

ФГБОУ ВО Воронежский государственный технический университет

На правах рукописи

Черепяхин Александр Михайлович

**МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ГОРЮЧЕЙ СРЕДЫ
НА ОСНОВЕ ВЕЩЕСТВ, ОБРАЩАЮЩИХСЯ НА ОБЪЕКТАХ
НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА**

05.26.03 – пожарная и промышленная безопасность

(нефтегазовая отрасль)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель –

доктор химических наук, профессор

Калач Андрей Владимирович

Воронеж – 2020

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Современное состояние обеспеченности пожарной безопасности в нефтегазовой отрасли.....	12
1.1 Характеристика актуального состояния нефтегазовой отрасли в Российской Федерации.....	12
1.2 Показатели нефтедобычи и нефтепереработки в Российской Федерации.....	13
1.3 Статистический анализ пожаровзрывоопасности на объектах нефтегазового комплекса.....	19
1.4 Общие принципы обеспечения пожарной безопасности на предприятиях нефтегазового комплекса.....	23
1.5 Современные концепции оценки пожарного риска.....	25
1.6 Методы расчета температуры вспышки.....	31
1.7 Индексные методы описания пожарного риска.....	48
Выводы по главе 1.....	52
Глава 2 Экспериментальное исследование и оценка пожарной опасности одно- и многокомпонентных по горючему веществу сред.....	53
2.1 Свойства индивидуальных и двухкомпонентных по горючему веществу сред.....	53
2.2 Инструментарий математической обработки экспериментальных результатов и построения математических моделей.....	54
2.3 Методы количественного описания риска.....	57
2.4 Целевая функция пожарной опасности горючей среды.....	71
Выводы по главе 2.....	88
Глава 3 Влияние параметров горючей среды на пожарную опасность	90
3.1 Влияние коэффициента динамической вязкости на пожарную опасность двухкомпонентной по горючему веществу среды.....	90
3.2. Влияние поверхностного натяжения на пожарную опасность двухкомпонентной по горючему веществу среды.....	100
3.3 Обобщенный критерий пожарной опасности горючей среды.....	112
Выводы по главе 3.....	120

Глава 4 Методика оценки пожарной опасности горючей среды.....	121
4.1 Особенности образования полей опасных факторов пожара при использовании многокомпонентных горючих сред.....	121
4.2 Идентификация полей опасных факторов пожара, возникающие при использовании горючих сред.....	125
4.3 Методика оценки пожарной опасности горючей среды.....	140
Выводы по главе 4.....	148
Заключение.....	149
Список литературы.....	151
Приложение А.....	170
Приложение Б.....	172
Приложение В.....	174
Приложение Г.....	177

Введение

Актуальность темы исследования. Предприятия нефтегазовой отрасли относятся к пожароопасным объектам [1]. В настоящее время вопросы обеспечения пожарной безопасности объектов нефтегазового комплекса стоят как никогда остро, поскольку произошел резкий скачок роста строительства объектов нефтегазовой отрасли промышленности. Вместе с ростом предприятий происходило и усложнение технологических процессов и производств, что повлекло за собой увеличение количества взаимосвязанных элементов, и как следствие, росту возможных отказов. Все это привело к повышению пожаровзрывоопасности предприятий отрасли, что обуславливает необходимость разработки и внедрения адекватных уровню опасности защитных мероприятий, удовлетворяющих требованиям Федерального закона от 22.07.2008 №123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [2].

В связи с этим, оценка пожарной опасности веществ, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса, представляет собой ключевой элемент систем предотвращения пожара и противопожарной защиты. Актуальной является задача по созданию системы прогнозирования, выявления, анализа рисков на опасных производственных объектах, а также оценке надежности систем обеспечения промышленной безопасности, последствий возможных аварий [3].

В настоящее время проблема управления риском в развитых странах мира привлекает постоянно растущее внимание, что определяется возрастающей долей потерь от техногенных катастроф в общей структуре ущерба [4]. Для большинства объектов, в том числе в нефтегазовой отрасли, происходит переход от жесткого нормирования требований пожарной безопасности к гибкому, основанному на определении путей достижения целевых характеристик системы пожарной безопасности объекта защиты. Более высокая эффективность гибкого подхода по сравнению с жестким нормированием определяется минимизацией ограничений и стимулированием использования прогрессивных технических решений [2-4]. Российская Федерация в области обеспечения пожарной безопасности на законодательном уровне применяет концепцию гибкого нормирования,

практическое применение которой невозможно без использования адекватных алгоритмов оценки пожарной опасности веществ. Однако, в настоящее время данные по указанным показателям для технологических сред сложного состава немногочисленны и зачастую противоречивы, что определяет актуальность диссертации. Все объекты нефтегазового комплекса характеризуются присутствием и обращением большого количества взрыво- и пожароопасных веществ, и материалов, что повышает вероятность возникновения пожароопасных аварийных ситуаций. Ситуация усугубляется тем фактом, что зачастую объекты нефтегазовой отрасли располагаются вблизи населенных пунктов, количество сотрудников объекта достигает несколько сотен, а то и тысяч человек, что может привести к многочисленным жертвам при возможных авариях и пожарах. Все эти факторы предъявляют новые требования к дальнейшему развитию и совершенствованию системы мероприятий предупреждения и ликвидации пожаров на объектах хранения нефтепродуктов.

В связи с этим, исследование проблем оценки пожаровзрывоопасности веществ и материалов являются актуальными и представляют практический интерес. Результаты, полученные в ходе такого исследования, позволят определить механизмы и создать математические модели формирования полей опасных факторов пожара, возникающих при использовании горючих сред различной природы, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса и на этой основе определить меры, направленные на снижение пожарных рисков [5].

Актуальной задачей является научное обоснование принципов и способов обеспечения промышленной и пожарной безопасности за счет установления взаимосвязей между пожарной опасностью горючей среды и составом веществ, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса, в частности, складах хранения нефти и нефтепродуктов (нефтебазах).

Степень разработанности темы исследования. Исследованием и оценкой пожарной опасности веществ, обеспечению пожаровзрывобезопасности, моделированию возникновения опасных факторов пожара, возникающих на объектах нефтегазовой отрасли занимались следующие отечественные ученые:

В.В. Азатян, А.Н. Баратов, Н.М. Барбин, И.А. Болодьян, И.Р. Бегишев, Л.П. Вогман, Д.М. Гордиенко, Ф.В. Демехин, Г.К. Ивахнюк, А.Я. Корольченко, В.Т. Монахов, А.А. Комаров, В.П. Назаров, С.В. Пузач, Ю.Н. Шебеко, А.Ю. Шебеко и другие.

Необходимо отметить, что в большинстве случаев известные методики оценки пожарной опасности веществ применимы для однокомпонентных по горючему веществу сред, находящихся в одинаковых агрегатных состояниях, что делает их, зачастую, вовсе непригодными для использования для оценки пожарной опасности сред многокомпонентного состава, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса. Данный факт оказывает существенное влияние на результаты оценки риска. В связи с этим существует необходимость разработки более совершенной методики, позволяющей проводить оценку и управлять пожарной безопасностью на объектах защиты путем расчета обобщенного критерия пожарной опасности сред, учитывающего параметры и состав многокомпонентных по горючему веществу сред, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса.

Объект исследования – горючие среды, обращающиеся на объектах нефтегазового комплекса.

Предмет исследования – пожарная опасность одно – и многокомпонентных по горючему веществу сред, обращающихся в нефтегазовом комплексе.

Цель исследования – повышение уровня пожарной безопасности объектов нефтегазового комплекса на основе оценки пожарной опасности одно – и многокомпонентных по горючему веществу сред, обращающихся на объектах нефтегазовой отрасли.

В диссертационном исследовании поставлена и решена актуальная научная задача, заключающаяся в разработке методики управления пожарной безопасностью на объектах нефтегазового комплекса путем расчета обобщенного показателя пожарной опасности, учитывающего параметры одно – и многокомпонентных по горючему веществу сред, обращающихся на объектах нефтегазовой отрасли.

Для достижения поставленной цели были решены следующие частные задачи исследования:

- 1) анализ, обобщение данных о современном состоянии и перспективных направлениях развития методов оценки уровня пожарной опасности, прогнозирования рисков на объектах нефтегазовой отрасли в Российской Федерации;
- 2) экспериментальное исследование зависимости пожарной опасности одно-, двухкомпонентных по горючему веществу сред от свойств индивидуальных компонентов;
- 3) разработка обобщенного критерия пожарной опасности одно-, двух- и многокомпонентных по горючему веществу сред, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса;
- 4) разработка методики оценки пожарной опасности горючих сред, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса.

Методы исследования

Теоретические задачи диссертации решали методами теории управления рисками; математическую модель распределения температуры строили на основе теории горения; зависимость характеристик многокомпонентных по горючему веществу сред от их состава определяли методами теории симметрии; экспериментальное исследование $t_{кип}$, $t_{всп}$, вязкости и поверхностного натяжения горючих сред проводили стандартизованными методами.

Научная новизна

Установлены эмпирические зависимости пожарной опасности многокомпонентных по горючему веществу сред от параметров индивидуальных компонентов (динамической вязкости, поверхностного натяжения), позволяющие получать новые данные о пожарной опасности бинарных горючих смесей, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса.

Предложен обобщенный критерий пожарной опасности, рассчитываемый на основе параметров индивидуальных компонентов, позволяющий ранжировать по пожарной опасности горючие среды на основе одно-, двух- и многокомпонентных горючих сред, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса. Обобщенный критерий пожарной опасности может быть использован при классификации многокомпонентных по горючему веществу сред по горючести

в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89; при определении категории зданий и помещений по взрывопожарной и пожарной опасности в соответствии с СП 12.13130.2009; при разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004.

Разработана методика оценки пожарной опасности горючей среды на основе разработанной автором количественной процедуры расчета обобщенного критерия пожарной опасности, позволяющая прогнозировать возникновение и развитие пожароопасных аварийных ситуаций, способных привести к масштабным техногенным чрезвычайным ситуациям на объектах нефтегазового комплекса.

Теоретическая значимость заключается в развитии системного подхода к оценке пожарной опасности многокомпонентных по горючему веществу сред на основе параметров веществ, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса по величине обобщенного критерия пожарной опасности.

Практическая значимость заключается в разработке методики оценки пожарной опасности горючей среды на основе одно – и многокомпонентных по горючему веществу сред, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса.

В результате выполненных исследований создана база данных по параметрам горючей среды на основе бинарных растворителей, обращающихся в нефтегазовом комплексе.

Разработанная методика и полученные экспериментальные данные применимы для оценки текущего состояния пожарной безопасности на объектах нефтегазового комплекса на основе анализа пожарной опасности обращающихся веществ и минимизации пожарной опасности применения различных многокомпонентных жидких пожароопасных систем.

Предлагаемая методика оценки применима как после произошедшего пожара, так и в условиях возникновения и развития аварийной пожароопасной ситуации, а также в рамках надзорной деятельности.

Достоверность результатов. Достоверность результатов обеспечена соблюдением требований ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», применением апробированных методов теории управления рисками, математического моделирования, экспериментального исследования.

Теоретическая часть диссертационных исследований базируется на основных законах термодинамики и термохимии.

Регрессионные модели базируются на согласованных между собой экспериментальных результатах, полученных в ходе исследований и взятых из достоверных первоисточников.

Положения, выносимые на защиту.

1. Зависимости пожарной опасности двухкомпонентных по горючему веществу сред от вязкости и поверхностного натяжения индивидуальных компонентов позволяют прогнозировать количественные показатели пожарной опасности.

2. Обобщенный критерий пожарной опасности позволяет ранжировать по пожарной опасности одно – и многокомпонентные по горючему веществу среды, обращающиеся на объектах нефтегазового комплекса.

3. Методика оценки пожарной опасности веществ позволяет прогнозировать пожарную опасность одно –, двух – и многокомпонентных по горючему веществу сред, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса и управлять уровнем пожарной безопасности.

Реализация и внедрение результатов работы. Результаты диссертационного исследования применяются в практической деятельности КУ Воронежской области «Гражданская оборона, защита населения и пожарная безопасность Воронежской области», образовательном процессе для курсантов и студентов, обучающихся по специальности «Пожарная безопасность» Воронежского института- филиала ФГБОУ ВО Ивановской пожарно-спасательной академии ГПС МЧС России, при курсовом и дипломном проектировании в академии развития строительного комплекса ФГБОУ ВО Воронежский государственный технический университет.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационное исследование соответствует п. 3 – научное обоснование принципов и способов обеспечения промышленной и пожарной безопасности на предприятиях промышленности, строительства и на транспорте, п. 5 – разработка научных основ, моделей и методов исследования процессов горения, пожаро- и взрывоопасных свойств веществ, материалов, производственного оборудования, конструкций, зданий и сооружений, п. 6 – исследование и разработка средств и методов, обеспечивающих снижение

пожарной и промышленной опасности технологических процессов, предупреждения пожаров и аварий, тушения пожаров паспорта научной специальности 05.26.03 – пожарная и промышленная безопасность.

Апробация работы. Основные результаты диссертационных исследований докладывались и обсуждались на науч.-практ. конф. профессорско-преподавательского состава Воронежского ГАСУ (Воронеж, 2010-2013 гг.); на IV Всеросс. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации» (Екатеринбург, 2010 г.); на II Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Современные технологии обеспечения гражданской обороны и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций» (Воронеж, 2011 г.); на XIII Междунар. конф. «Основы ионообменных и хроматографических процессов» (ИОНИТЫ-2011) (Воронеж, 2011 г.); на III Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Пожарная безопасность: проблемы и перспективы» (Воронеж, 2012 г.); на III Науч.-практ. конф. с междунар. участием «Техногенная и природная безопасность - ТПБ-2014» (Саратов, 2014 г.); на VIII Междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы развития строительного комплекса» (Астрахань, 2014 г.); на Всеросс. науч.-практ. конф. с междунар. участием «Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций» (Воронеж, 2017 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 27 статей, из которых 7 статей опубликованы в периодических изданиях, входящих в перечень периодических изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России: «Пожаровзрывобезопасность», «Вестник Воронежского ГТУ», «Вестник Воронежского института ГПС МЧС России», «Техносферная безопасность», «Сибирский пожарно-спасательный вестник».

Личный вклад автора. Основные научные результаты получены автором лично. Автором выполнена оценка и прогнозирование пожарной опасности бинарных по горючему веществу сред и предложен обобщенный показатель пожарной опасности, изучено влияние состава горючих сред на основе тетрахлорметана на их пожарную безопасность, исследована взаимосвязь пожарной опасности с тяжестью последствий реализации пожароопасной ситуации на объектах нефтегазового комплекса с участием многокомпонентных горючих сред, разработана методика оценки пожарной опасности одно – и

многокомпонентных по горючему веществу сред, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса. В работах, опубликованных в соавторстве – исследование температуры вспышки горючих сред, особенностей образования опасных факторов пожара на объектах нефтегазового комплекса при использовании горючей среды на основе тетрахлорметана.

Глава 1 Современное состояние обеспеченности пожарной безопасности в нефтегазовой отрасли

1.1 Характеристика актуального состояния нефтегазовой отрасли в Российской Федерации

Мировая добыча нефти составляет порядка 4,4 млрд. т, что соответствует 32,9% всех потребляемых энергоресурсов. По существующим прогнозам при нынешних темпах потребления запасов из разведанных месторождений нефти хватит, как минимум, до 2025 года [6]. На рисунке 1.1 приведена диаграмма распределения производства жидких углеводородов на территории Российской Федерации по сравнению с другими странами, добывающими нефтепродукты.

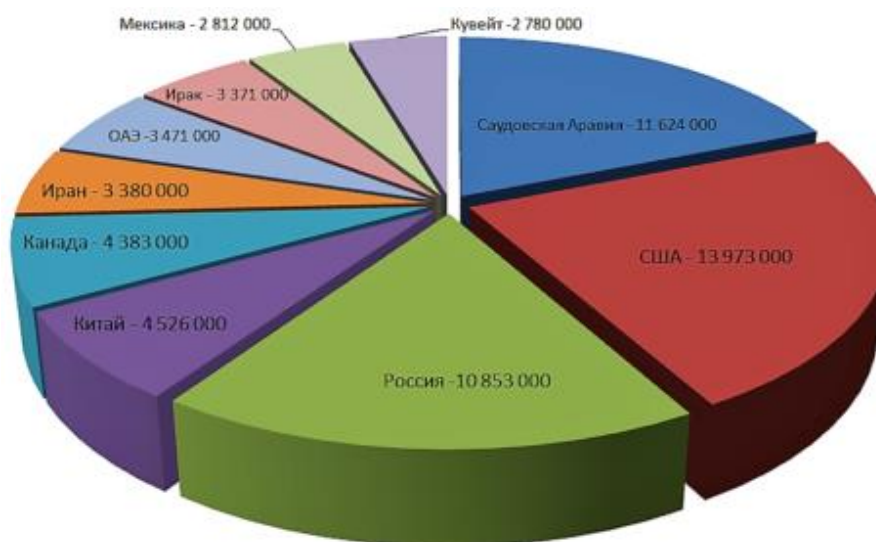


Рисунок 1.1 – Мировое производство жидких углеводородов

Последние десятилетия статистика добычи нефти в России демонстрировала постоянный рост ее объемов по годам. Россия обладает большими запасами нефти, газа и других природных ресурсов [6-8].

Таким образом, проблемы развития нефтегазовой промышленности России, особенно инвестирования в техносферную безопасность, актуальны на долгие десятилетия, так как ресурсозависимая экономика нашей страны во многом определяется состоянием этой отрасли.

1.2 Показатели нефтедобычи и нефтепереработки в Российской Федерации

В соответствии с базовым сценарием прогноза социально-экономического развития России, учитывающему среднегодовую стоимость нефти марки «Urals» в 43,8 долларов за баррель, ситуация с топливообеспечением страны в целом стабильна, а предприятия нефтепродуктообеспечения, АЗС и аэропорты обеспечены топливом в полном объеме, запасы в большинстве регионов превышают нормативный показатель [6].

Добычу нефти и газового конденсата на территории РФ реализуют 288 организаций, обладающих лицензией на право пользования недрами, среди них 104 организации входят в структуру 11 вертикально интегрированных компаний, на долю которых суммарно приходится 85,7 % всей национальной нефтедобычи; 181 независимая добывающая компания, не входят в эту структуру; 3 компании работают на условиях соглашений о разделе продукции [6].

На диаграмме (рисунок 1.2) приведена динамика добычи нефти за период 2008 – 2017 гг.

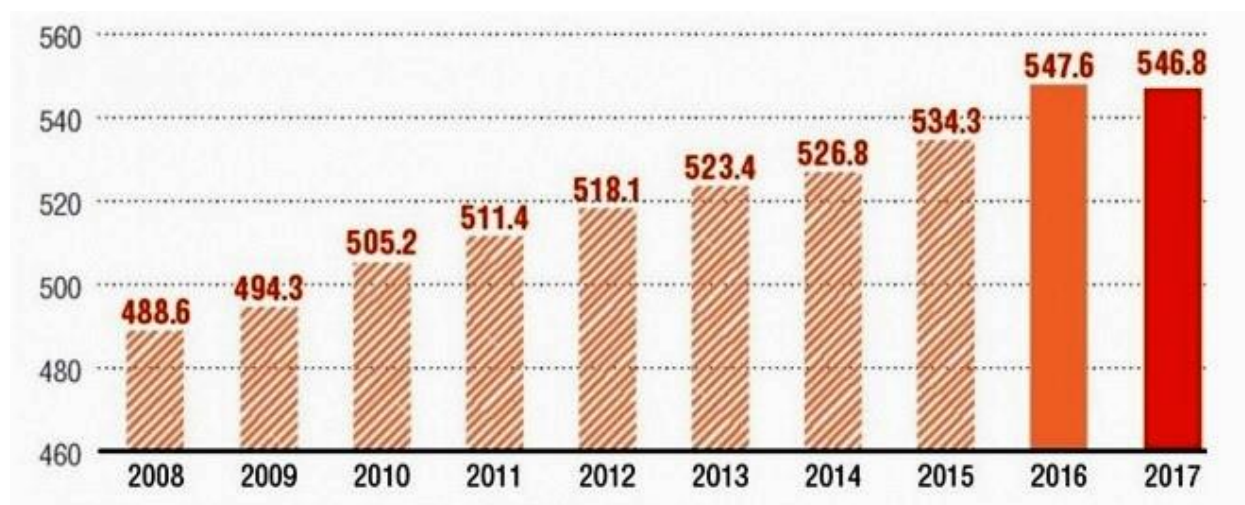


Рисунок 1.2 – Динамика добычи нефти и газового конденсата, млн т

С 2017 г общий объем первичной переработки нефтяного сырья на НПЗ и ГПЗ в России незначительно (на –0,2 %, или –0,7 млн т) снизился и составил 279,9 млн т. В перспективе планируется увеличение добычи нефти на территории Тимано-Печерской нефтегазовой провинции (Республика Коми); предполагается рост объема добычи и глубины нефтепереработки на территории ОЭС Северо-

Запада, а также увеличение поставок нефти по новому нефтепроводу «Балтийская трубопроводная система» [6]. Запланирован ввод в промышленную эксплуатацию Русского месторождения ПАО НК «Роснефть» в Ямало-Ненецком автономном округе, ожидается расширение Ачинского нефтеперерабатывающего завода (АО «АНПЗ ВНК»), освоение ЗАО «Ванкорнефть» новых нефтегазоконденсатных месторождений (Сузунского, Тагульского и Лодочного). На рисунке 1.3 приведена динамика показателей отрасли за период 2008 – 2017 гг.

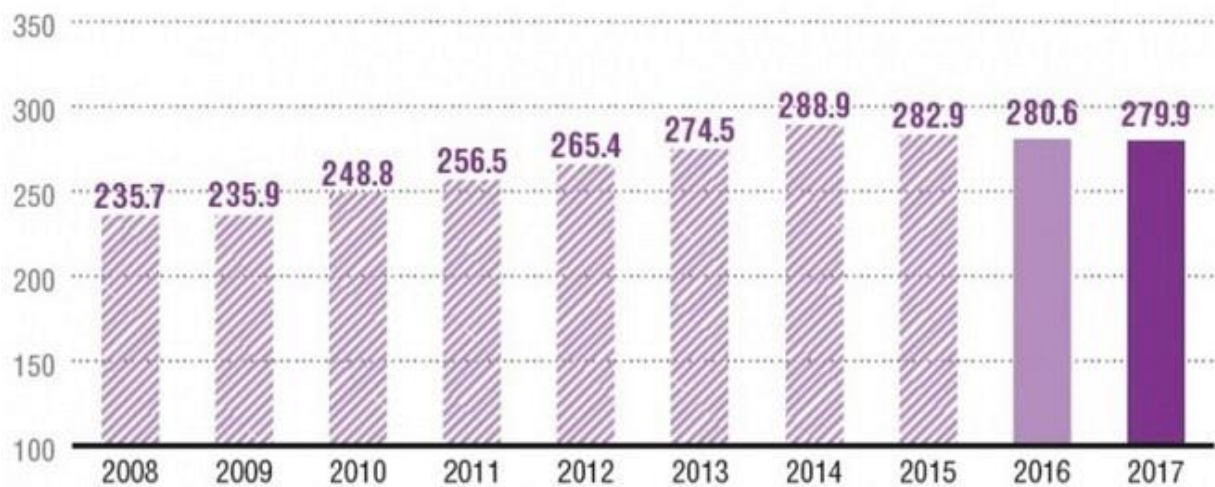


Рисунок 1.3 – Динамика производственных показателей нефтеперерабатывающей отрасли, млн т

Изменение глубины переработки нефти представлено на рисунке 1.4.

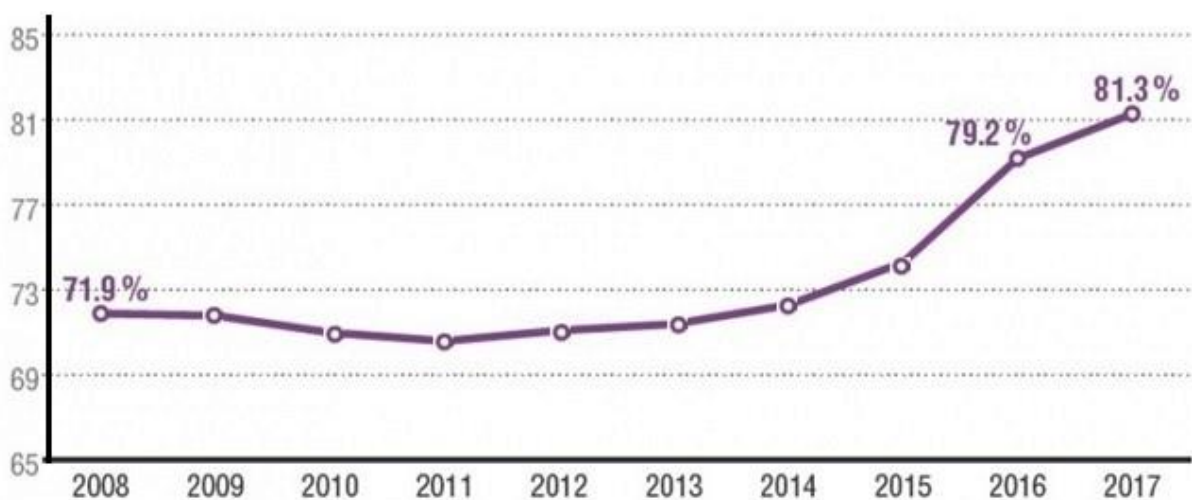


Рисунок 1.4 – Глубина переработки нефти в России, %

В настоящее время основной нефтедобывающий регион (Западная Сибирь), где сосредоточено более 60% от всех нефтяных запасов страны и имеется развитая инфраструктура, находится в стадии медленно снижающейся добычи. С 2010 по 2016 гг добыча нефти в Западной Сибири снизилась с примерно 307,5 млн т до примерно 285,5 млн т в год. Условия работы нефтяных компаний ухудшаются по объективным причинам. Снижается дебит на действующих месторождениях (с 69 баррелей в сутки в 2012 г до примерно 64,8 баррелей в сутки в 2016 г) при росте обводненности на старых скважинах. Для поддержания добычи приходится бурить больше и глубже: средняя глубина выросла на 162 м с 2012 по 2016 г (с 2810 до 2972 м), а общая проходка за 5 лет выросла на 22%.

При этом растет количество ГТМ, необходимых для обеспечения экономически обоснованных дебитов – количество ГРП выросло в 1,4 раз за 5 лет. КИН в отечественной нефтегазовой отрасли в среднем около 27-28%, при среднесрочном потенциале в 32%-35% и выше. Возникает необходимость применения более совершенных технологий. Ежегодно на внутренний рынок РФ поставляется автомобильных бензинов — 35,2 млн т (+0,9 % к 2016 г.); дизельного топлива — 33,1 млн т (+1,8 %, или +0,6 млн т к 2016 г.), авиационного керосина — 9,7 млн т (+7,9 %, или +0,8 млн т к 2016 г); мазута топочного — 10,3 млн т (–17,6 %, или –2,2 млн т).

Динамика производства автомобильных бензинов в России и экспорта за период 2008-2017 гг приведена на рисунках 1.5, 1.6 [6].

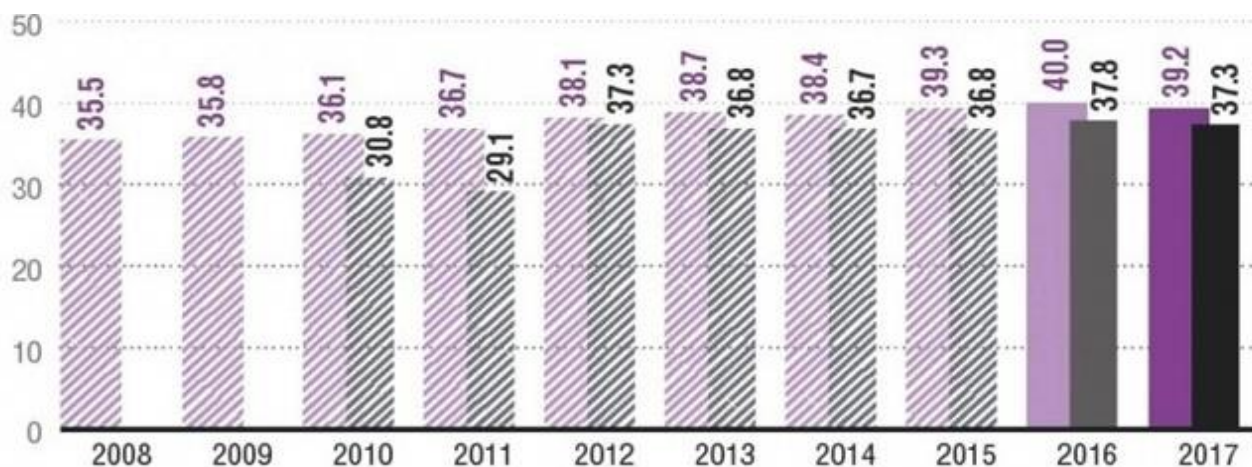


Рисунок 1.5 – Динамика производства автомобильных бензинов в РФ, млн т

Распределение нефтеперерабатывающих предприятий по регионам осуществлялось по следующим принципам – близости к месторождениям сырья и логистике поставок ГСМ и продуктов нефтехимии в конкретные субъекты.

Данные факторы и предопределили картину расположения нефтеперерабатывающих мощностей на территории современной России (рисунок 1.7).

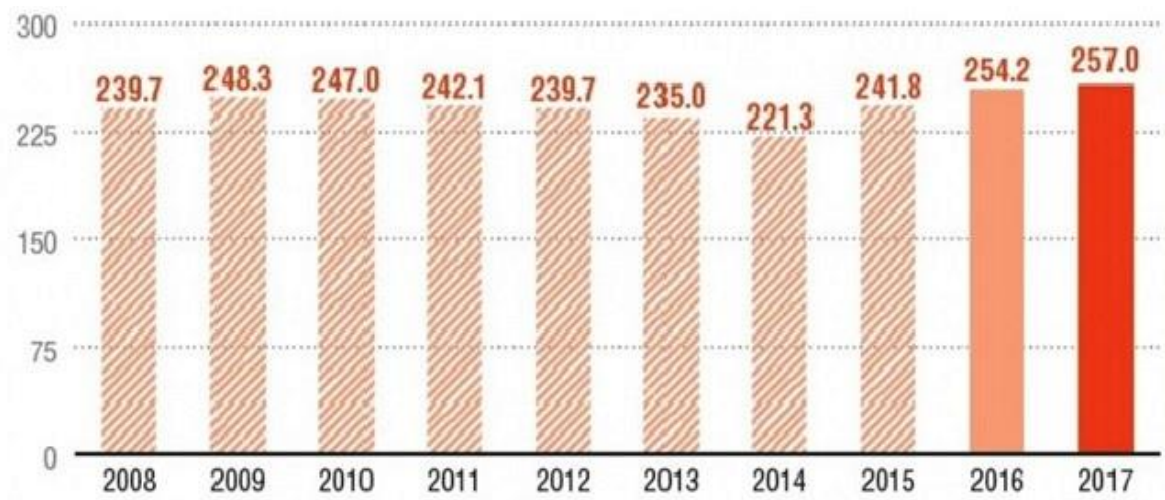


Рисунок 1.6 – Динамика поставок нефти на экспорт в 2008-2017 годах, млн т

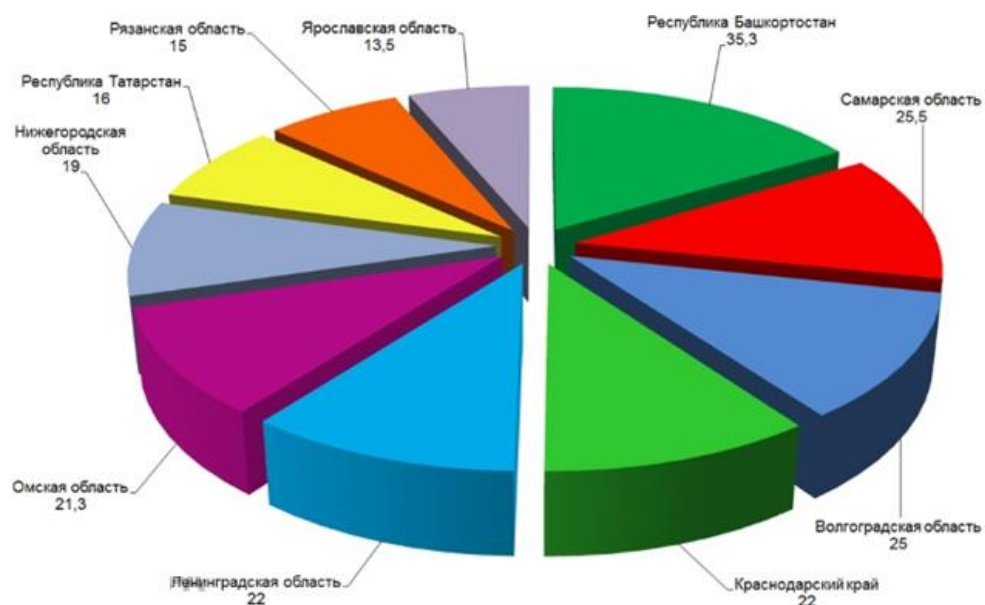


Рисунок 1.7 – Распределение регионов РФ по мощностям и по переработке нефти, млн т/ год

Современный этап развития отечественной нефтегазовой отрасли характеризуется не только наращиванием мощностей, но и тотальной

модернизацией производства, что позволит российским компаниям улучшить качество продукции до уровня международных стандартов, а также повысить глубину переработки сырья и минимизировать имеющиеся риски.

Одним из направлений этой модернизации является организация контроля качества нефтепродуктов с применением современных инструментальных методов в лабораториях. Испытательные лаборатории (ИЛ), осуществляющие входящий и выходящий контроль качества и безопасности нефтепродуктов, экологическое состояние рабочей зоны и окружающей среды, являются неотъемлемой частью нефтегазового комплекса. ИЛ обеспечивает выполнение анализов нефти и нефтепродуктов, необходимых в процессе приемки и отпуска, а также прочих видов анализов, которые необходимы для обеспечения должного уровня контроля над проводимыми технологическими операциями. Перечень видов анализов и измерений, которые должны выполняться конкретной ИЛ, зависит от специфики работы предприятия, а также от физико-химических показателей нефти и нефтепродуктов, с которыми это предприятие работает.

Для нефтегазовых компаний можно выделить следующие основные задачи в области обеспечения комплексной безопасности, в решении которых непосредственно задействованы ИЛ: а) уменьшение воздействия производственных подразделений на окружающую среду; б) сокращение накопленного за многие годы экологического ущерба экосистемам; г) совершенствование экологических характеристик производимой продукции и эксплуатируемых производств; д) совершенствование системы управления деятельностью по охране окружающей среды.

В целом, производственная деятельность НПЗ и других предприятий нефтегазовой отрасли зачастую не удовлетворяет требованиям обеспечения безопасности. Минприродой РФ были выявлены более 200 «горячих точек» — «объекты накопленного экологического ущерба» — участки территории России, имеющие наибольшее загрязнение, 12 из которых – объекты нефтегазовой отрасли. Такое положение вещей обусловлено отсутствием структурированной и формализованной системы показателей обеспечения безопасности и оценки их

достижения, недостатками в формировании такой стратегии в большинстве нефтегазовых компаний России [9]. Предприятия нефтегазового комплекса оказывают воздействие на окружающую среду на всех этапах своей деятельности, таких как разработка и поиск новых месторождений, добыча, подготовка, переработка и транспортировка нефти и газа. При осуществлении этих мероприятий происходит выброс вредных веществ в воду и воздух, захоронение в землю вредных отходов, а также потребление огромного количества энергии и воды.

Для обеспечения непрерывного контроля за функционированием нефтегазотранспортной системы внедряются новые методы диагностики, проводятся плановые ремонты. Тем не менее, не удастся избежать технических отказов. Все это обуславливает необходимость непрерывного совершенствования системы обеспечения пожарной и промышленной безопасности [10-14].

Технологические изменения, глобализация экономики, реализация мер по переходу к малоуглеродной энергетике, развертывание четвертой промышленной революции и другие трансформационные вызовы принципиально меняют многие сложившиеся структуры и тенденции.

В качестве примера структуры потребления нефти и жидких углеводородов в дальнейшем на рисунке 1.8 приведен прогноз [7, 8, 15, 16].

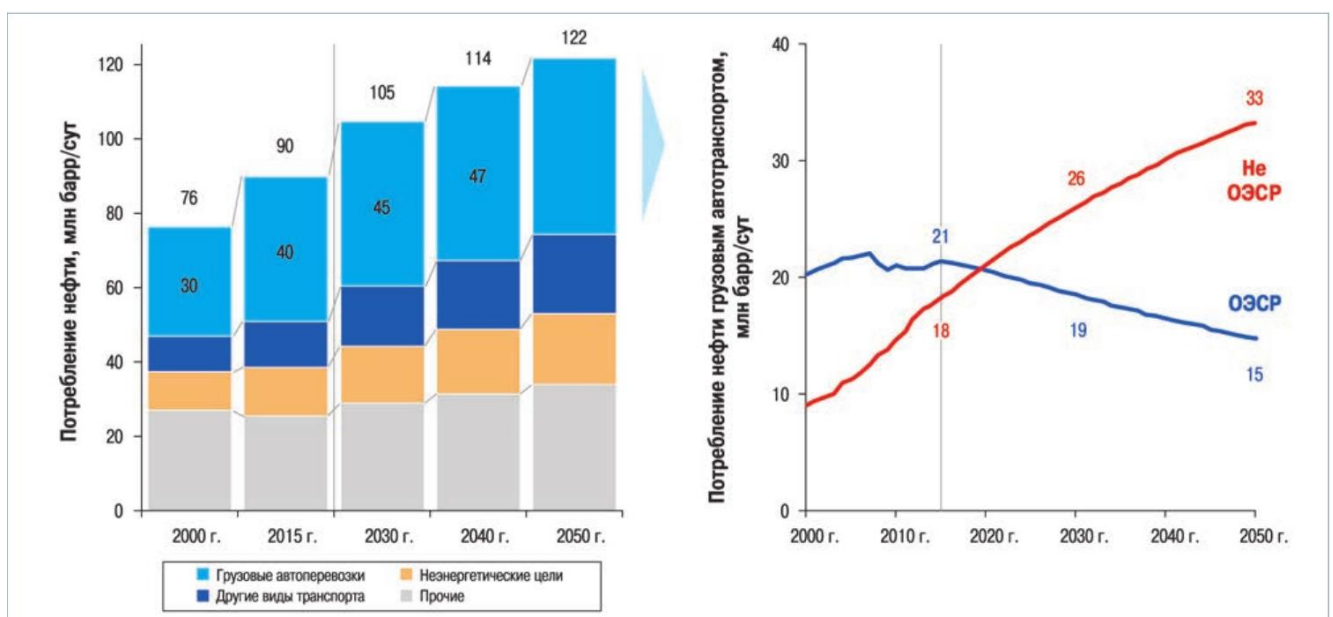


Рисунок 1.8 – Структура потребления нефти [15]

По оценкам специалистов Секретариата ОПЕК до 2040 г. на транспортный сектор будет приходиться 2/3 всего мирового прироста потребления нефти (за 2016–2040 гг. рост на 19 %). Основной прирост спроса здесь обеспечат грузовой автотранспорт (12,5 %) и авиация (48 %). Специалисты Секретариата ОПЕК предполагают, что среднегодовые темпы роста спроса в авиации в 2016–2040 гг. достигнут 1,4 %. Такими же темпами будет увеличиваться спрос на нефть и в морском транспорте (бункеровки судов). Почти на 31 % вырастет спрос на нефть со стороны нефтехимии и на 10 % – со стороны других отраслей промышленности, прежде всего металлургии, стекольной, цементной и горнорудной отраслей. Однако из-за ожидаемого снижения темпов роста глобального промышленного производства в целом ожидается, что в последнее десятилетие прогнозируемого периода прироста потребления нефти здесь практически не будет. Таким образом, ожидается сокращение потребления нефтепродуктов, идущих на выработку электроэнергии, что объясняется повышением конкуренции со стороны угля и газа, а также возобновляемых источников энергии [7, 8].

1.3 Статистический анализ пожаровзрывоопасности на объектах нефтегазового комплекса

Повышение уровня ПБ на объектах нефтегазового комплекса – важнейшая составляющая обеспечения защиты населения от угроз техногенного характера [17]. Как правило, повышение уровня пожарной опасности возрастает в связи с:

- а) вертикальной и плотной застройкой заводских территорий;
- б) опережением развития объемов производства по сравнению с совершенствованием мер предупреждения аварийных и пожароопасных ситуаций;
- в) постоянным ростом энергонасыщенности объектов нефтеперерабатывающей промышленности;
- г) интенсификацией технологии, ростом единичных мощностей аппаратов, в результате чего такие параметры, как температура, давление, содержание взрывопожароопасных веществ возрастают и приближаются к критическим.

Распределение количества аварий по видам технологического оборудования объектов нефтегазовой отрасли представлено на рисунке 1.9 [5, 18].



Рисунок 1.9 – Распределение причин аварий на технологических установках на объектах нефтегазового комплекса

Основные пути исследования и оценки опасности объектов нефтегазового комплекса сводятся в основном к анализу факторов, приводящих к аварийным ситуациям, оценки и анализу различного рода рисков. Анализ риска возникновения пожара на объекте включает в себя, как правило, следующие этапы:

- а) определение возможных причин и факторов, способствующих возникновению и развитию пожара, определение типовых сценариев возможных пожаров;
- б) оценку количества опасных веществ (пожарной нагрузки) и расчет вероятных зон действия поражающих факторов;
- в) оценку возможного числа пострадавших;
- г) обобщение оценок риска и сравнение их значений с критериями приемлемого риска.

Анализ произошедших пожаров на объектах нефтегазового комплекса как в России, так и за рубежом позволяет выделить следующие три взаимосвязанные группы причин, способствующих возникновению и развитию пожаров:

- возникновение пожаровзрывоопасной ситуации вследствие отказа оборудования (коррозия, физический износ; механические повреждения; ошибки

при изготовлении; усталостные эффекты металла, не выявленные при освидетельствовании; нарушение режимов эксплуатации - переполнение емкостей, нарушение скорости перекачки нефтепродуктов, превышение давления);

- возникновение пожаровзрывоопасной ситуации вследствие ошибок персонала (ошибки при приеме и отпуске ЛВЖ, ошибки при отборе проб из резервуаров; ошибки при подготовке оборудования к ремонту, проведении ремонтных и профилактических работ; ошибки при пуске и остановке оборудования; ошибки при локализации аварийных ситуаций);

- нерасчетные внешние воздействия природного и техногенного характера (штормовые ветра и ураганы, снежные заносы, ливневые дожди, грозовые разряды, механические повреждения, диверсии).

Оценка риска должна проводиться на основании сценарного представления возникновения и развития пожаровзрывоопасной ситуации. В частности, одной из основных форм представления сценариев является «дерево событий» возникновения и развития пожаров. Результаты оценки риска используются для выбора варианта совершенствования действующей системы пожарной безопасности объекта нефтепереработки.

Возможные пути снижения риска заключаются в уменьшении вероятности возникновения пожара путем совершенствования и повышения надежности функционирования системы предотвращения пожара, а также за счет усовершенствования и повышения надежности функционирования системы противопожарной защиты [10].

Разработка мер по улучшению состояния безопасности предприятий нефтепереработки, механизма их реализации осуществляется с учетом наиболее характерных угроз: техногенных; природных и криминальных (террористических).

Перечисленные угрозы носят взаимосвязанный характер. Уровни опасности угроз различного вида в основном зависят от социально-экономической и политической обстановки в стране, регионе и на конкретном предприятии.

Значимость угроз усиливается особенностью функционирования объектов предприятий нефтепереработки, например, из-за концентрации большого количества пожаровзрывоопасных веществ на небольшой территории.

Повышенная пожаровзрывоопасность объектов нефтегазового комплекса усугубляет последствия проведения террористических актов или возникновений ЧС для жизни и здоровья людей, окружающей среды, грозит причинением значительных материальных ущербов.

Согласно статистическим данным Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору количество аварийных ситуаций на объектах нефтегазовой отрасли растет ежегодно.

Данные по количеству аварий на объектах нефтегазовой отрасли представлены в таблице 1.1 [18].

Таблица 1.1 – Количество аварий на объектах нефтегазовой отрасли

Сценарий аварийной ситуации	Количество аварий										Количество аварий за весь период	
	2012		2013		2014		2015		2016			
	п	%	п	%	п	%	п	%	п	%	п	%
Взрыв ПВС	5	23	5	39	6	46	9	56	16	80	41	49
Пожар пролива	14	64	6	46	5	39	4	25	1	5	30	36
Аварийный выход веществ без воспламенения	3	13	2	15	2	15	3	19	3	15	13	15

Наиболее вероятными сценариями развития аварийной ситуации являются взрыв ПВС (49%) и пожар пролива (36%).

При этом данные сценарии сопровождаются крупным материальным ущербом, что объясняется проливом нефти (органических растворителей) на большие площади, в результате при взрыве или воспламенении паров жидкости в зону поражения попадает вблизи расположенного технологического оборудования.

Данные сценарии также характеризуются сложными процессами развития и носят затяжной характер при их ликвидации [11].

Данные по причинам поражения людей представлены в таблице 1.2 [19, 20], из которой следует, что более 50 несчастных случаев закончились смертельным исходом. Поражающими факторами в несчастных случаях со смертельным исходом были ожоги (72%).

Причиной смертей явилось также падение с высоты (12 %), пониженное содержание кислорода (4 %), поражение взрывной волной (6 %), поражение при разрушении технических устройств (2 %), и пр. (4 %) [5].

Таблица 1.2 – Статистика несчастных случаев со смертельным исходом на объектах нефтегазовой отрасли

Причины поражения людей	Число несчастных случаев со смертельным исходом										Общее число	
	2012 г.		2013г.		2014 г.		2015 г.		2016 г.			
	п	%	п	%	п	%	п	%	п	%	п	%
Термическое воздействие	5	50	12	86	2	40	6	100	12	75	37	72
Высота	1	10	2	14	2	40	-	-	1	6,25	6	12
Недостаток кислорода	-	-	-	-	-	-	-	-	2	12,5	2	4
Взрывная волна	3	30	-	-	-	-	-	-	-	-	3	6
Разрушенные технические устройства	-	-	-	-	1	10	-	-	-	-	1	2
Прочие причины	1	10	-	-	-	-	-	-	1	6,25	2	4
Всего	10		14		5		6		16		51	100

1.4 Общие принципы обеспечения пожарной безопасности на предприятиях нефтегазового комплекса

Оценку пожарной безопасности на предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности определяют с помощью критериев [19, 20]: а) индивидуального риска; б) социального риска; г) регламентированных параметров пожарной опасности технологических процессов.

Пожарная безопасность технологических процессов считается, безусловно выполненной, если индивидуальный риск меньше 10^{-8} ; социальный риск меньше 10^{-7} .

Эксплуатация технологических процессов является недопустимой, если индивидуальный риск больше 10^{-6} или социальный риск больше 10^{-5} . Эксплуатация технологических процессов при промежуточных значениях риска может быть допущена после проведения дополнительного обоснования, в котором будет показано, что предприняты все меры, необходимые для снижения пожарной опасности. В случае невозможности проведения оценки риска (например, из-за отсутствия необходимых данных) допускается использование иных критериев пожарной безопасности технологических процессов [19, 21].

При оценке пожарной опасности технологического процесса необходимо оценить расчетным или экспериментальным путем:

- избыточное давление, развиваемое при сгорании ЛВЖ в помещении.
- размер зон, ограниченных нижним концентрационным пределом распространения пламени паров;
- интенсивность теплового излучения при пожарах проливов ЛВЖ и ГЖ для сопоставления с критическими (предельно допустимыми) значениями интенсивности теплового потока для человека и конструкционных материалов.
- размеры зоны распространения облака горючих газов и паров при аварии для определения оптимальной расстановки людей и техники при тушении пожара и расчета времени достижения облаком мест их расположения;
- параметры волны, давления при сгорании газопаровоздушных смесей в открытом пространстве;
- поражающие факторы при разрыве технологического оборудования вследствие воздействия на него очага пожара;
- интенсивность испарения ЛВЖ (ГЖ) на открытом пространстве и в помещении;
- температурный режим пожара для определения требуемого предела огнестойкости строительных конструкций.

Основной опасностью при эксплуатации объектов нефтепереработки является возможность образования взрывопожароопасных концентраций паров нефтепродуктов (органических растворителей) [5].

На объектах, связанных с приемом, хранением, сливом-наливом, заправкой транспортных средств, перекачкой нефтепродуктов по трубопроводам, не исключена возможность образования взрывопожароопасных концентраций паров нефтепродуктов [5].

Защита от появления источника зажигания во взрывопожароопасной среде обеспечивается за счет:

- размещения объектов и технологических установок с соблюдением противопожарных разрывов, в соответствии с требованиями действующей нормативной документации;
- размещения на территории всех зданий и сооружений с соблюдением расстояний в соответствии с требованиями действующей нормативной документации;
- применения при строительстве зданий и сооружений объектов НПЗ негорючих материалов;
- компоновки зданий и сооружений по функциональному признаку на основе технологических связей согласно требованиям действующей нормативной документации;

1.5 Современные концепции оценки пожарного риска

Традиционно оценку пожарной опасности предприятий нефтепереработки осуществляли лишь с точки зрения соблюдения действующих нормативных документов. Важным направлением представляется разработка необходимых противопожарных мероприятий с учетом реальной вероятности возникновения аварийных пожарных ситуаций на объекте нефтегазового комплекса. Кроме этого, целесообразным представляется учет эскалации аварийных ситуаций, а также связанных с ними социально-экономических и экологических потерь. Расчет пожарного риска для предприятия нефтегазовой отрасли необходим для

определения страховых ставок и требований к системе противопожарной защиты и организационно-техническим мероприятиям в области пожарной безопасности.

Анализ мирового опыта свидетельствует о том, что в настоящее время проблеме техногенного и, в частности пожарного, риска уделяется постоянно растущее внимание [4]. Этот растущий интерес определяется возрастающей долей потерь от техногенных катастроф, в том числе в нефтегазовой отрасли, в общей структуре ущерба от неблагоприятных событий различной природы [5]. При этом, поскольку данная область исследований находится в стадии становления, в мире отсутствует единый, или хотя бы доминирующий подход к оценке пожарного риска, который был бы принят в качестве обязательного в нормативной документации, регламентирующей вопросы ПБ.

В промышленно развитых странах методы анализа риска в большинстве случаев основываются на методе логических деревьев [22-30]. Тот же метод принят и в РФ. При этом жесткая регламентация методов управления пожарными рисками и конкретные методики его оценки законодательно устанавливаются только для объектов, представляющих повышенную опасность (в частности – ядерных электростанций, хранилищ и терминалов сжиженного газа, производств и утилизации взрывчатых веществ) [17, 20]. Для остальных объектов законодательно регламентируются лишь общие принципы оценки пожарного риска, а конкретные методы описания и управления имеют лишь рекомендательный характер [19]. Для таких объектов допускается использование широкого спектра методов как качественных, так и количественных (индексные методы, полный вероятностный анализ и др.), выбор которых определяется целями выполнения анализа рисков, реализующихся на объекте исследования. В последнее время в большинстве развитых стран для объектов, не входящих в список наиболее опасных, наметилась тенденция перехода от жесткого нормирования требований пожарной безопасности к объектно-ориентированному нормированию [2]. Этот подход основан на определении не методов достижения пожарной безопасности, а характеристик системы пожарной безопасности объекта при свободе выбора способов достижения указанной цели. В англоязычной

литературе в этой связи принят термин performance-based codes – PBS (в переводе – нормирование, основанное на выполнении задачи). Более высокая эффективность PBS по сравнению с жестким нормированием требований пожарной безопасности определяется минимизацией ограничений и стимулированием использования прогрессивных технических решений [25].

Методы оценки пожарного риска определены государственным стандартом [19] основанными на концепции гибкого нормирования. Практическое применение PBS методов, дающих возможность реализации альтернативным проектным решениям, ставит задачу разработки и использования алгоритмов оценки пожароопасности объектов и пожарного риска. Эти методы должны давать возможность на основании характеристик объекта и происходящих на нем процессов количественно описывать динамику возникновения и развитие пожара, оптимизировать процедуру эвакуацию людей, количественно оценивать возможный ущерб и последствия. Разработке таких алгоритмов на объектах использования горючей среды и посвящена данная работа.

Термины «опасность» и «риск» применяются во многих областях деятельности (технике, экономике, экологии и др.), в связи с чем в них вкладывается различный смысл. Однако разработка количественных методов требует четкого определения соответствующих терминов. Поэтому при описании пожарной опасности и пожарного риска (в англоязычной литературе fire hazard и fire risk соответственно) в научной литературе и нормативных документах были выработаны подходы, позволяющие уточнить терминологию, благодаря которым термины «пожарная опасность» и «пожарный риск» в литературе и законодательстве развитых стран получили близкую трактовку. Так, например, в законе РФ [17] пожарная опасность объекта защиты определяется как «...состояние объекта защиты, характеризующее возможность возникновения и развития пожара, а также воздействия на людей и имущество опасных факторов пожара...». Количественная мера пожарной опасности, пожарного риска – это «...мера возможности реализации пожарной опасности объекта защиты и ее последствий для людей и материальных ценностей...». Совпадающие или близкие

по смыслу определения терминов fire hazard и fire risk используются в зарубежной литературе и нормативных документах [22-27].

Кроме анализа развития пожарной ситуации и пожара необходимы и методы количественного анализа его последствий. Анализ мировых тенденций позволяет сделать вывод о том, что в этой области также удалось достичь совпадения или близости подходов. Общепринятый алгоритм предусматривает три стадии описания последствий пожаров [23]. На первом этапе, называемом анализом пожароопасной ситуации (в англоязычной литературе – hazard analysis) задаются сценарии развития пожарной ситуации и пожара, на основе чего рассчитываются количественные характеристики их поражающего действия и материального ущерба. Эта часть алгоритма является детерминированным и на нем, как правило, используются математические или физические модели пожара [28]. На этом этапе не рассчитываются вероятности реализации данного сценария, влияния стохастических факторов, психологические характеристики людей при принятии решения и эвакуации и т. п. На втором этапе анализа риска (risk analysis) используются методы анализа стохастических (технических, психологических и др.) процессов, позволяющие оценить вероятность реализации конкретного сценария развития. На этой стадии применяется богатый инструментарий методов оценки риска. При этом, естественно, должны применяться нормативно установленные общие методы оценки риска [29], и учтена специфика пожарной ситуации [30].

Общепринятая классификация методов оценки пожарного риска строится на степени количественного описания пожарной ситуации и пожара, что определяет сферу применения соответствующих алгоритмов. На предварительных этапах исследования могут использоваться качественные методы (метод проверочных листов – Check-list, What - if; матриц риска; анализ логических деревьев событий, если результат анализа формулируется на описательном уровне – «высокий, средний, низкий» и др.). Практика применения качественных методов изложена в работах [28-30].

Качественный анализ риска предназначен для определения факторов риска; выявление источников и причин риска; идентификацию всех возможных рисков;

выявление соотношения выгод и возможных потерь, которые могут наступить при реализации содержащего риск решения; ранжирование рисков по экспертным данным. Качественный анализ позволяет выделить наиболее значимые риски, которые будут являться объектом дальнейшего количественного анализа. Однако чисто качественные методы при всей их важности не позволяют даже поставить задачу управления рисками, вследствие чего они могут служить лишь для отбора материала для дальнейших исследований.

В полуколичественных методах, на основе качественного выделения ключевых аспектов задачи, основные процессы рассматриваются количественно, при сохранении оценки на качественном уровне части явлений. К полуколичественным методам относятся, например, метод построения логических деревьев событий при пожаре и расчет вероятности реализации сценариев без количественной оценки последствий каждого сценария. Также полуколичественным является построение логического дерева событий с целью определения вероятности прекращения пожара (вследствие самопроизвольного затухания, тушения пожара средствами ручного или системами автоматического пожаротушения) или развития пожарной ситуации (распространения пожара на смежные помещения, перехода от локализованного горения к объемной вспышке и т. д.).

Полуколичественным является традиционный анализ опасностей при «наихудшем» сценарии пожара на основе интегральных, зонных или дифференциальных (полевых) моделей [29] и методы индексирования и ранжирования риска [31]. Таким образом, основным свойством полуколичественных методов является совмещение качественного анализа сценариев пожарной ситуации и пожара с количественной оценкой их последствий.

Физическое моделирование может строиться на основе полномасштабных моделей и методов теории подобия. Для математического моделирования сценариев пожара могут применяться методы статистического анализа, детерминистское, имитационное и стохастическое моделирование, экспертные оценки, анализ логических деревьев событий и отказов [32-40].

Области применения различных методов определения пожарного риска на плоскости «объем статистических данных - адекватность разработанных моделей» приведена на рисунке 1.9.

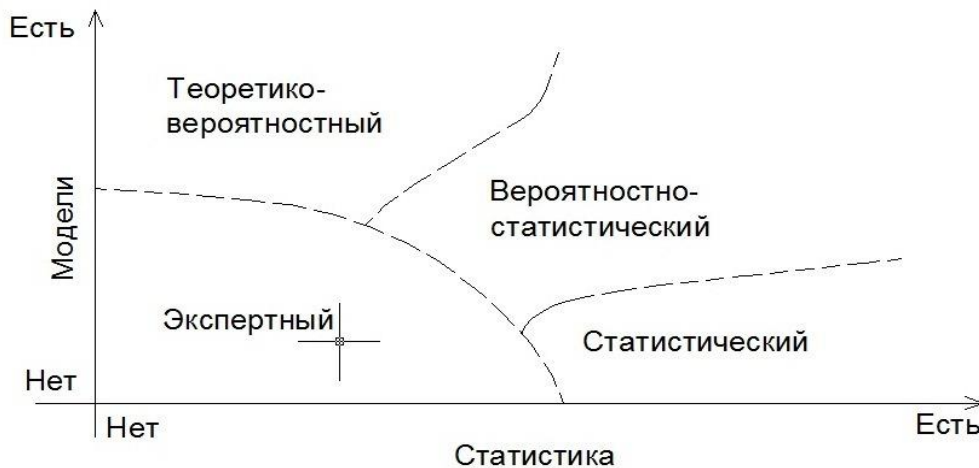


Рисунок 1.9 – Области применения различных методов оценки пожарного риска

Оценивание рисков – достаточно актуальная тема в современном мире в связи с переходом к рыночным отношениям. Пожарные риски непосредственно связаны с противопожарным страхованием и с требованиями обеспечения противопожарной защиты.

Анализ и обобщение известных литературных данных по оценке риска и прогнозированию пожарной опасности веществ позволяет сделать вывод о том, что наиболее удобной характеристикой является величина температуры вспышки.

Это обусловлено тем фактом, что, во-первых, экспериментальные методы определения этого показателя характеризуются хорошей воспроизводимостью и сходимостью результатов измерения.

Во-вторых, температура вспышки как пожарной опасности определен для широкого круга индивидуальных веществ и известных материалов, что позволяет провести верификацию и сравнительный анализ существующих подходов к прогнозированию температуры вспышки.

Рассмотрим подробнее существующие методы расчета и прогнозирования величины температуры вспышки.

1.6 Методы расчета температуры вспышки

Существующие подходы к расчету и прогнозированию температуры вспышки органических веществ можно разбить на 2 группы.

1. Дескрипторный метод.
2. Сравнительный метод.

В качестве дескрипторов могут использоваться показатели физико-химических и пожароопасных свойств, структурные и молекулярные характеристики веществ. В качестве дескрипторов часто используются давление насыщенного пара жидкостей и их температуры кипения.

Традиционным в прогнозировании температуры вспышки является метод, который базируется на определении давления насыщенного пара ($P_{всп}$) при которой происходит вспышка горючего вещества. Данный подход возник на допущении, что температура вспышки происходит при нижнем концентрационном пределе воспламенения (C_H) воспламеняющейся жидкости [41-44].

Фактически данный подход допускает примерное равенство между температурой вспышки ($T_{всп}$) и нижним температурным пределом воспламенения (T_H).

В 1917 году Торнтоном (Thornton) был предложен метод определения температуры вспышки по давлению насыщенного пара органических жидкостей ($P_{всп}$), который в последующем получил его имя [45]. Для определения давления $P_{всп}$ им была предложена следующая эмпирическая формула:

$$P_{всп} = \frac{P_{атм}}{5(N_C - 1) + 1} \quad (1.1)$$

где $P_{атм}$ – атмосферное давление (мм рт. ст., кПа, атм); N_C – число атомов углерода в молекуле горючего вещества.

Затем на основе зависимости давления насыщенного пара от температуры индивидуальных веществ или их смесей определяется температура вспышки.

В последующем была найдена зависимость $P_{всп}$ от коэффициента β (число молей кислорода в реакции горения) [46, 47], (правило Лесли–Джениз (Leslie–Geniesse Rule)).

$$\frac{P_{всн}}{P_{атм}} = \frac{1}{8\beta} \quad (1.2)$$

где $\beta = N_C + N_S + \frac{N_H - N_X}{4} - \frac{N_O}{2}$; N_C, N_S, N_H, N_X, N_O , – количество атомов углерода, серы, водорода, галогена и кислорода в молекуле горючего вещества соответственно.

Существует модификация формулы (1.2) [44].

$$P_{всн} = \frac{0,21}{2\beta} \quad (\text{атм}) \quad (1.3)$$

Маком (Mask) на основе усовершенствования метода Торнтонна для определения нижнего концентрационного предела воспламенения (C_H , уравнение (1.4) [45]) предложена формула (1.5) для расчета давления насыщенного пара при температуре вспышки [48].

$$C_H = \frac{100}{1 + 5(2\beta - 1)} \quad (1.4)$$

$$\frac{P_{всн}}{P_{атм}} = \frac{1}{1 + 4,85(2\beta - 1)} \quad (1.5)$$

Следует отметить, что формула (1.6), созданная Ю.Н. Шебеко с сотрудниками, в ряде работ зарубежных авторов, ошибочно приписывается Маку (Mask) [49-52].

$$\frac{P_{всн}}{P_{атм}} = \frac{1}{1 + 4,76(2\beta - 1)} \quad (1.6)$$

Для алканов предложены эмпирические уравнения для определения давления $P_{всн}$ и температуры вспышки $T_{всн}$ [53, 54].

$$P_{всн} = 1/(14,04N_C) \quad (1.7)$$

$$P_{всн} = 1/(M - 2,016) \quad (1.8)$$

$$M \times P_{всн} = 15,19 \text{ psi} \quad (1.9)$$

$$P_{всн} = 0,6712t_{кун} - 71,1 \quad (1.10)$$

$$TB(K) = \sqrt{\frac{741,7}{P_{всн}}} \quad (1.11)$$

где M – молекулярная масса н-алкана, г/моль; $P_{всп}$ в атм; $t_{кип}$ – температура кипения, °C; 1 psi (фунт-сила/(кв. дюйм)) = 6894,76 Па.

Для различных классов органических соединений существуют уравнения (1.12) и (1.13), которые позволяют непосредственно рассчитывать температуру вспышки через логарифм давления насыщенного пара воспламеняющейся жидкости при стандартной температуре (P_{298}) [54].

$$TB(K) = \frac{1000}{B_0 + B_1 \lg P_{298}} \quad (1.12)$$

$$\frac{1}{TB(K)} = 2,996 + 0,324 \log P_{298} + 0,074 \log (P_{298})^2 \quad (1.13)$$

где B_0 и B_1 – константы (таблица 1.3); P_{298} в мм рт. ст.

Таблица 1.3 – Значения констант B_0 и B_1 для уравнения (1.12)

Класс	B_0	B_1	Класс	B_0	B_1
Ацетаты	2,976	0,380	Ароматические соединения	2,948	0,470
Кислоты	2,777	0,491	Олефины	3,097	0,424
Спирты	2,953	0,323	Амины	3,077	0,322
Фенолы	2,953	0,323	Сложные эфиры	2,948	0,385
Альдегиды	2,924	0,443	Простые эфиры	3,056	0,357
Алканы	2,948	0,470	Кетоны	3,033	0,381

Отметим, что в настоящее время константы для уравнения Антуана приведены для большого круга органических жидкостей, поэтому при известном давлении $P_{всп}$.

В формуле Блинова (1.14), которая описывает взаимосвязь температуры вспышки с давлением насыщенного пара жидкости, дополнительно включен коэффициент диффузии (D_0) [55].

$$TB(K) = \frac{A_B}{P_{всп} D_0 \beta} \quad (1.14)$$

где A_B – константа, зависящая от природы горючего вещества и определяемого показателя. Для вычисления $T_{всп}$ (закрытый тигель) $A_B = 1200$ (бораты), 1500 (алкил- и хлорсиланы), 1800 (углеводороды), 2400 (хлор- и бромсоединения), 3100 (йодсоединения), 5000 (перфторорганика), 2100 (прочие вещества); $P_{всп}$ в мм рт. ст.; D_o в см²/с, D_o может быть рассчитан с помощью метода структурных элементов [55].

Отметим, что формула Блинова (1.14) является универсальной и может использоваться и для расчета температур вспышки в открытом тигле и температуры воспламенения, а также температурных пределов распространения пламени.

Уравнение (1.15) показывает прямую связь нижнего концентрационного предела воспламенения (C_H) с давлением насыщенного пара горючего вещества (P_H), при котором возможно распространение пламени от источника зажигания на любое расстояние по горючей смеси. Учитывая приближенное равенство $P_H \approx P_{всп}$, которое открывает широкие возможности для прогнозирования температуры вспышки:

$$C_H = \frac{P_H}{P_{атм}} \times 100 \quad (\text{об. \%}) \quad (1.15)$$

Забетакис (Zabetakis) опираясь на работы Джонса (Jones) и Ллойда (Lloyd) для парафиновых углеводородов вывел уравнение (1.16), которое в последующем легло в основу «полустехиометрического правила» (half-stoichiometric rule), которое можно записать как $C_H = 0,5C_{стх}$. Это правило хорошо прогнозирует температуру вспышки для большого круга органических соединений. Однако существуют исключения из данного правила, так, например, диметиловый эфир, глицерин, этиламин, диэтиламин, бензойная и муравьиная кислоты.

$$C_H \approx 0,55C_{стх} \quad (1.16)$$

В 1925 году Уайтом (White) установлено, что адиабатическая температура горения на нижнем концентрационном пределе воспламенения (C_H) в ряду одного гомологического ряда соединений изменяется незначительно, что позволяет

считать ее константой. На основе этого свойства разработан способ расчета C_H , который получил название «метод адиабатической температуры горения» (Calculated Adiabatic Flame Temperature или CAFT). Наиболее известны уравнения (1.17) –(1.20) [56-59]. Отметим, что также предложены способы расчета адиабатической температуры горения для бедных предельных горючих смесей на основе структурных элементов [60] и из теплоты сгорания (2-е правило Лари (the Larry's Second Rule)), которые значительно облегчают практическое применение данного подхода к прогнозированию нижнего концентрационного предела воспламенения [61].

$$C_H = \frac{100}{h_H + h_f \Delta H_f^o + \sum_{j=1} h_j m_j + \sum_{s=1} h_s m_s} \quad (1.17)$$

$$C_H = 100 / \left(1 + \frac{\Delta H_f^o - \sum_{\text{продукты}} n_j \Delta H_j + \beta \Delta H_{O_2}}{\Delta H_{air} - \Delta H_{air}^o} \right) \quad (1.18)$$

$$C_H = \frac{100}{8,737 N_C + 2,757 N_H - 0,522 N_O - 0,494 N_N + 0,0236 \Delta H_f^o + 1} \quad (1.19)$$

$$C_H = \frac{100}{g_C N_C + g_H N_H + g_O N_O + g_N N_N + g_f \Delta H_f^o + 1} \quad (1.20)$$

где h_H – свободный член; ΔH_f^o – стандартная теплота образования горючего вещества, кДж/моль; h_f – параметр теплоты образования, зависящий от природы окислительной среды и адиабатической температуры; h_j , h_s – параметры j -того элемента и s -ой структурной группы; m_j , m_s – число атомов j -того элемента и число s -ой структурной группы в молекуле горючего вещества; n_j , – количество молей j -того продукта в реакции горения; ΔH_j , ΔH_{O_2} , ΔH_{air} – энтальпии образования j -того продукта горения, кислорода и воздуха при адиабатической температуре горения при C_H ; ΔH_{air}^o , ΔH_C^o , $\Delta H_{H_2}^o$, $\Delta H_{O_2}^o$, $\Delta H_{N_2}^o$ – энтальпии образования воздуха, углерода, H_2 , O_2 и N_2 при стандартной температуре; ΔH_{air}^{ad} , $\Delta H_{CO_2}^{ad}$, $\Delta H_{H_2O}^{ad}$, $\Delta H_{O_2}^{ad}$, $\Delta H_{N_2}^{ad}$ – энтальпии образования воздуха, CO_2 , H_2O , O_2 и N_2 при адиабатической температуре горения на НКПВ;

N_i – число i -атома в молекуле горючего вещества;

$$g_C = g_f (\Delta H_C^o - \Delta H_{CO_2}^{ad} + \Delta H_{O_2}^{ad})$$

$$g_H = 0,5g_f (\Delta H_{H_2}^o - \Delta H_{H_2O}^{ad} + 0,5\Delta H_{O_2}^{ad});$$

$$g_O = -0,5g_f (0,5\Delta H_{O_2}^{ad} - \Delta H_{O_2}^o);$$

$$g_O = -0,5g_f (0,5\Delta H_{N_2}^{ad} - \Delta H_{N_2}^o);$$

$$g_f = 1/(\Delta H_{air}^{ad} - \Delta H_{air}^o).$$

Корреляция нижнего концентрационного предела воспламенения (C_H) от числа углеродных атомов в молекуле горючего вещества (N_C) и коэффициента β достаточно хорошо изучена и предложен целый ряд уравнений для различных классов органических соединений (таблица 1.8).

Исходя из закона Бургесса-Уиллера (the Burgess-Wheeler Rule) и «метода адиабатической температуры горения» Шустровым и Бобковым предложено уравнение (1.25) для расчета C_H органических веществ и их смесей [69, 70].

$$C_H = 100 \frac{Q_{кр}}{Q_p} \quad (1.21)$$

$$Q_{кр} = \sum c_i \int_{T_{он}}^{T_{кр}} C_{pi} dT \quad (1.22)$$

где $Q_{кр}$ – теплота, необходимая для нагревания продуктов реакции окисления горючего вещества на первой стадии от температуры опыта до критической температуры ($T_{кр}$), ккал/моль; $T_{кр}$ – критическая температура пламени, при которой выполняется равенство вероятностей протекания процессов разветвления и обрыва цепей, К; Q_p – теплота реакции окисления горючего вещества, ккал/моль; c_i – содержание i -компонента в системе, моль/л; C_{pi} – зависимость теплоемкости i -компонента системы от температуры.

Таблица 1.8 – Зависимости нижнего концентрационного предела воспламенения от числа атомов углерода (N_C) и коэффициента β

Класс соединений	Формула	Ссылка
Алканы	$1/C_H = 0,1347N_C + 0,04353$	54
	$C_H = \frac{1}{0,108(N_C - 1) + 0,164}$	62
н-Алканы	$C_H = 6/N_C + 0,2$	63
Изомерные алканы	$C_H = 6/N_C + 0,1$	63
Бензол и его производные	$C_H = 8/N_C$	63
Ацетаты	$C_H = 1/(0,164(N_C - 1) + 0,23)$	62
Формиаты	$C_H = 1/(0,116(N_C - 1) + 0,18)$	62
Алканола	$C_H = 8/N_C - 0,7$	63
	$C_H = 1/(0,154(N_C - 1) + 0,164)$	62
С,Н,О,Н–соединения ³	$C_H = 519,957 \left(\frac{1}{1+5\beta} \right)^{0,70936} \times N_C^{-0,197} \times T^{-0,51536}$	64
	$C_H = 1,032 \times 10^5 \frac{\beta}{Q_{сг}^2}$	61
Углеводороды	$C_H = 9,216 \times 10^4 \frac{\beta}{Q_{сг}^2}$	61
	$C_H = 100/(8,2069\beta + 5,2114)$	65
Органические соединения	$C_H \cong 10/\beta$	61
	$C_H = 100/(1 + 4,81(\beta - 1))$	66
	$C_H = \frac{100}{8,684\beta + 4,679}$	56, 67
	$C_H = \frac{44}{4N_C + N_H + 4N_S - 2N_O - N_N - 2N_{Cl} - 3N_F - 5N_{Br}}$	66
	$C_H = \frac{55}{1 + 4,773\beta}$	61
	$\log C_H = a - b \log \beta$	68

Примечания. $Q_{сг}$ – теплота сгорания, ккал/моль; T – температура в градусах Кельвина, при которой определяется C_H ; N_i – количество атомов i -го элемента; коэффициенты a и b равны соответственно: 0,77815 и 0,73492 (для олефинов), 0,68574 и 0,7756 (для алкинов и диенов), 1,17609 и 1,0299 (для дихлорпроизводных), 1,07555 и 1,008 (для монохлорсоединений), 1,20412 и 1,1296 (для азотсодержащих производных), 0,90037 и 0,87024 (для других соединений).

Для ациклических и циклических углеводородов отмечено существование взаимосвязи между нижним концентрационным пределом воспламенения и температурой кипения жидкости (таблица 1.10) [71].

Таблица 1.10 – Связь нижнего концентрационного предела воспламенения с температурой кипения горючего вещества [71]

Класс	Уравнение
Ароматические соединения	$C_H = 0,4 \frac{813,1 - t_{кип}}{123,9 + t_{кип}}$
Циклогексаны	$C_H = 0,43 \frac{813,1 - t_{кип}}{185,9 + t_{кип}}$
Циклопентаны	$C_H = 0,42 \frac{813,1 - t_{кип}}{182,6 + t_{кип}}$
Алканы	$C_H = 0,4 \frac{813,1 - t_{кип}}{189,2 + t_{кип}}$

Спаковским (Sprakowski) для углеводородных топлив найдены зависимости (1.23) и (1.24), связывающие концентрационные пределы воспламенения с молекулярной массой (M) горючего вещества [72].

Совместное решение уравнений (1.23) и (1.25) приводит к формуле (1.26), характеризующей зависимость C_H от M .

$$C_B - C_H = 143/M^{0,70} \quad (1.23)$$

$$C_B = 7,7(C_H)^{0,56} \quad (1.24)$$

$$C_B = 6,5(C_H)^{0,5} \quad (1.25)$$

$$143/M^{0,70} = 6,5(C_H)^{0,5} - C_H \quad (1.26)$$

Подход, основанный на применении различных дескрипторов, полученных ручным или машинным способом, получил название «Quantitative Structure-Property Relationship» или сокращенно QSPR. В этом направлении достигнут определенный прогресс и получен целый ряд уравнений для расчета нижнего концентрационного предела воспламенения [66, 73-75].

$$C_H = 0,76022 - 3,57754A_1 - 1,47971A_2 + 8,57528A_3 - 0,01981M_1 \quad (1.27)$$

$$C_H = 4,174 + 0,8093 \left(\sum_i \Phi_i \right) + 0,0689 \left(\sum_i \Phi_i \right)^2 + 0,00265 \left(\sum_i \Phi_i \right)^3 + 3,76 \times 10^{-5} \left(\sum_i \Phi_i \right)^4 \quad (1.28)$$

$$G = C_{смх} \left(1 + 0,00312(M - 32) + \frac{G_1}{N_H + N_F + N_{Cl} + N_{Br}} + \frac{G_2}{N_C - 1} \right) \quad (1.29)$$

$$F = 0,556 \left(1 - 0,22C_1 + \frac{F_1 + F_4}{N_H + N_F + N_{Cl} + N_{Br}} + \frac{F_2}{N_C - 1} + \frac{F_3}{N_C} \right) \quad (1.30)$$

$$C_H = \frac{100}{\sum_i (n_i f_i)} \quad (1.31)$$

$$C_H = \frac{\sum_i (n_i f_i)}{\sum_i \frac{n_i f_i}{h_i}} \quad (1.32)$$

где A_i – дескрипторы учитывающие, объем, атомный состав, симметрию; M_1 – коэффициент Моригучи (Moriguchi); Φ_i – константа для структурной группы (см. таблица 1.13); C_1 – коэффициент равный 1 в случае одного углеродного атома и $C_1 = 0$ во всех других случаях; N_i – количество i -атомов; G_j и F_j – структурные коэффициенты (таблица 1.14); n_i – количество i -структурных групп, связей или атомов, f_i – коэффициент i -структурной группы или атомов (таблица 1.13 и 1.14 в комбинации с h_i – таблица 1.15); h_i – коэффициент i -структурной группы.

Таблица 1.13 – Значения константы Φ_i для уравнения (1.28) [74, 75]

Группа	Φ_i	Группа	Φ_i	Группа	Φ_i
–CH ₃	–1,4407	=C=	–0,4473	>C _R =	–0,5283
>CH ₂	–0,8736	≡CH	–1,2849	=C _a –	–0,8891
>CH–	–0,2925	≡C–	–0,4396	>C _a H ₂	–1,0884
>C<	0,2747	>C _R H ₂	–1,0035	>C _a = (конденсированные системы)	–0,3694
=CH ₂	–1,3126	>C _R H–	–0,4955		
=CH–	–0,7679	>C _R <	0,1058	>C _a =	–0,2847
>C=	–0,2016	=C _R H	–0,87		
Примечание. Индексы «a» и «R» указывает на ароматический и неароматический цикл.					

Таблица 1.14 – Структурные коэффициенты G_j и F_j [76-78]

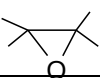
Группа	j	G_j	F_j
Br	1	-1,23	-2,77
Cl	1	-0,31	-0,75
F	1	0	-0,16
Br или Cl у ненасыщенного атома углерода	1	-0,79	-0,19
F у ненасыщенного атома углерода	1	-0,65	-0,21
ОН	1	0	-0,54
Эфирная группа (R–O–R')	2	-0,09	0,39
Эпоксигруппа  ()	2	0,29	0,61
–CO ₂ R	2	0,13	0,09
C=C связь	2	0,42	0,26
C≡C связь	2	0,84	0,52
Атом углерода с двумя атомами галогенов	3	–	-0,07
Атом углерода с тремя атомами галогенов	3	–	-0,1
O–F	4	–	-1,06

Таблица 1.15 – Значения f_i для уравнения по Ю.Н. Шебеко [66]

Атом	f_i	Связь	f_i
C	10,10	C–H	4,47
H	1,48	C–C	3,75
O	-2,18	C=C	11,70
N	0,79	C–O	0,99
Cl	-1,00	C=O	3,12
F ($N_H > N_F$)	-4,18	O–H	0,52
F ($N_H < N_F$)	-2,55	C≡C	31,05
Br	0	C–N	2,27
I	17,5	N–H	1,90
S	10,9	C–Cl	0,71
Si	1,3	N–N	13,84
		C _a –C _a	7,36

Таблица 1.16 – Значения f_i по Пинтару (Pintar) [73]

Группа	f_i	Группа	f_i	Группа	f_i
Цис-ориентация	-6,835	-CO ₂ CO-	4,674	-O-O-	-6,0312
Транс-ориентация	0,5821	C ₆ H ₅ -	73,8338	<i>n</i> -C ₆ H ₄	57,4447
C≡C	17,547	-CH ₂ -	13,7022	-S-	11,0079
C=C	4,2821	-CH ₃	17,275	-SH	7,9424
=C=N	2,5963	-CHO	10,3801	Si-C	-2,2855
>C<	5,5291	-Cl	-2,9697	Si-Cl	4,101
>C=O	4,6752	-CN	8,099	SiH	8,313
>CH-	10	-CO ₃ -	2,4103	Si-N	15,896
>NH	3,2709	-CO ₂ -	1,2955	Si-O	2,5034
>N-NH ₂	-3,5071	-CO ₂ H	4,889	-SO-	3,9115
-2Br	-16,0809	-F	-1,2615	-PO ₄ <	-11,5096
-2Cl	-5,9764	-H	2,725	-SO ₂ -	5,54
-2F	-2,1224	-I	-22	-SO ₃ -	2,86
-2I	-44	<i>m</i> -C ₆ H ₄	57,4447	-SO ₄ -	0,18
-3Br	-21,9	-N=	-7,2149	-OPO ₂ -	7,1419
-3Cl	-8,0892	-NH ₂	3,7078	-P<	47,6909
-3F	-5,13	-NO ₂	-3,1507	-PO-	7,1515
-3I	-60	Неароматический цикл	2,9082	-P<	47,6909
Дополнит. Цикл	14,2712	-O-	-3,0156	B	47,3806
Бензольный цикл	45,0633	<i>o</i> -C ₆ H ₄	57,4447	SiH ₂	16,626
-Br	-8,0405	-OH	2,1797	SiH ₃	24,939

Таблица 1.17 – Коэффициенты F_i , h_i для уравнения (1.28) [79]

Группа	f_i	h_i	Группа	f_i	h_i
C-I(C _a)(H) ₂	0,18308	0,01344	C _a -(N)	26,25975	1,2771
C-I(CO)(H) ₂	0,02613	0,0098	C _a -(O)	74,99764	25,99844
C-I(H) ₂ (Cl)	11,55786	6,21312	C _d -I(H)	0,05835	142,799
C-I(H) ₂ (O)	0,00242	0,00322	C _d -(CO)(H)	6,88905	1,88402
C-I(H) ₃	12,50732	3,1242	C _d -(H)(Cl)	2,3175	5,42088
C-I ₂ (C _a)(H)	0,0944	0,00323	C _d -(H) ₂	1,31449	2,61055
C-I ₂ (CO)(H)	0,49969	0,02893	CO-I(H)	12,05977	4,68871
C-I ₂ (H)(O)	0,02488	0,00298	CO-I(O)	0,001	51,59168
C-I ₂ (H) ₂	0,15461	0,04492	CO-I ₂	0,31889	0,10826
C-I ₃ (H)	0,01656	0,00103	CO-(C _d)(O)	0,00215	0,02738
C-I ₄	0,33819	0,01178	N-(C _a)(H) ₂	6,9131	3,89132
C-(C _a)(H) ₃	18,80642	1,33971	O-I(CO)	0,03929	0,01247

C-(C _d)(H) ₂ (Cl)	1,0165	5,14586	O-I(H)	10,62441	5,12929
C-(C _d)(H) ₃	0,15532	1,32511	O-I ₂	0,2185	0,04338
C-(CO)H ₃	11,57657	3,81915	O-(C _a)(H)	74,99712	0,61106
C-(H) ₃ (O)	13,10617	9,23645	O-(CO) ₂	0,01228	0,00441
C _a -I	0,18524	0,0375	Циклогексановый цикл	17,33727	-3,48684
C _a -(C _a)	0,07821	0,0027	Циклопентановый цикл	28,97878	6,47494
Ca-(H)	6,01743	1,28777	Гош-конформация	-5,04752	0,92017
Примечания. C _a – ароматический атом углерода; C _d – атом углерода у двойной связи.					

Рассмотрим особенности расчета температуры вспышки через температуру кипения. В 1922 году появилась формула Орманди-Крэвена (Ormandy-Craven), связывающая температуру вспышки с температурой кипения (ТК) [45, 80, 81].

$$ТВ(^{\circ}\text{C}) = b \times ТК(^{\circ}\text{C}) \quad (1.33)$$

где b – эмпирический коэффициент, $b = 0,720\text{--}0,782$. Для оценочных прогнозов $b = 0,736$.

Однако прогнозы по уравнению (1.33) не отличались высокой точностью, что побудило исследователей к дальнейшему изучению этого вопроса. Так было получено уравнение (1.34), которое позволяет предсказывать температуру вспышки различных классов органических соединений.

$$ТВ(^{\circ}\text{C}) = b \times ТК(^{\circ}\text{C}) + a \quad (1.34)$$

где a, b – эмпирические коэффициенты (таблица А1 приложения А).

Альтернативным развитием прогнозирования температуры вспышки органических жидкостей через их температуру кипения является переход от линейной зависимости к полиному 2-ой степени [86, 87].

$$ТВ(K) = a + b(ТК(K)) + c(ТК(K))^2 \quad (1.35)$$

где a, b, c – константы (таблица 1.18).

Таблица 1.18 – Значения коэффициентов a , b , c для уравнения (1.35)

Класс соединений	a	b	$c \times 10^3$
Алканы	$-31,8163^1$	0,4177	3
Органические кислоты	314,0	$-0,429$	1,14
Спирты	241,7	$-0,210$	0,957
Кремнийорганические соединения	$-51,2385^1$	$0,4994^1$	$0,47^1$
	$-45,6432^1$	$0,484869^1$	$0,414^1$
Другие органические соединения	$-30,0$	0,973	$-0,359$
	4,656	0,844	$-0,234$
	$-54,5377^1$	$0,58883^1$	$0,22^1$
¹ Для ТК и ТВ в °С.			

Наряду с вышеприведенными подходами расчета температуры вспышки органических индивидуальных веществ наблюдается тенденция создания принципиально новых уравнений, не базирующихся на формуле Орманди–Крэвена.

Для прогнозирования температуры вспышки углеводородов выведено уравнение (1.36) [88].

$$\frac{1}{TB(R)} = -1,4568 \times 10^{-2} + \frac{2,84947}{TK(R)} + 1,903 \times 10^{-3} \times \ln(TK(R)) \quad (1.36)$$

где $TB(R)$, $TK(R)$ – температуры вспышки и кипения горючей жидкости в градусах Реомюра.

Бразильскими исследователями предложен новый дескриптор, полученный на основе температуры кипения, который получил название индекс температуры кипения (Y_{BP}) [89]. В дальнейшем на его основе разработан индекс температуры вспышки (N_{FP}), использующийся для прогнозирования температуры вспышки [90-94].

$$Y_{BP} = \left[\frac{-b + \sqrt{b^2 - 4a(c - TK(K))}}{2a} \right]^3 \quad (1.37)$$

$$N_{FP} = 0,987Y_{BP} + 0,176D + 0,687T + 0,712B - 0,176 \quad (1.38)$$

$$TB(K) = 23,369N_{FP}^{2/3} + 20,010N_{FP}^{1/3} + 31,901 \quad (1.39)$$

где a, b, c – константы. Для алканов они равны $-16,802, 337,377$ и $-437,883$ соответственно. D – число двойных связей, T – число тройных связей, B – число ароматических циклов.

Отношение ТВ/ТК прямо пропорционально отношению теплоты сгорания ($H_{сг}$, ВТУ/лб) к теплоте парообразования ($H_{нар}$, ВТУ/лб). Для алканов эта зависимость может быть описана уравнениями (1.40) и (1.41) [95, 96].

$$\frac{TB(K)}{TK(K)} = 0,726 - 0,0000715 \left(\frac{H_{сг}}{H_{нар}} \right) \quad (1.40)$$

$$\frac{TB(K)}{TK(K)} = 0,8182 - 0,00004 \left(\frac{H_{сг}}{H_{нар}} \right) + \sum_{i=1}^m (\alpha_i n_i) \quad (1.41)$$

где α_i – параметр i -группы, n_i – количество i -групп (таблица 1.19).

Таблица 1.19 – Коэффициенты α_i

Группа	α_i	Группа	α_i
$-\text{CH}_3$	$-0,0242924$	$-\text{CH}_2-$	$0,0072769$
$>\text{CH}-$	$0,0071968$	$>\text{C}<$	$0,0156201$

Французскими учеными температура вспышки представлена как функция температуры кипения, теплоты парообразования ($H_{нар}$, кДж/моль) и числа атомов углерода в молекуле горючего вещества (N_C) [97, 98].

$$TB(K) = 1,477(TK(K))^{0,79686} \times H_{нар}^{0,16845} \times N_C^{-0,05948} \quad (1.42)$$

Другой вариант взаимосвязи температуры вспышки с теплотой парообразования ($H_{нар}$, кДж/моль) и температурой кипения предложен в виде:

$$TB(^{\circ}\text{C}) = 0,025H_{нар}(TK(^{\circ}\text{C})) \left(\frac{C_H}{7} \right)^{0,3} - 50 \quad (1.43)$$

Американским исследователем А.М. Кануа на основе уравнения Клапейрона-Клаузиуса (Clausius-Clapeyron equation), закона Авогадро (Avogadro's hypothesis) и правила Троутона (Trouton rule) выведено уравнение (1.44), в котором температура вспышки представлена как функция от температуры кипения и НКПВ (C_H) [43].

$$\ln\left(\frac{1}{C_H}\right) \geq 10,5 \left[\frac{TK(K)}{TB(K)} - 1 \right] \quad (1.44)$$

Другим вариантом этой функции является преобразованная формула Элея [99].

$$TB(^{\circ}C) = TK(^{\circ}C) - \sqrt{\frac{14400}{C_H}} \quad (1.45)$$

Исходя из уравнений Лесли–Джениз (Leslie-Geniesse relation) и Клапейрона-Клаузиуса выведена формула (1.46), которая представляет температуру вспышки как зависимость от температуры кипения, теплоты парообразования ($H_{пар}$, кДж/моль) и коэффициента в реакции горения перед кислородом (β) [46, 52].

$$TB(K) = \frac{TK(K)}{\frac{TK(K)}{H_{пар}} R \ln(8\beta) + 1} \quad (1.46)$$

Предложена также более сложная зависимость (1.47), в которой температура вспышки определяется на основании данных температуры кипения, коэффициента β и теплот парообразования при температуре кипения ($H_{пар}$, кДж/моль) и при 298 К (H_{298}° , кДж/моль) [46].

$$TB(K) = 0,2554 \frac{TK(K)}{(\beta+1)^{0,2164}} \left(\frac{H_{пар}}{R} \right)^{0,1606} + 6,31(\beta+1)^{0,7} - 5,6 \times 10^{-5} \frac{H_{пар}^{\circ} TK(K)}{R(\beta+1)} + 0,0208 \left(\frac{H_{пар}^{\circ}}{R} \right)^{0,8767} \quad (1.47)$$

На основании тестирования 1220 соединений предложена нелинейная формула (1.48) для прогнозирования температуры вспышки горючих веществ [100].

$$TB(K) = a + \frac{b \left(\frac{c}{T_{кин}} \right)^2 e^{-\frac{c}{T_{кин}}}}{\left(1 - e^{-\frac{c}{T_{кин}}} \right)^2} \quad (1.48)$$

где a, b, c – эмпирические коэффициенты для различных классов соединений (таблица 1.20).

Таблица 1.20 – Коэффициенты для уравнения (1.48)

Класс соединений	a	b	c
Углеводороды	225,1	537,6	2217
Спирты	230,8	390,5	1780
Амины	222,4	416,6	1900
Карбоновые кислоты	323,2	600,1	2970
Простые эфиры	275,9	700,0	2879
S-содержащие соединения	238,0	577,9	2297
Сложные эфиры	260,8	449,2	2217
Кетоны	260,5	296,0	1908
Галогенсодержащие соединения	262,1	414,0	2154
Альдегиды	264,5	293,0	1970
P-содержащие соединения	201,7	416,1	1666
N-содержащие соединения	185,7	432,0	1645
Si-содержащие соединения	218,767	668,2057	2281,015

Японским исследователем Ишиучи (Ishiuchi) все органические воспламеняющиеся жидкости за исключением углеводородов разделены на ассоциированные и неассоциированные и для них предложено уравнение (1.49) [101].

$$TB(K) = \left[(TK(K))^a + b \left(\frac{\beta}{760} \right)^{-a} + c \right]^{1/a} \quad (1.49)$$

где a, b, c – эмпирические коэффициенты. $A = 0,105$, $b = 0,057$, $c = 0,142$ для ассоциированных соединений; $a = 0,119$, $b = 0,0656$, $c = 0,185$ для неассоциированных соединений.

Для 1471 органических соединений из 77 химических классов, не обладающих свойствами электролитов, с использованием модели ANN-GC (Artificial Neural Network-Group Contribution) с помощью алгоритма GEP (Gene Expression Programming) вычислены температуры вспышки с относительной ошибкой расчета не более 4,9 % [102].

Рассмотрим особенности прогнозирования температуры вспышки на основе физико-химических и пожароопасных параметров. В.Т. Монаховым на основе анализа более 2000 органических и элементоорганических соединений найдены линейные взаимосвязи между температурой вспышки и нижним температурным пределом воспламенения (T_H) [55, 103, 104].

$$TB(^{\circ}C) = T_H(^{\circ}C) + 5 \quad \text{при } T_H(^{\circ}C) < 70 \quad (1.50)$$

$$TB(^{\circ}C) = 1,06T_H(^{\circ}C) + 0,8 \quad \text{при } T_H(^{\circ}C) \geq 70 \quad (1.51)$$

$$TB(^{\circ}C) = \frac{T_H + 2}{0,875} \quad \text{при } 0 \leq TB(^{\circ}C) \leq 160 \quad (1.52)$$

В настоящее время существуют и модификации уравнения (1.52), предложенные С.Ф. Евлановым и J. Rowley [46, 105].

$$TB(^{\circ}C) = \frac{T_H + 2}{0,96} \quad (1.53)$$

$$TB(K) = \frac{T_H + 2}{0,9217} \quad (1.54)$$

Для парафинов, олефинов и производных бензола установлена взаимосвязь температур вспышки и самовоспламенения ($T_{cвс}$) [63].

$$TB(^{\circ}C) = a - (T_{cвс}(^{\circ}C) - k_i) \quad (1.55)$$

где a и k_i – константы (значения коэффициента a приведены в таблица 1.21). Для «CH₃–» группы основной углеродной цепи – $k_1 = 9$. Для «CH₃–» боковой углеродной цепи – k_2 равен 21. Для «–CH₂–» – $k_3 = 12$. Для «>CH–» – $k_4 = 16$.

Таблица 1.21 – Коэффициент a для уравнения (1.55)

Класс соединений	a
Алканы и алкены в газовой фазе	350
Алканы и алкены в жидкой фазе	250
Алкильные производные бензола	550

Сравнительная характеристика некоторых методов определения температуры вспышки приведена в таблице Б1 приложения Б.

1.7 Индексные методы описания пожарного риска

Метод логических деревьев позволяет наглядно представить возможные явления и взаимосвязь между ними. Однако проведение анализа с высокой детализацией рассматриваемых процессов весьма трудоемко и зачастую невозможно. Детальные логические деревья столь сложны, что для их эффективного анализа необходимо применение соответствующих программных средств.

В настоящее время в мире разработано большое число программных пакетов для анализа риска. Наиболее известные из них приведены в таблице 1.22.

Таблица 1.22 – Пакеты программных сред для описания рисков

№	Полное наименование	Абревиатура, товарный знак	Страна	Ссылка
1	Object–Oriented Simulation for Fire Risk Assessment	CRISP2	Великобритания	[40]
2	FRAME works	FRAME works	США	[32]
34	Probabilistic Fire Simulator	PFS	Финляндия	[33]
5	Simulator Fire Risk Evaluator	SFRE	Швеция	[34]
6	CESARE–RISK	CR	Австралия	[35]
7	FIERA–System	FiERAS	Канада	[36]
8	FiRECAM	FiRECAM	Канада + Австралия	[37]

При близких подходах алгоритмы, лежащие в основе программ, отличаются, в основном, количеством учитываемых факторов.

Максимальной детализацией факторов, определяющих пожарный риск для зданий, отличается программа FiRECAM [37].

Набор включенных в FiRECAM моделей и взаимосвязи между ними по данным работы [106] представлена на рисунке 1.11.



Рисунок 1.11 – Структура взаимосвязей моделей алгоритма программы FiRECAM

Большое число разнообразных моделей и связей между ними приводит к тому, что верификация каждой из них приобретает первостепенное значение. Однако задача практической проверки столь большого количества используемых взаимосвязанных моделей весьма трудоемка, особенно при необходимости натурных испытаний [107], требует значительных ресурсов, вследствие чего к настоящему времени не решена окончательно и может быть использована только для определения относительных рисков.

Поскольку количественный анализ риска на основе вероятностных методов вследствие ограниченности статистических данных, отсутствия или неудовлетворительной точности математических и/или физических моделей требует больших затрат или оказывается невозможным, практическое исследование реальных систем выполняется методами, основанными на эвристическом подходе.

Среди эвристических методов наибольшее распространение получили индексные, или балльные, методы. В англоязычной литературе не сложилась общепринятая терминология и используются различные наименования – fire risk indexing, point schemes, scoring methods.

В эвристических методах точные модели дополняются экспертными оценками, при помощи которых определяются вероятности событий и формируется набор факторов, определяющих пожарный риск на объекты оценивания, оцениваются в баллах. При этом оцениваемые факторы имеют различную природу, в том числе не поддающиеся прямому сравнению. Большое разнообразие индексных методов объясняется узкой специализацией каждого из них.

Примеры конкретных реализаций таких алгоритмов с их краткой характеристикой приведены в таблице 1.23.

Таким образом, на основе балльных оценок по фиксированным правилам (в простейшем варианте – суммирования с фиксированными весами) рассчитывается интегральный индекс пожарной опасности в условных единицах.

Таблица 1.23 – Методы и область применения индексных методов

№	Наименование, товарный знак	Область применения	Ссылка	Примечание
1	Метод «Dow Chemical»	Хранение и использование пожаровзрывоопасных материалов на предприятиях химической промышленности	[108]	Законодательно обязателен в Нидерландах.
2	Метод FSES (Fire Safety Evaluation System)	Учреждения здравоохранения, офисные здания, исторические здания	[109]	Директивно рекомендован в США
3	Метод FRIM (Fire Risk Index Method)	Для многоэтажных зданий с деревянными несущими конструкциями.	[110]	Разработан в университете г. Лунд (Швеция), рекомендован в скандинавских странах.
4	Метод Гретенера	В страховом деле с целью определения величины страховых взносов в зависимости от пожарных рисков.	[111]	Разработан в Швейцарии, широко применяется в Австрии, Португалии, Испании, Франции, Бельгии и др. европейских странах. Оценивает имущественный (материальный риск)
5	Метод FRAME (Fire Risk Assessment Method for Engineering),	Оценка пожарного риска прямых материальных потерь, риска для людей и риска косвенных экономических потерь	[112]	Есть программная реализация для базового набора данных (и двух альтернативных вариантов.

На основе этого индекса возможно сравнивать пожарную опасность двух объектов либо судить об эффективности внедрения противопожарных мероприятий на заданном объекте.

Выводы по главе 1

В настоящее время для устойчивого развития нефтегазового комплекса, являющегося локомотивом отечественной экономики, приоритетной задачей является повышение технологического уровня производства нефтегазовых компаний, в том числе в области обеспечения техносферной безопасности и контроля качества нефтепродуктов. Основываясь на результатах анализа статистических данных о пожарах и взрывах на объектах нефтегазовой отрасли, сделан вывод о том, что решения вышеуказанной проблемы возможно за счет разработки комплекса мероприятий по обеспечению ПБ; конкретизирования норм и требований законодательства при разработке и эксплуатации нефтегазового оборудования, в том числе лабораторного оснащения. При формировании порядка и технологии надзорной деятельности в нефтегазовой отрасли необходимо внедрение современных методов экспрессной оценки риска пожарной опасности на всех объектах предприятий нефтегазового комплекса. Обеспечение безопасности требует вложения немалых средств, поэтому единственный способ достичь баланса вложений и отдачи – это сделать ставку на надежную диагностику и прогнозирование (оценку рисков). Точная диагностика позволяет не только своевременно предупредить возможную аварию, но и значительно сократить расходы на плановые и внеплановые ремонты и модернизацию.

Тенденция мирового опыта описания ущербов от техногенных, в том числе и пожарных, происшествий характеризуется переходом от нереалистичной концепции абсолютной безопасности к концепции допустимого ущерба. Использование любых методов управления пожарными рисками требует описания условий реализации негативных событий и ущербов от них. Приведен обзор существующих методов прогнозирования температуры вспышки органических соединений.

Глава 2 Экспериментальное исследование и оценка пожарной опасности одно- и многокомпонентных по горючему веществу сред

2.1 Свойства индивидуальных и двухкомпонентных по горючему веществу сред

В таблицах В1, В2 приложения В приведены свойства индивидуальных горючих сред, наиболее часто применяемых для контроля качества нефтепродуктов и экологического мониторинга воздуха рабочей зоны и окружающей среды, прилегающих к объектам нефтегазового комплекса территорий и акваторий.

Для определения $t_{\text{всп}}$ индивидуальных и смешанных горючих сред использовали методику в приборе открытого типа.

Для определения $t_{\text{кип}}$ использовали метод Павлевского [113].

Плотность жидкостей определяли с помощью пикнометров по методике [114]. Расчёт проводили по формуле

$$\rho = (m - m_0) / B,$$

где m – масса наполненного пикнометра, г; m_0 – масса пустого пикнометра, г; B – водное число пикнометра.

Вязкость определяли методом капиллярной вискозиметрии на вискозиметре Оствальда по методике [115].

Вязкость жидкости рассчитывали по формуле: $\eta = k\rho t$, где k – константа вискозиметра; ρ – плотность анализируемой жидкостью, г/мл; t – время истечения горючей среды, с.

Поверхностное натяжение горючей среды измеряли на приборе Ребиндера методом максимального давления в пузырьке воздуха [116].

2.2 Инструментарий математической обработки экспериментальных результатов и построения математических моделей

Программные продукты, использованные для математической обработки экспериментальных данных представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Программы, используемые для обработки и построения математических моделей [117-120]

Наименование программы	Программа	Характеристика и область применения	Ограничения на область применения
Электронные таблицы	Microsoft Excel	Упорядочение, хранение, обработка числовых данных, структурированных с помощью таблиц; редактирования графических представлений числовой информации.	Размерность массивов, фиксированный вид информации, связь между элементами только в виде формул, ограниченность математического аппарата.
Системы управления базами данных (СУБД)	Microsoft Access	Хранение, быстрый поиск, редактирование, сортировка большого объема числовой, текстовой, звуковой и графической информации; установление и визуализация информационных связей. Контроль за и избыточностью и непротиворечивостью данных; поддержка целостности информации, что повышает уровень информационной безопасности.	Ограниченность математического аппарата
Математические пакеты	MAPLE V Power Edition	Построение математических моделей, числовая, аналитическая, графическая обработка информации.	Необходимость специальной подготовки пользователей; представление графических объектов в фиксированных формах.
Графические пакеты	Corel Draw 9	Построение векторных графических объектов.	Обработка только графической информации

Сформулированные в ней ограничения на область применимости, присущие программным продуктам, не позволяют использовать для проведенных исследований лишь один из них, поэтому для решения различных задач использовали разные способы реализации сформулированных алгоритмов: обработка экспериментальных результатов и их графическое оформление выполняли в пакете Microsoft Excel; расчеты обобщенного критерия пожарной опасности проводили в пакете Microsoft Access; построение математических моделей пожарного риска выполняли в лицензионном математическом программном пакете MAPLE V Power Edition, а их визуализация – в системе Corel Draw 9 [117-120].

Статистическая обработка и аппроксимация экспериментальных данных. Число экспериментальных измерений n в отдельных сериях было не менее 10 (по два параллельных измерения при 5 независимых переменных). Предпочтение отдавалось максимально возможному в условиях эксперимента размаху выборки, доверительный интервал $P=0,95$.

Для определения линейных аппроксимаций использовали МНК. Для статистической обработки и аппроксимации данных применяли программу Microsoft Excel (версия MS Excel XP).

При выборе модели для описания эксперимента из альтернативных математических моделей предпочтение отдавали тем, в которых, исходя из физико-химических соображений, часть эмпирических коэффициентов можно было заменить на параметры компонентов анализируемой системы, имеющие четкий физический смысл.

В случае, когда система была слишком сложна для содержательного анализа, предпочтение отдавали линейным моделям, полиномиальным регрессиям или сплайн-аппроксимациям.

Основа алгоритмов при нахождении обобщенных критериев и обобщенных целевых функций подробно описана в работе [121].

При проведении экспертной оценки коэффициентов веса использовали непосредственное назначение a_i , при непосредственном назначении

коэффициентов 5-8 экспертами оценивали сравнительную важность рассматриваемых параметров, которые будут входить в обобщенный критерий.

В этом методе каждый i -ый эксперт для каждого k -го параметра должен был назначить коэффициент веса a_i таким образом, чтобы сумма всех коэффициентов веса, назначенных одним экспертом для различных параметров, равнялась единице [66]. Примеры таких оценок приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Пример прямого назначения коэффициентов веса экспертами

Эксперт	Обобщаемые параметры			Σa_i
	ПДК	Пожароопасность	Стоимость	
1	0,2	0,5	0,3	1,0
2	0,3	0,5	0,2	1,0
3	0,4	0,2	0,4	1,0
4	0,3	0,2	0,5	1,0
5	0,2	0,4	0,4	1,0
6	0,4	0,3	0,3	1,0
7	0,3	0,3	0,4	1,0
8	0,2	0,5	0,3	1,0
$\overline{a_i}$	0,29	0,36	0,35	1,0

Это требование можно записать так:

$$\sum_{k=1}^k a_{ik} = 1; \quad i = 1, n, \quad (2.1)$$

где n – число экспертов.

Средние значения a_i применяли в дальнейших расчетах. Что бы определить, насколько согласованы оценки экспертов, находили коэффициент вариабельности, равный отношению стандартного отклонения к величине среднего a_i :

$$V = S_i / \overline{a_i} \quad (2.2)$$

$$S_i = \sqrt{\frac{n \Sigma a_i^2 - (\Sigma a_i)^2}{n(n-1)}} \quad (2.3)$$

Значения коэффициента вариабельности показывает величину разброса экспертных оценок: при $V \leq 0,2$ оценки экспертов можно считали согласованными,

а в случае $V > 0,2$ проводили повторное содержательное обсуждение важности оцениваемых параметров, после чего повторяли экспертизу.

2.3 Методы количественного описания риска

Анализ и обобщение известных литературных данных показал, что отсутствует единая трактовка термина «риск». Часто он используется как собирательный термин для обозначения нежелательных или неопределенных событий. В экономике этим термином описывают меру возможных негативных последствий управленческих решений [122]. Нередко риск определяется как действие, направленное на привлекательную цель, достижение которой сопряжено с возможностью потерь. Этим термином также описываются ситуации, характеризующиеся неопределенностью определяемой сочетанием вероятности неблагоприятных последствий и величины потерь в этом случае [123]. Несмотря на значительные отличия трактовок термина «риск» все они имеют общие черты. Во-первых, все определения подчеркивают наличие как субъективных характеристик, так и объективных свойств окружающей среды. Во-вторых, во всех приведенных трактовках риска содержится стохастический элемент неопределенности наступления нежелательных последствий. Такие трактовки, однако, позволяют получить лишь качественные характеристики риска, фактически, понимаемого как мера опасности.

Постановка задач управления рисками и оптимизации техногенных систем требует количественного описания риска. В этой парадигме часто используют термин «степень риска» (в англоязычной литературе – Level of risk [124]), подчеркивающее, что речь идет о количественной характеристике. В данной диссертационной работе термин «риск» будет использоваться только как количественная величина. Количественно степень риска часто определяют как вероятность реализации неблагоприятного исхода при фиксированном состоянии рассматриваемой системы [125].

Так, например, в работе [126] комплексный показатель надежности элементов техносферы – технический риск $R_T(f)$, описывается просто как

вероятность аварии или катастрофы при эксплуатации машин, механизмов, реализации технологических процессов, строительстве и эксплуатации зданий и сооружений:

$$R_T(f) = \frac{\Delta T_f(t)}{T_f}, \quad (2.3)$$

где $\Delta T_f(t)$ – число аварий за время t на идентичных технических системах и объектах; T_f – число идентичных технических систем и объектов, подверженных общему фактору риска f . Аналогичным образом в работе [125] описываются и другие (экологический, социальный, экономический) виды риска.

Однако такой, чисто вероятностный подход, не дает весьма важной, во многих случаях определяющей характеристики рискованной ситуации – соотношения тяжести последствий неблагоприятных исходов. Такое определение прямо противоречит нормативным документам, в которых именно тяжесть неблагоприятных последствий является определяющей характеристикой. Так, в соответствии с ст.2 [127]: «Риск – вероятность причинения вреда жизни или здоровью граждан, имуществу физических или юридических лиц, государственному или муниципальному имуществу, окружающей среде, жизни или здоровью животных и растений с учётом тяжести этого вреда».

Методы учета ожидаемых потерь и правила решения в стохастических ситуациях изучаются бурно развивающейся в последнее время теорией принятия решений и учета погрешностей признаков [128]. В этой теории решение принимается по значению условного риска, совпадающего с потерями при реализации неблагоприятных ситуаций и определяемого как

$$R(\omega_i; x) = \sum_{j=1}^s l_{i,j} P(\omega_j; x) \quad (2.4)$$

Здесь $l_{i,j}$ – потери вследствие принятия решения ω_i и состоянии системы ω_j ; s – число состояний системы; x – наблюдаемое значение признака (например – температуры или загазованности помещения); $P(\omega_j; x)$ – вероятность реализации

данного значения x . Такое определенное понятие риска полностью учитывает соотношение потерь при полном наборе неблагоприятных ситуаций.

Однако практическое применение этого алгоритма требует определения алгоритма классификации состояний системы, графическая интерпретация которого приведена на рисунке 2.1.

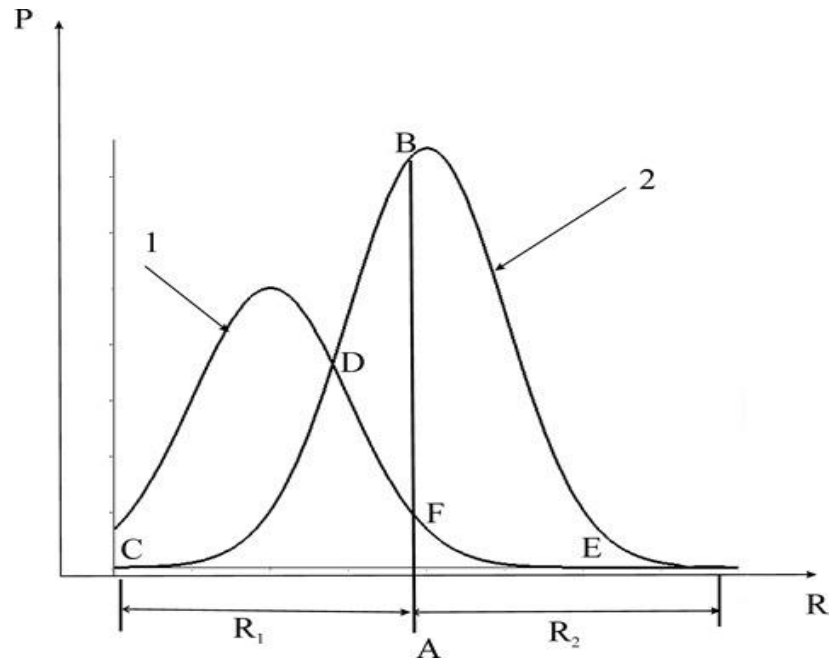


Рисунок 2.1 – Составляющие вероятности ошибки классификации.
Кривые 1 и 2 – вероятности состояний системы

Область CDBFE на рисунке 2.1 определяет вероятность ошибки классификации; а DBF – область параметров, за счет которой можно уменьшить вероятность ошибки. АВ – граница принятия решения. Из рисунка 2.1 видно, что смещая границу области принятия решения влево можно за счет сужения области DBF уменьшить вероятность ошибки. Однако эта процедура обоснована только в случае, если потери $l_{i,j}$ вследствие принятия решения ω_1 не превышают потерь при ω_2 . При резко различных потерях принятия решения следует смещать разделяющую прямую АВ в сторону более опасного исхода. Поскольку потери при ошибочно прогнозируемом токсическом загрязнении намного меньше, чем при ошибочно пропущенном, следует «подстраховаться» и уменьшить зону неопределенности за счет опасного исхода. Общий алгоритм при произвольном соотношении потерь изложен в работе [129].

В отсутствие зон перекрытия (так называемых «серых» зон) в формуле (2.4) можно просуммировать по состояниям системы и степень полного риска принимает вид

$$R_0 = \sum_{j=1}^s L_j p_j, \quad (2.5)$$

где L_j и p_j – потери и вероятность j -го состояния системы соответственно. Графическая интерпретация этого случая представлена на рисунке 2.2.

Формула (2.5) является обобщением выражения для математического ожидания ущерба R_{M0} [125] следующего вида

$$R_{M0} = \sum_{j=1}^s Y_j p_j \quad (2.6)$$

на случай возможности нематериальных потерь.

На практике (в том числе и законодательно) применяются оба способа описания риска – как чисто вероятностное (2.4), так и учитывающее возможные потери (2.5) – (2.6). Использование вероятностного описания обосновано при фиксировании потерь в выражении (2.5) или в формуле (2.6) и учете в этих суммах только одного доминирующего слагаемого, соответствующего летальному исходу.

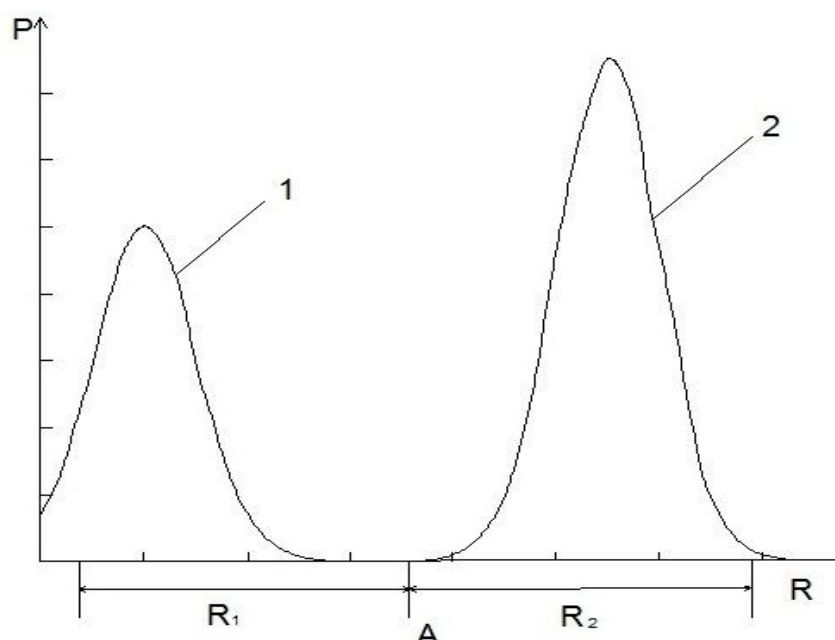


Рисунок 2.2 – Предел безошибочной классификации состояний системы.
Кривые 1 и 2 – вероятности состояний системы

Именно на таком вероятностном определении (2.4) базируется общепринятая в развитых странах концепция приемлемого риска (ПР) и пренебрежимого риска (ПРР). Исторически первый подход к обеспечению безопасности техногенных систем базировался на концепции «абсолютной безопасности» – (в англоязычной литературе – ALAPA: аббревиатура от «As Low As PracticabLe Achievable») [130]. Этот подход, однако, быстро исчерпал себя, поскольку вступил в противоречие с законами природы и экономики. Применение всех практически осуществимых мер безопасности (например, дистанционного управления, многократного дублирования контуров безопасности и др.), а в экстремальных случаях и отказ от ряда технологий (ядерных, химических и др.) формально понижает техногенные риски.

Однако, как показывают результаты многочисленных исследований (см., например, [131]) при таком подходе значительно возрастают другие виды рисков (экономических, социальных, и др.).

Рост техногенного риска исторически сопровождался снижением суммарного риска для человеческой популяции, количественно оцениваемом показателем сокращения средней ожидаемой продолжительности предстоящей жизни (ССОПЖ):

$$ССОПЖ = T_{ВИД} - T(t), \quad (2.7)$$

где $T_{ВИД}$ – средняя видовая продолжительность жизни человека, принимаемая обычно равной 100 годам; $T(t)$ – средняя продолжительность жизни человека в момент времени t процесса эволюции.

Как видно из рисунка 2.3, в настоящее время интегральный риск определяется в основном социальной составляющей. Вследствие этого экономические затраты, определяемые концепцией абсолютной техногенной безопасности, неизбежно приведут к отвлечению средств из социальной сферы и, как следствие – к росту социальных и интегральных рисков.

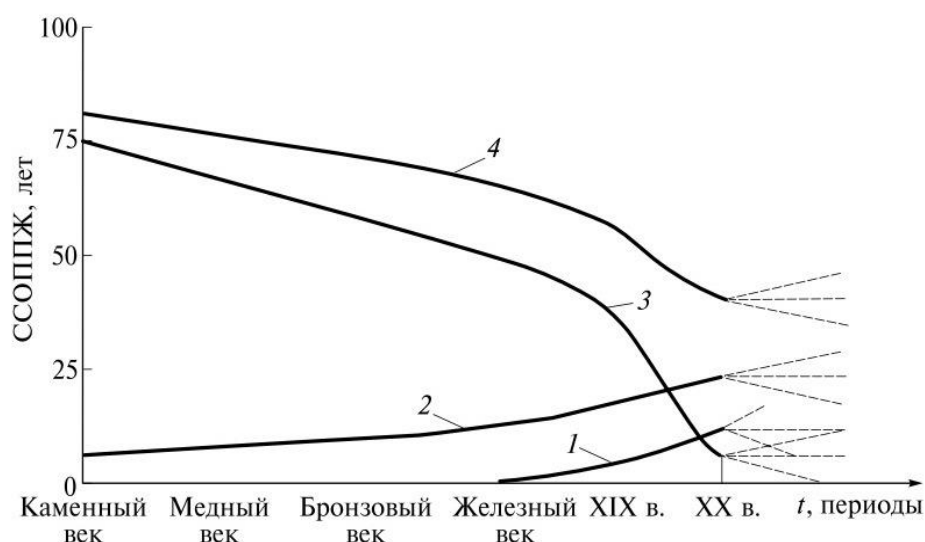


Рисунок 2.3 – Динамика соотношения рисков для человеческой популяции. Кривые 1 — техногенный риск, 2 – социальный риск, 3 – природный риск, 4 – интегральный риск. Масштаб по оси ординат – логарифмический

Поэтому на данном этапе развития в промышленно развитых странах, начиная с конца 70-х – начала 80-х гг. XX века, концепция абсолютной техногенной безопасности заменена концепцией «приемлемого» (допустимого) и пренебрежимого рисков. Поскольку экономически и социально нецелесообразно стремиться создавать максимально безопасные технологии, обеспечивающие максимальную безопасность, то, следует стремиться к достижению уровня риска, с которым общество в данное время сможет смириться. Этот уровень и описывается величиной приемлемого риска. С другой стороны, при уменьшении риска ниже уровня ППР дальнейшие весьма дорогостоящие меры считаются обществом нецелесообразными [132]. В научных исследованиях этот подход является доминирующим [133], а в ряде стран он уже введен в законодательство.

Конкретные значения границ зоны рисков определяются не технически, а носят политический характер и во многом определяется экономическими возможностями страны [134].

Например, в 1985 г. в Нидерландах эта концепция была принята парламентом страны в качестве государственного закона. Согласно этому закону приемлемый уровень индивидуального риска летального исхода от техногенных причин должен находиться в диапазоне 10^{-6} – 10^{-8} в год.

Конкретное значение риска в этом диапазоне определяется исходя из экономических и социальных причин.

В других развитых странах масштабы использования концепции ПР в законодательстве в настоящее время носят ограниченный по областям применения и качественный характер [135]. Однако имеется общая тенденция к ее все более полному количественному применению.

Например, в Германии концепция ПР является базовой, на которой развиваются научные основы в области безопасности.

В противоположность этому в Великобритании в настоящее время законодательной является концепция ALARA [125]. Концепция ПР законодательно введена и в РФ [136].

Однако в данном ГОСТ отсутствует понятие пренебрежимого риска. Наглядно концепция приемлемого и пренебрежимого рисков отражена на рисунке 2.4.

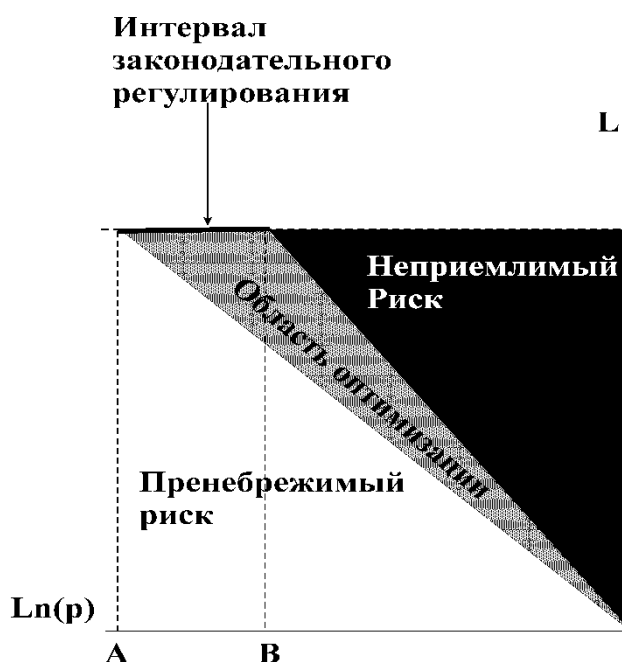


Рисунок 2.4 – Концепция приемлемого и пренебрежимого рисков

На рисунке 2.4 по оси абсцисс отложена вероятность неблагоприятного исхода в логарифмическом масштабе; по оси ординат – потери при реализации неблагоприятного сценария. Точки A и B отражают законодательно регулируемые

ПРР и ПР летального исходов соответственно. Область допустимых значений параметров на плоскости $[Ln(p); L]$ представляет собой полуограниченную полосу во втором квадранте плоскости, верхняя и нижняя граница которой определяются максимально возможным (летальным) и нулевым вредом соответственно. Правая граница полосы вследствие нормировки вероятности $P \leq 1$ и следовательно $Ln(p) \leq 0$ совпадает с осью ординат. Монотонное поведение границ ПР и ПРР отражает рост допустимой вероятности при уменьшении потерь, возникающих при реализации неблагоприятного сценария.

В частности, начало координат соответствует полностью допустимым нулевым потерям. Полоса допустимых значений границами ПР и ПРР разбивается на три части:

1) часть, ограниченная снизу значением приемлемого риска треугольная область неприемлемых исходов (на рисунке 2.4 отражена плотной заливкой), в этой области вероятности неблагоприятных исходов столь велики, что являются недопустимыми на нынешнем этапе развития общества;

2) часть, ограниченная снизу значением пренебрежимого риска, а сверху – приемлемого риска треугольная область допустимых исходов (на рисунке 2.4 отражена средней яркости заливкой), именно в этой области конкретное значение риска определяется исходя из экономических и социальных требований;

3) часть, ограниченная сверху значением пренебрежимого риска полубесконечная область, в которой на современном этапе экономически и социально необоснованно использование мер дальнейшего уменьшения техногенного риска (на рисунке область без заливки).

Именно концепция ПР и ПРР позволяет сформулировать задачу оптимизации системы – интегральный риск, учитывающий все его виды и лежащий в диапазоне $[ПРР; ПР]$, должен падать в результате предпринимаемых мер [137].

Постановка и решение задачи оптимизации требует определения целевой функции.

Для случая пожарного риска для ряда систем эта задача решается в данной работе.

Пожарные риски в современном обществе среди всех техногенных рисков занимают одно из ведущих мест во всех индустриальных странах мира. Так, по данным статистики США вероятность летального исхода вследствие пожара или ожога равна 4×10^{-5} в год и занимает третье место среди всех рисков (техногенных, природных, социальных и др.), уступая только автомобильному транспорту и падениям [125]. При этом пожарный риск в США превосходит огнестрельное оружие; станочное оборудование; водный, воздушный, железнодорожный транспорт; падающие предметы; электрический ток; молнии; торнадо; ураганы вместе взятые. В странах Евросоюза эта вероятность меньше (2.7×10^{-5} /год) [138], однако также определяет более 20% летальных исходов при техногенных катастрофах. Близкие абсолютные результаты при резко различной структуре летальных исходов от неестественных причин наблюдаются и в России. По данным [139] взрывы и пожары с вероятностью $2,2 \times 10^{-5}$ /год среди немедицинских причин смерти занимают пятое место, уступая самоубийствам, убийствам, автомобильному транспорту и отравлению алкоголем. Это делает задачу исследования пожарного риска важной и актуальной.

По величинам риска всех видов аварий, получаемой в результате исследования специфики их возникновения и развития, расчета полей потенциальной опасности этих аварий, определения вероятности реализации их негативного потенциала, оценки индивидуального риска полный пожарный риск рассчитывается по формуле [140]:

$$R_{\text{полн}} = \frac{\sum_{x,y} R(x,y)N(x,y)}{\sum_{x,y} N(x,y)}, \quad (2.8)$$

где $N(x, y)$ – численность людей на площадке с координатами (x, y) ; $R(x, y)$ – индивидуальный риск на площадке с координатами (x, y) , определяемый как

$$R(x, y) = \sum_{i,j} H_i E_{ij}(x, y) P_j. \quad (2.9)$$

Здесь H_i – вероятность реализации i -го негативного сценария; $E_{ij}(x, y)$ – вероятность реализации j -го механизма воздействия на людей при i -том сценарии; P_j – вероятность смерти под действием j -го механизма.

Определение индивидуальных рисков и вероятностей реализации в формулах (2.8) – (2.9) требует анализа сценариев развития пожара и пожарной ситуации.

Основу такого анализа составляет Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [17], устанавливающий нормативные значения пожарных рисков и определяющий опасные факторы пожара.

В соответствии со ст. 9. (Опасные факторы пожара) Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [17] к основным опасным факторам пожара, воздействующим на людей и имущество, относятся:

- 1) пламя и искры;
- 2) тепловой поток;
- 3) повышенная температура окружающей среды;
- 4) повышенная концентрация токсичных продуктов горения и термического разложения;
- 5) пониженная концентрация кислорода;
- 6) снижение видимости в дыму.

К сопутствующим проявлениям опасных факторов пожара относятся:

- 1) осколки, части разрушившихся зданий, сооружений, строений, транспортных средств, технологических установок, оборудования, агрегатов, изделий и иного имущества;
- 2) радиоактивные и токсичные вещества и материалы, попавшие в окружающую среду из разрушенных технологических установок, оборудования, агрегатов, изделий и иного имущества;
- 3) вынос высокого напряжения на токопроводящие части технологических установок, оборудования, агрегатов, изделий и иного имущества;
- 4) опасные факторы взрыва, происшедшего вследствие пожара;
- 5) воздействие огнетушащих веществ.

Проанализируем эти опасные факторы пожара при использовании двухкомпонентных по горючему веществу сред. Статья 45 (Классификация

установок пожаротушения) Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [17] предусматривает реализацию эффективных технологий пожаротушения, оптимальную инерционность, минимально вредное воздействие на защищаемое оборудование. Статья 49 (Способы исключения условий образования горючей среды) указывает на необходимость исключения условий образования горючей среды одним или несколькими из следующих способов: использование наиболее безопасных способов размещения горючих веществ и материалов, а также материалов, взаимодействие которых друг с другом приводит к образованию горючей среды; изоляция горючей среды от источников зажигания (применение изолированных отсеков, камер, кабин); поддержание безопасной концентрации в среде окислителя и (или) горючих веществ [17].

На примере средств, использующих ЧХУ, эти задачи решены в диссертации. Статья 51 (Цель создания систем противопожарной защиты) предусматривает защиту людей и имущества от воздействия опасных факторов пожара и (или) ограничение его последствий обеспечиваются снижением динамики нарастания опасных факторов пожара, эвакуацией людей и имущества в безопасную зону и (или) тушением пожара.

Кроме того, в соответствии со Статьей 53. (Пути эвакуации людей при пожаре) Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» [17] каждое здание, сооружение или строение должно иметь объемно-планировочное решение и конструктивное исполнение эвакуационных путей, обеспечивающие безопасную эвакуацию людей при пожаре и установлены необходимое количество, размеры и соответствующее конструктивное исполнение эвакуационных путей и эвакуационных выходов.

Согласно статье 56. (Система противодымной защиты) система противодымной защиты должна предусматривать один или несколько из следующих способов защиты: использование объемно-планировочных решений зданий, сооружений и строений для борьбы с задымлением при пожаре;

использование конструктивных решений зданий, сооружений и строений для борьбы с задымлением при пожаре. Технические и архитектурно–планировочные решения, которые необходимо предусмотреть при применении горючих сред определены в ходе данного исследования. Согласно статье 94. предусмотрена следующая последовательность оценки пожарного риска на производственном объекте [17]:

- 1) анализ пожарной опасности производственного объекта;
- 2) определение частоты реализации пожароопасных аварийных ситуаций на производственном объекте;
- 3) построение полей опасных факторов пожара для различных сценариев его развития;
- 4) оценка последствий воздействия опасных факторов пожара на людей для различных сценариев его развития;
- 5) вычисление пожарного риска.

В диссертации реализованы пп. 1, 3-5 данной последовательности действий при использовании горючей среде на основе индивидуальных и бинарных растворителей. Согласно п. 2 статьи 94 анализ пожарной опасности производственных объектов должен предусматривать:

- 1) анализ пожарной опасности технологической среды и параметров технологических процессов на производственном объекте;
- 2) определение перечня пожароопасных аварийных ситуаций и параметров для каждого технологического процесса;
- 3) определение перечня причин, возникновение которых позволяет характеризовать ситуацию как пожароопасную, для каждого технологического процесса;
- 4) построение сценариев возникновения и развития пожаров, повлекших за собой гибель людей. Все эти стадии анализа исследованы в данной работе.

Методы реализации положений закона [17] определяются директивным документом [141]. В соответствии с методикой [141] необходимо определение

расчетных величин пожарного риска и ее последствий для людей, и сопоставления их с нормативными значениями.

Определение расчетных величин пожарного риска на объекте осуществляется на основании:

- а) анализа пожарной опасности объекта;
- б) определения частоты реализации пожароопасных ситуаций;
- в) построения полей опасных факторов пожара для различных сценариев его развития;
- г) оценки последствий воздействия опасных факторов пожара на людей для различных сценариев его развития;
- д) наличия систем обеспечения пожарной безопасности зданий, сооружений и строений.

Расчетные величины пожарного риска являются количественной мерой возможности реализации пожарной опасности объекта и ее последствий для людей. При построении полей опасных факторов пожара для различных сценариев его развития в соответствии с п. 16 методики в числе прочих должны учитываться следующие физико-химические процессы:

- 1) концентрация токсичных продуктов горения в помещении;
- 2) снижение концентрации кислорода в воздухе помещения;
- 3) задымление и загазованность атмосферы помещения;
- 4) среднеобъемная температура в помещении.

Эти процессы учтены при построении целевой функции в данной диссертации. В дополнение к ним учтены и другие процессы, и характеристики исследуемых явлений. Оценка величин указанных факторов проводится на основе анализа физических явлений, протекающих при пожароопасных ситуациях, пожарах, взрывах. При этом в ходе настоящего исследования рассмотрены следующие процессы, возникающие при реализации пожароопасных ситуаций и пожаров или являющиеся их последствиями (в зависимости от типа оборудования и обращающихся на объекте горючих веществ), входящие в перечень, определяемый п. 16 методики [141]:

- 1) формирование зон загазованности;

- 2) сгорание газопаровоздушной смеси в открытом пространстве;
- 3) испарение жидкости после пролива;
- 4) образование газопаровоздушного облака тяжелее воздуха;
- 5) сгорание газопаровоздушной смеси в оборудовании (помещении);
- 6) пожар в помещении;
- 7) вскипание и выброс горячей жидкости при пожаре в резервуаре.

Поскольку документ [141] требует при необходимости рассматривать и иные процессы, которые могут иметь место при возникновении пожароопасных ситуаций и пожаров, то в дополнение к перечисленным учтены процессы кипения двухкомпонентного состава, термического разложения, диффузия и конвекция в газовой фазе. При этом в соответствии с п. 3.3.2. данных методических указаний для определения возможных сценариев возникновения и развития пожаров использован метод логических деревьев событий, являющийся практическим применением теории ациклических неориентированных графов [142]. Исходными вершинами логических деревьев являются пожароопасные ситуации для каждого технологического процесса, которые могут вызвать возникновение аварии с пожаром с дальнейшим его развитием. Определение набора пожароопасных ситуаций требует формулирования полного перечня причин, возникновение которых позволяет характеризовать ситуацию как пожароопасную.

В качестве наиболее вероятных причин возникновения таких ситуаций в [143] рекомендуется принимать следующие события:

- 1) выход параметров процессов за критические значения;
- 2) разгерметизация технологического оборудования;
- 3) механическое повреждение оборудования.

В соответствии с методикой [144] оценка величин пожарных рисков проводится на основе анализа физических явлений, протекающих при пожароопасных ситуациях, пожарах, взрывах. При этом должны быть учтены следующие процессы, возникающие при реализации пожароопасных ситуаций и пожаров или являющиеся их последствиями:

- 1) истечение газа из отверстия;

- 2) двухфазное истечение из отверстия;
- 3) растекание жидкости при разрушении оборудования;
- 4) выброс газа при разрушении оборудования;
- 5) формирование зон загазованности;
- 6) сгорание газопаровоздушной смеси в открытом пространстве;
- 7) сгорание газопаровоздушной смеси в технологическом оборудовании или помещении;
- 8) вскипание и выброс горячей жидкости при пожаре в резервуаре.

Развитие пожароопасной ситуации и пожара должно рассматриваться постадийно с учетом места ее возникновения на объекте оценки риска, уровня потенциальной опасности каждой стадии и возможности ее локализации и ликвидации. Вероятность постадийного развития пожарной ситуации описывается с помощью целевой функции пожарного риска (ЦФПР), построению которой для объектов использования одно – и двухкомпонентной по горючему веществу сред посвящен следующий раздел.

2.4 Целевая функция пожарной опасности горючей среды

В случае применения на оцениваемом объекте, в частности, исследовательской лаборатории, горючей среды одним из основных факторов пожарной опасности, определяющим явления 1–8, является кипение жидкостей, находящихся в зоне горения, сопровождающееся интенсивным выделением паров и, следовательно, повышением концентраций компонентов горючей среды в зоне дыхания людей, находящихся на объекте в момент пожара. Кроме того, кипение смесей при температурах более низких, чем температура горения, повышает и риск возникновения открытого пламени на объекте. Поэтому локализация полей опасных факторов пожара в значительной мере определяется расположением емкостей, содержащих горючую среду. С другой стороны, расчетные величины пожарного риска определяются температурами кипения используемых смесей. Этому важному фактору пожарного риска в литературе уделено недостаточно внимания. Так, например, даже в фундаментальной работе [144] и цитированной в

ней литературе влияние этого параметра, в значительной мере определяющего динамику возникновения и развития физических явлений 1–8 на ПБ, не учтено.

Количественная оценка этих факторов опасности в любом случае требует определения целевой функции задачи. Кроме того, при использовании на объекте сложных жидких систем необходим также расчет зависимости температуры кипения от относительной концентрации компонентов горючей среды.

Простейшими, и вследствие этого наиболее часто используемыми на практике, являются линейные по оцениваемым параметрам целевые функции вида [145] (пунктирная линия на рисунке 2.5)

$$R_i^L = b_i - a_i \frac{T_i}{T_0}, \quad (2.10)$$

где индекс i нумерует отдельный элемент горючей среды, R_i – пожарный риск, T_i – температура кипения i -той системы, T_0 – средняя температура в оцениваемом помещении, a_i, b_i — положительные безразмерные константы.

Знаки констант в функции (2.10) описывают «неотрицательность» риска области допустимых значений (ОДЗ) и его уменьшение с ростом температуры кипения. Однако, оценка (2.10) имеет ограниченную область практической применимости. Во-первых, линейное выражение (2.10) при фиксированных значениях констант имеет область отрицательных рисков, что ограничивает ОДЗ. Кроме того, оно не описывает явление насыщения, характерное для рисков любой природы [146], в том числе и техногенных, состоящее в наличии диапазонов параметров, в которых оценка опасности не зависит от изменения характеристик системы. Для оценки пожарных рисков это, во-первых, область пренебрежимо малых вероятностей возникновения неблагоприятных событий – в этой области нет необходимости в дальнейшей оптимизации системы. В противоположном пределе критических рисков ухудшение характеристик системы не приводит к ухудшению ее свойств.

Предлагаемая в литературе [145] кусочно-линейная интерполяция (сплошная линия на рисунке 2.5) вида

$$\begin{aligned}
 R_i^K &= 0 & T < \frac{bT_0}{a} \\
 R_i^K &= b_i - a_i \frac{T_i}{T_0} & \frac{bT_0}{a} < T < \frac{(b-1)T_0}{a} \\
 R_i^K &= 1 & T > \frac{(b-1)T_0}{a}
 \end{aligned} \quad . \quad (2.11)$$

лишь частично решает эту проблему.

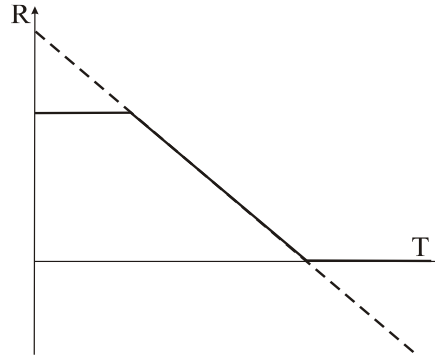


Рисунок 2.5 – Линейная (пунктир) и кусочно-линейная интерполяция зависимости пожарной опасности от температуры кипения горючей среды

Во-первых, неаналитический характер зависимости (2.11) не позволяет использовать эффективные методы оптимизации системы, основанные на оценке производной изменения величины пожарной опасности (метод наискорейшего спуска [147], градиентный метод [148] и их модификации).

И, что еще важнее, представление (2.11) не позволяет описать уменьшение скорости изменения оценки при приближении параметров системы к области насыщения.

Как известно, из теории рисков, целевая функция должна удовлетворять следующим требованиям:

- 1) она должна принимать малые, практически постоянные значения, в области температур, меньших критических значений для описываемого явления;
- 2) целевая функция должна быстро возрастать в окрестности критических температур;
- 3) скорость роста целевой функции должна расти с увеличением степени опасности описываемого механизма;

4) должна оставаться практически неизменной при повышении температуры выше предела, обеспечивающего полное развитие механизмов образования полей опасных факторов.

Описание пожарной опасности, основанное на использовании сигмоидных функций (рисунок 2.6) имеет следующий вид:

$$R_i^S = \frac{\arctg[a \cdot (T - T_0)]}{\pi} + \frac{1}{2} \quad (2.12)$$

предложен в работе [149].

Поведение функции (2.12) от обоих параметров иллюстрируется на рисунке 2.6. Поведение функции при фиксации одного параметра отражено на рисунках 2.7 и 2.8.

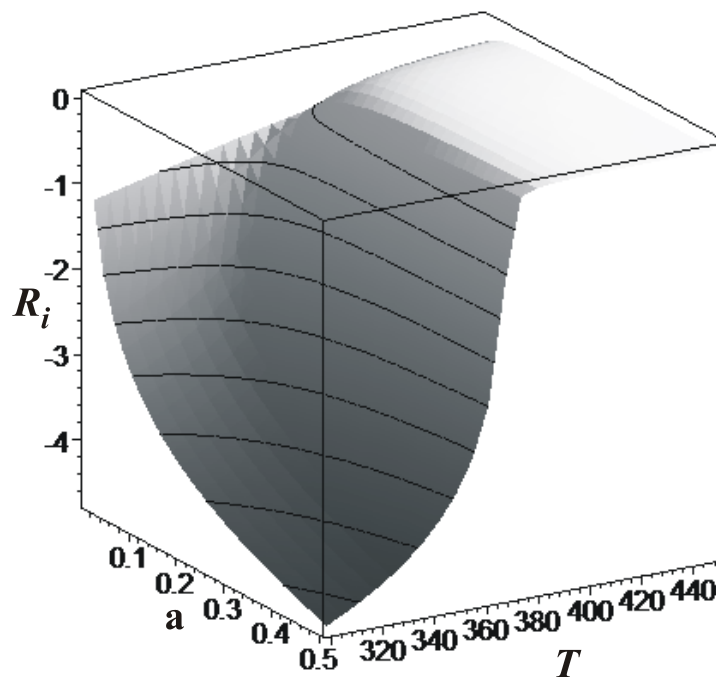


Рисунок 2.6 – Зависимость логарифма сигмоидного представления пожарной опасности (ось аппликата) от абсолютной температуры помещения T (ось абсцисс) и коэффициента эластичности a (ось ординат) при характерной температуре реализации пожароопасной ситуации $T_0=300$ К. Линии постоянного уровня расположены с шагом 0.5

Рассмотрим физический смысл коэффициента эластичности a . Как видно из рисунка 2.6 изменение коэффициента a при фиксированной температуре реализации риска позволяет управлять скоростью изменения оценки, как окрестности точки T_0 , так и в областях насыщения. На отрезке $[T_i - \sqrt{3}/a_i; T_i + \sqrt{3}/a_i]$ зависимость пожарного риска от температуры является практически линейной и скорость изменения оценки максимальна. В самом деле, раскладывая функцию (2.12) в ряд Тейлора [150] в окрестности точки с точностью до членов третьей степени, получим:

$$R_i^S \approx \frac{1}{2} + \frac{a}{\pi}(T - T_0) - \frac{1}{3\pi}a^3(T - T_0)^3, \quad (2.13)$$

вследствие чего условие квазилинейности $R_i^S(T)$ приобретает вид $a(T - T_0) \gg \frac{1}{3}a^3(T - T_0)^3$, что и определяет приведенные выше границы отрезка линейного поведения сигмоидной функции.

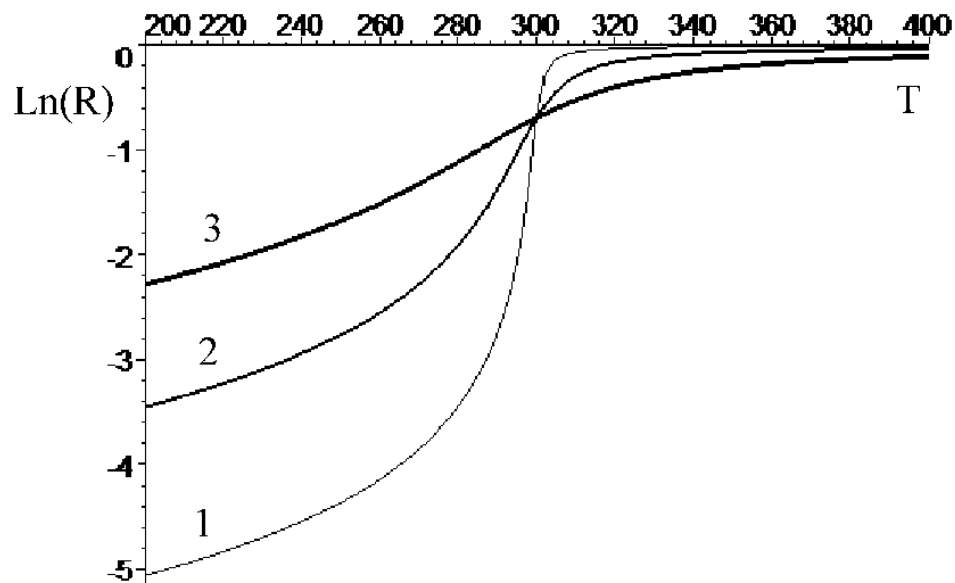


Рисунок 2.7 – Зависимость логарифма сигмоидного представления пожарной опасности от абсолютной температуры помещения T при характерной температуре реализации пожароопасной ситуации $T_0 = 300$ К. для различных значений коэффициента эластичности a . Кривые 1,2,3 соответствуют значениям $a=0.5; 0.1; 0.03$

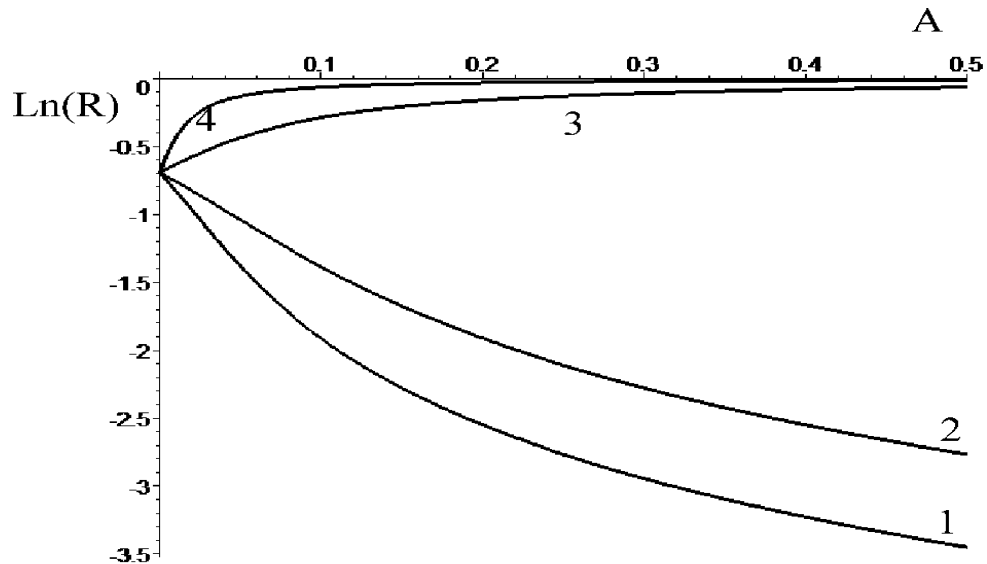


Рисунок 2.8 – Зависимость логарифма сигмоидного представления пожарной опасности от значений коэффициента эластичности a при характерной температуре реализации пожароопасной ситуации $T_0 = 300$ К для различных значений температур. Кривые 1,2,3 соответствуют значениям $T=280$ К; 290 К; 310 К; 320 К

Такое поведение сигмоидной функции (2.12) в окрестности точки T_0 отражает общий характер поведения оценки рисков в области рабочих параметров [146].

Точность линейной по температуре аппроксимации пожарной опасности

$$R_i^L \approx \frac{1}{2} + \frac{a}{\pi}(T - T_0) \quad (2.14)$$

приведена на рисунке 2.7.

Из рисунка 2.9 наглядно видно, что при малых значениях коэффициентов эластичности область линейной зависимости функции сигмоидной функции велика (~ 101 К). С ростом значений a область линейности сужается. Таким образом, функция (3.12) при малых a является обобщением линейной и кусочно-линейной интерполяции функции пожарной опасности. При этом учет кубического

слагаемого $\frac{1}{3\pi}a^3(T - T_0)$ разложения (2.14) позволяет описать и переход в область насыщения.

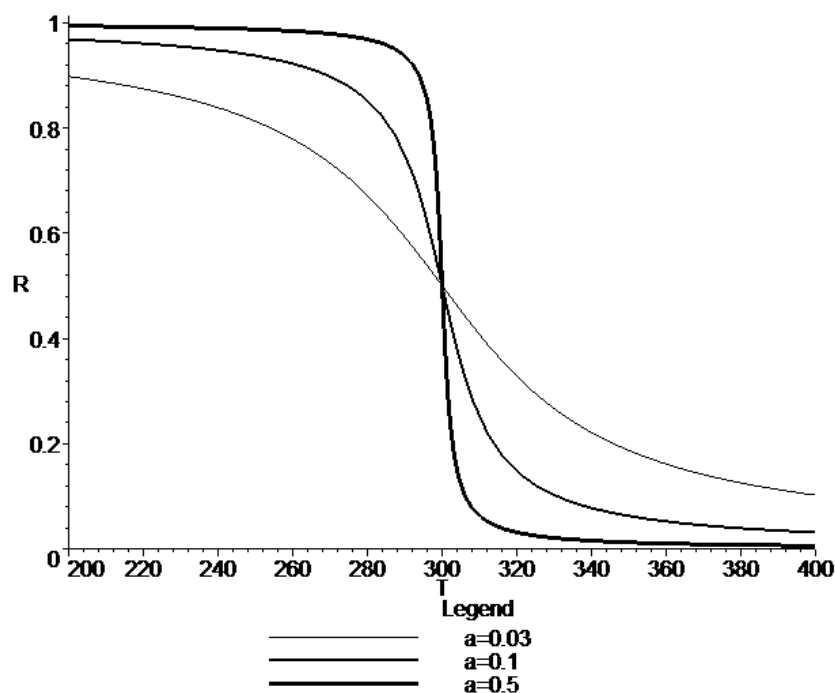


Рисунок 2.9 – Сигмоидное представление зависимости пожарной опасности от температуры помещения при средней температуре реализации нештатной ситуации $T_0=30$ К и различных коэффициентов эластичности a .

Однако полностью эта область не описывается полиномиальными аппроксимациями. Вследствие этого область допустимых значений $[0;1]$ функции (2.13) разбивается на две подобласти насыщения $[0; T_i - \sqrt{3}/a_i]$ и $[T_i + \sqrt{3}/a_i; \infty]$. Между ними находится область максимальной скорости изменения оценки – $[T_i - \sqrt{3}/a_i; T_i + \sqrt{3}/a_i]$. Параметр T_i определяет положение этих подобластей, а параметр эластичности a оценки риска – их ширины. При этом в середине отрезка зависимость оценки риска от температуры является линейной (рисунок 2.10).

Следовательно, сигмоидная функция (2.13) описывает все характерные особенности поведения рисков [146].

Выбор значения параметров сигмоидной функции определяется степенью тяжести последствий, возникающих при реализации аварийных пожароопасных ситуаций и пожаров.

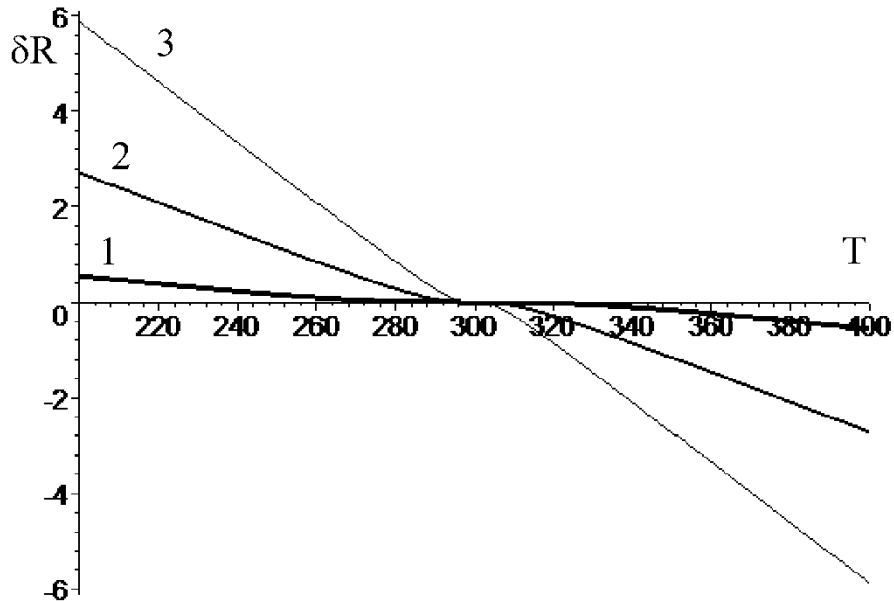


Рисунок 2.10 – График зависимости разности сигмоидной функции и ее линейной составляющей – $\delta R = R_i^S - R_i^L$ от температуры помещения при средней температуре реализации нештатной ситуации $T_0=300$ К и различных коэффициентов эластичности a . Кривые 1,2,3 соответствуют значениям $a = 0.03; 0.1; 0.2$

Близкие к единице значения параметра a необходимо выбирать при оценке риска ситуаций, приводящих к необратимым тяжелым последствиям, связанным, в частности, с разрушением оборудования или реализации режима факельного горения при закипании горючей среды.

Температура T_0 в этом случае совпадает с температурой реализации рассматриваемого физико-химического процесса. Этот факт обосновывается поведением скорости изменения оценки пожарной опасности от температуры оцениваемого помещения, определяемой производной

$$S_d = \frac{dR_i^S}{dT} = \frac{a}{\pi} \frac{1}{1+[a(T-T_0)]^2}. \quad (2.15)$$

График зависимости функции (2.15) от параметров, a и T приведен на рисунке 2.11, а зависимости от температуры при фиксированном значении коэффициента эластичности – на рисунке 2.12. Наглядно видно уменьшение скорости изменения оценки пожарной опасности в окрестности температуры реализации оцениваемого механизма реализации аварийной пожароопасной ситуации и расширение области температур помещения.

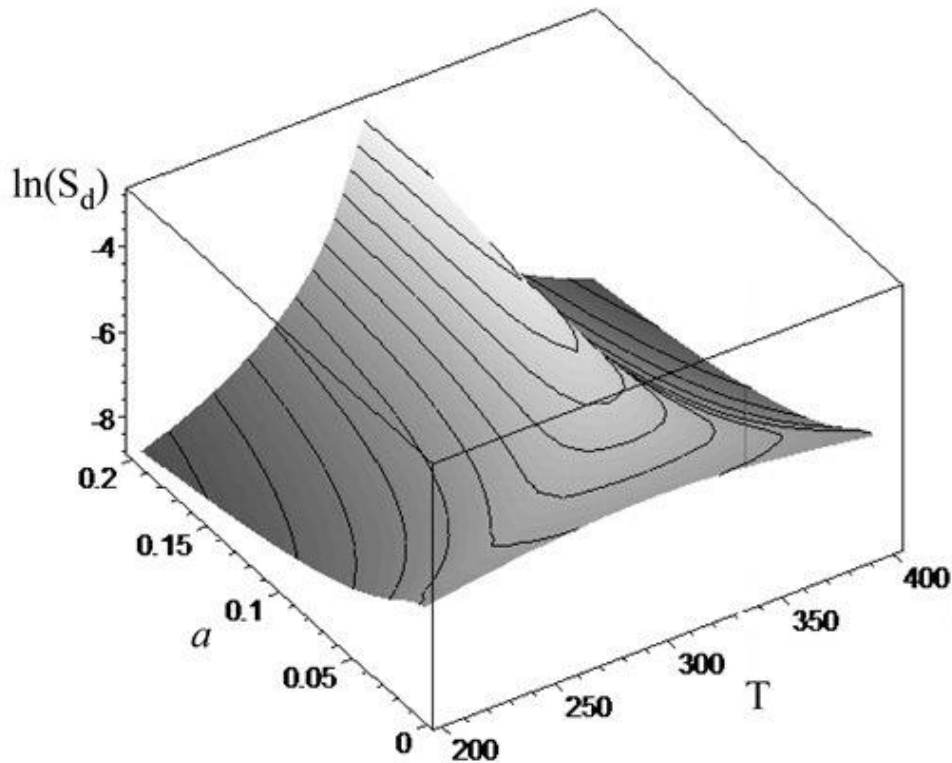


Рисунок 2.11 – График зависимости функции скорости пожарной опасности от коэффициента эластичности a и абсолютной при температуре оцениваемого помещения T для температуры реализации оцениваемого механизма реализации нештатной ситуации $T_0=300$ К. Масштаб по оси аппликат – логарифмический.

Линии постоянного уровня проведены с шагом $\Delta \ln(S_d) = 1$

В первом приближении, не учитывающем синергетический или антагонистический характер взаимодействия механизмов возникновения полей опасных факторов, опасность можно получить, суммируя опасности отдельных механизмов:

$$D_f = \sum_{i=1}^N C_i \left[\frac{\arctg[a_i \cdot (T - T_i)]}{\pi} + \frac{1}{2} \right]. \quad (2.16)$$

Здесь N – количество механизмов образования полей опасных факторов C_i – коэффициент тяжести последствий реализации соответствующего механизма, который должен расти с уменьшением ПДК продукта реакции p_i и уменьшаться с падением ее эффективности e_i . Таким образом, коэффициент C_i можно представить в виде

$$C_i = e_i / p_i. \quad (2.17)$$

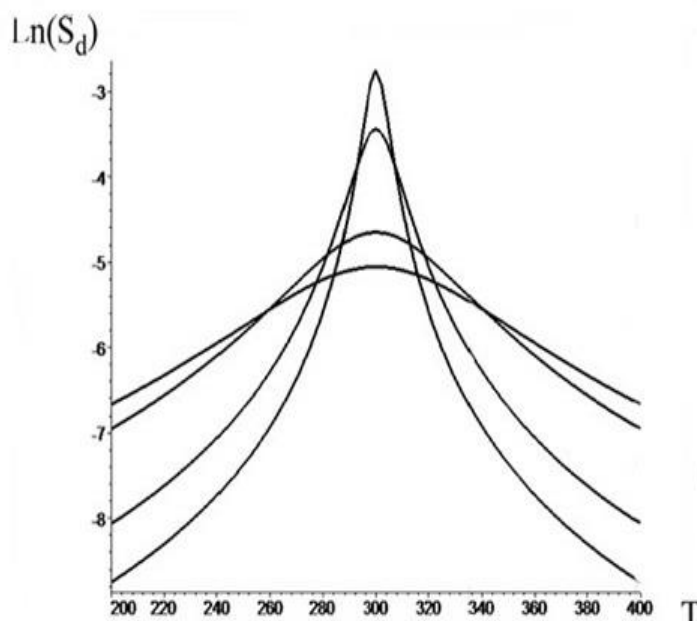


Рисунок 2.12 – График зависимости функции скорости пожарной опасности от абсолютной температуры оцениваемого помещения T для температуры реализации оцениваемого механизма реализации нештатной ситуации $T_0=300$ К при фиксированных значениях коэффициента эластичности α

Кривые на рисунке 2.12 сверху вниз в максимуме (при $T=T_0$) соответствуют значениям $\alpha= 0,02; 0,03; 0,1; 0,2$. Масштаб по оси аппликат – логарифмический.

Сформулируем полный набор параметров многокомпонентной горючей среды, определяющих температуру реализации отдельного парциального механизма образования поля опасного фактора пожара – T_i . Для этого необходимо выявить физико-химические характеристики веществ и их смесей, определяющих возможность и динамику процессов, предусмотренных методикой [141]. Полученные результаты приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Физико-химические характеристики пожароопасной ситуации

№	Явление	Физико-химические характеристики
1	Истечение газа из отверстия	Температура кипения, динамическая вязкость, плотность
2	Двухфазное истечение из отверстия;	Температура кипения, динамическая вязкость, плотность
3	Растекание жидкости при разрушении оборудования;	Динамическая вязкость, плотность
4	Выброс газа при разрушении оборудования;	Температура кипения, динамическая вязкость, плотность
5	Формирование зон загазованности;	Температура кипения, динамическая вязкость, плотность
6	Сгорание газопаровоздушной смеси в открытом пространстве;	Температура кипения, температура вспышки, температура самовоспламенения
7	Сгорание газопаровоздушной смеси в технологическом оборудовании или помещении;	Температура кипения, температура вспышки, температура самовоспламенения
8	Вскипание и выброс горячей жидкости при пожаре в резервуаре.	Температура кипения, динамическая вязкость, плотность

Для регрессионного перестановочно инвариантного определения всех указанных в таблице характеристик смесей всегда необходимы соответствующие параметры отдельных компонентов и их относительные концентрации. Однако столь ограниченная информация в большинстве случаев не позволяет достичь достаточной в практических приложениях точности описания. Поэтому для достижения необходимой точности чаще всего необходимо задание дополнительных характеристик компонентов, определяющих механизм сольватации [151].

Вследствие этого, поскольку набор компонентов горючей среде фиксирован, для каждого парциального риска N -компонентного гомогенного раствора температура T_i определяется $(k+1) \cdot N - 1$ параметрами: $N-1$ относительными концентрациями и $k \cdot N$ характеристиками отдельных компонентов. Здесь $k=2$ при учете сольватации и $k=1$ в противном случае.

В частности, бинарные смеси описываются пятью параметрами, а не бинарные – тремя. Чистые растворители ($k=1, N=1$) всегда описываются одной характеристикой вещества.

Выделение в регрессионном выражении аддитивного по компонентам слагаемого вида возможно следующим образом:

$$X_A = \sum_{i=1}^k \alpha_i (\psi_{1,i} \varphi_1 + \psi_{2,i} \varphi_2) = \sum_{i=1}^k \alpha_i [\psi_{1,i} (1 - \varphi) + \psi_{2,i} \varphi] \quad (2.18)$$

позволяет значительно оптимизировать алгоритм. Здесь X_A аддитивная часть исследуемого параметра, $(\psi_{1,i}, \psi_{2,i})$ – набор характеристик компонентов (φ_1, φ_2) – относительные доли. Здесь учтено, что для относительных долей бинарной смеси справедливо условие нормировки $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$. Оно физически полностью описывает исследуемую характеристику в отсутствие сольватации.

Однако, даже при значительном вкладе эффектов межмолекулярного взаимодействия различных компонентов во внутреннюю энергию огнеопасных сред выделение аддитивных слагаемых позволяет значительно оптимизировать базис регрессии неаддитивной поправки. При этом конкретный вид базиса регрессионного описания неаддитивных вкладов в физико-химические характеристики, представленные в таблице 2.3, определяется исследуемой характеристикой [152].

Так, неаддитивная часть плотности следующим образом выражается через разности плотностей компонентов $\Delta\rho$:

$$\Delta\rho_N = \left[\frac{\Delta\rho^2}{2} \exp(-0.35 \cdot \Delta\rho^2) - \frac{\Delta\rho^6}{3} \right] \cdot (1 - \varphi) \varphi. \quad (2.19)$$

Неаддитивная часть динамической вязкости имеет вид

$$\Delta\eta = c \varphi (1 - \varphi) [(x - 1) \varphi + 1]^\beta. \quad (2.20)$$

Неаддитивная поправка к температуре кипения, описывается гармоническим трехпараметрическим представлением вида:

$$\Delta T = \Delta T_e \cdot \sin \left[\frac{\pi}{2} \frac{1 - \exp(-\alpha n)}{1 - \exp(-\alpha)} + \sigma(n - n_e) \frac{\pi}{2} \frac{N}{N_1} \right], \quad (2.21)$$

где ΔT_e – величина экстремума функции $\Delta T(n)$. Здесь введены обозначения $N = n - n_e$ и $N_1 = 1 - n_e$ и $\sigma(n_e)$ – ступенчатая сигмоидная функция концентраций.

Возможно и альтернативное неинвариантное регрессионное описание физико-химических параметров, при котором регрессионный базис определяется не свойствами отдельных компонентов, а определяется для каждого состава.

В этом подходе объем необходимой информации быстро растет с увеличением числа исследуемых веществ.

Так, например, при описании зависимости физико-химических свойств полиномами относительной концентрации m -той степени для k горючей среды и n компонентной горючей среды необходимо задание $N = (m + 1) \cdot k \cdot n$ коэффициентов.

Столь быстрый рост объема необходимо информации ограничивает практическую применимость неинвариантного подхода, однако при исследовании небольшого числа веществ он может успешно быть реализован.

Именно такой подход использован в работах [153-159] для описания зависимости температуры вспышки двухкомпонентных горючих сред от объемной доли воды и смесей гексан – модификатор от объемной доли гексана $w(\%)$.

Для этих типов горючих сред зависимость температуры вспышки описывается кубическим полиномом:

$$t_{всп} = a + bw + cw^2 + dw^3, \quad (2.22)$$

коэффициенты которого приведены в таблицах 2.4 и 2.5.

Таблица 2.4 – Эмпирические коэффициенты полиномиального уравнения (2.22) и степень аппроксимации (R^2) для смесей вода – растворитель

Модификатор	a	b	c	d	R^2
Ацетонитрил	1×10^{-4}	-0,013	0,57	8,0	0,999
Диоксан	5×10^{-4}	-0,041	1,12	11,0	0,994
ИПС	1×10^{-4}	-0,009	0,55	14,0	0,993
ТГФ	0	0	0,10	-20,0	0,999
Этанол	3×10^{-4}	-0,033	1,14	13,0	0,996

Таблица 2.5 – Эмпирические коэффициенты полиномиального уравнения (2.22) и степень аппроксимации (R^2) для смесей гексан – растворитель

Модификатор	a	b	$-c$	d	R^2
Диоксан	-1×10^{-4}	0,024	1,51	11,0	0,999
ИПС	-2×10^{-4}	0,029	1,72	14,0	0,999
ТГФ	-7×10^{-6}	-0,003	0,24	-20,0	0,974
Хлороформ	-1×10^{-4}	0,025	1,93	32,8	0,999

Для части этих систем была выявлена немонотонная зависимость температуры вспышки от объемных долей, имеющая два экстремума.

Зависимости $t_{\text{ВСП}}$ для водно-органических смесей приведены на рисунке 2.13, а для двухкомпонентных по горючему веществу сред на основе гексана – на рисунке 2.14.

Выражение зависимости температуры вспышки через объемные доли (2.23) удобно в некоторых практических приложениях (например, в жидкостной хроматографии, жидкостно-жидкостной экстракции, однако требует фиксации исходной температуры смеси, что не всегда возможно практически.

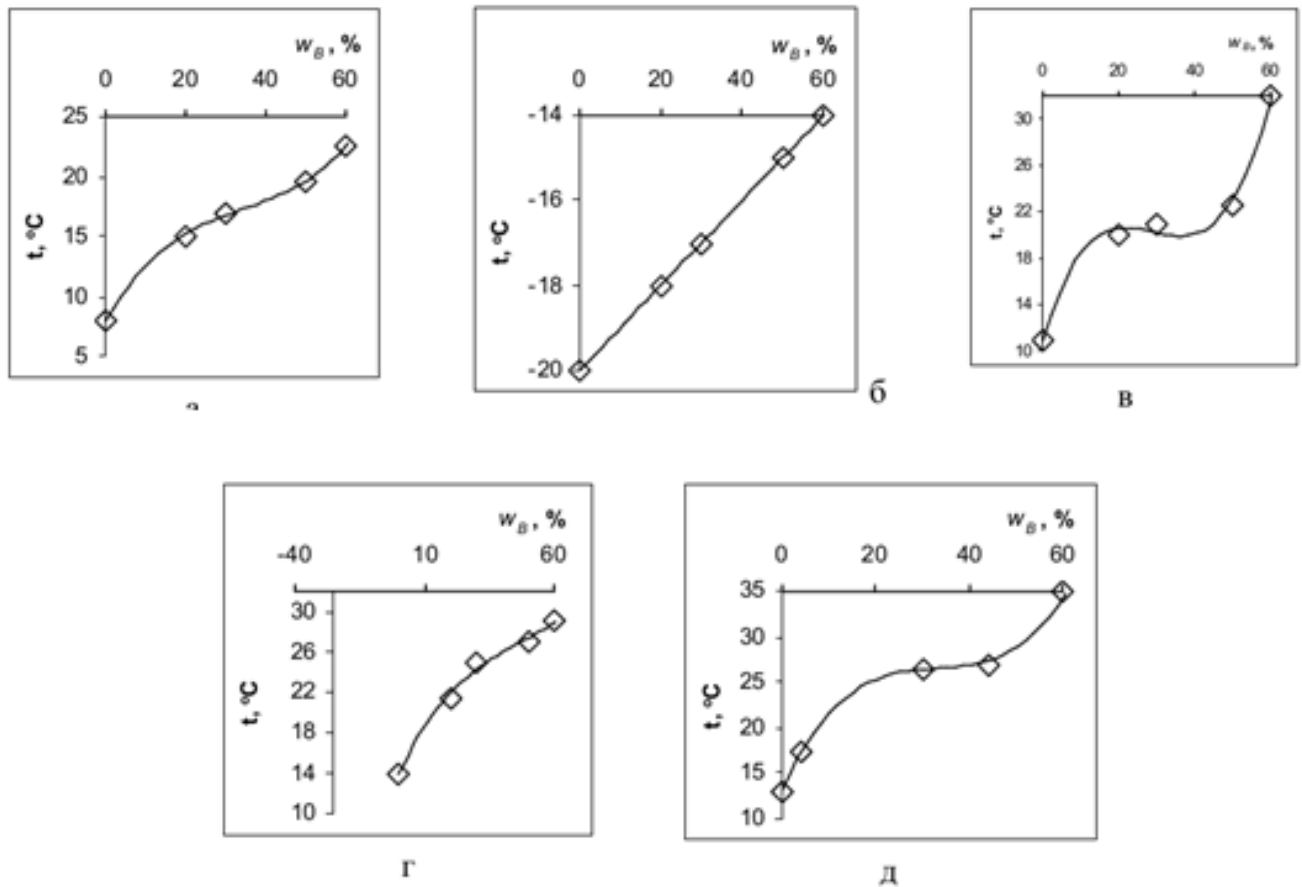


Рисунок 2.13 – Зависимость $t_{\text{всп}}$ от объемной доли воды в смеси с горючей средой: a - ацетонитрил; $б$ – ТГФ; $в$ – диоксан; $г$ – ИПС; $д$ – этанол

Избавиться от этого недостатка базиса регрессии позволяет учет зависимости плотности от температуры [160, 161]. Выразим объемные доли компонентов через мольные доли:

$$w = \frac{V_1}{V_1 + V_2} = \frac{\frac{v_1 \mu_1}{\rho_1}}{\frac{v_1 \mu_1}{\rho_1} + \frac{v_2 \mu_2}{\rho_2}} \quad (2.23)$$

и учтем связь количеств вещества v_1 и v_2 с мольной долей

$$v_2 = v_1 \left(\frac{1}{n} - 1 \right). \quad (2.24)$$

Здесь μ_1 , μ_2 и ρ_1 , ρ_2 – молярные массы и плотности компонентов.

Получим

$$w = \frac{\mu_1}{\mu_1 + \frac{\rho_1 \mu_2 (1-n)}{n \rho_2}} = \frac{1}{1 + \frac{\rho_1 \mu_2 (1-n)}{\rho_2 \mu_1 n}} \quad (2.25)$$

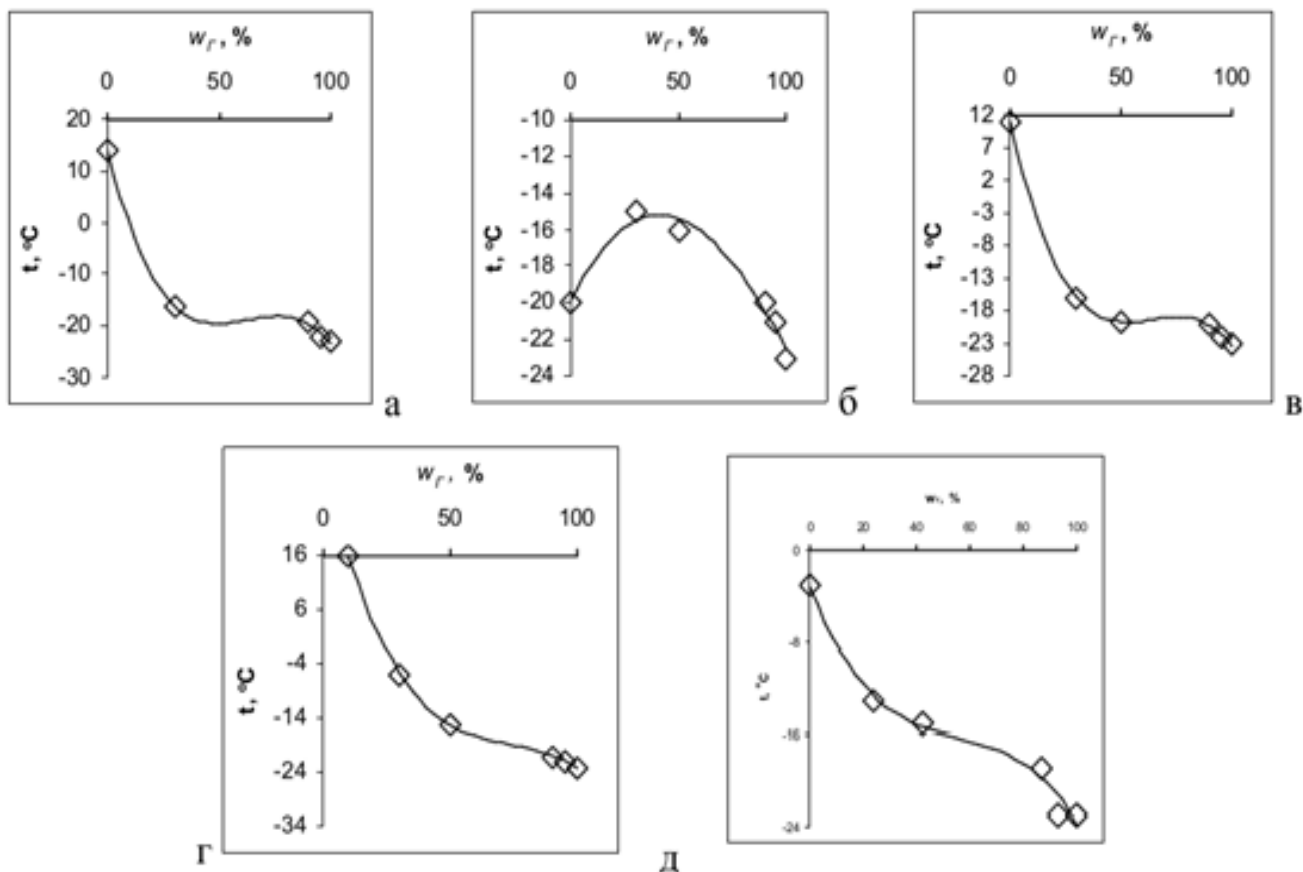


Рисунок 2.14 – Зависимость $t_{\text{всп}}$ от объемной доли гесана в смеси с : а – ИПС; б – ТГФ; в – диоксан; г - хлороформ; д - этилацетат

Выделим в явном виде зависимость плотности от температуры. Для этого подставим в выражение (2.25) уравнение Менделеева:

$$\rho_i(\delta T) = \frac{\rho_i(T_0)}{1 + \beta_i \cdot \delta T}, \quad (2.26)$$

где $i=1,2$, T_0 – фиксированная температура (например, соответствующая нормальным условиям), $\delta T = T - T_0$, β_i – коэффициент объемного расширения. В

результате получим следующее выражение

$$w = \frac{1}{1 + \frac{1 + \beta_2 \cdot \delta T}{1 + \beta_1 \cdot \delta T} \cdot \frac{\rho_1(T_0)}{\rho_2(T_0)} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \cdot \frac{(1-n)}{n}} \quad (2.27)$$

Раскладывая это выражение в ряд Маклорена с точностью до членов второго порядка по параметрам малости $\beta_i \cdot \delta T$ получим выражение для объемной доли в форме:

$$w = w_0 + \delta T \cdot w_0^2 \cdot (\beta_2 - \beta_1) + \delta T^2 \cdot w_0^2 \cdot (\beta_2 - \beta_1) \cdot [\beta_2 + w_0 \cdot (\beta_2 - \beta_1)], \quad (2.28)$$

$$w_0 = w(T_0) = \frac{1}{1 + \frac{\rho_1(T_0)}{\rho_2(T_0)} \cdot \frac{\mu_2}{\mu_1} \cdot \frac{(1-n)}{n}} \quad (2.29)$$

где

объемная доля при исходной температуре.

Таким образом, относительная погрешность пренебрежения эффектами теплового расширения при определении объемной доли определяется выражением

$$\delta = \delta T \cdot w_0 \cdot (\beta_2 - \beta_1). \quad (2.30)$$

Коэффициенты объемного расширения большинства органических горючих сред при нормальных условиях имеет порядок 10^{-3} K^{-1} и слабо зависит от температуры. Поэтому при изменении температуры органической огнеопасной среды на величину $\sim 101 \text{ K}$ погрешность δ составляет несколько процентов. Коэффициент объемного расширения воды сильно зависит от температуры, вследствие чего и точность приближения постоянной плотности различна при разных температурах. Однако в большинстве практических приложений при построении базиса регрессии можно пользоваться как мольными, так и объемными долями (в приближении постоянной плотности).

В дальнейшем при построении целевых функций использовали инвариантные базисы регрессии, выраженные через мольные доли, что полностью определяет полный набор параметров многокомпонентной горючей среды, описывающих температуру реализации механизма образования поля опасного фактора пожара.

Выводы по главе 2

Постановка задач управления и оптимизации техногенных систем требует количественного описания риска. Вероятностный метод количественного описания риска не отражает определяющей черты рискованной ситуации – соотношения тяжести последствий неблагоприятных исходов и противоречит нормативным документам, в которых именно тяжесть неблагоприятных последствий является определяющей характеристикой.

На практике (в том числе и законодательной) применяются оба способа описания риска – как чисто вероятностное, так и учитывающее возможные потери. Однако использование вероятностного описания обосновано только при фиксировании потерь и учете одного доминирующего слагаемого, соответствующего летальному исходу. Алгоритм учета ожидаемых потерь и правила решения в стохастических ситуациях формулируются теорией принятия решений и учета погрешностей признаков, решения в котором определяются значениями величины риска, совпадающего с потерями при реализации неблагоприятных ситуаций, однако точность этого метода определяется вероятностью ошибки классификации.

Подход к обеспечению пожарной безопасности систем, базировавшийся на концепции «абсолютной безопасности» неадекватен законам природы и экономики, поскольку не учитывает взаимодействие рисков разной природы, вследствие чего не обеспечивает минимизацию полного риска. Адекватной современному состоянию экономики развитых стран является концепцией «приемлемого» (допустимого) и пренебрежимого риска. При этом, конкретные значения границ зоны рисков определяются не техническими, а экономическими факторами.

Концепция границ риска позволяет сформулировать задачу оптимизации системы – интегральный риск, учитывающий все его виды и лежащий в диапазоне рисков, должен падать в результате предпринимаемых мер. Постановка и решение задачи оптимизации требует определения целевой функции.

Зависимость целевой функции пожарной опасности от параметров техносферы адекватно описывается сигмоидными функциями, учитывающими эффекты насыщения в пределах малых и больших рисков. Область значений параметра эластичности сигмоидной функции определяется необратимостью и тяжестью последствий реализации аварийной пожарной ситуации.

Пренебрегая синергетическим или антагонистическим взаимодействием механизмов возникновения полей опасных факторов, величину риска можно рассчитать, суммируя значения отдельных механизмов. Полный набор параметров многокомпонентной горючей среды, описывающих температуру реализации отдельного механизма образования поля опасного фактора пожара в инвариантном регрессионном базисе, определяется только числом компонентов и наличием механизма сольватации молекул с меньшей полярностью.

Показано, что при исследовании систем, включающих небольшое число компонентов возможно применение перестановочно неинвариантного базиса регрессии. Экспериментально установлено, что в этом базисе зависимость $t_{всп}$ двухкомпонентных по горючему веществу сред от относительной доли любого компонента описывается полиномом степени не выше кубической, вследствие чего она может иметь не более двух экстремумов.

При этом, в большинстве практических приложений при построении базиса регрессии можно пользоваться как мольными, так и объемными долями в приближении постоянной плотности.

Глава 3 Влияние параметров горючей среды на пожарную опасность

3.1 Влияние коэффициента динамической вязкости на пожарную опасность двухкомпонентной по горючему веществу среды

Известно, что модуль силы внутреннего трения описывается формулой Ньютона [162]:

$$F_V = \eta \left| \frac{dV}{dx} \right| S, \quad (3.1)$$

где x - направление оси перпендикулярно границе раздела слоев, S – площадь границы раздела, η – коэффициент динамической вязкости (размерность в системе СИ – Па×с).

Коэффициент вязкости (вязкость) определяется природой вещества, для большинства жидкостей он не зависит от градиента модуля скорости (ньютоновские жидкости) и зависит от температуры следующим образом:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \left[\frac{E}{k(T_0 + T)} \right]. \quad (3.2)$$

Данная зависимость хорошо изучена [162], можно отметить, что при этом для жидкостей при нагревании вязкость падает, а для газов растет.

Динамический коэффициент вязкости является одной из основных физико-химических величин, определяющей, в частности, пожарную опасность системы. Так, вязкость определяет величину числа Рейнольдса Re , определяющего возможность переход от ламинарного к турбулентному режиму потока, приводящего к уменьшению эффективности систем пожаротушения.

Кроме того, вязкость определяет и интенсивность капиллярного движения жидкостей через пористые преграды, приводящего к образованию полей опасных факторов пожаров. Вязкость однокомпонентных систем хорошо изучена [163].

В практике часто используются смешанные горючие среды, вязкость которых во многих случаях даже в первом приближении не является аддитивной функцией состава смеси. Зависимость вязкости многокомпонентных систем от их состава изучена недостаточно, что и определило необходимость ее определения.

Свободная от этих недостатков рациональная аппроксимация зависимости вязкости горючей среды, содержащая два эмпирических коэффициента, имеет вид:

$$\eta = \frac{\eta_1 + [\eta_2(1 + A + B) - \eta_1]\varphi}{1 + A\varphi + B\varphi^2} \quad (3.3)$$

где φ – объемная доля модификатора η_1 и η_2 – вязкости разбавителя и модификатора, A и B – эмпирические коэффициенты.

Значения вязкости отдельных компонентов и коэффициентов аппроксимации (3.3) для ряда бинарной горючей среды приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Коэффициенты аппроксимации выражения (3.3) и вязкости отдельных компонентов горючей среды при 25 °С

Система	η_1	η_2	A	B
Гексан – ацетон	0,299	0,30	19,53	0,11
Гексан – 1-пропанол (293 К)	0,307	2,23	-1,61	0,73
Гексан – ИПС	0,299	2,06	-1,68	0,75
Гексан – хлороформ	0,299	0,54	-1,07	-0,50
Гексан – этанол	0,299	1,08	-1,17	0,47
Хлороформ – метанол	0,542	0,55	-1,04	0,40
Вода – ацетон	0,894	0,30	-2,20	1,93
Вода – ацетонитрил (293 К)	1,005	0,35	-1,05	1,45
Вода – ацетонитрил	0,894	0,34	-1,16	1,60
Вода – метанол	0,894	0,55	-2,13	1,66
Вода – ТГФ (293 К)	1,005	0,49	-2,42	2,22
Вода – этанол	0,894	1,08	-2,42	2,32
Вода – ИПС	0,894	2,06	-1,72	2,02

Выражение (3.3) не отражает симметрии системы, находящейся в положении термодинамического равновесия. Равновесная система не изменяется при одновременной замене нумерации компонент и их концентраций. Поэтому регрессионные соотношения должны быть инвариантны относительно одновременной замены вектор свойств отдельных компонент $\psi_j \leftrightarrow \psi_i$ и их концентраций $\varphi_1 \leftrightarrow \varphi_2$.

Кроме того, использование несимметричного выражения (3.3) значительно увеличивает объем информации, необходимой для практического использования регрессионных соотношений в автоматизированных системах описания бинарной горючей среды. При этом класс таких функций весьма обширен и возникает задача определения алгоритма выбора наиболее экономичного описания сложных систем, что и необходимо для решения одной из поставленных в исследовании задачи.

Рассмотрим бинарные системы. Для них необходимой перестановочной симметрией обладают, в частности, произвольная функции аргумента вида

$$X = \sum_{i=1}^n \alpha_i (\psi_{1,i} \varphi_1 + \psi_{2,i} \varphi_2) = \sum_{i=1}^n \alpha_i [\psi_{1,i} (1 - \varphi) + \psi_{2,i} \varphi] \quad (3.4)$$

где n – размерность вектора свойств и учтено, что для объемных долей справедливо соотношение $\varphi_1 + \varphi_2 = 1$. Преобразования симметрии просто приводят к изменению нумерации слагаемых.

Применение функции от аргумента (3.4) к реальным системам требует формулировки алгоритма определения весов α_i и вида аппроксимационной функции. Для линейной функции аргумента (3.4) естественно выбрать нулевыми веса всех параметров системы, кроме исследуемого, и вес равный единице для исследуемого параметра. Математически этот алгоритм может быть записан через стандартный символ Кроникера $\delta_{i,j}$ следующим образом: $\alpha_i = \delta_{i,j}$, где j – номер исследуемого параметра в векторе свойств.

Тогда единственное ненулевое слагаемое в сумме (3.4) описывает аддитивную часть аппроксимационной функции, учет которой преследует три цели.

Во-первых, если эффектами взаимодействия молекул смеси можно пренебречь, аддитивное слагаемое с достаточной для практических применений точностью описывает изотермы свойств.

Во-вторых, даже если эффекты межмолекулярного взаимодействия вносят существенный вклад в энергию системы, и аддитивное слагаемое не является определяющим, его учет значительно сужает класс аппроксимационных функций.

Поскольку на границах интервала концентрации $[0;1]$ значения аддитивного слагаемого совпадают с параметрами компонент смеси, поправка на неаддитивность принимает на границах нулевое значение. Функция, обладающая этим свойством, имеет внутри интервала по меньшей мере один экстремум.

И, в-третьих, выделение поправки на неаддитивность позволяет определить вклад эффектов межмолекулярного взаимодействия в энергию системы. Кроме аргумента (3.4), нужной симметрией обладает и произведение

$$Y = \varphi_1 \varphi_2 = \varphi(1 - \varphi) \quad (3.5)$$

Здесь преобразования симметрии приводят к перемене мест сомножителей. Любая комбинация функций от аргументов (3.4) и (3.5) отражает симметрию системы, находящейся в положении термодинамического равновесия. Выбор функций от аргументов (3.4) или (3.5) определяется положением корней и экстремумов поправки на неаддитивность в зависимости параметров системы от соотношения компонент.

Так, в частности, произвольная функция $\psi(Y)$ в любом случае имеет только один экстремум при эквиобъемном составе смеси $\varphi = 1/2$, поскольку необходимое условие экстремума в этом случае приобретает вид:

$$\frac{d\psi(Y)}{d\varphi} = \psi'(Y)(1 - 2\varphi) = 0 \quad (3.6)$$

Поэтому, если исследуемое свойство имеет один экстремум на отрезке изменения компоненты смеси $[0;1]$, функция $\psi(Y)$ должна быть на нем монотонна. Сдвиг экстремума относительно середины отрезка $[0;1]$ и наличие корней может быть описано функцией (3.4). Так, например, в простейшем случае одного слагаемого и степенной зависимости от аргумента произведение функций (3.4) и (3.5) можно привести к виду

$$\psi_S = \alpha \varphi(1 - \varphi) [\psi_{1,i}(1 - \varphi) + \psi_{2,i}\varphi]^k = c \varphi(1 - \varphi) [(x - 1)\varphi + 1]^k, \quad (3.6.1)$$

где введены обозначения $c = \alpha/\psi_{1,i}$, $x = \psi_{2,i}/\psi_{1,i}$. Здесь, в отличие от аддитивного слагаемого, номер параметра асимметрии i может не совпадать с номером исследуемого параметра в векторе свойств.

Положения экстремумов функции (3.6) определяется уравнением

$$\begin{aligned} \frac{d}{d} \varphi(1-\varphi)[(x-1)\varphi+1]^k = \\ = (1-2\varphi)[1+\varphi(x-1)]^k + \frac{k(x-1)\varphi(1-\varphi)[1+\varphi(x-1)]^k}{1+\varphi(x-1)} = 0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

с решением

$$x = \frac{\varphi_{ext}^2(k+2) - \varphi_{ext}(k+3) + 1}{\varphi_{ext}[\varphi_{ext}(k+2) - k - 1]}. \quad (3.8)$$

Здесь φ_{ext} – положение экстремума функции (3.6).

Изменяя параметры x и k можно менять положение и число экстремумов, а изменяя значения веса c – их интенсивность. Графики зависимости функции (3.6) от объемной доли модификатора при различных значениях параметров x и k приведены на рисунках 3.1 и 3.2.

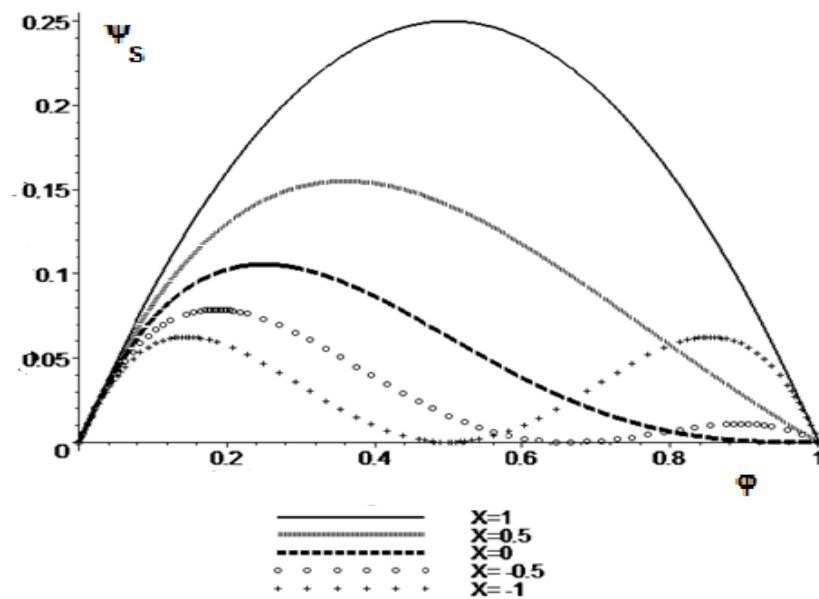


Рисунок 3.1 – Зависимость положительно определенной функции (3.6) от объемной доли компонента при четном значении параметра $k=2$

Из графиков видно, что при положительных значениях параметра x функция (3.6) имеет на отрезке $[0;1]$ один экстремум. При этом с ростом x положение экстремума функции вне зависимости от параметра k приближается эквиобъемному составу смеси.

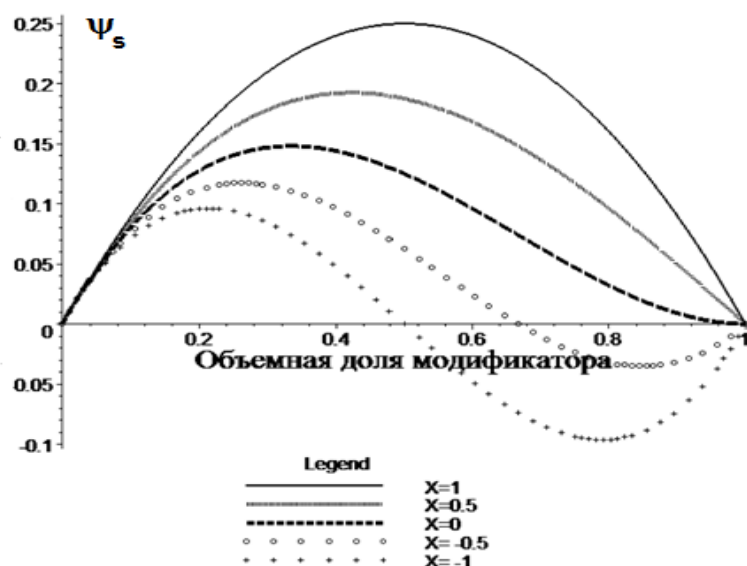


Рисунок 3.2 – Зависимость функции (3.6) от объемной доли компонента при нечетном значении параметра $k=1$

При отрицательных x вид зависимости $\psi_s(\varphi)$ определяется также и четностью параметра k : для четных k на отрезке $[0;1]$ имеется 3 экстремума, а для нечетных k – 2 экстремума и 1 корень.

Простейшие степенные функции термодинамически симметричных аргументов (3.4) и (3.5) позволяют описывать широкий класс зависимостей характеристик смесей от концентрации их компонентов.

При этом, как показывает анализ большого объема экспериментальных данных, для реальных бинарных систем число экстремумов не превышает 2 и, следовательно, имеет не более одного корня. Единственным ограничением на вид аппроксимируемой зависимости является равенство нулю функции в граничных точках отрезка $[0;1]$. Привести к этому виду функцию, описывающую произвольное свойство бинарной горючей среды позволяет выделение из нее аддитивного по концентрациям слагаемого.

Для вязкости это представление с учетом уравнения (3.6) принимает вид:

$$\eta = \eta_1(1 - \varphi) + \eta_2\varphi + c\varphi(1 - \varphi)[(x - 1)\varphi + 1]^k. \quad (3.9)$$

Кроме того, аппроксимация (3.9) удобна и в практических приложениях, поскольку знак и модуль коэффициента c непосредственно определяют вклад взаимодействия компонентов смеси в вязкость системы.

Для определения эмпирических параметров c и x аппроксимации (3.9) необходимо найти положение $\varphi_{\max}$ и величину $\Delta\eta_{\max}$ максимума функции

$$\Delta\eta = \eta - \eta_1(1 - \varphi) + \eta_2\varphi, \quad (3.10)$$

где η – экспериментальное значение вязкости горючей среды.

Примеры экспериментальных зависимостей неаддитивной поправки, полученные в ходе данного исследования для ряда бинарных горючих сред от концентрации компонентов приведены на рисунках 3.3 – 3.6.

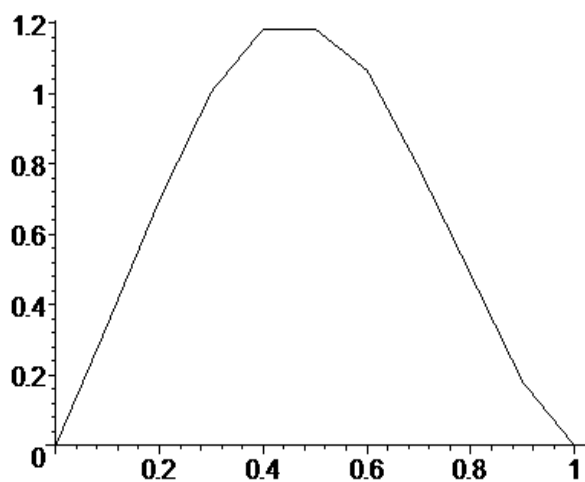


Рисунок 3.3 – Экспериментальная зависимость поправки $\Delta\eta$ от объемной доли ТГФ для системы вода – ТГФ

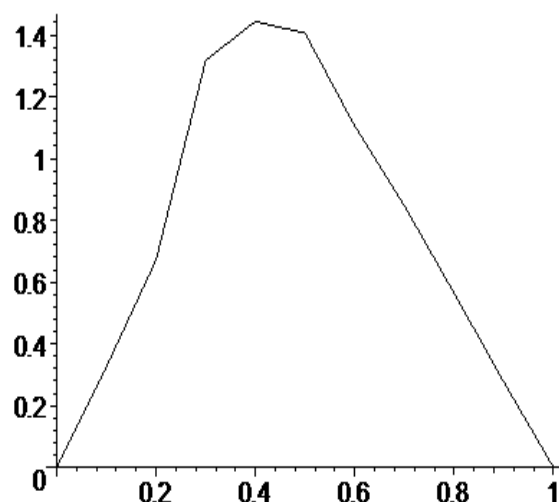


Рисунок 3.4 – Экспериментальная зависимость поправки $\Delta\eta$ от объемной доли ИПС для системы вода – ИПС

Подставляя значение $\varphi_{\max}$ в уравнение (3.9) получим значение параметра x . Коэффициент c при этом определяется соотношением

$$c = \frac{\Delta\eta_{\max}}{\varphi_{\max}(1 - \varphi_{\max})[(x - 1)\varphi_{\max} + 1]^k}. \quad (3.11)$$

Значения показателя степени k определяются количеством и положением экстремумов и корней функции (3.6).

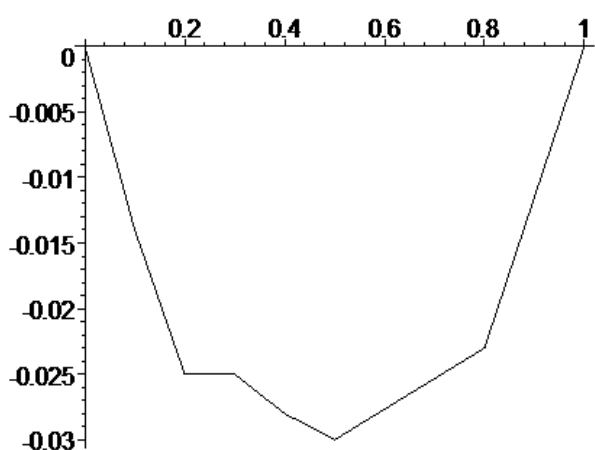


Рисунок 3.5 – Экспериментальная зависимость поправки $\Delta\eta$ от объемной доли ТГФ для системы гексан - ТГФ

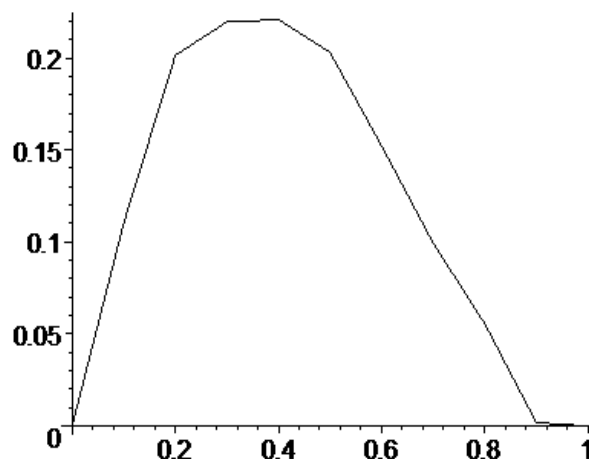


Рисунок 3.6 – Экспериментальная зависимость поправки $\Delta\eta$ от объемной доли для системы вода - ацетонитрил

Как свидетельствует анализ экспериментальных данных, приведенных в рисунках 3.3-3.6 функция $\Delta\eta$ всегда имеет один экстремум.

Результаты расчетов коэффициентов аппроксимации (3.9) вязкости практически наиболее интересных систем как непосредственно из экспериментальных данных оригинального исследования, так и по представлению (3.3), приведены в таблице 3.2.

Примеры аппроксимаций (3.3) и (3.9) для бинарных смесей горючих сред приведены на рисунках 3.7– 3.15.

На всех рисунках сплошная кривая – аппроксимация (3.3), точечная – инвариантная аппроксимация (3.9).

Таблица 3.2 – Коэффициенты инвариантной аппроксимации (3.9) вязкости исследованных бинарных горючих сред при 25 °С

Наименование	Модификатор	Аппроксимация (3.3)		Эксперимент	
		c	x	c	x
Вода	Ацетон	3,5626	0,9884		
	Ацетонитрил (20 °С)	1,569	0,8231		
	Ацетонитрил	1,600	0,8312	1,268	0,868
	Метанол	3,134	1,077	4,108	0,9346
	ТГФ (20 °С)	5,177	0,9956	5,190	0,9736
	Этанол	5,623	1,0302		
	ИПС	4,833	1,0225	7,526	0,8953
Гексан	Ацетон	0,0602	0,3638		
	1-Пропанол (20 °С)	-1,669	1,068		
	ИПС	-1,3911	1,1543		
	Хлороформ	-0,02856	1,2906		
	Этанол	-0,4729	0,9584		
	ТГФ			-0,120	1,000
Хлороформ	Метанол	0,2080	1,2019		

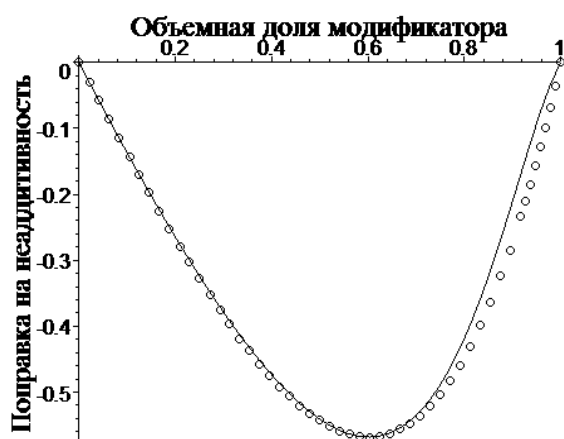


Рисунок 3.6 – Система гексан – ИПС

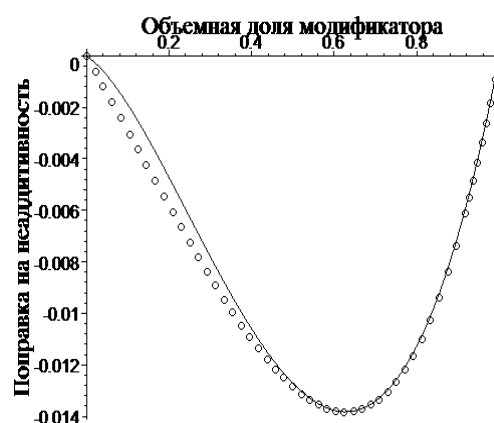


Рисунок 3.7 – Система гексан – хлороформ

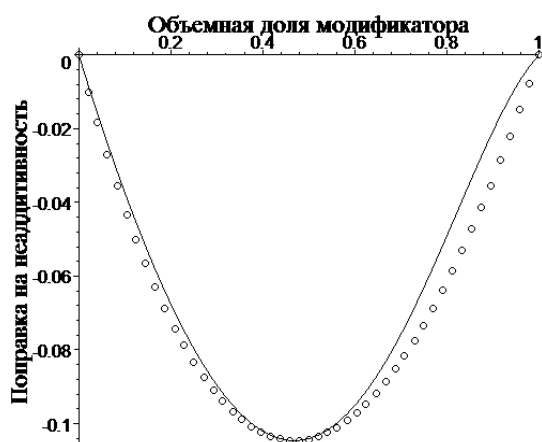


Рисунок 3.8 – Система гексан – этанол

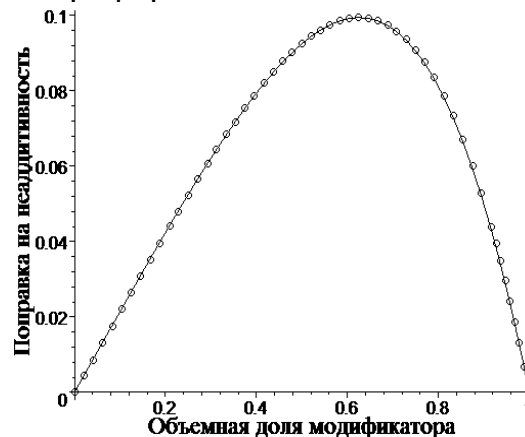


Рисунок 3.9 – Система хлороформ – метанол

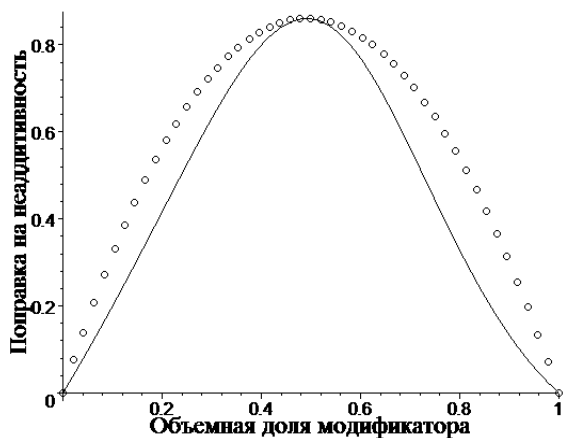


Рисунок 3.10 – Система вода – ацетон

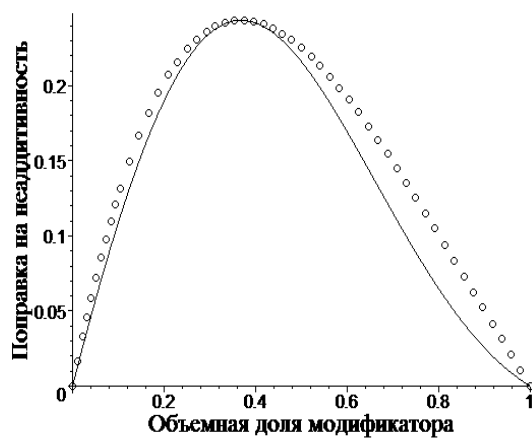


Рисунок 3.11 – Система вода – ацетонитрил, 20 °С

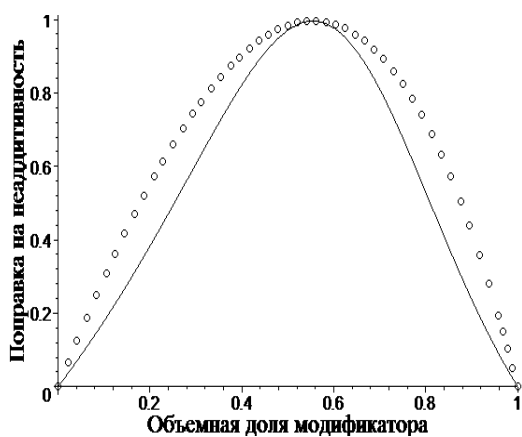


Рисунок 3.12 – Система вода – метанол

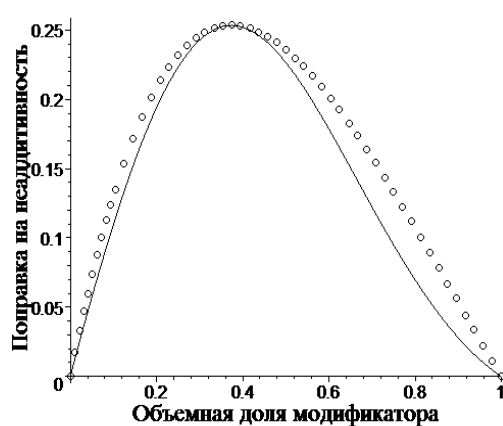


Рисунок 3.13 – Система вода – Ацетонитрил

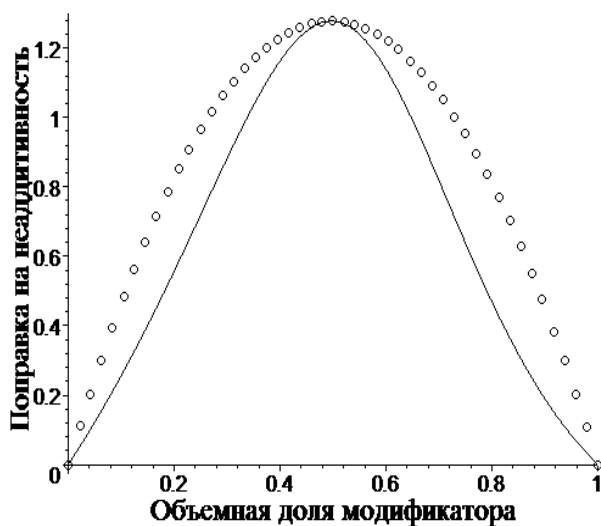


Рисунок 3.14 – Система вода – ТГФ, 20 °С

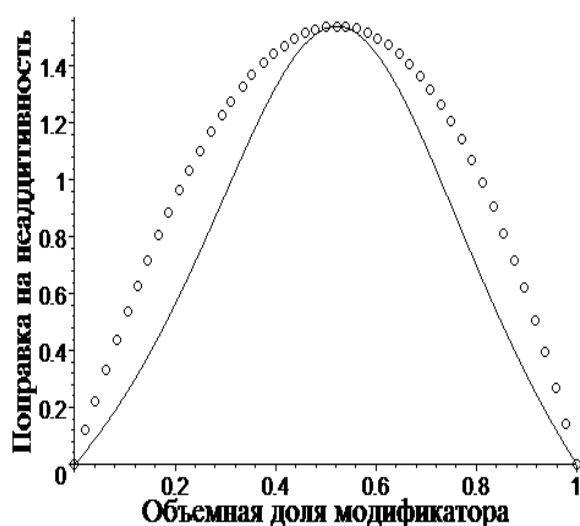


Рисунок 3.15 – Система вода – этанол

3.2. Влияние поверхностного натяжения на пожарную опасность двухкомпонентной по горючему веществу среды

Кроме вязкости интенсивность потоков горючих сред через пористые среды и, следовательно, образование полей опасностей пожара, в значительной мере определяется поверхностным натяжением жидкостей [164-166]. Это явление, в частности, определяет капиллярные процессы, полностью определяющие динамику систем при дроблении жидкости в газе (или газа в жидкости) образуются капли (пузырьки) практически сферической формы. Свойства систем, содержащих большое количество капель или пузырьков (эмульсии, жидкие аэрозоли, пены), и условия их формирования во многом определяются поверхностным натяжением [167].

Количественно эти явления описываются коэффициентом поверхностного натяжения (часто – поверхностное натяжение) σ , определяемым работой обратимого образования единицы площади поверхности раздела сред при условии, что температура, объём системы и химические потенциалы всех компонентов в обеих фазах остаются постоянными. Поверхностное натяжение позволяет определить параметр среды (так называемую капиллярную константу):

$$r_0 \leq \sqrt{\frac{2\sigma}{(\rho_1 - \rho_2)g}} \quad (3.12)$$

ограничивающую область доминирования капиллярных процессов.

Экспериментальные методы определения поверхностного натяжения делятся на статические (основанные на измерении параметров поверхности, находящейся в равновесии) и динамические (основанные на измерении параметров установившихся процессов). Стандартизованные экспериментальные методы основаны, как правило, на динамических методах (например, ГОСТ Р 50003-92). В данной работе использован динамический метод.

Поскольку на практике часто используются многокомпонентные системы, актуальной является рассматриваемая в данной диссертации задача определения зависимости поверхностного натяжения от состава смеси. Предложена кубическая

по объемной доле модификатора аппроксимация коэффициента поверхностного натяжения горючей среды

$$\sigma_{12} = \sigma_1(1 + B\varphi) + (C\sigma_2 - B\sigma_1 - \sigma_1)\varphi^2 + \sigma_2(1 - C)\varphi^3. \quad (3.13)$$

где B , C – эмпирические коэффициенты. Аппроксимация (3.13) адекватно описывает экспериментальные зависимости как для самых различных бинарных смесей горючих сред с коэффициентом корреляции R не хуже 0.893. При этом, однако, выражение (3.13) не отражает симметрии системы, находящейся в положении термодинамического равновесия.

Необходимой симметрией будет обладать аддитивное по компонентам выражение:

$$\sigma_{12} = \sigma_1\varphi_1 + \sigma_2\varphi_2 = \sigma_1(1 - \varphi) + \sigma_2\varphi. \quad (3.14)$$

Для некоторых свойств двухкомпонентных по горючему веществу сред (в частности, плотности, диэлектрической проницаемости) аддитивная регрессия (3.14) позволяет описать системы с достаточной для многих практических приложений точностью. Относительные поправки на неаддитивность для этих свойств редко превышают 1%. В противоположность этому, значительный разброс значений коэффициента поверхностного натяжения для используемых в лабораторной практике горючих сред приводит к значительным в некоторых случаях превышающим 60% отклонениям от зависимости (3.14) [169]. Симметричную по свойствам и составу смеси поправку на неаддитивность можно представить в следующем виде:

$$\Delta\sigma = D_0(X_1\varphi_1 + X_2\varphi_2)\varphi_1\varphi_2 = D[(x(1 - \varphi) + \varphi)](1 - \varphi)\varphi \quad (3.15)$$

При $x=1$ поправка $\Delta\sigma$ симметрична относительно середины интервала и имеет экстремум при равных долях растворителя и модификатора. С другой стороны, $\Delta\sigma$ может быть определена и из уравнений (1) и (2) в виде

$$\Delta\sigma = \sigma_1(1 + B\varphi) + (C\sigma_2 - B\sigma_1 - \sigma_1)\varphi^2 + \sigma_2(1 - C)\varphi^3 - \sigma_1(1 - \varphi) + \sigma_2\varphi. \quad (3.16)$$

Сравнение выражений (3.15) и (3.16) позволяет определить параметры инвариантной аппроксимации. Алгоритм определения параметров зависит от положения корня уравнения $\Delta\sigma=0$. Если корень уравнения лежит вне интервала

$[0;1]$, функция $\Delta\sigma(\varphi)$ имеет на указанном интервале один экстремум, положение которого определяется уравнением

$$\frac{d}{d\varphi}[(x(1-\varphi)+\varphi)](1-\varphi)\varphi = 0 \quad (3.17)$$

с решением

$$\varphi_{ext} = \frac{2x-1 \pm \sqrt{x^2-x+1}}{3(x-1)}. \quad (3.18)$$

Знак перед радикалом определяется условием $0 \leq \varphi_{ext} \leq 1$. Совмещая положение экстремума (3.18) с положением максимума функции (3.16) вычислим из полученного уравнения параметр асимметрии x в виде:

$$x = \frac{3\varphi_{ext}^2 - 4\varphi_{ext} + 1}{\varphi_{ext}(3\varphi_{ext} - 2)} \quad (3.19).$$

Примеры результатов применения изложенного алгоритма к ряду бинарных систем отображены на рисунках 3.16 – 3.21. На рисунках сплошной линией отображены результаты инвариантной аппроксимации (3.16); кружками – аппроксимации (3.13).

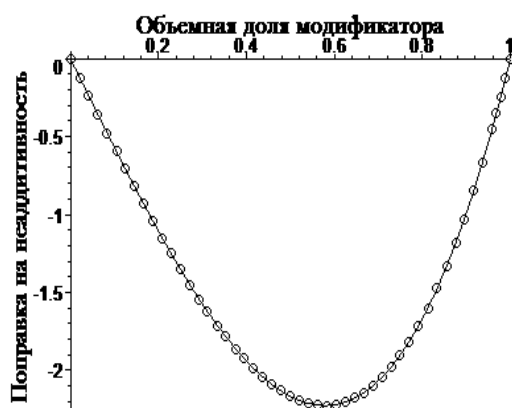


Рисунок 3.16 – Гексан – ацетон



Рисунок 3.17 – Гексан – ИПС



Рисунок 3.18 – Гексан – этилацетат

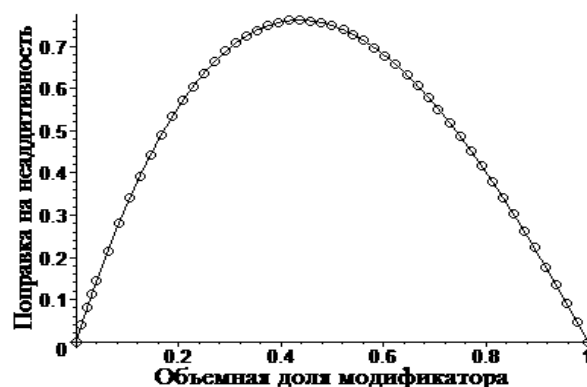


Рисунок 3.19 – ЧХУ - диоксан, 20 °С

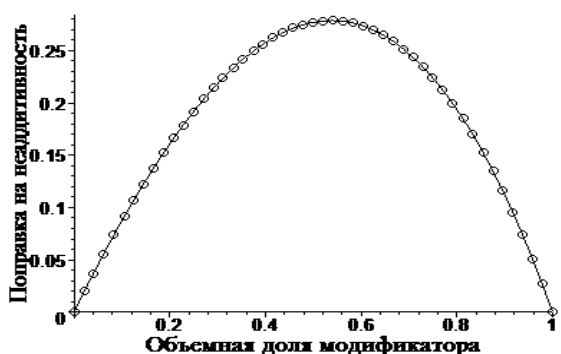


Рисунок 3.20 – ЧХУ – толуол, 20 °С



Рисунок 3.21 – Вода – ацетонитрил

В случае когда корень φ_0 уравнения $\Delta\sigma=0$ лежит внутри интервала $[0;1]$, параметр асимметрии x принимает отрицательные значения и функция $\Delta\sigma(\varphi)$ имеет на указанном интервале два экстремума.

Значения параметра x определяются из условия равенства корней выражений (3.15) и (3.16). Решение этого уравнения имеет вид

$$x = \frac{\varphi_0}{1 - \varphi_0}. \quad (3.20)$$

При этом в любом случае значения параметра φ_0 определяются равенством максимум функций (3.15) и (3.16).

Некоторые результаты применения данного алгоритма к ряду систем отражены на рисунках 3.22 – 3.25.

Изложенные выше алгоритмы определения параметров уравнения (3.14) требуют знания только положений корней или максимумов поправки на неаддитивность и значений функции $\Delta\sigma$ в точке максимума.

Поэтому они не требуют промежуточной кубической аппроксимации (3.13) и могут опираться непосредственно на экспериментальные данные.

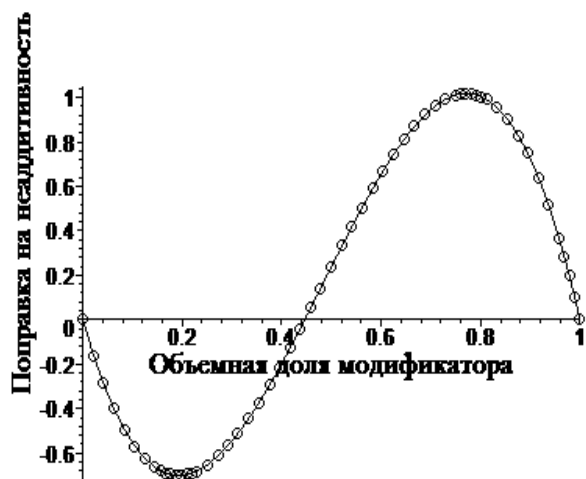


Рисунок 3.22. – Гексан – хлороформ

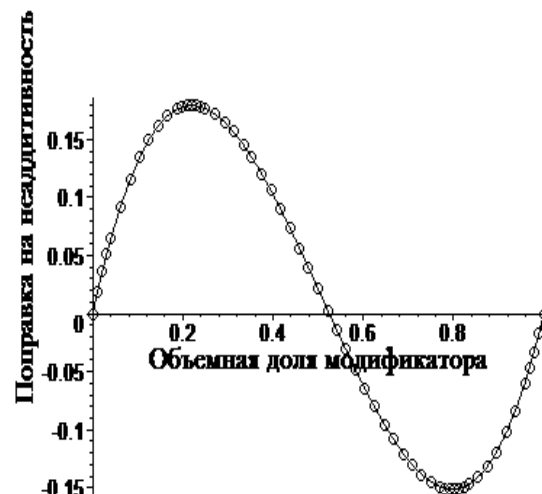


Рисунок 3.23 – Бензол – ацетон

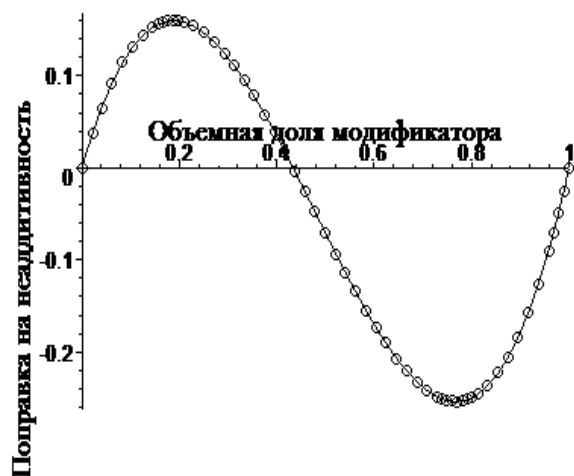


Рисунок 3.24 – ЧХУ – этилацетат

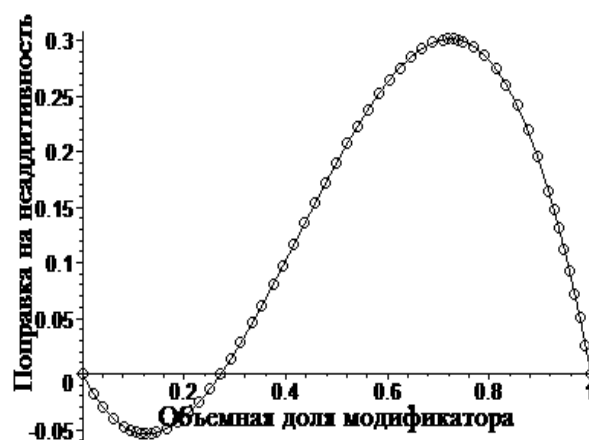


Рисунок 3.25 – ЧХУ – бензол

Результаты экспериментов отображены на рисунках 3.26– 3.31, а расчетов – на рисунках 3.32-3.37 и жирным курсивом в таблице 3.3.

Возможен и альтернативный подход к определению параметров аппроксимации (3.13), основанный на непосредственном сравнении коэффициентов кубических по концентрации полиномов (3.13) и (3.15). После приведения подобных соответствующее уравнение принимает вид:

$$(B\sigma_1 + \sigma_1 - \sigma_2)\varphi + (C\sigma_2 - B\sigma_1 - \sigma_1)\varphi^2 + \sigma_2(1-C)\varphi^3 = D\varphi[1 + \varphi(x-2) + \varphi^2(1-x)], \quad (3.21)$$

что приводит к системе уравнений

$$\begin{cases} (B+1)\sigma_1 - \sigma_2 = D \\ C\sigma_2 - (B+1)\sigma_1 = D(x-2) \\ \sigma_2(1-C) = D(1-x) \end{cases} \quad (3.22)$$

Таблица 3.3 – Значения весов D и коэффициента асимметрии x для исследуемых горючих сред

Наименование системы		x	D	x	D
Гексан	ацетон	2,024	-5,734	0,823	-5,801
	диэтиловый эфир	0,0537	-3,012	1,795	-3,021
	ИПС	0,689	-8,507	0,623	-8,477
	хлороформ	-1,240	-7,923	-0,997	-7,887
	этанол	1,570	-4,368	-	-
	этилацетат	0,3475	-8,424	-	-
Циклогексан	3-пентанол	0,9343	-2,350	-	-
	хлорбензол	2,994	-2,234	-	-
бензол	ацетон	-0,9059	1,800	-	-
CCl ₄ (ЧХУ)	диоксан	0,5792	3,7939	-	-
	этилацетат	-1,3058	1,8476	-	-
	бензол	-2,668	-0,9104	-	-
	толуол	1,3656	0,9368	-	-
Метанол	ацетон	0,3180	5,3753	-	-
	ацетонитрил	-5,6532	2,680	-	-
Вода	ацетонитрил	-0,0387	-164,63	0,0977	-150,28
	2-пропанол	-0,1055	-223,65	-0,0201	-216,29
	метанол	0,0821	-111,46	0,375	-96,06
	этанол	0,04931	-163,88	-0,0201	-169,61

Поскольку детерминант системы (3.22) равен нулю, она имеет единственное решение:

$$\begin{aligned} x &= \frac{(B+1)\sigma_1 + \sigma_2(C-2)}{\sigma_2(C-1) + B(\sigma_1+1)} \\ D &= (B+1)\sigma_1 - \sigma_2 \end{aligned} \quad (3.23)$$

Значения весов D и коэффициента асимметрии x для ряда исследуемых горючих сред приведены в таблице 3.3.

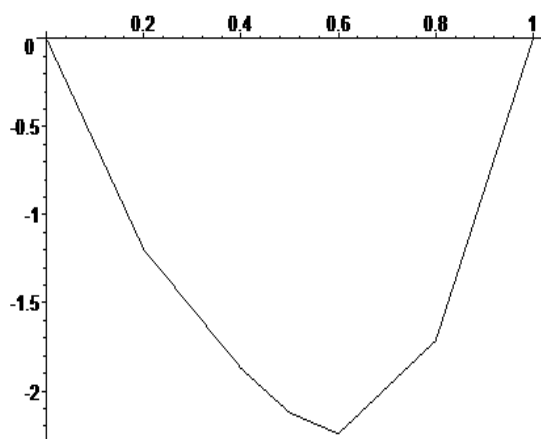


Рисунок 3.26 – Гексан – ацетон

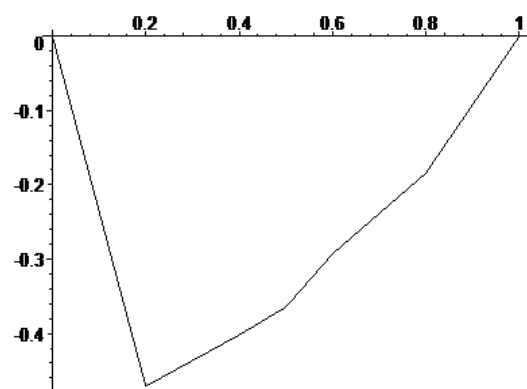


Рисунок 3.27 – Гексан – диэтиловый эфир

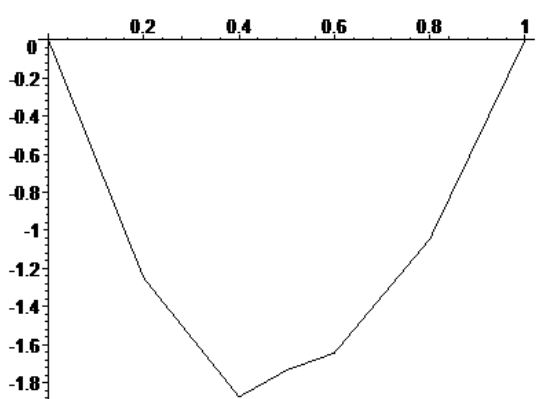


Рисунок 3.28 – Гексан – ИПС

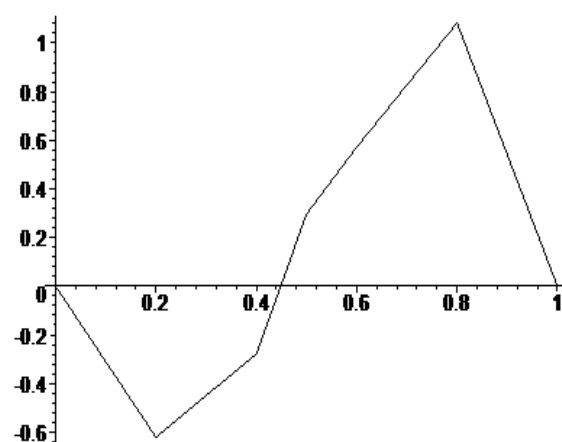


Рисунок 3.29 – Гексан –хлороформ

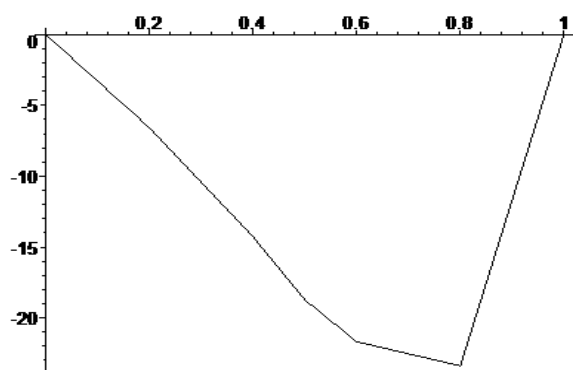


Рисунок 3.30 – Вода – ацетонитрил

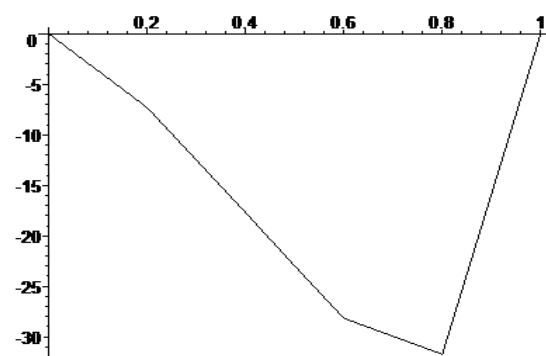


Рисунок 3.31 – Вода – ИПС

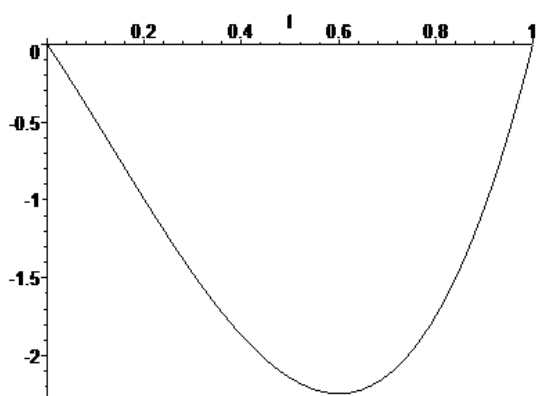


Рисунок 3.32 – Гексан – ацетон

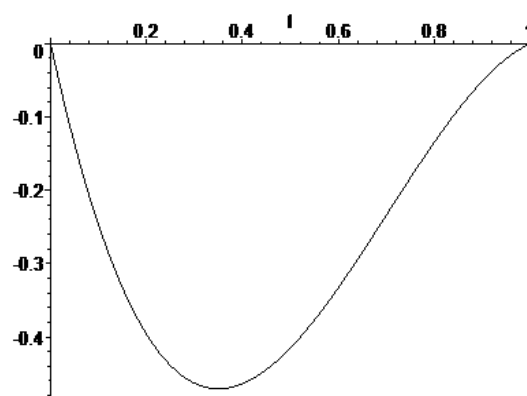


Рисунок 3.33 – Гексан – диэтиловый эфир

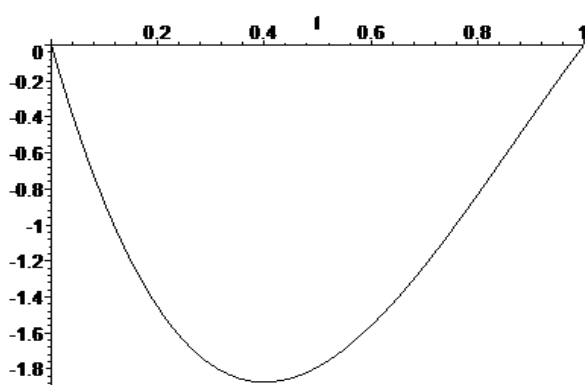


Рисунок 3.34 – Гексан – ИПС

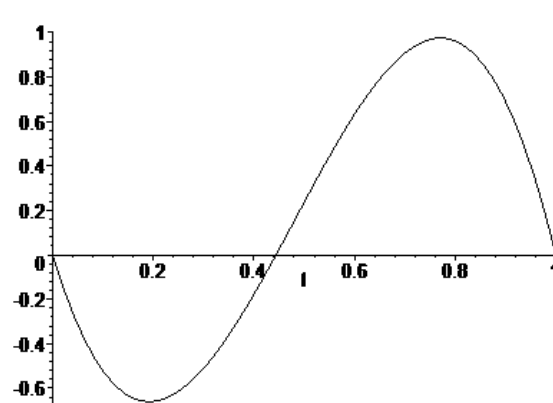


Рисунок 3.35 – Гексан – хлороформ

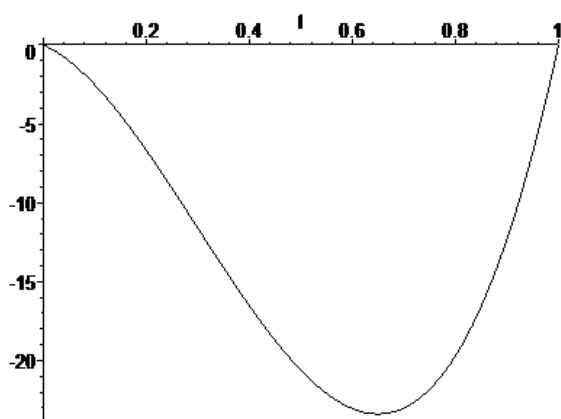


Рисунок 3.36 – Вода – ацетонитрил

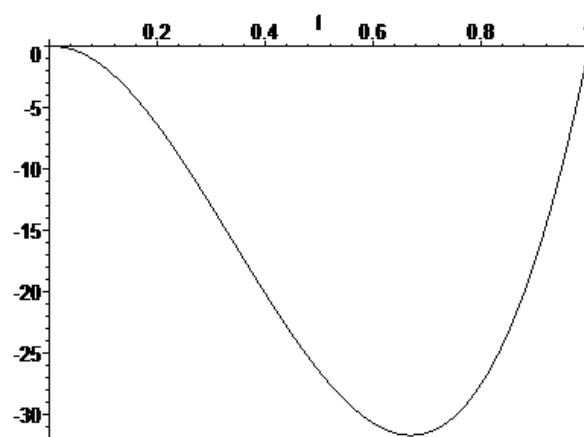


Рисунок 3.37 – Вода – ИПС

Можно сделать вывод, что только для исследуемых горючих сред, содержащих воду, относительный вклад аддитивной аппроксимации превышает 10^{-2} .

В этом случае для большинства модификаторов вес неаддитивной поправки с относительной ошибкой меньшей 6,7% описывается формулой:

$$D = 0,07 \cdot \Delta\sigma^2, \quad (3.24)$$

а коэффициент X_1 уравнения (3.15) для воды принимает значение равное 1, а для модификаторов X_i совпадает со значениями соответствующего параметра асимметрии.

Рассмотрим взаимосвязь поверхностного натяжения, температуры кипения и температуры вспышки некоторых многокомпонентных по горючему веществу сред (растворителей). За редким исключением это легковоспламеняющиеся и весьма токсичные жидкости. С повышенной пожарной опасностью и химической вредностью горючей среды производители разных материалов вынуждены мириться из-за хорошей растворимости в них органических и высокомолекулярных веществ, которые входят в состав.

Существует проблема в разных отраслях промышленности, где используются органическая горючая среда, связанная с отсутствием простых и удобных критериев оценки пожарной опасности.

Поверхностное натяжение горючей среды ПАВ играет важную роль в пенообразовании, в смачиваемости поверхности, что является предметом прикладных исследований в области ПБ. Между величинами поверхностного натяжения и составом смешанной горючей среды, между температурой кипения и составом, температурой вспышки и составом, а значит, и между этими физическими свойствами жидких смесей можно ожидать определенных взаимосвязей, экспериментальное изучение которых позволит оценить риски пожарной опасности при реализации внештатных ситуаций в лакокрасочных производствах, на этапах отделочных строительных работ.

В таблице 3.4 приведен состав исследованных горючей среды, а в таблице 3.5 результаты экспериментальных измерений поверхностного натяжения, $t_{\text{кип}}$ и $t_{\text{всп}}$. Между поверхностным натяжением и $t_{\text{всп}}$ смешанных смесей установлена значимая линейная корреляция, коэффициент парной корреляции $R > 0,80$ (рисунок 3.38), т.е. наблюдается тренд: чем выше поверхностное натяжение, тем выше температура

вспышки. Между температурой кипения и температурой вспышки, между поверхностным натяжением и температурой вспышки смешанной горючей среды значимых корреляций в данной выборке не наблюдали, можно говорить лишь о тенденции: чем больше поверхностное натяжение, тем выше $t_{\text{кип}}$.

Таблица 3.4 – Химический состав некоторых многокомпонентных по горючему веществу промышленных сред

Наименование	Массовая доля компонента						
	толуол	бутилацетат	этилацетат	бутанол	этанол	ацетон	ксилол
Растворитель 645	0,5	0,18	0,12	0,1	0,1	-	-
Растворитель Р-4	0,62	0,12	-	-	-	0,26	-
Растворитель Р-10	-	-	-	-	-	0,15	0,85
Растворитель РС-1	0,6	0,3	-	-	-	-	0,1
Разбавитель РДВ	0,5	0,18	0,09	0,1	0,1	0,03	-
Разжижитель Р-5	-	0,30	-	-	-	0,30	0,4

Таблица 3.5 – Температура кипения и вспышки, поверхностное натяжение некоторых многокомпонентных по горючему веществу промышленных сред при 20 °С

Наименование	$t_{\text{кип}}$, °С	$t_{\text{всп}}$, °С	σ , мН/м
Растворитель 645	94	7	26,4
Растворитель Р-4	103	4	25,2
Растворитель Р-10	142	2	27,2
Растворитель РС-1	119	14,5	30
Разбавитель РДВ	96	6	28
Разжижитель Р-5	110	2	25,6

Вместе с тем, для однокомпонентной горючей среды существует значимая корреляция как температуры вспышки от поверхностного натяжения ($R=0,75$), так и между температурой кипения и вспышки ($R=0,87$), (таблица 3.6, рисунок 3.39).

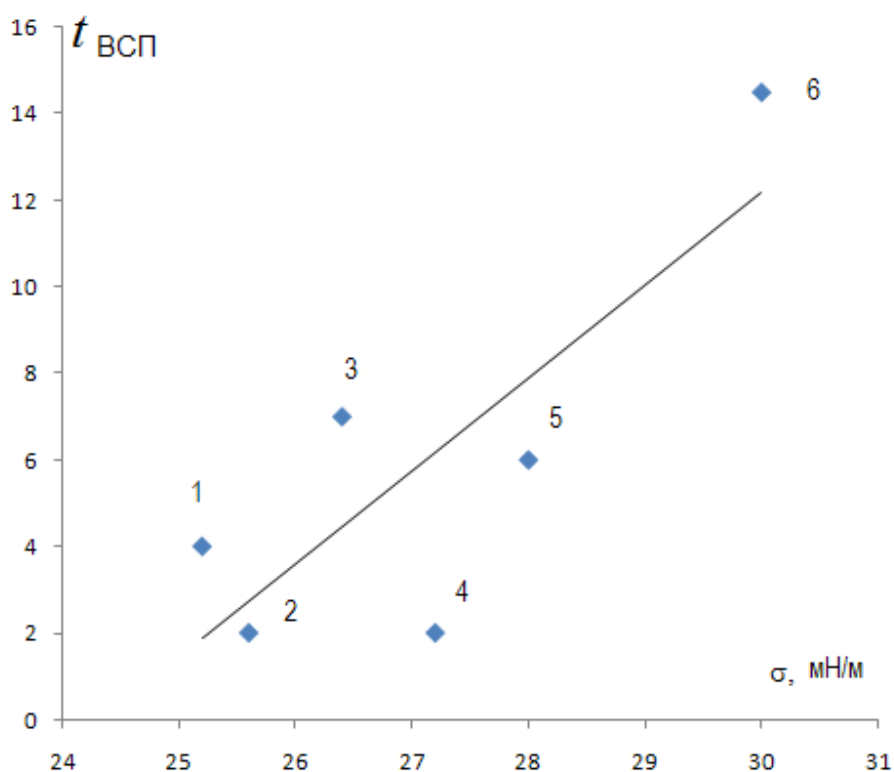


Рисунок 3.38 – Зависимость поверхностного натяжения (σ) от температуры вспышки в открытом тигле: 1) растворитель Р-4; 2) разжижитель Р-5; 3) растворитель 645; 4) растворитель Р-10; 5) разбавитель РДВ; 6) растворитель РС-1

Это говорит о том, что рассматриваемые параметры для смешанной горючей среды неаддитивно изменяются в зависимости от состава, а на границе раздела фаз жидкость – воздух может наблюдаться градиент концентраций, т.е. более ПАВ будут концентрироваться на межфазной границе. Исходя из экспериментальных данных можно сделать вывод, что $t_{\text{всп}}$ лимитируется прежде всего наличием и концентрацией в горючей среде наиболее пожароопасного компонента, например, ацетона, именно его присутствие горючей среде существенно снижает $t_{\text{всп}}$.

Таким образом, наличие эффектов сольватации и химических взаимодействий, приводящих к нарушению локальной гомогенности многокомпонентной горючей среды, обуславливает отсутствие четких линейных или нелинейных зависимостей между величинами поверхностного натяжения, температурой кипения и температурой вспышки многокомпонентных горючих сред.

Таблица 3.6 – Свойства индивидуальных компонентов горючей среды

Наименование	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{всп}}, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{мН/м (20 } ^\circ\text{C)}$
ацетон	-9	56,5	23,7
бутанол	41	117	24,6
бутилацетат	29	126,5	25,2
орто-ксилол	46	144	30,0
толуол	7	110	28,5
этанол	16	78,5	22,8
этилацетат	-3	77	23,8

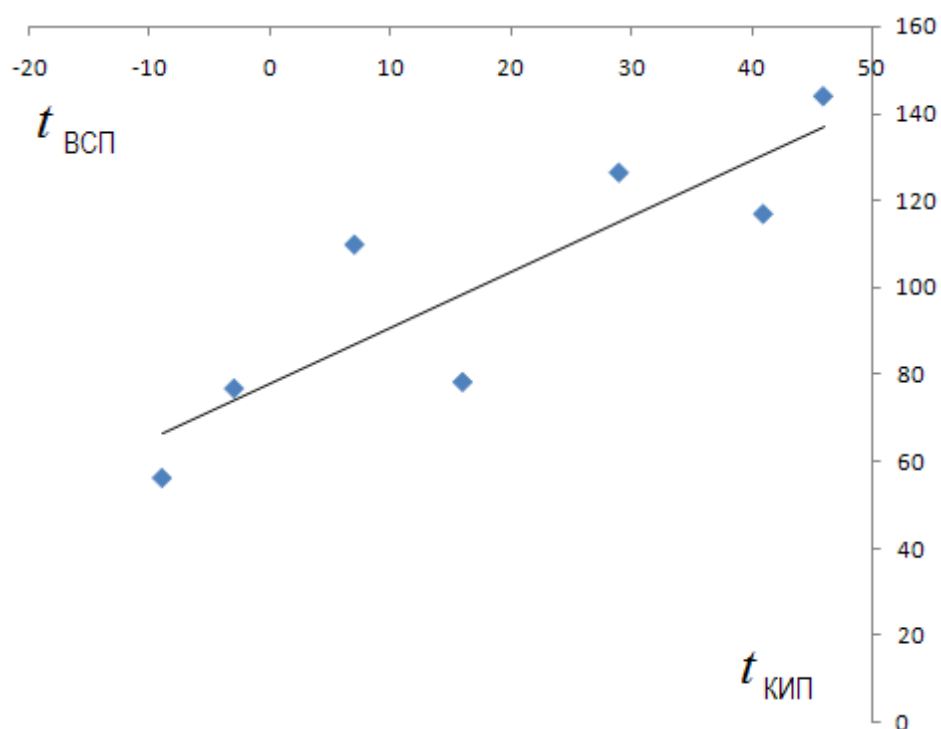


Рисунок 3.39 – Зависимость температуры вспышки от температуры кипения горючей среды

Тем не менее, прослеживаются универсальные тенденции: чем выше поверхностное натяжение и температура кипения, тем выше температура вспышки; тем меньше пожарная опасность многокомпонентной системы органической горючей среды.

3.3 Обобщенный критерий пожарной опасности горючей среды

Как показано в работах [154-159] возможен и альтернативный подход к описанию пожарной опасности, основанный не на функции риска, а на обобщенном критерии пожарной опасности, определяемом суммой нормированных на значения для i -го показателя безопасности (свойства гипотетической горючей среды, имеющего оптимальное значение i -го показателя):

$$R_f = \sum_{i=1}^m a_i (x_i^s / x_i^w) \quad (3.25)$$

где R – значение критерия пожарной опасности для s -й горючей среды, a_i – коэффициент веса для i -го показателя, x_i^s – величина i -го показателя для s -ой варианта горючей среды, x_i^w – нормирующее значение для i -го показателя безопасности (свойства гипотетической горючей среды, имеющего оптимальное значение i -го показателя), m – количество показателей. В качестве нормирующего значения для i -го параметра x_i^w в уравнении (2.31) на основе экспертного заключения взяли технологически приемлемые значения, характерные для некоторой горючей среды из анализируемой выборки.

Обоснование выбора критериев пожарной опасности горючей среды проводили с использованием метода иерархий, разработанного Т. Саати, который разрешает группе людей, взаимодействовать по интересующей их задаче, видоизменять свои мнения и в итоге соединить групповые мнения в соответствии с главным критерием: при проведении попарных сопоставлений объектов по касательству к некоторой характеристике, или характеристик по отношению к высшей цели, полярные отношения обеспечивают ключ к объединению групповых суждений целесообразным образом [170].

Как правило, метод анализа иерархий функционирует следующим образом:

- 1) структурирование проблемы выбора в виде иерархии или сети;
- 2) установка приоритетов критериев и оценка каждой из альтернатив по критериям;

3) вычисляются коэффициенты важности для элементов каждого уровня. При этом проверяется согласованность суждений;

4) подсчитывается комбинированный весовой коэффициент и определяется наилучшая альтернатива.

Для того, чтобы формализовать оценки экспертов, в методе анализа иерархии вводится специальная шкала оценок - шкала относительной важности. Согласно этой шкале, для расчета показателей важности на первом этапе производится постановка и формализация задачи. Для этого на основе рассмотрения имеющейся системы мониторинга процессов, требований нормативной документации и соображений экспертов, складывается множество показателей и точек их проверки. Следующим действием первого этапа является нахождение набора критериев и технологии их оценивания. Ранжирование представляет собой расположение критериев в порядке возрастания степени их важности. В качестве количественной характеристики может быть избрано стандартное отклонение. В данном случае авторитет подхода обуславливается, по аналогии с неравноточными измерениями, величиной обратно пропорциональной значимости квадрата стандартного отклонения. Для проведения субъективных парных сравнений Т. Саати была разработана шкала относительной важности.

Оценки альтернатив по критериям приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Матрица сравнений параметров по методу иерархий

Параметр	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{всп}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{свп}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{пар}}, \text{мм рт.ст.}$
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	1	2	2	4
$t_{\text{всп}}, ^\circ\text{C}$	5	1	5	5
$t_{\text{свп}}, ^\circ\text{C}$	7	5	1	5
$P_{\text{пар}}, \text{мм рт.ст.}$	3	3	3	1
Сумма	16	11	11	15

На основании проведенных оценок альтернатив, обобщенный критерий включает в себя такие параметры, как температура кипения ($t_{\text{кип}}$), ПДК в воздухе рабочей зоны, температура вспышки ($t_{\text{всп}}$), температура самовоспламенения ($t_{\text{свп}}$) и давление пара над горючей средой ($P_{\text{пар}}$). Чем ниже соответствующие

температуры, чем ниже ПДК и выше давление пара, тем более опасна горючая среда, исходя из требований ПБ. ЛВЖ при повышении температуры образуют не только пожаро-, но и взрывоопасный пар, чем ниже $t_{\text{ВСП}}$ и $t_{\text{СВП}}$, тем большую пожарную опасность представляет горючая среда. Высокое давление пара над горючей средой опасно не только с точки зрения ПБ, но и токсичности жидкости, которую оценивают по ПДК паров в воздухе рабочей зоны. Известно, что гибель людей при пожарах часто возникает не из-за термического воздействия, а из-за химической асфиксии, вызванной угарным газом и отравлением токсичными летучими продуктами. Сопоставлять одновременно несколько параметров и оценивать преимущества или недостатки разных смесей сложно даже на качественном уровне. Обобщённый критерий позволяет количественно сравнивать совокупность указанных параметров при выборе смесей, проводить рейтинг их технико-эксплуатационных свойств.

Для изучения выбрали 70 индивидуальных и 30 смешанных промышленных и бытовых горючих сред (таблицы В1-В3 приложения В).

Данные о свойствах индивидуальных горючих сред взяли из справочной литературы [171, 172]. Менее доступна информация о физико-химических свойствах многокомпонентных по горючему веществу сред. Известно, что в целом они изменяются не аддитивно в зависимости от состава.

Зависимости могут быть с положительными и отрицательными отклонениями, с экстремумами, s-образной формы – с двумя экстремумами.

Вместе с тем, при отсутствии химических реакций и сильных межмолекулярных взаимодействий между компонентами смешанных горючих сред, эти отклонения, как правило, не превышают нескольких процентов. Так как смешанная горючая среда komponуются как раз из слабо взаимодействующих неполярных, мало- и среднеполярных органической горючей среды.

Поэтому в расчетах параметров двух- и многокомпонентной горючей среды приняли допущение, что в первом приближении они изменяются аддитивно от массовой или объемной доли компонентов.

Поскольку в многопараметрической оптимизации, называемой так же векторной, одни критерии максимизируются, другие, наоборот, минимизируются, следует учитывать эти векторы. Перед частными критериями, которые максимизируются, в уравнении (3.25) ставится знак плюс, а перед минимизируемыми критериями – минус. В нашем случае минимизируется только давление пара над горючей средой.

Важным элементом при такой оптимизации является назначение коэффициентов веса каждого оптимизируемого параметра. Знак весового коэффициента определяется оптимальным трендом соответствующего параметра – максимизируемые параметры входят с положительным весом, минимизируемые – с отрицательным.

Модули коэффициентов определяются методом экспертных оценок. При этом, нет основания считать неприемлемым коллективное решение специалистов при принятии оптимальных решений.

Наиболее известны три метода экспертной оценки: непосредственное назначение коэффициента веса, оценка важности параметров в баллах и метод парных сравнений [173]. По результатам исследований предложено использование непосредственное назначение коэффициентов веса, в котором каждый эксперт оценивает сравнительную важность рассматриваемых параметров, входящих в обобщенный критерий.

В качестве окончательного результата определения рейтинга пожарной и экологической безопасности индивидуальной или смешанной горючей средой принимались значения обобщенных критериев при коэффициенте вариабельности $V \leq 0,2$ [173].

Чтобы сразу отсеять неприемлемые свойства, в созданной базе данных в программе MS Excel или MS Access производили, используя опцию автофильтра, выборку горючей среды по граничным условиям.

Граничные условия определяли также с помощью экспертов (таблица 3.8).

В них можно заложить произвольное количество параметров, например, дополнительные важные в эксплуатации параметры, например, стоимость смешанной смеси, растворимость в нем лаков, красок, материалов и др.

Таблица 3.8 – Значения граничных условий, нормы и весовых коэффициентов

Параметр	Граничные условия	Норма	Весовой коэффициент a_i
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	≥ 60	100	0,10
$t_{\text{всп}}, ^\circ\text{C}$	> 0	25	0,25
$t_{\text{свп}}, ^\circ\text{C}$	> 220	440	0,24
$P_{\text{пар}}, \text{мм рт.ст.}$	≤ 100	45	0,10
ПДК, мг/м ³	≥ 10	300	0,31

В таблице 3.8 приведены граничные условия, нормирующие значения и весовые коэффициенты для параметров горючей среды, наиболее важных с точки зрения управления пожарным риском.

В таблице 3.9 приведены результаты расчетов обобщенного критерия для горючей среды с максимально высокими значениями R_f .

Чем выше величина R_f , тем менее опасна горючая среда. Для воды (нетоксичной и негорючей), чтобы было возможно провести количественные расчеты, значение ПДК условно приняли за 3000, а $t_{\text{всп}}$ и $t_{\text{свп}}$ присвоили значение 1000.

Для $t_{\text{всп}}$ и $t_{\text{свп}}$ негорючих полигалогенпроизводных углеводородов, таких как хлороформ, ЧХУ и др., использовали аналогичный прием.

Таблица 3.9 – Значения обобщенного критерия пожарной опасности одно – и многокомпонентных по горючему веществу сред

№ п/п	Наименование	ПДК, мг/м ³	$t_{всп}$	$t_{свп}$	$P_{пар}$, мм рт. ст.	$t_{кип}$	R_F
1.	Вода*	-	-	-	17,5	100	13,71
2.	Этанол	1000	18	392	44	78	1,41
3.	Декан	300	47	208	1	174	1,07
4.	Разбавитель М	571	19	387	41	92	0,99
5.	Бутилацетат	200	25	370	18	126	0,74
6.	Разбавитель Р-197	83	30	438	9	137	0,74
7.	Ксилол	50	27	528	9	141	0,73
8.	Растворитель РКЧ	56	27	512	10	139	0,72
9.	Растворитель 649	50	32	413	7	134	0,72
10.	Разбавитель РКБ-3	56	27	514	13	138	0,72
11.	Растворитель РМЛ-315	67	24	431	19	126	0,63
12.	Растворитель 648	50	23	449	22	124	0,6
13.	Растворитель Р-10	59	20	530	51	128	0,57
14.	Разбавитель РЭ-11В	60	22	331	10	112	0,56
15.	Растворитель РМЛ	100	22	381	36	94	0,54
16.	Растворитель Р-12	71	13	485	20	118	0,54
17.	Растворитель РС-1	71	13	485	20	118	0,54
18.	Разжижитель Р-60	60	26	345	37	95	0,52
19.	Растворитель 647	121	10	452	35	108	0,51
20.	Растворитель 645	100	11	464	34	106	0,49
21.	Растворитель 646	100	12	459	43	106	0,49
22.	Разжижитель Р-5	125	13	484	67	111	0,48
23.	Разбавитель РДВ	100	10	467	39	106	0,48
24.	Растворитель РЭ-1	67	17	489	67	111	0,47
25.	Растворитель Р-40	60	12	446	62	107	0,39
26.	Этилацетат*	200	-4	426	74	77	0,31
27.	1,2-Дихлорэтан	10	13	413	62	83	0,31
28.	Разбавитель Р-7	20	0	444	32,8	117	0,31
29.	Растворитель Р-4	80,6	0,8	517	80,2	98	0,29
30.	1,4-Диоксан	10	5	300	27	101	0,26
31.	Циклогексанон	10	-18	495	9	156	0,24
32.	Бензол	75	-11	562	75	80	0,19
33.	Растворитель Р-219	30	-10,5	523	89,9	107	0,12
34.	Гексан	300	-21,6	261	121	69	0,04
35.	Ацетон	200	-18	538	182	56	-0,03
36.	Пентан	300	-40	285	420	36	-0,83

Полученные данные были интерпретированы с позиций метода главных компонент. Результаты расчетов приведены на рисунках 3.40 – 3.41.

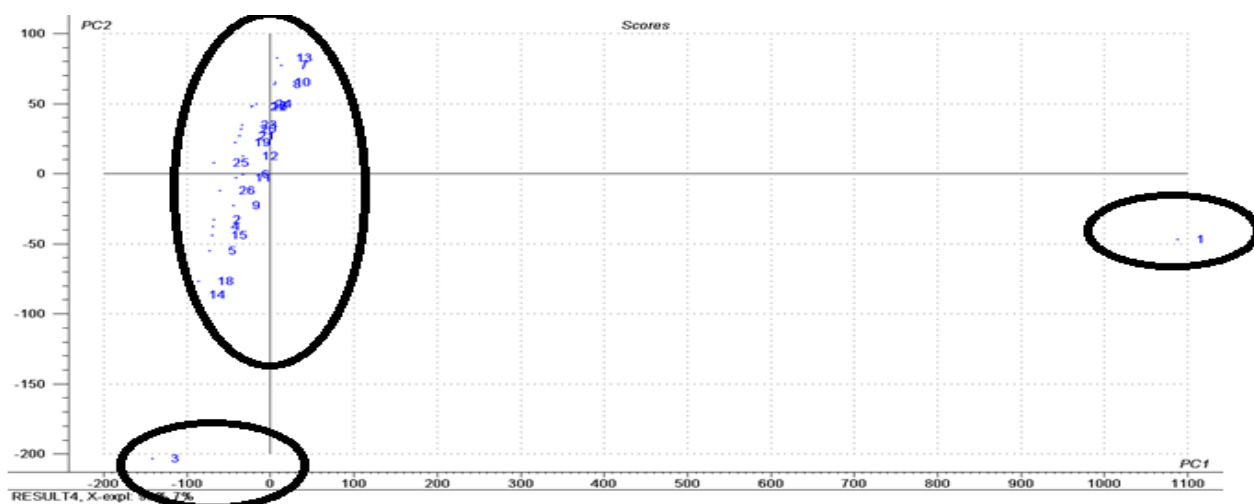


Рисунок 3.40– Результаты интерпретации данных методом главных компонент (нумерация на рисунке соответствует нумерации в таблице 3.38)

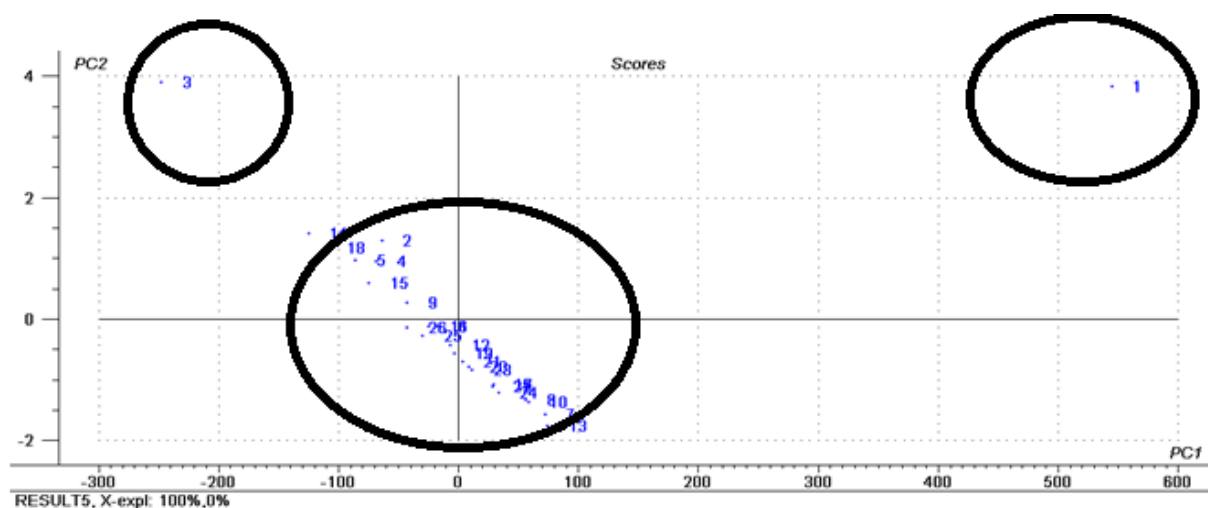


Рисунок 3.41 – Результаты интерпретации данных методом главных компонент (нумерация на рисунке соответствует нумерации в таблице 3.38)

Из рисунка 3.40 - 3.41 видно, что данные для исследуемых веществ образуют три кластера, соответствующих негорючим компонентам (1), трудногорючим (2) и горючим (3).

Исходя из этих предположений была предпринята попытка сопоставить значения значений R_F для веществ с группой горючести согласно ГОСТ 12.1.044-89.

В таблице 3.10 приведены сравнительная характеристика значений R_F для веществ с группой горючести согласно ГОСТ 12.1.044-89.

Таблица 3.10 – Группа горючести исследуемых сред согласно ГОСТ 12.1.044-89

Группа горючести	Значения R_F
Негорючие (несгораемые)	$R_F > 10$
Трудногорючие (трудносгораемые)	$10 < R_F \leq 2$
Горючие (сгораемые)	$R_F < 2$

При расчетах возможно сопоставление величины R_F для рассматриваемой смеси с группой горючести.

Таким образом, разработанный подход позволяет количественно оценить по обобщенному критерию пожарную опасность одно – , двух – и многокомпонентных по горючему веществу сред, а также, не выполняя сложных и дорогостоящих экспериментальных измерений сделать вывод о группе горючести.

Выводы по главе 3

Показано, что динамический коэффициент вязкости жидкостей входит в число факторов, определяющих пожарную опасность системы. При этом следует учитывать, что вязкость горючих смесей может иметь четко выраженный экстремум, как правило, в области эквиобъемных составов. Степенная функция зависимости вязкости и концентраций компонентов с целочисленными значениями показателя позволяет описать вязкость используемых многокомпонентных по горючему веществу систем.

Поскольку интенсивность потоков горючей среды через пористые среды и, следовательно, образование полей опасностей пожара, в значительной мере определяется поверхностным натяжением жидкостей, которое обуславливает капиллярные процессы и динамику систем при дроблении фаз. Теоретическое описание поверхностного натяжения может опираться как непосредственно на экспериментальные данные, так и на неинвариантную кубическую аппроксимацию.

Установлено, что с увеличением поверхностного натяжения и температуры кипения индивидуальной горючей среды, возрастает температура вспышки, следовательно снижается пожарная опасность двухкомпонентной по горючему веществу среды.

Показано, что возможен подход к описанию пожарной безопасности, основанный не на функции риска, а на обобщенном критерии пожарной опасности, определяемом физико-химическими характеристиками веществ.

При исследовании небольшого числа систем возможен подход к описанию пожарной безопасности, базирующийся не на функции риска, а на обобщенном критерии пожарной опасности, основанный на экспертных оценках.

Глава 4 Методика оценки пожарной опасности горючей среды

4.1 Особенности образования полей опасных факторов пожара при использовании многокомпонентных горючих сред

Практическое использование концепции приемлемого рисков требует анализа пожарного риска, являющегося необходимым элементом управления промышленной безопасностью. Эта итерационная процедура, включает следующие этапы (рисунок 4.1). Итерационная процедура продолжается до достижения приемлемого пожарного риска.



Рисунок 4.1 – Схема процедуры анализа пожарного риска

Этап идентификации опасностей выявления видов опасности, присущих исследуемому объекту, причин их возникновения, форм проявления и факторов, приводящих к неблагоприятным последствиям. Идентификация основана как на анализе статистических данных, так и на анализе механизмов возможного воздействия их негативных факторов на различные группы населения и субъекты

деятельности в случае реализации опасности. Именно этот подход используется в данной диссертации. Этот этап процедуры анализа является определяющим для принятия правильного алгоритма оптимизации: лишь выявление всех возможных опасностей позволят на последующих этапах правильно оценить и ранжировать последствия. Наличие не выявленных или проигнорированных рисков может привести к полностью неверной оценке.

При оценке опасности и проверке эффективности реализованных мероприятий основными составляющими ущерба от аварии в результате реализации конкретного сценария аварии считаются:

- 1) социально-экономический ущерб – ущерб, связанный с гибелью и травмированием людей, выбытием трудовых ресурсов;
- 2) прямой ущерб производству – ущерб, связанный с уничтожением или повреждением основных фондов и товарно-материальных ценностей организации;
- 3) ущерб, связанный с затратами на локализацию аварии, ликвидацию ее последствий и расследование причин;
- 4) ущерб имуществу третьих лиц – ущерб, связанный с уничтожением или повреждением зданий, сооружений, инженерных коммуникаций, продукции, сырья, принадлежащих третьим лицам;
- 5) экологический ущерб – ущерб, связанный с загрязнением атмосферы, водных ресурсов, почвы, уничтожением лесных массивов, других компонентов природной среды.

Описание этих составляющих ущерба требует определения физико-химических процессов, приводящих к образованию полей опасных факторов пожара и условий их реализации. На первом этапе анализа данных процессов определим энергетические характеристики процессов, приводящих к негативным последствиям и сценарии развития ситуации, при которых реализуется ущерб от пожара. Особая роль этих характеристик при анализе техногенных аварий определяется тем фактом, что для значительной доли технических систем опасность определяется в основном использованием (выработкой,

транспортировкой, хранением и преобразованием) различных видов энергии, накопленной в оборудовании и материалах.

Аварийные пожароопасные ситуации возникают в результате неконтролируемого выхода энергии при работе системы в нештатном режиме. При достижении характерного для каждой системы мощности или интегрального выхода энергии аварийная ситуация развивается в аварию.

Эта взаимосвязь позволяет сформулировать энергетическую (энтропийную) концепцию опасности, позволяющую связать степень опасности с формой неконтролируемой энергии и мощностью ее источника (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Оценка числа смертельных случаев, вызванных различными источниками энергии в расчете на один гигавайт

Вид топлива или энергии	Конечная форма энергии*	Число жертв на ГВт		
		работников	населения	всего
Метанол, биопродукты	м	110	0	110
Энергия ветра	э	20–30	2–40	22–70
Солнечная, фотоэлектрическая	э	16–21	1–40	17–61
Уголь	э	2–10	3–150	5–160
Солнечная, тепловая	э	7–10	1–40	8–50
Нефть	э	0,2–2	0	1,6–142
Солнечная (нагрев)	т	9–10	0,4	9–10
Гидроэлектростанция	э	2–4	1–2	3–6
Океан (тепловая)	э	2–3	0,1	2–3
Атомная	э	0,2–1,3	0,04–0,24	0,25–1,5
Природный газ	э	0,1–0,4	0	0,1–0,4

*Конечная форма энергии: э – электрическая; м – механическая; т – тепловая

В частности, энергетическую форму имеют следующие опасности, учет которых предусмотрен нормативными документами [141] представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Основной ущерб, вызванный аварийными пожароопасными ситуациями

№	Опасное явление	Основные виды ущерба
1	тепловое излучение при факельном горении, пожарах проливов горючих веществ на поверхность и огненных шарах;	термическое повреждение зданий и оборудования, ожоги, летальный исход;
2	избыточное давление и импульс волны давления при сгорании газопаровоздушной смеси в открытом пространстве;	механическое повреждение зданий и оборудования, механические травмы, летальный исход;
	избыточное давление и импульс волны давления при разрыве сосуда (резервуара) в результате воздействия на него очага пожара;	механическое повреждение зданий и оборудования, механические травмы, летальный исход;
3	избыточное давление при сгорании газопаровоздушной смеси в помещении;	механическое повреждение зданий и оборудования, механические травмы, летальный исход;
5	осколки, образующиеся при взрывном разрушении элементов технологического оборудования;	механическое повреждение зданий и оборудования, механические травмы, летальный исход;
6	расширяющиеся продукты сгорания при реализации пожара–вспышки.	механическое повреждение зданий и оборудования, механические травмы, летальный исход;
7	сгорание газопаровоздушной смеси в открытом пространстве;	механическое повреждение зданий и оборудования, механические травмы, летальный исход;
8	разрушение сосуда с перегретой легковоспламеняющейся жидкостью, горючей жидкостью или сжиженным горючим газом;	механическое повреждение зданий и оборудования, механические травмы, летальный исход;
9	тепловое излучение от пожара пролива или огненного шара;	термическое повреждение зданий и оборудования, ожоги, летальный исход;
10	реализация пожара, вспышки;	термическое повреждение зданий и оборудования, ожоги, летальный исход;
11	образование и разлет осколков при разрушении элементов технологического оборудования;	механическое повреждение зданий и оборудования, механические травмы, летальный исход;
12	сгорание газопаровоздушной смеси в технологическом оборудовании или помещении;	термическое повреждение зданий и оборудования, ожоги, летальный исход;
13	пожар в помещении;	термическое повреждение зданий и оборудования, ожоги, летальный исход;
14	факельное горение струи жидкости и/или газа;	термическое повреждение зданий и оборудования, ожоги, летальный исход;

Однако, как свидетельствует статистика, при пожарах не энергетические явления определяют основные виды ущерба. Основной причиной гибели людей при пожарах является химическая асфиксия, вызванная угарным газом и

отравлением токсичными летучими продуктами, это могут быть оксид фосфора, или фосфорная кислота, соляная кислота, оксиды серы и серная кислота, оксиды азота, хлор, фосген, цианиды и т.д. [174].

Поэтому пожарный риск, в отличие от остальных техногенных рисков, не полностью описывается в рамках энергоэнтروпийной концепции, обязательно надо учитывать возможные химические реакции, приводящие к образованию ядовитых соединений.

Да и сама огнеопасная среда нередко отличаются высокой токсичностью, их действие в условиях высоких температур усиливается, наличие смеси токсических веществ имеет нередко синергетический эффект. Поэтому необходима разработка методов, позволяющих выйти за рамки данного приближения при описании риска.

4.2 Идентификация полей опасных факторов пожара, возникающие при использовании горючих сред

Поля опасных факторов пожара, возникающие при использовании горючих сред на основе растворителей (ПОФП) делятся на два класса. Во-первых, это ПОФП, описываемые в рамках энергоэнтропийной концепции, определяемые физическими процессами (испарением, кипением и др.) и химическим процессом горения. Пожарная опасность этих процессов определяется термическим и механическим воздействием на здания, оборудование и людей. Кроме того, энергоэнтропийные процессы приводят к возникновению пожарного риска только для людей и животных, связанного с уменьшением концентрации кислорода и ростом концентрации оксида углерода, ПДК которого в воздухе рабочей зоны – 20 мг/м³ (пары; 4-й класс опасности [175]) а также увеличением содержания диоксида углерода. Легкие отравления оксидом углерода протекают без потери сознания или с кратковременным обмороком, могут сопровождаться сонливостью, тошнотой, рвотой. Отравления средней тяжести характеризуются потерей сознания различной длительности, после чего сохраняется общая слабость; могут быть провалы памяти, двигательные расстройства, судороги.

При тяжелых отравлениях потеря сознания длится более 2 ч, наблюдаются судороги, непроизвольное мочеиспускание и дефекация. В этих случаях возникает глубокая кома со снижением или отсутствием рефлексов, нитевидный пульс, аритмия, вероятен летальный исход. Диоксид углерода не токсичен, но по воздействию его повышенных концентраций в воздухе на живые организмы его относят к удушающим газам. Незначительные повышения концентрации до 2–4 % в помещениях приводят к развитию у людей сонливости и слабости. Опасными концентрациями считаются уровни около 7–10 %, при которых развивается удушье, проявляющее себя в головной боли, головокружении, расстройстве слуха и потери сознания. При вдыхании воздуха с высокими концентрациями газа (более 50%) смерть быстро наступает от удушья [176].

Энергоэнтروпийные процессы приводят также к образованию аэрозолей (задымление), которые также приводят к уменьшению концентрации O_2 и снижению видимости. Однако эти процессы не полностью описывают пожарный риск использования растворителей. В этом случае возникает еще один класс явлений, связанных химическими реакциями разложения на токсические компоненты, приводящие к образованию новых ПОФП. Этот класс процессов будет подробно проанализирован на примере смесей, содержащих тетрахлорметан. Тетрахлорметан (ЧХУ) является одним из наиболее часто применяющихся растворов в исследовательских лабораториях нефтегазового комплекса. Так он используется при количественном анализе нефтепродуктов в питьевых, поверхностных, сточных водах (ПНДФ 14.1:2:45-95), в почве и в различных твердых материалах и сорбентах, используемых для очистки загрязнений из нефтепродуктов в качестве экстрагента нефтепродуктов и растворителя анализируемых проб (ИК–спектроскопия, тонкослойная и колоночная жидкостная хроматография, капиллярная газовая хроматография) [177-181]. Как экстрагент в жидкостно-жидкостной экстракции тетрахлорметан используется как индивидуально, так и в смесях с другими растворителями. Кроме того, поскольку тетрахлорметан негорючий и взрывопожаробезопасный, он долгое время применялся как компонент средств пожаротушения в военной и авиационной

технике. При этом физико-химические характеристики ЧХУ приводят к возникновению полей опасных факторов пожара и возможности развития неблагоприятных сценариев аварийных ситуаций, анализ которых возможен методом логических деревьев событий.

Молярная масса ЧХУ ($M=153.82$) значительно превышает молярную массу кислорода, вследствие чего плотность его паров выше плотности воздуха. Поэтому при испарении ЧХУ, особенно интенсивном при температурах, превышающих точку кипения, возникает зона загазованности, совпадающая с зоной дыхания людей. При ингаляционном отравлении ЧХУ вызывает токсический отек легких и острую эмфизему. Даже кратковременное воздействие ЧХУ в высоких концентрациях способно вызвать нарушения центральной нервной системы, а тяжелых случаях могут развиваться ступор, кома и даже наступить летальный исход [182]. Поэтому даже вне зоны пламени при повышении температуры (в частности, на путях эвакуации) увеличение концентрации ЧХУ, связанное с интенсивным парообразованием при кипении, приводит к образованию поля опасных факторов.

Наличие в ЧХУ атомов хлора приводит при повышении температуры к реализации еще двух особо опасных сценариев развития пожарной ситуации. На первом этапе при нагревании с водой до $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит гидролиз ЧХУ с образованием боевого отравляющего вещества – фосгена, аналогичная реакция возникает при воздействии воды при высоких температурах на хлороформ.

При дальнейшем повышении температуры до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ЧХУ превращается в смесь тетрахлорэтилена и гексахлорэтана с выделением свободного хлора [182]. При этом, поскольку плотность паров ЧХУ значительно (более чем в 3 раза) выше плотности воздуха, при его испарении, возникает зона загазованности в нижней части помещений, в которых применяется ЧХУ, и путей эвакуации. Вследствие этого зона загазованности ЧХУ перекрывает наиболее безопасную зону дыхания в нижней части помещения, и стандартная стратегия эвакуации в этом случае неприменима. Поэтому даже вне зоны открытого пламени при повышении температуры (в частности, на путях эвакуации) увеличение концентрации ЧХУ,

особенно интенсивное при кипении, приводит к образованию поля опасных факторов.

Анализ фаз сценария развития пожароопасной ситуации и пожара, связанные с испарением, разбрызгиванием и разложением ЧХУ, должно учитывать локализацию мест их возникновения на объекте оценки риска, уровень потенциальной опасности каждой стадии и возможности ее локализации и ликвидации. Анализ сценариев зарождения пожароопасной ситуации и развития пожара на объектах использования ЧХУ и его смесей позволяет разработать технические решения, позволяющих уменьшить пожарные риски.

Количественной мерой опасности фазы развития пожароопасной ситуации и пожара является ЦФ, аргументом которой является температура зоны оценки риска, что определяется резкой температурной зависимостью всех механизмов образования полей опасных факторов пожара. ЦФ пожарной опасности должна удовлетворять следующим требованиям:

- 1) она должна принимать малые, практически постоянные значения в области температур, меньших критических значений для описываемого явления;
- 2) она должна быстро возрастать в окрестности критических температур;
- 3) скорость роста целевой функции должна расти с увеличением степени опасности описываемого механизма;
- 4) ЦФ должна оставаться практически неизменной при повышении температуры выше предела, обеспечивающего полное развитие механизмов образования полей опасных факторов.

Анализ фаз сценария развития пожароопасной ситуации и пожара, связанные с разложением ЧХУ, должен учитывать локализацию мест их возникновения на объекте оценки риска, уровень потенциальной опасности каждой стадии и возможности ее локализации и ликвидации. Во-первых, эти явления могут возникать в зоне открытого пламени с дальнейшим переносом отравляющих веществ в зону нахождения людей или на пути эвакуации с потоком воздуха, или за счет диффузии. Во-вторых, даже в отсутствие открытого пламени возможно

локальное повышение температуры за счет теплопередачи (в первую очередь в металлах) до величин, приводящих к разложению ЧХУ.

Поскольку механизмом, запускающим цепь развития негативных воздействий, является повышение концентрации ЧХУ в газовой фазе, особенно интенсивное при кипении, ЦФ пожарной опасности должна в первую очередь описывать этот эффект. При использовании (или образовании в процессе пожаротушения) на объекте сложных жидких систем необходим также расчет зависимости температуры кипения от относительной концентрации их компонентов. Как свидетельствуют результаты расчетов, выполненных в данной работе, физико-химические свойства двухкомпонентных по горючему веществу сред «ЧХУ – органический растворитель» за счет отклонения от закона Рауля приводят к уменьшению температуры кипения по сравнению этим показателем отдельного компонента, что увеличивает пожарную опасность.

Проанализируем зависимости пожарной опасности горючих сред, содержащих ЧХУ, от температуры зоны оценки и относительной концентрации компонентов. Алгоритм регрессионного описания зависимости температуры кипения бинарной гомогенной системы от концентрации ее компонентов позволяет выразить зависимость температуры кипения раствора от концентрации компонентов в виде гармонической функции, а суммарный локальный риск всех механизмов образования полей опасных факторов пожара и пожарной ситуации в виде суммы сигмоидных функций.

Опасность выделения боевых отравляющих веществ при химических превращениях ЧХУ определяются температурами его гидролиза и разложения соответственно. Параметры эластичности для опасности токсического загрязнения принимает значения, обеспечивающие ступенчатое поведение целевой функции, что определяется малой допустимой концентрацией фосгена и свободного хлора [183]. С другой стороны, оценка опасности повышения концентрации ЧХУ в газовой фазе характеризуется высокой эластичностью вследствие сравнительно высоких значений допустимой концентрации ЧХУ в газовой фазе, что отражено на рисунок 4.2 и 4.3.

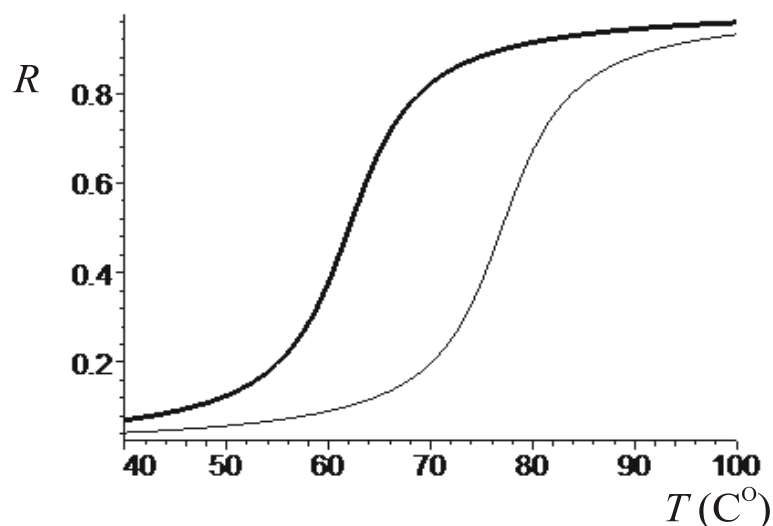


Рисунок 4.2 – Зависимость оценки опасности повышения концентрации ЧХУ в зоне дыхания людей при применении горючей среды «ЧХУ – метанол» от температуры помещения

Параметр эластичности $a_i = 0.2$. Тонкая кривая на рисунке 4.2 соответствует малой концентрации метанола; жирная кривая – его 40 % концентрации, обеспечивающей отклонение от закона Рауля близкое к максимальному. Наглядно видно уменьшение температуры, при которой реализуется наибольшая скорость возрастания риска. Если параметр эластичности $a_i = 0.4$, это обеспечивает быстрый рост оценки пожарной опасности при достижении температуры гидролиза ЧХУ (рисунок 4.3). Оценка опасности пропорциональна концентрации ЧХУ.

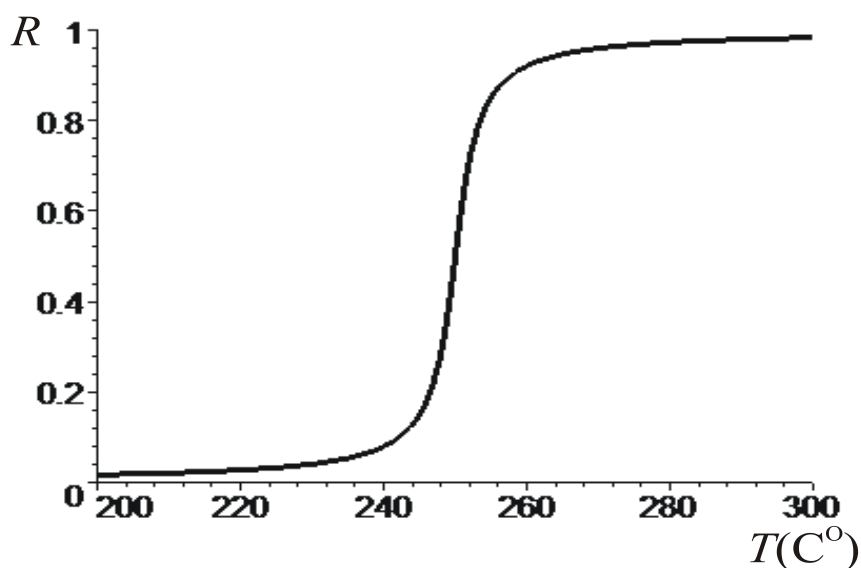


Рисунок 4.3 – Зависимость оценки опасности выделения фосгена при применении горючей среды «ЧХУ – метанол» от температуры

Основываясь на анализе парциальных опасностей, определим интегральный риск всех механизмов образования полей опасных факторов. При этом коэффициент тяжести последствий реализации соответствующего механизма C_i , должен расти с уменьшением ПДК продукта реакции p , и уменьшаться с падением ее эффективности e .

Таким образом, коэффициент C_i можно представить в виде

$$C_i = e_i / p_i. \quad (4.1)$$

Зависимость суммарной пожарной опасности от температуры при использовании ЧХУ приведена на рисунке 4.4, на котором видны области реализации механизмов кипения ЧХУ (76 °C), образования фосгена (250 °C), образования свободного хлора (500 °C).

Максимальное значение коэффициента эластичности для образования фосгена (на графике – наибольшая скорость изменения оценки риска в окрестности температуры около 250 °C и наибольшее значение коэффициента C отражает пожарный риск этого процесса.

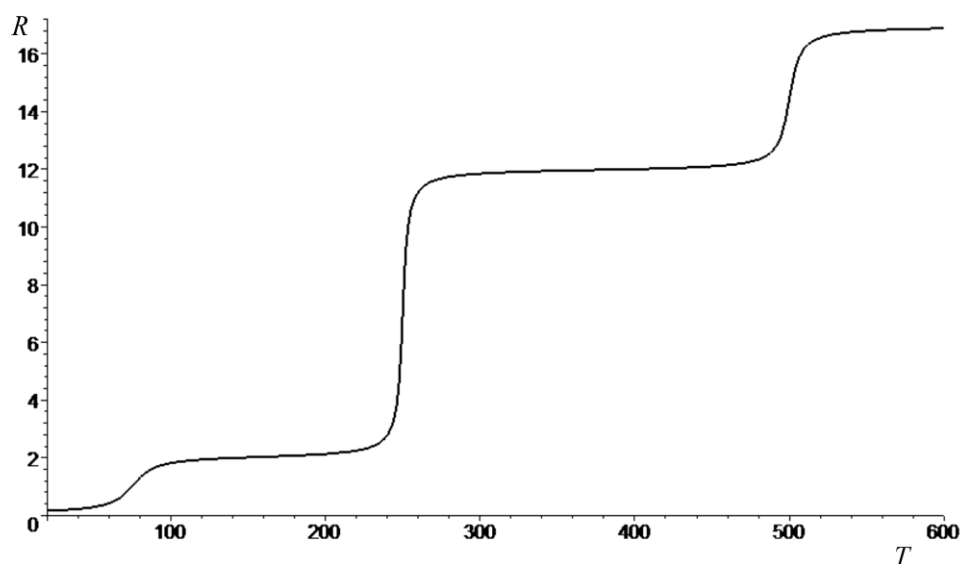


Рисунок 4.4 – Зависимость пожарной опасности от температуры для чистого ЧХУ при недостатке воды

Технические меры, состоящие в увеличении влажности при использовании ЧХУ, позволяют значительно снизить опасности образования фосгена, поскольку

при избытке воды значительная часть ЧХУ разлагается с образованием CO_2 [183]. График оценки пожарной опасности в этом случае приведен на рисунке 4.5. В этом случае пожарной опасности меньше, чем при недостатке воды и наибольшую опасность представляет механизм образования свободного хлора при 500 C° .

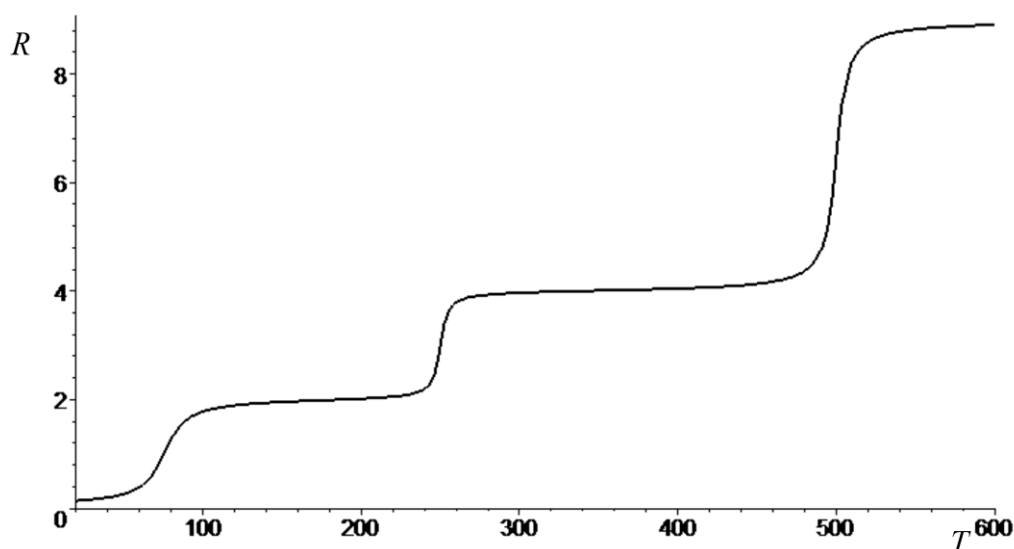


Рисунок 4.5 – Зависимость пожарной опасности от температуры для ЧХУ при избытке воды

Оптимизация технических решений, позволяющих снизить пожарную опасность, требует учета пространственного распределения полей опасных факторов. В тривиальном случае постоянной по всему объему температуры, интегральный риск одинаков во всех точках и определяется уравнением (4.1). При неоднородном распределении температуры необходимо проинтегрировать функцию локального риска по объему V реализации соответствующего механизма и результат разделить на V . Вынося константы за знак интегрирования, получим:

$$R_f = \sum_{i=1}^N C_i \left[\frac{\int_V \arctg[a_i \cdot (T - T_i)] dV}{\pi V} + \frac{1}{2} \right] \quad (4.2)$$

где температура $T(\mathbf{r})$ является функцией положения, задаваемого радиус-вектором $\mathbf{r}$.

Рассмотрим локальное горение в газовой фазе. Физически эта модель описывает капельное разбрызгивание горючей жидкости. В этой модели поле температуры изотропно относительно центра горения и быстро спадает с увеличением расстояния от него.

В сферической системе координат, начало которой совпадает с центром горения, функция $T(\mathbf{r})$ имеет вид:

$$T(\mathbf{r}) = T_0 + (T_{\max} - T_0) \exp(-\alpha \cdot r). \quad (4.3)$$

Здесь $T_{\max}, T_0$ – температуры в центре горения и в окружающем пространстве соответственно; параметр α описывает скорость уменьшения температуры с удалением от центра.

График зависимости температуры от расстояния приведен на рисунке 4.6, а пространственное распределение областей токсического заражения – на рисунке 4.7.

Для ситуации на рисунке 4.7 температура помещения $T_0 = 20^\circ\text{C}$, температура горения $T_{\max} = 580^\circ\text{C}$. Плотность градиентной заливки пропорциональна температуре.

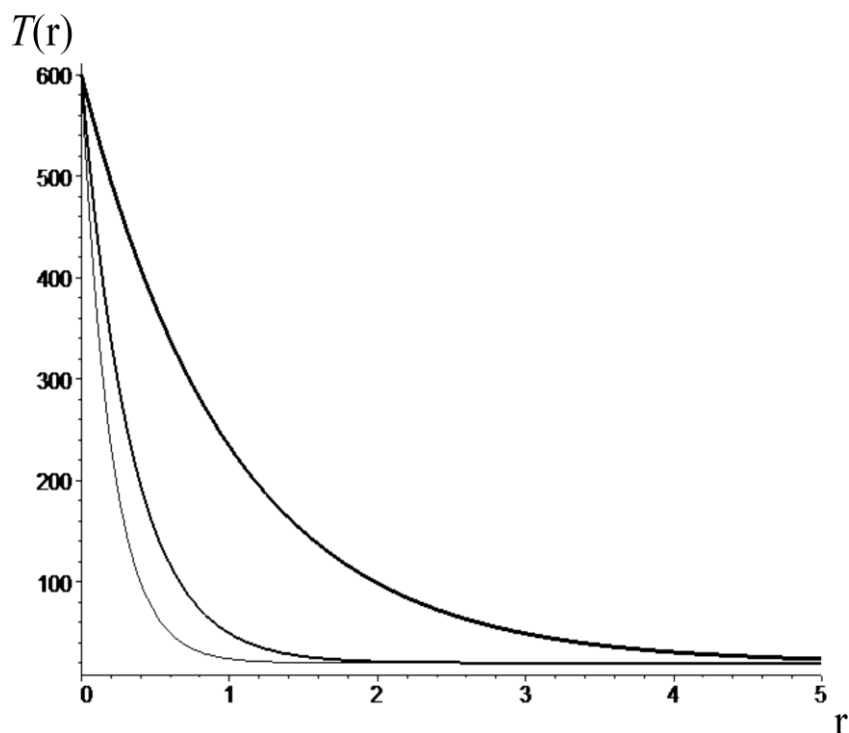


Рисунок 4.6 – Зависимость температуры от расстояния при точечном горении для температуры помещения $T_0 = 20^\circ\text{C}$ и температуры горения $T_{\max} = 580^\circ\text{C}$. Кривые сверху вниз соответствуют параметрам скорости уменьшения температуры $\alpha = 1, 3, 5$ соответственно



Рисунок 4.7 – Пространственное распределение областей токсического заражения для локального горения в газовой фазе при недостатке воды

Комбинируя (4.2) с (4.3), получим

$$R_f = \sum_{i=1}^N C_i \left[\frac{\int_V \arctan[A + B \exp(-\alpha \cdot r)] dV}{\pi V} + \frac{1}{2} \right], \quad (4.4)$$

где введены обозначения

$$A = a_i(T_0 - T_i); \quad B = a_i(T_{\max} - T_0). \quad (4.5)$$

Вследствие изотропности распределения температур, интегрирование по угловым переменным получим

$$\int_V \arctg[A + B \exp(-\alpha \cdot r)] dV = 4\pi \int_0^{r_{\max}} \arctg[A + B \exp(-\alpha \cdot r)] \cdot r^2 dr \quad (4.6)$$

и оценка интегрального пожарного риска выражается через функцию

$$G_i = \int_0^{r_{\max}} \arctg[A + B \exp(-\alpha \cdot r)] \cdot r^2 dr, \quad (4.7)$$

где значение верхнего предела интегрирования определяется средним расстоянием между локальными областями повышения температуры (физически – горящими каплями). Первообразная (4.7) выражается через мнимую часть полилогарифмической функции $L(n, z)$ в виде

$$G_i(r) = a_i^2 \cdot G_i^2(r) + 2a_i \cdot G_i^3(r) + 2G_i^4(r) + \frac{Ar^3}{3}. \quad (4.8)$$

Здесь введено обозначение

$$G_i^n(r) = -\frac{B}{a_i^3} \operatorname{Im}\{L[n, I \cdot \exp(-a_i \cdot r)]\} \quad (4.9)$$

Разлагая функцию $L(n, z)$ в ряд Тейлора до кубических членов

$$\operatorname{Im}\{L[n, I \cdot \exp(-a_i \cdot r)]\} \approx z - \frac{z^3}{3^{n+1}} \quad (4.10)$$

с относительной погрешностью на интервале $[0;1]$ не превышающей 1%, с учетом углового множителя получим выражение оценки риска через элементарные функции в виде

$$\widetilde{R}_f = \frac{12(T_{\max} - T_0)}{r^2} \sum_{i=1}^N \frac{c_i}{a_i^2} \left[a_i^2 + 2a_i + 2 + r^2 \left(\frac{A}{3} + \frac{\pi}{2} - \frac{13}{81} \right) \right] \quad (4.11)$$

Асимптотически при больших расстояниях между горящими каплями (в пределе) значения определяются вторым слагаемым в квадратных скобках выражения (4.11):

$$\widetilde{R}_f(\infty) = 12(T_{\max} - T_0) \cdot \left(\frac{A}{3} + \frac{\pi}{2} - \frac{13}{81} \right) \sum_{i=1}^N \frac{c_i}{a_i^2} \quad (4.12)$$

Как видно из формулы (4.12) это асимптотическое значение не зависит от расстояния r . В противоположном пределе $r \rightarrow 0$ выражение для пожарного риска растет как r^{-2} :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \widetilde{R}_f = \frac{12(T_{\max} - T_0)}{r^2} \sum_{i=1}^N \frac{c_i}{a_i^2} (a_i^2 + 2a_i + 2) \quad (4.13)$$

Поведение величины интегральной пожарной опасности от среднего расстояния между горящими каплями отражено на рисунке 4.8, на котором наглядно видны области быстрого роста опасности при увеличении плотности горящих капель и перекрывании областей токсического заражения (в пределе $r_{\max} \rightarrow 0$) и область малых плотностей, в которой большая часть объема помещения имеет фиксированную температуру T_0 , вследствие чего и оценка риска принимает постоянное значение.

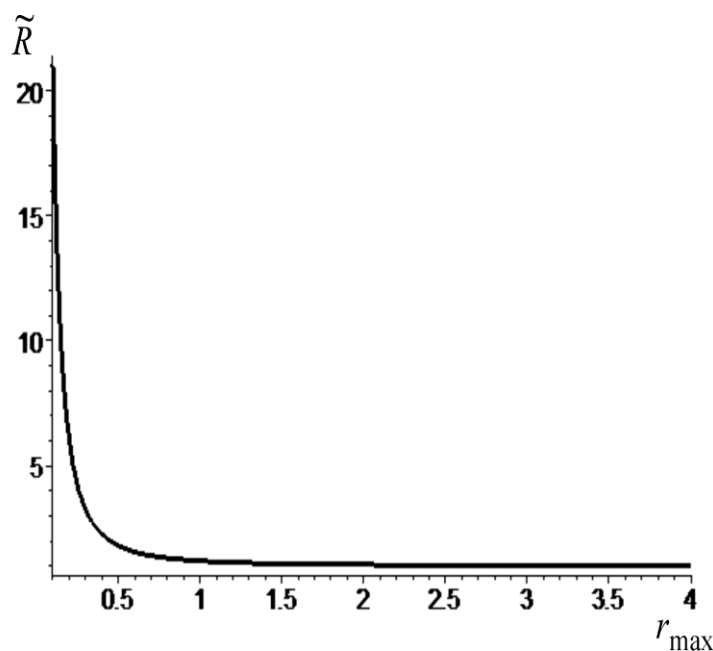


Рисунок 4.8 – Зависимость пожарной опасности от среднего расстояния между точками локального повышения температуры

Проанализируем зависимость опасности от концентрации компонентов для часто применяемых на практике двухкомпонентных по горючему веществу сред. Определим зависимость опасности D_f от концентрации компонентов.

Зависимость температуры кипения жидкого гомогенной горючей среды от молярных концентраций компонентов определяется суммой линейного аддитивного и неаддитивного по составу слагаемых вида

$$T_i = T_1 n_1 + T_2 n_2 - \Delta T_e \cdot \sin \left[\frac{\pi}{2} \frac{1 - \exp(-\alpha n)}{1 - \exp(-\alpha)} + \sigma(n - n_e) \frac{\pi}{2} \frac{n - n_e}{1 - n_e} \right]. \quad (4.14)$$

В уравнении (4.14) введены обозначения ΔT_e и n_e модуль величины и положение максимуму поправки к закону Рауля соответственно, и $\sigma(n_e)$ – ступенчатая функция; константа α определяется из условия наилучшего совпадения аппроксимации (4.14) с экспериментальными результатами. Вид неаддитивной поправки к закону Рауля в сравнении с экспериментальными данными приведен на рисунок 4.9 и 4.10.

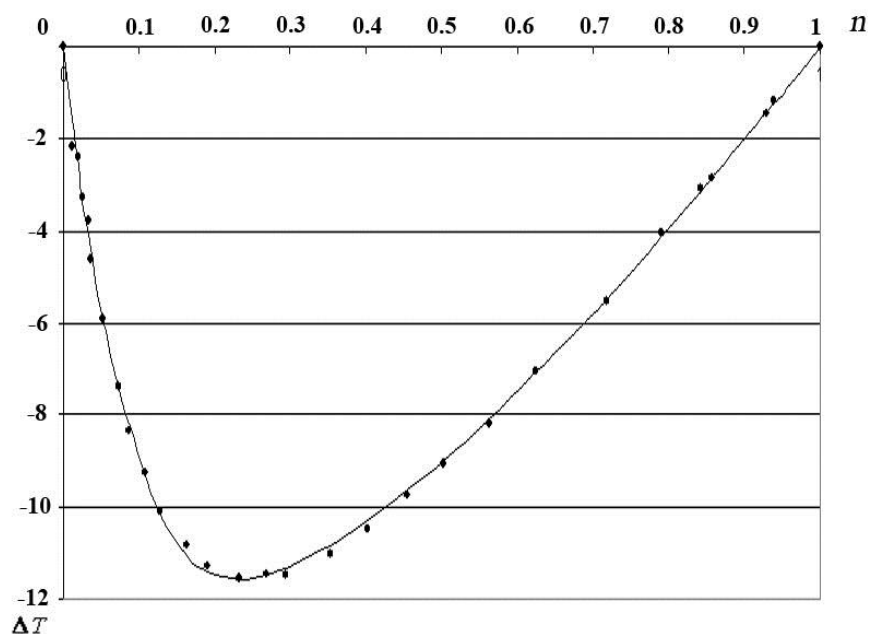


Рисунок 4.9 – Зависимость неаддитивной части изобары $t_{\text{кип}}$ системы «метанол–вода» от мольной доли метанола в сравнении с экспериментальными данными

Подставляя выражение (4.21) в оценку пожарной опасности (4.9) получим зависимость опасности от концентрации компонентов.

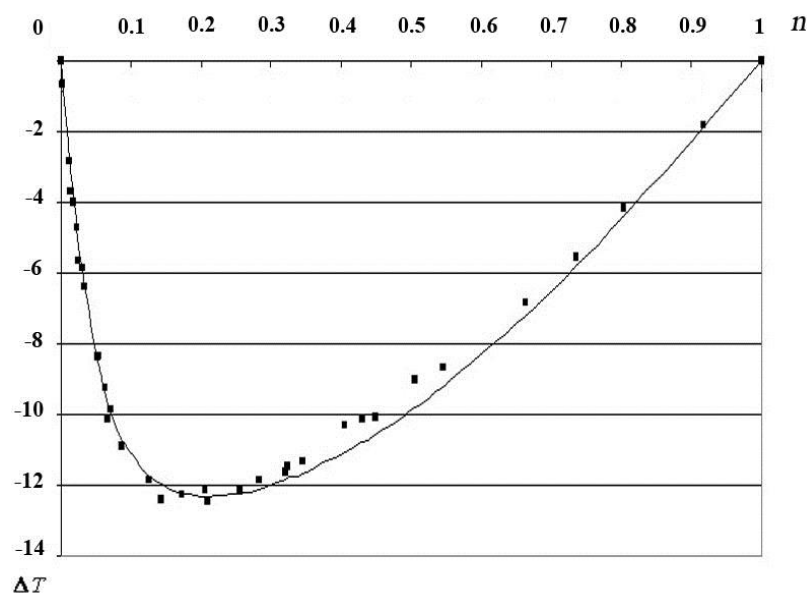


Рисунок 4.10 – Зависимость неаддитивной части изобары $t_{\text{кип}}$ системы «этанол – вода» от мольной доли этанола

Наиболее эффективно происходит испарение горючей среды для концентрации, при которой наблюдается максимальное отклонение от закона

Рауля. Эта концентрация определяется из условия равенства аргумента гармонической функции в аппроксимации (4.14) значению $\frac{\pi}{2}$. Следовательно, должно выполняться условие

$$F(n) = \frac{1 - \exp(-\alpha n)}{1 - \exp(-\alpha)} + \sigma(n - n_e) \frac{n - n_e}{1 - n_e} = 1 \quad (4.15)$$

Графики зависимости функции (4.22) от концентрации приведены на рисунке 4.11, из которого видно, что ширина области максимального значения отклонения от линейного закона (штрих-пунктирная линия) быстро растет с увеличением параметра α : при $\alpha=10$ ширина области снижения температуры кипения за счет отклонения от закона Рауля $\delta n \sim 10^{-1}$; при $\alpha=5$ эта ширина на порядок ниже.

Как свидетельствуют результаты расчетов (таблица 4.3) для большинства водно-органической горючей среды параметр α принимает большие значения, что требует специальных мер пожарной безопасности при их использовании [184, 185].

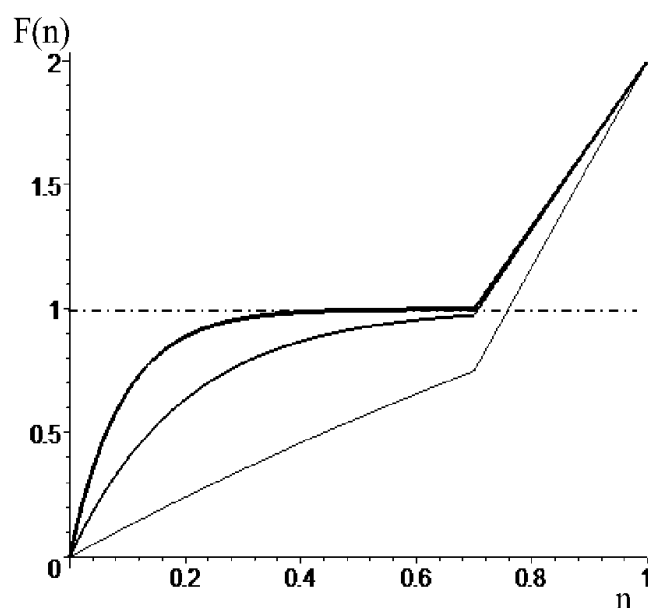


Рисунок. 4.11 – Зависимость функции $F(n)$ от концентрации компонента для значений параметра $\alpha=10, 5, 0,5$ (кривые сверху вниз соответственно) при фиксированном положении максимума отклонения от линейного по концентрациям закона Рауля $n_e = 0.7$

Таким образом, характеристики процессов, происходящих при кипении ЧХУ и горючей среды на его основе, определяют следующие технические методы снижения пожарного риска:

1) расположение всех помещений постоянного нахождения людей и путей их эвакуации должно быть выше емкостей хранения и использования ЧХУ;

2) пути эвакуации и помещения должны иметь вентиляционные отверстия в *нижней* своей части;

3) для предотвращения образования зон локального повышения температуры до значений, обеспечивающих разложение ЧХУ с образованием высокотоксичных компонентов, пути эвакуации и зоны горения должны быть разделены перегородками с малой теплопроводностью [186].

Таблица 4.3 – Параметры аппроксимации (4.14) ΔT_e , α , n_e для неаддитивных частей изобар $t_{\text{кип}}$ горючей среды

Наименование	$-\Delta T_e$	α	n_e
Этиленгликоль	51,96	16,43	0,08
Фурфурол	48,76	8,98	0,03
Масляная кислота	34,72	14,24	0,15
Пропионовая кислота	28,92	8,51	0,02
Этилацетат	28,4	59,73	0,03
Ацетон	23,37	10,5	0,01
Метилэтилкетон	22,97	58,07	0,01
Циклопентанол	22,26	5,04	0,13
Изопропанол	16,4	21,99	0,06
Метилвинилкетон	16,07	15,79	0,19
1–Бутанол	15,79	6,95	0,21
Ацетонитрил	14,77	25,05	0,18
Изобутанол	14,53	6,16	0,3
Диметилформамид	14,5	8,2	0,21
1,4–Диоксан	12,81	6,79	0,39
Этанол	12,43	12,69	0,15
Метанол	11,57	7,98	0,09
1–Пропанол	11,36	22,3	0,19
Аллиловый спирт	10,37	16,66	0,22
Уксусная кислота	5,08	4,78	0,03
Муравьиная кислота	–7,09	3,85	0,21

При возможности капельного горения объем помещения должен обеспечивать достаточно большое среднее расстояние между областями

локального повышения температуры, определяемое областью быстрого роста целевой функции.

При использовании двухкомпонентных по горючему веществу систем типа «ЧХУ – горючий органический растворитель» и «вода – горючий органический растворитель» необходимо предусмотреть меры по понижению температуры до минимальных значений температуры кипения, определяемого отклонениями от закона Рауля. Эта мера особенно важна для сред, содержащих органические горючие среды, для которых поправки к закону Рауля принимают большие значения, поскольку в этом случае значительное снижение $t_{\text{кип}}$ смеси реализуется в широком интервале концентраций.

4.3 Методика оценки пожарной опасности горючей среды

На основе проведенных исследований механизмов, приводящих к образованию полей опасных факторов пожара при использовании одно – , двух – и многокомпонентных по горючему веществу сред, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса, разработана методика оценки пожарной опасности горючих смесей (рисунок 4.12) [187].

Рассмотрим поэтапно особенности использования разработанной методики.

1) На первом этапе методики предварительно оценивают свойства индивидуальных компонентов, входящих в состав горючей смеси.

Поскольку вещества, обращающиеся на объектах нефтегазового комплекса хорошо известны, а свойства индивидуальных компонентов обстоятельно изучены, то установление значений температуры кипения, давления пара при заданной (или рассматриваемой) температуре окружающей среды, температуры вспышки, температуры самовоспламенения и предельно допустимой концентрации в воздухе рабочей зоны не представляет затруднений. Эти значения могут быть найдены, например, в любом технологическом справочнике или справочнике химика.

2) рассчитывают обобщенный критерий пожарной опасности R_F по следующему выражению

$$R_F = \sum_{i=1}^m a_i (x_i^S / x_i^W),$$

где a_i – коэффициент веса для i – го показателя, x_i^S – величина i – го показателя для горючей среды, x_i^W – нормирующее значение для i –го показателя безопасности (свойства гипотетической горючей среды, имеющей оптимальное значение i –го показателя), m – количество показателей.

При этом, в нашем случае $m=5$.

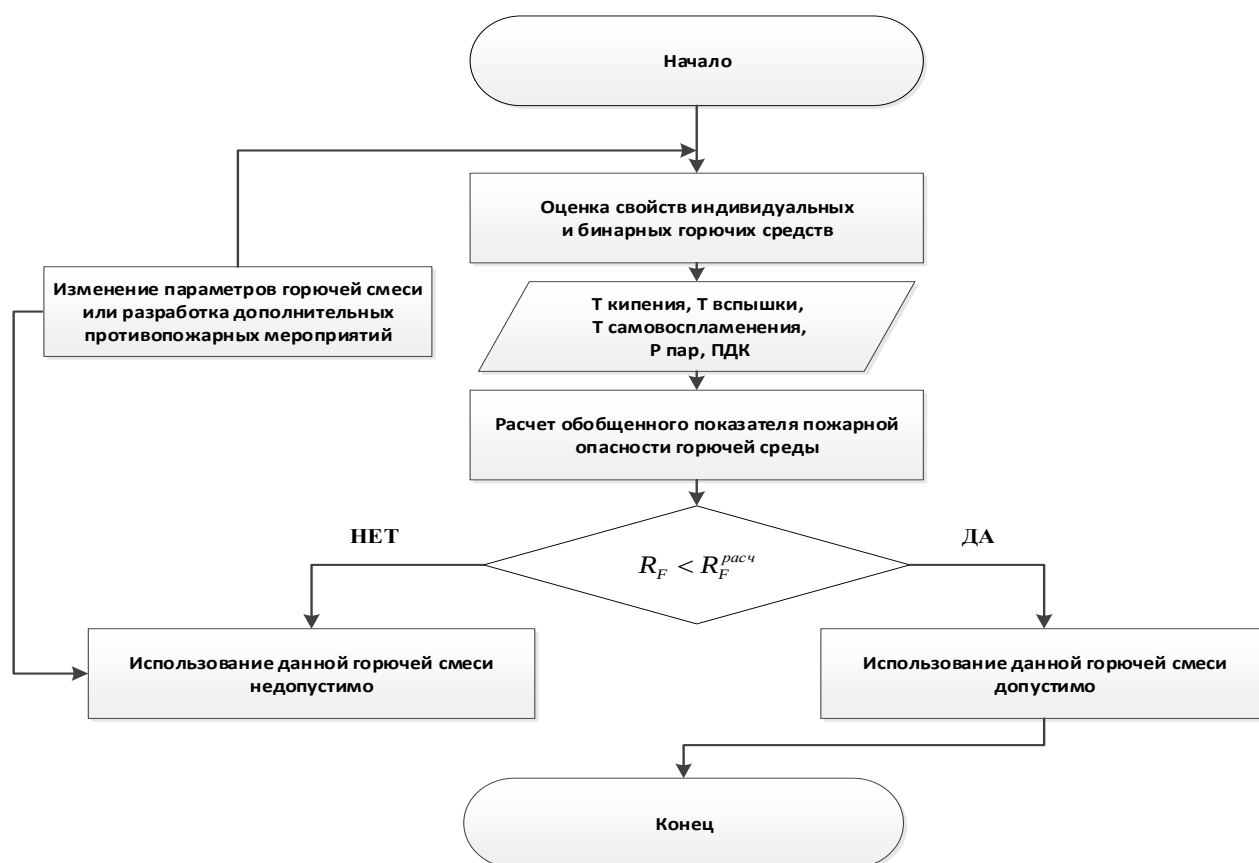


Рисунок 4.12 – Блок-схема методики оценки пожарной опасности горючей среды на основе веществ, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса

3) Осуществляют сравнение полученного расчетным путем значения обобщенного показателя пожарной опасности с заданным значением.

В этом случае, при выполнении неравенства $R_F < R_F^{расч}$, использование горючей среды рассматриваемого состава не допустимо.

В противном случае, использование данной горючей среды допустимо.

Таким образом, повышенные значения R_F для рассматриваемых составов горючих сред являются основанием для запрета использования таких составов или разработки дополнительных противопожарных мероприятий.

Апробацию методики проводили на примере лаборатории нефтегазового комплекса. Такие лаборатории имеют в обращении более чем 50 составов горючих сред. Большинство этой горючей среды можно отнести к ЛВЖ. Ежедневная потребность в органической горючей среды в лаборатории, в которых используются экстракционные и жидкостнохроматографические методы разделения и анализа, может составлять десятки литров, не считая резервного их количества.

В РФ нет специального нормативного документа, характеризующего пожарную опасность исследовательских лабораторий, как например, в США [188]. Тем не менее, ст. 32 Технического регламента о требованиях пожарной безопасности относит все лабораторные помещения по функциональной пожарной опасности не к классу Ф4 (здания научных и образовательных учреждений, научных и проектных организаций, органов управления учреждений), а к классу Ф5.1 (производственные здания, сооружения, строения, производственные и лабораторные помещения, мастерские). К сожалению, в отличие от американского подхода отдельные требования по пожарной безопасности для лабораторий у нас разбросаны по различным нормативным актам [189-199]. Таким образом, такие лаборатории попадают под разряд производственных помещений и подлежат категорированию по взрывопожарной опасности в соответствии с требованиями СП 12.13130.2009 [198, 199].

Пример расчетов категории по пожаровзрывобезопасности для производственной лаборатории приведен в [200]. Однако этот пример слишком простой, и в нем не рассматривается применение экстракционных установок и хроматографической аппаратуры. На практике помещения данного типа часто по умолчанию относят к категории пожароопасных без какого-либо пожарнотехнического анализа и расчета. В тоже время при проектировании ИЛ, в которой контроль производится с применением экстракционного и хроматографического оборудования, когда не известен объем будущего помещения, удобен прием с

расчетом минимального безопасного объема помещения (при котором избыточное давление в помещении $\Delta P \leq 5$ кПа). Наиболее распространенными в ИЛ нефтегазовой отрасли в горючей среде являются ацетонитрил, метанол, тетрагидрофуран (ТГФ), ЧХУ, которые применяются в составе подвижных фаз и горючей среды проб в ВЭЖХ, ТСХ, ИКС, а также в составе экстрагентов нефтепродуктов из различных матриц. Аналогично этанол, ацетон, бензол, петролейный эфир применяют в ТСХ и экстракционной пробоподготовке. В жидкостной хроматографии часто используют водно-органические и смешанная горючая среда. Как показано в работах [201, 202], температура вспышки таких смесей является величиной неаддитивной и для рабочих составов, содержащих небольшое количество воды, или небольшое количество менее пожаровзрывоопасного модификатора, она лимитируется концентрацией наиболее летучего ЛВЖ. Кроме того, в типовом жидкостном хроматографе (рисунок 4.13) используют систему для создания смеси горючей среды в режиме «онлайн», в которой чистые органические горючие среды находятся в отдельных резервуарах ёмкостью от 0,5 до 1 л, а элюат в виде смеси после хроматографирования собирается в емкость такого же размера.

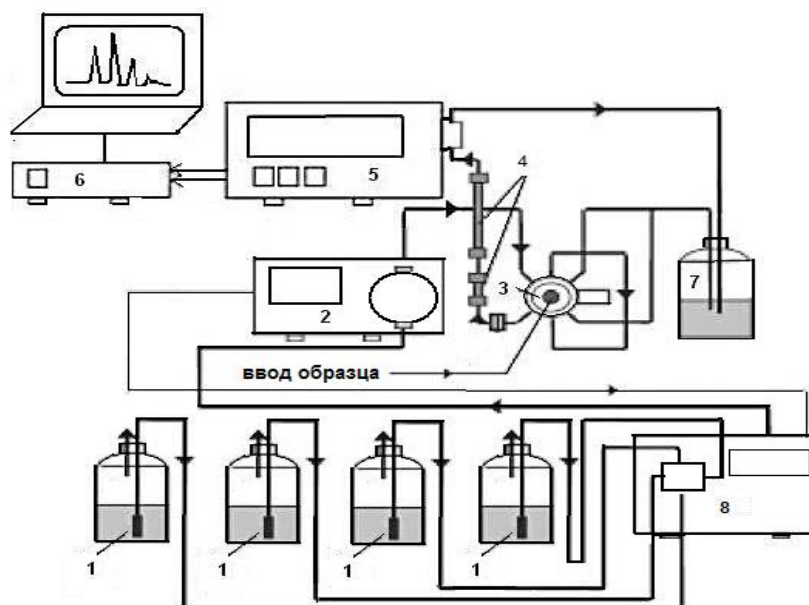


Рисунок 4.13 – Схема градиентного жидкостного хроматографа:

- 1 – емкости для компонентов подвижной фазы; 2 – насос, 3 – инжектор,
4 – разделительная колонка; 5 – детектор; 6 – регистрирующее устройство,
7 – емкость для слива элюата, 8 – программатор градиента

Одна из наиболее вероятных аварийных пожароопасных ситуаций в исследовательской лаборатории связана с разлитием одного из резервуаров чистого органического растворителя объемом 1 л.

В таблицах В1, В2 приложения В приведены некоторые физико-химические и пожаровзрывоопасные свойства исследуемых горючих сред (растворителей).

Сделать простой и однозначный выбор в пользу той или иной огнеопасной среды с точки зрения их пожаровзрывоопасности в условиях ИЛ без дополнительных расчетов затруднительно, поэтому расчеты необходимо выполнять для каждой огнеопасной среды.

Расчеты привязаны к ИЛ, размещенной в климатической зоне среднерусской полосы (г. Воронеж), для которой рабочая аварийная температура (t) составляет 38°C [203].

СП допускает принимать максимальное расчетное время свободного испарения (T) – 3600 с, а расчетную площадь испарения (F_u) для 1 л чистой смеси – 1 м² [199]. Для определения интенсивности испарения огнеопасной среды (W) необходимо знание давлений их насыщенных паров ($P_{нас}$) при заданной температуре. Значения $P_{нас}$ рассчитаны по уравнению Антуана:

$$\lg P_{нас} = A - \frac{B}{C + t} \quad (4.16)$$

где A , B и C – константы [144].

Для расчетной аварийной ситуации принято, что вентиляция не работает, либо неэффективна и скорость воздушного потока равна 0,1 м/с. Более высокие скорости воздушного потока в аналитической лаборатории будут наблюдаться при работающей вентиляции.

В этом случае основной взрыв ПВС произойдет в вытяжных коробах и вентиляционных каналах, которые и возьмут на себя основной удар взрывной волны.

В таблице 4.4 приведены результаты расчетов по формулам (4.17) и (4.18) [199] интенсивности испарения (W) и массы жидкости, перешедшей в паровую фазу, (m) для всех горючих сред:

$$W = 10^{-6} \cdot \eta \sqrt{M} \cdot P_{\text{нас}}, \quad (4.17)$$

$$m_{\text{пар}} = W F_{\text{и}} T, \quad (4.18)$$

где M – молекулярная масса огнеопасной среды, η – коэффициент, учитывающий скорость и температуру воздушного потока над поверхностью испарения, $\eta = 1,6$ [141].

Таблица 4.4 – Результаты расчетов при условии полного испарения 1 л горючей среды

Наименование	$W \times 10^3$, кг/(м ² ×с)	$m_{\text{пар}}^*$, кг	$C_{\text{ст}}$, % (об.)	V_1 , м ³	V_2 , м ³	V_2/V_1
Бензол	0,3173	0,874	2,68	207,5	251,0	1,2
ТГФ	0,5051	0,889	3,62	173,7	218,6	1,3
Петрол. эфир	0,2106	0,659	2,66	146,8	209,6	1,4
Гексан	0,4579	0,655	2,13	170,7	209,1	1,2
Ацетон	0,6388	0,791	6,44	63,3	175,6	2,8
Диэтиловый эфир	1,5751	0,714	3,33	114,3	172,5	1,5
Ацетонитрил	0,2178	0,783	6,99	139,2	160,5	1,2
Этанол	0,1752	0,631	6,44	78,6	152,7	1,9
Этилацетат	0,3451	0,900	3,97	123,6	150,3	1,2
Метанол	0,2921	0,787	12,11	67,2	132,8	2,0
ИПС	0,1487	0,535	4,39	69,1	129,4	1,9

В СП [198, 199] для расчета избыточного давления в помещении предлагаются следующие формулы:

$$\Delta P = (P_{\text{max}} - P_0) \frac{mZ}{V_{\text{св}} \rho_{\text{г,п}}} \cdot \frac{100}{C_{\text{ст}}} \cdot \frac{1}{K_{\text{н}}}, \quad (4.19)$$

$$\Delta P = \frac{m \Delta H_{\text{гор}} P_0 Z}{V_{\text{св}} \rho_{\text{в}} C_p T_0} \cdot \frac{1}{K_{\text{н}}}, \quad (4.20)$$

где P_0 – начальное давление, кПа (допускается принимать равным 101 кПа [199]); m – масса горючих паров ЛВЖ/ГЖ; Z – коэффициент участия горючих газов и паров в горении, $Z = 0,3$ [199]; $V_{\text{св}}$ – свободный объем помещения, м³; $\rho_{\text{г,п}}$ – плотность газа или пара при расчетной температуре $t_{\text{р}}$, кг/м³, вычисляемая по формуле: $\rho_{\text{г,п}} = \frac{M}{V_0(1 + 0,00367 t_{\text{р}})}$; V_0 – киломолярный объем, равный 22,413 м³/кмоль

[199]; $C_{ст}$ – стехиометрическая концентрация паров ЛВЖ/ГЖ; K_n – коэффициент, учитывающий негерметичность помещения и неадиабатичность процесса горения, $K_n = 3$ [199]; $\rho_в$ – плотность воздуха при 38 °С; C_p – теплоемкость воздуха, $C_p = 1,01 \times 10^3$, Дж/(кг×град.).

Если вместо избыточного давления подставить значение 5 кПа и учесть, что свободный объем помещения составляет 80 % от объема помещения, то можно вывести уравнения (4.21) и (4.22) для определения безопасного объема помещения лаборатории:

$$V_1 = (P_{\max} - P_0) \frac{100mZ}{0,8 \times 5 \times \rho_{в,i} \tilde{N}_{в,i} K_i} \quad (4.21)$$

$$V_2 = \frac{m \Delta H_{в,i} P_0 Z}{0,8 \times 5 \times \rho_{в,i} C_p T_0 K_i} \quad (4.22)$$

Результаты расчетов по уравнениям (4.6) и (4.7) представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Максимальные количества ЛВЖ и ГЖ допустимые для работы и хранения в лабораториях [188]

Класс помещения лаборатории	Класс ЛВЖ/ГЖ	Максимальное количество ЛВЖ/ГЖ для работы, л		Максимальное количество ЛВЖ/ГЖ для работы и хранения, л	
		На 9,3 м ² площади лаборатории и	В лаборатории и в целом	На 9,3 м ² площади лаборатории и	В лаборатории и в целом
А Высокая пожарная опасность	I I, II, IIIA	38 76	1820 3028	76 150	1820 6060
В Умеренная пожарная опасность	I I, II, IIIA	20 38	1136 1515	38 76	1820 3028
С Низкая пожарная опасность	I I, II, IIIA	7,5 15	570 757	15 30	1136 1515
Д Минимальная пожарная опасность	I I, II, IIIA	4 4	284 284	7,5 7,5	570 570

Таким образом, при категорировании помещений по пожаровзрывоопасности, в которых обращаются различные ЛВЖ целесообразно проводить расчеты по каждому растворителю, чтобы определить наиболее опасное горючее вещество. Установлено, что минимальный безопасный объем помещения для ИЛ для Воронежа и Воронежской области составит 251 м^3 , что соответствует площади примерно $62,8\text{--}83,7 \text{ м}^2$ при высоте $3,0\text{--}4,0 \text{ м}$. При переходе к использованию горючей среды, расфасованных в тару до $0,5 \text{ л}$ минимальный безопасный объем помещения (V_1) для ИЛ уменьшается до 104 м^3 , что соответствует минимальной площади помещения ($S_{\text{пом}}$) $26,0 - 34,7 \text{ м}^2$ при вышеуказанной высоте помещения. Если при этом реализовать перевод обычной приточно-вытяжной вентиляции в лаборатории в аварийную приточно-вытяжную вентиляцию путем выполнения требований п. А.2.3 СП 12.13130.2009 [198, 199] с кратностью воздухообмена, равной 6 ч^{-1} , это позволит сократить размер V_1 до 48 м^3 ($S_{\text{пом}} = 12,0\text{--}16,0 \text{ м}^2$) и фактически дать основание рассматривать помещение ИЛ как невзрывоопасное.

Для сравнения отметим, что американская классификация лабораторных помещений по пожарной опасности основана на отнесении количества ЛВЖ и ГЖ к площади лабораторных помещений. С одной стороны, как видно из таблицы 4.5, в американских лабораториях возможно использование и хранение значительных количеств ЛВЖ и ГЖ по сравнению с нашими мерками. Классификация ЛВЖ/ГЖ в США отличается от российского подхода, приведенного в ГОСТ 12.1.044, поэтому в таблице 4.6 приведена классификация по NFPA 30 [203].

Таблица 4.6 – Классификация ЛВЖ/ГЖ по NFPA 30 [203]

Класс	Температура вспышки, °C (F)	Температура кипения, °C (F)
ЛВЖ		
IA	< 22,8 (73)	< 37,8 (100)
IB	< 22,8 (73)	≥ 37,8 (100)
IC	≥ 22,8 (73), < 37,8 (100)	—
ГЖ		
II	≥ 37,8 (100), < 60 (140)	—
IIIA	≥ 60 (140), < 93 ² (200)	—
IIIB	≥ 93 ² (200)	—

С другой стороны, NFPA 45 [188] в обязательном порядке требует обязательной установки системы автоматического пожаротушения и аварийной вытяжной вентиляции с постоянным контролем воздушной среды в лаборатории (концентрация паров ЛВЖ/ГЖ должна быть менее 25 % от их нижнего концентрационного предела воспламенения), также предъявляются требования к фасовке жидкостей, обращающихся в лаборатории.

Выводы по главе 4

Найдены минимально безопасные объемы помещения для ИЛ нефтегазового комплекса, в которых используются горючие среды. Этап идентификации опасностей является определяющим для принятия правильного алгоритма оптимизации, поскольку наличие не выявленных или проигнорированных рисков может привести к полностью неверной оценке.

Описание составляющих ущерба требует определения физико-химических процессов, приводящих к образованию полей опасных факторов пожара и условий их реализации. Пожарная опасность не полностью описывается в рамках энергоэнтропийной концепции, что требует разработки методов учета ущерба. Стартовым механизмом образования полей опасных факторов пожара при использовании сложных горючих сред является кипение, динамика которого определяется отклонениями от закона Рауля. При этом пожарная опасность использования таких горючих сред как ЧХУ и других хлоппроизводных углеводородов в значительной мере определяется реакциями разложения их на токсические компоненты.

Технические меры позволяют значительно снизить пожарную опасность использования горючих сред. При этом состав этих мер определяется видом горючих сред и пространственным распределением полей опасных факторов пожара.

При образовании локальных центров горения в газовой фазе наиболее эффективными являются технические меры, приводящие к уменьшению плотности центров горения и опасности образования токсических веществ.

Заключение

1. Проведен анализ и обобщение данных о современном состоянии и перспективных направлениях развития методов оценки пожарной опасности и риска. Сделан вывод о необходимости разработки методики оценки пожарной опасности многокомпонентных по горючему веществу сред. С этой целью установлена эмпирическая зависимость пожарной опасности двухкомпонентных по горючему веществу сред, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса от динамической вязкости, поверхностного натяжения, температуры кипения и температуры вспышки индивидуальных компонентов.

Дано описание пожарной опасности горючих сред функциями сигмоидного вида. Показано, что набор параметров функции, описывающей пожарную опасность многокомпонентной по горючему веществу среды определяется только числом компонентов. На основе концепции приемлемого риска сформулированы требования к целевой функции пожарной опасности от параметров многокомпонентных по горючему веществу сред, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса.

Экспериментально установлены зависимости температуры вспышки двухкомпонентных по горючему веществу сред и сделано их описание полиномом вида

$$t_{всп} = a + bw + cw^2 + dw^3;$$

показано, что установление экстремумов этих зависимостей позволяет управлять пожарными рисками.

2. Предложено количественное описание одно- и многокомпонентных по горючему веществу сред на основе обобщенного критерия пожарной опасности, рассчитываемого по выражению $R_F = \sum_{i=1}^m a_i (x_i^s / x_i^w)$.

Рассчитаны значения обобщенного критерия пожарной опасности для 70 однокомпонентных и 30 многокомпонентных по горючему веществу сред, обращающихся в нефтегазовом комплексе.

Показана возможность применения разработанного обобщенного критерия для ранжирования одно- и многокомпонентных по горючему веществу сред по пожарной опасности, что позволяет использовать риск-ориентированный подход

при управлении пожарной безопасностью на объектах нефтегазового комплекса. Разработанный критерий применим при классификации веществ по группе горючести в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89; при определении категории зданий и помещений по взрывопожарной и пожарной опасности согласно СП 12.13130.2009; при разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004.

3. Предложена методика оценки пожарной опасности одно – , двух – и многокомпонентных по горючему веществу сред, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса, по выражению следующего вида $\tilde{R} = \sum_{i=1}^N C_i \left[\frac{\int_V \arctg[a_i \cdot (T - T_i)] dV}{\pi V} + \frac{1}{2} \right]$, позволяющая предотвращать и даже исключать возникновение и развитие пожаров, способных привести к масштабным техногенным катастрофам на нефтегазовых объектах.

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы для количественного описания пожарной опасности одно – и многокомпонентных по горючему веществу сред, применении риск-ориентированного подхода в управлении уровнем пожарной безопасности, установлении категорий объектов нефтегазового комплекса по взрывопожарной и пожарной опасности, при построении планов тушения пожаров, разработке и совершенствовании паспортов безопасности объектов защиты.

Список литературы

1. Гордиенко, Д.М. Пожарная безопасность особо опасных и технически сложных производственных объектов нефтегазового комплекса / Д.М. Гордиенко // Автореферат дисс... д-ра техн. наук. – Москва, 2018. – 48 с.
2. Молчанов, В. П. Концепция объектно-ориентированного нормирования промышленных предприятий по пожарной безопасности / В.П. Молчанов, И.А. Болодьян, Ю.И. Дешевых [и др.] // Пожарная безопасность. – 2007. – № 4. – С. 94-106.
3. Meacham, B. J. A Risk-Informed Performance-Based Approach to Building Regulation / B. J. Meacham // 7th International Conference on Performance-Based Codes and Fire Safety Design Methods, 2008 – P. 1-13.
4. Гордиенко, Д. М. Сравнение подходов в нормировании вопросов пожарной безопасности АЗС с наличием компримированного природного газа в России и ряде технически развитых стран мира / Д.М. Гордиенко, В.Л. Малкин, В.В. Ильичев // Материалы XXVI Международной научно-практической конференции по проблемам пожарной безопасности. М.: ВНИИПО. – 2014. – С. 345-346.
5. Интернет-портал <http://www.gosnadzor.ru/> [доступ 10.05.2019 г.].
6. Интернет-портал <https://minenergo.gov.ru> [доступ 10.05.2019 г.].
7. Мастепанов, А.М. О некоторых итогах 2018 г. и перспективах развития НГК России // Проблемы экономики и управления нефтегазовым комплексом. – 2019. – № 1(169). – С. 5-7.
8. Мастепанов, А.М. Прогнозы развития мирового нефтегазового комплекса как отражение глобальных проблем и тенденций энергопотребления // Нефтяное хозяйство. – 2018. – № 5. – С. 6-11.
9. Интернет-портал <http://www.mnr.gov.ru/> [доступ 10.05.2019 г.].
10. Демехин, Ф.В. Методологические основы совершенствования автоматизированных систем противопожарной защиты предприятий нефтеперерабатывающего комплекса с применением видеотехнологий // Автореферат дисс... д – ра техн. наук. – Санкт-Петербург, 2008. – 46 с.
11. Халиков, В.Д. Совершенствование метода расчета площади аварийного

пролива нефти для технологических трубопроводов / В.Д. Халиков // Автореферат дисс... канд. техн. наук. – Уфа, 2017. – 24 с.

12. Шебеко, Ю.Н. Оценка пожарной безопасности нефтебазы при возникновении в условиях городской застройки отступлений от требований пожарной безопасности / Ю.Н. Шебеко [и др.] // Пожарная безопасность. – 2007. – № 4. – С. 22-28.

13. Гордиенко, Д.М. Проблемы обеспечения пожарной безопасности объектов нефтегазодобычи в арктическом бассейне / Д.М. Гордиенко // Интернет-журнал «Технологии техносферной безопасности» (<http://ipb.mos.ru/ttb>) – Вып. № 1 (71). – 2017.

14. Гордиенко, Д.М. В поисках универсальности / Д.М. Гордиенко // Противопожарная защита. Пожарная автоматика. Средства спасения. – 2017. – С. 100-101.

15. Top 10 Emerging Technologies 2019. Insight Report. World Economic Forum, June 2019. – URL: <http://www3.weforum.org/>.

16. Шафраник, Ю.К. Нефть в пространстве и «пространство нефти» / Ю.К. Шафраник, В.А. Крюков // Энергетическая политика. – 2018, № 3. – С. 69-73.

17. Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности». Собрание законодательства Российской Федерации, 2008, № 30 (часть I), ст. 35-79.

18. Федеральный банк данных «Пожары». – URL: <http://vniipo.ru/institut/informatsionnye-sistemy-reestry-bazy-i-banki-danny/federalnyy-bank-dannykh-rozhary/> [доступ 10.05.2019 г.].

19. ГОСТ Р ИСО/МЭК 31010-2011. Национальный стандарт Российской Федерации. «Менеджмент риска. Методы оценки риска» (утв. и введен в действие Приказом Росстандарта от 01.12.2011 № 680-ст).

20. Федеральный закон «О техническом регулировании» от 27.12.2002 № 184-ФЗ (последняя редакция).

21. ГОСТ Р 51901.1-2002 (МЭК 60300-3-9:1995) Менеджмент риска. Анализ риска технологических систем.

22. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. Section 5, Fire Risk Analysis. – Quincy, MA: National Fire Protection Association. – 2002.

23. Hall, J. R. Fire Risk Analysis. In: Fire Protection Handbook, Cote, A. E. (ed.) / J.R. Hall, J.M Watts–NFPA, Ch. 8, 2008. – P. 3-143.
24. NFPA 551. Guide for the Evaluation of Fire Risk Assessments. National Fire Protection Association. – 2007.
25. SFPE Engineering Guide to Application of Risk Assessment in Fire Protection Design. – Bethesda, MD: Society of Fire Protection Engineers. – 2006.
26. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering. Section 5, Fire Risk Analysis. – Quincy, MA: National Fire Protection Association. – 2002.
27. International Fire Engineering Guidelines. – Australian Building Codes Board. – 2005.
28. Hurley, M. J. Fire Hazard Analysis Techniques. In: Fire Protection Handbook. Cote, A. E. (ed.) / M.J. Hurley, R.W. Bukowski – NFPA, Ch. 7, 2008. – P. 3-121.
29. Meacham, B. J. Understanding Risk: Quantification, Perceptions, and Characterization. Journal of Fire Protection Engineering, 14/ B.J. Meacham – 2004 – P. 199-227.
30. Пожарные риски. Вып. 1. Основные понятия. Под ред. Н.Н. Брушлинского. – М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2004.
31. Rasbash, D. Evaluation of Fire Safety / D. Rasbash, G. Ramachandran, B. Kandola, J. Watts, M. Law– N.Y.: J. Wiley & Sons, 2004. – 377 p.
32. Clarke, F. B. FRAME works. Fire Risk Assessment Method: Final Report. Nat. Fire Protection Research Foundation /F.B. Clarke, R.W. Bukowski, S.W. Stiefel, J.R. Hall, S.A. Steele – 1990.
33. Hostikka, S. Probabilistic Fire Simulator. Theory and User's Manual for Version 1.2. VTT Building and Transport, Espoo. VTT Publications /S. Hostikka, O. Keski–Rahkonen, T. Korhonen – 2003. – 503 p.
34. Johansson, H. Fire Risk Evaluator. Ett datorprogram för värdering av investeringar i brandskydd. Rapport 3130, Lund / H. Johansson – 2004.
35. Zhao, L. The definition of scenarios for the CESARE–RISK model. In: Fire Safety Science – Proceedings of the Fifth International Symposium, IAFSS /L. Zhao, V. Beck – 1997. – P. 655-666.
36. Bé' nichou, N. FIERA system: a fire risk assessment tool to evaluate fire

safety in industrial buildings and large spaces / N. Bé' nichou, A.H. Kashef, I. Reid, G.V. Hadjisophocleous, D.A. Torvi, G. Morinville // Journal of Fire Protection Engineering, 2005. – № 15, P. 145-172.

37. Yung, D. A description of the probabilistic and deterministic modelling used in FiRECAM™. / D. Yung, G.V. Hadjisophocleous, G. Proulx // International Journal on Engineering Performance-Based Fire Codes, 1, 1999. – P. 18-26.

38. Beck, V.R. Experimental validation of a fire growth model. Proc. 7th Intl. Fire Conf., INTERFLAM'96, Franks, C. (ed.) / V.R. Beck, D. Yung, Y. He, K. Sumathipala–Interscience Communications Ltd, London, 1996. – P. 653-662.

39. Вишняков, Я.Д. Общая теория рисков / Я.Д. Вишняков, Н.Н. Радаев – М.: Издательский центр «Академия», 2008 – 368 с.

40. Fraser–Mitchell, J. N. Object–Oriented Simulation (Crisp II) for Fire Risk Assessment. In: Fire Safety Science / J.N.Fraser–Mitchell – Proceedings of the Fourth International Symposium, IAFSS, 1994. – P. 793 – 804.

41. Smallwood, I.M. Handbook of organic solvent properties. – L.: Arnold, 1996. – 303 p.

42. Woodward, J.L. Estimating the flammable mass of a vapor cloud. – N.Y.: AIChE, 1998. – 284 p.

43. Kanury, A.M. A Relationship between the flash point, boiling point and the lean limit of flammability of liquid fuels // Combustion Science and Technology. – 1983. – Vol. 31, № 5 – 6. – P. 297-302. DOI: 10.1080/ 00102208308923647.

44. Anderson, J.E. Flashpoint temperatures of methanol-hydrocarbon solutions / J.E. Anderson, M.W. Magyari // Combustion Science and Technology. – 1984. – Vol. 37, № 3-4. – P. 193-199. DOI: 10.1080/00102208408923753.

45. Тидеман, Б.Г. Химия горения. – Л.: изд-во Наркомхоза РСФСР, 1940. – 348 с.

46. Rowley, J. Flammability limits, flash points, and their consanguinity: critical analysis, experimental exploration, and prediction: dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. – Brigham Young University, 2010. – 261 p.

47. Thomas, D.S. Critical analysis and review of flash points of high molecular weight poly-functional C, H, N, O compounds: dissertation submitted in partial

fulfillment of the requirements for the degree of master of science. – Texas A&M University, 2011. – 115 p.

48. Mack, E. Calculation of flash points for organic substances / E. Mack, C.E. Boord, H.N. Barham // Industrial and Engineering Chemistry. – 1923. – Vol. 15, № 15. – P. 963-965. DOI: 10.1021/ie50165a046.

49. Rowley, J. Flammability limits, flash points, and their consanguinity: critical analysis, experimental exploration, and prediction: dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy. – Brigham Young University, 2010. – 261 p.

50. Rowley, J.R. Estimation of the flash point of pure organic chemicals from structural contributions // Process Safety Progress. – 2010. – Vol. 29, № 4. – P. 353-358. DOI: 10.1002/prs.10401.

51. Rowley, J.R. Prediction of pure-component flash points for organic compounds // Fire and Materials. – 2011. – Vol. 35, № 6. – P. 343-351. DOI: 10.1002/fam.1057.

52. Thomas, D.S. Critical analysis and review of flash points of high molecular weight poly-functional C, H, N, O compounds: dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of master of science. – Texas A&M University, 2011. – 115 p.

53. Affens, W.A. Flammability properties of hydrocarbon fuels. Interrelations of flammability properties of n-alkanes in air // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1966. – Vol. 11, № 2. – P. 197-202. DOI: 10.1021/je60029a022.

54. Butler, R.M. Prediction of flash points of middle distillates // Industrial and Engineering Chemistry. – 1956. – Vol. 48, № 4. – P. 808-812. DOI: 10.1021/ie50556a041.

55. Монахов, В.Т. Показатели пожарной опасности веществ и материалов. Анализ и предсказание. Газы и жидкости. – М.: ВНИИПО, 2007. – 248 с.

56. Монахов, В.Т. Методика аналитического определения пределов воспламенения паров и газов в атмосфере различного состава № 12р – 72. – М.: ВНИИПО, 1973. – 44 с.

57. Баратов, А.Н. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. – М.: Химия, 1987. – 272 с.

58. Shebeko, Yu.N. An analytical evaluation of flammability limits of gaseous mixtures of combustible–oxidizer–diluent // *Fire Safety Journal*. – 2002. – Vol. 37, № 6. – P. 549-568. DOI: 10.1016/S0379-7112(02)00007-3.
59. Шебеко, Ю.Н. Расчет основных показателей пожаровзрывоопасности веществ и материалов: руководство. – М.: ВНИИПО, 2002. – 77 с.
60. Зацепин, В.М. Парциальные структурные инкременты и их применение к расчету нижнего концентрационного предела воспламенения органических соединений / В.М. Зацепин, Ю.М. Сорокин, О.А. Степачев // *Журнал физической химии*. – 1984. – Т. 58, № 9. – С. 2158-2162.
61. Britton, L.G. Two hundred years of flammable limits // *Process Safety Progress*. – 2002. – Vol. 21, № 1. – P. 1-11. DOI: 10.1002/prs.680210104.
62. Соловьев, Н.В. Зависимость нижних концентрационных пределов воспламенения газоздушных смесей от молекулярной структуры горючего компонента Н.В. Соловьев, А.Н. Баратов // *Журнал физической химии*. – 1960. – Т. 34, № 8. – С. 1661-1670.
63. Shimy, A.A. Calculating flammability characteristics of hydrocarbons and alcohols // *Fire Technology*. – 1970. – Vol. 6, № 2. – P. 135-139. DOI: 10.1007/BF02588900.
64. Catoire, L. Estimation of temperature-dependent lower flammability limit of pure organic compounds in air at atmospheric pressure // *Process Safety Progress*. – 2005. – Vol. 24, № 2. – P. 130-137. DOI: 10.1002/prs.10072.
65. Donaldson, A.B. Correlation of the flammability limits of hydrocarbons with the equivalence ratio // *International Journal of Applied Engineering Research*. – 2006. – Vol. 1, № 1. – P. 77-85.
66. Корольченко, А.Я. Расчет нижнего концентрационного предела воспламенения индивидуальных веществ / А.Я. Корольченко, Ю.Н. Шебеко, А.В. Иванов // *Обзорная информация. Серия: пожарная безопасность*. – М.: ВНИИПО, 1981. – Вып. 4. – 33 с.
67. Монахов, В.Т. Методы исследования пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1979. – 424 с.
68. Funk, F. Calculation of the lower explosive limit of combustible gases and vapors // *Chem. Tech*. – 1974. – Vol. 26, № 12. – P. 779-780.

69. Шустров, Н.И. Расчет концентрационных пределов воспламенения индивидуальных соединений и их смесей, применяемых в химико-фармацевтической промышленности. III. Нижние пределы воспламенения водных растворов горючих веществ /Н.И. Шустров, А.С. Бобков // Химико-фармацевтический журнал. – 1978. – № 10. – С. 123-125.

70. Шустров, Н.И. Расчет концентрационных пределов воспламенения индивидуальных соединений и их смесей, применяемых в химико-фармацевтической промышленности. V. Нижние пределы воспламенения алифатических насыщенных галогенсодержащих соединений / Н.И. Шустров, А.С. Бобков // Химико-фармацевтический журнал. – 1980. – № 9. – С. 107-112.

71. Miloshev, M. at all Relation between the concentration limits of flammability and physicochemical indexes of hydrocarbons // God. Vissh. Khim.-Tekhnol Inst. – 1982. – Т. 27, № 3. – С. 92-107.

72. Spakowski, A.E. Pressure limits of flame propagation of pure hydrocarbon-air mixtures at reduced pressure // NASA Research Memorandum. RM E52H15. – Washigton: NACA, 1952. – 37 p.

73. Pintar, A.J. Predicting lower and upper flammability limits // Proc. the 28th International Conference on Fire Safety. – 1999.

74. Albahri, T.A. Flammability characteristics of pure hydrocarbons // Chemical Engineering Science. – 2003. – Vol. 58, № 16. – P. 3629-3641. DOI: 10.1016/S0009-2509(03)00251-3.

75. Albahri, T.A. Flammability characteristics of pure hydrocarbons // Preprint Papers – American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. – 2003. – Vol. 48, № 2. – P. 683-684.

76. Kondo, S. et all Prediction of flammability of gases by using F-number analysis // Journal of Hazardous Materials. – 2001. – Vol. 82, № 2. – P. 113-128. DOI: 10.1016/S0304-3894(00)00358-7.

77. Kondo S. et all RF Number as a new index for assessing combustion hazard of flammable gases // Journal of Hazardous Materials. – 2002. – Vol. 93, № 3. – P. 259-267. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00117-6.

78. Kondo, S. et all Experimental exploration of discrepancies in F-number correlation of flammability limits // Journal of Hazardous Materials. – 2003. – Vol. 100,

№ 1-3. – P. 27-36. DOI: 10.1016/S0304-3894(03)00111-0.

79. Seaton, W.H. Group contribution method for predicting the lower and upper flammable limits of vapors in air // *Journal of Hazardous Materials*. – 1991. – Vol. 27, № 2. – P. 169-185. DOI: 10.1016/0304-3894(91)80028 – M.

80. Тарасов, А.В. Процессы горения и показатели пожарной опасности: учебное пособие/ А.В. Тарасов, И.В. Степанова. – СПб.: Петербургский государственный университет путей сообщения, 2008. – С. 15-16.

81. Handbook of solvents / by ed. G. Wypych. – Toronto: Chem Tec Publishing, 2001. – 1675 p.

82. Properties of flammable liquids, gases, and solids // *Industrial and Engineering Chemistry*. – 1940. – Vol. 32, № 6. – P. 880-884. DOI:10.1021/ie 50366a030.

83. Möller, W. et al Verfahren zur abschätzung des flammpunkts und der unteren explosionsgrenze // *PTB-Bericht / W: 55*. – Bremerhaven : Wirtschaftsverl. NW, 1993. – 64 p.

84. Шебеко, Ю.Н. Инструкция по расчету температуры вспышки и воспламенения горючих жидкостей № 4р-82 / Ю.Н. Шебеко, А.В. Иванов, А.Я. Корольченко. – М. : ВНИИПО, 1983. – 36 с.

85. ГОСТ 12.1.044-89*. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. [Электронный ресурс]. Доступ из сборника НСИС ПБ. – 2012. – № 2 (48).

86. Patil, G.S. Estimation of flash point // *Fire and Materials*. – 1988. – Vol. 12, № 3. – P. 127-131. DOI: 10.1002/fam.810120307.

87. Hshieh, F.Y. Correlation of closed-cup flash points with normal boiling points for silicone and general organic compounds // *Fire and Materials*. – 1997. – Vol. 21, № 6. – P. 277-282. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1018(199711/12) 21:6<277::AID-FAM617>3.0.CO;2-3.

88. Riazi, M.R. Predicting flash and pour point // *Hydrocarbon Processing*. – 1987. – Vol. 66, № 9. – P. 81-83.

89. Palatinus, J.A.et al. Kinney revisited: an improved group contribution method for the prediction of boiling points of acyclic alkanes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2006. – Vol. 45, № 20. – P. 6860-6863. DOI: 10.1021/ie0604425.

90. Carroll, F.A. Improved prediction of hydrocarbon flash points from boiling point data // *Energy Fuels*. – 2010. – Vol. 24, № 9. – P. 4854-4856. DOI: 10.1021/ef1005836.
91. Carroll, F.A. Calculating flash point numbers from molecular structure: an improved method for predicting the flash points of acyclic alkanes // *Energy Fuels*. – 2010. – Vol. 24, № 1. – P. 392-394. DOI:10.1021/ef900883u.
92. Carroll, F.A. Development of a simple method to predict boiling points and flash points of acyclic alkenes // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50, № 24. – P. 14221-14225. DOI: 10.1021/ie201241e.
93. Carroll, F.A. Simple method to evaluate and to predict flash points of organic compounds // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50, № 8. – P. 4796-4800. DOI: 10.1021/ie1021283.
94. Godinho, J.M. Group contribution method to predict boiling points and flash points of alkylbenzenes // *Energy Fuels*. – 2011. – Vol. 25, № 11. – P. 4972-4976. DOI: 10.1021/ef201121b.
95. Vázquez-Román, R., Nuevos modelos para predecir el punto flash para alcanos puros / R. Vázquez-Román, E.M. Valenzuela-Acosta, F. Castillo-Borja // *Avances en Ciencias e Ingeniería*. – 2010. – Vol. 1, № 4. – P. 13-21.
96. Valenzuela, E.M. Prediction models for the flash point of pure components / E.M. Valenzuela, R. Vázquez-Román// *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2011. – Vol. 24, № 6. – P. 753-757. DOI: 10.1016/j.jlp.2011.04.010.
97. Catoire, L. Unique equation to estimate flash points of selected pure liquids and application to the correction of probably erroneous flash point values // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2004. – Vol. 33, № 4. – P. 1083-1111. DOI: 10.1063/1.1835321.
98. Catoire, L. Estimation of closed cup flash points of combustible solvent blends // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. – 2006. – Vol. 35, № 1. – P. 9-14. DOI: 10.1063/1.1928236.
99. Oehley, E. Ableitung empirischer gleichungen für die untere explosionsgrenze und den flammtpunkt // *Chemie Ingenieur Technik*. – 1953. – Bd. 25, № 7. – P. 399-403. DOI: 10.1002/cite.330250710.
100. Satyanarayana, K. Improved equation to estimate flash points of organic

compounds // Journal of Hazardous Materials. – 1992. – Vol. 32, № 1. – P. 81-85.

101. Ishiuchi, Y. Prediction of flash points of flammable liquids // Anzen Kogaku. – 1976. – Vol. 15. – P. 382-386.

102. Gharagheizi, F. Gene expression programming strategy for estimation of flash point temperature of non-electrolyte organic compounds // Fluid Phase Equilibria. – 2012. – Vol. 329. – P. 71-77. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.05.015.

103. Монахов, В.Т. Показатели пожарной опасности веществ. – М.: Химия, 1972. – С. 152.

104. Монахов, В.Т. Классификация легковоспламеняющихся жидкостей // Пожарное дело. – 1967. – № 2. – С. 25-26.

105. Евланов, С.Ф. Температура вспышки в закрытом тигле и нижний температурный предел воспламенения жидкостей // Безопасность труда в промышленности. – 1991. – № 8. – С. 40-43.

106. Yung, D. Consideration of reliability and performance of fire protection systems in FiRECAM™ / D. Yung, N. Bénichou // Proc. InFIRE Conference, Ottawa, 2000. – P. 1-11.

107. Watts, J.M. Fire Risk Indexing. In: SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Ch. 10. Section 5, Fire Risk Analysis / J.M. Watts– Quincy, MA: National Fire Protection Association, 2002. – P. 5-142.

108. Dow's Fire and Explosion Index Hazard Classification Guide. 7th ed. – New York: Dow Chemical Company, American Institute of Chemical Engineers, 1994.

109. NFPA 101A, Alternative Approaches to Life Safety. – Quincy, MA: National Fire Protection Association, 2001.

110. Nolan, D. Handbook of Fire and Explosion Protection Engineering Principles. 2nd Edition. – 2010. – 340 p.

111. Акимов, В.А. Основы анализа и управления риском в природной и техногенной сферах / В.А. Акимов, В.В. Лесных, Н.Н. Радаев. – М.: «Деловой экспресс», 2004.

112. Satton, I. Process Risk and Reliability Management. – 2014. – 798 p.

113. ГОСТ 18995.6 – 73. Продукты химические органические. Методы определения температуры кипения.

114. Рудаков, О.Б. Плотность бинарных подвижных фаз / О.Б. Рудаков,

М.И. Соколов, Л.В. Рудакова // Журнал физической химии. – 1999. – Т. 73, № 7. – С. 1303-1306.

115. Рудаков, О.Б. Вязкость бинарных подвижных фаз для высокоэффективной жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков, М.И. Соколов, В.Ф. Селеменев // Журн. физич. химии. – 1999. – Т. 73, № 9. – С. 1641-1644.

116. Фролов, Ю.Г. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии. / Ю.Г. Фролов, А.С. Гродский, В.В. Назаров – М.: Химия, 1985. – 216 с.

117. Долженков, В.А. Microsoft Office Excel 2010. Наиболее полное руководство / В.А. Долженков, А.Б.Стученков. – СПб.: BHV – Санкт – Петербург, 2011. – 816 с.

118. Прохоров, Г.В. Пакет символьных вычислений Maple 5 / Г.В. Прохоров, М.А. Леденев, В.В. Колбаев/ – М.: Петит, 2001. – 203 с.

119. Бэйн, С. CorelDRAW 9. Специальное издание /С. Бэйн, Д. Кемпбелл. – М.: Вильямс. 2000. – 800 с.

120. Фуллер, Л.У. Access 2010 для чайников / Л.У. Фуллер, К. Кук. – М.: Диалектика, 2011. – 384 с.

121. Суровцев, И.С. Информационные системы и цифровые технологии в аналитике и контроле биологически активных веществ. / И.С. Суровцев, Л.В. Рудакова, О.Б. Рудаков // Воронеж: Воронежская областная типография. – 2013. – 300 с.

122. Шапкин, А.С. Экономические и финансовые риски. Оценка, управление, портфель инвестиций / А.С. Шапкин. – М.: Дашков и К°, 2006. – 477 с.

123. Шоломицкий, А.Г. Теория риска. Выбор при неопределенности и моделирование риска: учеб. пособ. для студ. вузов / А.Г. Шоломицкий. – М.: Изд. дом ГУ ВШЭ, 2005. – 373 с.

124. Bernstein, P.L. Against the GoDs: The Remarkable Story of Risk / P.L. Bernstein-Wiley, New York, 1996. – 279 p.

125. Акимов, В.А. Риски в природе, техносфере, обществе и экономике / В.А. Акимов, В.В. Лесных, Н.Н. Радаев. – М.: ФИД «Деловой экспресс», 2004. – 411 с.

126. Акимов, В. А. Надежность технических систем и технологический риск / А.В. Акимов, В.Л. Лапин, В.М. Попов, В.А. Пучков, В.И. Томаков, М.И. Фалеев

[Учебное пособие под общей редакцией М. И. Фалеева] – Москва: Деловой экспресс, 2002. – 367 с.

127. Федеральный закон РФ «О техническом регулировании» № 184–ФЗ от 27 декабря 2002 г.

128. Грешилов, А.А. Математические методы принятия решения. Изд. МВТУ им. Н.Э.Баумана. – М: 2006. – 583 с.

129. Fuller, W.A. Measurement error models. N.Y.; Wiley.– 1987. – 440 p.

130. Хенли, Э. Дж. Надежность технических систем и оценка риска / Пер. с англ. В.С. Сыромятникова, Г.С. Деминой; Под общ. ред. В.С. Сыромятникова. – М.: Машиностроение, 1984. – 528 с.

131. Акимов, В. А. Оценка природной и техногенной безопасности России: теория и практика / В.А. Акимов, К.А. Козлов, М.А. Шахраманьян – М.: ФИД «Деловой экспресс», 1998. – 218 с.

132. Декларация Российского научного общества анализа риска «Об экономической оценке жизни среднестатистического человека» // Проблемы анализа риска. – 2007. – Том 4. – № 2.

133. Кузьмин, И. И. Концепция безопасности: от риска «нулевого» – к «приемлемому» / И.И. Кузьмин, Д.А. Шапошников// Вестник РАН. Т. 64. 1994. – № 5.– С. 402-408.

134. Декларация Российского научного общества анализа риска «О предельно допустимых уровнях риска» // Проблемы анализа риска. – 2006. – Т. 3. – № 2.

135. Гидаспов, Б.В. Научно–технический прогресс, безопасность и устойчивое развитие цивилизации/ Б.В. Гидаспов, И.И. Кузьмин, Б.М. Ласкин, Р.Г. Азиев // Журн. Всесоюзн. хим. общества им. Д. И. Менделеева. – Т. 35. – 1990. – № 4. – С. 9-14.

136. ГОСТ Р 51898 – 2002 Аспекты безопасности. Правила включения в стандарты, введен в действие постановлением Госстандарта № 228–ст.

137. IChE/CCPS (1992). Guidelines for hazard evaluation procedures (2-nd ed.) –Center for Chemical Process Safety. American institute of chemical engineers. New York, 1992.

138. Performance of European crosscountry oil pipelines. Statistical summary of

reported spillages in 2005 and since 1971. – Prepared by the CONCAWE Oil Pipelines Management Group's Special Task Force on oil pipeline spillages, Brussel, May 2007. – 719 p.

139. Баранов, Э.Ф. Россия в цифрах, 2013: Краткий статистический сборник/ Э.Ф. Баранов, Н.С. Бугакова, М.И. Гельвановский [и др.] – М: Росстат, 2013. – 573 с.

140. Шахраманьян, М. А. Комплексная оценка риска от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера / М.А. Шахраманьян, В.И. Ларионов, Г.М. Нигметов [и др.] // Безопасность жизнедеятельности – 2001. – № 12. – С. 8-14.

141. Методика определения расчетных величин пожарного риска на производственных объектах (в ред. Приказа МЧС России от 14.12.2010 № 649).

142. Белов, Н.В. Теория графов / Н.В. Белов. – Москва, «Наука», 1968. – 377 с.

143. Приказ МЧС России от 30 июня 2009 г. № 382 «Об утверждении методики определения расчетных величин пожарного риска в зданиях, сооружениях и строениях различных классов функциональной пожарной опасности.

144. Корольченко, А.Я. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов, и средства их тушения Т.1, Т.2. / А.Я. Корольченко, Д.А. Корольченко. – М.: Ассоциация «Пожнаука», 2004. – 1488 с.

145. Вишняков, Я.Д. Общая теория рисков / Я.Д. Вишняков, Н.Н. Радаев – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 368 с.

146. Перелет, Р. А. Технологический риск и обеспечение безопасности производства / Р.А. Перелет, Г.С. Сергеев – М.: Знание, 1988. – 64 с.

147. Нинул, А. Оптимизация целевых функций. Аналитика. Численные методы. Планирование эксперимента / А. Нинул – М.: Физматлит, 2009. – 397 с.

148. Пантелеев, А.В. Методы оптимизации. Практический курс / А.В. Пантелеев, Т.А. Летова – М.: Логос, 2011. – 331 с.

149. Преображенский, М.А. Применение сигмоидных функций для оценки пожарной опасности водно–органических смесей / М.А. Преображенский, О.Б. Рудаков, А.М. Черепяхин // Научный вестник ВГАСУ. Серия: Физико-химические проблемы и высокие технологии строительного материаловедения, – 2014. – № 8. – С. 135-141.

150. Кудрявцев, Л.Д. Курс математического анализа / Л.Д. Кудрявцев - М.: Дрофа, Т. 1 – 2003. – 347 с.
151. Даниэльс, Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Олберти– М.: Мир, 1978.– 648 с.; F. Daniels, R.A. Alberty // Physical Chemistry. New York – London – Sydney – Toronto: John Wiley and Sons, Inc., 1975. – 637 p.
152. Никольский, С.М. Курс математического анализа / С.М. Никольский – М.: Наука, Т. 1 – 1983. – 150 с.
153. Рудаков, О.Б. Температура вспышки бинарных растворителей для жидкостной хроматографии / О.Б. Рудаков, А.М. Черепяхин, А.А. Исаев, Л.В. Рудакова, А.В. Калач // Конденсированные среды и межфазные границы. Воронеж – 2011. – Вып. 13, № 2. – С. 191-195.
154. Черепяхин, А.М. Прогнозирование пожарной опасности бинарных растворителей / А.М. Черепяхин, А.А. Исаев, А.В. Калач, О.Б. Рудаков // Вестник ВГТУ. Воронеж. – 2011. – Т. 7, № 9. – С. 117-119.
155. Черепяхин, А.М. Пожарная опасность бинарных растворителей для жидкостной хроматографии / А.М. Черепяхин, А.А. Исаев, Л.Г. Барсукова, О.Б. Рудаков // Научный Вестник ВГАСУ «Физико-химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии» – 2011. – № 3-4. – С. 144-148.
156. Черепяхин, А.М. Пожарная опасность смешанных растворителей для лаков и красок / А.М. Черепяхин, О.Б. Рудаков, Е.А. Подолина // Инженерные системы и сооружения – 2010. – № 1. – С. 257-263.
157. Черепяхин, А.М. Пожарная опасность смешанных растворителей / А.М. Черепяхин, А.В. Калач, О.Б. Рудаков // IV Всеросс. научно-практическая конф. «Актуальные проблемы обеспечения безопасности в Российской Федерации». Екатеринбург, УрИ ГПС МЧС России. – 2010. – Ч. 1. – С. 108-112.
158. Черепяхин, А.М. Пожарная опасность бинарных растворителей / А.М. Черепяхин, А.А. Исаев, А.В. Калач, О.Б. Рудаков // Материалы II Всеросс. научно-практической конф. с международным участием «Современные технологии обеспечения гражданской обороны и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций». Воронеж. – 2011. – С. 89-92.
159. Черепяхин, А.М. Пожарная опасность бинарных органических растворителей для жидкостной хроматографии / А.М. Черепяхин, О.Б. Рудаков,

- А.В. Калач, А.А. Исаев // Пожаровзрывобезопасность – 2011. – Т. 20, № 8. – С. 9-11.
160. Эткинс, П. Физическая химия / П. Эткинс– М: Мир, 1980. –581 с.; P.W. Atkins Physicalchemistry / P.W. Atkins-Oxford: OxfordUniversityPress, 1978. – 645 p.
161. Montimer, R. Physicalchemistry. Academic Press. – 2000. – 1116 p.
162. Крокстон, К. Физика жидкого состояния, пер. с англ. / К. Крокстон. – М.: Мир, 1978. – 511 с.
163. Ваграфик, Н.Б. Справочник по свойствам газов и жидкостей / Н.Б. Ваграфик–М.: Физматгиз, 1972. – 720 с.
164. Черепяхин, А.М. Поверхностное и межфазное натяжение в компонентах экстракционной системы ацетонитрил – водно-солевой раствор / А.М. Черепяхин, О.Б. Рудаков, Е.А. Хорохордина, И.В. Дубова // Конденсированные среды и межфазные границы. Воронеж. – 2009. – Вып. 4. – С. 344-348.
165. Черепяхин, А.М. Поверхностное натяжение и пожароопасные свойства смешанных растворителей / А.М. Черепяхин, Е.А. Хорохордина, Д.В. Харитонов, О.Б. Рудаков // Электронный сборник тезисов 66 Всероссийской конференции «Инновации в сфере науки, образования и высоких технологий» [Электронный ресурс – ВГАСУ, Воронеж, 2011, 1 электронный диск (CD-Rom) 12 см].
166. Черепяхин, А.М. Взаимосвязь поверхностного натяжения смешанных растворителей с их пожарной опасностью / А.М. Черепяхин, Е.А. Хорохордина, О.Б. Рудаков // Мат. VI Всеросс. Конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (Фагран-2012) 15-19 окт. Воронеж: Изд-во «Научная книга». – 2012. – С. 270-272.
167. Роулинсон, Д. Молекулярная теория капиллярности / Д. Роулинсон, Б. Уидом. – М.: 1986. – 319 с.
168. ГОСТ Р 50003-92 (ИСО 304-85) Вещества поверхностно-активные. Определение поверхностного натяжения путем вытягивания жидких пленок.
169. Черепяхин, А.М. Пожарная безопасность исследовательской лаборатории, применяющих жидкостную экстракцию и хроматографию / А.М. Черепяхин, С.Г. Алексеев, О.Б. Рудаков О.Б., Е. В. Калач, Л.В. Рудакова// Сорбционные и хроматографические процессы. Воронеж. – 2012. – №5. –

С. 770-778.

170. Saaty, T.L. An Eigenvalue Allocation Model for Prioritization and Planning Energy Management and Policy Center, University of Pennsylvania – 1972.

171. Химия. Большой энциклопедический словарь – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 792 с.

172. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин - Л.: Химия, 1991. – 432 с.

173. Курицкий, Б.Я. Поиск оптимальных решений средствами Excel 7.0. / Б.Я. Курицкий – СПб.: ВHV – Санкт-Петербург, 1997. – 384 с.

174. ГН 2.2.5.686-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы (<http://www.gosthelp.ru/text/gn22568698predelnodopusti.html>) [доступ 07.09.2018 г.].

175. Российская энциклопедия по охране труда: В 3 т./ Рук. проекта М.Ю. Зурабов; Отв. ред. А.Л. Сафонов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ЭНАС, 2007. – Т. 1: А- К. – 440 с. Т. 2: Л – Р. – 408 с. Т. 3: С – Я. – 400 с.

176. Куценко, С.А. Военная токсикология, радиобиология и медицинская защита: Учебник для слушателей и курсантов военно–медицинских вузов / С.А. Куценко, Н.В. Бутомо, А.Н. Гребенюк. –СПб.: Изд-во Военно-медицинской академии, 2003. – 524 с.

177. ПНД Ф 16.1.2.2.22-98 «Методика выполнения измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах и донных отложениях методом ИК-спектроскопии». – М., 1998. – 17 с.

178. РД 52.10.556-95 Методические указания. Определение загрязняющих веществ в пробах морских донных отложений и взвеси. – М.: Гидрометеиздат, 1996. – 49 с.

179. РД 52.24.505-98 Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтяных компонентов в донных отложениях с идентификацией их состава и происхождения. – Ростов-на-Дону, 1998.

180. РД 52.10.243-92. Руководство по химическому анализу морских вод. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. – С. 126-135.

181. ПНД Ф 14.1:2.5-95 Методика выполнения измерений массовой концентрации нефтепродуктов в природных и сточных водах методом ИКС.

Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. – М., 1995.

182. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, пер. и доп. В 3 т. Том I. Органические вещества. Под ред. Н.В. Лазарева и Э. Н. Левиной. Л., «Химия», 1976. – 624 с.

183. Калетина, Н.И. Токсикологическая химия. Метаболизм и анализ токсикантов: учебное пособие для ВУЗов/ под ред. проф. Н.И. Калетиной. – М.: ГЭОТАР–Медиа, 2007. – 1008 с.

184. Преображенский, М.А. Зависимость температуры кипения бинарных водно-органических смесей от состава / М.А. Преображенский, О.Б. Рудаков // Журнал физической химии – 2015.–Т. 89, № 1. – С. 69-72.

185. Черепяхин, А.М. Зависимость пожарного риска бинарных водно-органических растворов от состава / А.М. Черепяхин, М.А. Преображенский, О.Б. Рудаков // Материалы III Научно-практической конференции с международным участием «Техногенная и природная безопасность. ТПБ-2014». СГТУ имени Гагарина Ю.А., Саратов. – 2014. – С. 64-68.

186. Черепяхин, А.М. Снижение пожарного риска при применении бинарных органических растворов, содержащих тетрахлорметан / А.М. Черепяхин, М.П. Преображенский, О.Б. Рудаков // Материалы III Научно-практической конференции с международным участием «Техногенная и природная безопасность. ТПБ-2014». СГТУ им. Гагарина Ю.А., Саратов. 2014. – С. 68-72.

187. Черепяхин, А.М. Методика оценки пожарной опасности горючей среды на основе веществ, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса / А.В. Калач, А.М. Черепяхин, Е.В. Калач // Техносферная безопасность. – 2019. – № 4 (25). – С. 57-61.

188. NFPA 45:2011. Standard on Fire Protection for Laboratories using Chemicals. National Fire. – Quincy: NFPA, 2011. – 56 p.

189. СП 7.13130.2009. Отопление, вентиляция и кондиционирование. Противопожарные требования. – М.: ВНИИПО, 2009. – 30 с.

190. СП 4.13130.2009. Производственные здания. Актуализированная редакция СНиП 31-03-2001. – М.: ВНИИПО, 2009. – 18 с.

191. ППБ 01-03. Правила пожарной безопасности в Российской Федерации (утв. Приказом МЧС России от 18.06.2003 № 313). [Электронный ресурс]. Доступ

из сборника НСИС ПБ. – 2011. – № 2 (45).

192. ВНЭ 5-79. Правила пожарной безопасности при эксплуатации предприятий химической промышленности (ППБО-103-79). [Электронный ресурс]. Доступ из сборника НСИС ПБ. – 2011. – № 2 (45).

193. РД 153.-34.0-03.301-00. Правила пожарной безопасности для энергетических предприятий (ВППБ 01-02-95*). [Электронный ресурс]. Доступ из сборника НСИС ПБ. – 2011. – № 2 (45).

194. ВППБ 01-03-96. Правила пожарной безопасности для предприятий АК «Транснефтепродукт». [Электронный ресурс]. Доступ из сборника НСИС ПБ. – 2011. – № 2 (45).

195. ППБО 109-92. Правила пожарной безопасности на железнодорожном транспорте. [Электронный ресурс]. Доступ из сборника НСИС ПБ. – 2011. – № 2 (45).

196. ППБО 157-90. Правила пожарной безопасности в лесной промышленности. [Электронный ресурс]. Доступ из сборника НСИС ПБ. – 2011. – № 2 (45).

197. СНиП 31-06-2009. Общественные здания и сооружения. Доступ из сборника НСИС ПБ. – 2011. – № 2 (45).

198. СП 12.13130.2009. Определение категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. [Электронный ресурс]. Доступ из сборника НСИС ПБ. – 2011. – № 2 (45).

199. Корольченко, А.Я. Категорирование помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности / А.Я. Корольченко, Д.О. Загорский – М.: Пожнаука, 2010. – 118 с.

200. Черепяхин, А.М. Пожаровзрывобезопасность лаборатории жидкостной хроматографии / А.М. Черепяхин, О.Б. Рудаков, Н.В. Бердникова, А.А. Исаев, А.В. Калач // Сборник материалов XIII Международной конференции «Основы ионообменных и хроматографических процессов» (ИОНИТЫ –2011). Воронеж: Изд-во «Научная книга», 2011. – С. 463-465.

201. Рудаков, О.Б. Пожарная опасность водорастворимых растворителей и их водных растворов /О.Б. Рудаков, Н.В. Бердникова, А.В. Калач / Пожаровзрывобезопасность. – 2011. – Т. 20, № 1. – С. 31-32.

202. Черепахин, А.М. Взаимосвязь пожарной опасности с тяжестью последствий реализации пожароопасной ситуации на объектах нефтегазового комплекса с участием сложной гомогенной горючей среды / А.В. Калач, А.М. Черепахин, Е.В. Калач // Техносферная безопасность. – 2019. – № 1 (22). – С. 65-69.

203. NFPA 30:2008. Flammable and Combustible Liquids Code. – Quincy: NFPA.

Приложение А

Таблица А1 – Значения коэффициентов для уравнения (1.34)

Класс соединений	−a	b	Класс соединений	−a	b		
Углеводороды	122 ¹	0,73 ¹	Простые эфиры	64	0,64		
	73,3	0,68					
Алканы	73,22	0,693	Спирты	41,69	0,652		
	10,6	0,69		53,4	0,65		
	71,7	0,683		37	0,62		
	73,7	0,6946		30	0,58		
	64	0,65		37,8	0,6		
	119 ¹	0,683 ¹		40,04	0,644		
Алканы	124,81 ¹	0,69 ¹	Карбоновые кислоты	43,57	0,708		
	68,8	0,659					
	66	0,683					
Алкиланилины	21,94	0,533	Бромалканы	36,1	0,71		
	105,5	0,53		50	0,75		
				52,9	0,76		
Ароматические моноамины (первичные)	80	0,84		49,56	0,665		
	Ароматические моноамины (третичные)	93				0,82	6,7
						189,2	1,81
Алкилбензолы	87,3	0,78	Хлоралканы	55,70	0,631		
Алкиламины	18,6	0,70					
	55,4	0,58					
Алкилацетаты	45,3	0,60		45,0	0,63		
	46,741	0,603		39,3	0,46		
	22,4	0,70					
	49,4	0,6	Ароматические простые эфиры	1,2	0,44		
Алкилбутираты	50,8	0,62	Бензолы	68	0,68		
Алкилвалераты	48,6	0,62	Циклогексаны	74,6	0,67		
Алкилфталаты	17	0,54	Галогенобензолы и галогенотолуолы	56,91	0,70		
Алкилформиаты	61,1	0,70					
	46	0,58					
Алкилпропионаты	31,2	0,43	Нитроалканы	43,8	0,60		
				48	0,74		
Алкилнитрилы	72,4	0,83	Алифатические диамины	54,1	0,67		
Алкилфенолы	38,42	0,623	Ацетали и кетали	70,9	0,78		
			Аминоспирты	21	0,58		

			Хлорангидриды карбоновых кислот	43	0,6
Фенолы	36	0,64			
Олефины, ацетилены, диены	74,3	0,71	Монохлорбензолы	65,3	0,7
Алкоксиспирты	55,6	0,73	Монофторбензолы	81,4	0,78
Амиды карбоновых кислот	49,9	0,66	Ди- и трихлорбензолы	154	1,24
Алкилмеркаптаны	68,9	0,69	Мононитроароматические соединения	47	0,7
Амины простых эфиров	73	0,79			
Гликоли	55	0,78	Нафталины	72	0,69
Дихлоралканы	44,6	0,61	Эпоксиды	57	0,67
Изоцианаты	111	0,96	Тиоэфиры	72,9	0,71
Диалкилдисульфиды	59,2	0,66			
Сложные эфиры	55,86	1,005		52,69	0,643
	-39,0 ²	0,660 ²		46,8 ³	0,61 ³
Альдегиды	74,76	0,813	Кетоны	-46,5	0,634
				58,812	0,662
	23,7	0,81		55	0,62
	61,8	0,66		54,47	0,634
Ароматические углеводороды	67,83	0,665		44,8	0,64
	65,77	0,663	N-содержащие соединения	-55,7	0,628
	23,6	0,66	Органические соединения в целом	33,176 ²	0,67465 ²

Примечания. ^{1,2}Для температур кипения и вспышки в градусах Фаренгейта (F) и Кельвина соответственно. ³Метилалкилкетоны.

Приложение Б

Таблица Б1 – Сравнительный анализ некоторых методов определения температуры вспышки

Метод испытания	Тигель	Скорость нагрева, °С/мин	Шаг проверки, °С	Перемешивание, об/мин	Рабочий диапазон по $t_{всп}$, °С	Сходимость, °С ($t_{всп}$, °С)	Вспроизводимость, °С ($t_{всп}$, °С)	Стандарт
Пенски-Мартенса (А)	Закрытый	5 - 6	1-2	90 - 120	< 370	1,2 - 7,3*	2,8 - 17,8*	ASTM D 93 BS EN ISO 2719 BS 2000-34 ГОСТ Р ЕН ИСО 2719
Пенски-Мартенса (Б)	Закрытый	1 - 1,5	2	250 ± 10				
Тага	Закрытый	1 - 3	0,5 - 1	Нет	< 93	1,1 (< 60) 1,7 (60-93)	3,3 (< 13) 2,2 (13-59) 3,3 (60-93)	ASTM D 56 ГОСТ Р 53717
Сетафлэш (Setaflash)	Закрытый	–	0,5	Нет	0 - 110	1,7 - 3,3	5	ASTM D 3278
					RT** - 300	0,5 - 3,3	1,5 - 12,4	ASTM D 3828
Абея	Закрытый	1	0,5	30 ± 5	–30 - 70	1	1,5	BS EN ISO 13736 ISO 13736
Закрытый тигель	Закрытый	5 ÷ 6 0,3 (для лаков) Разность температур образца и бани ≤ 2 °С	1 ÷ 2 0,5 (для лаков)	90 -120	–15 - 360	2 -5,5	3,5 - 8	ГОСТ 12.1.044-89*
		5 ÷ 6	1 ÷ 2		–	2 -5	4 -8	ГОСТ 6356
		2	2	60	150 - 250	3	–	ГОСТ 9287-59
Равновесный	Закрытый	Разность температур образца и бани ≤ 2 °С	0,5	м-ды Пенски-Мартенса и Тага	0-110	2	3	ASTM D 3924 ASTM D 3941
		0,3			–18 - 165			BS EN ISO 1523 BS 2000-492

Метод испытания	Тигель	Скорость нагрева, °С/мин	Шаг проверки, °С	Перемешивани е, об/мин	Рабочий диапазон по $t_{всп}$, °С	Сходимост ь, °С ($t_{всп}$, °С)	Вспроизвод имость, °С ($t_{всп}$, °С)	Стандарт
		~0,1		м-ды Пенски- Мартенса, Тага и Абея	-30 – 110			ISO 1516
Ускоренны й равновесны й	Закрытый	Разность температур образца и бани $\leq$ 2 °С	0,5 ÷ 1	Нет	-30 – 300	0,5 – 3,7*	1,5 – 15	BS EN ISO 3679 BS 2000-523 ISO 3679 ГОСТ Р ИСО 3679
Кливленда	Открытый	5 – 6	2	Нет	> 79	8	17	ASTM D 95 ISO 2592
						5	16	ГОСТ 4333-87
Бренкена	Открытый	4	2	Нет	–	4	6	ГОСТ 4333-87
Тага	Открытый	1	1	Нет	-18 - 165	5	7	ASTM D 1310
Открытый тигель	Открытый	5 - 6 0,3 (для лаков и вязких жидкостей)	1 ÷ 2	Нет	-15 - 360	8	16	ГОСТ 12.1.044- 89*
		4	2	Нет	–	4	16	ГОСТ 26378.4

Примечание. * В зависимости от интервала температур вспышки. ** RT – комнатная температура.

Приложение В

Таблица В1 – Физические свойства индивидуальных растворителей

Растворители	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	ρ при 25 $^\circ\text{C}$, г/см^3	$\eta \cdot 10^3$, ($\text{Па} \cdot \text{с}$), 25 $^\circ\text{C}$	Растворимость (%) при 20 $^\circ\text{C}$	
				в воде	воды
Ацетон	56,2	0,7845	0,304	∞	∞
Ацетонитрил	81,6	0,7767	0,341	∞	∞
Бутанол-1	117,7	0,8060	2,593	7,8	20
Изобутанол	108	0,7978	3,91	10	16,4
Бутилацетат	126	0,8764	0,672	1,0	1,4
Вода	100	0,9971	0,894		
Гексан	68,7	0,6548	0,299	0,014	0,01
Гептан	98,4	0,684 (20 $^\circ\text{C}$)	0,3903	0,005	0,01
1,4-Диоксан	101,3	1,0268	1,194	∞	∞
Метанол	64,5	0,7868	0,5445	∞	∞
ИПС	82,4	0,7810	2,073	∞	∞
ТГФ	66,0	0,8842	0,460	∞	∞
ЧХУ (CCl_4)	76,8	1,5844	0,905	0,08	0,01
Хлороформ	61,2	1,4799	0,540	0,8	0,07
Этанол	78,3	0,7850	1,078	∞	∞
Этилацетат	77,1	0,8946	0,426	8,0	3,0

Таблица В2 – Техничко-эксплуатационные свойства растворителей

Растворители	Относительная стоимость	ПДК, мг/м ³	$t_{всп}$, °C	$t_{свп}$, °C	Концентрационные пределы воспламенения, об.%	
					нижний	верхний
Ацетон	1.04	200	-18	538	2.6	12.8
Ацетонитрил	1.84	10	6	>450	4	16
Бутанон	1.13	200	-7	-	1.8	11.5
Бутанол-1	1.35	10	29	363	1.4	11.2
Бутанол-2	1.08	150	24	-	1.9	7.9
Вода	0.89	-	нет	-	-	-
Гексан	1.57	300	-21.6	261	1.1	7.5
Нефрас С3-94/99	1.38	300	-4	223	1.1	6.0
1,4-Диоксан	2.16	10	5	300	2.0	22.5
Изооктан	1.53	300	-9	430	0.95	6.0
Метиленхлорид	1.22	50	-14	580	12.1	22.0
Метанол	1.00	5	11	464	7.3	36
Пропанол-1	1.47	5	23.0	371	2.1	13.5
ИПС	1.14	980	11.7	400	2.23	12.7
ТГФ	2.37	100	-20	250	1.8	11.8
Тетрахлорметан	0.95	20	нет	-	-	-
Этанол	1.40	1000	18	392	4.3	19
Этилацетат	1.19	200	-4	426	2.5	9.0

Таблица В3 – Химический состав промышленных многокомпонентных растворов

Наименование	Массовая доля компонентов								
	Этилцеллозольв	Толуол	Бутилацетат	Этилацетат	Бутанол-1	Этанол	Циклогексанон	Ацетон	Ксилол
Растворитель 645	-	0,5	0,18	0,12	0,1	0,1	-	-	-
Растворитель 646	0,08	0,5	0,1	-	0,1	0,15	-	0,07	-
Растворитель 647	-	0,41	0,30	0,21	0,08	-	-	-	-
Растворитель 648	-	0,2	0,5	-	0,2	0,1	-	-	-
Растворитель 650	0,2	0,5	-	-	0,3	-	-	-	-
Растворитель КР-36	-	-	0,2	-	0,8	-	-	-	-
Растворитель Р-4	-	0,62	0,12	-	-	-	-	0,26	-
Растворитель Р-10	-	-	-	-	-	-	-	0,15	0,85
Растворитель Р-12	-	0,6	0,3	-	-	-	-	-	0,1
Растворитель Р-14	-	0,5	-	-	-	-	0,5	-	-
Растворитель Р-219	-	0,34	-	-	-	-	0,33	0,33	-
Растворитель Р-3160	-	-	-	-	0,6	0,4	-	-	-
Растворитель Р-40	0,30	0,50	-	-	-	-	-	0,20	-
Растворитель РКЧ	-	-	0,1	-	-	-	-	-	0,9
Растворитель РС-1	-	0,6	0,3	-	-	-	-	-	0,1
Растворитель РМЛ	0,16	0,1	-	-	0,1	0,64	-	-	-
Растворитель РМЛ-315	0,17	0,25	0,18	-	0,15	-	-	-	0,25
Растворитель РФГ	-	-	-	-	0,25	0,75	-	-	-
Растворитель РЭ-1	-	-	-	-	0,15	0,15	-	0,2	0,5
Разбавитель РЭ-11В	0,30	-	0,20	-	-	-	0,10	-	0,4
Разбавитель М	-	-	0,3	0,05	-	0,65	-	-	-
Разбавитель Р-7	-	-	-	-	-	0,5	0,5	-	-
Разбавитель РДВ	-	0,5	0,18	0,09	0,1	0,1	-	0,03	-
Разбавитель РКБ-1	-	-	-	-	0,5	-	-	-	0,5
Разбавитель РКБ-2	-	-	-	-	0,95	-	-	-	0,05
Разбавитель РКБ-3	-	-	-	-	0,1	-	-	-	0,9
Разжижитель ДМЗ-Р	-	0,3	0,39	0,16	-	-	-	0,15	-
Разжижитель Р-5	-	-	0,30	-	-	-	-	0,30	0,40
Разжижитель Р-60	0,30	-	-	-	-	0,70	-	-	-

Приложение Г**УТВЕРЖДАЮ**Директор Академии развития
строительного комплекса (АРСК)

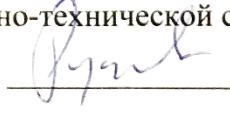
Мищенко В.Я.

" 11 " марта 2019 г.**Акт**

внедрения в производственный процесс результатов диссертационной работы Черепихина А.М. на тему «Методика оценки пожарной опасности горючей среды на основе веществ, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса».

Настоящим актом подтверждается, что алгоритмы расчета пожарной опасности горючей среды из смешанных растворителей, являющиеся результатами диссертационной работы Черепихина А.М. по теме «Методика оценки пожарной опасности горючей среды на основе веществ, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса» опробованы в экспертной работе сотрудников АРСК для проверки рисков пожара при использовании смешанных органических растворителей на нескольких промышленных объектах г. Воронежа. Установлено, что предлагаемые алгоритмы расчета могут быть использованы, как дополнительный способ определения технических и архитектурно-планировочных мер снижения пожарной опасности при проектировании объектов нефтегазового комплекса.

Начальник ЦКП

Федеральный эксперт научно-технической сферы,
д.х.н., проф.Хорохордин А.М.Рудаков О.Б.

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель начальника Воронежского
института – филиала ФГБОУ ВО
«Ивановская пожарно-спасательная
академия ГПС МЧС России» (по учебно-
научной работе),
полковник внутренней службы,
кандидат технических наук, доцент

 Д.В. Каргашилов
«15» апреля 2019 г.

АКТ

внедрения в учебный процесс результатов диссертационной работы Черепяхина А.М. на тему «Методика оценки пожарной опасности горючей среды на основе веществ, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса»

Настоящим актом подтверждаем, что методика оценки пожарной опасности горючей среды, обращающейся на объектах нефтегазового комплекса, на основе обобщенного критерия, позволяющая исключать возникновение и неконтролируемое развитие пожаров, способных привести к масштабным техногенным катастрофам пожара на объектах нефтегазового комплекса внедрена в учебный процесс при изучении дисциплины «Пожарно-техническая экспертиза» курсантами, обучающимися по специальности «Пожарная безопасность».

Члены комиссии:

Начальник отдела учебной и
научной работы
полковник внутренней службы

 А.В. Чернавцев

Старший научный сотрудник
(начальник отделения научной работы),
кандидат педагогических наук, доцент
майор внутренней службы

 Е.В. Калач

Старший научный сотрудник
(начальник отделения информационного
обеспечения населения и технологий
информационной поддержки РС ЧС и
пожарной безопасности),
кандидат экономических наук,
майор внутренней службы

 М.Б. Шмырева

Утверждаю
 Директор ГО «Гражданская оборона,
 защита населения и пожарная безопасность
 Воронежской области»

 М.В. Гусев
 « 9 » сентября 2019 г.

Акт

о внедрении материалов диссертационного исследования Черепяхина Александра Михайловича

Комиссия в составе: председателя комиссии - начальника аналитического отдела Разинькова Н.Д., членов комиссии: главного специалиста аналитического отдела Шимона Н.С., ведущего специалиста ГО аналитического отдела Васильевой Н.Ю. составила настоящий акт о том, что материалы диссертационного исследования Черепяхина Александра Михайловича «Методика оценки пожарной опасности горючей среды на основе веществ, обращающихся на объектах нефтегазового комплекса» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.26.03 – пожарная и промышленная безопасность (нефтегазовая отрасль) используются в работе аналитического отдела при определении рисков возникновения пожаров и оценке обстановки на объектах по хранению, отпуску и транспортировке нефти и нефтепродуктов.

Председатель комиссии:
 начальник аналитического отдела



Н.Д. Разиньков

Члены комиссии:

главный специалист аналитического отдела



Н.С. Шимон

ведущий специалист ГО аналитического отдела



Н.Ю. Васильева