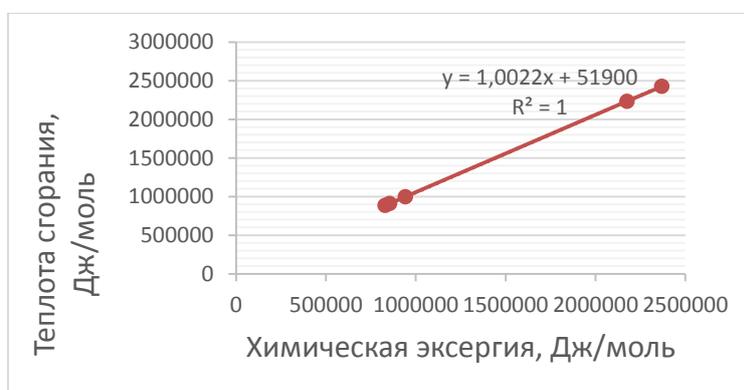


Рис. 6. Зависимость значений химической эксергии и высшей теплоты сгорания для СНГ и СПГ

Применение эксергетического подхода позволяет, с одной стороны, оценить энергетическую эффективность использования сжиженных газов, с другой – их пожарную опасность при доставке потребителям.

Рост производства и потребления СУГ требует решения многих проблем, в том числе связанных с обеспечением ПВБ. Универсальность эксергетического метода определяется преодолением методологических проблем и возможностью учета показателей энерго-экологической эффективности и пожарной опасности в единой системе.

Литература

1. Рачевский Б.С. Сжиженные углеводородные газы. М.: Нефть и газ, 2009. 640 с.
2. Громова М.П., Вареничев А.А., Гудзенко В.Т. Мировые тенденции к переходу на сжиженный газ // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2015. № 7.
3. Абдурагимов И.М., Куприн Г.Н. Нерешенные проблемы пожаровзрывобезопасности энергоресурсов (СУГ и СПГ) как оборотная сторона успехов энергетической стратегии Российской Федерации // Пожаровзрывобезопасность. 2014. № 4. С. 42–50.
4. Тагиев Р.М. Первые в мировой практике широкомасштабные испытания по проливу сжиженного природного газа и последующего его горения в рамках научно-технического сотрудничества ООО «Газпром газобезопасность» и «GDF Suez S.A.» // Безопасность объектов топливно-энергетического комплекса. 2013. № 2. С. 58–61.
5. Маршалл В.К. Основные опасности химических производств. М.: Мир, 1989. 672 с.
6. ГОСТ Р 57431–2017 (ИСО 16903:2015) Газ природный сжиженный. Общие характеристики. М.: Стандартинформ, 2017. 12 с.
7. ГОСТ 27578-87. Газы углеводородные сжиженные для автомобильного транспорта. М.: ИПК Изд-тво стандартов, 2004. 16 с.
8. Шаргут Я., Петела Р. Эксергия: пер. с польск. М.: Энергия, 1968. 280 с.
9. Эксергетический подход к оценке энергоэкологической эффективности и пожарной опасности грузовых перевозок на железнодорожном транспорте / Л.А. Королева [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2018. Т. 27. № 7-8. С. 43–52.
10. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности: Федер. закон от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ. URL: www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_78699/ (дата обращения 21.11.2018).

УМЕНЬШЕНИЕ ПРОЦЕССА КОРРОЗИИ МЕТАЛЛА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ПЕРЕМЕННОГО ЧАСТОТНО-МОДУЛИРОВАННОГО СИГНАЛА

А.В. Иванов, кандидат технических наук;

И.Л. Скрипник, кандидат технических наук, доцент;

С.В. Воронин, кандидат технических наук, доцент.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Представлены обобщенные результаты исследований коррозионного износа стальных вертикальных пластин. Показано, что исследование изменения рельефа образца целесообразно проводить с помощью сканирующего зондового микроскопа. При коррозионном воздействии масса образца уменьшается в 1,5–2 раза за 60 сут. Предложены алгоритмы определения коррозионного воздействия на металлы с помощью сканирующего