#### Лекция 2

# Модуль 1. Опасные и вредные производственные факторы на объектах трубопроводного транспорта нефти и газа.

Вредные и опасные свойства нефти: токсичность, взрывоопасность, пожароопас-ность, статическое электричество. Верхний и нижний пределы распространения пламени. Понятия ПДК и ПДВК.

#### 2.1 Физико-химические свойства нефтей и природных газов

Нефть – горючая маслянистая жидкость, преимущественно темного цвета, представляет собой смесь различных углеводородов.

Цвет нефти варьирует от светло-коричневого до темно-бурого и черного.

Физико-химические свойства нефтей сильно изменяются в зависимости от месторождения, углеводородного состава и степени подготовки: плотность 730 — 1040 кг/м3, температура начала кипения 20 — 100°С; температура застывания от 23 до 60°С, теплоемкость 1,6 — 2,1 кДж/(кг-°С), теплота сгорания 43000 — 46000 кДж/кг, электропроводность 2-10 $\sim$ 10 — 0,3- 10 $\sim$ 8 Ом-'-см-1, вязкость при 50°С (1,2н-5,5) 10 $\sim$ 6 м2/с.

В настоящее время в России действует государственный стандарт Р 51858-2002, в котором прописаны основные характеристики нефтей, добываемых на территории Российской Федерации.

В соответствии с этим стандартом приняты 2 определения нефти:

**Сырая нефть** — жидкая природная ископаемая смесь углеводородов широкого физико-химического состава, которая содержит растворенный газ, воду, минеральные соли, механические примеси и служит основным сырьем для производства жидких энергоносителей (бензина, керосина, дизельного топлива, мазута), смазочных масел, битума и кокса.

**Товарная нефть** – нефть, подготовленная к поставке потребителю в соответствии с требованиями действующих нормативных и технических документов, принятых в установленном порядке.

С химической точки зрения нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, основу которой составляют углеводороды различного строения. Состав и строение нефти различных месторождений нередко сильно отличаются друг от друга. В этой связи практически невозможно охарактеризовать нефть четкими показателями.

К основным характеристикам нефти и нефтепродуктов относятся:

- плотность;
- 2) молекулярная масса (вес);
- 3) вязкость;
- 4) температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения;
- 5) температуры застывания, помутнения и начала кристаллизации;
- 6) электрические или диэлектрические свойства;
- 7) оптические свойства;
- 8) растворимость и растворяющая способность.

Ниже приводится перечень основных свойств нефтей и природных газов.

**Плотность нефти** в зависимости от химического состава и количества растворенного газа колеблется от 700 до 1000 кг/м $^3$ . Она возрастает по мере увеличения содержания в ней тяжелых смолисто-асфальтеновых компонентов. Плотность газов при температуре  $0^0$ С и давлении 1 атм для метана составляет

 $0,716~\rm kг/m^3$ , для этана —  $1,356~\rm kг/m^3$ , пропана —  $2,019~\rm kr/m^3$ , бутана  $2,672~\rm kr/m^3$ , пентана —  $3,215~\rm kr/m^3$ . Плотность воздуха при тех же условиях составляет  $1,292~\rm kr/m^3$ .

**Вязкость.** Вязкостью жидкости называется ее способность оказывать сопротивление действующей силе. Единицей измерения вязкости в системе СИ является миллипаскаль в секунду — мПа·с. Чем больше в нефтях ароматических и нафтеновых циклов, тем выше ее вязкость. При нормальном давлении с повышением температуры вязкость нефти уменьшается, а вязкость газов возрастает. Вязкость воды составляет 1 мПа·с, нефти — от 1 до 25 мПа·с.

**Текучесть** – величина обратная вязкости. Чем меньше вязкость, тем больше текучесть.

**Температура кипения**. Чем больше атомов углерода входит в состав молекул, тем выше температура кипения углеводородов. Легкие нефти закипают раньше, чем тяжелые.

**Фракционный состав нефти**. Фракции нефти, выкипающие при температуре  $95^{\circ}$ C, называются петролейным эфиром, от  $95-195^{\circ}$ C - бензином, от  $190-260^{\circ}$ C - керосином, от  $260-350^{\circ}$ C - дизельным топливом, от  $350-530^{\circ}$ C - маслами, свыше  $530^{\circ}$ C - остатком (мазут, смола, битум). Для нормальной нефти (плотностью 850 кг/м3) выход бензиновой фракции составляет 27%, керосина - 13%, дизельного топлива - 12%, тяжелого газойля - 10%, смазочных масел - 20%, мазута, смол - 18%. На заводах глубокой переработки нефти по крекингтехнологии выход бензиновой фракции доводится 45%.

**Теплота сгорания** — количество теплоты выделяющееся при сгорании 1 кг. топлива. Для угля она составляет 33600 Дж/кг, для нефти — 43250-45500 Дж/кг, для газа — 37700-56600 Дж/кг.

Цвет нефти изменяется в широких пределах от бесцветного, светло-желтого, желтого до темно-коричневого и черного. Некоторые нефти при дневном освещении имеют зеленоватый и синеватый оттенки.

**Люминесценция** — холодное свечение веществ под действием различных факторов. Различают флюоресценцию и фосфоресценцию. Флюоресценцией называют свечение веществ непосредственно после прекращения возбуждения в течение не более 10-7 сек. Если вещество продолжает светиться более длительное время, то говорят о фосфоресценции. В ультрафиолетовых лучах легкие нефти флюоресцируют интенсивно голубым цветом, тяжелые — желтобурым и бурым цветами.

## Электрические (диэлектрические) свойства нефти.

Безводная нефть и нефтепродукты являются диэлектриками (диэлектрическая проницаемость нефти ~2; для сравнения у стекла она ~7-8). У безводных чистых нефтепродуктов электропроводность совершенно ничтожна, что имеет важное практическое значение и применение. Так, твердые парафины применяются в электротехнической промышленности в качестве изоляторов, а специальные нефтяные масла (конденсаторное, трансформаторное) — для заливки трансформаторов, конденсаторов и другой аппаратуры, например, для наполнения кабелей высокого давления (изоляционное масло C-220).

Высокие диэлектрические свойства нефтепродуктов способствуют накоплению на их поверхности зарядов статического электричества. Их разряд может вызвать искру, а следовательно и загорание нефтепродукта. Надежным методом борьбы с накоплением статического электричества является заземление всех металлических частей аппаратуры, насосов, трубопроводов и т.п.

Образование статического электричества может произойти от ряда самых разнообразных причин:

при перекачке нефтепродуктов с большой скоростью в результате трения о трубы;

в результате ударов жидкой струи при заполнении емкостей или резервуаров;

в результате трения брызг и нефти с окружающим воздухом.

Если изолированные металлические емкости или трубопроводы примут высокие потенциалы относительно земли, то между ними и заземленными предметами возникнет искровой разряд, который может вызвать загорание или взрыв нефтепродуктов и нефтей.

Для предупреждения возникновения опасных искровых разрядов с поверхности нефти и нефтепродуктов, оборудования, а также с тела человека, необходимо предусматривать меры, уменьшающие величину заряда и обеспечивающие стекание возникающего заряда статического электричества.

Для снижения интенсивности накапливания электрических зарядов, нефтепродукты должны закачиваться в емкости, цистерны и резервуары без разбрызгивания, распыления или бурного перемешивания. Она должна поступать ниже уровня находящегося в емкости остатка нефтепродукта. Если емкость пустая, то расстояние от конца загрузочной трубы до конца приемного сосуда не должно превышать 200 мм, а если это невозможно, то струя должна быть направлена вдоль стенки емкости. До момента заполнения конца приемораздаточного патрубка скорость подачи нефти в емкость в этом случае не должна превышать 1 м/с.

Для обеспечения стекания возникшего электростатического заряда все металлические части аппаратуры, насосов и трубопроводных коммуникаций должны быть заземлены, а также должен осуществляться постоянный электрический контакт тела человека с заземлителем.

Средства защиты от статического электричества должны соответствовать ГОСТ 12.4.124.

## Оптические свойства нефти.

Оптическим характеристикам нефти относятся цвет, флуоресцентную и оптическую активность.

Углеводороды нефти бесцветны. Тот или иной цвет нефти придают содержащиеся в них смолы и асфальтены, а также некоторые сернистые соединения. Чем тяжелее нефть, тем больше содержится в ней смолисто-асфальтеновых веществ, и тем она темнее.

Оптическая активность. Нефти способны слабо вращать плоскость поляризации светового луча. Величина угла оптического вращения уменьшается с уменьшением возраста нефтей.

**Молекулярный вес.** Молекулярный вес сырой нефти колеблется в пределах 240-290. Наиболее тяжелые фракции нефтей — смолы и асфальтены имеют высокий молекулярный вес — 700-2000.

**Коэффициент теплового расширения нефти** характеризует ее способность увеличивать объем при нагревании. Зависит от состава нефти.

**Растворимость газов**. Все углеводородные газы, начиная от метана до пентана, при обычных температурах весьма инертны к действию кислорода, щелочей и кислот. Растворяются в воде. Растворимость газов в нефтях зависит от состава нефти и газа, возрастает по мере повышения давления. При одинаковом количестве атомов углерода в молекуле жидкого углерода при прочих равных

условиях газ лучше всего растворяется в метановых нефтях, хуже в нафтеновых и хуже всего в ароматических нефтях. Чем выше молекулярный вес газообразного углеводорода, тем он лучше растворяется в нефтях: лучше растворяется пентан, хуже всех — метан. Количество растворенного в жидкости газа называется газовым фактором. Газовый фактор нефтей возрастает с глубиной, по мере увеличения давления. На глубинах 1,5-2 км он составляет 150-200 м3/м3. Если снизить давление в пласте, то часть газа выделяется в свободную фазу.

**Давление насыщения**. В природных условиях нефти не всегда полностью насыщены газом. Давление (при постоянной температуре), при котором из нефти начинает выделяться растворенный в ней газ в свободную фазу, называется давлением насыщения.

Обратная (ретроградная) растворимость — растворимость нефтей в газах. В области повышенных давлений при достаточно большем объеме газовой фазы жидкие углеводороды растворяются в газе, переходя в парообразное состояние. Образуется газоконденсатная смесь (залежь). Нефть меньше всего растворяется в метане. Добавка к метану более тяжелых газообразных углеводородов увеличивает его растворяющую способность. С повышением давления при постоянной температуре и с повышением температуры при постоянном давлении растворимость жидких углеводородов в газах увеличивается. Она падает с повышением молекулярного веса углеводородов. Хуже всего растворяются смолы и асфальтены. Если понизить давление в пласте, то конденсат выделится в свободную фазу. Количество растворенной в газе нефти называется конденсатным фактором. Конденсатный фактор газов возрастает с глубиной, по мере увеличения давления. На глубине 3 км он составляет 200-250 см3/м3, на глубине 4 км 400-450 см3/м3.

**Сорбция нефтей и газов** — способность поглощаться различными адсорбентами. В качестве сорбента чаще всего применяется уголь, силикагель. На способности адсорбентов поглощать углеводороды основаны хроматографические методы разделения нефтей и газов на фракции.

**Газонасыщенность (газовый фактор) нефти** определяется количеством газа, растворенного в нефти в условиях залежи. Измеряется в м3 на 1 м3 нефти.

7.6.1 Конденсатный фактор газов — количество растворенной нефти в 1  $\rm m^3$  газа в условиях залежи. Выражается в кубических сантиметрах на 1  $\rm m^3$  газа.

# 2.2 Классификация нефтей и газов по их химическим и физическим свойствам

В природе наблюдается огромное разнообразие нефтей и газов. Классификация их производится по каждому признаку (свойству) отдельно и на количественной основе. По этим признакам выделяются марки нефтей.

- 1. По химическому составу различаются три класса нефтей:
- а. Метановые, нафтен-метановые
- b. Нафтеновые, метан-нафтеновые
- с. Нафтен-ароматические.

К первой группе относятся нефти, добываемые в Волго-Уральской провинции, в Западной Сибири, Чечено-Ингушетии, Дагестане, Западной Украине и др. Нефти второй группы добываются в Западно-Предкавказской провинции (Кубань), в Апшерон-Нижнекуринской провинции (Баку), в Туркмении, на Эмбе, на Сахалине. Нефти третьего типа встречаются редко: на Кубани, Эмбе, Ухте и др.

#### 2. По содержанию серы различаются нефти трех типов:

I. малосернистые (S<0,5%)

II. сернистые (S - 0.5 - 2%)

III. высокосернистые (S>2,0%)

3. **По содержанию легких фракций** (выкипающих при температуре до 350 С) выделяются три типа нефтей

 $T_1>45\%$ 

 $T_2$ - 30 – 45%

T<sub>3</sub><30%

4. По содержанию базовых масел выделяются четыре класса нефтей:

 $M_1>25\%$ 

 $M_2$ - 20 – 25%

 $M_3$ - 15 – 20%

 $M_4 < 15\%$ 

5. По содержанию парафина различаются нефти трех типов:

 $\Pi_1$  — малопарафиновые (<1,5%)

 $\Pi_2$  –парафиновые (1,5 – 6%)

 $\Pi_3$  – высокопарафиновые (>6%)

6. По степени вязкости выделяются три типа нефтей:

И₁– 1–5мПа⋅с

И₂- 5-25мПа⋅с

И₃>25мПа⋅с

7. По удельному весу различаются нефти пяти классов:

- очень легкие 700 750 кг/м<sup>3</sup>
- легкие 750 830 кг/м<sup>3</sup>
- нормальные 830 860 кг/м<sup>3</sup>
- тяжелые 860 900 кг/м<sup>3</sup>
- очень тяжелые 900 1000 кг/м<sup>3</sup>

По этим признакам составляется шифр нефти. Например  $IT_2M_3U_1\Pi_3$  — нефть малосернистая, со средним содержанием легких фракций, малосмолистая, маловязкая, высокопарафинистая. Такую характеристику имеет нефть Жетыбайского месторождения (п-ов Мангышлак). В России особо легкие нефти добываются в Калининградской, Саратовской, Новосибирской областях, на Северном Кавказе, в Эвенкии (Восточная Сибирь). Наиболее тяжелые нефти добываются в Пезенской, Ульяновской областях, в Удмуртии, Краснодарском крае. Тяжелые нефти извлекаются на севере Волго-Уральской провинции, Астраханской, Сахалинской областях. В остальных районах добывается нормальная нефть плотностью  $830 - 870 \text{ кг/м}^3$ .

Малосернистые (S<0,6%) нефти добываются на юге Волго-Уральской провинции, на Северном Кавказе, в Калининградской, Новосибирской областях, сернистые — в Среднеобской области Западной Сибири. Высокосернистые (S>1,8%) нефти извлекаются в Центральных и Северных частях Волго-Уральской провинции, на юге Тюменской области.

Содержание серы ухудшает товарные качества нефти. В нефтях сорта "брент" содержание серы в среднем составляет 0,5%, в сортах "дубай", "уралс" 1–1,5%. Основная часть мировой нефти относится к сорту "дубай", покупается по более низким ценам, чем сорт "брент". Российская нефть на мировом рынке в основном относится к сорту "уралс" – (уральская), по химическому составу близка к сорту "дубай". Цены на конденсат вдвое дороже нефти.

**Конденсаты** представляют легкую нефть светлого, желтого, оранжевого цветов. Это — готовое топливо для машин и ценнейшее химическое сырье. Выход бензиновой фракции из них составляет 44-85%. Плотность их колеблется от 698

до 840 кг/м<sup>3</sup>. Вязкость низкая — от 0,5 до 1,5 мПа·с. Химический состав их: преобладают алканы — 55-70%, содержание нафтенов — 20-30%, аренов — 8-20%. В природных (пластовых) условиях конденсат находится в растворенном в газе (парообразном) состоянии, выделяется в свободную фазу в виде жидкости при снижении давления, например, при разработке газоконденсатных месторождений и залежей.

Конденсатный фактор природных газов возрастает с глубиной. Например, на Уренгойском месторождении на глубине 2340м он составляет 110 см $^3$ /м $^3$ , на глубине 3000 м – 400 см $^3$ /м $^3$ .

**Классификация углеводородных газов** производится по содержанию гомологов метана и по количеству растворенного в них конденсата. К гомологам метана относятся этан, пропан, бутан, пентан. (Гомолог — «сходный»).Среди гомологов метана обычно преобладает этан — 6-20%. Природный газ в основном (на 98-99%) состоит из метана. Такой газ называется сухим. Газ, богатый гомологами метана и конденсатом, называется жирным. Жирность газов возрастает по мере увеличения глубины залегания и пластового давления. Газы малых глубин (до 1,5 км) сухие, тощие, средних глубин (1,5-4 км) — полужирные, жирные, больших глубин (>4 км)— жирные.

Классификация природных газов по содержанию гомологов метана и растворенного конденсата.

	Типы газов	Содержание гомологов метана,%	Конденсатны й фактор, см <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>
		TOMOTOLOB METARA, 70	и фактор, см /м
1	Сухой (метановый)	<5	<10
2	Тощий	5-10	10-100
3	Полужирный	10-20	100-200
4	Жирный	20-50	>200

<u>Попутный газ</u> — газ, добываемый при разработке нефтяных месторождений. В пластовых условиях этот газ находится в растворенном в нефти состоянии, а при снижении давления выделяется в свободную фазу. По химическому составу обычно он относится к классу жирных газов.

<u>Сжижение газов</u>. В промышленности сжижение газов осуществляется с помощью компрессора, где газ сжимается под давлением, а потом охлаждается холодильным россолом. В качестве хладоагента при сжижении метана используется жидкий азот. Различаются две группы сжиженных газов:

- Пропан-бутановые и пропилен-бутановые газы. Они сжижаются при обычных температурах и сравнительно невысоких давлениях, хранятся в стальных баллонах, рассчитанных на давление 16 кг/см<sup>2</sup>
- Метановый газ. Сжижается при низких температурах (-161,3°C), хранится в специальных хладостойких ба ллонах, расчитанных на 10кг/см².

Сжиженный газ используется в качестве топлива в быту и в газобаллонных автомобилях. Температура горения природного газа в воздухе составляет 195°С, в кислороде – 278°С.

<u>Газокогидраты</u> — полутвердые и твердые вещества в виде льда и снега, содержащие растворенный газ, выделяющийся в свободную фазу в процессе их растаивания. Плотность метановых газогидратов 920 кг/м $^3$ , этановых — 1000 кг/м $^3$ . В кубическом метре газогидрата содержится до 200 м $^3$  метана. Залежи газогидрата выявлены в вечно мерзлых горных породах и на дне мирового океана, где

господствуют низкие температуры (ноль - минус 2°С). Здесь под действием высокого давления и низкой температуры образовались триллионы тонн газогидрата — энергоемкого минерала, который кристаллизовался из газонасыщенной воды.

## 2.3 Температуры вспышки, воспламенения и самовоспламенения

Продукты нефтепереработки относятся к числу пожароопасных веществ. Пожароопасность керосинов, масел, мазутов и других тяжелых нефтепродуктов оценивается температурами вспышки и воспламенения.

**Температурой вспышки** называется температура, при которой пары нефтепродукта, нагреваемого в определенных стандартных условиях, образуют с окружающим воздухом взрывчатую смесь и вспыхивают при поднесении к ней пламени. Следует отметить, что при определении температуры вспышки бензинов и легких нефтей определяют верхний предел взрываемости, а для остальных нефтепродуктов — нижний.

Температура вспышки зависит от фракционного состава нефтепродуктов. Чем ниже пределы перегонки нефтепродукта, тем ниже и температура вспышки. В среднем температура вспышки бензинов находится в пределах от -30 до  $-40^{\circ}$ С, керосинов  $30\text{-}60^{\circ}$ С, дизельных топлив  $30\text{-}90^{\circ}$ С и нефтяных масел  $130\text{-}320^{\circ}$ С. По температуре вспышке можно судить о наличии примесей более низкокипящих фракций в тех или иных товарных или промежуточных нефтепродуктах.

При этой температуре устойчивого горения не происходит, так как скорость испарения жидкости не достаточна для обеспечения процесса горения (накопившиеся пары сгорели, а новые еще не образовались). Следовательно, температура вспышки характеризует потенциальную подготовленность жидкости к горению. Она принята в основу классификации огнеопасных жидкостей. В зависимости от температуры вспышки устанавливаются категории помещений и зданий по взрывопожарной и пожарной опасности, в технологическом процессе которых используются горючие вещества и материалы и при разработке мероприятий по обеспечению пожарной безопасности в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.004-91 [70] и ГОСТ 12.1.010-76 [73].

**Температурой воспламенения** называется температура, при которой нагреваемый в определенных условиях нефтепродукт загорается при поднесении к нему пламени и горит не менее 5 секунд. Температура воспламенения всегда выше температуры вспышки. Чем тяжелее нефтепродукт, тем больше эта разница. При наличии в маслах летучих примесей эти температуры сближаются.

Температура воспламенения — наименьшая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что при воздействии на них источника зажигания происходит воспламенение и устойчивое горение после удаления источника зажигания. Воспламенение — пламенное горение вещества, инициированное источником зажигания и продолжающееся после его удаления.

**Температурой самовоспламенения** называется температура, при которой нагретый нефтепродукт в контакте с воздухом воспламеняется самопроизвольно без внешнего пламени. Температура самовоспламенения нефтепродуктов зависит и от фракционного состава и от преобладания углеводородов того или иного класса. *Чем ниже пределы кипения нефтяной фракции, тем она менее опасна с точки зрения самовоспламенения. Температура самовоспламенения уменьшается с увеличением среднего молекулярного веса нефтепродукта.* Тяжелые нефтяные

остатки самовоспламеняются при  $300-350^{\circ}$ С, а бензины только при температуре выше  $500^{\circ}$ С.

При появлении внешнего источника пламени (огня или икры) положение резко меняется, и легкие нефтепродукты становятся взрыво- и пожароопасными.

Из углеводородов самыми высокими температурами самовоспламенения характеризуются ароматические углеводороды.

Нижний (верхний) концентрационный предел распространения пламени (НКПРП и ВКПРП) — минимальная (максимальная) концентрация горючего вещества (газа, паров горючей жидкости) в однородной смеси с окислителем (воздух, кислород и др.) при котором возможно распространение пламени по смеси на любое расстояние от источника зажигания (открытое внешнее пламя, искровой разряд). Если концентрация горючего вещества в смеси меньше нижнего предела распространения пламени, такая смесь гореть и взрываться не может, поскольку выделяющейся вблизи источника зажигания теплоты для подогрева смеси до температуры воспламенения недостаточно. Если концентрация горючего вещества в смеси находится между нижним и верхним пределами распростронения пламени, подожженная смесь воспламеняется и горит как вблизи источника зажигания, так и при удалении его. Такая смесь является взрывоопасной. Чем шире будет диапазон пределов распространения пламени (называемых также предалами воспламеняемости и пределами взрываемости) и ниже нижний предел, тем более взрывоопасен газ. Если концентрация горючего вещества в смеси превышает верхний предел распространения пламени, то количества окислителя в смеси недостаточно для полного сгорания горючего вещества. Область значений графика зависимости КПРП в системе «горючий газ окислитель», соответствующая способности смеси к воспламенению образует область воспламенения.

Область воспламенения газа, пара ли взвеси— интервал концентрации горючего вещества, равномерно распределённого в данной окислительной среде (обычно в воздухе), в пределах которого вещество способно воспламеняться от источника зажигания с последующим распространением самостоятельного горения по смеси. Область воспламенения ограничена нижними и верхними концентрационными пределами воспламенения (КПВ). Значения КПВ зависят от рода веществ и окислительной среды, параметров состояния, направления распространения пламени, формы и размера сосуда, в котором заключена смесь.

На значения НКПРП и ВКПРП оказывают влияние следующие факторы:

- Свойства реагирующих веществ;
- Давление (обычно повышение давления не сказывается на НКПРП, но ВКПРП может сильно возрастать);
- Температура (повышение температуры расширяет КПРП за счёт увеличения энергии активации);
  - Негорючие добавки флегматизаторы; Размерность КПРП может выражаться в объёмных процентах или в г/м³.

## 2.3 ПДК — предельно-допустимая концентрация ПДВК — предельнодопустимая взрывоопасная концентрация

1. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны по санитарным нормам - это концентрации вредных веществ, которые при ежедневной (кроме выходных дней) работе в течение 8 ч или при другой продолжительности работы, но не более 40ч в неделю, не могут вызвать

заболеваний или отклонений в состоянии здоровья работающих в процессе работы и в течение всей жизни.

2. Предельно допустимая взрывобезопасная концентрация горючих веществ (ПДВК) - это концентрации взрывоопасных и вредных веществ в воздухе рабочей зоны, выше которых запрещено проведение огневых работ. Величины ПДК для воздуха измеряются в мг/м3. Величины ПДВК измеряются в %. ПДК нефтепродуктов и углеводородов нефти - 300 мг/м3 ПДВК до 5% НКПР (примерно 2000 мг/м3).

## 2.4 Вредные и опасные свойства нефти

Нефть и нефтепродукты представляют собой сложную жидкую смесь углеводородов и высокомолекулярных углеводородных соединений с гетератомами кислорода, серы, азота, некоторых металлов и органических кислот, растворенных углеводородных газов, минеральных солей, воды и других элементов. (Гетератом- это любой атом соединения, который не является атомом углерода или водорода).

Опасные и вредные свойства нефти и входящих в ее состав легких и тяжелых углеводородных фракций (газожидкостной нефтегазовой среды) заключается в следующем:

- 1. нефтегазовая среда взрыво и пожароопасна;
- 2. нефть имеет низкую температуру вспышки (-36 +35 °C);
- 3. способна накапливать электрические заряды, создающие реальную угрозу взрыва, пожара и поражения людей электрическим током;
- 4. образует с серой пирофорные соединения, способные при контакте с воздухом самовоспламеняться;
  - 5. нефть и нефтепродукты <u>токсичны</u>;
  - 6. отдельные ее фракции и компоненты химически агрессивны;

Углеводородные газы, содержащиеся в нефти, взрывоопасны и токсичны. Они тяжелее воздуха в 3–4 раза, следовательно, способны скапливаться в пониженных местах (котлованах, приямках, колодцах, оврагах и т.п.) и продолжительное время удерживаться там.

#### Температуры застывания, помутнения и начала кристаллизации.

Нефть и нефтепродукты не являются индивидуальными веществами, а представляют собой сложную смесь органических соединений. Поэтому *они не имеют определенной температуры перехода из одного агрегатного состояния в другое*. Влияние температуры на агрегатное состояние нефти и нефтепродуктов имеет важное значение при их транспортировке и эксплуатации.

Низкотемпературные свойства *нефти, дизельных и котельных топлив*, а также *нефтяных масел* характеризуются *температурой застывания*. *Карбюраторные, реактивные и дизельные топлива* характеризуются *температурой помутнения*. *Карбюраторные и реактивные топлива, содержащие ароматические углеводороды,* характеризуются *температурой начала кристаллизации*. <u>Указанные характеристики не являются физическими константами, однако достаточно четко определяют температурный диапазон практического применения соответствующих нефтепродуктов.</u>

<u>Температура застывания</u> характеризует возможную потерю текучести нефтепродукта в зоне низких температур. Чем больше содержание парафинов (твердых углеводородов), тем выше температура застывания нефтепродукта. Следует отметить, что потеря текучести может быть связана и с увеличением вязкости продукта с понижением температуры. Например, кинематическая вязкость остаточного авиамасла при  $50^{\circ}$  С равна 2  $c\tau$ , при  $0^{\circ}$  С -130  $c\tau$ , а при  $-25^{\circ}$ С она повышается до 3500  $c\tau$ . При такой высокой степени вязкости масло теряет подвижность и его невозможно прокачивать.

<u>Температура помутнения</u> указывает на склонность топлива поглощать при низких температурах влагу из воздуха (это особенно опасно для авиационных топлив, поскольку

образующиеся кристаллики льда могут засорять топливоподающую аппаратуру, что может привести к трагедии).

<u>Температура начала кристаллизации</u> карбюраторных и реактивных топлив не должна превышать  $-60^{\circ}$ C. По этой причине в зимних сортах бензина нежелательно наличие высокого содержания ароматических углеводородов. При повышенном содержании бензола и некоторых других ароматических углеводородов эти высокоплавкие соединения могут выпадать из топлива в виде кристаллов, что приводит к засорению топливных фильтров и остановке двигателя.

<u>Флуоресценцией</u> называется свечение в отраженном свете. Это явление характерно для сырой нефти и нефтепродуктов. Причины флуоресценции нефти точно не известны. Не исключено, что это связано с наличием в нефти полиядерных ароматических углеводородов или примесей. Не случайно, глубокая очистка нефти ликвидирует флуоресценцию.

Под <u>оптической активностью</u> нефтепродуктов, как и других органических соединений, понимают их способность вращать плоскость поляризации света. Большинство нефтей вращают плоскость поляризации вправо, т.е. содержат в своем составе правовращающие изомеры. Практического значения это свойство нефти не имеет.

Для количественной характеристики оптических свойств нефти и нефтепродуктов нередко используют *показатель преломления*  $(\mathbf{r}^{20}_{D})$ , удельную рефракцию  $(\mathbf{r})$ , *рефрактометрическую разность*  $(\mathbf{R}_{\mathbf{i}})$ , *удельную дисперсию*  $(\delta)$ .

## 2.5 Опасные свойства природного газа

Токсичность. Опасным свойством природных газов является их токсичность, зависящая от состава газов, способности их при соединении с воздухом образовывать взрывоопасные смеси, воспламеняющиеся от электрической искры, пламени и других источников огня.

Чистые метан и этан не ядовиты, но при недостатке кислорода в воздухе вызывают удушье.

**Взрываемость.** Природные газы при соединении с кислородом и воздухом образуют горючую смесь, которая при наличии источника огня (пламени, искры, раскаленных предметов) может взрываться с большой силой. **Температура** воспламенения природных газов тем меньше, чем выше молекулярная масса.

Сила взрыва возрастает пропорционально давлению газовоздушной смеси.

Природные **газы** могут взрываться лишь при определенных пределах концентрации газа в **газовоздушной** смеси: от некоторого минимума (низший предел взрываемости) до некоторого максимума (высший предел взрываемости).

**Низший предел взрываемости** газа соответствует такому содержанию газа в газовоздушной смеси, при котором дальнейшее уменьшение его делает смесь невзрываемой.

Низший предел характеризуется количеством газа, достаточным для нормального протекания реакции горения.

**Высший предел взрываемости** *соответствует* такому содержанию газа в газовоздушной смеси, при котором дальнейшее его увеличение делает смесь невзрываемой. Высший предел характеризуется содержанием воздуха (кислорода), недостаточным для нормального протекания реакции горения.

С повышением давления смеси значительно возрастают пределы ее взрываемости. При содержании инертных *газов* (азот и др.) пределы

воспламеняемости смесей также возрастают.

Горение и взрыв однотипные химические процессы, но резко отличающиеся по интенсивности протекающей реакции. При взрыве реакция в замкнутом пространстве (без доступа воздуха к очагу воспламенения взрывоопасной газовоздушной смеси) происходит очень быстро.

**Скорость** распространения детонационной волны горения при взрыве в несколько раз превышает скорость звука в воздухе при комнатной *температуре*.

Сила взрыва максимальна, когда содержание воздуха в смеси приближается к количеству, теоретически необходимому для полного сгорания.

При концентрации газа в воздухе в пределах воспламенения и при наличии источника воспламенения произойдет взрыв; если же газа в воздухе меньше нижнего предела или больше верхнего предела воспламенения, то смесь не способна взорваться. Струя газовой смеси с концентрацией газа выше верхнего предела воспламенения, поступая в объем воздуха и смешиваясь с ним, сгорает спокойным пламенем. Скорость распространения фронта волны горения при атмосферном давлении составляет около 0,32 м/с. Нижнее значение скоростей для природных газов, верхнее для водорода.

Детонационные свойства углеводородов парафинного ряда. Детонационные свойства проявляются от метана до гексана, октановое число которых зависит как от молекулярной массы, так и то строения самих молекул. Чем меньше молекулярная масса **углеводорода**, тем меньше его детонационные свойства, тем выше его октановое число.

**Приро́дный газ** — смесь <u>газов</u>, образовавшихся в недрах Земли при <u>анаэробном (без доступа кислорода)</u> разложении <u>органических веществ</u>, газ относится к группе осадочных горных пород.

Природный газ относится к полезным ископаемым. Природный газ в пластовых условиях (условиях залегания в земных недрах) находится в газообразном состоянии — в виде отдельных скоплений (газовые залежи) или в виде газовой шапки нефтегазовых месторождений, либо в растворённом состоянии в нефти или воде. При нормальных условиях (101,325 кПа и 0 °C) природный газ находится только в газообразном состоянии. Также природный газ может находиться в кристаллическом состоянии в виде естественных газогидратов.

#### Химический состав

Основную часть природного газа составляет <u>метан</u> (CH<sub>4</sub>) — от 70 до 98 %. В состав природного газа могут также входить более тяжёлые <u>углеводороды</u> — гомологи метана:

- 6 <u>этан</u>  $(C_2H_6)$ ,
- 7 <u>пропан</u>  $(C_3H_8)$ ,
- 8  $\frac{\text{бутан}}{\text{с}_4\text{H}_{10}}$ .

а также другие неуглеводородные вещества:

- 7 <u>водород</u> (H<sub>2</sub>),
- 8 <u>сероводород</u>  $(H_2S)$ ,
- 9 диоксид углерода (CO<sub>2</sub>),
- 10 **a30T**  $(N_2)$ ,
- 11 гелий (Не).

Чистый природный газ не имеет цвета и запаха. Для облегчения возможности определения утечки газа, в него в небольшом количестве добавляют одоранты — вещества, имеющие резкий неприятный запах (гнилой капусты, прелого сена,

тухлых яиц). Чаще всего в качестве одоранта применяется <u>тиолы</u> (меркаптаны), например, <u>этилмеркаптан</u> (16 г на 1000 м<sup>3</sup> природного газа).

#### Физические свойства

Ориентировочные физические характеристики (зависят от состава; при нормальных условиях, если не указано иное):

- -Плотность:
- от 0,68 до 0,85 кг/м³ (сухой газообразный);
- 400 кг/м³ (жидкий).
- -Температура самовозгорания: 650 °C;
- -Взрывоопасные концентрации смеси газа с воздухом от 5 % до 15 % объёмных;
- -<u>Удельная теплота сгорания</u>: 28—46 МДж/м³ (6,7—11,0 Мкал/м³) (то есть это 8-12 квт-ч/м³);
- —<u>Октановое число</u> при использовании в двигателях внутреннего сгорания: 120—130.
- –Легче воздуха в 1,8 раз, поэтому при утечке не собирается в низинах, а поднимается вверх.

## Свойство находиться в твердом состоянии в земной коре

В науке долгое время считалось, что скопления углеводородов с молекулярным весом более 60 пребывают в земной коре в жидком состоянии, а более легкие — в газообразном. Однако российские ученые А. А. Трофимук, Н. В. Черский, Ф. А. Требин, Ю. Ф. Макогон, В. Г. Васильев обнаружили свойство природного газа в определенных термодинамических условиях переходить в земной коре в твердое состояние и образовывать газогидратные залежи.

Газ переходит в твердое состояние в земной коре, соединяясь с пластовой водой при гидростатических давлениях (до 250 атм) и сравнительно низких температурах (до 295 К). Газогидратные залежи обладают несравненно более высокой концентрацией газа в единице объёма пористой среды, чем в обычных газовых месторождениях, так как один объём воды при переходе её в гидратное состояние связывает до 220 объёмов газа. Зоны размещения газогидратных залежей сосредоточены главным образом в районах распространения многолетнемерзлых пород, а также под дном Мирового океана. [3]

#### Месторождения природного газа

В осадочной оболочке земной коры сосредоточены огромные залежи природного газа. Согласно теории биогенного (органического) происхождения нефти, они образуются в результате разложения останков живых организмов. Считается, что природный газ образуется в осадочной оболочке при больших температурах и давлениях, чем нефть. С этим согласуется тот факт, что месторождения газа часто расположены глубже, чем месторождения нефти.

Огромными запасами природного газа обладают <u>Россия</u> (<u>Уренгойское месторождение</u>), <u>Иран,</u> большинство стран Персидского залива, <u>США</u>, <u>Канада</u>. Из европейских стран стоит отметить <u>Норвегию</u>, <u>Нидерланды</u>. Среди бывших республик Советского Союза большими запасами газа владеют <u>Туркмения</u>, <u>Азербайджан</u>, <u>Узбекистан</u>, а также <u>Казахстан</u> (<u>Карачаганакское</u> месторождение)

Во второй половине <u>XX века</u> в <u>университете им. И. М. Губкина</u> были открыты природные <u>газогидраты</u> (или <u>гидраты метана</u>). Позже выяснилось, что запасы природного газа в данном состоянии огромны. Они располагаются как под землёй, так и на незначительном углублении под морским дном.

Метан и некоторые другие углеводороды широко распространены в космосе. Метан — третий по распространённости газ во Вселенной, после водорода и гелия. В виде метанового льда он участвует в строении многих удалённых от солнца планет и астероидов, однако такие скопления, как правило, не относят к залежам природного газа, и они до сих пор не нашли практического

применения. Значительное количество углеводородов присутствует в <u>мантии Земли</u>, однако они тоже не представляют интереса.

#### Добыча и транспортировка

Природный газ находится в земле на глубине от одной тысячи метров до нескольких километров. Сверхглубокой скважиной недалеко от города Новый Уренгой получен приток газа с глубины более шести тысяч метров. В недрах газ находится в микроскопических пустотах (порах). Поры соединены между собой микроскопическими каналами — трещинами, по этим каналам газ поступает из пор с высоким давлением в поры с более низким давлением до тех пор, пока не окажется в скважине. Движение газа в пласте подчиняется определённым законам.

Газ добывают из недр земли с помощью <u>скважин</u>. Скважины стараются разместить равномерно по всей территории месторождения, для равномерного падения пластового давления в залежи. Иначе возможны перетоки газа между областями месторождения, а также преждевременное обводнение залежи.

Газ выходит из недр вследствие того, что в пласте находится под давлением, многократно превышающем <u>атмосферное</u>. Таким образом, движущей силой является разность давлений в пласте и системе сбора.

#### Транспортировка природного газа

В настоящее время основным видом транспорта является трубопроводный. Газ под давлением 75 <u>атм</u> прокачивается по трубам диаметром до 1,42 м. По мере продвижения газа по трубопроводу он теряет потенциальную энергию, преодолевая <u>силы трения</u> как между газом и стенкой трубы, так и между слоями газа, которая рассеивается в виде тепла. Поэтому через определённые промежутки необходимо сооружать <u>компрессорные станции</u> (КС), на которых газ обычно дожимается до давления от 55 до 120 атм и затем охлаждается. Сооружение и обслуживание трубопровода весьма дорогостоящи, но тем не менее — это наиболее дешёвый с точки зрения начальных вложений и организации способ транспортировки газа на небольшие и средние расстояния.

Кроме трубопроводного транспорта широко используют специальные танкеры — газовозы. Это специальные суда, на которых газ перевозится в сжиженном состоянии в специализированных изотермических емкостях при температуре от −160 до −150 °C. Для сжижения газ охлаждают при повышенном давлении. При этом степень сжатия достигает 600 раз в зависимости от потребностей. Таким образом, для транспортировки газа этим способом, необходимо протянуть газопровод от месторождения до ближайшего морского побережья, построить на берегу терминал, который значительно дешевле обычного порта, для сжижения газа и закачки его на танкеры, и сами танкеры. Обычная вместимость современных танкеров составляет от 150 000 до 250 000 м³. Такой метод транспортировки является значительно более экономичным, чем трубопроводный, начиная с расстояний до потребителя сжиженного газа более 2000—3000 км, так как основную стоимость составляет не транспортировка, а погрузочно — разгрузочные работы, но требует более высоких начальных вложений в инфраструктуру, чем трубопроводный. К его достоинствам относится также тот факт, что сжиженный газ куда более безопасен при перевозке и хранении, чем сжатый.