

МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Самарский областной комитет охраны окружающей среды и
природных ресурсов Российской Федерации

СОГЛАСОВАНО

Зам. начальника Департамента
государственного экологического
контроля



С.В.Маркин

" 9 " 08 1996 г.

УТВЕРЖДАЮ

Первый зам. председателя
Самарского областного
комитета охраны
окружающей среды и
природных ресурсов РФ

М.Г.Бодриков

" _ " _ 1996 г.

М Е Т О Д И К А

**РАСЧЕТА ВЫБРОСОВ ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРЕ
ПРИ СВОБОДНОМ ГОРЕНИИ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ**

Самара
1996

С О Д Е Р Ж А Н И Е

| | Стр. |
|---|------|
| 1. Введение | 4 |
| 2. Ссылки на нормативные документы. | 4 |
| 3. Основные понятия и определения | 4 |
| 4. Общие положения | 4 |
| 5. Расчеты выбросов вредных веществ в атмосферу при свободном горении нефти и нефтепродуктов | 5 |
| 5.1. Горение нефти и нефтепродуктов на поверхности раздела фаз жидкость-атмосфера | 5 |
| 5.2. Горение пропитанных нефтепродуктом инертных грунтов. | 9 |
| 5.3. Комбинированный случай горения нефти и нефтепродуктов | 10 |
| 6. Расчет максимального и валового выброса загрязняющих веществ в атмосферу | 11 |
| 7. Литература | 12 |

1. Введение.

1.1. Настоящий документ:

- (1) Разработан в соответствии с Законом Российской Федерации "Об охране окружающей природной среды" с целью получения данных о выбросах загрязняющих веществ при свободном горении нефти и нефтепродуктов;
- (2) устанавливает методику расчета параметров выбросов загрязняющих веществ при горении нефти и нефтепродуктов в воздушной среде ;
- (3) распространяется на случаи свободного горения нефти и нефтепродуктов.

2. Ссылка на нормативные документы.

2.1. РД 39-1-159-79 Унифицированные технологические схемы комплексов сбора и подготовки нефти , газа и воды нефте - добывающих районов.

2.2. ГОСТ 17.2.1. 07-77 Охрана природы .Атмосфера. Метеорологические аспекты загрязнения и промышленные выбросы.Основные термины и определения.

3. Основные понятия и определения:

Соответствуют ГОСТу 17.2.1.07-77.

4. Общие положения.

4.1. Данная методика:

- (1) Содержит основные положения и процедуру расчета количества вредных веществ,выбрасываемых в атмосферу, при горении нефти и нефтепродуктов в воздушной среде;
- (2) позволяет рассчитать максимальный выброс вредного вещества и его среднюю величину;
- (3) обеспечивает расчет выбросов при следующих ситуациях:
 - горении нефти и нефтепродуктов на поверхности раздела фаз - жидкость-атмосфера;

- горении пропитанного нефтью и нефтепродуктом инертного грунта;
- комбинированный случай горения нефти и нефтепродуктов.

4.2. Базовый алгоритм расчета по данной методике предполагает наличие экспериментально определенных величин скорости выгорания нефти и конкретного нефтепродукта с единицы поверхности ($\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$) и удельного выброса конкретного вредного компонента при сгорании единицы массы нефтепродукта.

Другие данные для расчета выбросов определяются прямыми метрическими замерами, выполняемыми производственными или контрольными службами на месте аварийной ситуации или планово-технологическом сжигании нефти и нефтепродукта.

4.3. Предлагаемая методика будет уточняться по мере накопления статистического материала по величинам скорости выгорания и удельного выброса для наполняющейся номенклатуры нефтепродуктов.

5. Расчет выбросов вредных веществ в атмосферу при свободном горении нефти и нефтепродуктов.

При необходимости определения количества вредных выбросов при плановом или аварийном сжигании нефтепродуктов в зависимости от ситуационных характеристик из описанных ниже методов расчета выбирается наиболее подходящий (или комбинированный). При недостатке исходных данных или отсутствии экспериментально-определенных величин " K_1 " и " m " производится приближенный расчет по родственному нефтепродукту с обоснованием принятых данных.

5.1. Горении нефти и нефтепродуктов на поверхности раздела фаз жидкость-атмосфера.

Этот метод расчета применяется для определения количества вредных веществ, выделяющихся в атмосферу при горении нефтепродукта в амбарах, резервуарах, обваловках, на водной поверхности и во всех остальных случаях, когда имеется достаточный слой нефтепродукта, чтобы образовалось ровное горизонтальное зеркало

раздела фаз (поверхность).

Основная формула расчета выброса вредного вещества (ВВ) в атмосферу при рассматриваемом характере горения нефтепродукта имеет вид:

$$P_i = K_i \cdot m_j \cdot S_{cp} \quad , \text{ кг}_1/\text{час} \quad (5.1)$$

где P_i - количество конкретного (i) ВВ, выброшенного в атмосферу при сгорании конкретного (j) нефтепродукта в единицу времени, $\text{кг}_1/\text{час}$;

K_i - удельный выброс конкретного ВВ (i) на единицу массы сгоревшего нефтепродукта, $\text{кг}_1/\text{кг}_j$;

m_j - скорость выгорания нефтепродукта, $\text{кг}_1/\text{кг}_j$;

S_{cp} - средняя поверхность зеркала жидкости, м^2 .

Величина K_i - является постоянной для данного нефтепродукта и ВВ. Она определяется инструментальными методами в лабораторных и натуральных условиях, после чего применяется как константа. В таблице 5.1 приводится значение этой характеристики для нефти и некоторых нефтепродуктов, которые к настоящему времени достаточно изучены [14-18, 42-48]. В связи с тем, что нефти, добываемые на территории России, имеют элементарный состав практически постоянный [21,22], данные таблицы 5.1 можно использовать для любой нефти за исключением высокосернистых нефтей. выбросы двуокиси серы при горении последних можно рассчитать по стехиометрии, исходя из содержания общей серы в составе нефти. Величины K_i определялись при температуре горения менее 1300°C и избытке воздуха, равном 0.93, что в большинстве случаев соответствует реальным условиям свободного горения нефтепродуктов.

Таблица 5.1

Удельный выброс вредного вещества при горении нефти и нефтепродуктов на поверхности

| Загрязняющий атмосферу компонент | Химическая формула | Удельный выброс вредного вещества кг/кг | | |
|--|----------------------|---|--------------|--------|
| | | Нефть | Диз. топливо | Бензин |
| Диоксид углерода | CO ₂ | 1.0000 | 1.0000 | 1.0000 |
| Оксид углерода | CO | 0.0840 | 0.0071 | 0.3110 |
| Сажа | C | 0.1700 | 0.0129 | 0.0015 |
| Оксиды азота (в пересчете на NO ₂) | NO ₂ | 0.0069 | 0.0261 | 0.0151 |
| Сероводород | H ₂ S | 0.0010 | 0.0010 | 0.0010 |
| Оксиды серы (в пересчете на SO ₂) | SO ₂ | 0.0278 | 0.0047 | 0.0012 |
| Синильная кислота | HCN | 0.0010 | 0.0010 | 0.0010 |
| Формальдегид | HCHO | 0.0010 | 0.0011 | 0.0005 |
| Органические кислоты (в пересчете на CH ₃ COOH) | CH ₃ COOH | 0.0150 | 0.0036 | 0.0005 |

Расчет выброса диоксида серы возможно проводить по стехиометрии химической реакции общей серы в нефтепродукте с кислородом воздуха, используя формулу:

$$P_{SO_2} = 0.02 \cdot m_j \cdot S_{cp} \cdot Cs, \text{ кг/час} \quad (5.2)$$

где Cs - массовый процент общей серы в нефтепродукте, %.

Скорость выгорания "m_j" является практически постоянной величиной для нефти и конкретных нефтепродуктов и определяется как средняя массовая скорость горения нефтепродукта с единицы поверхности зеркала фаз в единицу времени. Эта величина определяется экспериментально и применяется как константа. В табл. 5.2 приводятся имеющиеся в настоящее время экспериментально-проведенные [23] величины m_j для некоторых нефтепродуктов.

Таблица 5.2
Величины скорости выгорания нефти и нефтепродуктов

| Нефтепродукт | Скорость выгорания | | Линейная скорость выгорания |
|--------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| | кг _ж /м ² · сек | кг _ж /м ² · час | мм/мин |
| Нефть | 0.030 | 108.0 | 2.04 |
| Мазут | 0.020 | 72.0 | 1.18 |
| Дизтопливо | 0.055 | 198.0 | 4.18 |
| Керосин | 0.048 | 172.0 | 3.84 |
| Бензин | 0.053 | 190.8 | 4.54 |
| | | | |

Средняя поверхность зеркала горения (поверхность горения) "S_{ср}" определяется метрически путем измерения поверхности разлива нефтепродукта (поверхности нефти в резервуаре, площади амбара и др.). Ниже приводятся способы определения поверхности горения для различных аварийных случаев:

- а) При горении жидкости в резервуаре (установке) без его разрушения S_{ср} равна площади горизонтального сечения резервуара или установки.
- б) При горении жидкости с разрушением резервуара и вытекании жидкости в обваловку S_{ср} равна площади обваловки.
- в) Для резервуаров (установок), получивших во время аварии сильные разрушения

$$S_{ср} = 4.63 \cdot V_{ж} , \text{ м}^2 \quad (5.3)$$

где V_ж - объем нефтепродукта в резервуаре (установке), м³.

- г) Для фонтанирующих нефтяных скважин средняя поверхность определяется по уравнению:

$$S_{ср} = 0.7 \cdot \frac{Q}{\rho \cdot l} \quad (5.4)$$

где Q - дебит скважины (производительность скважины по нефти), т/сут.

ρ - плотность нефти, т/м³.

l - линейная скорость выгорания нефти и нефтепродуктов, мм/мин (табл. 2)

5.2. Горение пропитанных нефтью и нефтепродуктом инертных грунтов.

В данном разделе приводится методика расчета количества вредных выбросов в атмосферу при горении инертного грунта (или других пористых поверхностей) пропитанных нефтью и нефтепродуктом. Этот случай имеет место при возгорании малых и средних проливов нефти и нефтепродукта на почву, когда не образуется явное зеркало раздела фаз и нефтепродукт полностью впитывается этой почвой.

Физико-химический механизм горения пропитанного нефтью и ее производных грунта сложен и зависит от множества факторов: от вида нефтепродукта, типа грунта, его минерального состава и так далее.

В данной методике приняты следующие упрощающие расчет допущения:

а) Применяется поверхностная модель горения, аналогичная рассмотренной в разделе 5.1., с учетом характеристик грунтов и почв.

б) Не учитываются выбросы вредных веществ в атмосферу, образующихся при горении не нефтяных компонентов (флоры и фауны почв, минералов и других компонентов присущих этим почвам).

Для расчета количества вредных выбросов, образующихся при сгорании нефти и продуктов ее переработки на инертном грунте используется следующая формула:

$$P_j = 0.6 \times \frac{K_1 \cdot K_H \cdot \rho \cdot b \cdot S_r}{t_r}, \text{ кг}_1/\text{час} \quad (5.5)$$

где k_j - удельный выброс ВВ, $\text{кг}_j/\text{кг}$;

K_H - нефтеемкость грунта, $\text{м}^3/\text{м}^3$;

ρ - плотность разлитого вещества, $\text{кг}/\text{м}^3$;

b - толщина пропитанного нефтепродуктом слоя почвы, м;

S_r - площадь пятна нефти и нефтепродукта на почве, м²;

t - время горения нефти и нефтепродукта от начала до затухания, час;

0.6 - принятый коэффициент полноты сгорания нефтепродукта. Удельный выброс ВВ находится по табл. 5.1.

Величина нефтеемкости грунтов определяется по таблице 5.3 в зависимости от вида грунта и его влажности.

Таблица 5.3

Нефтеемкости грунтов, м³/м³

| Наименование грунта | Влажность грунта в % вес. | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
| | 0 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| Глинистый грунт | 0.20 | 0.16 | 0.12 | 0.08 | 0.04 | 0.00 |
| Пески (диаметр частиц 0.05-2.0 мм) | 0.30 | 0.24 | 0.18 | 0.12 | 0.01 | 0.00 |
| Супесь, суглинок | 0.35 | 0.28 | 0.21 | 0.14 | 0.07 | 0.00 |
| Гравий (диаметр частиц 2.0-20 мм) | 0.48 | 0.39 | 0.29 | 0.19 | 0.09 | 0.00 |
| Торфяной грунт | 0.50 | 0.40 | 0.30 | 0.20 | 0.10 | 0.00 |

Влажность грунта определяется инструментально по разнице весов навески грунта до и после выпаривания воды при 100⁰С.

Величины S_r и b определяются метрически на месте аварии.

Время выгорания нефтепродуктов из грунта определяется непосредственно его замером от воспламенения до затухания.

5.3. Комбинированный случай горения нефти и нефтепродуктов.

При массовом проливе нефти и нефтепродукта на грунт (или другую пористую подложку) часть их впитывается в грунт, а оставшая часть остается на поверхности и образует горизонтальное зеркало раздела фаз жидкость-воздух. В этом случае горение протекает в две стадии:

- а) Свободное горение нефти и ее продуктов с поверхности раздела фаз.
- б) Выгорание остатков нефти и нефтепродукта из пропитанного им грунта вплоть до затухания.

Упрощенный расчет выброса для рассматриваемого случая предусматривает раздельное определение поступающих в атмосферу вредных веществ согласно разделам 5.1 и 5.2 настоящей методики с последующим суммированием полученных величин выбросов. При этом

поверхность зеркала S_{cp} и поверхность грунта, пропитанного нефтью и ее производными, S_r , следует считать равными при отношении максимальной толщины слоя нефтепродукта над грунтом к эквивалентному диаметру "пятна" не более 0.01 ($K = h/D_{эKB} < 0.01$). При $K > 0.01$ величины S_{cp} и S_r рассчитываются для каждого конкретного случая отдельно.

6. Расчет максимального и валового выброса загрязняющих веществ в атмосферу.

Максимальный выброс по времени соответствует раннему периоду устойчивого горения нефтепродукта, когда поверхность зеркала максимальна. В этом случае выброс ВВ составит

$$P_1 = K_j \cdot m_j \cdot S_{max}, \text{ кг/час} \quad (6.1)$$

Валовый выброс вредного вещества в атмосферу рассчитывается по формуле:

$$W_1 = P_{1з} \cdot t_3 + P_{1r} \cdot t_r, \text{ кг} \quad (6.2)$$

где $P_{1з}$ - выброс ВВ при средней площади зеркала S_{cp} , кг/час;

P_{1r} - выброс ВВ при выгорании нефтепродукта из грунта, рассчитанный по формуле (5.5), кг/час;

t_3 - время существования зеркала горения над грунтом, рассчитываемое по формуле:

$$t_3 = 16.67 \cdot \frac{h_{cp}}{l}, \text{ час} \quad (6.3)$$

где h_{cp} - средняя величина толщины слоя нефтепродукта над грунтом, м;

l - линейная скорость выгорания мм/мин., определяется по табл. 5.2.

t_r - время выгорания нефтепродукта из грунта, час.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А.Гейдон, Х.Вольфгард. Пламя, его структура, излучение и температура. М. Металургиздат, 1969 г.
2. П.Г.Демидов. Основы горения веществ. М. Минкомхоз РСФСР, 1951 г.
3. Б.Ф.Гордиец, Л.Н.Шелепин, и др. Физика горения и взрыва, 18 N 2, с 71-76.
4. И.А.Шепелев. Турбулентная конвективная струя над источником тепла. Изв. Академии наук СССР, Машиностроение, 4, 1961 г.
5. Е.С.Щетинков. Физика горения газов. Наука, М., 1965.
6. Основы горения углеводородных топлив, перев. с англ. под редакцией Л.Н.Хитрина и В.Л.Попова, ИЛ, М., 1960 г.
7. А.Н.Васильев, Н.И.Храмов. Влияние метастабильности на горение жидких веществ, сб. Физика горения и взрыва, N1, 18, 1982.
8. К.С.Каспарьянц. Промысловая подготовка нефти и газа, М., Недра. ???
9. А.Н.Баратов и др. Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности, М., Химия, 1979.
10. Е.И.Шипов. Пожарная защита открытых технологических установок, М., Химия, 1975.
11. О.М.Волков, Г.А. Проскураков. Пожарная безопасность на предприятиях транспорта и хранения нефти и нефтепродуктов, М., Недра, 1981.
12. Б.Е.Грушевский, А.С.Измайлов. Термические и геометрические характеристики пламени при горении нефтепродуктов в резервуарах, НТРС "Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья, N 10, 1976.
13. М.В.Казачков, И.И.Петров. Средства и способы тушения пламя горящих жидкостей, М., Стройиздат, 1977.
14. Нефти СССР. Справочник, т. I, Нефти северных районов Европейской части СССР и Урала, Химия, М., 1971.
15. Нефти СССР. Справочник, т. II, Нефти Среднего и Нижнего Поволжья, Химия, М., 1972.

16. Нефти СССР. Справочник, т.III, Нефти Кавказа и Западных районов Европейской части СССР, Химия, М., 1972.
17. Нефти СССР. Справочник, т.IV, Нефти Средней Азии, Казахстана, Сибири и о.Сахалин, Химия, М., 1974.
18. Новые нефти восточных районов СССР. Справочник, Химия, М., 1967.
19. Е.Г.Ивченко и др. Сернистые и высокосернистые нефти Башкирской АССР, Гостехиздат, 1963-67 гг.
20. Р.Д. 39-1-159-79. Унифицированные технологические схемы комплексов сбора и подготовки нефти, газа и воды нефтедобывающих районов. Гипровостокнефть, 1979.
21. Оценка характеристик заражения атмосферы, местности и гидросферы при разрушении объектов нефтяной промышленности. Проект "Последствие", Гипровостокнефть, СС-1089-ГО, 1984г., Раздел П-5.
22. Исследование образования аэрозолей при массовых пожарах. Оценка изменения газового состава и оптических свойств атмосферы. Проект "Последствие", Гипровостокнефть, СС-1079-ГО, 1984г., Раздел 3.3.
23. Оценка загазованности и задымления территорий городов и промышленных предприятий продуктами горения при массовых пожарах. (рекомендации), ВНИИПО, методика, 1982.
24. Защита сооружения гражданской обороны, СНиП П-11-77, пост. N 158 1977г.
25. Ван-Дер-Хельд. Образование и газификация углерода в атмосфере продуктов сгорания, Сб. "Материалы VI и VII международных симпозиумов по продуктам сгорания. Перевод с англ. М., 1963г., с. 190-197.
26. Van-der-Hold E.F.M. 7-th simposium (intern) on combustion Ltd, 1958, 554-558 p.
27. Ю.В. Лыков, В.Б.Наливайко, В.В.Романов. Сравнительная оценка дымообразования (при сгорании) материалов, Сб. "Пожароопасность веществ и материалов, М., 1981 г. 131-141.
28. И.В.Самойлов, В.П. Богословский. О некоторых особенностях выгорания гомогенных смесей в турбулентном потоке. Сб."Физика горения и взрыва, N 1, 18, 1982. с. 42-45.
29. Ф.Г.Бакиров, Н.Х.Баширов, В.М.Захаров и др. Разработка

- методики экспериментальных исследований сажеобразования в процессе горения гомогенной смеси при давлении до 2 МПа, Сб."Физика горения и взрыва, N2-3, 18, 1982. с.143-145.
30. П.А.Теспер. Образование сажи при разложении и крекинге углеводородов. Газовая промышленность, N 5, 1961.
 31. В.Ф.Комов, В.В.Гришин, Г.Г.Шевяков. Моделирование открытых пожаров. М., Стройиздат, 1969.
 32. Материалы 6-го Всесоюзного симпозиума по горению и взрыву, Алма-Ата, 23-26 сентября 1980 г. под ред. Л.И.Стефик. Химия и физика горения газов и натуральных топлив.
 33. Я.Р.Рабинович, П.А.Теспер. Исследование процесса сажеобразования в диффузионном пламени природного газа. Тр.ВНИИГаз, вып. 1 (9), 1957.
 34. М.М.Полякова, П.А.Теспер. Состав газообразных продуктов горения в диффузионном факеле природного газа. ТР.ВНИИГаз; вып. 6 (14) 1959.
 35. И.Л.Гурвич. Технология переработки нефти и газа, ч.1, М., Химия, 1972.
 36. D.S.Haynes, H.G.Wagner. Soot formation, Prog. Energy Combust, vol. 7, 1981.
 37. Ahtishan A.Nizami, Soot in flame, with special reference to aromatics. Journal of scientific and Industrial Research, vol. 40, august 1981.
 38. Owen J. Smith, fundamenal of soot formation in flames with application to diesel enegine particulate emission, Prog. Energy Combust, vol. 7, 1981.
 39. В.Ф.Комов, В.В.Гришин, .Г.Г.Шевяков. Моделирование открытых пожаров. М., Стройиздат, Сборник обзорных работ, 1969.
 40. Сборник методик по расчету выбросов в атмосферу загрязняющих веществ различными производствами. Госкомгидромет, Л., 1986.
 41. И.Л.Гурвич. Технология переработки нефти и газа, ч.1, М., Химия, 1972.
 42. Browing K.A. et.ol. Enviroment effects from burning oil Nature. 1991.

43. А.В.Андропова, Е.М.Костина, А.С.Кутов и др. Оптические и микрофизические свойства аэрозолей, полученных при горении различных материалов. Изв. АН СССР, т.24,3,1988.
44. А.М.Гришин. Математическое моделирование лесных пожаров и новые способы борьбы с ними. Новосибирск, Наука, 1992.
45. М.М.Гамадеев. Атмосфера и человек. Казань, Татарское кн. из-во, 1978.
46. С.В.Белов. Защита окружающей среды. Труды МВТУ. М., 1978.
47. Crutzen P.J., and oth Tropospheric composition measurements in brasie during the dry season j. Atmos. chem., 1985,2.
48. Greenberg j. p., Zimmerman, Heidt L. Pollock W: Hygrocarolon emmissions from biomass burning in Brasil J.gep-luis. Res., 1984, 1984,89.