

ХЛУДЕНЁВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ
НА ОБЪЕКТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ
ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ**

03.00.16 – Экология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Пермь – 2007

Работа выполнена в Пермском государственном техническом университете

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент,
Рябчиков Николай Михайлович

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Швецова-Шиловская Татьяна Николаевна
доктор технических наук, профессор
Островский Сергей Владимирович

Ведущая организация: Уральский государственный научно-
исследовательский институт региональных
экологических проблем Минприроды
России (УралНИИ «Экология»), г. Пермь

Защита состоится 28 мая 2007 г. в 16:00 на заседании диссертационного совета Д 212.188.07 при Пермском государственном техническом университете по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 423б главного корпуса.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Пермского государственного технического университета.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук, профессор



Рудакова Л. В.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Эксплуатация производственных объектов нефтехимического комплекса, концентрирующихся преимущественно в крупных городах, сопряжена с опасностью их активного воздействия на экологическое состояние окружающей среды как в нормальных (штатных) режимах функционирования, так и при возможных ситуациях, не предусмотренных действующими технологическими регламентами (залповые, массивные выбросы опасных химических веществ). Обеспечение приемлемого уровня экологической безопасности объектов нефтехимии может быть достигнуто путем прогнозирования опасностей и их проявлений на основе концепции риска — эффективного инструмента противодействия негативному техногенному влиянию на окружающую среду.

При прогнозировании риска эксплуатации производственных объектов в общем случае необходим одновременный учет как штатного (систематического) риска, обуславливающего эволюционный характер изменения качества окружающей среды, так и нештатного риска вследствие проявлений возможных инцидентов с кризисным характером экологических нарушений. Однако уровень опасности при возникновении инцидентов, как показано исследованиями ряда авторов (В.М. Колодкин, В.Г. Горский, Т.Н. Швецова-Шиловская, П.Г. Белов, И.И. Мазур, О.И. Молдаванов и др.), значительно выше уровня опасности от объекта, функционирующего в нормальном режиме. Поэтому именно оценки нештатного риска представляют наибольший интерес в качестве меры экологической опасности, порождаемой техногенным объектом.

Существующие модели и методы количественной оценки риска не всегда позволяют адекватно оценить как вероятность возникновения инцидентов, так и возможные последствия для окружающей среды их проявлений на нефтехимических производствах. Так, процедура прогнозирования частотных характеристик риска не учитывает техническое состояние объектов, степень их износа, обусловленную протеканием в оборудовании деградационных процессов в реальных условиях его функционирования.

Для прогнозирования экологических последствий проявления инцидентов на нефтехимических производствах важную роль играют модели испарения опасных веществ (ОВ) со свободной поверхности проливов. Они позволяют охарактеризовать интенсивность поступления в окружающую среду паров легковоспламеняющейся или токсичной жидкости, обуславливающую силу взрывного или токсического воздействия.

В известных немногочисленных и разноречивых моделях испарения не принимается во внимание специфичный для нефтехимических объектов нестационарный характер испарения опасных веществ, что дополнительно снижает достоверность прогнозных оценок риска.

В связи с этим разработку подходов и исследования по комплексной оценке воздействия нефтехимических производств на человека и окружающую среду, ориентированной на учет реального технического состояния и условий функционирования технических устройств, с применением количественных показателей риска и методов моделирования и компьютерной поддержки принятия решений, предпринятые в настоящей работе, являются актуальными.

Цель работы — разработка методов, моделей, алгоритмов и программных средств для количественной оценки негативного воздействия нефтехимических производств на объекты окружающей среды при различных условиях функционирования технологического оборудования.

Задачи исследования. Для достижения указанной цели в рамках диссертационной работы были сформулированы и решены задачи обоснования, разработки и исследования:

- концепции экологического риска применительно к условиям функционирования объектов нефтехимии;
- метода и модели для вероятностного прогнозирования характеристик надежности технологического оборудования, необходимых для оценки риска, с учетом преобладающего типа повреждающих процессов;

- метода моделирования и кинетических моделей процесса износа для различных типов оборудования в реальных условиях функционирования;
- индивидуального прогнозирования в системе «человек-машина-среда» на основе вышеуказанных методов и моделей частотного фактора риска для различных типов оборудования;
- физического и математического моделирования процессов стационарного и нестационарного испарения опасных веществ с поверхности горячих проливов в условиях различной подвижности воздушной среды с целью оценки воздействия на персонал, население и окружающую среду;
- программных комплексов для моделирования и прогнозирования антропогенного воздействия объектов нефтехимии на окружающие экосистемы;
- комплексного моделирования и прогнозирования количественных показателей экологического риска на групповых объектах нефтехимии с учетом изменения во времени условий функционирования оборудования вследствие износа, а также кинетики испарения опасных веществ.

Методы исследований. Для решения поставленных задач в работе использовались методы экспериментального исследования в лабораторных и промышленных условиях, методы системного анализа, теории вероятностей и статистики, математического моделирования и вычислительной математики, теории надежности, теории тепло-массопереноса, коррозии и химического сопротивления материалов, динамической термогравиметрии. При решении задач прогнозирования использованы методы компьютерного моделирования и ГИС-технологии.

Научная новизна проведенных исследований заключается в следующем:

- на примере функционирования нефтехимического оборудования, подвергающегося общему эрозионно-коррозионному износу, предложен и обоснован метод частотной оценки экологического риска, позволяющий расширить возможности теории риск-анализа в обеспечении устойчивого развития и экологической безопасности объектов нефтехимии;
- разработан метод моделирования и кинетические модели износа различных типов нефтехимического оборудования, необходимые для прогнозирования характеристик его надежности — главного критерия оперативной оценки экологической безопасности техносферных объектов; выявлено существование трех стадий износа оборудования в зависимости от влияния на величину частотного фактора риска;
- разработаны модели изотермической кинетики испарения ряда опасных веществ с поверхности проливов в широком диапазоне скоростей обтекания воздушным потоком; выявлено существование критической скорости обтекания;
- разработана математическая модель нестационарного испарения опасных веществ с поверхности горячих проливов, предназначенная для оценки воздействия токсических и/или ударно-волновых нагрузок на человека и окружающую среду.

Практическая ценность. Установлены основные факторы экологического риска при эксплуатации нефтехимических производств. Разработаны методики оценки экологического риска, основанные на комплексном учете специфики, индивидуальной нагруженности и реального технического состояния оборудования. Методики позволяют повысить достоверность прогнозных оценок риска и на их основе управляющих решений по снижению негативных воздействий на человека и окружающую среду, порождаемых нефтехимическими объектами. Применение методик особенно эффективно в процедурах частотной оценки риска для оборудования, исчерпавшего свой проектный ресурс и являющегося поэтому источником повышенной экологической опасности.

Разработаны программные комплексы «FORS» и «VAPOUR» для моделирования и прогнозирования экологического риска на объектах нефтехимии с учетом условий их функционирования, специфики и технического состояния. Программные комплексы позволяют пополнить арсенал программных средств для решения задач управления экологической безо-

пасностью нефтехимических производств на основе современных информационных технологий.

Результаты исследований использованы при анализе, количественной оценке и выработке рекомендаций по снижению риска на ряде крупных предприятий Западного Урала (ЗАО «Сибур-Химпром», ОАО «Метафракс», ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез»), а также в учебном процессе при подготовке студентов специальности «Машины и аппараты химических производств» Пермского государственного технического университета.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены: на III Межрегиональном научно-практическом семинаре «Технологии управления промышленной безопасностью» (г. Пермь, 2002); на IV Межрегиональном научно-практическом семинаре «Новые технологии технического регулирования и системного управления промышленной безопасностью и охраной труда на корпоративном уровне» (г. Пермь, 2003); на V Межрегиональном научно-практическом семинаре «Новые технологии технического регулирования и системного управления промышленной безопасностью и охраной труда» (г. Пермь, 2004); на семинаре Ростехнадзора «Об опыте декларирования промышленной безопасности и страхования ответственности. Развитие методов оценки риска аварий на опасных производственных объектах». (ФГУП «НТЦ «Промышленная безопасность», г. Москва, 2004); на VI Межрегиональном научно-практическом семинаре «Интегрирование систем управления технологической, экологической и промышленной безопасностью» (г. Пермь, 2005); на VIII научном семинаре «Промышленная и экологическая безопасность опасных производственных объектов» (ФГУП «НТЦ «Промышленная безопасность», г. Москва, 2005); на Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической технологии и подготовки кадров», Стерлитамак, 2006.

Часть материалов диссертации докладывалась на конкурсе научно-исследовательских работ ПермГТУ (II место, 2004 г.)

Основные положения, выносимые на защиту

1. Метод частотной оценки экологического риска;
2. Метод моделирования и кинетические модели износа для различных типов нефтехимического оборудования;
3. Модели изотермической кинетики испарения опасных веществ с поверхности проливов при различной подвижности воздушной среды;
4. Модель нестационарного испарения опасных веществ с поверхности горячих проливов;
5. Комплексное моделирование экологического риска, порождаемого объектами нефтехимии.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав и заключения, содержит список литературы из 140 наименований. Объем работы составляет 165 страниц машинописного текста, включающих 62 рисунка и 10 таблиц.

Краткое содержание работы

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы основная цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость результатов, изложены выносимые на защиту основные положения, приведена краткая характеристика работы.

В первой главе приведен анализ состояния проблемы оценки экологического риска объектов нефтехимии в двух аспектах: частотная оценка риска и оценка возможных последствий проявлений инцидентов для человека и окружающей среды.

С этой целью рассмотрены основные факторы опасности нефтехимических производств, связанные со значительным токсическим и энергетическим потенциалами, возможностью их высвобождения с сочетанным воздействием различных поражающих факторов, а также инцидентов с каскадным эффектом развития.

К комплексу рискообразующих факторов следует отнести и изношенность технологического оборудования вследствие протекания в нем повреждающих (деградационных) процессов и накопления предельных уровней повреждений в условиях длительной эксплуатации.

Изношенность формирует техническое состояние оборудования и обуславливает экстремальные условия его функционирования.

Применительно к условиям функционирования объектов нефтехимии рассмотрена сущность понятия «экологический риск», заключающаяся в возможности возникновения опасных событий, приводящих к реализации факторов риска для человека и окружающей среды. Это загрязнение атмосферы токсичными веществами с нанесением ущерба персоналу и населению на значительных площадях при ингаляционном воздействии (канцерогенез, мутагенез, подавление адаптивных систем и др.), взрывы, огненные шары, пожары проливов с риском гуманитарного и материального ущерба от воздействия ударно-волновых, тепловых и токсических нагрузок. Учитывая, что вызванная ухудшением качества окружающей среды вследствие техногенного воздействия преждевременная гибель человека — событие исключительное, для консервативной оценки экологического риска принята гибель индивидуума. Такой подход соответствует общей идеологии анализа риска опасных техносферных объектов, а также концепции устойчивого развития и принципам экологического нормирования.

Подчеркивается, что проблему прогнозирования частотного фактора риска целесообразно рассматривать в контексте с техническим состоянием, а также спецификой условий функционирования объектов нефтехимических производств.

Специфика объектов химического профиля заключается в том, что каждая единица эксплуатируемого технологического оборудования индивидуальна по режимным параметрам, условиям нагружения, конструктивному и материальному исполнению, а также по коррозионной активности рабочих сред. Все это предопределяет конкретные виды, закономерности и глубину повреждающих процессов и, следовательно, сугубо индивидуальное техническое состояние объекта.

В этой связи в качестве базовой концепции для частотной оценки экологического риска представляется целесообразным подход, основанный на максимальном учете информации о техническом состоянии оборудования.

Анализ литературных источников позволил установить, что существующие методы частотной оценки риска (статистические данные, логико-графические и имитационные модели) не учитывают реальное состояние оборудования, его изношенность, не ориентированы на индивидуальное прогнозирование вероятности его отказов.

При прогнозировании медико-экологических последствий проявлений инцидентов для человека и окружающей среды важную роль играют модели испарения ОВ со свободной поверхности проливов.

Известные модели испарения разноречивы и предназначены в основном для установленных (изотермических) процессов. В то же время вопросы, связанные с моделированием процессов нестационарного испарения ОВ с поверхности горячих проливов, характерных для условий функционирования нефтехимических производств и наиболее опасных по своим экологическим последствиям, в литературе практически не освещены.

Таким образом, перечисленные недостатки не позволяют объективно оценить экологический риск при функционировании нефтехимического оборудования, особенно в условиях его повышенного износа, и затрудняют разработку корректирующих мероприятий по снижению негативного воздействия нефтехимических производств на окружающую среду.

На основе проведенного анализа проблемы оценки экологического риска, порождаемого объектами нефтехимии, сформулированы цель и задачи исследования.

Вторая глава посвящена моделированию и индивидуальному прогнозированию частотного фактора риска для различных типов нефтехимического оборудования: емкостного, колонного, теплообменного, технологических трубопроводов.

С этой целью выполнен анализ деградационных процессов, протекающих в технических устройствах нефтехимических производств. Установлено, что отказы аппаратов оболочкового типа обусловлены преобладающим влиянием эрозионно-коррозионного фактора, определяющего переход оборудования в предельное состояние. Критерием предельного со-

стояния в этом случае является потеря прочности при уменьшении толщины стенки технического устройства.

В этой ситуации интенсивность износных отказов λ_{δ} , необходимая для дальнейшей частотной оценки риска, для нормального распределения нормированной случайной величины может быть представлена в соответствии с положениями теории надежности как

$$\lambda_{\delta}(\tau) = \frac{\exp\left(-\frac{u^2}{2}\right)}{0.5 \cdot \sqrt{2\pi} + \int_0^u \exp\left(-\frac{u^2}{2}\right) du} \quad (1)$$

В выражении (1) величину u , являющуюся квантилем нормального распределения, можно записать в соответствии с кумулятивной моделью надежности в виде

$$u = \frac{[\delta] - \delta}{S_{\delta}} = \frac{[\delta] - a\tau}{S_a \tau}, \quad (2)$$

где δ - текущее значение степени износа стенки, дол. ед.; a - относительная скорость износа стенки, дол. ед./год; S_{δ} , S_a - статистические оценки среднеквадратичных отклонений степени и скорости износа стенки соответственно;

Степень износа может быть определена как отношение фактического утонения стенки объекта к максимально возможному при достижении стенкой расчетной толщины.

Параметр δ под действием случайных и детерминированных факторов в процессе эксплуатации объекта изменяется и достигает со временем предельного значения $[\delta]=1$, после чего состояние объекта считается неработоспособным и квалифицируется как отказ.

Рост $\lambda_{\delta}(\tau)$ означает, что с увеличением наработки возрастает опасность отказов из-за износа оборудования.

Расчетные значения λ_{δ} (при известной скорости износа) использовались далее в частотном анализе риска с применением метода «деревьев отказов» в качестве оценок первичных, или износных (деградационных) отказов.

Необходимым условием реализации рассматриваемого подхода к определению интенсивности износных отказов нефтехимического оборудования является информация о скорости повреждающих процессов. В этой связи нами изучены кинетические закономерности износа технологического оборудования нефтехимических производств, подвергающегося эрозивно-коррозионным повреждениям и исчерпавшего свой проектный ресурс.

Концептуальным аспектом кинетического моделирования износа является предположение о существовании единых закономерностей износа для группы однотипных технических устройств или их элементов.

Значения величин, входящих в уравнение (2), определяются на основе диагностической информации.

В сферу кинетических интересов вошла значительная часть нефтехимических производств и установок: производства этилена и пропилена, стирола и этилбензола, 2-этилгексанола, товарно-сырьевая база, товарная база сжиженных газов, установки низкотемпературной ректификации и ректификации сжиженных газов, пиролиза и газофракционирующие установки.

Предметом кинетического исследования служили группы однотипного оборудования, отличающегося масштабом и условиями функционирования: технологические трубопроводы (в т.ч. фасонные участки), колонны, емкости, теплообменники, а также элементы оборудования (нижние и верхние днища, обечайки, штуцеры).

Всего экспериментом было охвачено более двухсот единиц оборудования. Общая протяженность изученных трубопроводов составляла около четырех тысяч метров.

Фрагменты результатов исследований представлены в табл. 1 и 2 в виде полиномиальных кинетических моделей процесса износа, а также на рис. 1,2.

Кинетические модели износа нефтехимического оборудования

Тип оборудования, элементы	Уравнение ¹ , (N п/п)	Среда	Агрегатное состояние среды ²	Марка стали	Область применения
1	2	3	4	5	6
Трубопроводы, прямые участки	1	Конвертированный газ, водяной пар	ПГФ	20	T=45÷200 °C; P=1,6÷9,5 МПа; D=0,089÷0,273 м
Трубопроводы, отводы	2	Этилен, пропан, конвертированный газ, водяной пар	ПГФ	20	T=21÷300°C; P=0,1÷3,7 МПа; D=0,057÷0,53 м
.....					
Колонны, верхние днища	13	Пентан-амиленовая фракция	ПГФ	09Г2С	T=-30÷200°C; P=1,3÷4,0 МПа; D=1,6÷1,8 м

Таблица 2

Сводка кинетических уравнений

N п/п	Уравнение ³	$S_a \cdot 10^3$ в уравнении (2)	Коэффициент детерминации
1	2	3	4
1	$\bar{a} = -4.86 \cdot 10^{-2} + 0.449D + 9.01 \cdot 10^{-4}P + 1.41 \cdot 10^{-7}T^2 \pm 0.011^4$	1.198	0.97
2	$\bar{a} = -1.21 \cdot 10^{-2} + 0.221D + 8.05 \cdot 10^{-4}P + 1.64 \cdot 10^{-6}T^2 \pm 0.013$	1.602	0.98
.....			
13	$\bar{a} = -1.2 \cdot 10^{-2} + 1.25 \cdot 10^{-3}P - 1.06 \cdot 10^{-4}T + 7.8 \cdot 10^{-7}T^2 \pm 0.0117$	0.426	0.94

Доверительные интервалы для уравнений, приведенных в табл. 2, получены при уровне значимости $q=0,1$. Уравнения характеризуются сравнительно высокими значениями коэффициентов детерминации (0.94÷0.98).

Сопоставление экспериментальных и расчетных значений скорости износа для различных типов оборудования приведено на рис. 1.

Анализ полученных кинетических зависимостей (табл. 2) показывает, что для всех изученных типов оборудования характерно влияние на скорость износа условий его функционирования: режимных параметров процесса — температуры и давления, а также материального исполнения аппаратов и агрегатного состояния технологических сред. Скорость износа трубопроводов, кроме отмеченных параметров, зависит и от конструктивного фактора — диаметра. Это связано с возрастанием степени турбулентности потоков при увеличении диаметра трубопровода и свидетельствует о вкладе эрозионной составляющей в механизм износа.

¹ Кинетические уравнения, соответствующие порядковому номеру, представлены в таблице 2.

² ЖФ — жидкая фаза, ПГФ — парогазовая фаза.

³ Размерность давления P в уравнениях (1÷13) — ат.

⁴ \bar{a} — абсолютная скорость износа, мм/год.

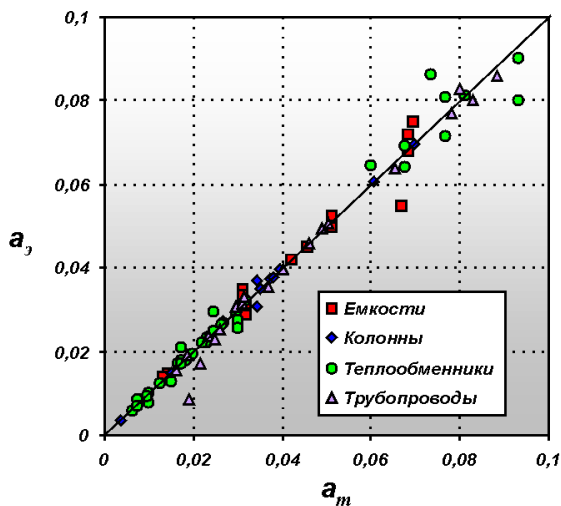


Рис. 1. Сопоставление экспериментальных ($a_э$) и теоретических ($a_т$) значений скоростей износа для различных типов оборудования

интенсивности износных отказов λ_δ и вероятности безотказной работы P , а также для последующей частотной оценки риска для нефтехимического оборудования, выработавшего проектный ресурс.

Рис. 2 иллюстрирует общий характер зависимости интенсивности отказов λ_δ и вероятности безотказной работы P колонного оборудования от его технического состояния, определяемого степенью износа, при различных условиях функционирования.

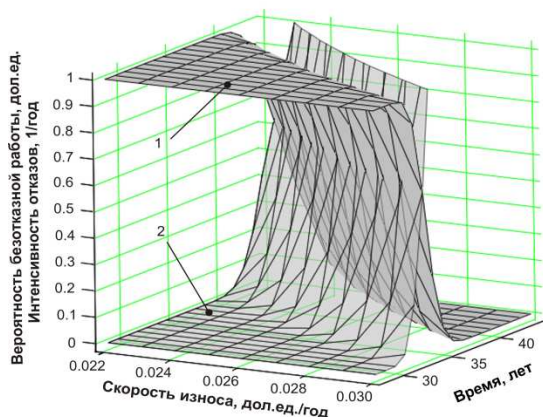


Рис. 2. Зависимости характеристик надежности колонного оборудования от его технического состояния:

1 – вероятность безотказной работы, дол. ед.; 2 – интенсивность отказов, 1/год; $T = -30 \div 200$ °C; $P = 1,2 \div 4$ МПа; $D = 1,6 \div 2$ м; среда – пентан-амиленовая фракция, бутан, углеводороды; материал – 09Г2С; Обозначения: T — температура; P — давление; D — диаметр.

Расчетные оценки интенсивностей износных (первичных) отказов емкости приведены при трех различных значениях степени износа:

$$\lambda_{\delta=0,5} = 1.48 \times 10^{-10} \text{ 1/год}; \lambda_{\delta=0,6} = 2.49 \times 10^{-5} \text{ 1/год}; \lambda_{\delta=0,7} = 7.26 \times 10^{-3} \text{ 1/год}.$$

Анализ «дерева отказов» емкости позволил установить (рис. 4) существование трех областей (стадий) износа в зависимости от их влияния на интенсивность отказов (разгерметизации) емкости:

- I — область незначимого влияния степени износа ($\delta \leq 0,6$); факторами, определяющими интенсивность отказов емкости, являются отказы систем КИПиА и ошибки персонала;

Показано, что нефтехимическое оборудование является весьма индивидуальным в кинетическом аспекте повреждающих процессов. Скорость износа различна как для отдельных аппаратов, так и для их элементов, следовательно, различно и их техническое состояние — степень износа.

На основании полученных результатов предложен и использован в дальнейших исследованиях подход к частотному анализу экологического риска на объектах химического профиля: частотный анализ целесообразно выполнять на основе принципа «слабого звена».

Полученные кинетические модели износа послужили основой для прогнозирования основных характеристик надежности —

Дальнейший частотный анализ риска для отдельных типов нефтехимического оборудования выполнялся путем моделирования в системе «человек-машина-среда» процесса возникновения происшествия с применением семантических моделей причинно-следственных связей типа «дерево отказов». В этих моделях в качестве оценок интенсивностей первичных отказов использовались расчетные (прогнозные) значения λ_δ .

На рис. 3 представлен пример «дерева отказов» емкостного оборудования. При построении «деревьев отказов» учитывались три группы факторов — предпосылок к возможным инцидентам:

- отказы систем КИП и А, АСУ и противоаварийной защиты (ПАЗ);
- ошибки персонала;
- техническое состояние оборудования.

В соответствии с рассматриваемым подходом «дерево отказов» учитывает влияние степени износа емкости на интенсивность конечного события — ее разгерметизации.

- II — область преобладающего влияния степени износа ($\delta=0,6\div 0,675$); характеризуется совместным влиянием на интенсивность отказов всех трех групп факторов с преобладанием износовой составляющей (технического состояния оборудования).

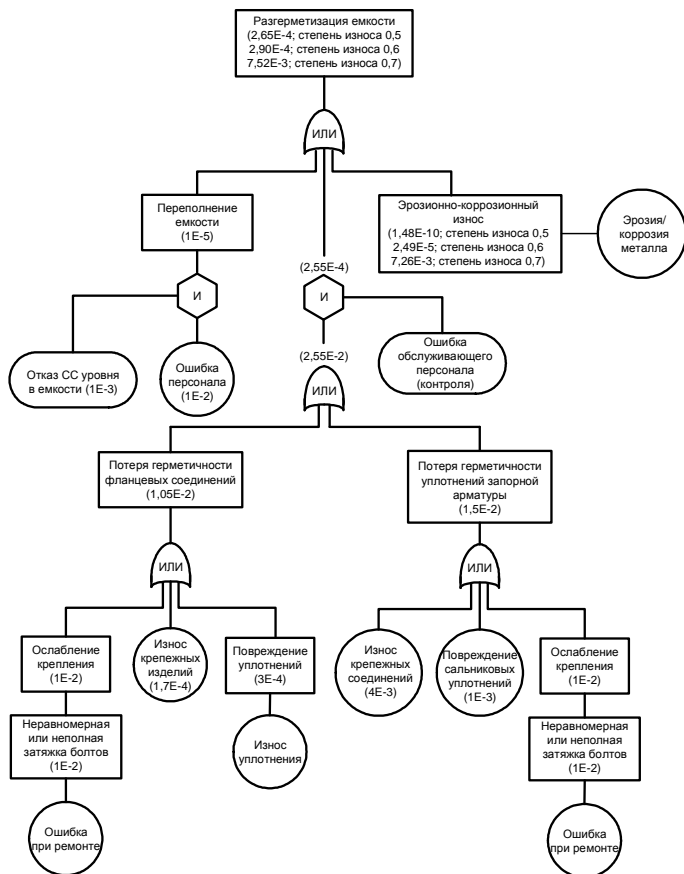


Рис. 3. «Дерево отказов» для емкостного оборудования

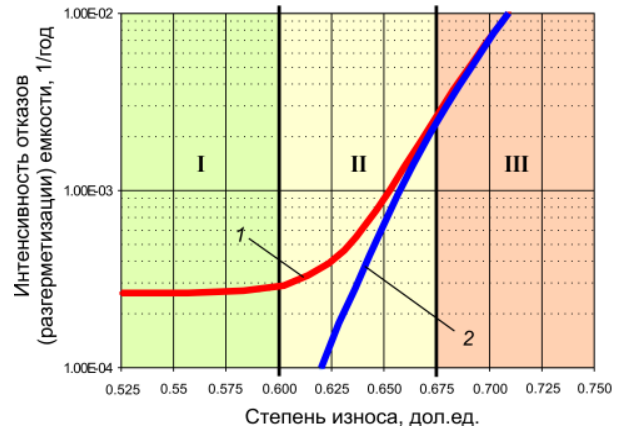


Рис. 4. К анализу «дерева отказов» Емкостное оборудование; днища; ВСтЗ; 1 – интенсивность отказов (разгерметизации) емкости, 1/год; 2 – интенсивность износовых отказов, 1/год; $T = 20\div 97$ °C; $P = 0.07\div 0.16$ МПа; $D = 1.4\div 1.6$ м.

- III — область определяющего влияния степени износа ($\delta \geq 0,675$); интенсивность отказов емкости практически совпадает с интенсивностью износовых отказов, определяется уже ее собственным техническим состоянием и перестает зависеть от отказов систем КИПиА и ошибок персонала.

Выявленная в результате частотного анализа риска стадийность износа позволяет рекомендовать индивидуальные мероприятия по снижению вероятности воздействия нефтехимических производств на объекты окружающей среды с учетом непрерывно меняющихся во времени условий функционирования технологического оборудования.

В *третьей главе* приведены результаты экспериментального исследования кинетических закономерностей испарения ОВ с поверхности горячих проливов. Объектом исследования служили крупнотоннажные продукты нефтехимии: бензол, метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) и этилбензол, являющиеся легковоспламеняющимися жидкостями и опасными химическими веществами II и III классов опасности. Кинетические исследования проводили на специальной лабораторной установке методом динамической термогравиметрии в политермических условиях при различной подвижности воздушной среды. Скорость обтекания пролива воздушным потоком варьировали от 0.5 до 3.5 м/с.

Анализ результатов эксперимента показывает, что процесс нестационарного испарения складывается из двух стадий (рис. 5): стадии падающей интенсивности испарения (I) и стадии стабилизации (II). Длительность каждой из них определяется свойствами конкретного вещества и подвижностью воздушной среды. В условиях подвижной воздушной среды длительность обеих стадий резко сокращается.

Экспериментальные данные обрабатывались в соответствии с молекулярно-кинетической теорией испарения по уравнению

$$J = K \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3)$$

где J - интенсивность испарения, $\text{кг/с}\cdot\text{м}^2$; E - наблюдаемая энергия активации, кДж/моль ; R - универсальная газовая постоянная, $\text{кДж/(моль}\cdot\text{К)}$; K - коэффициент, зависящий от химического состава вещества; T - абсолютная температура, К .

Обработка опытных данных в «аррениусовых координатах» (рис.6) позволила определить кинетические параметры процесса изотермического испарения ОБ для широкого интервала температур как в неподвижной, так и подвижной воздушных средах (табл. 3, 4).

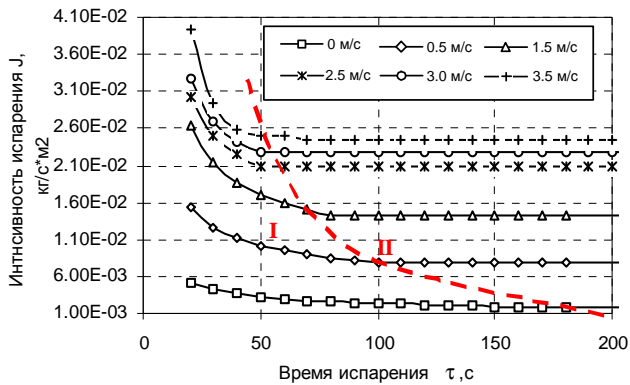


Рис. 5. Зависимость интенсивности испарения МТБЭ от времени при различных скоростях обтекания.

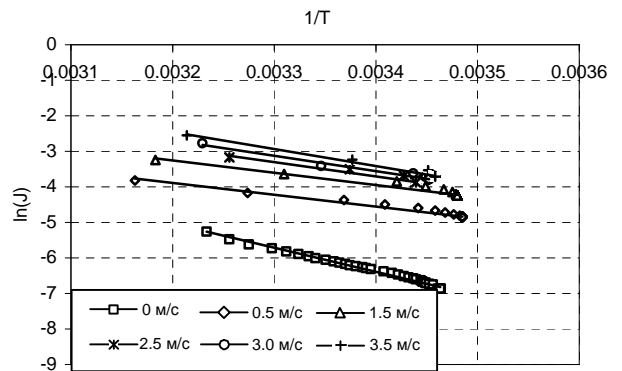


Рис. 6. Зависимость логарифма интенсивности испарения МТБЭ от обратной температуры при различной подвижности воздуха

Установлено, что испарение исследованных ОБ в условиях неподвижной воздушной среды лимитируется диффузионным переносом вещества в газовой фазе. Эта область условно названа нами диффузионной. В диффузионной области наблюдаемая энергия активации E превышает истинную E_u для всех исследованных веществ (табл.3, 5).

Таблица 3

Кинетические параметры испарения ОБ в условиях неподвижной воздушной среды

	E , кДж/моль	K , $\text{кг}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$
МТБЭ	56.39	$1.7 \cdot 10^7$
Бензол	47.22	$1.57 \cdot 10^5$
Этилбензол	40.99	$5.09 \cdot 10^2$

Таблица 4

Кинетические параметры испарения ОБ в условиях обтекания пролива воздухом

	$E=f(U)$, кДж/моль	$K=f(U)$, $\text{кг}/(\text{с}\cdot\text{м}^2)$
МТБЭ	$27.93 + 1.70 \cdot U - 1.58 \cdot U^2 + 3.4 \cdot 10^{-2} \cdot U^3$	$\exp(6.34 + 0.58 \cdot U - 0.21 \cdot U^2 + 0.05 \cdot U^3)$
Бензол	$29.26 + 4.88 \cdot U - 1.58 \cdot U^2 + 0.72 \cdot U^3$	$\exp(5.83 + 3.78 \cdot U - 1.33 \cdot U^2 + 0.39 \cdot U^3)$
Этилбензол	$34.6 + 2.29 \cdot U - 0.71 \cdot U^2 + 0.41 \cdot U^3$	$\exp(6.3 + 2.5 \cdot U - 0.8 \cdot U^2 + 0.2 \cdot U^3)$

Подвижность воздушной среды способствует снижению диффузионного торможения процесса, и уже при скорости обтекания $U_{кр} = 0.5$ м/с, названной нами критической, процесс испарения переходит из диффузионной области в кинетическую, т.е. лимитируется кинетикой перехода вещества из жидкой в газовую фазу. Переход сопровождается резким (кризисным) снижением для всех веществ наблюдаемой энергии активации до ее истинных значений (табл. 5) и значительным возрастанием интенсивности испарения.

Сравнение энергий активации процесса испарения ОВ в кинетической области

Вещество	Наблюдаемая энергия активации E , кДж/моль	Истинная энергия активации E_u (энтальпия испарения), кДж/моль	Скорость обтекания пролива U , м/с
МТБЭ	27.466	27.758	0.5
Бензол	31.397	30.794	0.5
Этилбензол	35.62	35.606	0.5

Четвертая глава посвящена разработке математического описания процесса нестационарного испарения ОВ с поверхности горячих проливов.

Для определения поля температуры в слое жидкости и ее окружении рассматривается двумерная задача переноса тепла за счет теплопроводности и конвекции.

Из теории теплопередачи известно:

$$\rho c \frac{d\theta}{dt} = k \nabla^2 \theta \quad \text{или} \quad \rho c \frac{d\theta}{dt} - k \nabla^2 \theta = 0, \quad (4)$$

где $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ - оператор Лапласа.

Нестационарная задача теплообмена в теле объемом Ω и поверхностью S заключается в решении дифференциального уравнения (4) для температуры θ во времени при граничных условия I-III рода на частях поверхности и начальных условиях в нулевой момент времени.

Уравнение (4) решалось с применением численного метода конечных элементов. Вариационная формулировка задачи заключается в следующем: используя уравнение (4), составим тождество (выбираем контакт двух тел $r=1,2$, k — постоянно для каждой области)

$$\sum_{r=1}^2 \left[\int_{\Omega_r} \rho c \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} + \bar{U} \cdot \nabla \theta \right) \xi d\Omega_r - \int_{\Omega_r} (k \cdot \nabla^2 \theta) \xi d\Omega_r \right] = 0, \quad (5)$$

в котором $\xi = (\xi_1, \xi_2)$ - вещественная скалярная функция.

Второй интеграл в левой части (5) преобразуем к виду:

$$\int_{\Omega_r} (k \cdot \nabla^2 \theta) \xi d\Omega_r = \int_{S_r} k \bar{n} \cdot \nabla \theta \xi dS_r - \int_{\Omega_r} k \nabla \xi \cdot \nabla \theta d\Omega_r, \quad (6)$$

где S_r - точки поверхности.

Тогда функционал (5) перепишется в виде

$$\sum_{r=1}^2 \left[\int_{\Omega_r} \rho c \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} + \bar{U} \cdot \nabla \theta \right) \xi d\Omega_r + \int_{\Omega_r} k \nabla \xi \cdot \nabla \theta d\Omega_r - \int_{S_r} k \bar{n} \cdot \nabla \theta \xi dS_r \right] = 0. \quad (7)$$

Принимая во внимание граничные условия, получим окончательный функционал, минимум которого соответствует дифференциальной задаче и всем граничным условиям:

$$\sum_{r=1}^2 \left[\int_{\Omega_r} \rho c \left(\frac{\partial \theta}{\partial t} + \bar{U} \cdot \nabla \theta \right) \xi d\Omega_r + \int_{\Omega_r} k \nabla \xi \cdot \nabla \theta d\Omega_r + \int_{S_{qr}} \bar{q} \xi dS_{qr} + \int_{S_{\alpha r}} \alpha (\theta - \theta_{\infty}) \xi dS_{\alpha r} + \int_{S_{\alpha r}^{\alpha}} \alpha (\theta_1 - \theta_2) \xi dS_{\alpha r}^{\alpha} \right] = 0. \quad (8)$$

Для решения вариационной задачи расчетная область разбивается на конечные треугольные элементы с помощью множества узловых точек с глобальными координатами

(x_i, y_i) , которым соответствует вектор узловых значений температуры. Для каждого элемента записывается функционал (8), а функционал для всей расчетной области получается суммированием всех элементарных функционалов.

Из необходимого условия экстремума (8) формируется разрешающая система алгебраических уравнений, решение которой позволяет определить поле температур в слое жидкости, элементах подстилающей поверхности и близлежащем слое воздушной среды. Зная температуру в слое жидкости в любой момент времени, можно определить текущую интенсивность испарения. Моделирование массообмена в процессе испарения осуществляется при помощи уравнений изотермической кинетики (3), полученных нами в предыдущей главе.

На основании математического описания разработан программный комплекс «VAPOUR» для моделирования нестационарного испарения ОБ с поверхности горячих проливов. Комплекс позволяет адекватно оценить массу вещества во взрывоопасном или токсичном облаке, а также время и интенсивность его образования в различных условиях обтекания пролива воздушным потоком.

Рис. 7 иллюстрирует полученные с помощью программного комплекса «VAPOUR» результаты моделирования распределения температур в системе жидкость — подстилающая поверхность — воздух при испарении пролива МТБЭ для различных скоростей обтекания.

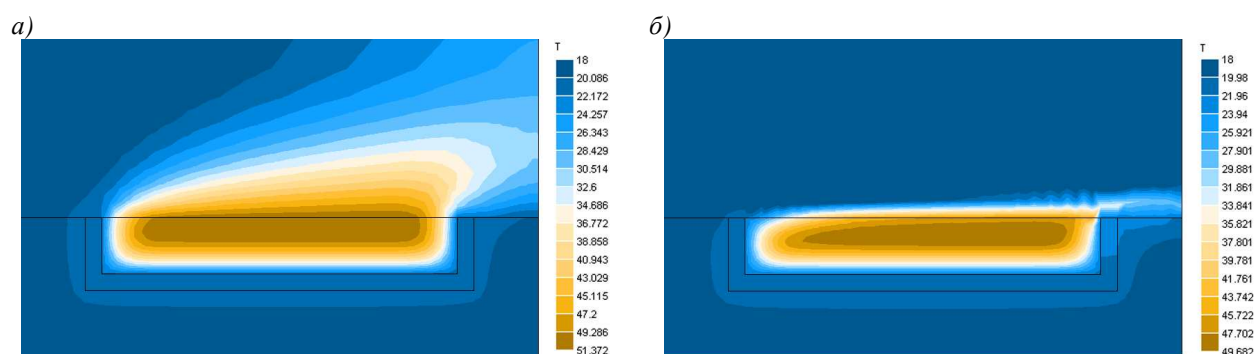


Рис. 7. Поле температур при нестационарном испарении МТБЭ для различных скоростей обтекания (момент времени $\tau = 10$ с): а) $U = 0.05$ м/с; б) $U = 0.5$ м/с

Из рисунка следует, что увеличение скорости обтекания сопровождается деформацией температурных полей с уменьшением доли паров над поверхностью испарения. Характер деформации температурного поля коррелируется со сделанным нами в предыдущей главе выводом: в подвижной воздушной среде процесс испарения ЛВЖ переходит из диффузионной области в кинетическую при достижении скорости обтекания 0.5 м/с, совпадающей с экспериментальным значением $U_{кр}$.

В пятой главе приведены результаты комплексного моделирования и прогнозирования экологического риска с целью оценки воздействия на окружающую среду объектов нефтехимии на примере производства стирола. Цель моделирования — изучение совместного влияния текущего технического состояния оборудования, формируемого условиями функционирования, а также кинетики испарения на показатели экологического риска для группы территориально рассредоточенных источников опасности (аппаратов), каждый из которых формирует свои зоны риска. Моделирование осуществлялось с использованием разработанного нами программного комплекса «FORS».

Для технологического комплекса производства стирола характерно участие в технологическом процессе значительных количеств горючих паров и жидкостей, а также опасных химических веществ (бензол, этилбензол, стирол, толуол, диэтилбензол, полиалкилбензолы).

Технологическое оборудование, определяющее наибольший вклад в формирование количественных показателей риска, представлено следующими типами аппаратов: ректификационные колонны для выделения бензол-толуольной фракции, возвратного этилбензола и стирола-ректификата; емкости для приема и хранения осушенного бензола, углеводородного

конденсата и дренажных продуктов установки этилбензола; теплообменник для подогрева этилбензольной шихты; сепаратор для отделения капель жидкости из контактного газа после аппаратов воздушного охлаждения.

Рассмотрены три варианта моделирования:

- без учета изученной кинетики испарения и степени износа основного технологического оборудования;
- с учетом кинетики испарения;
- с учетом кинетики испарения и степени износа в соответствии с рассматриваемым подходом.

Прогнозирование экологического риска осуществлялось для оборудования, исчерпавшего проектный ресурс, на временных этапах τ эксплуатации, равных 27, 32 и 37 лет. Значения вероятности нанесения ущерба реципиенту при воздействии различных поражающих факторов (воздушной ударной волны, токсических нагрузок и теплового воздействия пламени) определялись с использованием моделей «доза — эффект» и соответствующих *Probit*-функций.

Результаты моделирования представлены на рис. 8а-д в виде интегральных полей риска R как в объемном изображении, так и на плоскости с привязкой к производственной площадке. Из рисунка следует, что учет при моделировании изменения во времени условий функционирования оборудования, его реального технического состояния, а также кинетики испарения опасных веществ для группового источника опасности приводит к существенной деформации полей риска. Она сопровождается как возрастанием значений экологического риска вследствие увеличения интенсивности отказов оборудования, так и расширением его полей и свидетельствует о существенном увеличении потенциального воздействия на окружающую среду (полей вероятностного поражения при ингаляционном воздействии ОВ, зон распределения токсодоз и концентраций на производственной площадке объекта и селитебной территории).

Основные результаты и выводы

1. Разработана концепция экологического риска применительно к условиям функционирования объектов нефтехимии; выявлены основные рискообразующие факторы нефтехимических производств.
2. С применением кумулятивной модели надежности на примере эрозионно-коррозионного износа разработан метод вероятностного прогнозирования интенсивности износных отказов технологического оборудования, предназначенный для частотной оценки экологического риска.
3. Разработан метод моделирования и кинетические модели износа для различных типов нефтехимического оборудования, необходимые для прогнозирования его характеристик надежности в широком диапазоне условий функционирования. В качестве экспериментального материала для разработки кинетических моделей использована обширная информация, полученная при диагностировании оборудования, исчерпавшего проектный ресурс. Показано, что частотный анализ экологического риска целесообразно выполнять на основе принципа «слабого звена».
4. Выполнен частотный анализ риска для различных типов нефтехимического оборудования в системе «человек-машина-среда» с применением семантических моделей причинно-следственных связей типа «дерево отказов». Выявлено существование трех стадий износа в зависимости от их влияния на величину частотного фактора экологического риска. Отмечено, что учет стадийности износа может способствовать разработке управленческих решений по минимизации негативного воздействия нефтехимических производств на объекты окружающей среды.
5. Получены модели изотермической кинетики испарения для ряда крупнотоннажных продуктов нефтехимии с поверхности проливов в широком диапазоне скоростей обтекания. Для всех исследованных веществ выявлено существование критической скорости обтекания, характеризующейся равенством наблюдаемой и истинной энергий активации.

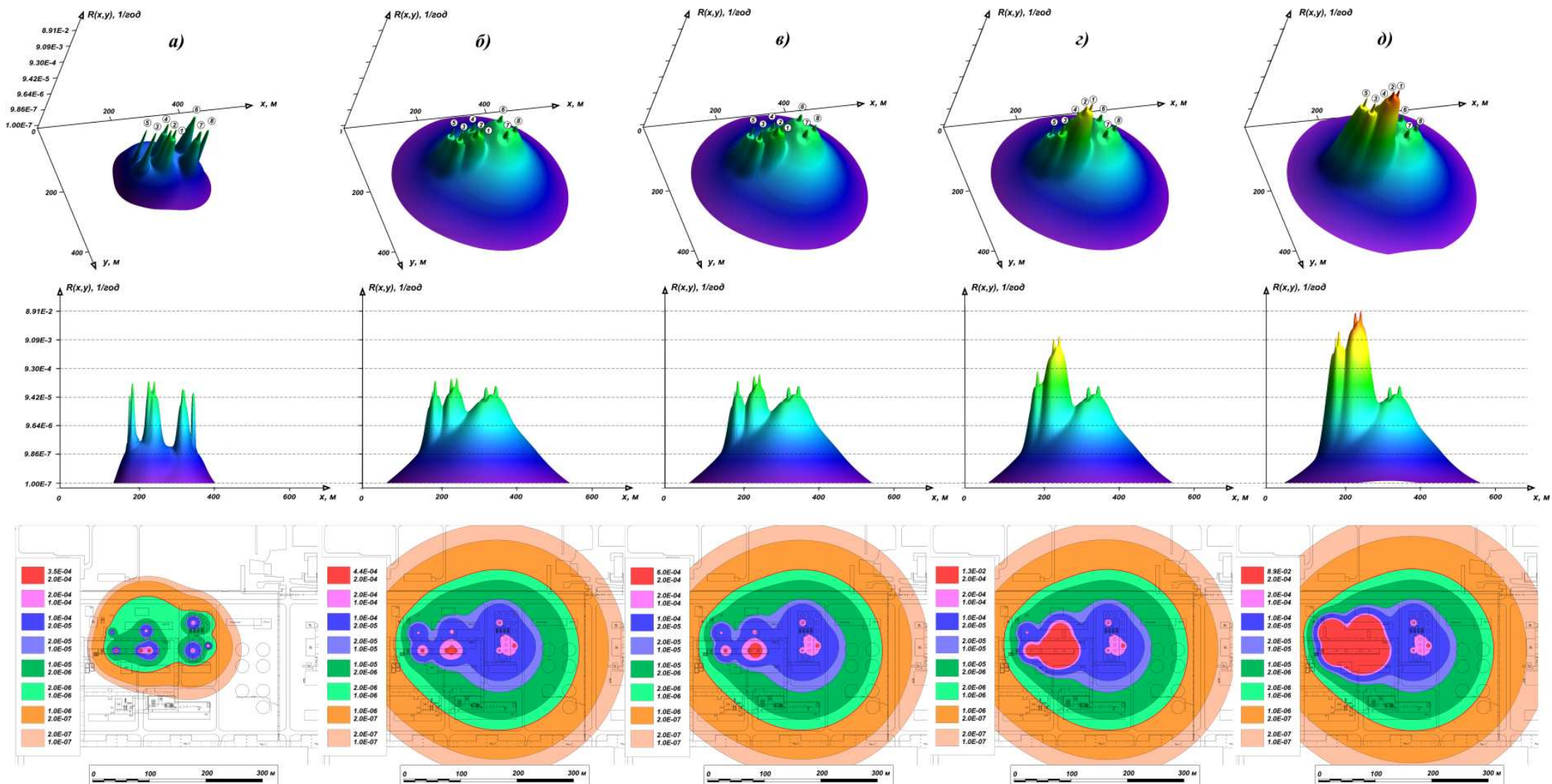


Рис. 8. Интегральные поля риска при различных условиях функционирования производства стирола:
 а) без учета степени износа оборудования и кинетики испарения; б) с учетом кинетики испарения; в-д) с учетом степени износа и кинетики испарения: в – $\tau = 27$ лет; г – $\tau = 32$ года; д – $\tau = 37$ лет.
 Расположение оборудования: 1÷3 – колонны; 4 – сепаратор; 5 – теплообменник; 6÷8 – емкости.

6. С использованием метода конечных элементов и результатов экспериментального исследования разработано математическое описание процесса нестационарного испарения опасных веществ с поверхности горячих проливов в условиях различной подвижности воздушной среды. Смоделированы температурные поля при испарении ОВ для различных скоростей обтекания. Получено теоретическое доказательство существования критической скорости обтекания, значение которой соответствует экспериментальному. Разработано программное обеспечение для моделирования процесса нестационарного испарения ОВ и прогнозирования экологических последствий проявлений инцидентов (программный комплекс «VAPOUR»). Выявлены области протекания процесса испарения опасных веществ.
7. Разработан программный комплекс «FORS» для моделирования и прогнозирования количественных показателей экологического риска, порождаемого объектами нефтехимии, с учетом условий их функционирования и технического состояния.
8. В результате комплексного моделирования и прогнозирования показателей экологического риска для группового источника опасностей с использованием программных комплексов «FORS» и «VAPOUR» установлено, что учет степени износа оборудования, исчерпанного проектный ресурс, а также применение адекватных моделей испарения опасных веществ приводит к деформации интегральных полей риска с резким возрастанием его значений и масштабов потенциального воздействия нефтехимических производств на объекты окружающей среды.

Публикация результатов. Основные положения диссертации изложены в 20 публикациях.

1. Хлуденев А.Г., Рябчиков Н.М., Хлуденев С.А., Мошев Е.Р. Методика прогнозирования интенсивности отказов оборудования потенциально опасных промышленных объектов // Сб. науч. тр. ПГТУ «Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале» Пермь, 2003. – С. 11-17.
2. Хлуденёв А.Г., Рябчиков Н. М., Хлуденёв С.А. Прогнозирование надежности потенциально опасных объектов нефтехимии. // Материалы 4-го Межрегионального научно-практического семинара «Новые технологии технического регулирования и системного управления промышленной безопасностью и охраной труда на корпоративном уровне» Пермь, 2003. – С. 41-50.
3. Хлуденёв С. А., Хлуденёв А. Г., Рябчиков Н. М. Построение и анализ полей потенциального риска опасных производственных объектов. // Материалы 4-го Межрегионального научно-практического семинара «Новые технологии технического регулирования и системного управления промышленной безопасностью и охраной труда на корпоративном уровне» Пермь, 2003. – С. 51-58.
4. Хлуденёв С.А., Рябчиков Н.М. Программное обеспечение анализа аварийного риска химико-технологических объектов. // Материалы 5-го Межрегионального научно-практического семинара «Новые технологии технического регулирования и системного управления промышленной безопасностью и охраной труда» Пермь, 2004. – С. 64-66.
5. Хлуденёв С.А., Стрелков А.С. Применение кумулятивной модели отказов в количественном анализе риска химико-технологических объектов. // Материалы 5-го Межрегионального научно-практического семинара «Новые технологии технического регулирования и системного управления промышленной безопасностью и охраной труда» Пермь, 2004. – С. 67-72.
6. Хлуденёв С.А., Хлуденёв А.Г., Рябчиков Н.М. Об одном методическом подходе к анализу риска объектов химического профиля// Материалы семинара Ростехнадзора «Об опыте декларирования промышленной безопасности и страхования ответственности. Развитие методов оценки риска аварий на опасных производственных объектах». – М.: ФГУП «Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России», 2004. – С. 76-85.

7. Хлуденев А.Г., Рябчиков Н.М., Хлуденев С.А., Южанин С.Н., Гриценко В.Б. Некоторые аспекты частотного анализа риска химико-технологических объектов // Безопасность труда в промышленности. – 2005. – № 7. – С. 57–60.
8. Хлуденев А.Г., Рябчиков Н.М., Хлуденев С.А., Южанин С.Н., Гриценко В.Б. Моделирование кинетики износа технологического оборудования нефтехимических производств // Безопасность труда в промышленности. – 2005. – № 9. – С. 50–54.
9. Хлуденев А.Г., Рябчиков Н.М., Хлуденев С.А., Кутьин Н.Г., Селезнев Г.М. Анализ риска объектов химического профиля на основе информации о техническом состоянии оборудования // Безопасность труда в промышленности. – 2006. – №3. – С. 28-33.
10. Хлуденёв А.Г., Рябчиков Н. М., Хлуденёв С.А. О кинетике износа нефтехимического оборудования // Сб. науч. тр. ПГТУ «Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале», Пермь, 2005. – С. 315-323.
11. Хлуденёв А.Г., Рябчиков Н.М., Хлуденёв С.А. Моделирование и прогнозирование интенсивности отказов нефтехимического оборудования // Сб. науч. тр. ПГТУ «Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале», Пермь, 2005. – С. 232-330.
12. Хлуденёв С.А., Хлуденёв А.Г., Рябчиков Н.М. Оценка опасности химико-технологических объектов с учетом степени износа оборудования // Сб. науч. тр. ПГТУ «Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале», Пермь, 2005. – С. 310-315.
13. Хлуденёв А.Г., Рябчиков Н.М., Хлуденёв С.А. Некоторые аспекты исследования промышленной и экологической безопасности объектов химического профиля // Безопасность труда в промышленности. – 2005. – № 6. – С. 55-56,
14. Хлуденев С.А., Лисков Р.А. Экспертный программный комплекс для оценки аварийного риска опасных производственных объектов химического профиля («FORS»). Свидетельство об официальной регистрации № 2005612347. М.: Роспатент РФ, 2005.
15. Хлуденев С.А., Лисков Р.А. Экспертный программный комплекс для моделирования процесса нестационарного испарения опасных веществ с поверхности горячих аварийных проливов («VAPOUR»). Свидетельство об официальной регистрации № 2006612255. М.: Роспатент РФ, 2006.
16. Хлуденев С.А., Рябчиков Н.М., Шумихин А.Г., Гриценко В.Б. Моделирование источника опасности при аварийных проливах в задачах оценки риска и управления безопасностью нефтехимических производств // Промышленная безопасность и экология. – 2006 – № 7. – С. 45-47.
17. Хлуденев С.А., Рябчиков Н.М. Моделирование и индивидуальное прогнозирование аварийного риска потенциально опасных объектов нефтехимии. // Материалы всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической технологии и подготовки кадров», Стерлитамак, 2006. – С. 274-275.
18. Рябчиков Н.М., Хлуденёв С.А. Моделирование процесса испарения опасных веществ с поверхности аварийных проливов для оценки и управления риском нефтехимических производств. // Материалы всероссийской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической технологии и подготовки кадров», Стерлитамак, 2006. – С. 273-274.
19. Хлуденев С.А., Шумихин А.Г., Рябчиков Н.М. Некоторые аспекты оценки экологического риска, порождаемого объектами нефтехимии // Промышленная и экологическая безопасность. – 2007 – № 4. – С. 60-61.
20. Хлуденев С.А., Рябчиков Н.М., Шумихин А.Г. К вопросу о кинетике испарения опасных веществ с поверхности аварийных проливов на объектах нефтехимического профиля // Промышленная и экологическая безопасность. – 2007 – № 4. – С. 61-62.