УДК 004:502.7:504.064

АНАЛИЗ ПОСЛЕДСТВИЙ ВЫБРОСА НАГРЕТОГО АНГИДРИДА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ ЧЕРЕЗ ГАЗОХОД

¹Шадрина Г.Р., ²Купцов А.И., ²Купцов И.В, ¹Гимранов Ф.М.

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань,

e-mail: prombez@kstu.ru;

²Общество с ограниченной ответственностью «Эксперт-92», Казань, e-mail: artpb@yandex.ru

На химических, нефтехимических и других опасных производственных объектах при авариях или ремонтных работах требуется проведение технологических операций, связанных с опорожнением аппаратов и емкостей. Как правило, они проводятся путем выброса газов через газоход и непосредственно в атмосферу. Существует опасность, что выброшенный опасный газ может стелиться по земной поверхности вследствие температурной инверсии атмосферы, наличия застройки или других факторов. Таким образом, прогнозирование последствий выбросов опасных газов является одним из методов повышения промышленной безопасности на предприятиях. В настоящее время существует множество методик перемещения опасного газа после его выброса. Однако действующие методики не всегда корректно описывают процессы распространения выброшенного опасного газа. Эксперименты по выбросам метана, а также аварии на Томском нефтехимическом предприятии, газоконденсатном месторождении Крайнего Севера и на других объектах лишь подтверждают данный негативный вывод. В связи с этим при моделировании перемещения опасного газа авторами предлагается использовать физико-математическую модель, включающую одновременное решение системы уравнений, таких как уравнение неразрывности, уравнение переноса импульса, уравнение переноса энергии, уравнение переноса турбулентной кинетической энергии и уравнение переноса скорости диссипации турбулентной кинетической энергии. В ходе исследований проанализированы результаты выброса горячего ангидрида серной кислоты через источник выброса высотой 10 м и диаметром 0,1 м. Граничные условия рассматривались при самых неблагоприятных условиях: устойчивая атмосфера (инверсия); скорость ветра на высоте 10 м – 10 м/с; температура на нижней поверхности земли принималась как 298 К; шероховатость принята равной 0,002 м. На основании результатов сделан вывод, что при выбросе нагретого ангидрида серной кислоты даже при неблагоприятных метеоусловиях зона с летальной токсодозой формируется в основном только в зоне нахождения источника выброса, а зона с пороговой токсодозой образуется на значительных расстояниях от свечи. Следовательно, основываясь на предлагаемых расчетах, возможно определить место для безопасного размещения источника выброса вредного газа.

Ключевые слова: выброс оксида серы, газоход, математическое моделирование

ANALYSIS OF THE CONSEQUENCES OF HOT SULFURIC ACID ANHYDRIDE EMISSION DEFEAT THROUGH DISSIPPING PIPE ¹Shadrina G.R., ²Kuptsov A.I., ²Kuptsov I.V., ¹Gimranov F.M.

¹Kazan National Research Technological University, Kazan, e-mail: prombez@kstu.ru; ²Limited Liability Company «Expert-92», Kazan, e-mail: artpb@yandex.ru

The technological operation of the forced release of apparatuses, capacitive equipment and pipelines at chemical, petrochemical and gas processing industries is carried out, among other things, by ejecting gases through a gas duct or dispersion candles or a gas duct directly into the atmosphere. One of the methods to improve the level of industrial safety at the enterprises industries is to predict the consequences of burst emissions of hazardous gases. The current methods for analyzing the consequences of a hazardous gas release through dispersion candles and estimating the size of propagation zones do not give an actual idea of real processes of spatio-temporal dispersion of the gas emitted from a candle. This was confirmed by accidents at the gas pipeline connecting the gas condensate field of the Far North, Tomskneftekhim LLC and other facilities, as well as the processing of data on natural gas emissions obtained experimentally. When predicting the consequences of hazardous gas emissions, we propose to use a mathematical model of the process of propagation of gas-air clouds, based on the joint solution of a system of fundamental equations and including the equation of continuity, momentum transfer, energy transfer, turbulent kinetic energy transfer, and turbulent kinetic energy dissipation rate transfer. The results of a study of the release of hot sulfuric anhydride through a gas duct 10 m high and 0.1 m in diameter were analyzed. The following were considered as adverse weather conditions: stable atmosphere (inversion); wind speed at a height of 10 m - 10 m/s; the temperature on the lower surface of the earth was taken as 298K; roughness is taken equal to 0.002 m. Based on the results, it was concluded that when heated sulfuric anhydride is released, even under adverse weather conditions, a zone with a lethal toxodose is formed mainly only in the area where the source of the release is located, and a zone with a threshold toxodose is formed at considerable distances from the candle. Therefore, based on the proposed calculations, it is possible to determine a place for the safe placement of a source of harmful gas emission.

Keywords: sulfur trioxide emission, stack of dissipation, mathematical modeling

Известно, что сернистый газ, или диоксид серы, является химическим соединением, состоящим из серы и кислорода (SO₂). Он растворим как в воде, так и в этиловом спирте. При выделении данного соединения, как правило, ощущается неприятный запах. Также диоксид серы представляет собой серьезную угрозу здоровью человека. Воздействие этого газа, как правило, приводит к заболеваниям органов дыхания и слизистых оболочек. На производстве, где выделения сернистого газа избежать невозможно, должен проводиться строгий контроль содержания диоксида в воздухе, а также установлены нормы допустимой концентрации для безопасной работы людей.

Разовая максимально допустимая доля этого газа в воздухе не должна быть более 0,5 мг/м³, а среднесуточное значение ПДК_{се} должно составлять не более 0,05 мг/м³. Для рабочей зоны (помещения) допустимая норма ПДК_{ге} не должна превышать 10 мг/м³.

В промышленных условиях сернистый газ получают различными способами, но в основном процедура происходит в четыре стадии.

От выбранного способа получения сернистого газа зависит перечень применяемого оборудования. Например, используют установки Клауса, в состав которых входят емкости дегазации, печи-реакторы, котлыутилизаторы и прочее оборудование.

Одним из вариантов вынужденного опорожнения технологического оборудования на опасных производственных объектах является выброс газа через газоход в окружающую среду.

Однако выбросы сернистого газа на предприятии «Крымский Титан» в г. Армянске (Республика Крым) в 2018 г. без учета метеоусловий привели к многочисленным жалобам населения на сыпь, зуд и высокую температуру. В конечном счете около 3000 человек из местного населения отправили в детские лагеря и санатории для поправки здоровья. В 2020 г. при аварии на заводе «Тенгизшевройл» в Казахстане, когда из-за роста давления в печи сернистый газ выбрасывали через вертикальную трубу в течение 20 минут, потребовалась полная эвакуация персонала.

Таким образом, исследование распространения выброшенного токсичного газа на сегодняшний день является актуальной задачей.

В настоящее время для оценки перемещения опасного газа используются: руководство по безопасности факельных систем [1] и методика расчетов рассеивания выбросов вредных веществ [2].

Однако эксперименты по выбросам газа через источники рассеивания, а также анализ аварий показали, что возникает вероятность накопления у земной поверхности опасного газа в концентрациях, которые значительно превышают предельно допустимые [3].

В связи с этим возникает острая проблема при получении корректных данных по распространению опасного газа с учетом влияния на процесс метеоусловий (класса устойчивости атмосферы, скорости ветра), а также режимных и конструкционных параметров газохода или свечи рассеивания.

Для прогнозирования перемещений опасного газа в атмосфере в настоящее время применяются физико-математические модели CFD (computational fluid dynamics, вычислительная гидродинамика). Для проведения вычислений по таким моделям используют сложные вычислительные комплексы, например Fluent [4].

В данной статье описано исследование применения физико-математической модели для анализа распространения выбросов опасного газа при опорожнении емкости через газоход. Степень проработанности темы зависит от достоверности полученных результатов.

Математическая модель

С целью прогнозирования перемещений и последствий выбросов опасного газа авторы предлагают использовать физико-математическую модель [5], включающую одновременное решение системы уравнений (1–6):

уравнение неразрывности:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i)}{\partial x_i} = 0, \qquad (1)$$

где ρ – плотность воздуха или газо-воздушной смеси, кг/м³; x_i – координаты x, y, z в метрах (x – координата в направлении ветра; y – координата в направлении поперек ветра; z – вертикальная координата); u_i – компоненты осредненной скорости ветра u, v, w, m/c;

уравнение переноса импульса:

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_i} =$$

$$= -\frac{\partial p}{\partial x_{i}} + \frac{\partial}{\partial x_{i}} \left[\mu \left(\frac{\partial u_{i}}{\partial x_{j}} - \frac{\partial u_{j}}{\partial x_{i}} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_{k}}{\partial x_{k}} \right) \right] - \frac{\partial (\rho \overline{u'_{i} u'_{j}})}{\partial x_{i}} + \rho g_{i}, \qquad (2)$$

где *p* – давление, Па; *u*'_{*i*} – пульсационные составляющие компонентов скорости, м/с; *уравнение переноса энергии:*

$$\frac{\partial(\rho h)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i h)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\lambda + c_p \frac{\mu_t}{Pr_t}\right) \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (3)$$

где $h = c_p T$ – энтальпия, кДж/кг; c_p – удельная теплоемкость при постоянном давлении, кДж/(кг·К); T – температура воздуха, К; λ – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); Pr_r – турбулентное число Прандтля, $Pr_r = 0.85$;

уравнение переноса газа:

$$\frac{\partial(\rho Y_s)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u_i Y_s)}{\partial x_i} = x$$
$$= \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\rho D + \frac{\mu_t}{Sc_t} \right) \frac{\partial Y_s}{\partial x_i} \right] + S_c, \qquad (4)$$

где Y_s — массовая доля компонента *s* газовоздушной смеси; Sc_t — турбулентное число Шмидта; D — коэффициент молекулярной диффузии, зависящий от состава смеси, m^2/c ; S_c — источниковый член, определяющий генерацию газовой примеси, кг/($m^3 \cdot c$);

уравнение переноса k (турбулентной кинетической энергии):

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho k u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_i}{\sigma_k} \right) \operatorname{grad} k \right] + 2 \mu_i E_{ij} E_{ij} + G_{\mathrm{b}} - \rho \varepsilon + S_k, \quad (5)$$

где S_k – источниковый член, служащий коррекцией турбулентности, кг/м·с³; G_b – член генерации (подавлении) турбулентности;

уравнение переноса є (скорости диссипации турбулентной кинетической энергии):

$$\frac{\partial(\rho\varepsilon)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho\varepsilon u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_i}{\sigma_{\varepsilon}} \right) \operatorname{grad} \varepsilon \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} \left(2\mu_i E_{ij} E_{ij} + C_{3\varepsilon} G_b \right) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} + S_{\varepsilon}, \quad (6)$$

где S_{ε} – источниковый член, служащий коррекцией турбулентности, который здесь принимается равным нулю, кг/(м·с⁴); тензор E_{ij} определяется стандартными выражениями *k*-є модели; $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$, C_{u} , σ_{k} , σ_{ε} – коэффициенты турбулентности; $C_{3\varepsilon}$ – коэффициент, связанный с силами плавучести.

Верификация модели проведена в ФГБОУ ВО «КНИТУ» [6] и в ООО «Газпром Трансгаз Ставрополь» [7].

Sc Расчеты турбулентного числа Шмидта *Sc*, профиля коэффициента турбулентной диффузии подробно описаны в работах [8–12]. Авторами же использовалась модификация стандартной k-є модели турбулентности: принимались следующие константы турбулентности: $C_{1c} = 1,176; C_{2c} = 1,92; C_{u} = 0,0333; \sigma_{k} = 1,0; \sigma_{c} = 1,3;$ модифицированный источниковый член *S_k* (кг/м·с³), служащий коррекцией турбулентности в уравнении для переноса кинетической энергии турбулентности k:

$$S_k = -\beta g_i^2 \frac{\mu_t}{C_p Pr_t}$$

Резуньтаты в предыдущих работах [6, 7] показали, что коэффициенты турбулентной диффузии, полученные с использованием модифицируемого источника в *k*-ε standard модели, не сильно отличаются от коэффициентов турбулентной диффузии, полученных по данным Монина и Обухова [13, 14].

Для корректного использования граничных условий в расчетах разработаны специальные пользовательские функции (UDF) на языке C++ [15]. Как правило, параметры атмосферного пограничного слоя (динамическая скорость, шероховатость, температура поверхности земли, средняя плотность воздуха, тепловой поток земли, масштаб длины Монина–Обухова, масштаб температуры и т.д.) задаются через приблизительные значения интенсивности и масштаба турбулентности. Однако значения вышеперечисленных параметров можно задавать как граничные условия расчетной области в виде следующих функций [7]:

1) при моделировании неустойчивого состояния атмосферы *L*<0:

$$u(z) = \frac{u_*}{\kappa} \left[\frac{\ln(\frac{z}{z_0}) + \ln\left(\frac{8 \cdot \Phi_m^4(z/L)}{(\Phi_m(z/L) + 1)^2 \cdot (\Phi_m^2(z/L) + 1)}\right) - \frac{\pi}{2} + \right]; \quad (7)$$

$$+ 2 \cdot arctg(\frac{1}{\Phi_m(z/L)})$$

$$T(z) = T_0 + \frac{T_*}{\kappa} \left[\ln(\frac{z}{z_0}) - 2\ln(\frac{1}{2} \left(1 + \Phi_m^{-2}(z/L) \right)) \right] - \frac{g}{C_p}(z - z_0);$$
(8)

$$\varepsilon = \frac{u_*^3}{\kappa z} \Phi_E(z/L); \tag{9}$$

$$k = \frac{u_*^2}{\sqrt{C_{\mu}}} \sqrt{\frac{\Phi_E(z/L)}{\Phi_m(z/L)}};$$
 (10)

$$\Phi_m(z/L) = (1 - 16 \cdot z/L)^{-1/4}; \quad (11)$$

$$\Phi_{E}(z/L) = 1 - z/L, \qquad (12)$$

где u(z) – скорость ветра на высоте z, м/с; z_0 – высота шероховатости, м; $\Phi_m(z / L)$, $\Phi_E(z / L)$ – универсальные безразмерные функции; T(z) – температура на высоте z, К; T_0 – температура поверхности (земли), К; T_* – масштаб температуры, К; g – ускорение свободного падения, м/с²;

2) при моделировании нейтрального состояния атмосферы $L=\infty$:

$$u(z) = \frac{u_*}{\kappa} \left[\ln(\frac{z}{z_0}) \right]; \tag{13}$$

$$T(z) = T_0 - \frac{g}{C_p}(z - z_0); \qquad (14)$$

$$\varepsilon = \frac{u_*^3}{\kappa z};\tag{15}$$

$$k = \frac{u_*^2}{\sqrt{C_\mu}};\tag{16}$$

3) при моделировании устойчивого состояния атмосферы *L*>0:

$$u(z) = \frac{u_*}{\kappa} \left[\ln(\frac{z}{z_0(17)}) + (\Phi_m(z/L) - 1) \right];$$

$$T(z) = T_0 + \frac{T_*}{\kappa} \left[\ln(\frac{z}{z_0}) + (\Phi_m(z/L) - 1) \right] -$$

$$\frac{g}{C_p}(z-z_0); \tag{18}$$

$$\varepsilon = \frac{u_*^3}{\kappa z} \Phi_E(z/L); \qquad (19)$$

$$k = \frac{u_*^2}{\sqrt{C_\mu}} \sqrt{\frac{\varPhi_E(z/L)}{\varPhi_m(z/L)}};$$
 (20)

$$\boldsymbol{\Phi}_{m}(z \mid L) = 1 + 5 \cdot z \mid L; \qquad (21)$$

$$\boldsymbol{\Phi}_{E}(z \mid L) = 1 + 4 \cdot z \mid L. \tag{22}$$

Для оценки распространения выброса горячего ангидрида впервые использовалась модифицированная физико-математическая модель (модификация стандартной к-є модели турбулентности) с учетом особенностей метеоусловий (выполнена увязка параметров атмосферы с предложенной моделью). В расчетах распространения профили скорости, температуры и турбулентных характеристик зависят от масштаба длины Монина–Обухова.

Анализ последствий выброса горячего ангидрида серной кислоты через газоход

На практике физико-математическая модель использовалась нами при оценке распространения выброса горячего ангидрида серной кислоты (температура = 390К и скорость выброса = 206,5 м/с) через газо-ход диаметром 0,1 м и высотой 10 м.

Неблагоприятные метеоусловия в расчетах принимались как:

устойчивая атмосфера (инверсия);

– скорость ветра на высоте 10 м – 10 м/с;
 – температура на нижней поверхности земли учитывалась как 298К;

 шероховатость принята равной 0,002 м. Анализ динамики формирования облака нагретого ангидрида серной кислоты показал, что при опорожнении емкости (рис. 1) наблюдается образование над оголовком газохода газовоздушной струи, которая затем вытягивается по направлению ветра. Объемная доля ангидрида серной кислоты выше 0,1% об. до высоты 70 м от земной поверхности с заметно выраженным шлейфом, направленным по ветру. Важно и то, что объемная доля ангидрида серной кислоты выше 0,001% об. будет достигнута лишь в 50 м от газохода, а зона с пороговой токсодозой PCt₅₀ будет выражена уже в 20 м от газохода (рис. 2). Следовательно, зона с летальной токсодозой LCt₅₀ образуется только над газоходом до высоты 40 м, т.е. непосредственно в расположении источника выброса.

Таким образом, при выбросе нагретого ангидрида серной кислоты (температура = 390К, скорость выброса = 206,5 м/с) через газоход или свечу рассеивания диаметром 0,1 м и высотой 10 м зона с летальной токсодозой формируется в основном только над источником выброса (40 м) даже при неблагоприятных метеоусловиях, а зона с пороговой токсодозой образуется на значительных расстояниях от газохода (несколько сотен метров). Нами проделаны расчеты при других начальных условиях, которые также подтверждают данный вывод.



Рис. 1. Выброс горячего SO, Концентрация SO, представлена в объемных долях



Рис. 2. Выброс горячего SO₃. LCt₅₀ = 18 мг-мин/л; PCt₅₀ = 1,8 мг-мин/л

Подобные вычисления дают возможность разместить источник выброса вредного газа на безопасном расстоянии. Применение расчетов с оценкой распространения вредных веществ позволяет снизить риски возникновения аварий на опасных производственных объектах и используется в документах для эксплуатации предприятий, таких как декларации промышленной безопасности, планы мероприятий по локализации и ликвидации последствий аварий, планы локализации и ликвидации аварий и др. [16–18].

Заключение

В статье при помощи описанной физикоматематической модели распространения выброшенного опасного газа через газоход при опорожнении емкости проанализировано пространственно-временное распространение ангидрида серной кислоты при неблагоприятных метеоусловиях.

Зона с летальной токсодозой при рассматриваемых выбросах формируется только над газоходом. Данные расчеты позволяют определить место для проектирования безопасного размещения источника выброса вредного газа, а также могут применяться в документах для эксплуатации предприятий, таких как планы мероприятий по локализации и ликвидации последствий аварий, планы локализации и ликвидации аварий и др.

Список литературы

1. Руководство по безопасности факельных систем. М.: ЗАО «Научно-технический центр исследований проблем промышленной безопасности», 2019. 48 с.

2. Методы расчетов рассеивания выбросов вредных (загрязняющих) веществ в атмосферном воздухе. М.: Интеграл, 2017. 156 с.

3. Купцов А.И., Исламхузин Д.Я., Акберов Р.Р., Гимранов Ф.М. Проблемы расчета рассеивания легких газов в атмосфере при их выбросах со свечи с учетом рельефа и застройки местности и атмосферной устойчивости // Вестник технологического университета. 2014. № 6. С. 284-286.

4. ANSYS Fluent Tutorial Guide. Release 18.0. [Электронный pecypc]. URL: http://users.abo.fi/rzevenho/ansysfluent-2018-tutorial-guide.pdf (дата обращения: 02.03.2022).

5. Купцов А.И., Исламхузин Д.Я., Акберов Р.Р., Гимранов Ф.М. Численное моделирование пограничного слоя атмосферы с учетом ее стратификации // Фундаментальные исследования. 2014. № 9-7. С. 1452-1460.

6. Купцов А.И., Исламхузин Д.Я., Гимранов Ф.М. Экспериментальная установка для имитации процессов распространения облаков газов // Вестник технологического университета. 2013. № 4. С. 229-232.

7. Купцов А.И., Акберов Р.Р., Гимранов Ф.М. Влияние метеоусловий на динамику рассеивания опасного газа, сбрасываемого через технологические свечи // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2015. № 4. С. 171-177.

8. Alinot C., Masson C. Aerodynamic simulations of wind turbines operating in atmospheric boundary layer with various thermal stratifications. ASME Conference Proceedings. 2002. № 7476X. P. 206-215.

9. Alinot C. Masson C. K- ϵ model for the atmospheric boundary layer under various thermal stratifications. Journal of Solar Energy Engineering. 2005. No 4. P. 438-443.

10. Blocken, B., Stathopoulos T., Carmeliet J. CFD simulation of the atmospheric boundary layer. Atmospheric Environment. 2007. № 41. P. 238-252.

11. Галеев А.Д., Поникаров С.И., Салин А.А. Моделирование последствий аварийного пролива бинарного раствора с использованием программы Fluent // Математическое моделирование. 2011. № 7. С. 129-144.

12. Шестакова А.А., Галеев А.Д., Поникаров С.И. Анализ влияния турбулентного числа Шмидта на результаты численного моделирования экспериментов с выбросом сжиженного аммиака FLADIS // Вестник технологического университета. 2017. № 12. С. 112-115.

13. Монин А.С., Обухов А.М. Основные закономерности турбулентного перемешивания в приземном слое атмосферы // Труды Геофизического института АН СССР. 1954. № 24. С. 163-187

14. Обухов А.М. Турбулентность и динамика атмосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. 413 с.

15. Зиганшин А.М. Вычислительная гидродинамика. Постановка и решение задач в процессоре Fluent: Методическое пособие для учебной и научной работы студентов направления «Строительство» (квалификация «бакалавр» и «магистр») и аспирантов специальности 05.23.03. Казань: Изд-во Казанского государственного архитектурно-строительного университета, 2013. 79 с.

16. Александров К.С., Галеев А.Д. Математическое моделирование испарения бензина с поверхности аварийного пролива в среде Mathcad // Вестник технологического университета. 2020. № 3. С. 97-100.

17. Шестакова А.А., Галеев А.Д., Поникаров С.И. Основные подходы моделирования последствий аварий при струйном истечении сжиженных газов // Вестник технологического университета. 2018. № 9. С. 108-112.

18. Кузнецов К.М., Галеев А.Д. Математическое моделирование взаимодействия водяной завесы и токсичного облака на основе метода вычислительной гидродинамики // Безопасность жизнедеятельности. 2017. № 5. С. 25-31.