

Научная статья

УДК 614.842.611; DOI: 10.61260/2304-0130-2024-3-16-24

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПОЖАРА ОТ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ И ВЗРЫВА ПАРОВОЗДУШНОЙ СМЕСИ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ГАЗОСВАРОЧНЫХ РАБОТ

✉ Принцева Мария Юрьевна;

Тумановский Артур Александрович;

Теплякова Татьяна Дмитриевна.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург, Россия

✉ printseva75@mail.ru

Аннотация. На примере реального пожара, произошедшего в результате нарушений требований пожарной безопасности при проведении газосварочных работ, показано как при совместном применении инструментальных и расчетных методов возможно установление причины возникновения пожара. Методами флуоресцентной спектроскопии, газожидкостной хроматографии и инфракрасной спектроскопии была установлена природа горючих веществ. При помощи расчетов было определено необходимое для образования взрывоопасной смеси количество горючих веществ. Показано как при сочетании физико-химических методов исследования и расчетных методов возможно определение причинно-следственной связи между газосварочными работами и произошедшим взрывом.

Ключевые слова: газосварка, инструментальные методы исследования, газожидкостная хроматография, флуоресцентная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, расчетные методы, взрыв, пожарно-техническая экспертиза

Для цитирования: Принцева М.Ю., Тумановский А.А., Теплякова Т.Д. Исследование возникновения пожара от воспламенения и взрыва паровоздушной смеси при проведении газосварочных работ // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2024. № 3. С. 16–24. DOI: 10.61260/2304-0130-2024-3-16-24.

Введение

Пожары, возникающие в связи с образованием парогазовоздушных смесей, приводят к серьезным последствиям, вследствие чего важной задачей является изучение возможности их возникновения и причин. Часто подобные пожары возникают в связи с проведением газосварочных работ.

При проведении газосварочных работ на объектах, содержащих горючие вещества, происходят пожароопасные процессы, которые могут служить причиной взрыва или воспламенения таких смесей. Так образуются нагретые искры, которые могут непосредственно служить причиной пожара или взрыва. Кроме того, при проведении работ повышается температура, в результате чего происходит испарение горючих жидкостей, что может вести к образованию парогазовоздушных смесей.

При исследовании пожаров необходимо ответить на вопросы, касающиеся возможности образования взрывоопасных парогазовоздушных смесей, а также найти причину пожара, которая обычно связана с образованием искр. Для этого необходимо установить природу горючего вещества, что достигается применением физико-химических методов анализа, таких как флуоресцентная спектроскопия, газожидкостная хроматография и инфракрасная спектроскопия. Кроме того, необходимо рассчитать концентрацию горючего вещества, чтобы определить, находится ли величина этой концентрации в диапазоне между нижним (НКПР) и верхним концентрационным пределом распространения пламени. В результате исследования можно ответить на вопросы о возможности образования взрывоопасной парогазовоздушной смеси и установить причину пожара.

Основная часть

На территории ремонтного производства при проведении электрогазосварочных работ при разрезке пустой металлической бочки из-под моторного масла Gazpromneft Diesel 15W-40 емкостью 200 л произошло воспламенение и взрыв. При проведении работ бочка была закрыта крышкой. В ходе осмотра места происшествия были изъяты бочка с остатками маслянистой жидкости темно-коричневого цвета, предположительно моторного масла (рис. 1) и крышка от бочки со следами вещества светло-серого цвета, находящегося на ее внутренней стороне (рис. 2).



Рис. 1. Металлическая бочка, поступившая на исследование, с остатками маслянистой жидкости: а – металлическая бочка; б – остатки маслянистой жидкости



Рис. 2. Крышка от металлической бочки, поступившей на исследование, с остатками вещества светло-серого цвета

Перед экспертами были поставлены вопросы по определению наличия остатков горюче-смазочных материалов или каких-либо других пожаровзрывоопасных веществ в металлической бочке и по определению возможности воспламенения и взрыва паровоздушной смеси, образовавшейся внутри металлической бочки с остатками маслянистой жидкости на ее стенках и светло-серого вещества на крышке бочки при воздействии пламени от сварочного аппарата.

Для ответа на данные вопросы были проведены физико-химические исследования остатков маслянистой жидкости, обнаруженной в объеме бочки, методами флуоресцентной

и инфракрасной спектроскопии, а также методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Исследование химического состава вещества светло-серого цвета, обнаруженного на крышке металлической бочки, было проведено методом ИК-спектроскопии, а методом ГЖХ было проведено исследование ацетонового экстракта данного вещества. Кроме того, были проведены математические расчеты возможности образования взрывоопасной парогазовоздушной смеси.

Исследование маслянистой жидкости из бочки методами флуоресцентной спектроскопии и ГЖХ проводилось без предварительной пробоподготовки по условиям, указанным в методическом пособии [1]. При съемке спектров флуоресценции количество исследуемой маслянистой жидкости при добавлении ее в кювету с 3 мл гексана марки ОСЧ составило 0,02 мкл. Спектры флуоресценции исследуемой жидкости приведены на рис. 3.

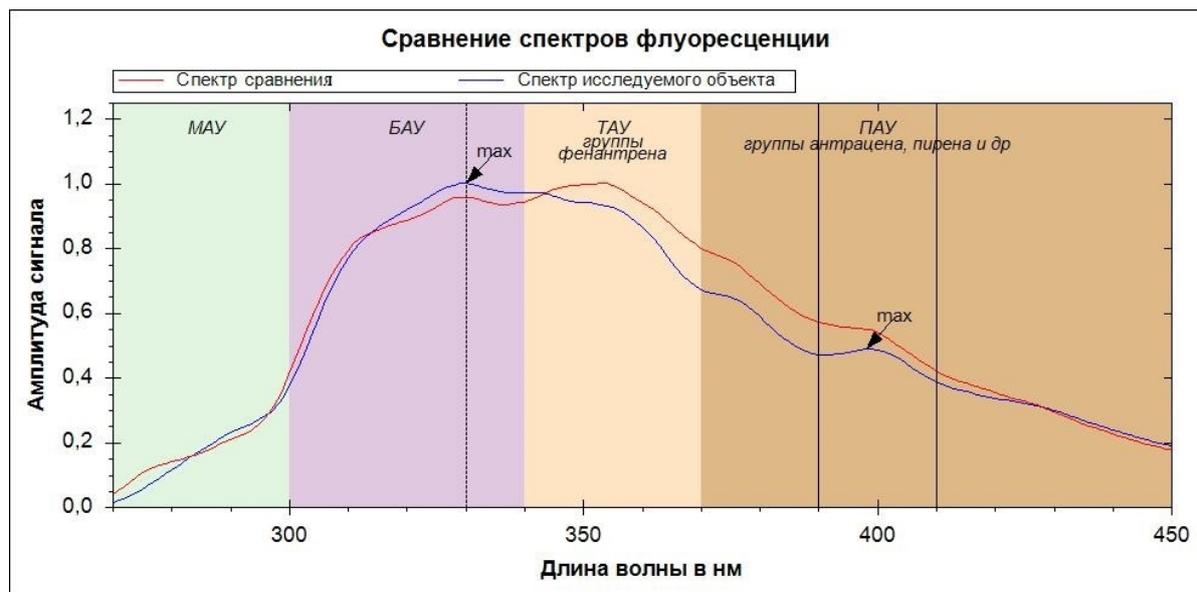


Рис. 3. Спектры флуоресценции исследуемой жидкости (синяя кривая) и арбитражной пробы моторного масла марки Лукойл Авангард 10W-40, СТО 00044434-005-2005 (красная кривая)

Как видно из рис. 3, спектр флуоресценции исследуемой жидкости имеет максимум в области 300–330 нм, что свидетельствует о наличии в пробе бициклических ароматических углеводородов (дифенил, нафталин и их гомологи), а также максимум в области 340–370 нм, что свидетельствует о наличии в пробе трициклических ароматических углеводородов (фенантрен и его гомологи) [1], данные углеводороды содержатся в продуктах тяжелых фракций нефти, в частности, в моторных маслах, смазках, пропитках, мазуте и т.д. [2]. При сравнении спектра флуоресценции маслянистой жидкости со спектрами флуоресценции средств поджога из общероссийской базы спектральных данных (рис. 3) было выявлено сходство полученного спектра по положению и по интенсивности максимумов флуоресценции со спектром моторного масла.

Хроматографическое исследование маслянистой жидкости из металлической бочки и ацетонового экстракта вещества светло-серого цвета с крышки бочки осуществляли на газожидкостном хроматографе на приборе «Кристалл 5000.1» производства СКБ «Хроматэк» по условиям, указанным в методическом пособии [2].

На рис. 4 представлена хроматограмма исследуемой маслянистой жидкости (кривая 1). Она представляет собой множественность пиков в области времен удерживания от 19 мин до 75 мин. Кроме того, на хроматограмме присутствуют углеводороды от C_{12} и выше, что характерно для компонентов тяжелых фракций нефти типа моторных масел. Из сравнения способом «отпечатков пальцев» было выявлено сходство хроматограмм исследуемой жидкости с хроматограммой арбитражной пробы моторного масла (рис. 4).

Из анализа хроматограммы ацетонового экстракта вещества светло-серого цвета по совпадению времен удерживания с временами удерживания пиков алифатических и ароматических углеводородов было обнаружено, что в экстракте присутствуют этилацетат, бензол и толуол, а также достаточно интенсивный неидентифицируемый асимметричный пик с линейным индексом удерживания, равным 996 (рис. 5). Асимметрия пика свидетельствует о принадлежности данного компонента к кислородсодержащему соединению [3].

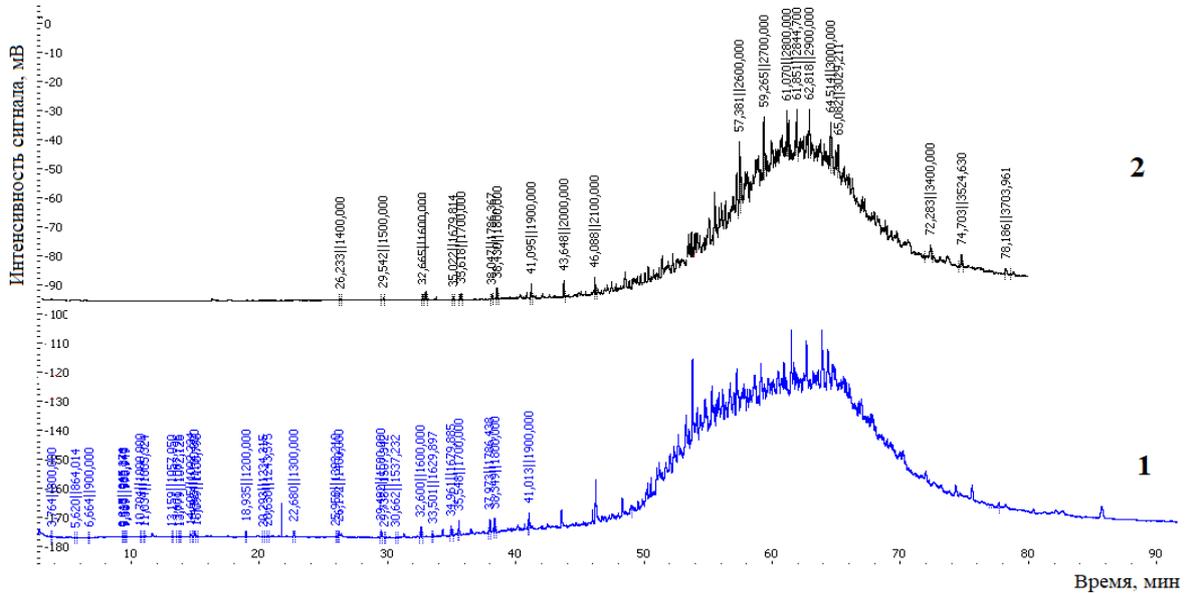


Рис. 4. Хроматограмма исследуемой жидкости с арбитражной пробой моторного масла:
1 – исследуемая жидкость; 2 – масло моторное универсальное всесезонное

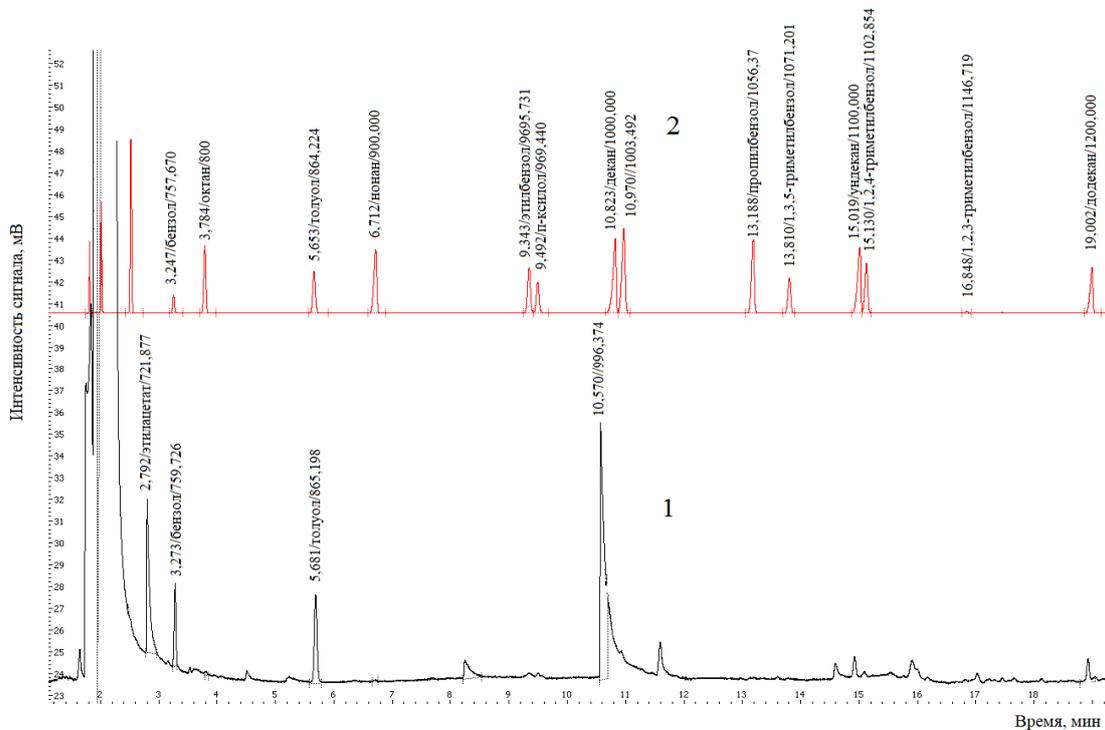


Рис. 5. Хроматограммы ацетонового экстракта вещества светло-серого цвета и эталонной смеси алифатических и ароматических углеводородов:
1 – ацетоновый экстракт вещества светло-серого цвета с крышки металлической бочки;
2 – эталонная смесь алифатических и ароматических углеводородов

Далее проводилось исследование жидкости из металлической бочки и вещества светло-серого цвета с крышки бочки. Кроме того, методом ИК-спектроскопии исследовался ацетоновый экстракт вещества светло-серого цвета для определения типа связующего. Исследование жидкости и ацетонового экстракта вещества проводилось без предварительной пробоподготовки с использованием оптического окна из кристалла KBr. Исследование вещества светло-серого цвета проводилось с применением метода таблетирования с бромидом калия (KBr). Спектры снимали на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ по условиям, указанным в методическом пособии [4]. На основании полученных спектров проводилось установление состава представленных образцов методом «отпечатков пальцев». Расшифровку ИК-спектров проводили в соответствии с источниками [5–7].

ИК-спектр маслянистой жидкости представлен на рис. 6 (кривая 1), из которого видно, что на ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения 2955 , 2924 , 2855 , 1462 , 1377 и 723 см^{-1} .

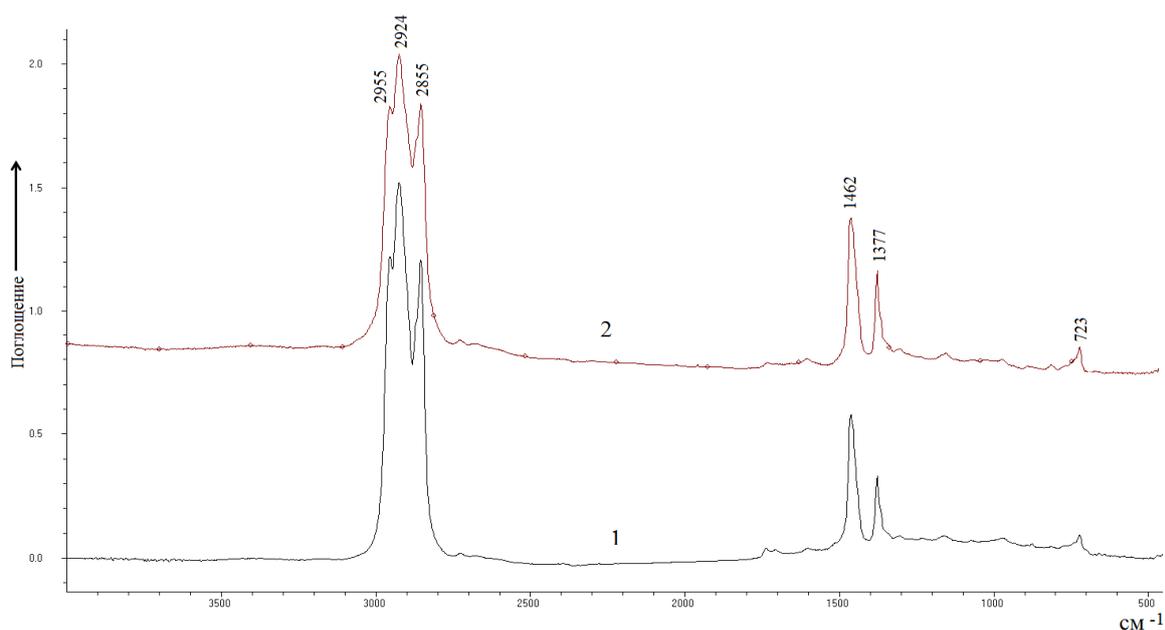


Рис. 6. ИК-спектр исследуемой жидкости с арбитражной пробой моторного масла:
1 – исследуемая жидкость; 2 – моторное масло BP Visco 3000 10W-40

Присутствие полос поглощения в области $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ позволяет предположить, что образец представляет собой органическое вещество. Полосы поглощения 2955 , 2924 и 2855 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей С-Н метильных и метиленовых групп, полосы 1462 и 1377 см^{-1} – к симметричным и антисимметричным деформационным колебаниям связей С-Н, а полоса поглощения 723 см^{-1} – к деформационному маятниковому колебанию метиленовой группы в парафиновых углеводородах с неразветвленной структурой (рис. 6). Присутствие данных полос поглощения на ИК-спектре исследуемой жидкости говорит о наличии в ее составе алифатических углеводородов. Данные углеводороды входят, в частности, в состав различных нефтепродуктов. При сравнении спектра исследуемой жидкости с арбитражной пробой моторного масла (рис. 6, кривая 2) видно совпадение по положению основных полос поглощения.

На ИК-спектре вещества светло-серого цвета с крышки металлической бочки наблюдаются полосы поглощения 2953 , 2924 , 2855 , 1725 , 1688 , 1458 , 1421 , 1379 , 1180 , 1120 , 1078 , 1018 , 875 , 713 , 671 , 640 , 611 , 535 и 467 см^{-1} (рис. 7, кривая 1). На ИК-спектре его ацетонового экстракта (рис. 7, кривая 2) наблюдаются полосы 3060 , 3026 , 2955 , 2924 , 2855 , 1730 , 1688 , 1530 , 1460 , 1379 , 1246 , 1159 , 1070 , 1030 , 766 и 700 см^{-1} . Наличие группы интенсивных полос поглощения в области $3000\text{--}2840\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания С-Н-связей в метильных и метиленовых группах) и полос поглощения 1458 и 1379 см^{-1}

(деформационные колебания С-Н связей) позволяет предположить, что образцы содержат органические вещества, имеющие в своей структуре линейные углеводородные фрагменты.

Кроме того, на ИК-спектре наблюдаются относительно слабые полосы поглощения 3060 и 3026 см^{-1} , а также 1600 и 1530 см^{-1} , характерные для валентных колебаний $=\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{C}$ связей ароматических соединений и полосы поглощения при 766 и 700 см^{-1} внеплоскостных деформационных колебаний С-Н различных типов замещения бензольного кольца.

Присутствие полос поглощения 1730 , 1246 и 1159 см^{-1} на ИК-спектре характерно для валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$ в сложноэфирной группе. Помимо связей сложноэфирных групп в инфракрасном спектре вещества присутствуют колебания С-О и О-Н связей спиртовых функциональных фрагментов в области волновых чисел 1070 – 1020 см^{-1} .

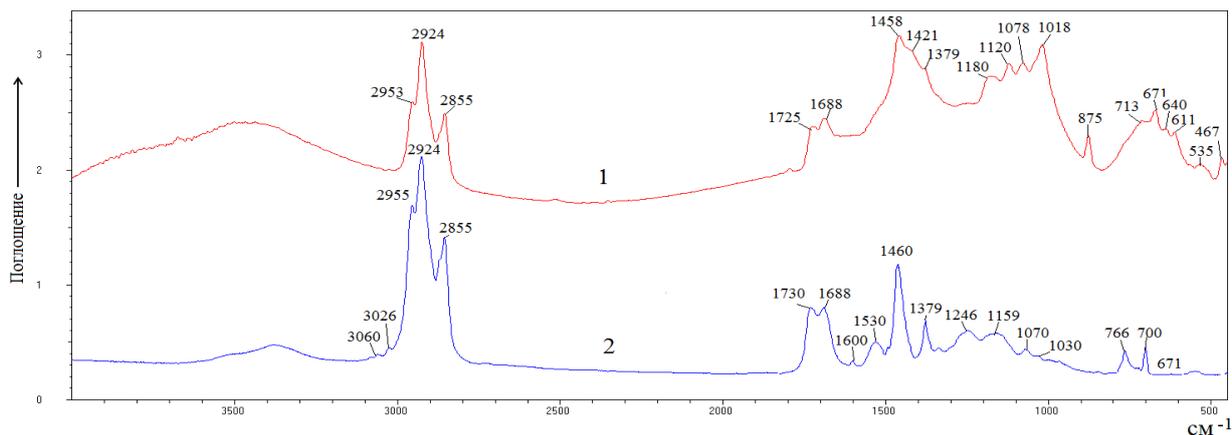


Рис. 7. ИК-спектры: 1 – вещество светло-серого цвета; 2 – ацетоновый экстракт вещества светло-серого цвета

Присутствие перечисленных полос поглощения на ИК-спектре исследуемого вещества характерно для лакокрасочных материалов на основе алкидных смол (лакокрасочные покрытия марок ГФ, ПФ и т.п.).

Известно, что лакокрасочные материалы, кроме пленкообразователя, содержат пластификаторы, наполнители, стабилизаторы и т.д. Так, присутствие в ИК-спектре исследуемой краски полосы поглощения в области 1500 – 1400 см^{-1} (1423 см^{-1}), четко выраженной полосы поглощения 875 см^{-1} и полосы 713 см^{-1} указывает на наличие в данной пробе аниона CO_3^{2-} (карбоната), который вероятнее всего присутствует как наполнитель (мел) в данном лакокрасочном покрытии (рис. 7). Присутствие полос поглощения в области 670 – 450 см^{-1} говорит о наличии в исследуемом материале различных неорганических соединений, типа оксидов, гидроксидов и т.д., которые могут входить в качестве наполнителей, неорганических пигментов в состав лакокрасочных материалов.

Таким образом, методами флуоресцентной спектроскопии, ГЖХ и ИК-спектроскопии было выявлено, что остатки маслянистой жидкости, находящейся внутри представленной на исследование бочки, представляют собой нефтепродукт, относящийся к моторному маслу, а вещество светло-серого цвета, обнаруженное на представленной на исследование крышке, представляет собой лакокрасочное покрытие на основе алкидных смол.

Дальнейшее исследование состояло в определении количества обнаруженных остатков в бочке (моторное масло и лакокрасочное покрытие), которое могло привести к воспламенению и взрыву паровоздушной смеси. Для этого были рассмотрены два сценария воспламенения паровоздушной смеси:

- 1) воспламенение паровоздушной смеси паров моторного масла и воздуха;
- 2) воспламенение паровоздушной смеси паров компонентов растворителей красок и воздуха.

Рассмотрим сценарий воспламенения паровоздушной смеси паров моторного масла и воздуха.

Температура вспышки моторного масла Gazpromneft Diesel 15W-40, содержащегося в бочке, составляет 230 °С, что значительно выше температуры воздуха на территории ремонтного производства во время произошедшего воспламенения.

Известно, что электрогазосварка, проводимая в емкостях, содержащих остатки горючих веществ, представляет большую опасность даже в том случае, если температура вспышки горючих веществ выше температуры емкости, что объясняется прогревом и испарением горючего вещества, происходящим при сварке. Так, в работе [8] указано, что дизельное топливо может воспламеняться от сварочных частиц при 62 °С. Время прогрева в приведенных результатах экспериментов составляло от 15 с до 180 с в зависимости от высоты налива топлива.

На представленной на исследование видеосъемке видно, что воспламенение и взрыв в бочке происходят практически мгновенно (не более 3 сек. после начала работ), а температура по данным из архива фактической погоды Росгидрометцентра на территории ремонтного производства не превышала 25 °С. В связи с этим указанный сценарий не представляется возможным, так как моторное масло не могло в данных условиях привести к воспламенению и взрыву паровоздушной смеси.

Рассмотрим сценарий воспламенения паровоздушной смеси паров компонентов растворителей красок и воздуха.

Компоненты растворителей красок имеют довольно низкие температуры вспышки (как правило, ниже либо сравнимые с температурой окружающей среды в цеху). Так, толуол имеет температуру вспышки, равную 5 °С, бензол –11 °С, этилацетат – 2 °С [9].

Так как в результате воспламенения и взрыва паровоздушной смеси произошло выгорание значительной части веществ, содержавшихся в бочке, точно установить исходный состав смеси и соотношение компонентов не представляется возможным.

Поэтому для расчета количества обнаруженных в бочке остатков, которое могло привести к воспламенению и взрыву паровоздушной смеси, был выбран толуол, обнаруженный методом ГЖХ при исследовании ацетонового экстракта лакокрасочного покрытия. Толуол имеет температуру вспышки 5 °С и значение НКПР 1 % [9].

Для ответа на вопрос о возможности воспламенения и взрыва паровоздушной смеси при воздействии пламени от сварочного аппарата применяются как традиционные инженерные методы расчета [8, 10, 11], так и математическое моделирование распространения газа в парогазовоздушной смеси [12, 13]. В данном случае нет необходимости проводить математическое моделирование, так как в объеме бочки распространение паров является равномерным вследствие того, что бочка была закрыта и для выравнивания концентрации внутри ее объема прошло достаточное время.

Рассчитывалось количество толуола, необходимое для воспламенения его смеси с воздухом. При расчете использовалось значение объема бочки 200 л.

Концентрация паров толуола в бочке, соответствующая НКПР, составила:

$$C = \frac{V_{\Gamma}}{V_{\text{Б}}},$$

где V_{Γ} – объем газа, л; $V_{\text{Б}} = 200$ – объем бочки, л.

НКПР толуола составил 1 %. Следовательно, необходимый объем паров толуола для создания НКПР равен:

$$V_{\Gamma} = V_{\text{Б}} C = 200 \cdot 0,01 = 2 \text{ л.}$$

Таким образом, необходимый объем толуола для создания взрывоопасной смеси паров объемом 2 л составил:

$$V = \frac{V_r}{22,4} \cdot \frac{M}{\rho \cdot 1000} = \frac{2}{22,4} \cdot \frac{92,1}{0,867 \cdot 1000} = 9,5 \text{ мл},$$

где $M = 92,1$ – молярная масса толуола, г/моль; $\rho = 0,867$ – плотность толуола, кг/м³.

Аналогичный расчет для бензола и этилацетата привел к значениям 11,4 мл и 19,1 мл. Неидентифицируемый компонент, обнаруженный методом ГЖХ в ацетоновом экстракте лакокрасочного покрытия, не учитывался при расчете возможности образования взрывоопасной смеси, так как не было данных по его физико-химическим свойствам. Кроме того, время выхода данного компонента (10,570 мин) схоже со временем выхода декана (10,823 мин), а, соответственно, температурные характеристики их близки, что делает маловероятным вклад этого компонента в образование взрывоопасной смеси.

Необходимо помнить, что в случае применения смесевых растворителей количество растворителя, необходимое для создания взрывоопасных концентраций, будет определяться соотношением компонентов растворителей между собой.

Таким образом, из проведенных расчетов сделан вывод о том, что наличие моторного масла не могло привести к воспламенению и взрыву паровоздушной смеси при воздействии пламени сварочного аппарата. Образование взрывоопасной концентрации паровоздушной смеси в бочке возможно при наличии в ней компонентов органических растворителей. Образование взрывоопасной концентрации в бочке объемом 200 л возможно при наличии в ней 9,5 мл толуола, 11,4 мл бензола или 19,1 мл этилацетата.

Заключение

Таким образом, в статье показано как при сочетании физико-химических методов исследования и расчетных методов возможно определение причинно-следственной связи между газосварочными работами и произошедшим взрывом.

Проведены физико-химические исследования остатков маслянистой жидкости, обнаруженной в объеме бочки методами флуоресцентной и инфракрасной спектроскопии, а также методом ГЖХ. Методами флуоресцентной спектроскопии, ГЖХ и ИК-спектроскопии установлена природа горючего вещества. При помощи расчетов было определено необходимое для образования взрывоопасной смеси количество горючего вещества. Показано как при сочетании физико-химических методов исследования и расчетных методов возможно определение причинно-следственной связи между газосварочными работами и произошедшим взрывом.

Новизна исследования данной проблемы заключается в способности решения такого типа задач при совместном применении инструментальных исследований и расчетных методов.

Список источников

1. Чешко И.Д., Принцева М.Ю., Яценко Л.А. Обнаружение и установление состава легковоспламеняющихся и горючих жидкостей при поджогах: метод. пособие. М.: ВНИИПО МЧС России, 2010. 90 с.
2. Алексеева Т.А., Теплицкая Т.А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 216 с.
3. Чешко И.Д., Принцева М.Ю., Яценко Л.А. Электронная база хроматографических и спектральных данных по горючим жидкостям (средствам поджога) // Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности. 2015. № 2. С. 12–19.
4. Андреева Е.Д., Чешко И.Д. Применение ИК-спектроскопии при исследовании объектов, изъятых с места пожара: метод. пособие. М.: ВНИИПО МЧС России, 2010. 91 с.
5. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.

6. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 557 с.
7. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Издательский центр «Издательство «Издательство», 1961. 110 с.
8. Чешко И.Д., Плотников В.Г. Анализ экспертных версий возникновения пожара: в 2-х кн. СПб.: ООО «Типография «Береста», 2010. Кн. 1. 708 с.
9. Баратов А.Н., Корольченко А.Я. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник: в 2-х кн. М.: Асс. «Пожнаука», 2000. 709 с.
10. NFPA 921 Guide For Fire And Explosion Investigations, 2017. URL: <https://www.nfpa.org/codes-and-standards/all-codes-and-standards/list-of-codes-and-standards/detail?code=921/> (дата обращения: 06.06.2024).
11. Взрывные явления. Оценка и последствия: в 2-х кн. / У. Бейкер [и др.]. М.: Мир, 1986. Кн. 1. 319 с.
12. Fire Dynamics Simulator (FDS) and Smokeview (SMV). URL: pages.nist.gov/fds-smv/ (дата обращения: 06.06.2024).
13. Fire Dynamics and Smoke Control. URL: www.thunderheadeng.com/pyrosim/ (дата обращения: 06.06.2024).

Информация о статье: статья поступила в редакцию: 20.06.2024; принята к публикации: 22.07.2024

Информация об авторах:

Принцева Мария Юрьевна, заместитель начальника отдела Исследовательского центра экспертизы пожаров научно-исследовательского института перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), кандидат технических наук, доцент, e-mail: printseva75@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1925-2334>, SPIN-код: 8517-0475

Тумановский Артур Александрович, начальник отдела Исследовательского центра экспертизы пожаров научно-исследовательского института перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), кандидат технических наук, e-mail: supertwain@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-5690-635>, SPIN-код: 1411-5022

Теплякова Татьяна Дмитриевна, научный сотрудник Исследовательского центра экспертизы пожаров научно-исследовательского института перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), e-mail: ttd2004@mail.ru; <https://orcid.org/0000-0001-8951-3504>, SPIN-код: 1169-4348