

УДК 544 77

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИРОДЫ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ВЗРЫВОВ В РЕЗЕРВУАРАХ ПРИ НАЛИЧИИ В ТОПЛИВЕ ДИСПЕРГИРОВАННОЙ ВОДЫ (ВОЗДУХА)

Оразбаев А.Р.

ТОО «SEMSER Ort Sondirushi», г. Астана

e-mail: Alzhanov73@mail.ru

В статье приведены процессы, при которых происходит электризация диэлектрических углеводородных жидкостей; рассмотрен механизм процесса формирования электростатического потенциала, на поверхности углеводородной жидкости, загружаемой в резервуар (на примере бензина); представлены результаты расчетов максимально возможных величин электростатического потенциала в зависимости от дисперсного состава взвешенных в жидкости потенциалообразующих частиц (воды, пузырьков воздуха).

The article describes the processes which involve electrification of dielectric hydrocarbon liquids; reviewed mechanism of the formation of the electrostatic potential on the surface of a liquid hydrocarbon that is loaded into the tank (for example, gasoline) demonstrates the results of calculation of the maximum possible values of electrostatic potential, depending on the composition of suspended particulate potential making particles (water, air bubbles) in the liquid.

(Поступила в редакцию 9 февраля 2015 г.)

Введение. При анализе имеющейся в литературе информации об электризации диэлектрических жидкостей при различных процессах, таких как:

- течение жидкостей в трубах или через фильтрационные материалы при контакте между жидкостью и твердым телом;
- движение твердого тела относительно неподвижной жидкости – отстаивание тонкодисперсных твердых взвесей в непроводящей жидкости опасный процесс, который может протекать при осаждении частиц огнетушащего порошка после его использования и привести к повторному возгоранию жидкости в резервуаре;
- контакт двух несмешивающихся жидкостей (относительное движение жидкостей) – отстаивание воды, разделение водно-углеводородных эмульсий, подъем уровня подтоварной воды, перемешивание и т. д.;
- контакт между жидкостью и газом – распыление жидкости в газе (падение свободной струи топлива);
- контакт между двумя твердыми телами – пожары возникали при подаче жидкого диоксида углерода в паровое пространство резервуара, при этом образующиеся хлопья твердого диоксида углерода, двигаясь относительно друг друга, привели к накоплению большого электростатического заряда;
- распыливание жидкости – смеси газа с жидкостью при истечении через сопла электризуются (в том числе паровые струи), сжиженные нефтяные газы, вытекая через сопло, электризуются, так как состоят из смеси паров жидкости и капель жидкости;
- разбрызгивание жидкости – например, падение свободной струи жидкости в резервуар; возникают многочисленные вопросы, которые требуют уточнения, дополнительного изучения и разработки.

Например, в [1, стр.11] говорится: «Сильную электризацию жидкостей вызывает оседание мелких частиц воды, причем, чем меньше частицы, тем дольше, естественно, происходит их оседание. Взрывы резервуаров с авиационным топливом происходили по истечении длительного времени (до 40 мин), после завершения перемешивания топлива с кислотой или водой».

Проблема возникает в том, что при столь медленном процессе оседания мелких частиц, несущих заряд, должна успевать проходить релаксация возникающего заряда, так как время релаксации по большинству литературных источников, и исходя из формулы (1) [2, стр.159],

намного меньше 40 минут. Например, в [3, стр.10] указывается: «большинство используемых в промышленности жидкостей имеет время релаксации не более 10...20 секунд».

$$\tau_{\text{рел}} = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot k^{-1}, \quad (1)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость среды, заключенной между границами раздела фаз;
 ε_0 – электрическая постоянная, Ф/м;
 k – удельная электропроводность жидкости, См/см.

Таким образом, необходимо предложить теоретическое объяснение электризации жидкости при оседании мелких частиц, которое раскроет условия накопления и стабилизации возникающего электростатического заряда, способствующие препятствию его релаксации в течение длительного времени.

Основная часть. Электрический пробой воздуха возникает при напряжении 30 кВ/см [4, стр.48]. Поэтому для возникновения искры, в паровоздушном пространстве заполняемого или опорожняемого резервуара, необходимо создание условий для генерации напряжений указанной величины.

При попадании воды или воздуха в углеводородную жидкость их частицы будут, в основном, иметь сферическую форму, так как движущей силой любых поверхностных явлений является стремление системы уменьшить свою энергию ΔG , которая может реализовываться как через уменьшение площади поверхности контакта двух фаз, так и через уменьшение поверхностного натяжения. Сокращение площади межфазной поверхности происходит, в том числе, в результате образования сферических капель из капель неправильной формы, а уменьшение поверхностного натяжения также и в результате заряжения поверхности через образование двойного электрического слоя [5, стр.14].

Если принять, что скорость оседания сферических частиц находится в соответствии с законом Стокса, то тогда для осаждения частиц воды в объеме углеводородной жидкости можно записать уравнение (2) [6, стр.137]:

$$v_{\text{ос}} = \frac{2r^2}{9\mu} (\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{ж}}) g, \quad (2)$$

где $v_{\text{ос}}$ – скорость оседания частиц воды м/с;
 r – радиус частицы, м;
 μ – вязкость среды – углеводородной жидкости, м²/с;
 $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды, кг/м³;
 $\rho_{\text{ж}}$ – плотность углеводородной жидкости, кг/м³;
 g – ускорение свободного падения, м/с².

Значения скорости оседания $v_{\text{ос}}$ частиц воды с различным радиусом r в углеводородной жидкости ($\rho_{\text{ж}} = 0,715 \text{ кг/м}^3$), а также время, за которое данные частицы опускаются на 0,1 м ($T = 298 \text{ К}$) представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Скорость и время оседания частиц воды в бензине

Радиус частицы воды, r , м	Скорость оседания, $v_{\text{ос}}$, м/с	Время, t , с
10^{-5}	$0,7 \cdot 10^{-4}$	10000
$3 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	3333,33
$4 \cdot 10^{-5}$	$11,2 \cdot 10^{-4}$	2500
10^{-4}	$70,5 \cdot 10^{-4}$	1000
$2 \cdot 10^{-4}$	$282 \cdot 10^{-4}$	500
$3 \cdot 10^{-4}$	$635 \cdot 10^{-4}$	333,33
$4 \cdot 10^{-4}$	$1129 \cdot 10^{-4}$	250

Если каждая частица воды несет определенный заряд q , то при суммировании электрических полей всех n частиц, движущихся со скоростью $v_{\text{ос}}$, имеем зависимость (3) [7]:

$$E_c = \frac{\varepsilon \cdot \xi \cdot r^3 (\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{ж}}) \cdot g \cdot C}{3 \cdot \mu \cdot k}, \quad (3)$$

где E_c – потенциал, возникающий на поверхности нефтепродукта, вследствие осаждения частиц воды радиуса r , В;

ε – диэлектрическая постоянная углеводородной жидкости;

ζ – дзета-потенциал (это разность потенциалов дисперсионной среды и неподвижного слоя жидкости, окружающего частицу);

r – радиус частицы воды, м;

C – концентрация частиц, радиуса r , м^{-3} ;

η – вязкость среды, $\text{м}^2/\text{с}$;

k – электропроводность углеводородной жидкости, См.

Определим величину потенциалов, которые могут возникать на поверхности углеводородной жидкости при осаждении частиц (капель воды) разного диаметра приняв величину дзета-потенциала равной 30 мВ; $\varepsilon_{\text{бензина}} = 2,3$; концентрацию частиц $C = 10^3 \text{ м}^{-3}$; электропроводность бензина $4,5 \cdot 10^{-10}$ См.

Таблица 2 – Величина максимального потенциала при осаждении частиц воды различного диаметра

Радиус частицы воды, r , м	Концентрация частиц, C , количество/ м^3	Максимальный потенциал на поверхности углеводородной жидкости, E , В
10^{-5}	1000	8,28
$3 \cdot 10^{-5}$	1000	223,61
$4 \cdot 10^{-5}$	1000	530,05
10^{-4}	1000	8282,0
$2 \cdot 10^{-4}$	1000	66256,35
$3 \cdot 10^{-4}$	1000	223615,3
$4 \cdot 10^{-4}$	1000	510051,1

Из приведенных в табл. 2 результатов расчета видно, что потенциал, который возникает на поверхности жидкости, вызванный эффектом Дорна, без учета дополнительных факторов (отсутствие релаксации имеющегося заряда) может привести к возникновению критических величин, способных вызвать искровой разряд достаточной мощности с последующим взрывом и возгоранием углеводородной жидкости.

Преобразовав уравнение (3) к виду (4), и заменяя второй множитель, на скорость осаждения частицы данного радиуса в соответствии с уравнением (2), получаем математическое выражение (5).

$$E_c = \frac{3\varepsilon \cdot \xi \cdot r \cdot C}{2k} \cdot \left(\frac{2r^2(\rho_B - \rho_{ж}) \cdot g}{9 \cdot \mu} \right). \quad (4)$$

$$E_c = \frac{3\varepsilon \cdot \xi \cdot r \cdot C \cdot v_{ос}}{2 \cdot k}. \quad (5)$$

Так как капли воды, содержащиеся в углеводородной жидкости, можно отнести к полидисперсным системам, то максимальный потенциал, который может возникнуть на поверхности жидкости, содержащей частицы, имеющие m различных диаметров, равен сумме зарядов всех осевших частиц, и его можно выразить уравнением (6):

$$E_c = \frac{3\varepsilon \cdot \xi}{2 \cdot k} \sum_{i=1}^m r_i \cdot v_{ос,i} \cdot C_i, \quad (6)$$

где E_c – потенциал, возникающий на поверхности нефтепродукта, вследствие осаждения всех частиц воды радиуса r_i , В;

r_i – радиус i -той частицы воды, м;

$v_{ос,i}$ – скорость оседания i -тых частиц воды м/с;

C_i – концентрация i -тых частиц, радиуса r_i (число частиц в единице объема), м^{-3} .

На рис. 1 приведен график повышения потенциала на поверхности углеводородной жидкости, при осаждении заряженных капель воды в соответствии с уравнением 3, все частицы разбиты на четыре фракции.

Отрезки OA , OB , OC описывают повышения потенциала на поверхности жидкости при оседании отдельных фракций заряженных частиц, при этом, чем меньше наклон пря-

мой, тем меньше размер частиц в этой фракции и соответственно переносимый ими заряд в данный момент времени. Прямые от точек A, B, C показывают прекращение роста потенциала, формируемого данной фракцией. В момент времени t_1 полностью осела вся фракция крупных частиц, имеющих наибольшую скорость осаждения, в момент времени t_2 , осели полностью частицы крупной и следующей за ней фракции и т. д.

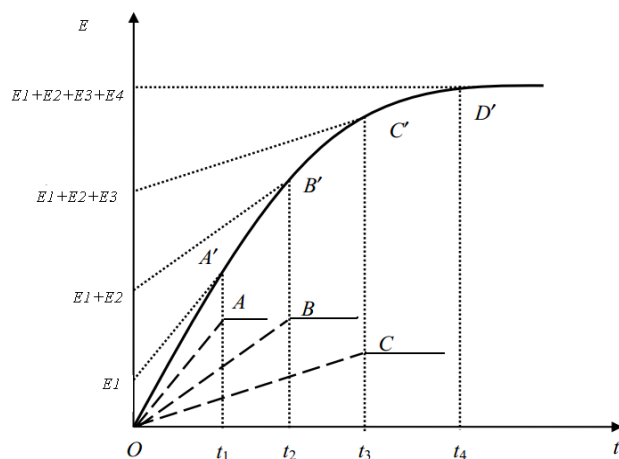


Рисунок 1 – Потенциальная кривая для полидисперсной системы, разбитой на четыре фракции

При присутствии в углеводородной жидкости пузырьков газа, например, воздуха, они также будут нести заряд, возникающий как результат образующегося двойного электрического слоя из-за наличия поверхности раздела между жидкостью и газом. Движение газовых пузырьков будет приводить к такому же явлению, как и осаждение капель воды, то есть возникновению потенциала на поверхности жидкости, за счет выхода заряженных пузырьков на поверхность воды, то есть будет проходить обратная седиментация, но с тем же результатом – увеличение потенциала на поверхности жидкости.

Можно построить дифференциальные кривые формируемого на поверхности потенциала в зависимости от дисперсного распределения заряженных частиц включений (воды, газа) рис. 2.

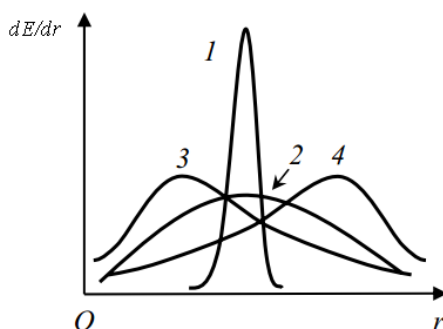


Рисунок 2 – Дифференциальные кривые величины потенциала в зависимости от распределения заряженных частиц по размерам: 1 – распределение частиц, приближающееся к монодисперсному; 2 – наиболее полидисперсная система; 3 – система, содержащая преимущественно крупные частицы; 4 – система содержит преимущественно мелкие частицы

Из представленного графика видно, что в зависимости от величины частиц, прирост потенциала будет происходить с различной скоростью, при полидисперсном распределении прирост потенциала будет происходить постепенно со смещением во времени в зависимости от дисперсности частицы, для монодисперсного распределения прирост потенциала может происходить достаточно быстро, время максимально возникающего потенциала зависит от величины монодисперсной частицы и не компенсируется скоростью релаксации электростатического заряда.

Как известно [8, стр.17], носителями заряда в диэлектрических жидкостях являются потенциалопределяющие ионы различной природы (ионы, образовавшиеся за счет диссоциации веществ, состоящие из слабосвязанных ионных пар; ионы, которые образуются в результате электрохимических процессов, протекающих на поверхности стенок трубопровода; ионы, возникшие вследствие диссоциации нейтральных молекул на стенке емкости с образованием адсорбированных ионов и свободных ионов). Вокруг потенциалопределяющих ионов формируется адсорбционный слой и диффузионный слой противоионов.

Затем под действием электростатического поля заряженные частицы движутся и разрывают двойной электрический слой, сформировавшийся вокруг них по плоскости называемой плоскостью скольжения. И возникает электрокинетический потенциал.

Поэтому седиментации частиц будет противостоять как диффузия частиц, так и величина возникающей разности потенциала в системе, в частности поверхностного потенциала.

В грубодисперсных системах поток оседающих или всплывающих частиц больше диффузионных потоков $I_{\text{сед}} > I_{\text{диф}}$, поэтому для таких макрогетерогенных систем можно учитывать только седиментацию пренебрегая диффузией и взаимодействием заряженных частиц. С течением времени все частицы дисперсной фазы скапливаются в области соответствующей их плотности, в результате чего происходит пространственное разделение фаз.

В ультрамикроретерогенных системах $I_{\text{сед}} < I_{\text{диф}}$, поэтому седиментация не наблюдается, диффузионные потоки преобладают, система стабилизируется, частицы воды (или пузырьки воздуха) равномерно распределяются по объему, такое состояние сохраняется до тех пор, пока к системе не будут приложены дополнительные внешние силы. Учитывая, что перенос заряда внутри резервуара осуществляется в основном за счет диффузии, (величина входит в уравнения, определяющие полную, действительную сила тока по сечению трубы, а также в зависимость при определении объемной плотности электрического заряда q), можно предположить, что внесенные с потоком загружаемой жидкости частицы воды с соответствующим зарядом могут длительное время находиться в объеме жидкости и сохранять свой заряд.

Если теперь рассмотреть случай, когда имеется полидисперсная система частиц, имеющих заряд определенного знака, то после выделения грубодисперсной фазы поверхность жидкости будет заряжена, и теперь заряженные частицы начнут двигаться не только в гравитационном поле за счет разности плотностей, но и в сформировавшемся электростатическом поле, что приведет к снижению скорости возрастания поверхностного потенциала, а затем его стабилизации и постепенному снижению в результате релаксации.

В уравнение Гельмгольца-Смолуховского (3) обычно подставляют вязкость и диэлектрическую проницаемость, характеризующие дисперсионную среду в целом. Однако в пределах двойного электрического слоя значения вязкости η и диэлектрической проницаемости ϵ могут значительно отличаться от справочных, характеризующих изотропную жидкость, и это различие в определенных условиях становится ощутимым и может также привести к возрастанию величины дзета-потенциала, а соответственно и общего потенциала на поверхности жидкости [5, стр.146].

Заключение. Интенсивный рост потенциала на поверхности жидкости наблюдается в том случае, если диспергированные частицы имеют моносферный характер, так как рост потенциала на поверхности углеводородной жидкости может быть настолько быстрым, что скорость релаксации электростатического заряда не успевает скомпенсировать этот прыжок.

Фактически зафиксированное время от начала загрузки углеводородных диэлектрических жидкостей в емкости различного типа до момента наступления взрыва и последующего пожара было различным. Оно изменялось от нескольких минут до десятков минут, это говорит о том, что в каждом конкретном случае размеры и количество моносферных оседающих (всплывающих) и присутствующих в объеме жидкости частиц было различным.

Расчетами показано, что присутствие осаждающихся частиц воды может привести к возникновению критических величин электростатического потенциала (больше 30 кВ/см) на поверхности углеводородной жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобровский, С.А. Защита от статического электричества в нефтяной промышленности. / С.А. Бобровский – М.: Недра, 1986. – 160 с.
2. Клинкаберг, Абриан. Теория электризации в нефтяной промышленности и ее практические следствия (фирма «Ройял-Датч-Шелл, Гаага) Сборник Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки = Advances in petroleum chemistry and refining. – М.: Химия, 1963. – С. 148-198.
3. Захарченко, В.В. Электризация жидкостей и ее предотвращение. / В.В. Захарченко, Н.И. Крячко, Е.Ф. Мажара и др. – М.: Химия, 1975. – 127 с.
4. Твоя и моя физика. Коллектив авторов / Под редакцией чл.-корр. АН РБ, В.А. Мазунова. Вып.1. – Уфа: Гилем, 2001. – 292 с.
5. Клындюк, А.И. Поверхностные явления и дисперсные системы / А.И. Клындюк. – Минск: БГТУ, 2011. – 317 с.
6. Богдашев, Н.Н. Курс лекций по физической и коллоидной химии. Часть II. Коллоидная химия / Н.Н. Богдашев, В.А. Попков. – Пятигорск: 2004. – 257 с.
7. Волков, В.А. Коллоидная химия. (Поверхностные явления и дисперсные системы). Электронный учебник. / В.А. Волков М.: 2001. – Режим доступа к учебнику: <http://www.xumuk.ru/colloidchem/> (дата обращения: 15.01.2015).
8. Горовых, О.Г. Механизм электризации углеводородной жидкости при заполнении ею резервуаров вертикального типа / О.Г. Горовых, А.Р. Оразбаев. – Международный научно-практический журнал «Чрезвычайные ситуации: образование и наука» Гомель, ГИИ МЧС Республики Беларусь 2014, том 9, № 2. – С.16-22.