

Основные опасности химических и нефтехимических производств. Крупномасштабные пожары

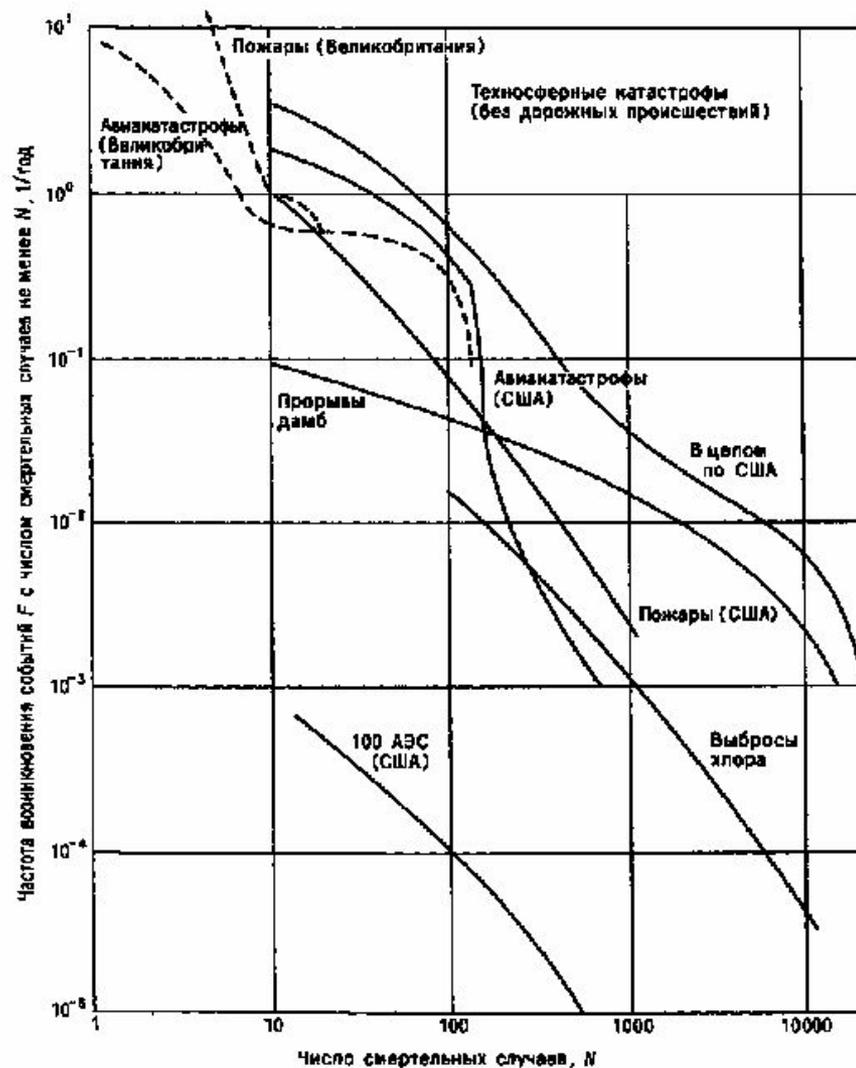


Рис. F/N-диаграмма

Крупномасштабные пожары

Крупномасштабные пожары как способ реализации основных опасностей химических производств.

- **Крупномасштабный пожар** определяют, как пожар, отличающийся от обычного промышленного пожара высокой интенсивностью горения и/или скоростью развития, включают огневые шары.

Некоторые стандарты дают следующую классификацию:

- Класс А – Пожары твердых материалов (обычно органических материалов);
- Класс В – Пожары жидкостей и сжиженных материалов;
- Класс С - Пожары газов;
- Класс Д - Пожары металлов.

Природа химических пожаров. Наиболее часто пожары происходят в газовой фазе. Химическая природа пожаров заключается в окислении газовой или паровой фазы. Пример парафиновой свечи $C_{25}H_{50}$. Когда свеча начинает устойчиво гореть, тепло от пламени растапливает воск ($T_{пл} = 500$), который благодаря капиллярному действию подпитывает фитиль. В фитиле он испаряется, распадается на более короткоцепочные фрагменты. Главная особенность пожаров в том, что пламя может давать тепло, равное скрытой теплоте плавления, испарения и разложения.

Таксономия основных опасностей химических пожаров.
 Все жидкости способные вызвать пожар делят на 6 классов:

Класс 1	Жидкости, имеющие при окружающей T-ре незначительное давление паров - трудногорящие. Для ее возгорания необходимо значительное количество теплоты и высокие температуры.
Класс 2	Жидкости с высокой температурой вспышки можно- назвать воспламеняющиеся. Пример п-силлол, температура вспышки 39 ⁰ С.
Класс 3	Жидкости у которых температура вспышки меньше или равна температуре окружающей среды (< 32 ⁰) (непосредственно над поверхностью жидкости находится смесь паров и воздуха в концентрациях выше НПВ). Наименее определены.
Класс 4	Жидкости, давление паров которых при температуре окружающей среды заключено между верхним пределом самовоспламенения (ВПВ) и атмосферным давлением. Пример T=20 ⁰ С октан $V_{конц} = 1,3\%$ НПВ - 1% Жидкость-Кл.3. Диэтиловый эфир $V_{конц} = 60\%$ ВПВ=28% Жидкость –Кл.4.
Класс 5	Воспламеняющиеся жидкости, у которых при хранении давление паров около 0,1Мпа (охлажденные или криогенные воспламеняющиеся газы)
Класс 6	Сжиженные воспламеняющиеся газы.

Реакция жидкости на присутствие источника зажигания

- 1. Жидкости 1 класса не зажигаются от источника находящегося в непосредственной близости
- 2. Жидкости 2 класса не зажигаются от источника, но будут зажигаться от удара пламени и гореть в самоподдерживающемся режиме при разлиии.
- 3. Жидкости 3 класса зажигаются от находящегося рядом источника и могут быстро образовать самоподдерживающийся пожар разлиия. «Вспышечный пожар»
- 4. Жидкости 4 класса занимаются от источника
- 5. Зажигание жидкостей 5 класса возможно от относительно удаленного источника. Огневой шар.
- 6. Жидкости 6 класса способны зажигаться от относительно удаленного источника

Пожары разлитий

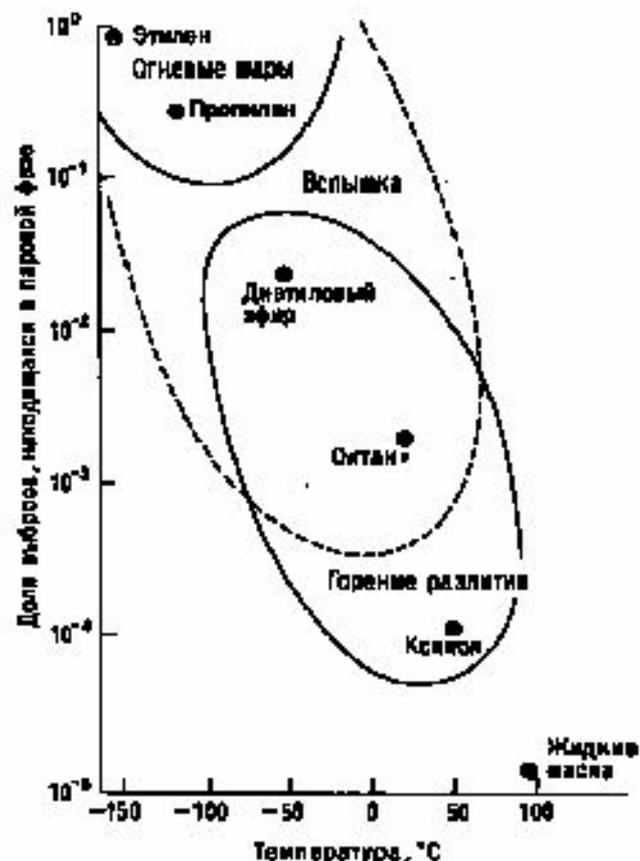


Рис. Зависимость характеристик пожара от температуры кипения вещества

Разлития воспламеняющейся жидкости, горящие устойчивым диффузионным пламенем.

Крайняя форма пожара разлития - горение нефти, содержащей углеводороды от C_4 до C_{25} и выше.

ОПИСАНИЕ КРУПНЫХ АВАРИЙ С ПОЖАРАМИ АВАРИЯ 20 ОКТЯБРЯ 1944Г. В КЛИВЛЕНДЕ, ШТАТ ОГАЙО, США

На газовом заводе в Кливленде 20 Октября 1944г. произошла утечка сжиженного природного газа. Первоначально утечка составила около 19000т, а через 20 минут произошел повторный выброс примерно 1000т. Вылившийся СПГ быстро воспламенился, и часть газа попала в сточную канализацию, которая впоследствии была повреждена внутренними взрывами. Возникший пожар полностью уничтожил не только газовый завод, но и 10 административных зданий, 80 частных домов на расстоянии 400м. от места утечки. В результате пожара погибло 128 человек, получивших травмы около 200-400 человек. Ущерб в ценах 1983 г. – 30 млн. долларов.

Авария в 14.40

Характеристика предприятия: Одно из самых передовых предприятий 40-х годов и считалось первым в мире по всем показателям среди заводов такого типа. В момент аварии все резервуары были заполнены полностью.

Последовательность: -

- утечка газа, жидкости (аэрозоль) часть вытекла в канализацию;
- -образование парового воздуха;
- -воспламенение;
- -ряд взрывов паровоздушной смеси;
- -взрывы в системе канализации.
- - разгерметизация одного из резервуаров вследствие растрескивания стали: - марка стали становится хрупкой при -160°C .
- - образование трещин под действием сжиженных природных газов.

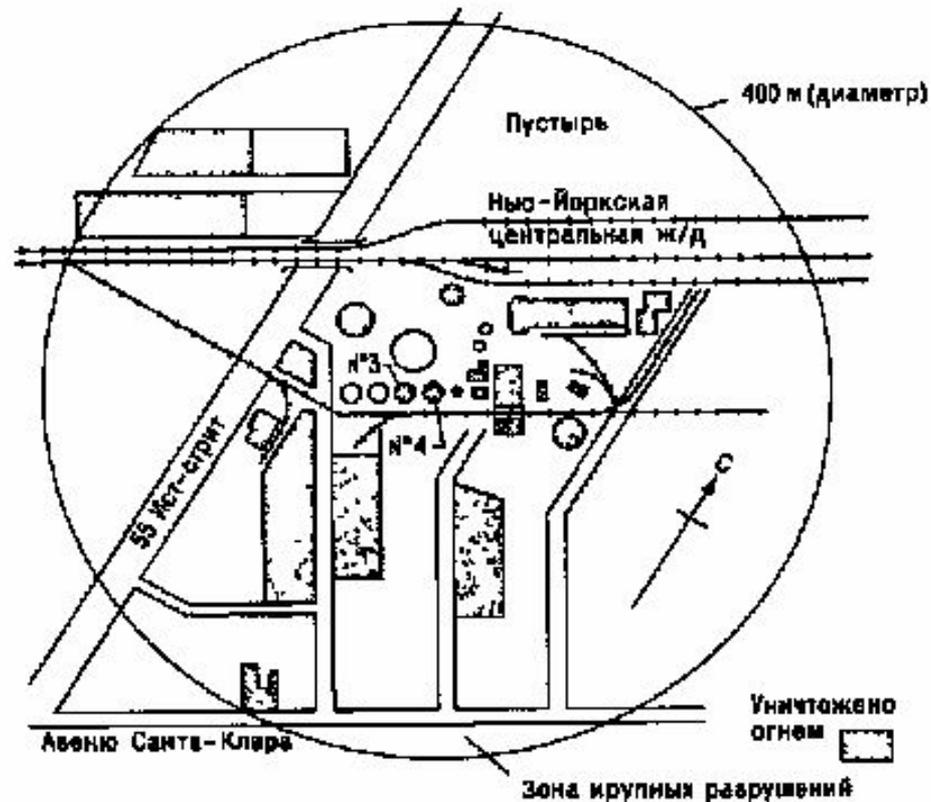


Рис. План газового завода и прилегающих улиц.

АВАРИЯ 19 НОЯБРЯ 1984 г. В САН-ХУАН-ИКСУАТЕПЕК (МЕКСИКА)

- **19.11.84 г. В 5ч.35 мин.** В пригороде мекико сан-хуан-иксуатепек произошла серия взрывов, сопровождавшихся пожаром, продолжавшимся до 20 часов. В результате событий погибло не менее **500** человек; получили травмы **7231** человек, из которых **144** умерли в больнице. Около **200000** человек остались без крова или были эвакуированы. Катастрофа произошла в хранилище сжиженного нефтяного газа современного предприятия. Хранилище предназначалось для получения сжижения нефтяного газа, поставляемого с окрестных НПЗ, его хранения и снабжения им потребителей (обогрев **16 млн.** чел. в Мехико).
- В хранилище содержалось $13,7 \times 10^3 \text{ м}^3$ СНГ(- 5,5 тыс. т.) заполнено $\frac{3}{4}$ общего объёма.

Последовательность событий аварии:

- 1. Иницирующее событие - утечка СНГ в одном из трубопроводов ($D=0,2\text{м}$). Вероятно утечка из этого трубопровода произошла в районе резервуаров хранилища. Образовавшееся облако паровоздушной смеси со скоростью $0,4\text{ м/сек.}$ и размером $200\times 150\times 2\text{ м}$.
- 2. Воспламенение произошло через 5-10 мин. после утечки. Источник – факельное устройство в 100 м . от места утечки. Воспламенение сопровождалось взрывами. Первый из 9-ти взрывов - огненный шар, который оторвался от земли и поднялся в воздух. На месте первоначальной трещины трубопровода образовался мощный факел горящего газа, направленного в сторону одного из резервуаров. Примерно 10 жилых домов загорелись после первоначального воспламенения в течение $1,5\text{ час}$. Произошло 7 или 8 мощных взрывов.
- Последний резервуар взорвался в 11.00 ч . Большое количество крупных осколков были отброшены на сотни метров. 4 из 48 цилиндров-резервуаров остались на своих фундаментах. Один резервуар отлетел на 1200 м .

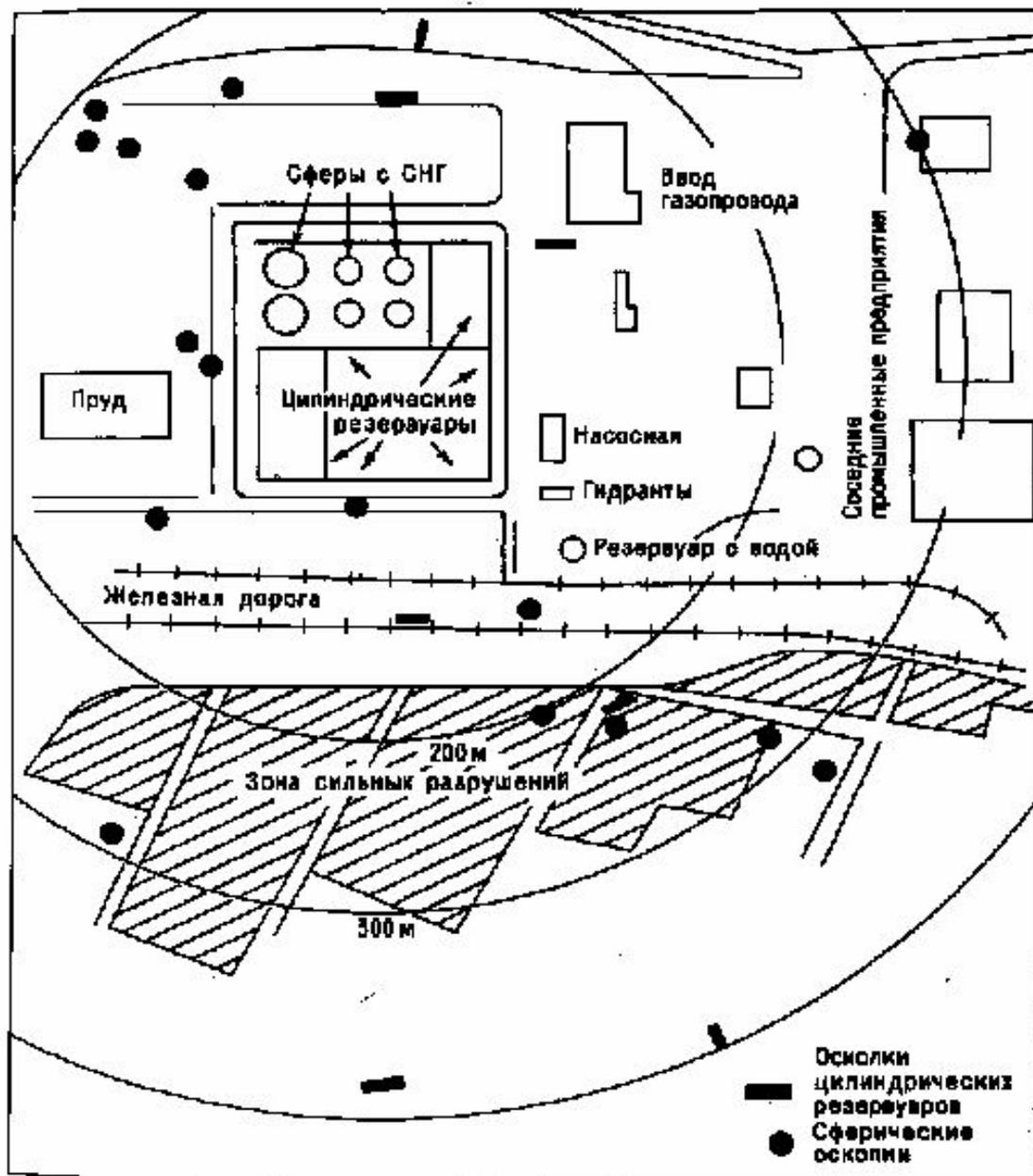


Рис. План промышленного предприятия в Сан-Хуан-Иксуатепек (Мексика).

Уроки аварии в Сан-Хуан-Иксуатепек

- **1. Ошибки при проектировании и эксплуатации газового хранилища (площадь хранилища мала, система пожаротушения только для небольшого пожара).**
- **2. Жилая застройка вокруг хранилища. Высокая плотность населения. Большое число жертв по сравнению с пожарами сопоставимых размеров связано с очень маленьким расстоянием до периметра хранилища.**
- **3. Отсутствие системы автоматической блокировки трубопроводов на случай аварии.**

ВЗРЫВЫ

Определение

- Действие по выпуску наружу или вытеснению протекающее стремительно и сопровождающееся шумом. Взрыв - происходящее внезапно событие, при котором высвобождается внутренняя энергия и формируется избыточное давление - процесс, благодаря которому из-за быстрого высвобождения энергии генерируется волна сжатия конечной амплитуды. Взрыв - это внезапное высвобождение энергии, сопровождающееся образованием волны сжатия и громким шумом. Взрыв несет потенциальную опасность поражения людей и характеризуется разрушающей способностью.

Различают

- *Физические:* ядерные взрывы;
- разрушение сосудов под давлением (вакуумом)
- *Химические:* экзотермические реакции твердых веществ или в жидком веществе.
- Газофазные реакции

Таксономия взрывов

1. Энергия и мощность

Энергетика взрывных превращений

Тип взрывных процессов	Масса, кг	Выделенная энергия, Дж/м ³	Скорость превращения, м/с	Максимум избыточного давления, бар
Взрыв ТНТ	1650	7×10^9	7×10^3	10^5
Взрыв облака CH_4	1,2	$3,3 \times 10^6$	333	6
Горение облака метана	1,2	$3,3 \times 10^6$	0,45	-

2. Классификация взрывов по плотности вещества.

а) взрывы конденсированных взрывчатых веществ:

Все твердые вещества + некоторые жидкие вещества ($\rho = 1,5-1,8 \text{ г/см}^3$, нитроглицерин)

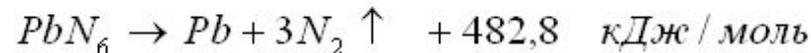
б) объёмные взрывы:

Объёмный взрыв в разряженной среде возникает от смесей воздуха и некоторых окисляющихся веществ в виде пыли, аэрозоли, пара

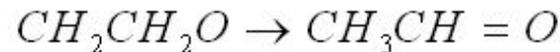
($\rho_{\text{см}} \approx \rho_{\text{возд}}$).

Взрывы по типам химических реакций

- Реакции разложения с образованием газообразных продуктов



- Окислительно-восстановительные реакции
- Реакции полимеризации, изомеризации и конденсации.



- Реакции смесей

Черный порох,

Селитра (75 масс. %), древесный уголь (15 масс. %), сера (10 масс. %)

Взрывы и их действие на окружающую среду

- Первоначально при взрыве образуется огневой шар с температурой более 2000°C и начальным давлением 20-40 ГПа
- Ударная волна

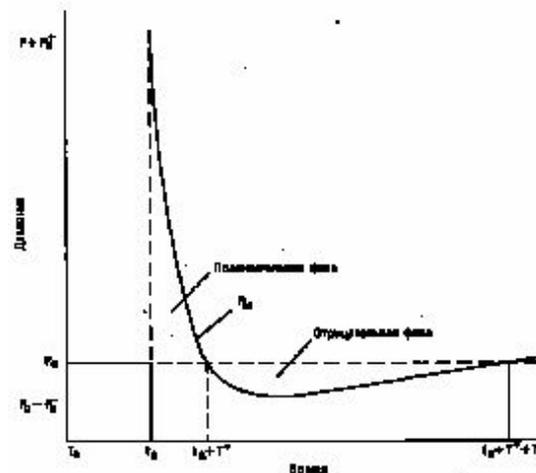


Рис. Форма ударной волны

Поражение людей

Варианты: Человек в ближней зоне действия взрыва, (радиус воронки) может буквально разорваться на части

Различать взрывы: военные и промышленные

Избыточное давление и поражение человека

Уровень поражения	Безусловн. смертельное поражение	Летальный исход, 50%	Порог смертельного поражения	Тяжелая степень поражения легких
Избыточное давл., бар $\times 10^5$ Н/м ² хПа	5-8	3,5-5	2-3	1,33-2

Газовые взрывы

Газовые взрывы - результат стремительного выделения энергии в окислительно-восстановительной реакции. Показано, что при взрыве газовой смеси происходит увеличение давления в ~ 8 раз.

Необходимые условия взрыва газовой смеси

Обязательные условия:

- 1. присутствие горючего газа (восстановителя)
- 2. присутствие кислорода (окислителя)
- 3. наличие достаточно высокой температуры (источник зажигания)

Влияние концентрации реагентов - окислителя и восстановителя

- Существование пределов воспламенения (меры борьбы с возгоранием).

Влияние температуры- существует минимальная температура в диапазоне воспламенения-

- $t_{\text{самовоспламенения}}$ ниже которой самопроизвольная реакция окисления невозможна.

ВЗРЫВЫ ПАРОВОГО ОБЛАКА

Авария 1 июня 1974г. в Фликсборо (Великобритания)

- Развитие событий 1.06.74г. в 16ч.53мин. началась утечка циклогексана на предприятии фирмы Нурро в Фликсборо (Хамберсайд, Англия) Возгорание привело к сильному взрыву, в результате погибло 28 человек , 36 человек на территории предприятия и 53 человека вне его получили серьёзные ранения. Большинство зданий на предприятии и оборудование серьёзно пострадали (1821 зданий, 167 магазинов и различных учреждений вне территории предприятия). По счастливой случайности взрыв произошел во второй половине дня в пятницу. За взрывом произошел сильный пожар.**

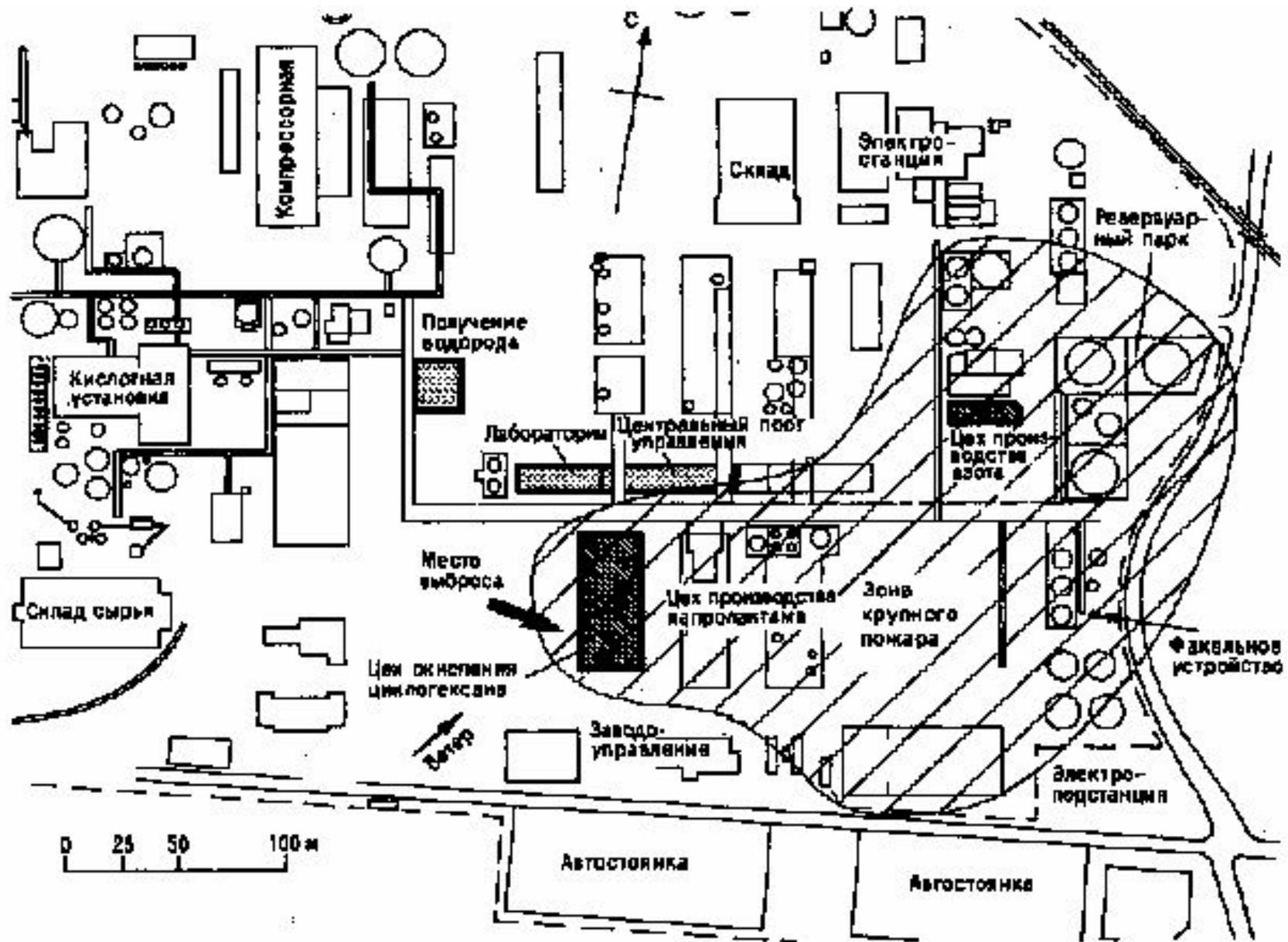


Рис. Развитие аварии 1 июня 1974 г. в Фликсборо (Великобритания).

Примерное количество легковоспламеняющихся жидкостей, хранившихся на площадке завода:

Циклогексан	1250 т
Растворитель (тяжелый бензин)	250 т
Бензол	100 т
Толуол	40т
Итого	около 1650 т

Структура данных, подлежащих фиксированию при расследовании аварий с проявлениями основных опасностей химических производств.

<p>Общие сведения</p>	<p>Краткое описание происшествия</p> <p>Описание промышленной площадки, включающее генплан предприятия и соответствующую экспликацию</p> <p>Описание прилегающих кварталов, включающее топографическую карту местности и легенду к ней (ситуационный план предприятия)</p> <p>Временные рамки событий</p>
<p>Условия выброса</p>	<p>Размер и место истечения</p> <p>Описание состояния производственных установок вблизи отверстия в нормальных условиях эксплуатации</p> <p>Количество вещества, способного участвовать в выбросе</p> <p>Образование раллий в облаках</p>
<p>Эффекты рассеивания</p>	<p>Скорость ветра, облачность, инсоляция</p> <p>Размеры облака вещества как функции времени</p> <p>Движение облака вещества по подстилающей поверхности</p>
<p>Пожары и взрывы</p>	<p>Область, охваченная пожаром</p> <p>Всестороннее тепловое излучение</p> <p>Ударные нагрузки, разлет осколков</p>
<p>Токсические эффекты</p>	<p>Токсические нагрузки на население</p> <p>Ущерб для сельского хозяйства</p> <p>Абсорбированные токсичные вещества</p>

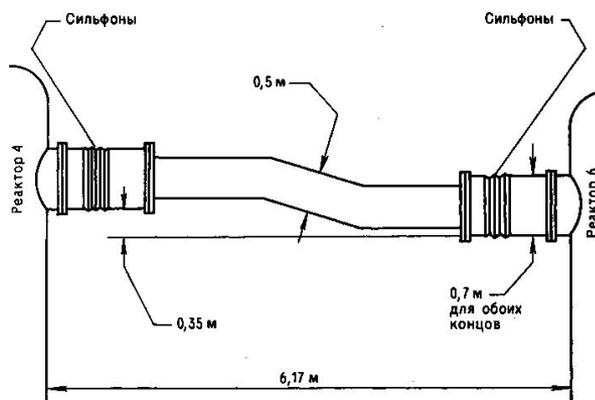
Причины аварии

- **Изначальная причина аварии заключена в проекте предприятия. Объект, в котором произошла утечка - установка окисления циклогексана (жидкое состояние, $T=1550^{\circ}\text{C}$ под давлением $0,9\text{ МПа}$) цепь реакторов(6)-перемещение жидкости под действием гравитационных сил ($V_p=20\text{т}$) Анализ для случая мгновенного испарения в адиабатическом процессе показал образование паров циклогексана – 56 т .**
- **Предпосылки:**
- **27 марта 1974г. была обнаружена трещина в пятом реакторе. Решено было изъять этот реактор из технологического процесса -обходной трубопровод. (После взрыва стало очевидно ,что реактор 6 тоже имел повреждения) Обходной трубопровод был поднят над землей.**
- **Вывод: Существование небольшой трещины, как источник основного разрыва. Ряд данных позволили определить тринитротолуол. Эквивалент парового взрыва составил $15\text{-}45\text{т}$. На территории предприятия: среднее расстояние 350м . Избыточное давление 10Кпа . За территорией предприятия среднее расстояние 5000м . Уровень избыточного давления составил 3 кПа . Все населенные пункты распределены по расположениям - категориям в соответствии с долей разрушенных домов (более 80% , $40\text{-}80\%$, $<40\%$).Площадь зоны аварии составила 117 км^2 .**

Общие выводы:

Первым источником взрыва стала **установка окисления циклогексана**, в оборудовании которой жидкость находилась в состоянии, характеризующимся $T > 75^{\circ}\text{C}$, и давлением, значительно превышающем точку кипения при атмосферном давлении. Это способствовало утечке и образованию парового облака, содержащего десятки тонн циклогексана;

Утечка произошла в результате разрыва неправильно сконструированного бай-паса, который был недостаточно испытан и неверно ввешен пр



Размеры образовавшейся в трубопроводе трещины обусловили утечку значительного количества пара менее чем за 1 мин.;

- Благодаря возгоранию облака произошло его мгновенная вспышка, после чего последовал разрушительный взрыв. Наиболее справедливая оценка ТНТ – эквивалента – 32 т наземного взрыва.

Авария трубопровода под Уфой (1989)

Одним из наиболее дешевых видов транспорта нефтепродуктов – трубопроводные системы.

Особенность: Эксплуатируются несколько десятилетий.

- Износ;**
- Опасность аварий**

Трагедия в ночь с 3 на 4 июня 1989 г. (1 час 10мин.) произошла на перегоне между станциями Казаяк и Улу-Теляк на 1710 км. Недалеко от Уфы в зоне взрыва оказались 2 пассажирских поезда в которых находились 1284 чел.(383 ребенка). Воздушно ударной волной было оторвано от поездов и сброшено с пути 11 вагонов, из которых 7 полностью разрушено. При катастрофе погибли или получили различной степени повреждения 1224 чел. На месте аварии найдено 258 трупов (86 – в степени обугливания).

Рис. Схема расположения объектов на месте катастрофы:
1 — железная дорога (стрелкой показано западное направление);
2 — станция Казаяк, 3 — станция Улу-Теляк; 4 — место разрушения
трубопровода; 5 — магистральный продуктопровод (стрелкой
показано направление движения продукта)

На месте катастрофы полностью разрушены участки железнодорожного полотна (350 м); электроконтактной сети (3 км), воздушной линии связи и линии электропередачи (1,7 км). От воздействия ударной волны в районе взрыва образовалась зона сплошного завала леса (25 км², повалены деревья – дуб, липа, диаметр =0,9 м.). Пожар после взрыва 2 суток.

Описание места катастрофы

- В месте катастрофы под насыпью на которой уложено железнодорожное полотно, проходил магистральный продуктопровод, предназначенным для перекачки под рабочим давлением 3,5-3,8 МПа углеводородной смеси (СН₄, этан, пропан, бутан, пентан, гексан). Длина трубопровода 1852 км; Диаметр труб –1852 км. Диаметр трубы =720 мм.
- **Причина** – выброс сжиженного нефтяного газа – следствие разрыва продуктопровода на участке 900 м от полотна железнодорожной дороги.
- Размеры разрыва (l- 1989 мм, максимальная ширина 1060 мм). Протяженность трубопровода между смежными насосными станциями 555 км. Отключающая арматура с электроприводом на трассе через 10-13 км.
- Отсутствие дистанционных средств управления и сигнализации не удалось оперативно блокировать аварийный участок трубопровода. Как результат на нагнетательной станции увеличили давление в трубопроводе.

Стечение обстоятельств

- Энергия взрыва углеводородвоздушной смеси оценивается тротиловым эквивалентом 200-3000 т. Общий выброс углеводородов несколько тысяч тонн.

Что привело к катастрофе

1. Строительство:

- Из проекта были исключены многочисленные противоаварийные элементы (диспетчерская связь; автоматизация задвижек.

Для ликвидации ЧП – вертолетная бригада искать место аварии и вручную закрывать эту задвижку (блокировка –10 с.- несколько часов).

- Завышенные размеры трубопровода (диаметр)

- Транспортная магистраль проложена без оценки неуправляемого энерговысвобождения (жилые массивы 80000 чел., железная дорога –276км)

2. Технологический брак труб

- изоляция в 348 местах (4,8 км), на участке аварии; 90% металлических труб не обладали достаточной хладостойкостью (Сибирь, Урал);

- сульфидная коррозия; низкое качество монтажа (3 км – 528 механических повреждений: бульдозер, ковш эскаватора)

Причины выбросов токсичных веществ

- Выбросы из резервуаров под давлением (Cl_2 , NH_3 , сжиженные, под давлением)
- Выбросы из резервуаров (токсичные вещества при н.у. – жидкости);
- Выбросы из химических реакторов;
- Применение в условиях военного времени.
- Количественная оценка токсического действия.

Для количественной оценки токсических нагрузок на человека используют показатели, имеющие конкретные значения для каждого вещества:

- Доза;
- Концентрация (ПДК);
- Токсодоза LD_{50} , LC_{50} , LD_{100} , LC_{100} ,

Классификация токсичных веществ

А. Физические характеристики

1. Способность к рассеиванию: определяет интенсивность создаваемых нагрузок;

$$f = \frac{P_{\text{внутренн. (резервуара)}}}{P_{\text{насыщ. паров н.у.}}}$$

$\text{Cl}_2, \text{NH}_3 > \text{COCl}_2$, низколетучие жидкости и твердые вещества не обладают способностью к рассеиванию;

2. Стойкость

Стойкие

Нестойкие

Жидкости со средней или низкой летучестью (горчичный газ, иприт)

Б. Биологические характеристики токсичных веществ

1. Вид воздействия на человека.

- Вещества с преимущественно удушающим действием (Cl_2 , POCl_3 , PCl_3 – прижигающего действия, слабо прижигающего действия SCl_2 , COCl_2)

- Общеядовитого действия (CO , HCN);

- Вещества удушающего и общеядовитого действия

Выраженное прижигающее действие – акрилонитрил

Со слабым прижигающим действием NO_x , H_2S , SO_2

- Вещества, действующие на генерацию, проведение и передачу нервного импульса, или нейтропные яды (фосфорорганические соединения, сероуглерод)

- Вещества, обладающие удушающим и нейтропным действием (аммиак)

- Метаболические яды (хлороформ, этиленоксид)

2. Степень токсичности

3. Соотношение числа пострадавших и погибших при авариях с выбросами токсичных веществ.

В I Мировой войне для одного боя:

$$\frac{\text{число несмертельно раненых}}{\text{число погибших}} = \frac{3}{1}$$

$$\text{для газовой атаки} \quad \frac{\text{число несмертельно раненых}}{\text{число погибших}} = \frac{13}{1}$$

справедливо не для каждого вещества, иприт $\gg \text{Cl}_2$

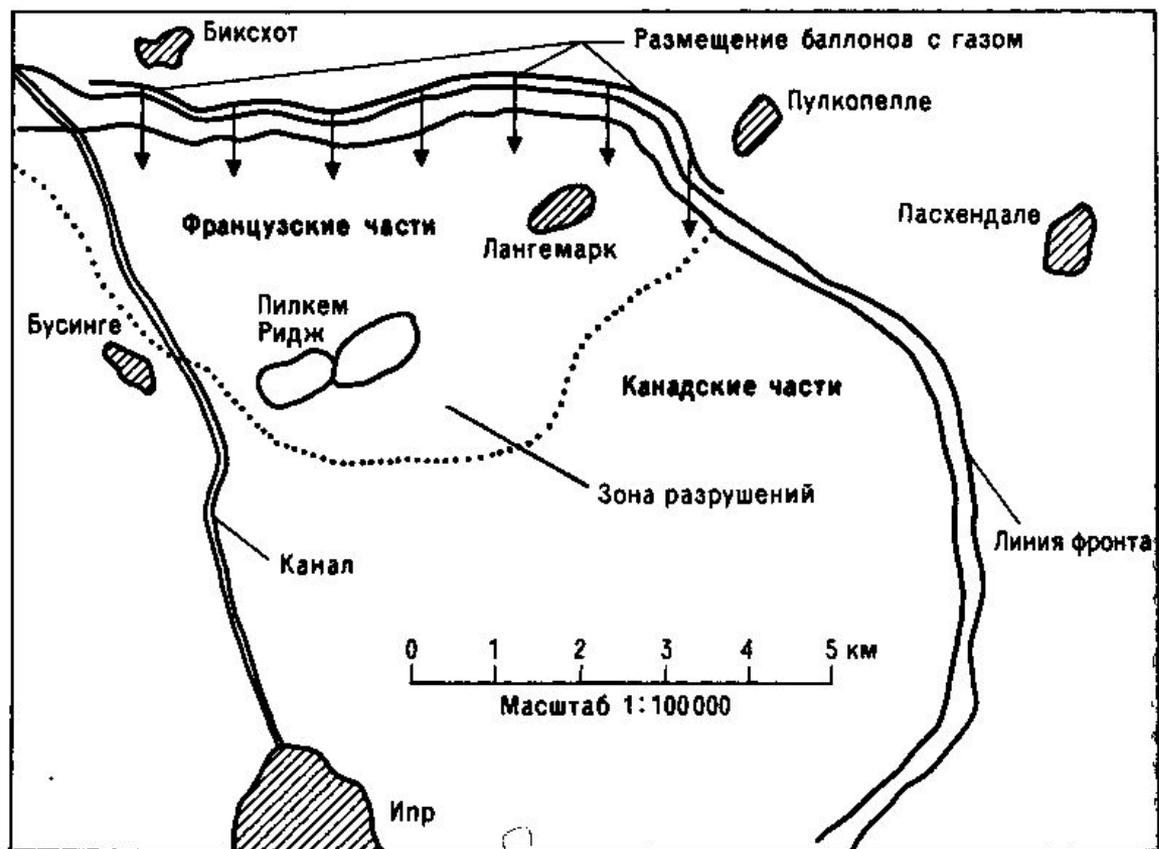
4. Долгосрочные последствия (отложенные эффекты)

5. Промышленное значение токсичных веществ

Описание аварий с токсичными выбросами

Применение хлора в качестве боевого отравляющего вещества. Считают, что впервые боевое применение в первой мировой войне польского местечка войне в Болимов (19 января 1915 г. Артиллерийские снаряды, низкая эффективность – холодная погода).
Газовая атака 22 апреля 1915 г., р-н г. Ипр. Использовано 168 т. Cl_2 , легкий ветер, фронт 7 км.

Карта места проведения газовой атаки 22 апреля 1915 г. близ Ипра (Бельгия)



• По оценкам погибло 5000 военнослужащих. Внезапность, отсутствие средств защиты. Самая высокая эффективность ОВ. 30 чел./т – смертность. Отравление 15000 чел., 350 чел. умерло в госпитале.

Факторы, которые увеличили потери. Военная дисциплина. Метеорологические условия (ветер); Рельеф местности (низины, овраги – карманы). Быстрота образования облака. Боевые условия – пулеметный обстрел, препятствующий выходу людей.

Иприт (ди(2-хлорэтил)сульфид $C_2H_4Cl_2S_2$) - бесцветная маслянистая жидкость со слабым запахом чеснока. $t_{пл} = 14^{\circ}C$, $t_{кип} > 200^{\circ}C$, летучесть 960 мг/м³ при 25 °С.

Первые симптомы отравления через 1-48 час. На коже возникают волдыри, возможна временная или постоянная потеря зрения. $LD_{50} = 64$ мг/кг через кожу.

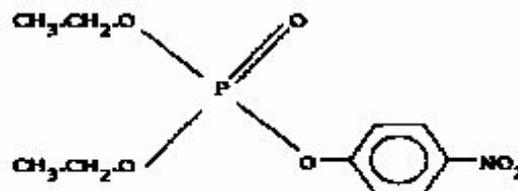
Применение иприта во время первой мировой войны. Отсутствуют достоверные данные о действии 12000 т иприта, 61500 раненых, 1130 смертей.

Невно-паралитические газы

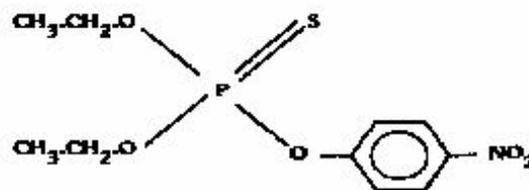
Вещество	$T_{кип}, ^{\circ}C$	Летучесть , кг/м ³	Средняя смертность, ингаляционной токсодоза, LD_{50} , мг/кг	Средне смертельная кожно-резорбтивная LD_{50} , мг/кг
Табун	256	0,61	0,040	14,00
Зарин	147	21,9	0,010	35,00
Зоман	167	3,06	0,005	1,400
Vx- газы	298	0,01	0,001	0,085



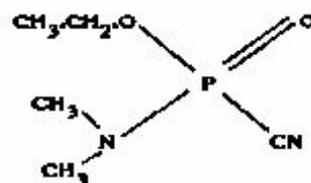
Общая формула



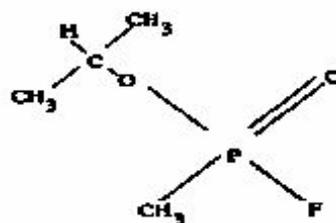
Параоксон
(инсектицид)



Паратион
(инсектицид)



Табун (ОВ)



Зарин (ОВ)

Зоман

Пинаколиновый метилортофосфоновой кислоты

эфир

Vx - газы

Первые вещества были получены в Германии во время Второй мировой войны, табуна – значительных количествах.

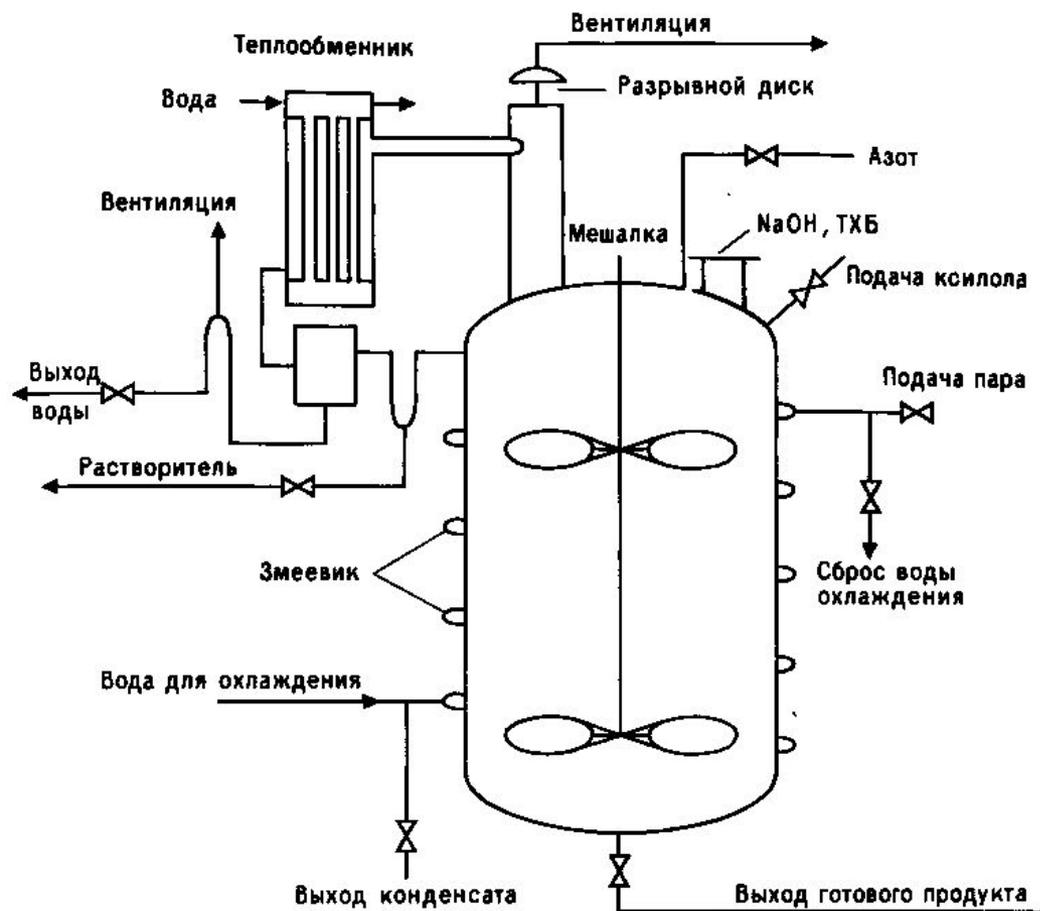
Современные образцы ОВ представляют так называемые бинарные снаряды. Два реагента находятся в одном снаряде и разделены специальной мембраной. Каждый из реагентов не являются токсичными. Однако в результате химической реакции высокотоксичный нервно-паралитический газ.

Авария СЕВЕЗО

Образование диоксина при синтезе 2,4,5 трихлорфенола. Основная реакция – взаимодействие 1,2,4,5 –тетрахлорбензола с NaOH в среде метанола или этиленгликоля. Возможна побочная реакция: конденсация 2 мол. трихлорфенолята натрия с образованием диоксина + 2 NaCl.

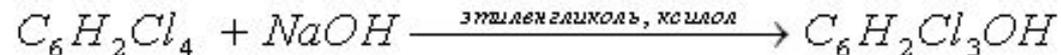
Диоксин вызывает отравление, профессиональное заболевание Хлоракне- у работников хлорной промышленности, заболевание кожи. Аварии происходят регулярно. Авария 10 июля 1976 г. В Севезо (Италия) Количество диоксина выброшенного из реактора 1,75 кг

Технологическая схема установки в Севезо



Развитие аварии:

- Порция 2,4,5 трихлорфенола (ТХФ) была получена по реакции:

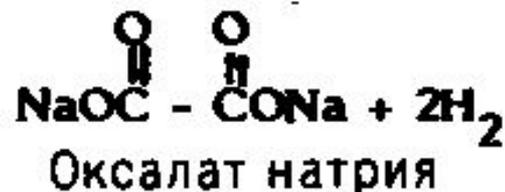
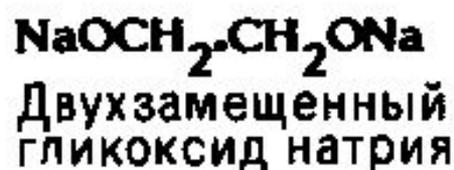
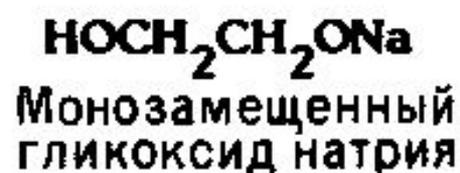


После реакции этиленгликоль и ксилол частично отогнаны. Обогрев и мешалка отключены.

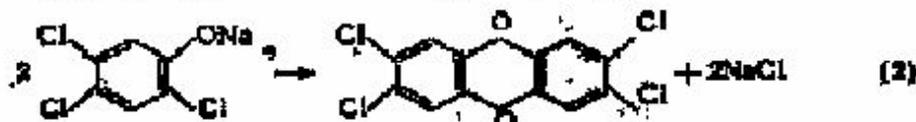
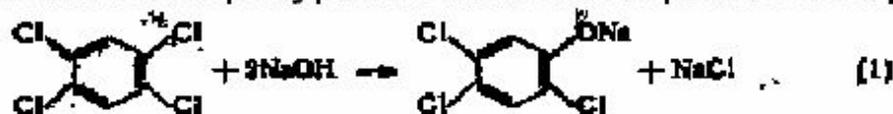
- Примерно через 7,5 час. Сработало предохранительное устройство на реакторе – из за повышения внутреннего давления вследствие неконтролируемой реакции в реакторе. Струя вещества стала бить из реактора наружу. Это привело к заболеванию людей и нанесло серьезный ущерб природе.

Возможные причины:

1. Изменение технологического режима (ацилирование заменено отгонкой);
2. Экспериментальные результаты свидетельствуют, что гидролизаты ТХФ, NaOH в присутствии этиленгликоля при 180-230°С начинают экзотермически взаимодействовать:



1. Причины достижения температуры начала экзотермической реакции:



- Отключение мешалки могло привести к перегреву поверхностных слоев реакционной массы;
- Использование сильно перегретого пара (300°C);
- Отсутствие на установке системы сбора и уничтожения газов в случае срабатывания предохранительного устройства.

Общие выводы: Авария в Севезо могла бы не произойти, если бы не стечение обстоятельств (неблагоприятных факторов).

1. Ожоги от контакта с очень едкими веществами;
2. Заболевание хлоракне (выявлено около 200 случаев заболеваний);
3. Другие виды последствий

В районе Севезо отмечалась массовая гибель животных. В основном от химических ожогов конечностей или дыхательных путей ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3\text{ONa}$)

Уничтожено 78000 мелких животных (куры), 700 крупных животных.

Привело к значительному росту абортот.

Проблема – отсутствие данные по статистике заболеваний, имеющих длительный латентный период.

Ущерб нанесенный окружающей среде. Общая площадь заражения составила 17 км². Растительность имела видимые повреждения вследствие действия едких веществ из реактора вместе с диоксином.

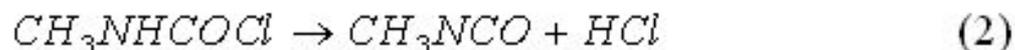
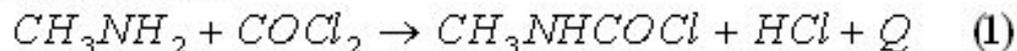
Мероприятия: Эвакуация населения

МЕТИЛИЗОЦИАНАТ. АВАРИЯ В БХОПАЛЕ (ИНДИЯ)

3 декабря 1984 г. Самая крупная авария в истории промышленности. В результате утечки метилизоцианата на химическом заводе в Бхопале погибло 3000 чел., привела к заболеванию 200000 чел.



МИЦ получают в 2 стадии:



МИЦ используется для получения инсектицида Севина (1-нафтил-N-метил карбамат)

История 1970 годы США производили 12-14 тыс т. для производства 24 тыс т. Севина. В Бхопале производство севина в 10 раз меньше.

Токсические свойства МИЦ:

- Вызывает быстрый отек легких;
- Воздействует на глаза.

Сопоставление характеристик токсичности МИЦ и других опасных веществ

Характеристика токсичности	Вещество			
	МИЦ	фосген	хлор	HCN
ПДК, млн ⁻¹	0,013	0,1	1,0	10
LD50, мг/кг	71 крысы 120 мыши	-	-	3,7

Описание аварии в Бхопале

Население в Бхопале - 800000 чел. Завод Union Carbide India Ltd.

- 23.00 2 декабря 1984. Первое событие аварии отмечено. Давление внутри реактора, содержащего примерно 41 т. МИЦ за 40 мин. Повысилось с 13 кПа до 66 кПа;
- 0.15 3 декабря 1984. Сообщение об утечке МИЦ и давление в резервуаре росло и достигло 0,375 МПа. Сработал предохранительный клапан. Треснуло бетонное основание резервуара;
- Включение скруббера с NaOH, однако приборы не зафиксировали начало его работы. Температура реактора превысила все допустимые значения.
- отмечено появление МИЦ в атмосфере.

Усложняющие явления.

- Плотность населения -25000 чел/км²
- Медицинский персонал не знал причину отравления и не мог оказать помощь пострадавшим.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

1. Получение МИЦ -2 стадии.

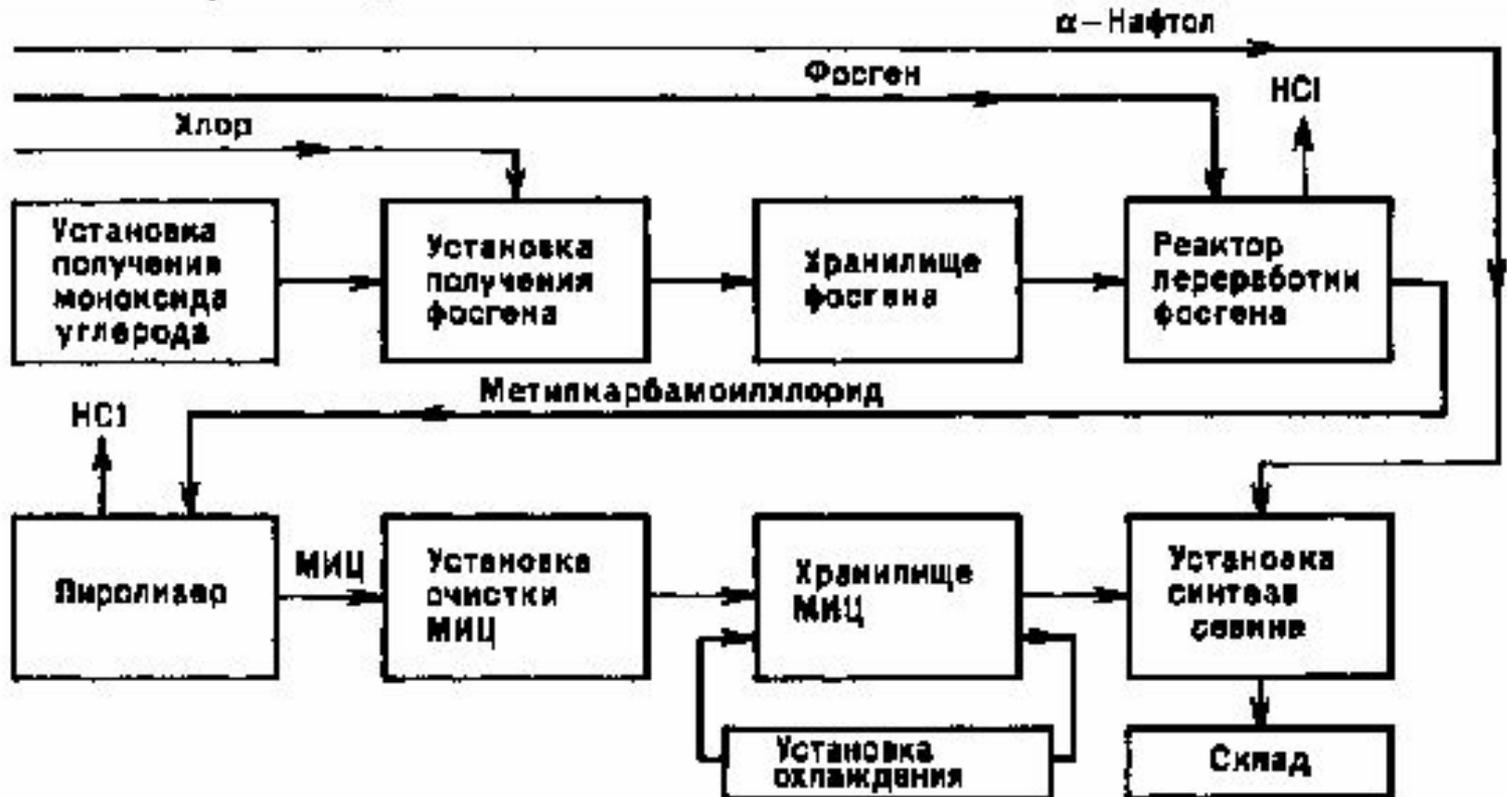


Рис. Технологическая схема производства метилизоцианата.

В конце процесса МИЦ перегонялся и чистый поступал в резервуар из нержавеющей стали.

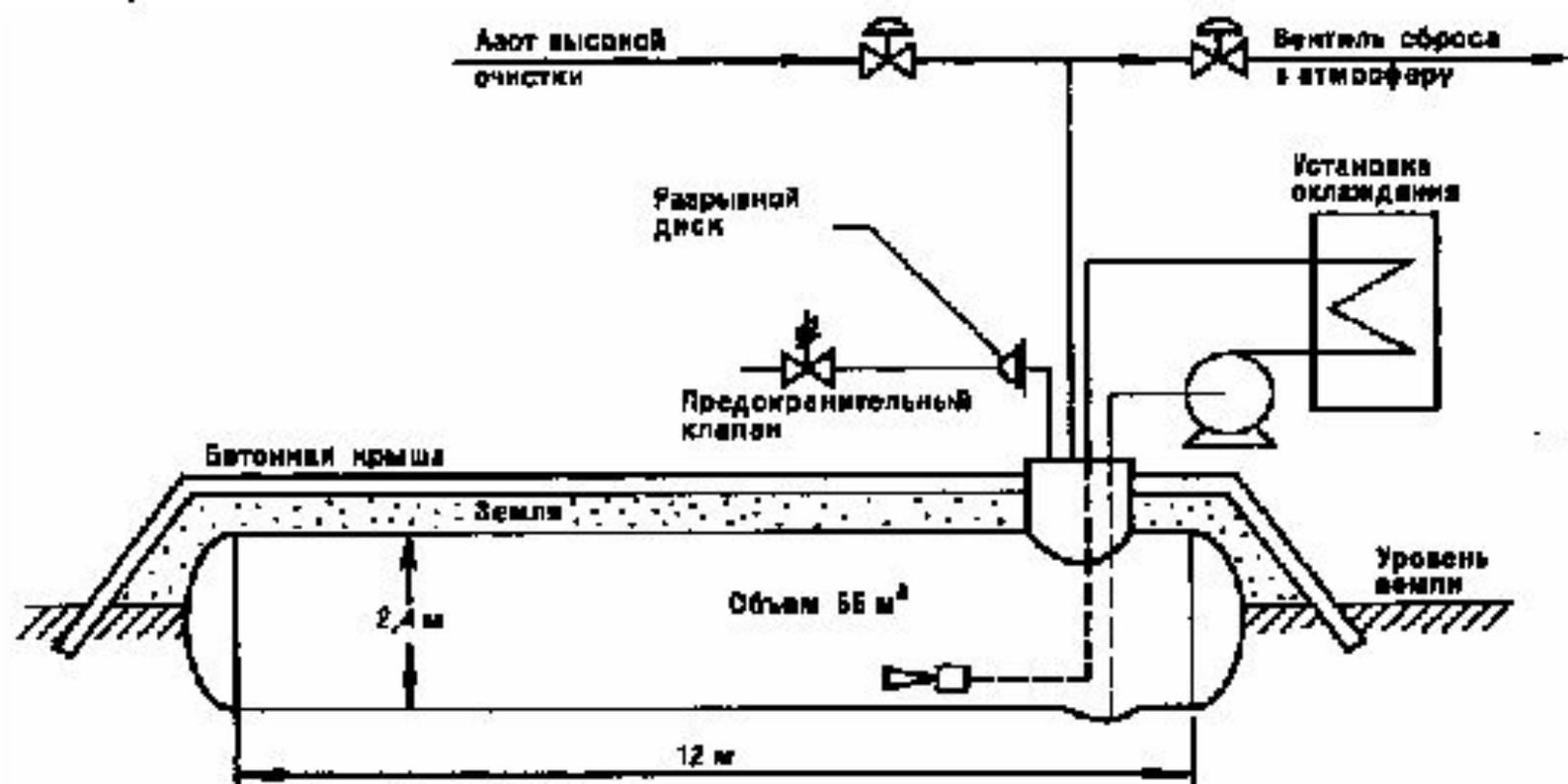


Рис. Схема резервуара № 610 (хранилище МИЦ).

1. В резервуаре начался неконтролируемый процесс. Существовало 3 системы защиты от выброса МИЦ:
 - Система охлаждения (затормозить течение экзотермических реакций);
 - Скруббер, где МИЦ омыляется щелочью до сложного эфира с образованием нелетучего изоцианата натрия;
 - Факельное устройство, где МИЦ должен окисляться (сгореть) до безопасных газообразных веществ.

Однако ни одна из систем защиты не сработала

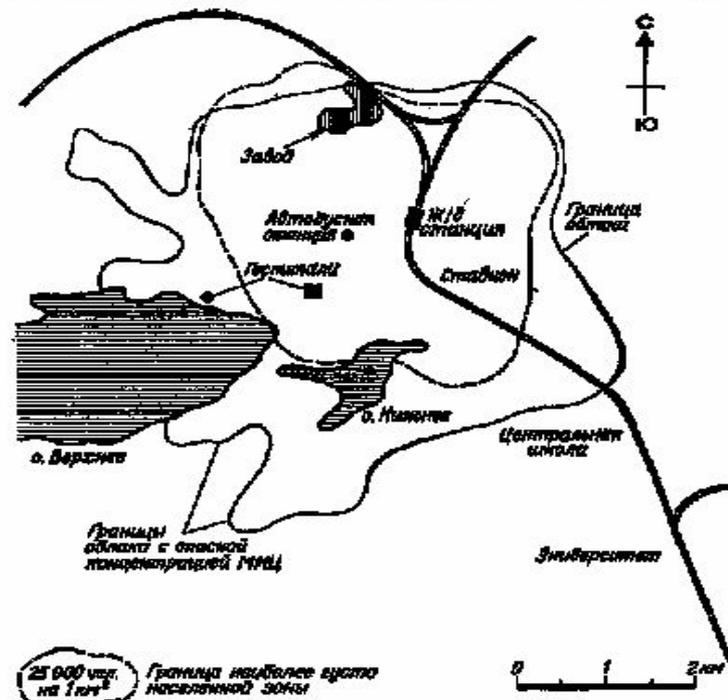


Рис. План-схема местности, зараженной МИЦ
Расследование причины аварии

Результат – выброшено 30-35 т. МИЦ

Гипотеза

Вода, попавшая в резервуар случайно или в результате саботажа, стала реагировать с МИЦ с образованием монометиламина и CO₂. Это привело к увеличению давления. Так как раньше МИЦ не был очищен от CHCl₃ то повышение температуры, привело к увеличению скорости коррозии резервуара.

Полимеризация МЦ.

- Система охлаждения была отключена за 6 месяцев до аварии (в нарушении техники безопасности, принятой материнской компанией). T_{хран}=0°C, T_{возд}=30°C;
- Скруббер – не способен был справиться с объемом МИЦ из резервуара, даже если бы находился в функционирующем состоянии;
- Факельное устройство – в момент аварии находилось в нерабочем состоянии (частично разобрано)

- **Сопутствующие факторы:**
- **1. Неоправданное уменьшение численности персонала(1/2). Тяжелый моральный климат. Наиболее подготовленная часть персонала уволилась. Завод в тяжелом финансовом положении.**
- **2. Большой объем хранимого МИЦ. В проекте завода хранить до 120 т МИЦ в одной емкости. Согласно нормам в ЕЭС (сформулированным до Бхопала) МИЦ должен храниться до 1 т. в одной емкости.**
- **3. Время суток.**
- **4. Перенаселенность.**
- **5. Тип городской застройки – трущобы, что легко позволили газу проникать.**
- **6. Нехватка медицинских учреждений, их неподготовленность.**

Содержание фаз развития химических аварий

№ п/п	Фаза	Динамика развития	
		Аварии при хранении, при ведении технологического процесса	Транспортные аварии
1	Инициирование аварии вследствие накопления отклонений от н. процесса или неконтролируемой случайности. Неустойчивое состояние	-накопление дефектов в оборудовании; -ошибки при проектировании; -строительство, монтаж; -ошибки эксплуатации; нарушение технологии.	-состояние дорог; -состояние транспортного средства; -нарушение правил перевозки; -столкновения; -коррозия
2	Развитие аварии, при которой происходит нарушение герметичности системы и попадание ХВ в атмосферу	Возникновение пожаров, взрывов, разливы, выбросы ХВ в окружающую среду	Сход с рельсов цистерн, взрывы, разливы, выбросы ХВ в окружающую среду.
3	Выход последствий аварий за пределы объектов	Распространение (газовой волны) и выход за пределы объекта	
4	Локализация и ликвидация последствий аварий	Проведение мероприятий химической защиты	