

УДК 614.841

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ДЛЯ НЕФТЕПРОДУКТОВХафизов Ф.Ш., Краснов А.В.¹*Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа
e-mail: ¹00770088@mail.ru*

Аннотация. В статье рассматриваются проблемы недостатка справочных данных для расчета пожарных рисков опасных производственных объектов нефтяной промышленности. Исходя из опыта химиков, а так же на основании собранных статистических и аналитических данные по давлению насыщенных паров нефтяных фракций, была разработана номограмма давления насыщенных паров для некоторых нефтепродуктов.

Разработанная номограмма давления насыщенных паров для нефтепродуктов может использоваться как справочное пособие для расчета пожарных рисков на объектах нефтегазовой промышленности.

Ключевые слова: давление насыщенных паров, пожарный риск, график Кокса, нефтяная фракция, график UOP, формула Антуана, корреляция Миллера

В настоящее время для оценки пожарных рисков промышленных объектов существует методика «Определения расчетных величин пожарных рисков для производственных объектов», приказ МЧС России №404 от 10.07.2009 года. При расчете по методике возникает множество вопросов, прежде всего связанных с тем, как и откуда необходимо брать исходные данные. Так при определении скорости испарения из пролива жидкости (п. 3.68 методики), нам необходимо знать величину давления насыщенных паров, которая находится в справочных данных [1]. Однако, никаких справочных данных по давлению насыщенных паров, опубликованных головными научно-исследовательскими организациями в области пожарной безопасности или выпущенных Государственной службой стандартных справочных данных не публиковалось. В данной статье нами были собраны справочные и аналитические данные по давлению насыщенных паров для некоторых нефтепродуктов, которые в дальнейшем, найдут применение при расчета пожарных рисков на объектах топливно-энергетического комплекса страны.

Под давлением насыщенных паров понимают давление, развиваемое парами при данной температуре в условиях равновесия с жидкостью. Температура, при которой давление насыщенных паров становится равным давлению в системе, называется температурой кипения вещества. Давление насыщенных паров нефти и нефтепродуктов до некоторой степени характеризует их испаряемость, наличие в них легких компонентов, растворенных газов и т. д. Оно резко увеличивается с повышением температуры. При одной и той же температуре меньшим давлением насыщенных паров характеризуются более легкие нефтепродукты [2].

Давление насыщенного пара чистого вещества P_n является однозначной функцией температуры. Для ЛВЖ и некоторых ГЖ давление насыщенного пара чистого вещества определяется по формуле Антуана [3]:

$$\lg P = A - \frac{B}{(t + C_A)}, \quad (1)$$

где P – давление насыщенного пара, кПа;

A, B, C_A – константы формулы Антуана;

t – температура, °С.

Если справочные данные констант формулы Антуана отсутствуют, то определить зависимость давления пара от температуры можно расчетным путем (корреляцией Миллера, определяющей связь давления с критической температурой $T_{кр}$, теплотой парообразования r и температурой кипения вещества $T_{кин}$). Корреляция Миллера используется для диапазона низких давлений (от 1 до 200 кПа):

$$\lg P = A - \frac{B}{T} + C_1 T + C_2 T^2, \quad (2)$$

где P – давление насыщенного пара, мм. рт. ст.;

T – расчетная температура, К.

$$A = 0,607 k \left[4 \frac{T_{кр}}{T_{кин}} - \left(\frac{T_{кин}}{T_{кр}} \right)^2 \right] - 1,448 k \left[\frac{T_{кр}}{T_{кин}} - \frac{T_{кин}}{T_{кр}} \right] + 2,88081, \quad (3)$$

$$B = 0,980 k T_{кр}, \quad (4)$$

$$C_1 = \frac{-1,448 k}{T_{кр}}, \quad (5)$$

$$C_2 = \frac{0,607 k}{T_{кр}^2}, \quad (6)$$

$$k = \frac{r T_1}{4,567 T_{кр} \left(1 - \frac{T_1}{T_{кр}} \right)^{0,38}}, \quad (7)$$

$$T_{кр} = 1,05 t_{ср} + 160, \quad (8)$$

$$P_{кр} = K \frac{T_{кр}}{M}, \quad (9)$$

где $T_{ср}$ – средняя температура кипения нефтяной фракции, °С;

M – молекулярный вес фракции

K – постоянная, равная для парафиновых углеводородов 5 - 5,3, для нафтеновых 6 и ароматических 6,5 - 7, обычно для нефтепродуктов принимается значение равное $K = 5,5$.

Однако, формулу Антуана не корректно использовать для определения насыщенного пара нефтепродуктов, так как нефтепродукт является нефтяной фракцией парафиновых углеводородов.

Имеется множество формул для пересчета давления насыщенных паров нефтяных фракций с одной температуры на другую, однако чаще пользуются графическими методами. Наиболее распространенным из предложенных является график Кокса (рис. 1) [4].

Несмотря на то, что график построен для индивидуальных парафиновых углеводородов нормального строения, им широко пользуются в технологических расчетах применительно к узким нефтяным фракциям. По этому графику возможно находить давление насыщенных паров фракции при заданной температуре, если известно давление насыщенных паров при какой-либо другой температуре, и температуру кипения нефтяной фракции при заданном давлении, если известна температура кипения при каком-либо другом давлении, и наоборот.

Существуют также графики для пересчета температур кипения нефтепродуктов с глубокого вакуума на атмосферное давление. Наибольшая сходимость с экспериментальными данными достигается при пользовании графиком UOP (рис. 2). Соединив две известные величины на соответствующих шкалах графика прямой линией, получают на пересечении с третьей шкалой искомую величину P или T . Графиком Кокса обычно пользуются при технологических расчетах, а номограммой UOP – в лабораторной практике [4].

Давление насыщенных паров смесей и растворов, в отличие от индивидуальных углеводородов, зависит не только от температуры, но и от состава жидкой и паровой фаз. Для растворов и смесей, подчиняющихся законам Рауля и Дальтона, общее давление насыщенных паров может быть вычислено по формуле:

$$\pi = P_1x_1 + P_2x_2 + \dots + P_nx_n, \quad (10)$$

где π – общее давление насыщенных паров смеси;

P_1, P_2, \dots, P_n – давление насыщенных паров компонентов при заданной температуре, кПа;

x_1, \dots, x_n – мольные концентрации компонентов.

В области высоких давлений, как известно, реальные газы не подчиняются законам Рауля и Дальтона. В таких случаях найденное расчетными или графическими методами давление насыщенных паров уточняется при помощи критических параметров, фактора сжимаемости и фугитивности.

Целью данной работы было разработать номограмму для определения давления насыщенных паров нефтепродуктов при расчетной температуре, применимой в дальнейшем при расчете пожарных рисков для объектов топливно-энергетического комплекса.

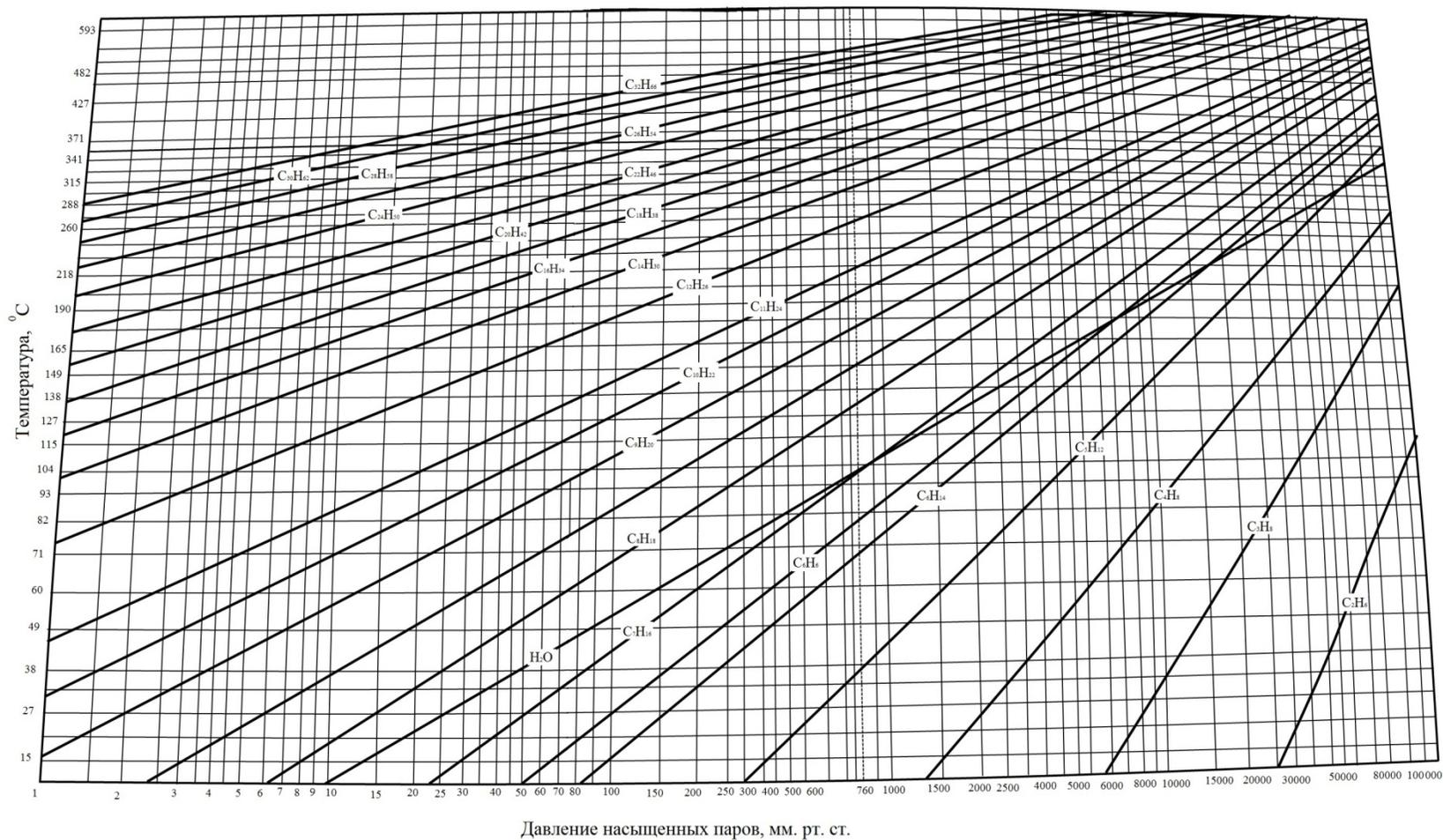


Рис. 1. График Кокса для парафиновых углеводородов

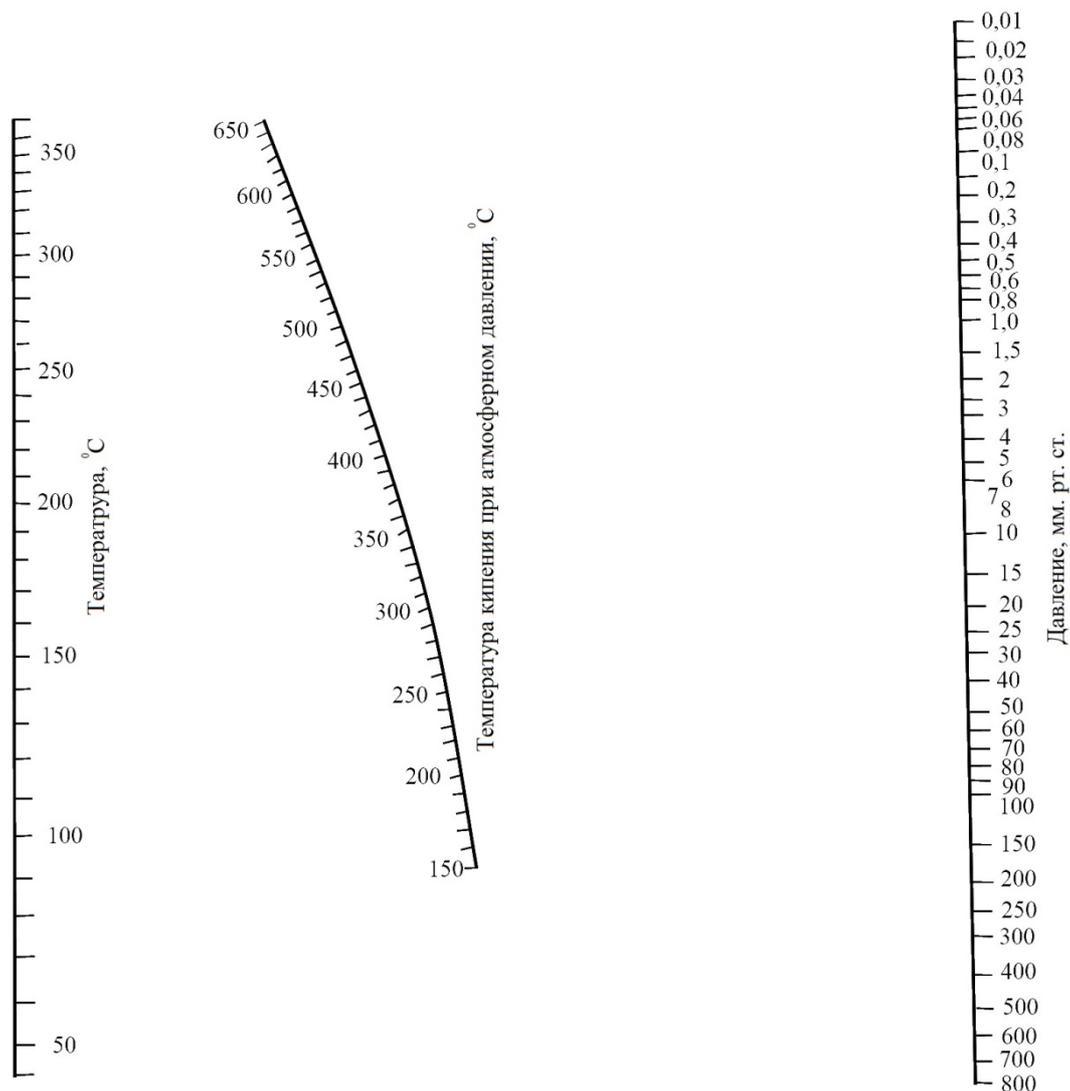


Рис. 2. Номограмма UOP

На современном этапе развития пожарной безопасности главными научно-исследовательскими организациями в области пожарной безопасности или Государственной службой стандартов не выпущены справочные пособия по давлению насыщенного пара для расчетной температуры, что делает невозможным произвести расчет испарения жидкости (п. 3.68), массу паров выходящих из дыхательной арматуры (п. 3.28) или СУГ из пролива или расчет максимально возможных взрывоопасных зон (п. 3.34 и 3.35), а, следовательно, и сам расчет по определению расчетных величин пожарных рисков на производственные объекты.

В таком случае для получения точных результатов, экспертам в области независимой оценки пожарных рисков необходимо проводить лабораторные опыты по определению давления насыщенного пара нефтепродуктов согласно ГОСТ 1756-2000 «Нефтепродукты. Определение давления насыщенных паров». Однако если объектом определения является, к примеру, нефтеперерабатывающий завод,

то работа по определению рисков может растянуться на долгий период времени и затратит большие человеческие и материальные ресурсы.

Однако, специалистами в области химии давно были произведены исследования давления насыщенного пара (что было приведено выше), и мы с легкостью можем перенять плоды их исследований и дополнить область пожарной безопасности необходимыми справочными данными.

Методу по определению насыщенного пара были подвержены следующие нефтепродукты: бензин, керосин, дизельное топливо, нефтяное масло и мазут. Полученные результаты подверглись сверке с графиком Кокса и номограммой УОР, и сведены в номограмму (рис. 3).

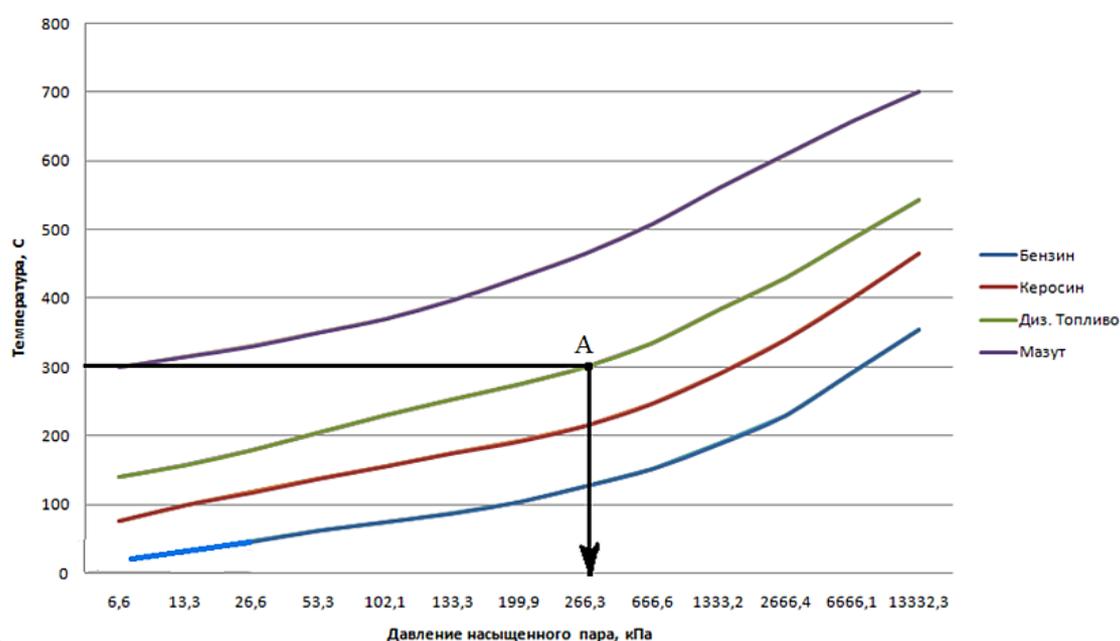


Рис. 3. Номограмма давления насыщенного пара для нефтепродуктов

На ось абсцисс отложены величины давления насыщенного пара (P), для удобства пользования все значения переведены в Паскали. На оси ординат отложены значения температуры.

В дальнейшем достаточно взять любую точку с координатами температура – давление насыщенных паров углеводорода и соединить ее с полюсом, чтобы получить зависимость давления насыщенных паров от температуры для этого нефтепродукта. К примеру, для расчетной температуры 300 °C для бензина будет соответствовать значение давления насыщенного пара равное 270 кПа (точка А).

Предлагается опубликовать головным научно-исследовательским органом в области пожарной безопасности разработанную номограмму в качестве справочного пособия по определению давлений насыщенного нефтепродуктов, которое найдет применение при расчете величин пожарного риска на объектах топливно-энергетического комплекса России.

Литература

1. Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ "Технический регламент о требованиях пожарной безопасности". М.: Изд-во ВНИИПО, 2008. 117 с.
2. Александров А.А. Термодинамические основы циклов теплоэнергетических установок. М.: Издательство МЭИ, 2004. 523 с.
3. Пичугин А.П. Переработка нефти. М.: Гостопттехиздат, 1960. 487 с.
4. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Часть первая. М.: Химия, 1968. 600 с.

PRESSURE OF SATURATED STEAMS FOR OIL PRODUCTS

F.Sh. Khafizov, A.V. Krasnov¹

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

e-mail: ¹00770088@mail.ru

Abstract. *Problems of a lack reference data for the fire risks calculation of dangerous industrial objects at petroleum industry are considered in this article. As a matter of experience chemists and as on the basis of collected statistical and analytical the data on pressure of saturated steams of oil fractions, the pressure nomogram of saturated steams has been developed for some oil products.*

The developed pressure nomogram of saturated steams for oil products can be used as the handbook for calculation of fire risks on objects of the oil and gas industry.

In article problems of a lack of the help data for calculation of fire risks of dangerous industrial objects of petroleum industry are considered. As a matter of experience chemists and as on the basis of collected statistical and analytical the data on pressure of sated steams of oil fractions, the nomogram of pressure of sated steams has been developed for some oil products.

The developed nomogram of pressure of sated steams for oil products can be used as the handbook for fire risks calculation on the oil and gas industry objects.

Keywords: *pressure of saturated steams, fire risk, Cox chart, oil fraction, UOP chart, Antoine equation, Miller's correlation*

References

1. Federal Law of Russian Federation of 22 July 2008 N 123-FZ "Technical Regulations on Fire Safety". Moscow, VNIPO, 2008. 117 p.
2. Aleksandrov A.A. Termodinamicheskie osnovy tsiklov teploenergeticheskikh ustanovok (The thermodynamic basis of heat-power equipment cycles). Moscow, MEI, 2004. 523 p.
3. Pichugin A.P. Pererabotka nefi (Oil refining). Moscow, Gostoptekhizdat, 1960. 487 p.
4. Smidovich E.V. Tekhnologiya pererabotki nefi i gaza. Chast' pervaya (Oil and gas refining technology. Part I). Moscow, Khimiya, 1968. 600 p.